ISSN 0372-039X CODEN: TOKHA6

豐田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 64

2011年5月

公益財団法人 豊 田 理 化 学 研 究 所

目 次

< / >	貝
N _{i2} MnGaの磁気異方性に及ぼす超磁歪の効果 松 井 正 顯・中 倉 俊 典・村 上 大 地・吉 村 哲・浅 野 秀 文····	1
Dispersion Energy Based on Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction Suehiro Iwata Su	13
非平衡分子シミュレーション:レアイベントの効果的な取り扱い	27
化学反応における対称性の破れの理論(3) ―光合成マンガンクラスターの構造と電子状態― 山 口	37
ベンゼンおよび多環芳香族炭化水素の分子振動計算と非調和振動解析 大 野 公 一 :	53
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	57
新機能物質の開発―鉄系超伝導と高温マルチフェロイック― 佐 藤 正 俊… 7	75
VUV レーザーによるベンゼンメチル置換体の2光子反応,異性化 中 島 信 昭・三ッ林尚哉・八ッ橋知幸 を	33
分子間トンネル顕微鏡と分子探針 梅 澤 喜 夫… 9	91
炭化ケイ素の水中摩擦摩耗特性に及ぼす水質の影響 加 藤 康 司… 10)3
< 研 究 嘱 託 > コラボレーション環境における集団創造性の研究 小 林 正 和… 10)9
抵抗変化スイッチング材料におけるスイッチング機構の解明 弓野健太郎… 11	13
血管拡張ステントの加速耐久試験に関する研究 岩 﨑 清 隆・野 口 裕 介・岸 上 翔・八木下雄一・梅 津 光 生… 11	17
大気圧プラズマ流と液体の干渉機構 佐 藤 岳 彦… 12	21
中枢性運動麻痺者の運動再学習のためのFESリハビリシステムの開発 	25
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 2安 部 隆・板 坂 洋 佑… 12	29
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・杉 本 真 貴・今 野 幹 男… 13	33
日常生活支援ロボットのオンサイト行動発達のための認識行動学習技術と対人行動環境への展開 	37

微小加工に基づく生体適合型骨切除に関する研究 杉田 直 彦	141
混雑環境下における人物追跡のための歩容特徴に基づく動線の対応付け 佐藤洋一・杉村大輔・木谷クリス真実・岡部孝弘・杉本晃宏	145
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 第2報 LCDによる画像重畳デバイスの評価 正 宗 賢・佐 藤 生 馬	149
3次元箱詰め問題に対する実用的アルゴリズムの開発 今堀 慎 治	155
稼動式ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流の能動制御に関する研究 長 田 孝 二・酒 井 康 彦	159
特徴選択に基づく移動物体のマルチロボット分散協調追跡 関山浩介・梅田崇之・福田敏男	163
次世代ULSIに向けた固相拡散法を用いたS1 _{1-x-y} Ge _x Sn _y on Insulator構造の形成 中塚 理・望月健太・財満鎮明	169
高精度組織観察法を用いた鉄鋼材料における表面加工法の最適化 佐藤 尚・西浦孝幸・窪田優一・三浦永理・渡辺義見	173
複雑系科学における統計的推論の幾何学 松 添 博	177
有機モノリスカラム調製法に基づく超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの開発 北 川 慎 也・平 野 友 彦	181
ステンレス銅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	185
< 奨 励 研 究 員 > 医学利用を目的としたメタゲノム解析 澤田隆介	189
< 特定課題研究「核形成の学理と応用」活動報告 石橋善弘	193
論文リスト	197

CONTENTS

< Fellow > Effect of super magnetostriction on magnetic anisotropy of N ₁₂ MnGa	
Masaakı Matsuı, Toshinori Nakakura, Daichi Murakamı, Satoru Yoshimura,	
Hıdefumı Asano	
Dispersion energy based on locally projected occupied and excited molecular	10
orbitals for molecular interaction Suehiro Iwata	13
The study of molecular simulation for systems far from equilibrium states adopting	
an empirical multi-scale molecular dynamics simulation Yasuaki Hiwatari Yasuaki Hiwatari	27
Breaking of orbital, spin and charge symmetries in chemical reactions (3)	
— electronic and spin states of $CaMn_4O_4$ and related clusters in the oxygen	
evolving complex (OEC) of photosynthesis II (PSII) —	a-
Kızashı Yamaguchı, Tohru Saıto, Hıroshı Isobe, Shysuke Yamanaka	37
Normal coordinate calculations of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons	
and anharmonic vibrational analyses Koichi Ohno	53
and amarmome viorational analyses	55
Resolution of growth mechanism of carbon microcoils (CMC) Seiji Motojima	67
Basic studies for development of new functional materials	
— superconductivity of Fe-pnictides and high temperature multiferroics —	
Masatoshi Sato	75
Two-photon reactions and isomerization of some methyl substituted benzenes by a VUV laser	
Nobuaki Nakashima, Naoya Mitsubayashi, Tomoyuki Yatsuhashi	83
Molecular tips for "intermolecular tunneling microscopy" Yoshio Umezawa	91
The effect of water from different sources on properties of friction and wear of	100
silicon carbide Koji Kato	103
< Designated Researcher >	
Study of group creativity in collaborative design process Masakazu Kobayashi	109
2. 8.2. ab 6.2. ab 6.2	
Switching mechanism in resistive switching materials Kentaro Kyuno	113
Experimental investigation of durability of coronary stent using an accelerated	
durability test system Kıyotaka Iwasakı, Yusuke Noguchi, Sho Kıshıgamı,	117
Yuıchı Yagıshıta, Mıtsuo Umezu	117
Interference mechanism between an atmospheric plasma flow and liquid Takehiko Sato	121
Takelinko outo	
Development of FES rehabilitation system for motor relearning of paralyzed patients	
Takashi Watanabe, Naoto Miura, Hiroki Saito	125

Challenge to realize ultimate resonant performance of microfabricated quartz sensor 2 Takashi Abe, Yosuke Itasaka	129
Synthesis of anisotropic composite particles responsive to external fields and structure control of colloidal crystals Daisuke Nagao, Maki Sugimoto, Mikio Konno	133
Recognition-action-learning system for onsite behavior development for daily assistance robot in human environment Kei Okada	137
Biologically compatible bone cutting based on micro-machining Naohiko Sugita	141
Associating trajectories using gait features for tracking people in crowds Yoichi Sato, Daisuke Sugimura, Kris M. Kitani, Takahiro Okabe, Akihiro Sugimoto	145
Augmented reality display system for MRI environment – 2nd report evaluation of the overlay device with LCD Ken Masamune, Ikuma Sato	149
Practical algorithms for three-dimensional packing problem Shinji Imahori	155
On active control of an axisymmetric turbulent jet using moving vortex generators Kouji Nagata, Yasuhiko Sakai	159
Cooperative distributed moving object tracking by multiple robots based on feature selection Kosuke Sekiyama, Takayuki Umeda, Toshio Fukuda	163
Formation of $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ on insulator by using solid-phase mixing of $Ge_{1-z}Sn_z/SOI$ structures for next-generation ULSI applications Osamu Nakatsuka, Kenta Mochizuki, Shigeaki Zaima	169
Optimization of surface treatment method for Fe alloy by high-resolution microscopy Hisashi Sato, Takayuki Nishiura, Yuichi Kubota, Eri Miura-Fujiwara, Yoshimi Watanabe	173
Geometry for statistical inferences in complex systems Hiroshi Matsuzoe	177
Preparation of ultra low flow resistance column based on polymer monolith technology Shinya Kitagawa, Tomohiko Hirano	181
Effect of crystal structures on antibacterial properties of stainless steels Yoshimi Watanabe, Eri Miura-Fujiwara, Hisashi Sato	185
< Promoted Researcher > Basic study of metagenomic analysis for medical application Ryusuke Sawada	189
< Specially Promoted Project > Activity report Science of nucleation and its application Yoshihiro Ishibashi	193
List of Papers	197
List of Presentations	205

N_i。MnGaの磁気異方性に及ぼす超磁歪の効果

正 松 井 上大 吉 村

Effect of Super Magnetostriction on Magnetic Anisotropy of Ni₂MnGa

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

Contribution of super magnetostriction to magnetic anisotropy has been introduced by Landau free energy expression. True magnetocrystalline anisotropy constants of a high temperature phase and a mesophase of Ni₂MnGa have been evaluated by the magnetic torque and magnetostriction, measurements. It has been found that a complicated behavior of apparent magnetic anisotropy constants of Ni₂MnGa near the mesophase transition temperature, T₂, which was previously reported, is explained by the present analysis. That is, a contribution, K_{λ} , of super magnetostriction of Ni₂MnGa to the magnetic anisotropy is large enough to compensate the true magnetocrystalline anisotropy, K_1 . Then the observed apparent magnetic anisotropy constants result in small values. The complicated behavior of the apparent magnetic anisotropy is based on the different temperature dependence between K_1 and K_2 . Furthermore, a minimum of the initial permeability at T_2 is also explained according to the behavior of K_{ℓ} . Next, the effect of substitution of Ga by Al or Si has been investigated. The radius of an ion of the substitution element is important to consider the change of the temperature T_2 .

1. はじめに

Ni₂MnGa は室温ではホイスラー型の結晶構造(以下、 高温相という) であるが、低温において中間相変態(以 下、中間相変態温度をTっとする)を起こし正方晶にな り、さらなる低温ではマルテンサイト変態(以下、変態 温度をT₁とする)によって斜方晶になることを前回まで に報告した¹⁻⁴⁾。最低温相の斜方晶は磁化容易軸の磁場 誘起回転によって、双晶磁歪5-10)と称される巨大磁歪を 示すとともに、強磁性形状記憶材料としても知られてい る 11-13)。一方、中間相変態では、弾性率の低下やソフト フォノンモードの存在が指摘されてきた¹⁴¹⁷⁾。そして、 我々は前報で高温相と中間相は低磁場で超磁歪となるこ とを報告した⁴⁾。なお、中間相の構造と磁歪については 他にも報告がある 18-22)

さて、前報4,22,28)で、我々の一部は、室温から中間相 変態までの温度範囲のトルク測定によって、結晶磁気異 方性定数K₁が小さく、T₂近傍で符号が変化することを 報告した。中間相領域でも正方晶の磁気異方性定数の符 号が変わるなど、複雑な挙動を示した。このような頻繁

な符号反転は、通常の強磁性体では考えにくい現象であ る。一方、磁歪はToで極大となり、交流透磁率は極小 を示すなど、To近傍の磁性には解明しなければならない 問題点が残されている。

そこで、本研究では超磁歪や透磁率と磁気異方性との 関係を整理し、磁気異方性や透磁率の奇妙な挙動を解明 することを目的とした。具体的には、超磁歪が存在する 場合の、磁気トルクに対する磁歪の効果を評価した。ま た、元素置換による透磁率や磁歪の変化も調べた。

2. ランダウの自由エネルギーから導出される 磁歪の磁気異方性への寄与

まず、磁気異方性への磁歪の効果をランダウの自由エ ネルギーから、調べることにする。ランダウの自由エネ ルギーは次式4,23-26)、

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2} \left(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\beta_1'}{4} \left(m_1^4 + m_2^4 + m_3^4 \right)$$
$$+ \frac{\beta_2'}{2} \left(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2 \right)$$

²⁰¹¹年3月9日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー **名古屋大学

^{***} 秋田大学

$$\begin{split} & + \frac{\gamma_{1}}{6} \left(m_{1}^{6} + m_{2}^{6} + m_{3}^{6} \right) \\ & + \frac{\gamma_{2}}{2} \left\{ m_{1}^{4} \left(m_{2}^{2} + m_{3}^{2} \right) + m_{2}^{4} \left(m_{3}^{2} + m_{1}^{2} \right) \right. \\ & + m_{3}^{4} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} \right) \right\} + \frac{\gamma_{3}}{2} m_{1}^{2} m_{2}^{2} m_{3}^{2} \\ & + \frac{C_{11}}{2} \left(u_{1}^{2} + u_{2}^{2} + u_{3}^{2} \right) + C_{12} \left(u_{1} u_{2} + u_{2} u_{3} + u_{3} u_{1} \right) \\ & + \frac{C_{44}}{2} \left(u_{4}^{2} + u_{5}^{2} + u_{6}^{2} \right) + Q_{11} \left(u_{1} m_{1}^{2} + u_{2} m_{2}^{2} + u_{3} m_{3}^{2} \right) \\ & + Q_{12} \left\{ u_{1} \left(m_{2}^{2} + m_{3}^{2} \right) + u_{2} \left(m_{3}^{2} + m_{1}^{2} \right) \right. \end{split}$$

$$(1)$$

$$+ u_{3} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} \right) \right\} + Q_{44} \left(u_{4} m_{2} m_{3} + u_{5} m_{3} m_{1} + u_{6} m_{1} m_{2} \right)$$

で表される。この式の記号の意味は前報告^{4,28)}を参照してほしい。なお、平衡歪みは、

$$u_{1} = \frac{1}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}$$

$$\left[\left\{ 2C_{12}Q_{12} - (C_{11} + C_{12})Q_{11} \right\} m_{1}^{2} + (C_{12}Q_{11} - C_{11}Q_{12})(m_{2}^{2} + m_{3}^{2}) \right]$$

$$u_{2} = \frac{1}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}$$

$$\left[\left\{ 2C_{12}Q_{12} - (C_{11} + C_{12})Q_{11} \right\} m_{2}^{2} + (C_{12}Q_{11} - C_{11}Q_{12})(m_{3}^{2} + m_{1}^{2}) \right]$$

$$u_{3} = \frac{1}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}$$

$$\left[\left\{ 2C_{12}Q_{12} - (C_{11} + C_{12})Q_{11} \right\} m_{3}^{2} + (C_{12}Q_{11} - C_{11}Q_{12})(m_{1}^{2} + m_{2}^{2}) \right]$$

$$u_{4} = -\frac{Q_{44}}{C_{44}} m_{2}m_{3}, u_{5} = -\frac{Q_{44}}{C_{44}} m_{3}m_{1},$$

$$u_{6} = -\frac{Q_{44}}{C_{44}} m_{1}m_{2}, \qquad (2)$$

である。従って、(1) 式は

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2} \left(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\beta_1}{4} \left(m_1^4 + m_2^4 + m_3^4 \right)$$
$$+ \frac{\beta_2}{2} \left(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_3^2 m_1^2 \right)$$
$$+ \frac{\gamma_1}{6} \left(m_1^6 + m_2^6 + m_3^6 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left\{ m_1^4 \left(m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_2^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \left(m_1^2 \left(m_1^2 + m_3^2 \right) + \frac{\gamma_2}{2} \right) \right) \right) \right\} \right)$$

$$+m_2^4 \left(m_3^2 + m_1^2\right) + m_3^4 \left(m_1^2 + m_2^2\right)$$

$$+\frac{\gamma_3}{2} m_1^2 m_2^2 m_3^2$$
(3)

と書き換えることができる。ここで、

$$\beta_{1} = \beta_{1}' - \frac{2}{D} \left[C_{11} \left(Q_{11}^{2} + 2Q_{12}^{2} \right) + C_{12} \left(Q_{11}^{2} - 4Q_{11}Q_{12} \right) \right]$$

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

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

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

である。さらに、(3) 式は、磁化の方向余弦 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ を導入すれば、

$$f = f_0 + \frac{\alpha}{2}m^2 + \frac{\beta_1}{4}m^4 + \frac{\gamma_1}{6}m^6 + \frac{1}{2}\left\{ (\beta_2 - \beta_1) - (\gamma_1 - \gamma_2)m^2 \right\}$$

$$\left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right)m^4 + \frac{1}{2}(\gamma_1 - 3\gamma_2 + \gamma_3)\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 m^6$$
(5)

と表すことができることを前回の報告 $^{22)}$ で述べた。(5) 式で磁化の方向に依存する異方的な項 (f_{α}) は、

$$f_{a} = \frac{1}{2} \left\{ (\beta_{2} - \beta_{1}) - (\gamma_{1} - \gamma_{2}) m^{2} \right\}$$

$$\left(\alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} + \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} + \alpha_{3}^{2} \alpha_{1}^{2} \right) m^{4}$$

$$+ \frac{1}{2} (\gamma_{1} - 3\gamma_{2} + \gamma_{3}) \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} m^{6}$$
(6)

である。さらに、(4) 式から、

$$\beta_2 - \beta_1 = \left(\beta_2' - \beta_1'\right) + \frac{2(Q_{11} - Q_{12})^2}{(C_{11} - C_{12})} - \frac{Q_{44}^2}{C_{44}}$$
 (7)

であるので、(6) 式を、

$$f_{a} = \frac{1}{2} \left[\left(\beta_{2}' - \beta_{1}' \right) - \left(\gamma_{1} - \gamma_{2} \right) m^{2} + \left\{ \frac{2 \left(Q_{11} - Q_{12} \right)^{2}}{\left(C_{11} - C_{12} \right)} - \frac{Q_{44}^{2}}{C_{44}} \right\} \right]$$

$$\left(\alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} + \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} + \alpha_{3}^{2} \alpha_{1}^{2} \right) m^{4}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\gamma_{1} - 3 \gamma_{2} + \gamma_{3} \right) \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} m^{6}$$
(8)

と整理できる。ここで、 K_1 , K_2 を、磁歪効果を含まない真の結晶磁気異方性エネルギー定数(以下、結晶項と呼ぶ)、 K_λ を磁歪に関する磁気弾性エネルギー定数(以下、磁歪項と呼ぶ)とする。すなわち、

$$K_{1} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\beta_{2}' - \beta_{1}' \right) - \left(\gamma_{1} - \gamma_{2} \right) m^{2} \right\} m^{4}$$

$$K_{2} = \frac{1}{2} \left(\gamma_{1} - 3\gamma_{2} + \gamma_{3} \right) m^{6}$$

$$K_{\lambda} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{2 \left(Q_{11} - Q_{12} \right)^{2}}{\left(C_{11} - C_{12} \right)} - \frac{Q_{44}^{2}}{C_{44}} \right\} m^{4}$$
(9)

である。そして、磁化方向に依存するランダウの自由エネルギーは、

$$f_a = (K_1 + K_{\lambda})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (10)$$

である。前報 $^{4.28)}$ では、(10)式の $K_1 + K_\lambda$ を単に K_1 としたが、今回の解析と区別するため、改めて

$$K_1' = K_1 + K_{\lambda} \tag{11}$$

と置くことにする。すなわち

$$f_a = K_1' \left(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$
 (12)

 K_1' は材料の磁化過程を決める磁気異方性定数であるが、 見かけの磁気異方性定数であり、その中身を結晶項と磁 歪項に分けて考えるのである。

ここで、興味あることは磁歪項が方向余弦の4次の項に含まれることである。次に立方晶の磁歪定数 λ_{100} , λ_{111}

$$\lambda_{100} = -\frac{2(Q_{11} - Q_{12})m^2}{3(C_{11} - C_{12})}$$
 (13)

$$\lambda_{111} = -\frac{Q_{44}}{3C_{44}}m^2\tag{14}$$

を使用して、(9) 式の磁気弾性定数 Q_{ij} を消去すれば、磁歪項は

$$K_{\lambda} = \frac{9}{2} \left\{ C' \lambda_{100}^2 - C_{44} \lambda_{111}^2 \right\}$$
 (15)

となる。ただし、

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \tag{16}$$

である。

(15) 式で、磁歪と弾性率が判れば磁歪項 K_{λ} を見積もることができるので、磁気トルク測定で見かけの異方性定数 K'_{λ} が得られれば、(11) 式から真の結晶磁気異方性 K_{λ} を評価することができる。なお、印可磁場が低くて、磁歪が小さい場合は当然のことながら磁歪項は小さくなる。

ここで、代表的な強磁性物質で磁歪項Kaの値を見積 もってみることにする。まず、Feの室温の各定数の値は $\lambda_{100} = 20 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -12 \times 10^{-6}$, $C_{11} = 237GPa$, $C_{12} =$ 141*GPa*, $C_{44} = 116$ *GPa*であるので、磁性項は $K_{\lambda} =$ 11.2J/m³と見積もられる。この値は、Feのトルク測定か ら得られる磁気異方性定数、 $K_1 = 4.7 \times 10^4 J/m^3$ と比較し て著しく小さいので、Feでは磁歪項は無視できる。つま り、Feはトルク測定で得られる磁気異方性エネルギー を、そのまま真の結晶磁気異方性エネルギーと考えて良 い。NiでもFeと同様に試算すると、 $\lambda_{100} = -50 \times 10^{-6}$, $\lambda_{111} = -27 \times 10^{-6}$, $C_{11} = 250$ GPa, $C_{12} = 160$ GPa, $C_{44} =$ 119GPaであるので、 $K_{\lambda} = 115.9J/m^3$ と算出される。こ の値もNiの結晶磁気異方性定数として知られている値、 $K_1 = -5.7 \times 10^3 J/m^3$ の 2% 程度であて、非常に小さく $(|K_1|\gg |K_2|)$ 、Niでも磁歪項は無視できる。このように、 一般的に強磁性材料の磁歪項は小さく、結晶磁気異方性 を評価する上で、磁歪項は無視して良い。しかし、巨大 磁歪を有する磁性材料では、磁歪項が結晶項と同程度の 大きさになることがあり、磁歪項の寄与を無視できな い。特に低磁場で磁歪が飽和する超磁歪材料では、磁歪 項は特に重要な役割を果たすことになる。

3. 試料作製と測定法

本研究では、単結晶と多結晶試料を作製した。単結晶はブリッジマン法で作製した。単結晶の組成はTable 1に示されている。以下では、単に単結晶(SC)と呼ぶことにする。単結晶のトルク測定用試料は、(001) 面の円盤状であり、市販のトルク装置で測定した。磁歪測定

Sample No. (at%) Element	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	Single Crystal (SC)
Ni	53.4	51.6	51.7	49.9	47.9	51.1	49.4	49.2
Mn	22.4	24.2	24.3	26.2	28.0	24.1	25.9	26.5
Ga	24.2	24.2	24.0	23.9	24.1	23.7	23.4	24.3
Al	_	_	_	_	_	1.1	_	_
Si	_			_			1.3	_
e/a	7.63	7.58	7.59	7.54	7.47	7.54	7.51	7.50

Table 1 Result of chemical analysis for samples

は、[100]方向にストレインゲージを貼り、[100]方向と [010]方向に磁場を掛けて測定した

本研究で使用した多結晶試料の組成も単結晶とともにTable 1示す。いずれの試料も、アルゴン雰囲気中でプラズマジェット溶解し、石英菅に真空封入して、950℃で24時間の均一化焼鈍を行った。

交流透磁率測定は棒状試料について行った。測定の励起磁場が約±10 Oe、励起周波数は80Hzであった。一般に棒状試料で透磁率を測定する場合は、試料形状に依存する反磁場効果によって、真の透磁率は得られ難い。しかし、本研究では次式の関係から、Ni標準試料を使用して回路定数kを見積もり、真の比透磁率を得た。その値は市販の透磁率測定装置でトロイダルコイルを巻いて得られた値と比べて、大きな誤差は無かった(約10%程度)。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu'} - \frac{N_d}{4\pi} \tag{17}$$

$$\mu' = kV', \quad \mu = kV, \tag{18}$$

ここで、 μ , μ' , N_d / 4π 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'はそれぞれ検索コイルの真の電圧、観測された見かけの電圧である。kは回路定数であり、(17)、(18) 式より、

$$\frac{1}{V'} = \frac{1}{V} + k \frac{N_d}{4\pi} \tag{19}$$

の関係から、Ni標準試料を使用して決定した。反磁場係数の値は文献²⁹⁾で、棒状試料のアスペクト比と反磁場係数の関係から見積もった。

多結晶の磁歪測定は単結晶と同様にストレインゲージ法で行い、2つのゲージを磁場に対して平行と垂直になるように、同一試料の表と裏に貼って測定した。この測定で得られる値 λ_{ll} 、 λ_{ll} と試料の磁歪 λ_{ll} とは、 $\frac{3}{2}\lambda_{p}=\lambda_{ll}-\lambda_{ll}$ の関係がある。

磁化は試料振動型磁力計(VSM)で測定した。熱膨 張はストレインゲージ法で、示差熱分析は市販のTG-DTA測定装置で測定した。

4. 磁気トルク測定による見かけの 磁気異方性と磁歪項の解析

4-1 T₂<T<RTの磁気異方性

単結晶試料の磁気トルク測定結果をFig.1に示す。この図で実線はデータ点を次式でフーリエ解析した結果である。その結果は前報⁴⁾でも述べたが、本研究では特に重要であるので、以下に再度記述することにする。

$$L(\theta) = A_1 \sin(\theta + x_1) + A_2 \sin(2(\theta + x_2) + A_4 \sin(4(\theta + x_4)))$$
(20)

(20) 式の第一項は 交換異方性を除いて、立方晶には存在しない1回対称成分である。Ni₂MnGaは強磁性であって、反強磁性は存在しないので交換異方性は無い。従って、第一項は結晶本来の性質というより、測定装置や測定系に付随する項で解析的立場から導入した項である。第二項は立方晶試料の(001)面の面内トルクには本質的には存在しない2回対称成分である。ここでは、試料の加工や熱処理によるわずかな残留歪み、あるいは

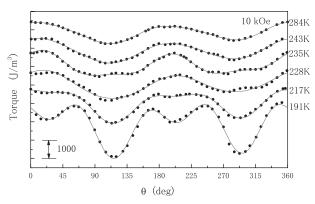


Fig. 1 Magnetic torque curves as a function of angle of the magnetic field of 10 kOe. Full lines are fitted curves by Eq. (20).

円盤試料の変形や装置の磁場回転面の傾きなどに影響される項であって、トルクデータの解析には必ず入れる必要のある成分である。ただし、この項は中間相の正方晶にとっては本質的な項になる。第三項は、立方晶(001)面の4回対称の結晶磁気異方性(結晶項)と磁歪項を含んでいる。

Fig.1の実線のフィッティング結果はデータ点とよく一致している。解析で得られた A_2 , A_4 の温度変化をFig.2に示す。ここで、Fig.2の顕著な特徴は以下の様である。

- (1) A_2 は室温から T_2 までは一定であるが、 T_2 以下では上昇する。
- (2) A_4 は小さく、その温度変化は T_2 近傍で符号を変えるなど、複雑に温度変化する。

そこで、前報 4 と同様に、(12) 式で求めた K_1' の温度変化 $(T_2 < T < RT)$ をFig.3に示す。ここで見られる K_1' の複雑な温度変化を解明するために、次のようにして磁歪項の寄与を見積もった。

トルク測定は (001) 面内で行われたが、面内に含まれる主要結晶軸は<100>と<110>であり、<111>は含まれない。従って (001) 面内の磁気異方性エネルギー

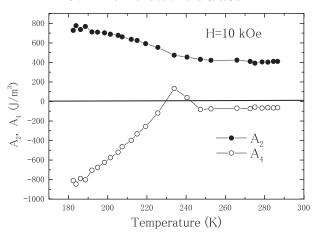


Fig. 2 Tow-fold (A_2) and four-fold (A_4) components analyzed by Eq.(20), as a function of temperature.

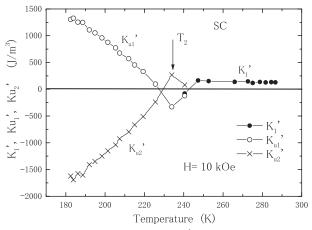


Fig. 3 Magneto-anisotropy constants K'_1 , K_{u1} , K_{u2} as a function of temperature. See text.

は、(10) 式を整理して、

$$f_{a,(001)} = (K_1 + K_\lambda) \alpha_1^2 \alpha_2^2 \tag{21}$$

ある。磁化の[100]方向からの傾きを θ とすれば、

$$f_a = \frac{1}{8} (K_1 + K_\lambda) - \frac{1}{8} (K_1 + K_\lambda) \cos 4\theta$$
 (22)

となり、磁気トルクは、

$$L_a = -\frac{\partial f_a}{\partial \theta} = -\frac{1}{2} \left(K_1 + K_\lambda \right) \sin 4\theta \tag{23}$$

である。以上より、

$$K_1 = -2A_4 - K_2 \tag{24}$$

によって、 K_{λ} が分かれば、 K_{1} を見積もることができる。まず、Fig.4に単結晶の[100]方向に測定した磁歪(= λ_{100})の温度変化を示す。この磁歪は負で、室温では約-90 ppm(1ppmは 10^{-6} の変位である)であるが、温度低下とともに負の値が大きくなり、 T_{2} 直上で急激に増加し、 T_{2} (231K)では-270 ppmを越える大きさとなる。次に、 K_{λ} を見積もるには λ_{111} も必要であるが、単結晶が小さく(110)面のような[111]軸を含む円盤を作製することができなかったので、本研究では多結晶の磁歪 λ_{p} の測定を行い λ_{111} を見積もった。すなわち、多結晶磁歪は

$$\lambda_p = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111} \tag{25}$$

であるので、この関係から λ_{111} が得られる。Fig.5に多結晶の磁歪($=\lambda_p$)の温度変化を示す。この試料はNo.5であって、No.5のe/a=7.47は単結晶(e/a=7.50)と異なるが、本研究の多結晶試料の中では、単結晶と最も近い T_2 (224K)を持っていたので、 K_λ の評価に使用した。

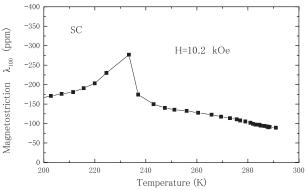


Fig. 4 Magnetostriction constant, λ_{100} , as a function of temperature.

ΔT (K)	λ ₁₀₀ (ppm)	λ_{p} (ppm)	C' (GPa)	C ₄₄ (GPa)	K_{λ} (×10 ² J/m ³)	$A_4 \times 10^2 \text{ J/m}^3)$	$\frac{\mathrm{K}_1}{(\times 10^2 \mathrm{J/m}^3)}$
45	-105	-77	22.3	102	-4.51	-0.68	5.87
0	-277	-186	10.8	93	-28.5	+1.33	25.8

Table 2. Magnetocryslalline anistopy constant K_1 estimated by Eq.(24). Values of magnetostrition constants was obtained from Fig.4 and Fig.5. Now, $\Delta T = T - T_2$.

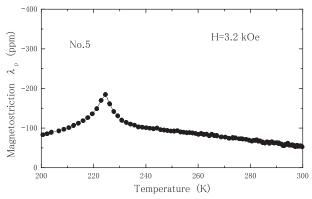


Fig. 5 Magnetostriction, λ_p , of sample No.5 as a function of temperature.

K₄の評価にはこの他に弾性率が必要である。本研究 では、Manosaら¹⁷⁾の結果を引用した。彼らの単結晶の T₂は228Kであり、本研究で用いた単結晶(T₂=231K) と試料No.5 $(T_2=224K)$ の T_2 に近い。そして、C'と C_{44} の値の温度変化は、室温の報告値を基準にして、 $\Delta C'$ と ΔC_{44} の温度変化の図から読み取った。また、 T_2 が異 なると磁歪や弾性率の値も異なるので、 K_{λ} の誤差を最小 限にするために、 T_2 からの温度差($\Delta T=(T-T_2)$)で整理 した。Table 2 に、T₂と ΔT=45K における磁歪、弾性率、 A_4 、 K_2 、 K_1 、の値を示す。その結果から以下のことが分 かった。 K_{λ} と K_{1} は同程度の大きさで、符号が逆になっ ている。すなわち結晶磁気異方性定数はK₁>0で、 [100]が容易軸であるのに対して、磁歪項は磁歪が負で あるために、試料が磁場方向に収縮し、[100]方向を困 難軸とする様に作用する。両者の打ち消し合いによっ て、みかけの磁気異方性K'が著しく低下し、磁気的に ソフトになったものと考えられる。

この傾向を確認するために、同じ方法で K_{λ} と K_{1} の温度変化を見積もった結果がFig.6に示してある。これを見ると、室温から中間相変態温度までは、 K_{1} は通常の強磁性物質と同様に温度の下降に伴って単調に上昇するが、 K_{λ} も温度下降とともに大きくなって、 T_{2} で最大となることが分かった。この K_{λ} の挙動は、中性子散乱や弾性率測定で報告されているソフトニング $^{14-17)}$ に起因する現象である。その結果、 K_{1} と K_{λ} が同程度の大きさで、互いに打ち消し合うが、温度変化が異なるために、 K_{1}' が T_{2} 近傍で符号変化を引き起こすなど、複雑な挙動となったものと考えられる。

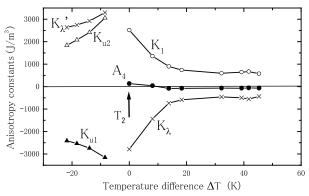


Fig. 6 Magnetostriction, λ_p , of sample No.5 as a function of temperature difference $\Delta T (= T - T_2)$.

以上の解析結果を纏めると以下のようになる。

- (1) 弾性率のC'が高温から T_2 に向かって急に減少するという格子振動のソフトニングのために磁歪項が急激に増加する。
- (2) トルク測定で得られた、 K'_1 の複雑な温度変化は、 結晶項と磁歪項の符号が逆で、大きさが同程度で あり、お互いにうち消し合って、さらに温度変化 が異なるために起きた現象である。

4-2 T₁<T<T₂の磁気異方性

 T_1 <T< T_2 の結晶構造は正方晶である。一般に正方晶の磁気異方性は一軸異方性であるので、

$$E_t = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta \tag{26}$$

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

$$L_{t} = -\left(\frac{\partial E_{t}}{\partial \theta}\right) = -\left(K_{u1} + K_{u2}\right)\sin 2\theta + \frac{K_{u2}}{2}\sin 4\theta \qquad (27)$$

である。Fig.4とFig.5で示したように、この温度範囲でも、磁歪は負で大きい。従って、(27)式の4回対称成分には立方晶領域と同じように、大きな磁歪項の寄与が考えられる。すなわち (27)式の第2項に正方晶の磁歪項 K_1 を入れて、トルクは

$$L_{t} = -\left(K_{u1} + K_{u2}\right)\sin 2\theta + \frac{1}{2}\left(K_{u2} - K_{\lambda}'\right)\sin 4\theta \tag{28}$$

の様に書き換える必要がある。ただし、中間相の正方晶 領域では、 K_{λ} の式は (15) 式とは異なった形を持つの で、立方晶と同様に計算することはできないことは自明 である。しかし、前報⁴⁾で述べた様に中間相の正方晶は c/a=0.996と立方晶に非常に近い構造であるので、(15) 式を使ってK₄'を概算しても本質的に大きな誤りは無い と考えられる。従って、 A_2 、 A_4 と K_{λ} から K_{u1} , K_{u2} の温 度変化を求めてみた。ただし、試算は文献値¹⁷⁾の弾性率 測定の温度範囲内である。Fig.6にそれらの温度変化を 立方晶領域の結果とともに示す。ここで、A₂について補 足説明をする必要がある。Fig.2に示されている A_2 の温 度変化において、To以上の温度では、温度変化がほとん ど無いのに対して、T₂以下では温度の下降とともに増加 している。前述のように2回対称成分は立方晶には存在 しないので、立方晶領域で得られたA2とは試料形状や 測定系に起因する量であると考えられるので、T2以上の A。は本質的でないと考え、T。以下の温度変化に対する バックグラウンドとした。すなわち、T₂以下における A₂の増加が中間相変態によって新たに生じた正方晶の2 回対称成分((28)式の第一項)であると考えて解析し た。

以上から、解析した温度範囲内では次のことが言える。正方晶の K_{u1} と K_{u2} は K_{u1} <0, K_{u2} >0であり、 T_2 近傍では、 K_{u1} +2 K_{u2} >0であるので、c軸に対して磁気モーメントは傾いている。しかし、温度の下降とともに、 K_{u1} +2 K_{u2} \approx 0に近づいていくことから、容易軸は徐々にc面内へ変化していくものと考えられる。

なお、ここで、立方晶領域でも説明したが、正方晶領域でも前報⁴⁾の解析と比較することにする。すなわち、前報で使用した正方晶の異方性定数をみかけの異方性定数、 K'_{u1} , K'_{u2} とすると、真の正方晶の結晶磁気異方性定数 K_{u1} , K_{u2} とは、

$$K'_{u1} = K_{u1} + K'_{u2} (29)$$

$$K'_{u2} = K_{u2} - K'_{\lambda} \tag{30}$$

の関係がある。Fig.3 にはこ K'_{ul} , K'_{u2} の温度変化もプロットしてある。

Ni₂MnGaの磁気異方性の挙動を簡単に言えば、磁場が印可されているときは結晶項に大きな磁歪項が加わるのでFig.3のようになるが、印可されていないときは消磁状態であって、磁歪項は存在しないので、結晶項と見かけの磁気異方性挙動とは同じになる。

5. 中間相変態点における透磁率極小問題

Fig.7に各試料の透磁率の温度変化を示す。透磁率は、低温相変態点 T_1 、中間相変態温度 T_2 、キュリー温度 T_C で顕著な変化が観測されている。 T_1 と T_C の変化は他の強磁性体でも観測される現象と同じであるが、 T_2 における透磁率の極小は非常に特徴的である。しかし、見かけの磁気異方性はFig.3で示すようになっており、 T_2 近傍では小さくなる。磁気異方性が小さければ、透磁率が大きくなるのが一般的であるにもかかわらず、極小となるのである。その原因は未だに解明されていない。

そこで、まず中間相変態について詳細に調べた、Fig.8に透磁率の温度変化と中間相変態点の温度ヒステレシスを示す。Fig.8の結果は T_1 、 T_2 が両方とも温度ヒステレシスを伴う一次の格子変態であることを示している。また、 T_1 に比べて T_2 の温度ヒステレシスは小さいことが分かる。No.3では T_1 と T_2 が重なっている様子が分かる。

単結晶を用いたT₂近傍における示差熱熱分析、熱膨 張並びに熱膨張係数の温度変化を測定結果をFig.9に示

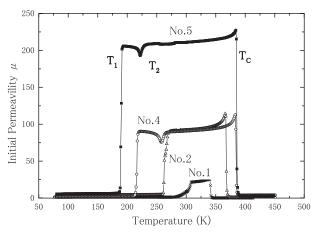


Fig. 7 Initial permeability for No.1, No.2, No.4 and No.5 as a function of temperature. Temperatures indicated are T_1 , T_2 and T_C for sample No.5.

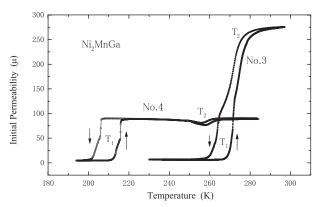


Fig. 8 Temperature hysteresis of initial permeability for No.3 and No.4. Arrows in figure indicate the increasing and decreasing temperature.

す。まず、熱分析の結果から、中間相変態のエントロピー変化は $\Delta S = 0.26$ ($J/kg \cdot K$)であった。また熱膨張から体積変化は約0.15%であった。これはX線回折の結果と一致した。なお、中間相はc/a=0.996の正方晶であることが既に分かっている 4 。従って、 T_{2} の中間相変態とは、立方晶からわずかに正方晶に歪み、エントロピー変化、変態潜熱の小さい構造変態であることが分かる。

以上のように中間相変態の性質が判明したので、次に 透磁率の磁場依存性を調べた。Fig.10は試料No.4の室 温における微分透磁率の磁場依存性である。本研究の透 磁率は微分透磁率である。すなわち、H=0の微分透磁率 は初透磁率であるが、磁場が印可されているときは、そ の磁場での微分透磁率ということになる。Fig.10で、微 分透磁率は磁場の増加と伴に単調に減少し、これは通常 の強磁性体の磁化過程と同じである。そこで、H=0と H=800 Oeの微分透磁率の温度依存性を測定したのが Fig.11である。この図で、T2近傍で特徴ある変化が認め られる。すなわち、H=0の初透磁率はT₂で極小となる が、800 Oeの微分透磁率は極小とはならず、むしろ極 大となるようにも見える。Fig.10へ戻って、H=800 Oe は、磁化がほぼ飽和する磁場であり、そのように飽和に 近い磁場が印可されると極大を示さないのである。つま り、透磁率の極小は磁化が飽和してない場合に観察され

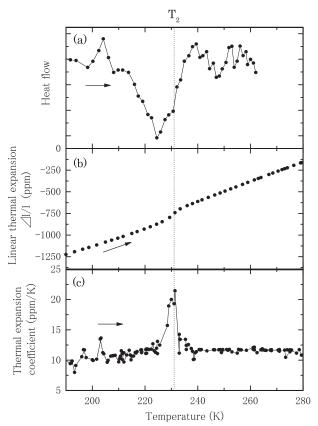


Fig. 9 Thermal analysis, thermal expansion and thermal expansion coefficient for single crystal (SC) as a function of temperature.

るということである。微分透磁率は磁化曲線の微分係数 であるので、磁気異方性に非常に敏感であることに注意 して、以下のように磁気異方性について考察した。

透磁率測定では交流励起磁場(約±10 Oe)が掛けられている。その励起磁場程度の低い磁場での磁歪を調べたのがFig.12である。Fig.12には、Fig.10と同じ試料の磁歪が示されている。そこで、10 Oe 程度の磁場では磁歪は非常に小さいということが分かる。すなわち、初透

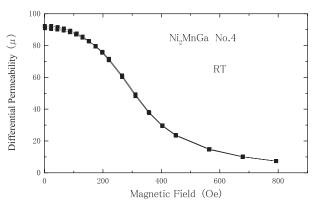


Fig. 10 Differential permeability at RT for No.4 as a function of external magnetic field.

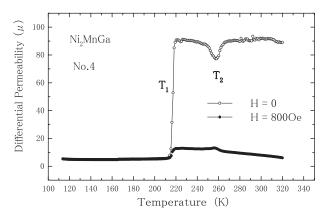


Fig. 11 Differential permeability in the magnetic field of 0 Oe and 800 Oe for sample No.4 as a function of temperature.

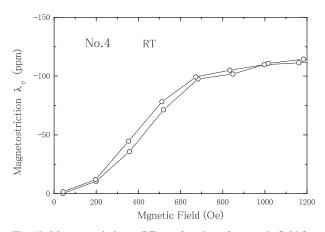


Fig. 12 Magnetostriction at RT as a function of magnetic field for sample No.4.

磁率測定の励起磁場程度の磁場では磁歪が小さいために、前述の磁歪項はほとんど磁気異方性に寄与しておらず、結晶項が見かけの磁気異方性の大部分を占めているといえるのである。すなわち、初透磁率の挙動を考える際の磁気異方性は、Fig.6で示す真の結晶磁気異方性定数 K_1 の温度変化に依存しているのである。そして、 K_1 の大きさは、室温では約 3.5×10^2 J/m 3 であるが、 T_2 では 11.2×10^2 J/m 3 に急に上昇する。この K_1 の上昇が透磁率の減少をもたらしていると考えられる。さらに、Fig.6では、 T_2 以下の正方晶の K_{u1} 、 K_{u2} が両方とも温度の下降とともに小さくなっており、その結果、温度が下がると、透磁率は上昇することになる。立方晶と正方晶の両領域の結晶磁気異方性の温度変化に合わせて初透磁率は T_2 で極小となるのである。

一方、800 Oeでは、磁歪がほぼ飽和しているので、磁歪項の影響が大きく、磁気異方性の温度変化は、Fig.3 の見かけの磁気異方性定数 K'_1, K'_{ul}, K'_{ul} 従い、微分透磁率が極大となるものと考えられる。

以上のように、本研究の解析によって、 T_2 における透磁率の極小問題が説明された。

6. Mi₂MnGaの中間相変態に及ぼす 添加元素の効果

 Ni_2MnGa は中間相変態点 T_2 で超磁歪を示すが、 T_2 が室温付近にあれば、高感度な磁歪素子などに応用できることが期待される。そこで、本研究では、試料No.4を基本として、GaをAlとSiで置換して、 T_2 や超磁歪について調べた。

Fig.13に、置換した試料の透磁率の結果をNo.4のデータとともに示す。まず、Al置換では、 T_1, T_2, T_C のすべての温度がNo.4より下降している。No.4とNo.6は e/a 値は同じであるので、この変化は電子数によるものではなく、AlとGaの原子の違いによる効果であると考えられる。AlはGaと同じ3価であるが、イオン半径は

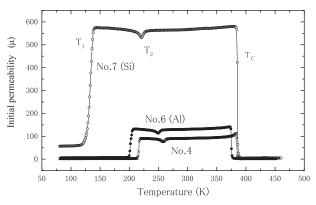


Fig. 13 Initial permeability for No.4, No.6, and No.7 as a function of temperature. Temperatures indicated in the figure are T_1 , T_2 and T_C for sample No.7.

AIの方が小さい。これらのことから、イオン半径は変態点を変化させる効果があるものと推察できる。イオン 半径が大きい方が変態点は高いと考えられる。

次に、Si置換であるが、Fig.13で、 T_1 と T_2 は置換によって著しく低下し、 T_C は変化しないことが分かる。また、初透磁率は著しく増加し、置換によってソフト磁性材料になることが判明した。ちなみにSi置換試料は本研究で作製した試料で最もソフトであった。ここで、Si置換試料のNo.7のe/a値7.51はNo.4の7.54より小さく、Ni₂MnGa系はe/aが小さいほど変態点が低いことが分かっているが^{30,31)}、その傾向には当てはまる。しかし、No.5(e/a=7.47)より変態点が低く、e/aのみでは T_1 、 T_2 の低下を必ずしも説明できない。Siのイオン半径はGaより小さく、イオン半径と変態点の関係がAIと同じ傾向であるとすれば、説明できる。

以上の透磁率データから、e/a値が置換前より大きく、且つGaよりイオン半径の大きい原子で置換すれば T_1 、 T_2 は上昇すると考えられる。なお、Si 置換によって磁気的にソフトになることがわかったが、その理由の解明は今後の課題である。

Fig.14に置換試料の磁歪の温度変化を示す。磁歪の大きさは、AI置換試料がSi置換試料より大きく、室温の値はFig.12で示したNO.4と同程度である。このことから、Si置換は磁歪を小さくするが、AIは磁歪に対してはGaと同等な役割であることがわかる。また、Si置換は透磁率を大きくし、磁歪を低下させるので、磁性のソフト化に有効であると考えられる。

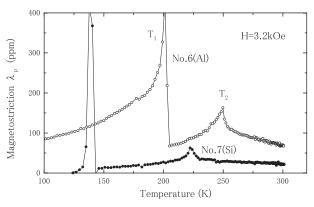


Fig. 14 Magnetostriction for No.6, and No.7 as a function of temperature. Temperatures indicated in the figure are T_1 , and T_C for sample No.6.

7. おわりに

 Ni_2MnGa 系の磁気異方性と透磁率によって、次のような新しい知見が得られた。

- 1. ランダウの自由エネルギーにおいて、磁気異方性に対する磁歪の寄与を示した。
- 2. T₂<T<RTの立方晶で、磁歪の寄与を実験値から

見積もり、立方晶の真の磁気異方性定数 K₁の温度変化を明らかにした。トルク測定で得られる磁気異方性の見かけ上の複雑な挙動は、結晶項と磁気項の符号が逆で、両者の温度変化が異なることに原因があることが判明した。

- 3. T_1 <T<T2 σ 正方晶の磁気異方性にも磁歪項の効果が大きく、その磁歪項の見積もりから、真の正方晶の異方性定数 K_{u1} , K_{u2} の挙動が判明した。
- 4. T_2 における初透磁率の極小は、その測定磁場が低く磁歪が小さいために磁歪項が小さくなっており、そのために、初透磁率は立方晶の真の結晶磁気異方性定数 K_1 と正方晶の真の結晶磁気異方定数 K_{u1} , K_{u2} の温度変化に依存し、 T_2 で極小となることが分かった。
- 5. Ni_2MnGa のGaをAlまたはSiで置換した。その結果、 T_2 はe/a値の他に置換原子のイオン半径に依存し、イオン半径がGaより小さいと下降することが示唆された。

以上の実験結果と考察から、今後の課題として、以下 のことが残された。

- 1. 超磁歪における磁歪項の寄与を正確に試算するためには、同じ結晶で、弾性率、磁歪、磁気異方性の測定を行う必要がある。
- 2. イオン半径の効果を確認するためにGaよりイオン半径の大きい元素で置換して、 T_2 や磁歪の変化を調べる必要がある。
- 3. 新規の超磁歪材料を目指し、Mn,とNiを他の原子 で置換した置換体を広範囲に調べる必要がある。
- 4. 元素置換を行うときにバンド構造計算を同時に行う必要がある。

謝辞

本研究の一部は九州大学石橋善弘教授と共同で行われ た。試料加工ならびに高磁場磁歪測定、磁化測定では名 古屋大学大学院の浅野秀文研究室の方々に深く感謝いた 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いたします。試料溶解では豊 田中央研究所の伊東一彦氏のご協力に感謝いたします。 粉末試料の細粒化の装置を貸していただきました豊田中 央研究所の右京良雄氏に感謝致します。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隆雄氏、鈴木 泰彦氏、川合雄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

- P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak, Philos. Mag. **B49** (1984) 295.
- 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) 松井正顯、中倉俊典、村上大地、浅野秀文、豊田研究報告、**63** (2010) 27.
- K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 1966.
- 6) R. Tickle, R. D. James, J. Magnetism and Magnetic Materials, 195 (1999) 627.
- 7) S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen and R. C. O'Handley, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 886.
- 8) K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. yakovenko, V. K. Lindroos, Scripta Materialia, 44 (2001) 475.
- S. J. Murray, M. Marioni, P. G. Tello, S. M. Allen, R. C. O'Handley, J. Magnetism and Magnetic Materials, 226-230 (2001) 945.
- A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 1746.
- 11) V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, and I.N. Vitenko, Scripta Metallurgica et Materials, **33** (1995) 1239.
- 12) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin, R. C. O'Handley, Scripta Materialia, 36 (1997) 1133.
- 13) G. Mongolnyy, I. Glavatskyy, N. Glavatska, O. Soderberg, Y. Ge and V.K. Lindroos, Scripta Materialia 48 (2003) 1427. J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta and E. Cesari, Acta
- 14) E. Fritsch, V.V. Kokorin, and A. Kempf, J. Physics; Cond. Matter., 6 (1994) L107.
- A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwarz, M. Wall and L. E. Tanner, Phys. Rev. B 51 (1995) 11310.
- 16) V.V. Kokorin, V.A. Chernenko E Cesari, J. Pons and C. Segui, J. Phys; Cond. Matter, **8** (1996) 6457.
- 17) 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.
- 18) V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons and C. Segui, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 6457.
- 19) A. Zheludev and S. M. Shapiro, Solid State Commun., 98 (1996) 35.
- P.J. Brown, J. Clangle, T. Kanomata, M. Matsuimoto, K-U Neumann, B. Ouladdiaf and K.R.A. Ziebeck, J.Phys. Cond. Matter., 14 (2002) 10159.
- N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio, Science and Technology of Advanced Materials, 5

(2004) 29.

- 22) M. Matsui, S. Yoshimura, T. Nakakura, Y. Takeda, and H. Asano, Intern. Conf. on Magnetism, 2007, Baltimore.
- 23) Y. Ishibashi and M. Iwata: J. Phys. Soc. Japan, **38** (1999) 1353.
- 24) M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5670.
- M. Iwata and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000)
- 26) M. Iwata, H. Orihara and Y. Ishibashi: Ferroelectrorics, **266** (2002) 57.

- 28) 松井正顯、豊田研究報告、62 (2009) 51
- 29) Bozorth, Ferromagnetism, IEEE Press, 1993, Inc, NY, p847,
- 30) S. K. Wu, S. T. Yang, Materials Letters, 57 (2003) 4291.
- 31) Y. Takeda, K. Kodera, S. Yoshimura, H. Asano and M. Matsui, J. of Magn. Magn. Mat., 310 (2007) 1838.

Dispersion Energy Based on Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction

Suehiro Iwata*

The abstract

To avoid the configuration basis inconsistency (CBI) in evaluating the molecular interaction energy, only the dispersion terms are calculated with the second order perturbation expansion based on the locally projected molecular orbitals (LP MO). Because of the local nature of both occupied and excited MOs, the electron configurations for the dispersion terms are generated distinctly from the configurations for the intramolecular electron correlation. Several test calculations are performed for rare gas dimers, water clusters, HF clusters as well as some of S22 sets. In addition, the ion - π interaction is examined.

1 Introduction

Efficient and reliable evaluation of the interaction energy between non-covalent atoms and molecules is one of the most important research subjects in quantum chemistry.[1] Last twenty years dramatic progress has been made in theories based both on molecular orbital and on density functional for study of molecular interaction. The theoretical computations become indispensable tools in planning the experiments of the atomic and molecular clusters and in analyzing their results. Most of experimental papers of atomic and molecular clusters contain the computational results of their own and/or of the theoretical collaborators. 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. In almost all of MO theories and in most of DFT, the one-electron functions (orbitals) are expanded in terms of the Gaussian type functions. For MO theories, the many-electron wave function is constructed with a linear combination of the electron configurations (or Slater determinants); in the simplest case, the closed shell Hartree-Fock wave function is described by a single Slater determinant. Because BSSE results from the imbalance in the approximations for the composite system and for its isolated component systems, the inconsistency both of the one-electron basis set (orbital) and of many-electron Slater determinants (configurations) has to be examined. Liu and McLean, when they studied the interaction potential energy between two He atoms, defined Orbital Basis Incosistency (OBI) and Configuration Basis Inconsistency (CBI).[2] Their wave function is the multi-reference SCF and first order configuration interaction (CI). To remove or to avoid BSSE, this distinction of OBI and CBI is crucial, although not many papers are aware of it. It should be emphasized that size-consistent and size-extensive many-electron theory[3] do not implies that they are free of CBI, though they are the necessary condition. The counterpoise (CP) procedure of Jansen and Ros[4] and of Boys and Bernardi[5] is widely used to make correction of BSSE, and the procedure can be run routinely with many quantum chemistry packages. However, it is time-consuming and there are some ambiguity in the procedure for polymers consisting of more than two components as noted by White and Davidson[6] and by Valiron and Mayer[7]. Because of the unawareness of the distinction of OBI and CBI, the CP procedure is often implicitly assumed to be equally applicable to remove the BSSE caused by both OBI and CBI. Originally the CP procedure by Jansen and Ros and by Boys and

²⁰¹¹年2月2日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

Bernardi is for the single determinant self-consistent field (SCF) wave function, and so it is intended to remove the OBI.

The alternative to the CP procedure is the extrapolation to the basis set limit, advocated by Varandas, [8] and this procedure is applicable to the correlated wave functions and to any polymers to remove both OBI and CBI. It is very expensive and can be used only for the benchmark calculations. The approximate version of the extrapolation is extensively used by Hobza and his coworkers. [9][10] The symmetry adapted perturbation theory (SAPT) is accurate and BSSE-free. [11]

Another alternative is to use the localized orbitals. The local MP2 of Pulay is one of them,[12] but because the occupied MOs are the canonical MOs localized on atoms, the OBI in the Hartree-Fock level cannot be removed. Mata and Werner reported that the basis set convergence is better than the CP corrected MP2.[13] Last ten years we have been developing the perturbation expansion theory using the locally projected molecular orbital (LP MO).[14][15][16][17][18] The set of equations for LP MO is reformulated in a more transparent form using projection operators from those of "self-consistent field MO for molecular interaction (SCF MI)" of Gianinetti and his coworkers.[19][20] In recent papers,[21][22] we demonstrate that the corrected SCF energy by the third order single excitation perturbation (3rd SPT) is close to the CP corrected SCF energy, in particular with augmented basis sets. For smaller basis sets, by removing some of the excited MOs[21] or by modifying the related matrix elements,[22] the 3rd SPT can be used in place of the CP procedure in estimating the interaction energy of large clusters. In the perturbation theory, the excited MOs, which are local but orthogonal to all of the occupied MOs, are determined through a projection operator. The required computational resource is nearly equal to or less than that of a single cycle of the LP SCF calculation and of the ordinal closed shell SCF calculation.

The dispersion force (Van der Waals force) plays an important role in molecular interaction. To evaluate the dispersion energy within the MO based theory, the mult-diterminant description of the wave function is required. Thus, we have to face the CBI. Because the dispersion energy is the intermolecular electron correlation, the separate calculations might be possible. The empirical and semi-empirical methods for estimating the dispersion energy have a long history.[23] Recently the separate calculation of the dispersion energy for SAPT is successfully applied.[24] With the DFT, after a pioneering work by Kamiya et al,[25] many papers report the separate evaluation of the contribution from the dispersion force. Because of theoretical and conceptional difficulties to split the exchange-correlation terms into the intra- and inter-molecular functionals, there are many versions. Sherrill reviews the present status of the methods.[26]

In the MO based quantum chemical calculations, the supermolecule approach is the most common. To evaluate the dispersion energy within the supermolecule approach, the multi-determinant description is required. Now MP2 and its variants are extensively used even among the experimentalists as mentioned above. Because the excited configuration space within the supermolecule approach cannot be divided to identify the dispersion type excitation, the separate calculation of the dispersion energy is not possible. Therefore, the MP2 calculation by taking into account all of the double excitations is carried out and after that, the CP procedure or the extrapolation on the basis sets is performed to make correction of the error. In the LP MO perturbation expansion, on the other hand, the dispersion type excitations can clearly be defined, because both occupied and excited MOs are assigned to each molecular component. So the separate calculations of the contribution from the dispersion terms can be evaluated. The purpose of the present paper is to numerically examine the possibility and to find the deficiency of this method.

2 Theoretical

2.1 Perturbation expansion theory in terms of locally projected molecular orbitals

The locally projected (LP) self-consistent field (SCF) molecular orbital (MO) method is already described in several literatures.[19][20][14][16][17][18] [21][22][27][28] Below, the equations only relevant to the present work are summarized. The occupied molecular orbitals are locally expanded in terms of the basis sets defined on each molecule (component) which constitutes the cluster. The MO coefficients for the occupied orbitals are variationally determined under this restriction. The restriction ensures that the calculated SCF interaction energy is free of BSSE. But because the wave function is absolutely local, it fails to describe the electron delocalization (charge-transfer, CT) among the molecules in the cluster. The lack of the electron delocalization (CT) causes the large underestimation for the binding energy, [14][17][18][21][27], and therefore the perturbation correction to the energy and wave function is required to incorporate the charge-transfer terms. To evaluate the contribution from the CT terms, the well-defined local excited (virtual) orbitals are required in the expansion. The locally projected excited orbitals are determined by solving the eigenvalue problem,

$$(1 - \widehat{P}_{occ})\chi_{\mathbf{A}} \mathbf{t}_{\mathbf{A}k}^{ex} = \chi_{\mathbf{A}} \mathbf{t}_{\mathbf{A}k}^{ex} \eta_{k} \tag{1}$$

where column vector t_{Ak}^{ex} is the MO coefficients for φ_{Ak} , and row vector χ_A is the basis functions defined only on molecule A. The projection operator \hat{P}_{occ} is for the space spanned by all of the occupied MOs of the cluster. If $\eta_k = 1$, MO $\varphi_{Ak} \equiv \chi_A t_{Ak}^{ex}$ is orthogonal to all of the occupied MOs of the cluster under the strong local restriction on the basis sets. The orthogonality to the occupied MOs is required for the perturbation expansion. These MOs can be called the absolutely local excited MO (ALEx MO, or strictly monomer basis excited MO). In the present study, when $\eta_k \geq 0.99999$, the orbitals are classified to ALExMO. For $\eta_l < 0.99999$, the excited MOs are partially delocalized as

$$\varphi_{Al} = N_{Al} (1 - \widehat{P}_{occ}) \chi_A t_{Al}^{ex}$$
(2)

where N_{Al} is a normalization factor. Because the vector \mathbf{t}_{Al}^{ex} is an eigenvector of (1), the partially delocalized excited MO is also characterized by the eigenvalue η_l .

Although the MOs are not the canonical orbitals for the full Fock operator, the zero order Hamiltonian \hat{H}^0 is defined similar to the Møller-Plesset form as [17][18][27]

$$\widehat{H}^{0} = \sum_{b,c}^{occ} \widehat{a}_{b}^{\dagger} \langle b | \widehat{F} | c \rangle \widehat{a}_{c} + \sum_{r,s}^{exct} \widehat{a}_{r}^{\dagger} \langle r | \widehat{F} | s \rangle \widehat{a}_{s}$$

$$(3)$$

and therefore the perturbation term is split to the one- and two-electron parts as

$$\widehat{H} = \widehat{H}^0 + \lambda \left(\widehat{V}_1 + \widehat{V}_2\right) \tag{4}$$

$$=\widehat{F} + \lambda \widehat{V}_2 \tag{5}$$

$$\lambda \widehat{V}_{1} = \sum_{b}^{occ} \sum_{s}^{exct} \widehat{a}_{b}^{\dagger} \langle b | \widehat{F} | s \rangle \widehat{a}_{s} + c.c.$$

$$(6)$$

We first took into account only term $\lambda \hat{V}_1$,[17][18] within the single excitation perturbation (SPT). Then, the contribution from $\lambda \hat{V}_2$ was added with the third and fourth order perturbation expansion.[21] Several test calculations showed that the fourth order correction is small and is not necessary to be evaluated. To compute the third order correction energy ΔE^{3SPT} , the MO integral transformation of two-electron integrals is not required, and ΔE^{3SPT} can be evaluated directly from the "AO" integrals; the required computer time is shorter than for a single SCF cycle.[22]

Because both occupied and excited orbitals are local on each component of the clusters, the single and double excitations are grouped to several types. The single excitations are the local excitation (LE) and charge-transfer (CT) types, and the CT terms make correction of the SCF binding energy by allowing the electron delocalization among the components. It is demonstrated that for smaller basis sets the CT terms introduce the BSSE if all of the excited orbitals are used in the perturbation expansion. The excited orbitals originated from the orbitals of small η in eq.(1) causes the error. For these cases, the restriction of the use of the excited orbitals or the modification of the matrix elements is required.[22] For the extensive basis sets such as aug-cc-pVTZ (apvtz) and aug-cc-pVQZ (apvqz), all of the excited orbitals can be used; the CT excitations to the orbitals originated from small η do not contribute to the second and third order correction. With these extensive basis sets, the 3rd order SPT corrected binding energy E_{BE}^{CP-SCF} is very close to the CP corrected SCF binding energy E_{BE}^{CP-SCF} .

The double excitations are classified to several types.[18] The basic excitations are the intramolecular pair excitations $|a_Ab_A \to r_As_A\rangle$ and the dispersion type excitations $|a_Ab_B \to r_As_B\rangle$, where a_A (r_A) is an occupied (excited) orbital localized on molecule A. The other types involve the chargetransfer such as $|a_Ab_B \to r_Bs_B\rangle$. In the previous work,[18] the preliminary calculations are carried out only for small basis sets, cc-pVDZ(pvdz) and apvdz, and the double excitations involving the CT tends to overestimate the binding energy.

The first order wave function in terms of the non-orthogonal many-electron basis functions Θ_i is

$$\Psi^{(1)} = \sum_{j=1} \Theta_j T_j = \Psi_{SPT} + \Psi_{DPT} \tag{7}$$

where Θ_j is, for example, $|a_A \to r_B\rangle$ for the CT excitation, and $|a_A b_B \to r_A s_B\rangle$ for the dispersion type excitation. Because of the non-orthogonality among the occupied orbitals and among the excited orbitals, to obtain the first order wave function vector T, a set of linear equations has to be solved,

$$\sum_{l} \langle \Theta_{k} | \left(\hat{H}^{0} - E_{0} \right) | \Theta_{l} \rangle T_{l} = - \langle \Theta_{k} | \lambda \left(\hat{V}_{1} + \hat{V}_{2} \right) | \Phi_{LP-MO} \rangle$$
(8)

In a matrix form

$$(\mathbf{\Xi} + \mathbf{W}) \mathbf{T} = -\mathbf{v} \tag{9}$$

where Ξ is a diagonal matrix of

$$\Xi_{k,l} = \delta_{k,l} \langle \Theta_k | \left(\widehat{H}^0 - E_0 \right) | \Theta_k \rangle \tag{10}$$

and

$$\mathbf{W}_{kl} = (1 - \delta_{k,l}) \langle \Theta_k | \left(\widehat{H}^0 - E_0 \right) | \Theta_l \rangle \tag{11}$$

The inhomogeneous term is

$$v_k = \langle \Theta_k | \lambda \hat{V}_1 | \Phi_{LP-MO} \rangle$$
 for single excitations (12)

$$v_k = \langle \Theta_k | \lambda \hat{V}_2 | \Phi_{LP-MO} \rangle$$
 for double excitations (13)

Because of the orthogonality between the occupied and excited orbitals, the linear equations for the single and double excitations are decoupled. For the possible application of spin-component-scaled Møller-Plesset theory, [29] the new code does not use the spin-symmetry adapted form of the many-electron basis functions. The matrix \mathbf{W} for the parallel- an anti-parallel-spin components is decoupled. The formula of \mathbf{W}_{kl} are given in Appendix of the previous paper. [18]

The present version of codes is developed using the Intel compiler on Intel Mac Pro (quodra-duo, OS X 10.6.6) and on Linux (quodra-duo, Redhat) as one of the tasks of MOLYX package, which is a private ab initio MO package and uses the integral package of 1997 version of GAMESS.[30] The counterpoise corrections are evaluated with GAUSSIAN 03.[31] All of the computations use the cartesian gaussian functions.

2.2 Linear equation solver

The homogeneous part of the linear equation (9) is diagonal-dominant, the equation can be preconditioned as

$$\left(\mathbf{1} + \mathbf{\Xi}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{W} \mathbf{\Xi}^{-\frac{1}{2}}\right) \mathbf{\Xi}^{\frac{1}{2}} \mathbf{T} \equiv (\mathbf{1} + \mathbf{\Omega}) \boldsymbol{\varpi} = -\mathbf{\Xi}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{v} \equiv -\mathbf{v}$$

$$(14)$$

The solution $\boldsymbol{\varpi}$ may be approximated by

$$\varpi \simeq c_0 v + c_1 \Omega v + c_2 \Omega^2 v + c_3 \Omega^3 v + \cdots$$

and the coefficients c_j can be determined by minimizing the error $|(1+\Omega)\varpi + v - \varpi|$. Because of a large available core memory, a set of vectors $\rho^{(j)} \equiv \Omega^j v$ are stored on core. The equation for c_j is

$$\sum_{j=0}^{iter-1} \left(\widetilde{\boldsymbol{\rho}}^{(k)} + \widetilde{\boldsymbol{\rho}}^{(k+1)} \right) \left(\boldsymbol{\rho}^{(j)} + \boldsymbol{\rho}^{(j+1)} \right) c_j = - \left(\widetilde{\boldsymbol{\rho}}^{(k)} + \widetilde{\boldsymbol{\rho}}^{(k+1)} \right) \boldsymbol{v} \quad \text{for } k = 0, \cdots, iter$$

where *iter* is the number of the iteration. When the error is smaller than a threshold value, the iteration is stopped. In most case, the maximum iteration is less than 10.

In the present version, the matrix elements Ω larger than a threshold value are stored on RAID0 disk. The rate-determining step is to generate these matrix elements. BLAS, sparse BLAS and LAPACK are used, if they are applicable.

3 Computational Results

3.1 The third order single excitation perturbation

In the previous work the counterpoise corrected scf binding energy E_{BE}^{CP} SCF for various clusters is found to be bracketed by the third order SPT energies, $E_{BE}^{3SPT}(all)$ and $E_{BE}^{3SPT}(ALEx)$, where the former is evaluated using all of the excited orbitals and the latter uses only the absolutely local excited (ALEx) MOs. Always $E_{BE}^{3SPT}(all)$ overestimates E_{BE}^{CP} for a given basis set. This is theoretically justified; the excited MO φ_{Al} generated by eq.(2) from the vector of a small eigenvalue η in eq.(1) has a contribution from the basis sets on the components other than component A, and therefore, the CT to this orbital may introduce the BSSE caused by OBI. It should be emphasized that for small basis sets the CT contribution to the binding energy cannot be separated from BSSE caused by OBI. For large clusters, in particular, ALEx spans a too restricted excited orbital space, and $E_{BE}^{3SPT}(ALEx)$ underestimates E_{BE}^{CP} . In several model clusters, for the extensive basis sets such as apvtz and apvqz, $E_{BE}^{3SPT}(all)$ is a good approximation to E_{BE}^{CP} even for large clusters, which is close to the extrapolated energy E_{BE}^{CP} . The difference $(E_{BE}^{3SPT}(all) - E_{BE}^{3SPT}(ALEx))$ is a good measure of the approximation of $E_{BE}^{3SPT}(all)$ to the counterpoise SCF binding energy E_{BD}^{CP} for a given basis set. In this paper, all of the 3rd SPT calculations use all of the excited MOs, otherwise mentioned.

3.2 Counterpoise procedure for the correlated levels of theories

The CP procedure is uniquely defined for the dimer. On the other hand, for the polymers, in addition to the original procedure by Jansen and Ros[4] (Note that most of the papers, which refer to this pioneering work on the protonation energy of CO, misspell one of the authors name as Ross; the correct one is Ros) and by Boyes and Bernardi, [5] there are other versions; one is the functional counterpoise procedure by White and Davidson[6] and generalized by Valiron and Mayer. [32] Kamiya, Hirata and Valiev adopt a truncated version. [33] The other is the pair-wise additive function scheme by Wells and Wilson. [34] The difference in the correction energies among the procedures may not be so serious, compared with the size of the error itself, as examined by Kamiya et al [33] and by Salvador and Szczesniak. [35] The CP procedure and its variants are assumed to be equally applicable to any MO-based theories and DF theories. It is also assumed that the procedures can be used equally for the single determinant wave function theory as well as for the multi-determinant function MO theories. In other words, it is implicitly assumed that the inconsistency both in the orbital basis (OB) and in the configuration basis (CB) can be corrected by the CP procedures. It is known that the convergence of the CP corrected MP2 binding energy on the basis sets is much slower than that of the CP corrected SCF binding energy. At the level of aug-cc-pVQZ, the latter almost converges, but the former does not. The examples are shown in the following subsections. At least we have to be aware of the different convergence behavior of the CP corrected binding energy for OBI and for CBI. In the extrapolation to obtain the CBS (Complete Basis Set limit, which is a very misleading term. though), the distinct formula for the SCF energy and for the electron correlation energy should be used not only because of the different convergence behaviors based on the nature of the energies [9] but also because of the different origins of the BSSE.

Plaizs et al examine the basis set dependence of the geometry change for MP2 energy with and without CP correction for $(H_2O)_2$ and $(HF)_2$, and they find occasionally the different converged geometric parameters.[36]

Mayer and Valiron report that the binding energy evaluated by MP2 based on the chemical Hamiltonian approach (CHA-MP2) agree well with those of the CP corrected MP2.[37] It looks to suggest that the CP procedure for MP2 is proved to properly remove the BSSE. But, in terms of the many-electron configuration space, that of CHA-MP2 is same with that of the CP procedure. The CHA modifies only the AO integrals, and thus the BSSE resulting from the OBI can be removed. But it does not imply that the error caused by the CBI is removed. They also shows the examples that the larger basis sets increase the difference between the CP corrected and uncorrected binding energies.[37]

3.3 Rare gases

3.3.1 He_2

The interaction potential energy of He dimer is a basic problem in Van der Waals interaction. From the seminar work using quantum Monte Carlro simulations[38] to the latest accurate calculations,[39] there are numerous papers. Here, for consistency with the other rare gas dimers, we examine the basis set dependence of the potential energy curves with the counterpoise corrected CCSD(T) and MP2, and with our 3rd SPT + 2nd order DPT(Dispersion + Pair correlation), $E_{BE}^{3SPT+Pair+Disp}(all) \equiv E_{BE}^{3SPT}(all) + \Delta E_{BE}^{Pair+Disp}$. Figure 1a shows the curves of the CP corrected and uncorrected CCSD(T) with aug-cc-pvXz (X=D, T, Q). Hereafter aug-cc-pvXz is abbreviated to apvXz. Figure 1b shows those for MP2. The two-point extrapolation scheme

$$E_X = E_{extrp} + BX^{-3} (15)$$

of Halkier et al [40] is used for the total energy. In both figures, the curves of apvdz are extremely underestimated for the CP corrected energy and overestimated for the uncorrected energy. The

equilibrium bond length with the CP corrected CCSD(T) and MP2 is too long. Also in both figures, the uncorrected curves converge much faster to the extrapolated curve than the CP corrected one. The two extrapolated curves for He dimer are close to each other. The equilibrium bond length and the binding energy in the accurate calculation is 2.97Å and -11.0 K.[39] The extrapolated curve of CP corrected and uncorrected CCSD(T) has the potential minimum close to the accurate one, but the equilibrium bond length of MP2 is substantially longer than the accurate one. Figure 1c shows the curves of the present $E_{BE}^{3SPT+Pair+Disp}(all)$ with the apvtz, apvqz and apv5z basis sets. Although the binding energies are substantially underestimated, the equilibrium bond length of these curves are around 3.0Å. By following Hobza's recommendation,[9] the apv5z curve is improved by adding the correction term estimated by CCSD(T) with apvtz.

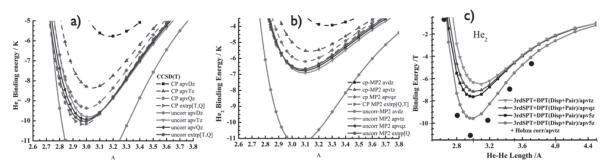


Figure 1. The basis set dependence of the potential energy curve of He₂ with and without CP correction. The energy unit is K. a) CCSD(T), b) MP2, c) 3rd SPT(all) + DPT(Disp+Pair). The reference curve is from [38]

3.3.2 Ne_2

Figures 2a and 2b show the CP corrected and uncorrected potential energy curves of CCSD(T) and MP2. In Figure 2a, the curve deduced from the experiment is included for comparison.[41] The extrapolation is carried out separately for the correlation energy with eq.(15) and the SCF total energy with the three-point form[42]

$$E_X^{SC_SCF} = E_{extrp}^{SC_SCF} + A \exp(-\alpha X)$$
 (16)

in the figures. Hereafter, [QTP] stands for the three-point extrapolation using the energy obtained with apvqz, apvtz and apvdz, and [QT] for the two-point extrapolation using the energy with apvqz and apvtz. The characteristics similar to the curves of He₂ are found for the CP corrected and uncorrected curves of apvdz both in CCSD(T) and MP2. The CP corrected and uncorrected curves converge to the substantially different curves both with CCSD(T) and MP2. The experimentally deduced curve is bracketed by the CP corrected and uncorrected CCSD(T) curves; the difference of the three curves at the bottom is about 0.04kJ/mol. The extrapolated uncorrected MP2 curve shows an awkward shape, which results from the apvdz curve. Figure 2c shows the curves of the 3rd SPT + 2nd DPT(Disp+Pair), $E_{BE}^{3SPT+Pair+Disp}(all)$, and 3rd SPT + 2nd DPT(Disp only), $E_{BE}^{3SPT+Disp}(all)$, with apvqz, and the curves of the corresponding extrapolation. They are close to each other and to the CP corrected MP2 in Figure 2b. In the figure the experimentally deduced curve and the CCSD(T) curve extrapolated from cc-pVXZ by Ruedenberg et al are included for comparison.[41] The 3rd SPT + 2nd DPT curves with and without the pair correlation are underestimated by about 0.1kJ/mol, but their equilibrium bond distance and the shape of the curves agree reasonably well with the experimentally derived one. Hobza's correction improves the agreement.

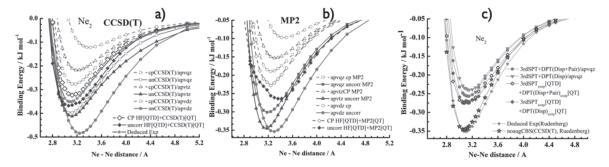


Figure 2. The basis set dependence of the potential energy curve of Ne₂ with and without CP correction. The energy unit is kJ mol⁻¹. a) CCSD(T), b) MP2, c) 3rd SPT(all) + DPT(Disp+Pair) and 3rd SPT(all) + DPT(Disp). The reference curves are from [41].

3.3.3 Ar_2

Figures 3a and 3b are the CP corrected and uncorrected potential energy curves of CCSD(T) and MP2. In both figures, the experimentally deduced curve and the accurate curve reported by Koch are included.[43] There are also numerous works on Ar₂.[44][45] The characteristics of the curves in Figure 3a and 3b are similar to those of Ne₂, but there are some abrupt points of the curves, which might be caused by the improper choice of the parameters for convergence. Because of the unsmooth curves, the extrapolation is not attempted. The uncorrected CCSD(T) curves with apvtz and apvqz are close to each other, and they differ from the experimental curve by about 5cm^{-1} at the bottom of the curves. The uncorrected MP2 curves with apvtz and apvqz are also very close to each other, but the curves overshoot the accurate curve by about 15cm^{-1} . It is clearly seen that the CP corrected CCSD(T) and MP2 curves converge much slowly than the uncorrected ones. Figure 3c shows the curves of the $E_{BE}^{3SPT+Disp}(all)$ with apvdz, apvtz and apvqz, and the curves of the corresponding extrapolation together with the reference curves. The extrapolated curve of $E_{BE}^{3SPT}(all)[\text{QTD}]+\Delta E^{Disp}[\text{QT}]$ is, probably fortuitously, very close to the reference curves, and slightly overshoots them, which might be related to the overshoot seen in Figure3b, because ΔE^{Disp} is the MP2 level of theory.

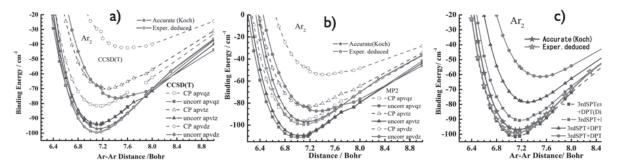


Figure 3. The basis set dependence of the potential energy curve of Ar_2 with and without CP correction. The energy unit is cm^{-1} . a) CCSD(T), b) MP2, c) 3rd SPT(all) + DPT(Disp)

For three of the rare gas dimers, we can find a few common features in CCSD(T) and MP2 calculations, and in the present LP MO 3rd SPT+2nd DPT calculations. The uncorrected curves of apvtz and apvqz are close to each other, and those of CCSD(T) are close to the accurate one. The curves of apvdz both with and without the CP correction differ from the others, which sometimes make it impossible to use it for the extrapolation. The LP MO 3rd SPT + 2nd DPT calculations only with the dispersion terms behaves well with the basis sets, and the extrapolated curves are a reasonably good approximation to the accurate curves of the high quality levels of theory, in particular, if the required computational costs are taken into account.

dimer	$CCSD(T)^{a)}$	$MP2^{a)}$	$MP2_{CP}^{a)}$	$MP2_{CP}^{a)}$	$MP2_{uncorr}$	$E_{BE}^{3SPT+Disp}$	$E_{BE-extrp}^{3SPT+Disp}$
basis set	CBS-CP	CBS-CP	apv5z	apvqz	apvqz	apvXz	[DTQ,TQ]
$(NH_3)_2$	-13.26	-13.39	-12.97	-12.64	-13.38	-13.81(Q)	-14.24
$(\mathrm{H_2O})_2$	-21.00	-21.05	-20.46	-19.87	-21.71	-24.34(Q)	-25.13
$(CH_4)_2$	-2.22	-2.13	-1.92	-1.76	-2.40	-3.30(Q)	_
$(C_2H_4)_2$	-6.32	-6.78	-6.57	-5.98	-7.13	-6.76(Q)	_
$(C_6H_6)(CH_4)$	-6.28	-7.07	-6.78	-6.57	-7.40	-7.65(D)	_

Table 1. Comparison of the binding energy (kJ mol⁻¹) of some of the S22 set [9]

a) Reference [9]

3.4 Some of the S22 set

Some of the dimers in the S22 set of Hobza et al [9] are examined and summarized in Table 1, where the last three columns are the results of the present study. In parentheses, X of the basis set, aug-cc-pvXz, is given. The $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ in the entry of Table 1 stands for the energy of LP MO 3rd SPT+2nd DPT with the dispersion terms. For comparison, the uncorrected MP2 energy is given. The errors of $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ and its extrapolated energy $E_{BE-extrp}^{3SPT+Disp}$ from the CCSD(T)_{CBS-CP} are less than 1kcal mol⁻¹ (=4.184 kJ mol⁻¹). The present $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ tends to overestimate the hydrogen bonds in (H₂O)₂ and (NH₃)₂; the similar trend is seen in the following subsections. The uncorrected MP2 energy with apvqz is also close to the CP corrected CCSD(T)_{CBS-CP} and MP2_{CBS-CP}.

Figure 4 shows the basis set dependence of the binding energy of ammonia dimer (NH₃)₂ in S22. In the 3rd SPT calculations, the calculations used only the absolutely local excited MO (ALEx) are included in the figure. For cc-pVDZ (pvdz) and cc-pVTZ (pvtz), the binding energy obtained with $E_{BE}^{3SPT+Disp}(ALEx)$ almost coincides with the CP corrected MP2. For larger basis sets, the difference of the $E_{BE}^{3SPT+Disp}(all)$ and $E_{BE}^{3SPT+Disp}(ALEx)$ becomes too small to be seen in the figure. In Figure, the other type of basis sets, Sapporo(spk)-Xz and Sapporo(spk)-aXz, prepared by Sappro group[46] are tested, and no significance difference in the binding energy from the aug-cc-pvXz series is found for this example. The remarkably small basis set dependence of $E_{BE}^{3SPT+Disp}(all)$ is seen in the figure; they are between -15.7 and -12.3 kJ mol⁻¹, within less than 1kcal mol⁻¹ from pvdz to apvqz. This is contrast with the large basis set dependence of the CP corrected and uncorrected MP2.

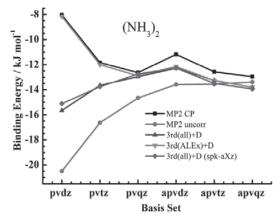


Figure 4. The basis set depended of the binding energy of (NH₃)₂ for CP corrected and uncorrected MP2. The 3rd SPT(ALEx)+DPT(Disp) is shown together with the 3rd SPT(all)+DPT(Disp). The Sappolo (spk-aXz) basis sets is also examined.

3.5 Water and hydrogen fluoride dimers

The potential energy curves of water dimer (H₂O)₂ and of hydrogen fluoride dimer (HF)₂ are examined with CCSD(T) and MP2 as examined for rare gas dimers. The geometric parameters other than the O-O or F-F distance are optimized with the uncorrected MP2/apvdz.[18] The computations to draw the curves with CCSD(T)/apvqz are given up after losing the extensive computer time, because of the ill conversion. Contrarily to the rare gas dimers, the uncorrected CCSD(T) and MP2 curves with apvdz are close to those with apvtz as are seen in Figure 5a and 6a. In the CP corrected CCSD(T) and MP2, on the other hand, the difference of the apvdz and apvtz is substantial. For MP2, the extrapolated curves are inserted in Figure 5b and 6b. The extrapolated curve of the CP corrected MP2 is slightly unstable than the extrapolated MP2 curve by about 1kJ mol⁻¹ at the bottom. In these figures some of the curves obtained with cc-pvXz (pvxz) are also shown. The uncorrected pvqz curve is close to the curve of apvtz in CCSD(T) and to the curve of apvqz in MP2.

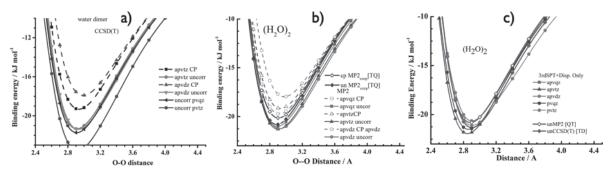


Figure 5. The basis set dependence of the potential energy curve of $(H_2O)_2$. a) CCSD(T), b) MP2, c) 3rd SPT + 2nd DPT(Disp).

Figure 5c and 6c the curves of $E_{BE}^{3SPT+Disp}(all)$ are shown. The extrapolated uncorrected MP2 and CCSD(T) are shown as references. The shape of the curves near the bottom are slightly different from each other, but the binding energy are all within 1kcal mol⁻¹ of the reference. One of the important findings in Figure 5c and 6c is that $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ curve with apvqz both for (H₂O)₂ and for (HF)₂ overshoots the reference curve, and the equilibrium bond distance is shorter than that of the reference. The similar trends are also found $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ curve with apvtz, though it is less than with apvqz. The hydrogen bonds in these dimer are strong, and the CT contribution to the 3rd order SPT is substantial. The separate evaluation of the dispersion energy assumes that the occupied orbitals are not deformed by molecular interaction. This assumption might be broken when the CT contribution to the wave function becomes large. Careful theoretical and numerical studies are further required, in particular, to make it clear why the error becomes large for the extended basis sets.

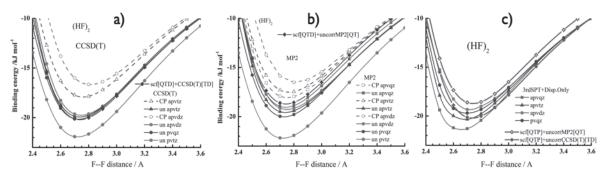


Figure 6. The basis set dependence of the potential energy curve of $(HF)_2$. a) CCSD(T), b) MP2, c) 3rd SPT + 2nd DPT(Disp).

3.6 Hydrogen fluoride clusters

The hydrogen fluoride clusters $(HF)_n$ form a linear chain and a cyclic ring,[33] and the hydrogen bonds in these clusters are very strong; the bonding energy per bond of the cyclic isomer is larger than the averaged bond energy of the same size of linear isomer.[22] Figure 7a and 7b show the basis set dependence of the hydrogen bonding energy per bond for linear $(HF)_2$ and $(HF)_3$, and for cyclic $(HF)_4$ and $(HF)_5$. The geometric parameters are from Kamiya et al.[33] Without the augment functions $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ are close to the CP corrected MP2. The plots for both the CP corrected and uncorrected MP2 display the irregular points at apvdz (aug-cc-pvdz). On the other hand, the plots of $E_{BE}^{3SPT+Disp}$ are less basis set dependent for all clusters examined, including clusters other than in Figure 7. The figures, together with Figure 5c and 5c, suggest the possible practical use of the 3rd SPT + DPT(Dispersion only), $E_{BE}^{3SPT+Disp}$, with modest sizes of basis sets in the study of a series of large molecular clusters.

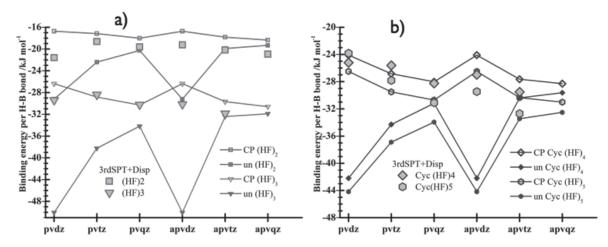


Figure 7. Basis set dependence of the hydrogen bond energy per bond in $(HF)_n$ for the CP corrected and uncorrected MP2, and the 3rd SPT+DPT(Disp). a) Linear $(HF)_2$ and $(HF)_3$. b) cyclic $(HF)_4$ and $(HF)_5$.

3.7 Ion - π interaction

The atomic ions strongly interact with the surrounding neutral atoms and molecules in solids and in solution. Because of the coulombic nature, the ions influence the long-range interaction. In some of the ionic clusters and in the biological polymers, the specific local interaction of the atomic ions also play a key role in determining the structures and reactions. One of examples is the interaction with the conjugated π electrons of the aromatic molecules. Recently, Frontera and his coworkers [47] report the computational study for benzene - M^+ (M=Li, Na, K) and for s-triazine - X^- (X=F, Cl, Br) with the MP2 level of theory. One of their finding is the erroneous behavior of basis set dependence of MP2(full) energy with aug-cc-pvXz (apvxz), which makes the extrapolation (CBS) energy improper. They demonstrate that if the core electrons are frozen in the MP2 calculations, the erroneous behavior disappears. Further they examined the basis sets, aug-cc-pCXz (apCXz), which contains the basis sets to correlate the core electrons, in the full MP2 calculations, and then, as expected, the smooth basis set dependence with and without counterpoise correction is found. Using their geometry optimized with the uncorrected MP2/apvdz, the LP MO 3rd SPT+2nd DPT(Disp) is applied to the ion - π interaction. Though in our calculations the intermolecular correlations are evaluated in the "fullelectron" option, no erroneous behaviors are found in the basis set dependence of $E_{BE}^{3SPT+Disp}$. The energy at the 8th row in Table 2 is close to the energy of CBS(full) (apCXz[D-T]) which is evaluated at a slight different geometry. In the table, the calculated dispersion energy and the CT energy are also given. The CT energy is defined by the difference of $E_{BE}^{3SPT} - E_{BE}^{LPMO}$ in the previous work.[22]

molecule	Benzene	Benzene	Triazine	Triazine	Triazine
ion	Li ⁺	Na ⁺	F-	+ Cl ⁻	+ Br ⁻
Exper	$-160.25^{e)}$	$-92.47^{f)}$			
CBS(full) ap C Xz [D-T] $^{a,b)}$	-161.50	-104.35	-50.00	-36.23	
CBS(full) apvXz [D-T] $^{a,c)}$	-178.41	-148.78	-55.77	-42.34	-48.49
CBS(Frozen) apvXz [D-T] a,c	-155.52	-93.22	-50.79	-36.07	-37.74
$E_{BE}^{3SPT+Disp}(all) \text{ apvXz } ^{d,c)}$	-161.75	-103.65	-55.09	-30.97	-26.36
ΔE_{Disp}^{2LP} DPT apvXz d,c	-1.41	-1.60	-22.31	-23.95	-24.59
ΔE_{CT}^{3LP} - SPT apyXz d,c	-8.31	-0.63	-3.70	-2.32	-2.37

Table 2. Comparison of the binding energy (kJ mol⁻¹) of benzene - M⁺ (M=Li, Na) and triazine - X⁻ (X=F, Cl, Br)

 ΔE_{CT}^{-3-1} apvXz $^{d,e)}$ | -8.31 | -0.63 | -3.70 | -2.32 | -2.37 | a)[47], b)Geometry optimized with MP2/aug-cc-pCdz [47],c)Geometry optimized with MP2/aug-cc-pVdz [47], d)Present results. X=D for benzene-M⁺ and X=T for triazine-X⁻, e)[48], f)[49]

In benzene - M⁺, the dispersion energy is very small, and the CT from benzene to Li⁺ has a small contribution to the bonding, but it is a minor part of the total binding energy. In benzene - M⁺ the interaction is mostly the electronic polarization of the benzene molecule. On the other hand, in triazine - X⁻, the dispersion energy is very large. Without the dispersion energy, the proper binding of a halogen anion with aromatic molecules cannot be described. This has an important implication for the computational study of biomolecular systems containing halogen anions.

Further Discussion

In the above test calculation, the severe restriction on the configuration space in the 2nd order double excitations is imposed; only the dispersion type excitations, except for He₂, are included in the wave function. The intramolecular electronic correlation in these calculations is changed through molecular interaction. The occupied MOs are deformed through the polarization interaction, and the charge-transfer (or electron delocalization over the constituent molecules) changes the number of "effective" electrons in the constituent molecules). For more accurate computations, at least the change of the pair correlation through molecular interaction has to be evaluated. It is not a simple task to keep the consistency of the configuration space in the supermolecule type theory. Because the many-electron configurations are constructed from the molecular orbitals, the consistency of the configuration space of the cluster and its components is related to the consistency of the orbital space. In other words, CBI is coupled with OBI. Keeping in mind this difficulty, we have to look for an appropriate theoretical tool. The present rather simple procedure can be the first step.

Acknowledgment

The work is partially supported by the Grants-in-Aid for Science Research (No.20550018) of JSPS. A part of computations was carried out at the RCCS, Okazaki Research Facilities, National Institutes of Natural Sciences (NINS). A technical help for a workstation by Mr. S. Shirai of Toyota Central R&D Laboratories, Inc. is acknowledged. We thank Prof. A. Frontera for sending us the geometric parameters.

References

[1] Hobza, P.; Müler-Dethlefs, K., "Non-covalent Interactions", RSC Publishing (2010)

- [2] Liu,B.; McLean,A.D., J. Chem. Phys. 91 (1989) 2348
- [3] Nooijen, M.; Shamasundar, K.R.; Mukherjee, D., Mol. Phys. 103 (2005) 2278
- [4] Jansen, H.B; Ros, P., Chem. Phys. Letters 3 (1969) 140
- [5] Boys, S.F.; Bernardi, F., Mol. Phys. 19 (1970) 553
- [6] White, J.C.; Davidson, E.R., J. Chem. Phys. 93 (1990) 8029
- [7] Valiron, P.; Mayer, I., Chem. Phys. Letters 275 (1997) 46
- [8] Varandas, A.J.C., *J. Phys. Chem.* A 114 (2010) xxxx
- [9] Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J.; Hobza, P., Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 1985
- [10] Pitoňák, M.; Janowski, T.; Neogrády, P.; Pulay, P.; Hobza, P., J. Chem. Theor, Comp. 5 (2009) 1761
- [11] Jeziorsky, B.; Szalewicz, K., Encyclopedia Comput. Chem. 2 (1998) 1376
- [12] Pulay, P., Chem. Phys. Letters 100 (1983) 151
- [13] Mata,R.A.; Werner,H.-J., J. Chem. Phys. 125 (2006) 184110
- [14] Nagata, T.; Takahashi, O.; Saito, K.; Iwata, S., J. Chem. Phys. 115 (2001) 3553
- [15] Nagata, T.; Iwata, S., J. Chem. Phys. 120 (2004) 3555
- [16] Iwata, S., J. Theor. Comp. Chem. 5 (2006) 819
- [17] Iwata, S.; Nagata, T., Theor. Chem. Acc. 116 (2006) 137
- [18] Iwata, S., Chem. Phys. Letters, 431 (2006) 204
- [19] Gianinetti, E.; Raimondi, M.; Tornaghi, E., Int. J. Quantum Chem. 60 (1996) 157
- [20] Gianinetti, E.; Vandoni, I.; Famulari, A.; Raimondi, M., Adv. Quantum Chem. 31 (1999) 251
- [21] Iwata, S., J. Phys. Chem. B, 112 (2008) 16104
- [22] Iwata, S., J. Phys. Chem. A 114 (2010) 8697
- [23] Stone, A.J., Science 321 (2008) 787
- [24] Podeszwa, R.; Szalewicz, K., Chem. Phys. Letters 412 (2005) 488
- [25] Kamiya, M.; Tsuneda, T.; Hirao, K., J. Chem. Phys. 117 (2002) 6010
- [26] Sherrill, C.D., J. Chem. Phys. 132 (2010) 110902
- [27] Khaliullin, R.Z.; Head-Gordon, M.; Bell, A.T. J. Chem. Phys. 124 (2006) 204105
- [28] Khaliullin,R.Z.;Cobar,E.A.; Lochan,R.C.; Bell,A.T.; Head-Gordon,M., *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 8753
- [29] Grimme, S., J. Chem. Phys. 118 (2003) 9095
- [30] Schmidt, M.W.; Baldridge, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A.; Su, S.J.; Windus, T.L.; Dupuis, M; Montgomery, J.A., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347

- [31] M. J. Frisch et al. GAUSSIAN 03, Gaussiab Inc., Wallingford, CT (2004)
- [32] Valiron, P.; Mayer, I., Chem. Phys. Letters 275 (1997) 46
- [33] Kamiya, M.; Hirata, S.; Valiev, M., J. Chem. Phys. 128 (2008) 074103
- [34] Wells, B.H.; Wilson, S., Chem. Phys. Letters, 101 (1983) 429
- [35] Salvador, P.; Szczęśniak, M.M., J. Chem. Phys. 118 (2003) 537
- [36] Paizs, B.; Salvador, P.; Császár, A.G.; Duran, M.; Suhai, S., J. Comp. Chem. 22 (2001) 196
- [37] Mayer, I.; Valiron, P., J. Chem. Phys. 109 (1998) 3360
- [38] Anderson, J.B.; Traynor, C.A.; Boghsian, B.M., J. Chem. Phys. 99 (1993) 345
- [39] Cencek, W.; Szalewicz, K., Int. J. Quantum Chem. 108 (2008) 2191
- [40] Halkier, A.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K., Chem. Phys. Letters 286 (1998) 243
- [41] Bytautas, L.; Ruedenberg, K., J. Chem. Phys. 128 (2008) 214308
- [42] Halkier, A.; Klopper, W.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Taylor, P.R., J. Chem. Phys. 111 (1999) 9157
- [43] Fernández, B.; Koch, H., J. Chem. Phys. 109 (1998) 10255
- [44] Patkowski, K.; Murdachaew, G.; CHENG-MING Fou, C.-M.; Szalewicz, K., Mol. Phys. 103 (2005) 2031
- [45] Patkowski, K.; Szalewicz, K., J. Chem. Phys. 133 (2010) 094304
- [46] Noro, T.; Sekiya, M.; Osanai, Y.; Miyoshi, E.; Koga, T.; Tatewaki, H., "Segmented Gaussian Basis Set", http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do
- [47] Estarellas, C.; Lucas, X.; Frontera, A.; Quiňonero, D.; Deyà, P.M., Chem. Phys. Letters 489 (2010) 254
- [48] Taft,R.W. et al, Pure Appl. Chem. 62 (1990) 17
- [49] Amicangelo, J.C.; Armentout, P.B., J. Phys. Chem. A 104 (2000) 11420

原 著

手根管開放術および手根管内ステロイド注射後における 上肢機能評価の経時的変化について*

岩月 克之, 栗本 秀, 山本美知郎, 建部 将広, 篠原 孝明, 平田 仁

要約 手根管症候群に手術もしくは手根管内ステロイド注射の治療を行った患者に対し、患者立脚型上肢機能評価票(DASH, Hand20)、疼痛痛スケールを用い、治療後1,3,6か月に評価を行った。注射を行った患者においては、注射後、1,3か月では有意に疼痛が改善していたが、効果は長期的には続かないことが示された。またDASH, Hand20ともに注射後1か月で改善傾向ではあったが、有意な改善ではなかった。一方、手術後においては、一時的にDASH, Hand20のスコアが落ちることはあるが、時間とともに症状は改善しており、疼痛においては速やかに改善することが示された。

Key Words: Hand20, DASH-JSSH, 手根管症候群, 手根管開放術, ステロイド注射

Peripheral Nerve 2011; 22(1): 00-00

はじめに

手根管症候群は、正中神経支配領域の知覚障害および運動障害を病態とする、上肢で最も頻度の多い絞扼性神経障害であり、手根管症候群の有病率は3~5%ほどであり、罹患率は10万人当たり、女性は491人、男性は258人と報告されている^{1),2)}。

米国では手根管開放術が年間20万件を超えるとされ、すべての手術手技の中で2番目に多い。米国の労働関連障害の約半分を占め、コンピューター従事者の4人に1人は手根管症候群であるともいわれている。約半数は1か月以上の休職をし、36%は長期にわたる治療が必要であり、外来受診回数は1年で総計380万回をこえる。米国では労災の対象疾患となっており、給付対象の問題と合わせ手根管症候群は大きな社会問題となってきている³⁾。

日本においては労災の対象にはなっていない ものの、米国同様に患者数は増加しており手 根管症候群に対する注目は高まりつつある。

特発性手根管症候群の病理所見の多くは炎症性細胞浸潤がなく変性が主体である。手根管症候群患者が更年期や周産期の女性に多いことはよく知られており、危険因子としては、人工透析、糖尿病、橈骨遠位端骨折、内分泌疾患なども指摘されている⁴⁾。しかし、それ以外に20~25%の手根管症候群患者でばね指やドケルバン腱鞘炎など狭窄性腱鞘炎の合併例が多くみられ、手の周囲組織の炎症、特に屈筋腱周囲の滑膜炎の存在や、浮腫などの関与が指摘されている⁵⁾。

手根管症候群に対する治療には、大きく保 存療法と手術療法に分けられ、ともに確立さ れた治療法であるが、機能評価票を使用し経

Katsuyuki IWATSUKI, M.D., Shigeru KURIMOTO, M.D., Michiro YAMAMOTO, M.D., Masahiro TATEBE, M.D., Takaaki SHINOHARA, M.D. and Hitosi HIRATA, M.D.: 名古屋大学手の外科学 [〒466-8550 名古屋市昭和区鶴舞町65]; Department of Hand Surgery, Nagoya University Graduate School of Medicine, Nagoya (受付日 2011.00.00)

^{*} Evaluation of DASH and Hand20 Score before and after the Operation or Steroid Injection of Carpal Tunnel Syndrome

時的に治療効果を調査した報告は少ない⁶⁾。 手根管症候群の治療成績、治療効果を検証することにより、手根管症候群の治療法を再検 証し適切な治療の提供を行うことが求められている。今回我々は手根管症候群患者への手術もしくはステロイド注射前後で、上肢 ADL と痛みの改善につき、患者立脚型上肢機能評価票を使用し調査した。

対象および方法

2008年1月より2009年12月までに名古屋大学医学部附属病院の手の外科を受診し、手根管症候群の診断を受け、治療を行った患者を対象とした。手根管内ステロイド注射はtriamcinolone単独を10mg使用し、初回注射の患者を対象とした。経時的な変化を、治療前、治療後1か月、3か月、6か月にDASH、Hand20^{7),8)}および疼痛スケールの値を用いて評価を行った。疼痛は耐え難い強い痛みを10点、全く痛みがない状態を0点とした。統計解析はSPSSversion17を用い、p値が0.05未満を有意差ありとした。

結 果

男性 8 例、女性55 例、年齢は平均65.4歳(31~85)であった。手術は50 例であり、腋窩伝達麻酔下に行われ、鏡視下手根管開放術:endoscopic carpal tunnel release(ECTR)は45 例、従来法による手根管開放術:open carpal tunnel release(OCTR)は5 例であった。また、手根管内へのステロイド注射を行った患者は13 例であった。すべての患者において、手術や注射の治療に伴う神経損傷や感染症等、合併症は認めなかった。治療前、手術もしくは注射後1 か月、3 か月、6 か月の時点で評価を行った。

手術をおこなった患者において DASH score は、手術前の平均は37.8±22.7であったのに対し、1 か月40.9±23.9、3 か月30.5±21.8、6 か月25.4±19.4へと改善した(図1a)。同様に

Hand20 score においても、術前平均は46.9±24.5であり、1か月51.4±25.3、3か月34.7±27.4、6か月28.1±21.8へと改善した(図1b)。 疼痛スコアーは、術前の平均5.47±2.73から1か月4.44±2.68、3か月3.42±2.48、6か月3.08±2.76へと改善した。(図1c)。

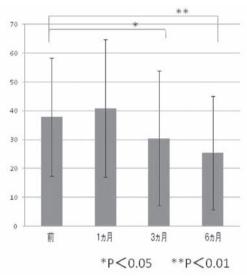


図1a:手術後のDASHの変化 1か月でやや悪化する ものの、3か月以降は改善してくる。

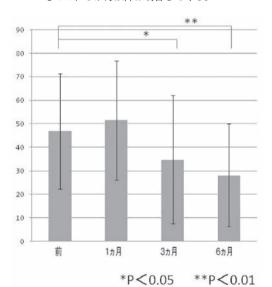


図1b: 手術後のHand20の変化 1 か月でやや悪化する ものの、3 か月以降は改善してくる。

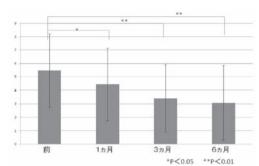


図1c:手術後の疼痛の変化 時間の経過とともに痛み の改善がみられる。

一方、手根管内ステロイド注射を行った患者においては、注射前のDASH score は平均37.1±30.2であり、1か月28.1±26.2、3ヵ月36.4±31.8、6か月32.5±29.4となり、注射後1か月で一番改善していた(図2a)。Hand20 score においても注射前の平均は37.7±33.3、1か月30.7±26.2、3か月33.5±33.3、6か月31.8±31.3と同様の傾向を示した(図2b)。疼痛スコアーは注射前の平均は4.62±3.07で、1か月2.55±2.07、3か月3.30±2.67、6か月4.22±3.15となり有意差を持って1,3か月で改善したものの、6か月の時点では注射前の値まで再び上昇した。(図2c)。

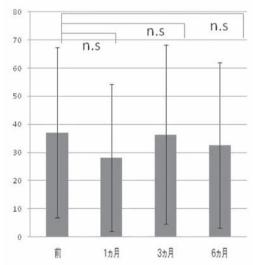


図2a:注射後のDASHの変化 1か月でやや改善するが、3,6か月での改善はみられない。

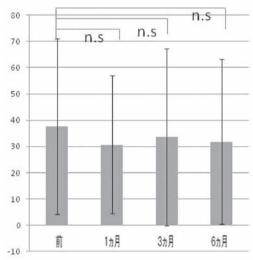


図2b:注射後のHand20の変化 1 か月でやや改善する が3,6 か月での改善はみられない。

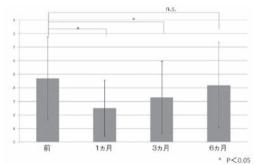


図2c:注射後の疼痛の変化 注射後1,3か月では有意 に改善するが、6か月では再燃する。

考 察

手根管症候群患者の治療成績を検討するにあたり、従来は握力、ピンチ力の測定や、感覚検査(Semmes-Weinstein monofilament test)などが行われていた。また電気生理学的評価として、神経伝導速度の改善を調べる検査が行われていた。しかし、これらの他覚的神経機能検査と患者の臨床症状との重症度は一致しないことが知られており⁶⁾、このため近年ではこれらに加え、自記入式機能評価票が患者に対する障害の程度や治療による効果を判定するために、必要不可欠なものとなってきている⁹⁾。自記入式機能評価票の上肢機

能評価としてはDASH, Hand20が使用されており、DASHはADL項目および自覚症状の30項目につき各5段階評価をおこない、Hand20は上肢ADL項目を中心に20項目を各10点満点で評価する。いずれも自己評価点数をもとに、軽症ほど点数は低く最も重症は100点に換算する。我々は、DASH, Hand20を、手の外科外来を受診したすべての患者に受診前に記入していただくようにしている。これらを分析することにより、各疾患に対する治療の効果を経時的にとらえることが可能となっている。

手根管症候群の治療は、まず保存療法を行い、効果が不十分である場合には手術が選択される。手根管症候群の経過には、自然軽快例が存在し、保存療法は有効で、第一選択として行われるべきである。保存療法には、投薬、装具療法、手根管内へのステロイド注射があげられる。

手根管症候群に対するスプリント治療について過去の報告では、Mannenteら¹⁰⁾が装具を使用しない群を比較し、装具を使用しない群を比較し、装具を使用した群のほうがよいと述べている。また長岡らの報告¹¹⁾では装具を使用した112例128手でしびれの完全消失は23.4%とされ、完全にしびれを消失させなくても、手術までいいる。装具療法と手根管内ステロイとる患者を述べいる。装具療法と手根管内ステロイとが、実際はないとされているが、実際はだちらんど選択するということではなく、状況にをおこない、併用を行っていることもある。

手根管内ステロイド注射はPhalen¹²⁾により報告され、以後数多くの報告がなされており、保存療法として確立した治療法となってきた。薬剤としてもhydrocortisone, dexamethazone, betamethasone, methylprednisolone などが使用されているが、日本ではtriamcinoloneの報告が多い¹³⁾⁻¹⁷⁾。手根管内へのステロイド注射

の有効性は認められている。しかし、短期的 な改善であり、中、長期的には症状の再燃が 見られ、数回の追加の注射を行ったという報 告が散見される。Dammersら¹⁸⁾はmethylprednisolone、lidocaineを使用し1年以上有効 であったと報告した。Girlandaら¹⁹⁾は15mgの methylprednisoloneを使用し、8%では無効で あったのに対し、それ以外では有効であった が、症状の再燃は2ヵ月で26%、6か月で 48%、12か月で62%、18か月で90%であると 報告している。Cochrane Database²⁰⁾において も、手根管内ステロイド注射は1か月の時点 では、プラセボに比べ有効であるが、8週の 時点ではスプリント治療に比べ勝るとは言え ないと結論付けている。今回の調査の結果で も短期的な疼痛の改善には非常に有効である ことは示されたが、注射後6か月で疼痛は注 射前のレベルに戻っており、長期的には有効 でないことが示された。

整形外科領域におけるステロイドによる局所注射は、疼痛を改善させ、患者の満足度も高い治療と思われてきたが、近年、上腕骨外側上顆炎など、ステロイドの局所注射がスタンダードとされていた疾患で、見直しが行われてきており、海外ではヒアルロン酸やボツリヌス毒素などステロイドにかわる新たな注射薬剤の研究も行われている²¹⁾⁻²³⁾。

手根管症候群における手根管内ステロイド注射は、手根管内の滑膜増生や滑膜炎、神経周囲の血管透過性の変化、浮腫などの状態を改善するのに役立っていると考えられている。ステロイドの持つ、抗炎症作用、抗浮腫作用の両作用により、神経症状の自覚的改善をもたらす。長期的な作用は不明にしろ、ステロイドの注射には速効性があり痛み、しびれを強く訴える方には有用な方法である。しかし、数か月後にまた同様の症状が起きることを説明し、理解を得たうえで治療を行っていくことが望ましい。また、注射にともない、正中神経損傷や、ステロイドの神経自体への影響、

全身への影響が合併症として考えられ、特に糖尿病を有している手根管症候群の患者には使用を控えたほうがよい。漫然と手根管内ステロイド注射を行うことは避け、症状が再燃してくる場合は手術療法をすすめることが必要である。

手根管症候群に対する手術では、確実に横 手根靭帯の切離が行われ神経の除圧ができれ ば良好な結果が期待できる。手術を行った患 者において、DASH, Hand20のスコアは術後 約1か月にやや上昇するものの、その後、経 過は良好で時間とともに改善してくる傾向に あった。疼痛のスコアは速やかに改善してい るため、手根管症候群に伴う痛みは消失する が手術に伴う傷の痛みもしくは pillar pain や違 和感など神経の圧迫に伴う痛み以外の要素が 働いている可能性がある。術後指導としても 1週間程度は屈筋腱のbowstring予防のため 手関節の掌屈は控えるようにし、3週間ほど は手への負荷は禁止しているため、1か月の 時点で手の使用を控え気味にしている方が多 い。実際、術後1か月の診察時に、手の違和 感などの愁訴を訴える患者は外来でよく遭遇 し、数か月経つと改善してくることを経験し ており、機能評価票による数値で捉えた形と なった。術後3か月以降では有意に改善し、 機能評価、疼痛ともに良好な治療結果となっ ている。

結 論

注射を行った患者においては、注射後、1,3か月では有意に疼痛が改善していたが6か月では元の値まで上昇し、効果は長期的には続かないことが示された。またDASH, Hand20ともに注射後1か月で改善傾向ではあったが、有意な改善ではなかった。

一方、手術後においては、一時的に機能評価 のスコアが落ちることはあるが、時間を経れ ば症状は改善してくる。疼痛は速やかに改善 し、手術は手根管症候群の治療に非常に有効 である。

注射による治療は、一時的な疼痛の改善の効果は認めるものの、数か月後にはまた症状が再燃してくることを念頭に行うべきであり、保存療法を漫然と続けるのではなく手術のタイミングを考え治療を行う必要がある。

文 献

- 1) Keith MW, Masear V, Chung K, *et al*: Diagnosis of carpal tunnel syndrome. *J Am Acad Orthop Surg* 2009; 17: 389-396.
- 2) 今枝俊彦. 手根管症候群の疫学. MB Orthop 2007; 20: 1-7.
- 3) 野寺裕之, 梶龍兒, 木村淳, ほか. 手根管症候 群の臨床—米国でのbread and butter. *BRAIN* and NERVE 2007; 59: 1253-1255.
- 4) Uchiyama S, Itsubo T, Nakamura K, *et al.* Current concepts of carpal tunnel pathophysiology, treatment, and evaluation. *J Orthop Sci* 2010; 15: 1-13.
- 5) 平田仁. 手根管症候群における痛みのメカニズム. ペインクリニック 2010: 31: 85-88.
- 6) 石垣大介,清重佳郎. 日手会版手根管症候群質 問票を用いて評価した特発性手根管症候群の術 後経過一症状の推移および神経機能との関係— 日手会誌 2009; 25: 382-386.
- Suzuki M, Kurimoto S, Shinohara T, et al. Development and validation of an illustrated questionnaire to evaluate disabilities of the upper limb. J Bone Joint Surg Br 2010; 92-B: 963-969.
- 8) 栗本秀, 今枝敏彦, 稲垣弘進, ほか. Hand20 の信頼性および妥当性の検討. *日手会誌* 2007; 24: 1-4.
- 内山茂晴.手根管症候群の診断―電気生理学的 検査の手技と問題点―. MB Orthop 2007; 20: 17-20.
- 10) Manente G, Torrieri F, Di Blasio F, et al. An innovative hand brace for carpal tunnel syndrome: a randomized controlled trial. Muscle Nerve 2001; 24: 1020-1025.
- 11) 長岡正宏. 保存療法—ステロイド剤注射と装具 療法—. *関節外科* 2006; 25: 289-293.
- 12) Phalen GS. The carpal-tunnel syndrome. Seventeen years' experience in diagnosis and treatment of six hundred fifty-four hands. *J*

- Bone Joint Surg Am. 1966; 48: 211-228.
- 13) 長岡正宏. 手根管症候群に対する保存療法. MB Orthop 2007; 20: 33-38.
- 14) 井上貞宏. 手根管症候群に対する手根管内ステロイド注射の成績—手根管内注射の限界と適応 - . 日手会誌 2008; 25: 187-192.
- 15) 中村哲郎, 児島忠雄, 平瀬雄一, ほか. 手根管 症候群に対する手根管内ステロイド注入による 保存療法の成績. 日手会誌 2008; 25: 193-196.
- 16) 児島忠雄、中村哲郎、手根管症候群に対するステロイド・局麻剤の手根管内注射法について、 日手会誌 2009; 25: 849-854.
- 17) 渡邊忠良, 高原政利, 井上林, ほか. 手根管症 候群に対するトリアムシノロン手根管内注射の 効果. *日手会誌* 2010; 26: 69-72.
- 18) Dammers JW HH, Veering MM, Vermeulen M. Injection with methylprednisolone proximal to the carpal tunnel: randomised double blind trial. BMJ 1999: 319: 884-886.
- 19) Girlanda P, Dattola R, Venuto C, et al. Local

- steroid treatment in idiopathic carpal tunnel syndrome: short- and long-term efficacy. *J Neurol* 1993; 240: 187-190.
- 20) Marshall S, Tardif G, Ashworth N, et al. Local corticosteroid injection for carpal tunnel syndrome (Review); Cochrane Database Syst Rev 2007, pp1-22.
- 21) Placzek R, Drescher W, Deuretzbacher G, et al. Treatment of chronic radial epicondylitis with botulinum toxin A. A double-blind, placebo-controlled, randomized multicenter study. J Bone Joint Surg Am 2007; 89: 255-260.
- 22) Saccomanni B. Corticosteroid injection for tennis elbow or lateral epicondylitis: a review of the literature. *Curr Rev Musculoskelet Med* 2010: 3: 38-40.
- 23) Petrella RJ, Cogliano A, Decaria J, et al. Management of Tennis Elbow with sodium hyaluronate periarticular injections. Sports Med Arthrosc Rehabil Ther Technol 2010, 2: 4.

Evaluation of DASH and Hand20 Score before and after the Operation or Steroid Injection of Carpal Tunnel Syndrome

Katsuyuki IWATSUKI, M.D., Shigeru KURIMOTO, M.D., Michiro YAMAMOTO, M.D., Masahiro TATEBE, M.D., Takaaki SHINOHARA, M.D. and Hitosi HIRATA, M.D.

Department of Hand Surgery, Nagoya University Graduate School of Medicine, Nagoya

We tried to evaluate the treatment results for carpal tunnel syndrome using the Hand20 and the DASH-JSSH Ouestionnaire.

Between 2008 and 2009 carpal tunnel release operation was performed on 50 patients and steroid injection into the carpal tunnel was performed on 13 patients. The mean patient age was 65.1 (range, 39-85 years). All patients were evaluated before, one, three and six months after treatment.

In the operation group the mean Hand20/DASH-JSSH score changed from 46.9/37.8 to 51.4/40.9 (one month), 34.7/30.5 (three months), 28.1/25.4 (six months). The mean pain score changes from 5.47 to 4.44, 3.42, 3.08, respectively.

In the injection group the mean Hand20/DASH-JSSH score changed from 37.7/37.1 to 30.7/28.1,33.5/36.4,31.8/32.5, respectively. The mean pain score changed from 4.62 to 2.55, 3.30, 4.22, respectively.

Surgical treatment for carpal tunnel syndrome significantly improved the Hand20 and the DASH-JSSH scores, otherwise steroid injection didn't improve the Hand20 and DASH-JSSH scores. Steroid injection significantly improved one and three month pain scores after injection but did not improve six month pain score. This shows injection treatment is effective for relief of pain for three months but the effect does not last long.

Key Words: Hand20, DASH-JSSH, carpal tunnel syndrome, carpal tunnel release, steroid injection

非平衡分子シミュレーション: レアイベントの効果的な取り扱い

樋 渡 保 秋*

The study of molecular simulation for systems far from equilibrium states adopting an empirical multi-scale molecular dynamics simulation

Yasuaki HIWATARI*

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, we know that computer simulations can not be applied in the right way to any non-equilibrium system if it is far from the approaching final equilibrium state. 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 molecules from carbon gases. This process involves chemical reactions and aggregation of carbons as well. It is practically impossible to simulate this process in molecular levels, due to the fact that chemical reactions and the aggregation process are in principle multi time scales. Also, the energy adsorption and/or emission based on any chemical reactions (changes of electronic states) causes serious local equilibrium conditions because of energy supplies for it. Another example we study here is isomorphic phase transition and melting of solid alkaline metals like cesium in high pressures, for which so-called the melting curve maximum (MCM) takes place. The origin of the MCM for solid cesium is the result of the change of the most outer electron orbital, i.e., 6s state in low and medium pressures, while a 5d orbital at much higher pressures, meaning to be a smaller size in radial dimension than a 6s orbital. Therefore the transition can not be simulated by any classical molecular simulation with a given, time-independent potential function. Instead the interaction should depend on local states, dense (equivalently to a high pressure) state or non-dense (equivalently to a low pressure) state.

はしがき

本研究は現代のMDシミュレーションの限界を切り開き、化学反応(電子状態の変化)が本質的に伴う非平衡系に対して、効果的な非平衡分子シミュレーションの新境地の探求を試みるものである。本研究で採用する、力学に基本を置くMD(分子動力学)法と確率・統計論に基礎を置くMC(モンテカルロ)法とを組み合わせたMD/MC couple 分子シミュレーション手法はマルチス

ケールが可能な独創的かつ普遍的なものである。それは、原理的にMDが位相空間の1本の道筋(時間発展)を正確に求める数値解析手法であるのに対し、MCは位相空間内の任意の点を自由にサンプルするマルチスケールの性格を有しているからである。

簡単な物質(例えば電子雲が球状に近い一成分系)といえども系の密度(圧力)や温度を変えると構成する原子の電子状態が変化することは稀ではない。特に圧力を印加した際にはむしろ一般によく生じることである。例としてセシウムやポタシウムなどのアルカリ金属では高圧固体においてisomorphic な相転移が見られるが、これ

²⁰¹¹年1月21日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

Toyota Physical & Chemical Research Institute

はセシウム原子が常圧の固体 (fcc) では6sの電子軌道 であるのに対して、高圧下で5dの電子軌道状態に遷移 することから生じるものである。このように高圧下で電 子状態が遷移する物質では同時に融点(融解温度)に極 大点が観測され、その前後の圧力 (密度)で融点の圧力 依存性が正から負に変化することが知られている。この ように高圧下において構成する原子の電子状態が変わる ことを分子シミュレーションにおいてどのように具体的 に取り扱うかが本研究課題の中心テーマである。例え ば、この系をいわゆる第一原理的な分子動力学MDシ ミュレーション(例えばカー・パリネロ法)を用いて行 うには現代においても計算機の能力(必要なシステムサ イズと計算時間)から見ておよそ不可能といわざるを得 ない。それはカー・パリネロ法を用いた際MDシミュ レーションのタイムステップは古典MDの100~1000分 の1とならざるを得ないので、それに逆比例して計算 (CPU) 時間がかかるからである。また通常の第一原理 MD法に用いるDFTで実際の電子状態の変化がどこま で精度よく取り扱えるかもそもそもの重要な疑問であ る。以上のような問題意識から、ここではQM(量子) 部分は陽にMD計算に含めないでMM(古典) MDを基 本として、その代わり電子状態の変化に関する部分をモ ンテカルロ (MC) 法により行うとするものである。本 研究の主な特長をまとめると以下のようになる。

- (1) 基本的には古典MDシミュレーションであるのでシステムサイズや計算時間を比較的大きくすることができる(少なくとも電子状態を陽に取り入れた第一原理MDよりは数百倍効率的である)。
- (2)システム内部に発生する密度揺らぎなどにより 生じる系を構成する原子の電子状態の変化を予 め定められた条件(遷移確率:できるだけ現実に 即して定める)に基づきMC法により決定する。

- 従って、この方法では原子の電子状態の変化は予め既知のものでなければならない。原子の電子状態の変化は別途の固体バンド計算(全電子状態計算)などで得られたものを用いる。
- (3) 実際の分子シミュレーションにおいて、原子の電子状態の変化は相互作用の変化によって表現する。従って、このモデルにおいては、各電子状態に相応した相互作用を予め定めておく。本モデルはアルカリ金属など高圧下などによって生じる原子の電子状態の変化を取り入れた実効的なモデルである。これによってセシウム金属や他の系に普遍的に現れる高圧下融点極大現象の解明を始め、ミクロやナノスケール、バルクサイズの電子状態がからむ物理現象を分子シミュレーションの立場から解明を試みるものである。

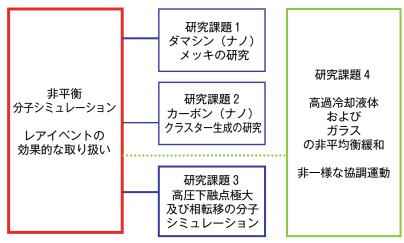
本研究課題で取り扱う分子シミュレーション法は、クラスター形成の過程などにおいても、現代のMDシミュレーションの限界を切り開くマルチスケール・マルチフィジックスの新しい研究分野の発展に新規な道を与えるものと考える。例えばMD/MC couple法を用いて希薄カーボン気体からフラーレン分子が形成される全過程を実際の実験に即したMD計算を実行することは大変に興味のある問題の一つである。

研究者の理化学研究所における研究課題「ナノスケールの分子シミュレーション」の全体像を図に纏めた。本研究報告で扱うテーマは本図中の以下の2研究課題である。

研究課題 2:カーボン(ナノ)クラスターの生成の分子シミュレーション

研究課題3:高圧下融点極大および相転移の分子シ ミュレーション

なお、**研究課題 1** および**研究課題 4** については紙数の 関係上本研究報告では述べない。



「ナノスケールの分子シミュレーション」の全体図 (H20-23)

PART 1

MD/MC couple 分子シミュレーション

MD/MC couple分子シミュレーションの適用は上述したものに限らず非常に多くの可能性を有している。我々が提唱したダマシン(ナノスケール)メッキの分子シミュレーションがMD/MC couple分子シミュレーション法の最初の成功例である。今後は、各方面での適用が期待される。この方法の有用性は特に系全体の中で問題となる反応(クラスタリングなども含む)が局部的な場合であるレアイベントの有効な取り扱いを可能とするものである。このような問題(レアイベントの生成・発展)に有効な方法は本研究を除いて今のところ皆無であることを強調しておく。

以上のことから本研究の成果は当該研究分野および関連研究分野の進展に対する大きな貢献、新しい分子シミュレーション分野の開拓等、学術的な波及効果が期待できる.

本研究課題では、MD/MC couple 法の有効性を検証するため、以下の実証研究を行う。

2つの実証研究

(1) MD/MC couple分子シミュレーション

ダマシンメッキ(ナノメータスケールメッキを総称し たもの)の分子シミュレーションは系のサイズがおよそ 数百nmであることから連続体近似が最早有効でないこ とが知られている。これに変わって我々が提唱したSBS モデルを用いたMCシミュレーションによりダマシン メッキの本質的な部分はほぼ解明することに成功した。 一方MD計算では原子(イオン)間相互作用を定めなけ ればならないが、ここで最も重要なことは、メッキの表 面金属イオンと金属原子は電子の需給によりその性格 (したがってポテンシャル) が全く異なる。原子状態の 変化を、(第一原理的な計算に基づかないで) 適切な物 理的判定方法にMC法(確率論的アプローチ)を用い る。これがMD/MC coupleと呼ばれる方法のそもそも の出発点である。本研究課題で採用する MD/MC couple 分子シミュレーション手法は、体系内の局所部分で生じ る化学反応や自発的な原子・分子会合などレアイベント が本質的に伴う非平衡過程の如く、マルチスケールの考 察が不可避な諸問題に対して普遍的に有効な方法であ る。本研究課題では、MD/MC couple 法の有効性を検証 する具体例として、希薄カーボン気体からフラレーン (C₆₀など)が生成される非平衡過程の分子シミュレー ションを考察する。(PART 2-1 および PART 2-2 に記載)

(2) 高圧下融点極大現象

融点極大のモデルとして、(1) 一成分系の単純な相 互作用を仮定するもの、(2) それ以外のもの(本研究 課題で取り上げるようなより現実的なもの)に分類さ れる。(1) については既に幾つかの試みの研究があり、 本研究の研究分担者の志水久による先駆的な研究例 (分子シミュレーション) もその一つである。ただし、 一成分モデルは実態性に欠け、何が融点極大・降下の 鍵であるかがほとんど見えてこない。おそらくは本研 究課題で取り扱うような実態的な考察による研究の成 果が得られた後でこのモデル(一成分モデル)が果た して有効なものであるかどうかの白黒がはっきりでき るものと考えられる。しかしながら志水らによる一成 分モデルの考察結果はより具体性のある2準位モデル (本研究で取り上げるモデル) の準備としては十分に意 義があることは言うまでもない。具体的には以下の考 察を行う。

- ①セシウム原子間に簡単な2体の相互作用を用いる。ここで、常圧下のセシウム原子と高圧下のセシウム原子には異なる相互作用のパラメータ(原子半径および励起エネルギー)を用いる。およそ次のようにしてシミュレーションを行う。(a)通常のMDシミュレーションを行う。このプロセスでは原子間の相互作用は同じものを用いる。(b)ある頻度でMDを中断して、任意に選ばれた原子の状態を現在の状態と異なる状態(2準位モデル)に遷移を試みる。(c)メトロポリス法等を用いてこの試行の採否を決定する。MCが終わればMDシミュレーションに戻る。以下同じ過程を繰り返す。
- ②実際の金属セシウムに見られるfcc 固体-fcc 固体相 転移の検証を行う。
- ③圧力(または密度)に依存した固体の融点を求める (融点の計算にはリンデマンの融解則を用いる)。
- ④融点極大の存在の検証
- ⑤圧力下での液体の構造および液体・液体転移の存在 の検証
- ⑥分子シミュレーションのMC部分の検討:MC頻度、 メトロポリス法等の詳細検討(種々の遷移確率関数 の考察)
- ⑦その他の関連する研究

これらの考察について、本年度に得られた結果の一部を纏めたものを以下のPART3に記載する。

研究の方法の概要

高圧金属セシウム原子に2準位モデルを用いた分子シミュレーション研究例はOguraらによるモンテカルロ計算(1977年)があるがこの論文では肝心の融点極大付近の計算が手薄であり、かつ高圧下の液体の構造に関する考察もほとんどなされていない。本研究ではこの研究を出発点として深化・発展させて2準位モデルによる高圧セシウムの融点極大現象および液体構造の基本的かつ定量的な現象の理解・解明を行う。また1成分(1準位)モデルとの比較検討を行う。1成分(1準位)モデルは実態性に乏しく、あくまでも簡易モデルの域を超えないものであるが、どこまでモデルとして有効であるかの考察は価値がある。これは、例えば、全ての単純液体を有効剛体球モデルで理解しようとする考えに類似している。

- (1) 相互作用ポテンシャルの関数として最初は最も 簡単なもの(例えばレナールド・ジョーンズ)を 用いる。その後得られた結果に基づきより複雑な ポテンシャル関数を用いるかどうかを決定する。 金属原子の相互作用ポテンシャルとしては近距 離の2体斥力ポテンシャルの他に長距離の振動形 の引力ポテンシャルが用いられることが多いが、 ここでは(高圧下)近距離斥力型が最も重要な部 分となることは明瞭である。問題は斥力の硬さ (軟らかさ)がどのように効くかであるが、この 問題について詳細に検討する。
- (2) MD部分の計算では通常の分子動力学シミュレーションを行う。MD計算では原子間の相互作用は変化しない同じものを用いる。
- (3) ある頻度(化学反応時間のオーダー)で上のMD シミュレーションを中断してMC部分に移る。こ こでは、任意に選ばれた原子の状態を現在の状態 と異なる状態(2準位モデル)に遷移を試みる。 試行の採否を決定する方法(メトロポリス法な ど)を用いて試行の採否を決定する。これが終わ ればまた通常のMDシミュレーションを行う。 以下同じ過程を繰り返す。
- (4) 実際の金属セシウムに見られる面心立方固体— 面心立方固体相転移の検証と詳細な考察を行う。

- (5) 圧力(または密度)に依存した高圧下金属固体の 融点を求める(融点の計算にはリンデマンの融解 則を用いる)。
- (6) 融点極大の存在の検証と考察
- (7) 圧力下での液体の構造および液体・液体転移の存 在の検証と考察
- (8) 分子シミュレーションのMC部分の検討: MDからMC移行の頻度、メトロポリス法の詳細検討 (エネルギー関数の選定など)
- (9) その他の関連する考察

(7) についての補足・説明

液・液転移の研究は他にも内部自由度を有する分子性 液体などにも多く観測されている。本研究で扱う2準位 系も内部自由度があるという意味において同様である が、「液・液転移の本質は何であるか?」の議論は未だ ほとんど成功を納めていないのが現状である。高圧下金 属セシウム液体に液・液転移が存在するかどうかについ ても明確な実験がない。本研究によってこの未解明な問 題が明らかにされると信じている。また、本研究で用い るセシウム原子の2準位モデルはそもそも固体でより明 確な実態を伴うものであるが、液体のような場合にこれ がどれだけ有効であるかは本来未知数である。少なくと も希薄な気体では2準位モデルはほとんど意味をなさな い。しかしながら液体は密度が固体とさほど変わらない のである意味固体に近い状態である。このような性質か ら2準位モデルが液体にも基本的には有効であると信じ るに十分な根拠があるが、問題は個々のセシウム原子が 2準位状態のいずれを取るかをどのような原理で判定す るかである。本研究課題の出発点としているOguraら (1977年) の方法では周りの原子状態(2準位状態) が 全く無視されていてここに重大な誤りがある。本研究で はこの問題を本格的に考察することが今後の主要な課題 である。この課題はstraight forward な問題ではないが、 2準位モデルが有効に機能するためにはどうしても欠か せない部分である。

PART 2-1

Simulated Annealing によるカーボンナノクラスターの構造探索

岩 山 将 \pm^1 齋 藤 大 明 1 西 川 清 長 尾 秀 実 1 樋 渡 保 秋 2

(金沢大院・自然1,豊田理研2

1. 緒 言

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、それら生成技術は向上したものの、 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 題であり、分子動力学(MD)等の計算機シミュレー ションによる形成過程理解が望まれている。

実際のフラーレン形成をMDシミュレーションにて行うには、空間的・時間的制限が生じる「「」。すなわち、実験に対応する系では粒子密度が小さいため、十分なクラスター形成には膨大な計算コストが掛かる。また、生成されたクラスターからフラーレンケージ構造へ遷移する際においても、クラスター間の融合や、クラスター内での原子結合の再配置において非常に長時間のMD計算が必要となる。従って、現実的なMD計算によるフラーレン形成のためには、これら諸問題をマルチスケール問題と捉え直し、フラーレン構造形成促進のための新規計算アルゴリズムの導入が必要であると考えられる。

これまで我々は、これらシミュレーションによるフラーレン構造形成のために、分子動力学法とモンテカルロ (MC) 法をカップリングさせた計算アルゴリズムを提案し、このアルゴリズムの有効性を検証してきた^[2]。その際に対象とするクラスターサイズと与える温度条件により、カップリング後の構造が多環構造やopen-cap構造といった様々な構造をとることが分かった。そこで

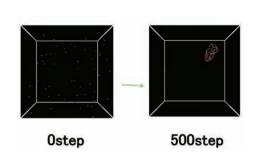
本研究では、カーボンナノクラスターに対して様々な条件下でアニーリングを施すことで、ケージ構造形成に適した初期・中間構造の探索を行う。これらシミュレーション結果から、フラーレン型ケージ構造形成に適切な温度・密度条件についての考察を行う。

2. 計算方法

具体的なカップリング法は、MD計算を定期的に止め、系内にある各々のクラスターに対し、個別にMC計算を実行するといった手法をとっている。このようにすることで、十分に構造最適化されたクラスター同士の融合が可能となり、多環構造・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が可能となる。この方法と同じ考えに基づいて、定期的にMDシミュレーションを止めた際に得られる様々な中間構造を対象に、 $C_1 \sim C_{60}$ までの各々のサイズのクラスターを初期構造とし、MDによる緩和を試みる。

3. 結果

例として、炭素原子60個の系に対し上述したマルチスケール・アルゴリズムを適用し、その際に得られる構造遷移を検証した。計算には、原子間相互作用としてBrennerが提案したTersoff型ポテンシャルを簡略化して用いる $^{[3,4]}$ 。計算手順は、超高密度となる系にランダムに配置させた炭素原子に対し、温度3000KのMD計算を実行することで不規則な $^{(2)}$ 000円で一月ング過程として温度 $^{(2)}$ 00円に一月ング過程として温度 $^{(2)}$ 00円に対し、50円の



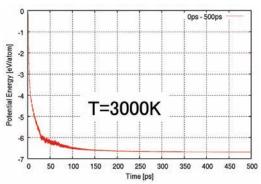


図1. 超高密度な系 (n=60) のMD (snapshot とポテンシャルエネルギー)

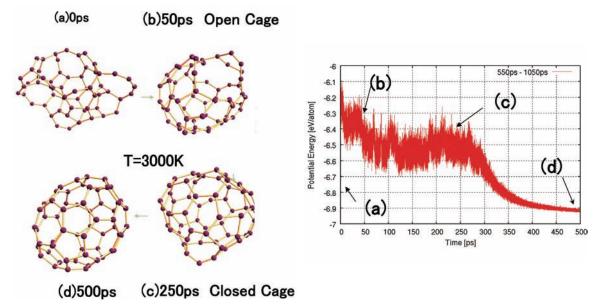


図2. アニーリング後の構造緩和MD (ポテンシャルエネルギーと snapshot)

MD計算を実行することで構造の歪みを完全に除去し、その後さらに有限温度3000KでのMDを実行した(図2)。その結果、アニーリングを施すことで、ポテンシャルエネルギーの値がローカルミニマムを超え、より安定な状態へと遷移したことが読み取れる。また構造においては、三次元的初期構造(a)から外に開いたopen-cap構造(b)、完全に閉じたケージ構造(c)へと遷移した。この過程はポテンシャルエネルギーにおいても非常に揺らぎの大きい過程であり、クラスター内での結合の再配置が十分に行われているといえる。その後、最終的にダングリングボンドをほぼ解消し、対称性のとれたフラー

レン型ケージ構造(d)が生成されることが確認された。 他のクラスターに関する同様の考察(結果と詳細)についても継続して考察を行う。

4. 参考文献

- [1] 岩山 et al., 第3回分子科学討論会要旨 (2009)
- [2] 岩山 et al., 第23回分子シミュレーション討論会講演要旨 集 (2009), 108
- [3] Donald W. Brenner, Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458
- [4] Y. Yamaguchi et al., Chem. Phys. Lett., 286 (1998), 336

PART 2-2

Simulated Annealing によるケージフラーレン形成シミュレーション

岩 山 将 \pm^1 齋 藤 大 明 1 西 川 \hbar^1 長 尾 秀 \pm^1 樋 渡 保 \pm^2

(金沢大院・自然¹,豊田理研²)

1. 緒 言

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、それら生成技術は向上したものの、 C_{60} クラスター形成過程理解は、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 課題であり、分子動力学(MD)等の計算機シミュレー ションによる形成過程理解が望まれている。

実際のフラーレン形成をMDシミュレーションにて行うには、空間的・時間的制限が生じる[1]。すなわち、実験に対応する系では粒子密度が小さいため、十分なクラスター形成には膨大な計算コストが掛かる。また、生成されたクラスターからフラーレンケージ構造へ遷移する際においても、クラスター間の融合や、クラスター内での原子結合の再配置において長時間のMD計算が必要となる。従って、現実的なMD計算によるフラーレン構造形成のためには、これら諸問題をマルチスケール問題と捉え直し、フラーレン構造形成のための新規計算アルゴリズムの導入が必要であると考えられる。

これまで、我々は、これらシミュレーションによるフラーレン構造形成のために、分子動力学法とモンテカルロ (MC) 法をカップリングさせた計算アルゴリズムを提案し、その有効性を検証してきた。その際に、生成されたカーボンナノクラスターに対しアニーリングを施した結果、準安定構造への移行が確認され、レーザー蒸着法により観測される構造との相関性が伺えた。そこで本報告では、炭素原子200個の系に対し、同様のアニーリングを施しつつMDを実行することにより、中空フラーレンの形成シミュレーションを行う。また、時間スケールと制御温度における相関を定量的に評価することで、フラーレンケージ構造形成に適切な温度・密度条件についての考察を行う。

2. 計算方法

具体的なカップリング法は、MD計算を定期的に止め、系内にある各々のクラスターに対し、個別にMC計算を実行するといった手法をとる。このようにすること

で、十分に構造最適化されたクラスター同士の融合が可能となり、多環構造・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が可能となる。例として上述した方法と同じ考えに基づいて、炭素原子60個の系に対し中空フラーレン形成シミュレーションを試みた。計算には炭素原子間相互作用としてBrennerが提案したTersoff型ポテンシャルを簡略化して用いた^[3,4]。計算手順は、高密度な系(40Å×40Å×40Å、周期境界)にランダムに配置させた炭素原子に対し、先ず温度3000KのMDを実行する(図1)。次にアニーリング過程として温度0K、50psのMD計算を実行することで構造の歪みを完全に除去し(図2)、その後でさらに有限温度3000KのMDを実行した。

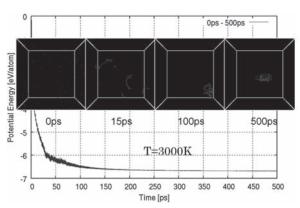


図1. 高密度な系における C60 成長過程

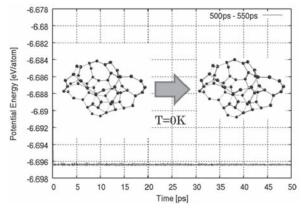


図2. Annealing過程1 (T=0K: MD)

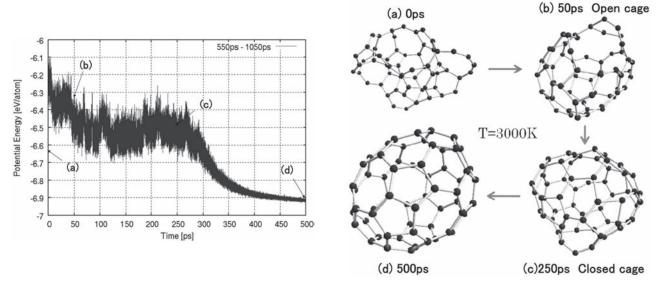


図3. Annealing過程2 (MD:3000K)

3. 計算結果

アニーリング中の構造緩和の様子を図3に示す。その結果、アニーリングを施すことで、ポテンシャルエネルギーの値がローカルミニマムを超え、より安定な状態へと遷移したことが読み取れる。また構造においては、三次元的構造(a)から外に開いたopen-cage構造(b)、その後完全に閉じたケージ構造(c)へと遷移した。この過程はポテンシャルエネルギーにおいても揺らぎの大きい過程であり、クラスター内での結合の再配置が十分に行われているといえる。最終的にはダングリングボンドをほぼ解消し、対称性のとれたケージ構造(d)が生成

されることを確認した。また、同様に炭素原子200個の系においては、これらアルゴリズムの適用により鎖状の構造であったクラスターを多環構造やグラファイト的な構造を形成しつつケージ型構造へと移行する事が確認された。これらの結果と詳細についても継続して検討・考察を行う。

4. 参考文献

- [1] 岩山 et al., 第3回分子科学討論会要旨 (2009)
- [2] Donald W. Brenner, Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458
- [3] Y. Yamaguchi et al., Chem. Phys. Lett., 286 (1998), 336

PART 3

高圧下融点極大及び相転移の分子シミュレーション Two Species Modelの融解

(信大理1, (財)豊田理化学研究所2)

1. はじめに

p-T相図において有限の長さしか持たない気-液共存線 と異なり、固-液共存線(融解曲線)は3重点を一つの 端点とする曲線で描かれるが、その高温・高圧側の振る 舞いは、実験装置の到達可能範囲が増すにつれて徐々に 明らかになっている。様々な物質の融解曲線は古くから 実験により求められており、多くの場合傾きの符号は正 $\frac{\phi}{dt}>0$ となっているが、水のように符号が負である物質 も存在する。このことはClausius-Clapeyronの関係式に おいて、液相のエントロピーが固相のエントロピーより 大きいとして、融点における固相の密度 ρ_s と液相の密度 ρ_{ℓ} を用いて、 $\rho_{s} > \rho_{\ell}$ なら $\frac{dp}{dT} > 0$, $\rho_{s} < \rho_{\ell}$ なら $\frac{dp}{dT} < 0$ と解 釈されている。多くの物質で液相は固相より低密なので $\frac{\phi}{dT} > 0$ であり、 $\frac{\phi}{dT} < 0$ となる物質は少数である。また、 融解曲線に $\frac{dp}{dT}>0$ となる領域と $\frac{dp}{dT}<0$ となる領域の両方 をもった物質が少なからず存在し、このような物質では 固相より低密度の液相と高密度の液相の2種類の液相が あると考えられ、多くの研究がなされている。Csはその ような物質の1つで、実験では~43 kbarで融解曲線に極 小があり[1]、この圧力にある固体は約11%の不連続な体 積変化を伴うCsII⇔CsIIのisostructural転移(fcc⇔fcc) を示す。この転移は固体Csについての第一原理バンド 計算から、加圧によるCsの価電子の励起(6s-5d)によ るものと考えられている。^[1]

このような、圧力による電子状態の変化を第一原理的に取り扱った融解の研究は困難であるため、粒子状態を区別する新たな内部自由度を取り入れたTwo Species Model(TSM)が考案され、融解曲線に極値が現れそうな結果が得られている。^[2]本研究ではTSMによる極値を持つ融解曲線の再現性について調べた。

2. シミュレーション手法

TSMのHamiltonianを以下に示す。

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i} \varepsilon \left(\frac{\sqrt{\sigma_{i}\sigma_{j}}}{\left| \vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right|} \right)^{12} + \sum_{i=1}^{N} \varphi_{i}$$
 (1)

この系では粒子iの自由度に座標 τ ,と運動量 τ に加え基底状態gと励起状態eを区別する内部自由度 $\alpha_i = g$ or eがあり、 α_i もシミュレーションの途中で変化する。 $\alpha_i = g$ のとき $(\sigma_i, \varphi_i) = (\sigma_g, \varphi_g)$, $\alpha_i = e$ のとき $(\sigma_i, \varphi_i) = (\sigma_e, \varphi_e)$ であり、全粒子の α_i が同じで変化しなければSoft Core モデルに一致する。この系に対し温度一定の分子動力学シミュレーションを行うが、途中500ステップごとに全粒子についてMetropolis法により確率的に α_i を変化させるところがこのモデルの最大の特徴であり、この特徴により各状態にある粒子の割合も統計力学的平均値として求まる。

このような特徴を持った系について、粒子数N=256の系でNpTアンサンブルを用いて(温度制御はGaussian 熱浴、圧力制御は束縛法)分子動力学シミュレーションを行い、融解曲線および、基底状態の粒子の割合 n_s = $<(基底状態の平均粒子数)>/Nや、密度などの融点近傍での振る舞いについて調べ+た。初期状態は<math>\alpha_i$ については全てgの場合と全てeの場合の2種類用意し、粒子配置については周期境界条件を課した立方体中でfcc格子の格子点位置に配置した。また、温度については $0.02 \le T^* \le 0.15$ の範囲を0.01刻み、圧力については $0.3 \le p^* \le 2.0$ の範囲を0.1刻みで分割した点でシミュレーションを行い、式(2)で表されるLindemann 則 $^{[3]}$

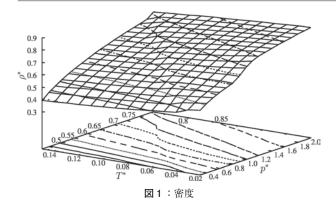
$$\left\langle \delta^{2} \right\rangle = \frac{1}{N \times N_{t}} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{R^{2}} \sum_{k=1}^{N_{t}} \left(\vec{r}_{i} \left(t_{k} \right) - \vec{r}_{i} \left(t_{1} \right) \right)^{2} \tag{2}$$

$$R = (\langle V \rangle / (N/4))^{\frac{1}{3}} \sqrt{2} \approx (\text{fcc 格子の最隣接原子間距離})$$
 (3)

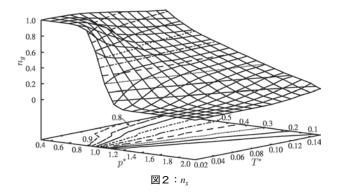
を用いて融解曲線を見積もった。長さとエネルギーの単位にはそれぞれ σ_s , ε を用い、 $\sigma_s/\sigma_g=0.95$, $\varphi_s=0$, $\varphi_s/\varepsilon=0.2$ とし、密度、温度、圧力は $\rho^*=N\sigma_s^3/V$, $T^*=k_BT/\varepsilon$, $p^*=p\sigma_s^3/\varepsilon$ とした。ここで、Soft Core モデルの融点の公式、 $\rho^*\times T^*=1.19$ を用いた^[4]。

3. シミュレーション結果

シミュレーションの結果得られた ρ^* と n_g の T^* , p^* 依存性を図1および図2に載せる。低圧側と高圧側はそれぞ



れ粒子の種類がほぼ1種類であるが、 $p^*\sim 1$ 付近で、系は2種類の粒子が混ざった状態になっている。今後、2種類の粒子が混ざったことが系の融解にどのような影響を与えるかについて詳細に検討を行う。



参考文献

- [1] D.A. Young, *Phase Diagrams of the Elements* (University of California Press, California, 1991) pp.70-73.
- [2] H. Ogura et. al: Prog. Theor. Phys., 58 (1977) 419-433.
- [3] J.N. Shapiro: Phys. Rev. B1 (1970) 3982.
- [4] Y. Hiwatari et al:物性研究 18 (1972) D1.

・化学反応における対称性の破れの理論(3) ─光合成マンガンクラスターの構造と電子状態─

Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (3)

— Electronic and Spin States of CaMn₄O₄ and Related Clusters in the

Oxygen Evolving Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) —

Kizashi YAMAGUCHI,* Tohru SAITO,** Hiroshi ISOBE** and Shysuke YAMANAKA**

Broken-Symmetry (BS) density functional theory (DFT) calculations have been performed to elucidate electronic and spin structures of manganese oxides that minic the catalytic site of water spiliting reactions in the oxygen evolving complex (OEC) of the photosystem II (PS II). UB3LYP (DFT) calculations have indicated the triplet instability of the high-valent manganese-oxo bond Mn(V)=O, giving rise to the HOMO-LUMO mixing that brings about the significant metal diradical character (MDR) in gas and nonpolar phase: the MDR character is the first key concept in high-valent Mn oxides. However, the MDR property of Mn(V)=O decreases with participation of waters because of hydrogen binding interaction, entailing electrophilic character. This labile nature of the Mn-O bond is the second key concept for theoretical understanding of the chameleonic (biradical/electrophilic) reactivity for the oxygenoxygen (O-O) bond formation at OEC of PSII. The artificial symmetric cubane struture Mn₄O₄ tends to undergo the homolytic (O·O) radical coupling reaction to form the O-O bond because of lack of ionicity (O+ −O) via symmetry breaking of cluster. On the other hand, the native CaMn₄O₅ cluster in the OEC of PSII is regarded as an unsymmetrical cluster formed by doping a Ca(II) ion to Mn₄O₅, exhibiting ionic reactivity that is enhanced by the participation of water molecules. Thus the nature seems to like a O-O bond formation, namely oxygen evolution, in a mild condition without formation of active oxygen radicals. The broken-symmetry structure of CaMn₄O₅ plays a crucial role for introduction of heterogeneity (reduction of biradical character) at the transition structue of the O-O bond formation. Thus breaking of cluster symmetry by doping is the third key concept: namely conversion of Mn-oxide stone-like hard bond to soft (labile) bond by chemical doping of other ions such as Ca(II). Thus three concepts are emerged from theoretical calculations.

1. 序 論

衆知のように生命が誕生した30億年以上まえには地球大気に現在のように酸素濃度は高くなく、古生物は硫化水素などを利用して炭酸ガスから栄養物を生産していた。この事実は現在でも酸素が存在すると生存出来ない生物が嫌気性環境下で生き延びていることなどにより理解可能である。一方、シアノバクテリアなど太陽エネルギーを利用して炭酸ガスと水からグルコースを生産し副

産物として酸素分子を生産する好気性細菌が出現すると、地球上の酸素濃度も次第に上昇し現在の濃度に到達した。」しかし、最近では炭酸ガスと酸素濃度のバランスが崩れ温暖化の問題が発生している。このような地球環境の変遷をみれば、酸素は本来的に生体には毒であることが理解されよう。例えば、窒素をアンモニアに変換する還元酵素であるニトゲナーゼは極めて酸素に弱く数分間で失活する。従って、この酵素を有する生物は空気中の酸素からニトゲナーゼを隔離するシステムを持っている。本稿で考察するシアノバクテリアのなかには昼間は太陽光を用いて酸素発生を行い、夜は窒素固定を行う

²⁰¹¹年1月28日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

^{***}大阪大学理学研究科

ものまで見いだされている。我々人類を含めて好気性の 生物は酸素の毒性に対処する方法を獲得しているのみな らず、酸素を積極的に利用して呼吸などのエネルギー代 謝を行う巧妙なシステムを構築している。¹⁾

このように光合成システムは複雑系の典型例である ことより、まずは本年度研究報告会で述べたように自 然がどのようにそれを30億年以上かけて構築して来た のかを学ぶことから始めた。衆知のように、光合成と 酸素呼吸の両方があるために、炭素は生命圏を循環し 生命と環境が維持されてきた。また、逆説的であるが 酸素を使わない反応(嫌気的反応)が好気的反応と同 じぐらい大きな役割をしていることも判明して来てい る。最近の人類の膨大な資源や化石資源の利用は前述 のようにこのバランスを破壊しつあり、様々な問題を 引き起こしつつある。また稀少金属などが枯渇しつあ りその代わりに他の金属が使用可能ではないかという 視点から元素戦略も話題になっている。現在の地球上 では炭素、窒素、硫黄、鉄、マンガンなどの元素の循 環は相互に絡み合って複雑システムを形成している。 生物には蛋白質などの分子を構成するために窒素が固 定化される必要があるが、その反応は生体系では鉄硫 黄クラスターを含むニトゲナーゼ酵素を持つ原核生物 のみが行うことが出来る(人工系ではハーバーボシュ 反応が其れに相当)。このように地球環境では原核生 物の代謝が生態系の基本的回路を形成している。1) 我々 人類を含めて動植物がこれらの循環系に従って進化し てきたわけであるから、我々は人工的に種々の試みを すると同時に自然の仕組みを謙虚に学ぶことも大切で あると思われる。

現在の生物学の進展はリボゾームに見つかるRNAの 塩基配列を比較することにより生命の系統樹を明らかに することを可能にしている。1) ここでリポゾームとは細 胞内にあって蛋白質が作られる部位のことを言う。それ によれば、生物は細菌、古細菌、真核生物に大別され る。これら生命の系統樹は見方をかえれば地球環境の変 遷の歴史でもある。例えば超高熱菌の生存場所から、原 始地球の状況が推測出来る。さらに、北極海にあるス ピッツベルゲン島にある6-8億年前に形成された堆積岩 のなかには光合成細菌の一種であるシアノバクテリアの 化石などが見つかるが、其の化石からシアノバクテリア は当時熱帯から亜熱帯の海の干潟に生息していたことま で分かるという。そして、初期の海洋で酸素発生生物と して地球環境を改造していったと考えられている。ま た、カナダオンタリオ州にあるガンフリント層群の チャートには20億年近く前の鉄分の豊富な海に住んで いた細菌の化石が残っている。従って、地球が誕生して から20億年以上たってから酸素が海面付近に広がり、 酸素革命がおこったようである。その後は酸素を使った り作り出したりする生物が地球上にみられるようになり 現在に繋がっている。^{2,3)}

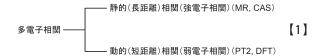
太陽光を利用して水を酸化分解し、酸素分子を発生す ると同時に、炭酸ガスを還元してグルコースに変換する 光合成システム (PSII) はその重要性から数多くの研究 がなされて来た。しかしPSIIの解明に不可欠のX線結晶 解析の分解能が2.9Åに留まっていたため、4,5)水分解反応 の触媒サイトである Oxygen Evolving Complex (OEC) に存在するCaMn₄O₅クラスターの構造が確定しなく、 反応機構の議論も収束していなかった。しかし、PSⅡの 構造に関して、昨年(2010年)の8月に岡山大学の沈教 授、大阪市大神谷教授のグループにより PSII系の X 線結 晶解析が1.9Åの分解能で達成され、 $CaMn_4O_5$ クラス ターとそれを取り巻く蛋白質場や水分子の姿が解明され たことは画期的なことであった。6 残念ながら彼らの結 果は未だ印刷中なので2011年1月の時点では見る事は 出来ない。本年度の豊田研究報告は光合成システムに関 する諸問題を解明するための我々の理論計算と2010年 までの実験を纏める。この問題は数多くの階層に股がる 現象を含んでおり、複雑系の典型例とも言うべき様相を しめしている。最近、理論化学の分野ではこれらの複雑 系の理論的解明を目的として多階層連結シミュレーショ ン手法が開発されつつある。この方法は空間的にはミク 口から始めてメゾ、マクロスケールの現象を各階層に連 結し、時間的にもフェムト秒からミリ秒までの現象を扱 えるように階層構造を持たした柔軟なシミュレーション 手法である。しかし、多階層連結シミュレーションとい う考え方が最近の理論化学での成果であるので、まずこ の手法を量子化学と連結することが大切である。特に、 電子状態レベルの問題を扱う方法として多配置参照 (MR) 密度汎関数 (DFT) 法を、分子レベルの問題を 扱う手法として分子動力学法を考察し、その両者を連結 し酵素系の反応などを扱う手法として3階層連結シミュ レーション法を開発した。⁷⁾ 本年度における光合成シス テムの研究はその根源となる地球上における酸素発生の 歴史、特に光合成システムのにおけるマンガンクラス ター $(CaMn_4O_5)$ の構造解明の問題から始めて、種々の 人工モデル錯体の設計指針について考察する。

2. 研究の背景

2.1 多階層連結シミュレーション

この節では、まずOECサイトに存在する $CaMn_4O_5$ クラスターの電子・スピン構造の解明に必要な多電子系の取り扱い手法について概観しておく。マンガンイオンの電子間には強いクーロン反撥相互作用が働いているので、この系の多電子系は本質的に多体問題になる。 $^{8)}$ 量子化学理論では、多原子間の相互作用(電子相関と呼ぶ)を静的相関部分と動的相関部分に分割する手法が採

用されて来た。前者は相互作用が長距離におよぶことより、長距離相関ともまた強い電子相関(強電子相関)とも呼ばれる。一方、後者は相互作用が短距離的であるので、短距離相関、あるいは弱い電子相関(弱電子相関)と称される。マンガン酸化物系は混合原子価系であることから、DFT法の欠点が顕在化し易い系であるので其の理論的取り扱いには注意を要する。



多体問題を取り扱う常套手段としては、まず、多電子 相互作用を平均化して一体問題に還元する平均場(1体) 近似が採用される。量子化学ではHartree-Fock (HF) 分子軌道 (MO) 法がその代表例である。HFMO法で は、前述の強電子相関系に対するMOはその強い電子相 関を避けるために多かれ少なかれ変形(例えば局在化) する傾向を示す。例えば、閉殻分子軌道 $(\phi(\alpha) \equiv \phi(\beta))$ が異なるスピン間の反撥を避けるように変形すると $(\psi(\alpha) \neq \psi(\beta))$ 、異なるサイトに異なるスピンが出現し、 あたかもスピン密度の波(↑↓↑↓・・・・)が形成されたよ うな状態が新しく得られる。この場合のHFMO解を物 理系の人達はspin density wave (SDW) 状態と呼び、 スピン密度を長距離秩序形成のための秩序変数と見な す。一方、化学系の人達は、本来スピン密度がいたると ころで零であるべき一重項状態においても上向き (↑) および下向き(↓)スピン密度が出て来るので、SDW解 のことをBroken (Spin) Symmetry (BS) 解と呼ぶ場合 が多い。BS解は化学の分野のビラジカル (↑・・↓) やポ リラジカル (↑・↓・↑・↓・・・・) 状態に相当している。し かし、電子相関の視点からはSDW解あるいはBS解は 平均場近似の範囲内で長距離相関(強相関相互作用)を 取り込んでいるが、動的(短距離)相関の部分は残留す ることになり、ラジカル反応の活性化エネルギーなどの 定量的計算にはその効果を考慮する必要がある。

次に、電子相関を平均場近似の近似を超えて取り扱うことを考えよう。そのためには、まず、平均場近似での一電子軌道の変形により取り込まれた静的相関に関与している分子軌道を選別することから始めよう。BS計算はスピン分極する軌道の種類と数に制限を課さないので自動的に静的相関部分を識別する。しかし、BS解のままでは識別が困難なので、BS解より得られる一次密度行列を対角化して、新しく静的電子相関効果により再構成(renormalized)を受けた分子軌道を求める。これを自然軌道解析と言い、得られたMOを新しく自然軌道(natural orbital ; NO)と呼ぶ。この解析のメリットは、NOの占有数 (n_i) が得られることで、その大きさから静

的相関に関与している軌道の目安が得られることであ る。強相関電子系は安定閉殻系のように結合性軌道に2 個入っているのではなく、対応する反結合性軌道にもし みだしていることが特徴であり、その結果、n_iの値は0< $n_i < 2$ を取ることになる。この軌道群のことをcomplete active orbitals space (CAS) と言う。化学的にはCAS は Labile(あるいは柔らかい)化学結合の記述に用いられ る。一方、弱相関電子系は結合性軌道(あるいは非結合 性軌道) に殆ど留まるのでその占有数はn_i≅2である。 これらの軌道を閉殻軌道というが、化学的には固い化学 結合に対応する場合が多い。また、電子が殆ど占有して いない軌道 $(n_i \cong 0)$ を空軌道と言う。このように、多電 子系の分子軌道は占有数 (n_i) を用いて3グループに分類 出来る。我々はすでに各種マンガン酸化物や鉄・イオウ クラスターのBS DFT (密度汎関数) 計算を実行し、そ の対角化により自然軌道と占有数 (n_i) を求めている (図 1-3参照)。7,8)

CAS軌道群に分類される電子は強く相関しているので、ここでは完全配置間相互作用(full CI)を行い、強相関効果を取り込むことを考える。この手法をCAS-CI 法と言う。CAS CI法で使用するNOを特定する場合は(UHF NO=UNO、DFT NO=DNO、etc.)と明記し、例えば、CAS-CI (UNO)と表現する。一方、使用するNO

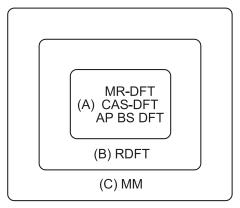


図1 電子相関の分類に立脚する密度汎関数法 (DFT) の分類

- (A) 強相関電子系、(B) 弱相関電子系
- (C) 分子力学(古典系)

MRS-DFT TD MR-DFT LR MR-DFT QEDM MR-DFT

(D)

図2 密度汎関数 (DFT) 法に基づくに励起エネルギー計算法

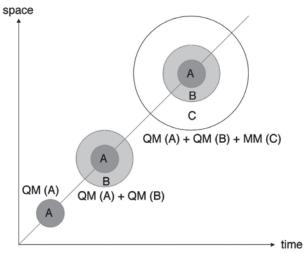


図3 3階層シミュレーションシステム

- (i) (A) 強相関電子系 QM 計算
- (ii) (A) に加えて (B) 弱相関電子系の計算、(C) 残りの MM 部分

もくり返し計算で最適化する場合にはCAS-SCF法と言 う。この場合には、試行(出発)計算に設定したNOに は依存せず最適解が求まることになる。CAS-CI (SCF) 計算は平均場近似を超える取り扱いの典型例であるが、 それでもなおCAS空間での電子相関を完全に取り込ん でいるにすぎないので、残りの動的電子相関を考慮する 必要がある。閉殻系に残余している動的相関を取り込む 手法には、変分法 (CI法)、摂動法 (MP2, PT2)、結合 クラスター (CC) 法などがある。従って、これらの計 算の出発点(参照関数)の取り方に依存して、MR CI、 MR MP2、CASPT2、MRCC、CAS CCなどの手法が 得られることになる。ここで、MRは多配置参照(Multireference) の略であり、強相関電子系を多配置 (CAS) はその中で完全なものを言う)で表現していることを示 している。本年度の発表論文のリストにあるように、 我々はBS法とこれらMR法を有機ビラジカル系に適用 した結果を詳細に比較した。上記のCAS空間の選択法 では最小限のMR空間を選択しているので、CC法で動 的相関を取り込む必要があり、一方PT2法レベルでそれ を取り込む場合は逆にMR空間を十分大きくとる必要が あることが判明した。しかし、これらのMR的手法は比 較的小さい分子系の高精度計算に適しているが、本研究 で対象とする生体系などの巨大系には適応が現在のとこ ろ困難であり、より簡便な手法を必要とする。⁹⁾

すでに生体系などの半定量的計算には、前述のBS HF MO計算のかわりに本研究のテーマである「対称性の破れの方法」の一種であるBroken Symmetr(BS)Kohn-Sham(KS)密度汎関数 (DFT)法が数多く使われている。この場合には、動的相関効果はDFT法における相関汎関数で取り込まれることになる。しかし、BS KS DFT法では静的相関部分はKS軌道のBroken Symmetry

(BS)変形で取り込まざるをえないので、BS HF MO 法と同様の空間およびスピン対称性の破れた分子軌道 (MO)を与える。従って、BS法ではHF法とDFT法のハイブリッドも可能であり、Hybrid DFT (HDFT)と呼ばれている。さらに、BS DFT法の近似を進めた方法に、参照関数を多配置 (MR) あるいはCASに設定したDFT法がある。この場合をそれぞれMR DFT、CASDFTと言う (図1)。

以上の結果から、マンガン酸化物クラスターのように 生体内の多核遷移金属錯体の取り扱いでは、図1および 3に示すように、電子相関にもとづいた電子系の分割法 を構築するのが有効であることがわかる。即ち、強電子 相関系(A)にはCAS-DFT, MR-DFT あるいはサイズが 大きくてやむを得ない場合には (AP) BS-DFTを適応 し、配位子、アミノ酸などの閉殻系には閉殻 (restricted; R) DFT (RDFT) 法を適応し、さらには、周辺タン パク質骨格には分子力学(MM)法を使用するシミュ レーションシステムである。このシステムは少なくとも 光励起を含まない基底状態には有効であると言える。ま た、我々の3階層的手法は諸熊らのONIOMの考え方と は異なり、あくまで電子相関による階層の分化であるこ とに注意されたい (図3参照)。ONIOM法では計算精度 により分子系を分割し、高精度計算には部分系を、低精 度計算には全体系を、というサイズの大きさが分割の基 準に使用されている。

光合成系のように光エネルギーが利用出来る場合には、CASから空軌道への電子励起あるいは閉殻軌道から空軌道への電子励起あるいは閉殻軌道から空軌道への電子励起も可能になってくる。これらの電子励起の中でも一電子励起(single excitation: S)のみを考慮するCI法をMRS-CIと言う。従って、MRS-CIを参照関数に取り、残余電子相関をDFT法で取り込む手法をMRS-CIDFT(あるいはMRS-DFT)と言う。従って、MRS-DFT法は、エネルギーレベルの計算にのみに限定すれば、time-dependent(TD)MR DFT法(TD MR-DFT)、線形応答(inear response:LR)MR DFT法(LS MRDFT)や時間依存エネルギー勾配法(QEDM NR-DFT)に相当している。図2に概念図を示した。⁹ 我々はこれらの計算法を光合成アンテナ系の理論計算に適用しているが詳細はここでは省略する。

2.2 光合成反応中心の構造と機能発現

始めに述べたように原始地球は嫌気性であった。¹⁻³⁾ 現在でも太陽光のとどかない海底で熱水の噴出するチムニー(煙突状の岩石塊)とその周りには豊富な生物集団が存在する。熱水中には、ケイ酸、硫化水素、水素、鉄イオンやマンガンイオンが豊富であり、その温度は350℃にもなるが、圧力が高いために沸騰はしない。光合成マンガンクラスターのキュバン構造とhollanditeと

いう鉱物 $[Mn_4CaO_93H_2O]$ の構造類似性や鉄・イオウ 4Fe4S錯体のキュバン構造と greigite [FeS4] [SFeS]2の構造類似性が海水へのこれらの鉱物の溶解との関係で注目されてる。海底熱水地帯に見つかった大量の生物は、これら熱水中に含まれる還元型物質に依存する生態系であることがわかっている。実際、 O_2 を電子受容体としなくても良い細菌が見出される。このように、原始地球環境の研究は現在では極限環境下での化学反応研究の対象になると言えよう。従って、地球の40億年の歴史の中で酸素濃度がどのように変化してきたかがキィーポイントであることがわかる。 $^{2.3}$ 当時は O_2 濃度が低かったとすれば、熱水噴出口近くに生きている硫黄細菌が次の反応でATPを生成していることは注目に値する。例えばタングテン化合物を触媒として蟻酸を生成している。

$$H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2e^- \tag{1a}$$

$$CO_2 + 2H_2S \rightarrow (CH_2O) + 2S + H_2O$$
 (1b)

原始細胞はこの反応に目をつけたと考えることも可能である。現在でも紅色硫黄細菌や紅色無硫黄細菌などの光合成細菌は O_2 の発生をともなわない光合成を行っている。一方、シアノバクテリアの先祖は、 H_2 Sのかわりに H_2 Oを光分解して CO_2 の固定化やATPの合成能力を獲得した。しかし、この過程で生成した O_2 分子は猛毒であり、それまで繁栄していた嫌気性細菌類は大量に絶滅したと考えられている。 $^{10)}$ しかし、一方では O_2 を積極的に利用する酸素呼吸という手段を獲得した生物も生まれた。好気性細菌の出現である。このように、現在では重油を生産する藻までもが知られており環境と生物の関係は相当奥が深く今後ますます研究が行われるものと思われる。

1970年代以後、真核細胞は原核細胞から生じたこと が明確になってきた。1) さらに、真核細胞はひとつの細 胞の中に別の細胞が入り込んで細胞内共生により生まれ たという「共生説」も確立した。植物細胞の中にある葉 緑体の祖先は酸素発生型光合成細菌、つまり、シアノバ クテリアであると考えられている。^{1,10)} ミトコンドリア と葉緑体には核とは別にDNAが含まれていることが共 生説の根拠の1つである。しかし、葉緑体独自のゲノム DNA はシアノバクテリアに比較してその10分の1でし かない。光合成機能を支えるタンパク質の大部分は核ゲ ノムにある遺伝子によりコードされている。もともとシ アノバクテリアが保有した遺伝子が核ゲノムに転位した と考えられている。現在では、図4に示すように共生説 は数多くの実験事実により支持されている。面白いこと に、パートナーが互いに異質であればある程共生が安定 に維持されることもわかって来た。例えば、ミトコンド リアの持つ好気性代謝経路は好気性真正細菌 (共生者) が嫌気性のホスト細胞(宿主)に取り込まれたと思われ るのである。ミトコンドリアは、真核細胞に存在する細 胞器官でクエン酸回路などの呼吸基質から引き抜いた高エネルギー電子を降位させることによりATPを合成し、最終的には O_2 を H_2 Oに還元する。ミトコンドリアには外側の膜(外膜)とその内側に6-8nmへだてで内膜がある。この内外の膜に囲まれた部分を膜間腔という。一方、内膜で囲まれた内腔はマトリックスとよばれるが、クエン酸回路反応はこのなかで進行する。ミッチェルによれば、ミトコンドリアでは内膜から水素イオンが電子伝達系により膜腔間にくみ出され、濃度の高くなった水素イオンが内膜をへてマトリックスに流入するさいにATPが生成される。水流による発電と同じように水素イオンの流れによりATPが生成されと考えられる。 $^{1-3,10)}$

このように生体エネルギー論には光合成システムが深く関与している。まず、光合成システムの歴史的形成課程をたどりながらそのシステム構造と機能発現について考察する。図4に示すように光合成生物は、反応の結果生じる副産物に着目して、「酸素発生型光合成生物」と「酸素非発生型光合成生物」に大別される。後者は歴史的には光合成細菌と呼ばれて来たが、緑色硫黄細菌やヘリオバクテリアなどのⅠ型と紅色細菌、緑色系状細菌などのⅡ型に分類される。一方、前者はシアノバクテリア

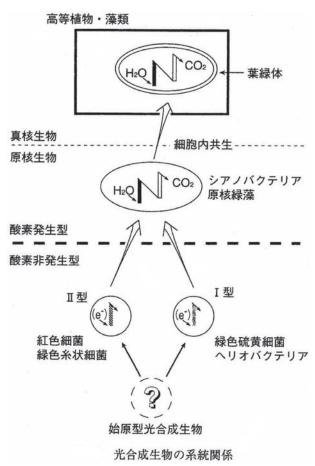


図4 光合成系の起源およびシアノバクテリアとの共生による業縁体の形成

などの原核緑藻などの原核生物と陸上植物に代表される 真核生物に分類される。これらの特徴は、光合成系PSI とPSIIの直列系を持ち、H₂Oも酸化出来る強い酸化力を 示すことであり、Zスキームと呼ばれる。

最近光合成系の反応を人工系で実現する試みが盛んである。人工光合成系の構築(20世紀のハーバーボシュ反応に対比される21世紀の課題である)においてはエネルギー媒体を何に選択するかが大問題であるが、細胞ではエネルギー通貨としてもっぱらATPを用いている。しかし、エネルギー通貨という視点のみならば他の物質も代謝プロセスで生成されるが、生物系ではATPが化学エネルギーを保存するために化学的に安定であり、かつ安全にエネルギー移動が可能という性質のために進化的に打ち勝ったと考えられている。最近、リン系化合物のかわりにヒソ系化合物を用いる生物系の報告があったがどうも間違いであるようである。

2.3 水の電気分解とマンガン酸化物の E^o 値

さて、図1-3に示した量子化学計算のように量子力学や統計力学に立脚する反応論に進む前に、マンガン系の化合物による水の分解反応に関する電気化学を考える。¹¹⁾水の電気分解の場合に実際起こる電極反応は、

$$7 / - \text{F} : \text{H}_2\text{O} \to 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$$
 (2a)

$$\mathcal{H} \mathcal{V} - \mathcal{F} : 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}$$
 (2b)

である。水の $E^{\circ}(O_{x}/R)$ 、即ち $4H^{+}+O_{2}+4e^{-}=2H_{2}O$ プ ロセスの標準電位は1.23Vであるが、実際には純水の場 合5Vまで電圧をかけても電流は流れない。従って、電気 分解にあたっては電解質を入れて反応を促進させること が必要である。例えば、酸化電流(アノード電流)、すな わち酸素発生に伴う電流は、酸性では1.4Vで出始める のに対して、アルカリ性の液では0.6Vでも出始める。但 し、対応するカソード電圧 (H2発生に相当) はそれぞれ -0.2V, -1.0Vであるので水の電解に必要な電圧はpHに 関係なく1.6V (1.23より少し大きい)である。光合成サ イトでは、電極電位のかわりにマンガン酸化物クラス ターが水の分解反応を行っている。低原子価Mn金属の E^o(Mn(II)/Mn)値は-1.18(V)であり大変酸化されやす い物質であり、水の分解能力はない。一方、マンガンイ オンの酸化数が上昇するにつれて酸化力は増大する。下 記にマンガン酸化物の価数変動に伴うE0値を示す。

$$\begin{split} &Mn(\mathbb{II})_2O_3 + 3H_2O + 2e^- = 2Mn(\mathbb{II})OH_2 + 2OH & E^\circ = -0.25 \\ &Mn(\mathbb{VI})O_4^-(aq) + e^- = Mn(\mathbb{VI})O_4^{2-}(aq) & E^\circ = 0.56 \\ &Mn(\mathbb{VI})O_4^- + 2H_2O + 3e^- = Mn(\mathbb{V})O_2 + 4OH^- & E^\circ = 0.60 \\ &Mn(\mathbb{II}) + e^- = Mn(\mathbb{II}) & E^\circ = 1.51 \\ &Mn(\mathbb{VI})O_4^- + 4H^+ + 3e^- = Mn(\mathbb{V})O_2 + 2H_2O & E^\circ = 1.70 \\ &Cl_2 + 2e^- = 2Cl^- & E^\circ = 1.36 \end{split}$$

最後の塩素イオンのどは、光合成サイトの酸素発生サイ

トに2個のCIイオンが存在するのでそのE値も示した。 上記の式より、Mnサイトが0価からW価にまで変動するにつれて水から電子を引き抜く酸化力が増大することがわかる。光合成サイトに存在するマンガンクラスターの酸化数は最大V価あるいはIV価と考えられているので、酸化力を増大しかつ触媒サイクルとしての機能発現のために自然は4個のMnの共同効果が可能なクラスター構造を利用していると考えられる。最近、遷移金属錯体のE値の量子化学計算が行われるようになったが、酸化還元電位の第一原理計算は溶媒和自由エネルギーの見積もりがネックになっている。

マンガン錯体を人工的酸素発生サイトに使用する研究は世界中の研究者により精力的に実行されている。現在多くの実例では白金電極が使用されているが、元素戦略的にはより廉価な金属の使用が望ましい。其の点では鉄、銅などが利用できれば良いが、自然はマンガンを選択している。しかし、マンガン酸化物は取り扱いが困難であり、人工系ではRuなどの第二周期遷移金属が使用されている。生体系の理論計算が新しい人工系の設計指針に役立てば幸いである。

2.4 光合成サイトマンガンクラスター

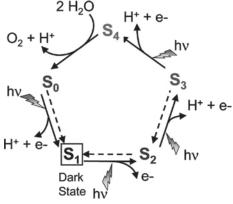


図5 太陽光による水分解過程 (Kok サイクル) (文献 27 から引用)

応が4回進行し、結果的に以下の反応が完結する。^{12,13)}

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$$
 (4)

1回の吸収で1電子伝達が起きているので、クロロフィル二量体とMnクラスター部を連結しているチロシンラジカル部分(Yz・)でも一電子移動がカップルしている。Mnクラスターが四電子酸化を受けたKokサイクルの S_4 状態は式(4)の反応を進行させるだけの酸化力を獲得していると言える。現在問題となっているのは、 H_2O を酸化する場合のMn活性点の構造と電子状態がどのようなものであるかという点である。すでに数多くの理論的計算が実行されているが、下図に示すように、(A)活性点を一核のマンガンオキソ部分 (M=O)(図6の1)と考える場合と、(B) 二核のマンガン μ オキソ部分 (MnO_2Mn)(図6の3)と考える場合に大別される。

(C) の場合は (B) が解裂して (A) のサイトが生成したとも考えられる。現在までの Siegbahn ら $^{14)}$ を先頭に行

われた理論計算の結果は、Mnイオンが高原子価になると酸素原子部分のラジカル性(オキシルO-ラジカル性)が顕著になり、ラジカル型の酸素一酸素結合生成が起こるというシナリオで理解出来る。

遷移金属オキソ種 (Mn(V)=O) は通常の分子軌道計 算ではMn酸素間の3重結合の形成が予想されることよ り大変安定であり、有機化学との対応では一酸化炭素 (CO) の3重結合と等電子的である。実際コリンズ錯体 といわれる Mn-O 結合距離の短い (1.55A) 安定 Mn オキ ソ錯体が知られている。しかし、この錯体の反応性は低 い。一方、Mn-O結合距離の長い (1.70A以上) のMn=O bondではHOMO-LUMOギャップが小さくなり、三重 項型不安定性も顕著になりHOMO-LUMO混合が起こ り(21年度豊田報告参照)、生成した対称性の破れた軌 道はMnおよび酸素サイトにそれぞれ局在化するように なり、化学的にはメタルビラジカル (Mn — O) の 性質が増大する。高原子価Mn(V)=O結合の3重項不安 定性とビラジカル性という視点の重要性は、すでに 1986年の論文で我々も指摘した通りであるが光合成サ イトの反応性を考える場合にも有効である(例えば、 Mn=OのC=C2 重結合へのラジカル付加)。^{15, 16)}

しかしながら、水の分解が他の水分子の存在下で進行 していることを考慮すれば、ラジカル機構よりはイオン 機構で進行している可能性も否定出来ない。即ち、

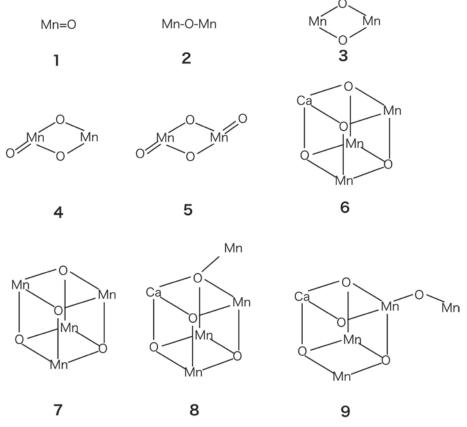


図6 光合成マンガンクラスターの骨格構造

Mn=Oあるいは Mn_2O_2 のO原子部分の親電子反応性 (SE_2)を重要視する立場である。この点を検討する為に 我々のグループでも種々のモデル系での計算を実行した 結果、 $^{17)}$ 図7に示すように水分子の関与により Mn(V)=O結合のラジカル性が顕著に減少することがわかった。一方、実験的にも種々のグループがマンガン錯体モデルを合成し、その反応機構を検討した結果、ラジカル/親電子反応性の両方の可能性が見いだされている。従って。理論的にはジラジカル性を定量的に評価する必要がでてくる。 $^{15.16)}$ 今後、生体系、モデル系のさらなる実験的、理論的研究が進展し、Mnクラスターによる水の分解プロセスの全容が解明されるものと思われる。次節では今後の研究のために酸素発生マンガンクラスターの研究の歴史について述べる。

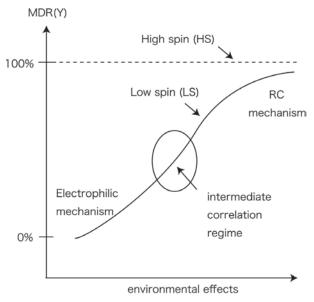


図7 Mn(V)=O結合のビラジカル (MDR) と環境因子 (温度や水 の配位など) による変動 (文献28)

酸素発生マンガンクラスターの 構造と反応性

3.1 クラスター構造に関する歴史的考察

水の光エネルギーによる酸素と水素への分解反応は本田一藤島効果 18 で代表されるように学術的にもまた現在のエネルギー問題との関連でも極めて重要なテーマである。しかしながら、生体系における酸素発生サイトの全貌はいまだに見えてきていない。そこで、光合成マンガンクラスターのクラスター構造に関する総説から始める。初期の頃の酸素発生Mnクラスターの研究についてはChristouと Vincent による総説がある。 19 そこでは図6にその一部を示したように直線型、ベント型、および di- μ -oxo型マンガン酸化物、tri μ -oxoマンガン二核錯体のMn-Mn距離と4核錯体の構造が示されている。X線構造解析が成功していない時期には、EXAFS などから

これらのクラスターの構造が推定された。2009年までに生体内酸素発生サイトマンガンクラスターの構造として提案されている構造のなかでも、図6の8,9が特に注目されてきている。これらの構造はそれぞれ、ロンドン型(FerreiraらのX線構造解析の結果)、 4 ベルリン型構造(LollらのX線構造解析の結果) 5 と呼ばれている。これらの構造はキュバン構造を含むのが特徴である。一方、EXAFSの実験より提案されたキュバン構造が開裂しているバークレイ型のモデルと称される構造 20 も大変注目を集めてきたが、昨年発表されたX線結晶構造 6 はむしろ8,9の構造特性を合わせ持つ別のベルリン型構造(DauのEXAFSより提案された構造) 21 に近いようである。したがって、23年度には光合成サイトにあるCaMn $_4$ O $_5$ クラスターの研究が急速に進展することが予想される。

3.2 酸素発生のメカニズム

初期の頃に提案された酸素発生マンガンクラスターで の反応機構が推定されている。Brudvig らはキュバン型 (図6の7) およびアダマンタン型の4核錯体構造を考え、 酸素分子は後者の構造が前者の構造に変形するところで 発生するメカニズムを提案している。²²⁾一方、Vincentと Christouはキュバン型構造から酸素分子が抜けてバタフ ライ型4核錯体が生成するモデルを提案している。¹⁹⁾ 実 際に、後述するように、Dismukesのグループはこの形式 の反応を示す錯体を実現している。²³⁾さらに、Christouら はキュバン型4核錯体の μ -oxoが水と反応して、 μ peroxo型結合が生成し、その後Ooが脱離する機構も提 案している。これらの初期の提案にはキュバン型錯体 (図6の7) が基本骨格として仮定されている。次のス テップは、Yachandra、Sauer、Klein (YSK) らのバーク レーのグループのEXAFS、ESRなど種々の分光学的研 究に立脚する反応機構の提案である。彼らの提案では、 2核錯体 (図6の3) がμ-oxoで連結された dimer of dimer 構造が仮定されている。彼らの提案の基本的に重要であ る点は、マンガンクラスターが光電子移動により酸化さ れていくと、図5のKokサイクルでの S_3 ステップで μ oxoの酸素が酸素ラジカルの性質を持ち、さらに、もう一 電子酸化され S_4 ステップに入るともう一つの μ -oxoの酸 素も酸素ラジカルとなり、酸素ビラジカルの再結合によ りO-O結合が生成し、その後O2が脱離するという電子 状態に関する問題を指摘したことであるように思える。²⁰⁾ この提案の重要性は、最近の銅二核錯体で酸素分子が取 り込まれ、O-O結合の解裂が生じ、 $\operatorname{di}\mu$ -oxo錯体が生成 する反応が思い出されていることとも関連する。YSK の提案は、丁度このプロセスと逆の反応が進行している ことを指摘したことになる。最近、Yachandraらは彼ら のラジカル機構をキュバン型に近い4核錯体に展開して いる。MnOMn 結合 (図6の2) のμ-oxo に酸素ラジカル

性を仮定する点では彼らの以前の考えと同じである。

一方、Babcockらの提案は前述のdimer of dimerの構 造を仮定しているが、²⁴⁾ 水分子がマンガンサイトに配位 して、その結果脱プロトン(水素)化が実現し、O2分子 が発生するという考え方である。さらにタイロシンの フェノキシ部分 (Y_z) も初期の水からMn=O結合が生成 する段階で関与すると考えている。彼らの提案では、 Mn=O結合が生成し、MnOOMn結合が形成され、O2発 生に至ることを指摘しており、これまでの提案とは異 なっている。さらに、Pecoraro らの提案は dimer of dimer 型の骨格は仮定しているが、Yz部分のみならずClイオ ンとCaイオンが反応に関与する点でBabcockらの提案 とは異なっている。彼らの機構では、Mn=Oが生成する 点は同じであるが、Mn=OがCaイオンに配位したハイ ドロキシドアニオンと反応し、ハイドロペルオキシドが 生成し、その後O2が発生すると考えている。²⁵⁾従って、 Pecoraro らの提案はロンドン構造の決定者である岩田― バーバーの提案にも受け継がれている。4) 一方、最近の Dauらによる提案では、Mn=O結合が生成し、Mn di μ-oxoの部分との水素移動反応とカップリングしてO₂の 生成に進むやや複雑なプロセスが考えられている。21)以 上のように、これらの反応機構は、酸素-酸素結合生成 プロセスではMn=O結合が生成し、反応に関与している 点では共通している。さらに、高原子価Mn=O結合の不 安定性に起因するラジカル性14,15)が陰にあるいは陽に仮 定されている。

2004年になり、光合成酸素発生サイトのX-ray 結晶構 造 (ロンドン構造) がFerreira により発表されたので、そ れと関係した反応機構の提案もなされている。Messinger らはMn₃O₃CaOH型のキュバン構造(図6の8)を仮定し、 残りのもう一つのMnイオンはμ-oxo結合でキュバン内 のMnイオンと連結していると仮定している。²⁶⁾ キュバ ン外のMnイオンに水がSoステップで配位し、Soステッ プでそのH⁺イオンが脱離してOHアニオンが生成し、そ の後キュバン内の酸素アニオンと反応してOO結合がS4 ステップで生成し、 S_4 ステップから S_0 ステップに至る 点でO2が発生する考えている。BrudrigらはFerreiraら のX-ray構造を仮定し、キュバン外のMnイオンが Mn(V)=Oを生成し、その酸素サイトがもう一つの水の lone pairを求電子攻撃し、その後O2発生に至る機構を 提案している。²⁷⁾ Brudrigらの機構は、Mn=O結合の求 電子反応性を仮定している点で従来のラジカル性を仮定 し、水素ラジカル引き抜きを考えるモデルとは明らかに 異なっている。Brudrigのモデルは我々の量子化学計算 に基づくモデルと良く一致している(後述)。²⁸⁾ 以上の ように、水からの酸素発生に関してはラジカル機構とイ オン機構の両方が提案されており、その詳細な反応機構 の確定は今後の研究に待つところが多いように思われ る。特に、沈一神谷グループの最新の実験で数多くの水の存在が見えたことは反応機構を考える上でもまた新たに温和な条件で酸素を発生する人工系を探索する上でも大変重要となるであろう。

3.3 ラジカル機構とYzの役割

光合成酸素発生サイトにおいて、マンガンクラスター に近いタイロシンのフェノール基 (Yz) はP680カチオ ンへの電子供与体と考えられてきた。しかし、Yzの役 割はそれだけではなくYz・ラジカルが水からH原子を引 き抜くという考え方がBabcockにより提案され注目され て来た。23)彼の考え方では、金属ラジカルが関与する反 応では共通する原理であるという。即ち、ガラクドーズ オキシデース、リボヌクレチドレダクターゼ、プロスタ グランディンシンセターゼなどO2が関与して活性酸素 種が生成する反応に共通する機構であると考える。例え ば、酸素種がアミノ酸からHラジカルを引き抜き、生成 したラジカルが基質からHラジカルを引き抜くというプ ロセスである。PSIIでは、P680⁺がY_zから電子とプロト ンを引き抜きYz·を生成し、それがH₂OからHラジカル を引き抜くと考える。この仮定が正しいかどうかは、ま ず熱力学的考察が必要である。何故なら、水のOH結合 の解離エネルギーは119 kcal/molであり、OHラジカル のそれは102 kcal/molであるのに、タイロシンのOH結 合は87 kcal/molにすぎないからである。従って、この 機構ではMnサイトの関与が必要不可欠であり、実際、 Mnイオンへの水の配位により、そのO-H結合の解離エ ネルギーは77-87 kcal/molに低下するものと考えられ ている。例えば、 Y_z ・への電子移動が起こり、Yからの プロトン引き抜きが中間に関与すれば、pKaに依存する が、水分解は可能となる(ここで Y_z は Y_z H構造を意味 する)。

$$Y_z \cdot + e^- \leftrightarrow Y_z^-$$
 (3a)

$$1/2 \text{ H}_2\text{O} + \text{Y}_z^- \leftrightarrow 1/4 \text{ O}_2 + \text{Y}_z + \text{e}^-$$
 (3b)

$$1/2 H_2O + Y_Z \cdot \leftrightarrow 1/4 O_2 + Y_Z \tag{3c}$$

マンガン2核錯体の pK_a 値から判断して、 H^+ の放出には異常に高 pK_a 値が必要であることがわかっている。しかし、Mnイオンの価数が大きくなるにつれてその値は低下し、酸性度が増加する。さらに、電荷密度が同じでも架橋オキソ種の方が端のオキソ種より塩基性が高いこと分かっている。従って、図5に示したKokサイクルの最初の S_0 状態で pK_a 値から判断してOHアニオンでなく H_2O が配位しているものと考えられる。

Ruffinger と Dismukes は Mn オキソ種による H ラジカル引き抜きあるいはプロトン (H^{\dagger}) –電子結合反応機構について考察している。 29 例えばトルエンと過マンガン酸カリの反応を非極性溶媒で行うと、水素ラジカル $(H \cdot)$ 引き抜きが優先することがわかっている。この場合には

C-H結合の解離エネルギーとH-O結合エネルギー差 (ΔΔH°) が反応の活性化エネルギーとよく相関すること がわかっている。一方、非極性溶媒条件を、反応系に水 を多量に加えることにより極性に変化させると、ラジカ ル機構からイオン機構(ハイドライドトランスファー) に変化することが結論された。そこで、彼らは Y_z ・ラジ カルによる水素引き抜き反応に対しても同様の考察をし ている。まず、チロシルラジカルの還元ポテンシャル (E°) は標準条件で0.94Vであり、この値を使用してフェ ノール基のOH結合エネルギーを計算すると90 kcal/mol になり他の方法より求めた値と一致した。これらの考察 より、 pK_a の大きい(塩基性)のオキソ種からのH atom 移動速度が小さく、PSIIでの反応速度とはかけはなれて いることがわかる。即ち、計算値から判断すると、H atom移動反応が実際の酸素発生サイト (OEC) で生起 しているとは考えられない。従って、OECサイトでは プロトン・電子カップリング型の反応が期待される。問 題は、実際にどのような活性種が生成しているかであろ う。これらの解析より、今までの量子化学計算で示され ているMn=O種のラジカル引き抜き機構は非極性あるい は気相の反応のモデリングをしていることに相当し、タ ンパク場の効果を考慮していないので、現実のOECで の反応を検討していることにはならない可能性がある。 即ち、HoOの寄与を遷移状態に加えた計算が必要である ことが実験的に示唆される。

3.4 酸素発生反応の熱力学

実際の光合成系での実験結果について考える。水からの酸素発生プロセスは、形式的には4個のプロトンと4個の電子の放出を伴う酸化過程である。

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
 (4)

しかし、実際には上記反応はOHラジカル、OOHラジカル、スーパーオキシドラジカル(O_2)および過酸化水素(H_2O_2)の生成を媒介とする複合プロセスである可能性が高い。熱力学的考察より、OHラジカルの生成過程が最もエネルギーを必要とするが、他の反応はそれに比較すればエネルギー的には容易である。(4)式で表される直接過程は最も容易であるように見えるが、実際にはこのプロセスは H^+ の水による安定化(pH7での)によるもので、PSIIの反応サイトでは反応場が異なることに注意を要する。従って、pH依存性を消去したconfiguration potential (ΔG_e) を自由エネルギー変化の目安に考えた方が良い。 ΔG_e 値は ΔG^o を用いて次式で定義される。

$$\Delta G_c = \Delta G^{\circ} + RT \sum_i \ln x_i^{\circ} + RT \sum_i \ln x_f^{\circ}$$
 (5)

ここで、 x_c はreactants (c = i) と products (c = f) のモル分率を表す。

(4) 式のプロセスの E_c 値は1.4Vとなり、光合成サイ

トにおけるチロシン Y_z の E_c 値 (1.1V) よりも高くなる。 従って、電子移動は発熱的になるが、Eyring の式により 反応速度 (k) を求めることにする。

$$k = \frac{k_{\rm B}T}{h} \exp(-\Delta G_e^{\dagger}/RT) \tag{6}$$

ここで、透過係数は1とした。さらに、活性化自由エネルギー $-\Delta G_c^{\ddagger}=(1.4-1.1)\times 4V=1.2V$ と見積もった。しかし、得られたk値はPSIIでのそれに比較して余りにも遅く非現実的である。従って、 H_2O のかわりにOH イオンが生成しているとしてそれが酸化されるとすれば E_c 値は $0.88\sim1.14$ に低下するので、このプロセスの方が容易である。しかし、そのためには、OH イオンがCaイオンかMnイオンに配位して反応サイトにおけるその濃度を高めている必要がある(この条件より遷移状態のモデルが出る)。活性化自由エネルギーを下げるもう一つの方法は、 H_2O 以外の何らかのBase(B)を介在させることである。

$$2H_2O + 4B \rightarrow O_2 + 4BH^{\dagger} + 4e^{-}$$
 (7)

Bの選択の仕方としては、Mnに配位しているLigandを利用する場合など幾つか考えられうる。次に、生成したペルオキシド化合物から O_2 の発生段階についても種々の組み合わせが考えられうる。実際の生体内マンガンクラスターでは話が複雑すぎるので、モデル系での実験を参考にするのも一つの方法である。しかし、これらの結果からCa(II)イオン、Mnイオンの両方が反応に関与すると考えるのが妥当と思われる。

3.5 Kokサイクルに関する反応動力学

光合成サイトの酸素発生は図5のKokサイクルで良く説明される。この過程で4個のプロトンが1-0-1-2の順に放出され、電子移動も $S_iY_z^+ \to S_{i+1}Y_z$ と進行する。 $S_2Y_z^+ \to S_3Y_z$ 以外の他の全ては塩基性条件で加速される。酸素発生は $S_3 \to (S_4) \to S_0 + O_2$ の段階で起こることが知られている。一方 $S_2 \to S_3$ のstepでは、種々の実験より大きな分子構造変化が起こることが結論されている。RengerとHanssumは吸収スペクトルの時間変化の解析より各反応ステップの活性化エネルギー(E_a)と衝突頻度(A)を求めた。 30 表1に結果を纏めた。表1より、 $Y_z^+S_2 \to Y_zS_3$ の段階の活性化エネルギーが大きく、構造変化の大きさと符合する。RenzerとHanssumはさらに反応速度を非断熱電子移動過程を含むマーカスの理論により解析した。

$$k_{i,i+1} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{i,i+1} \right|^2 / \sqrt{4\pi \lambda_{i,i+1} k_B T} \right) e^{\frac{-(\Delta G_{i,i+1}^i + \lambda_{i,i+1})^2}{4\lambda_{i,i+1} k_B T}}$$
(8)

ここで、 ΔG° は自由エネルギー変化であり、 $\lambda_{\text{I,I+1}}$ は最配向エネルギーである。狭い温度範囲では、速度定数が一

定であると仮定すれば次式の関係を得る。

表1 Kokサイクルの各反応ステップにおける活性化エネルギーと 頻度因子

Reactions	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
$Y_z^+ S_0 \rightarrow Y_z S_1$	5.0	6×10 ⁴
$Y_z^+S_i \rightarrow Y_zS_2$	12.0	4.5×10^{5}
$Y_z^+S_2 \rightarrow Y_zS_3$	36.0	8.0×10^{9}
$Y_z^+S_3 \rightarrow (Y_zS_4) \rightarrow Y_zS_0 + O_2$		
T > 279 K	20.0	2.4×10^{6}
T < 279 K	46.0	1.8×10 ¹¹

$$E_a + \frac{1}{2}RT = (\Delta G_{i,j+1}^{\circ} + \lambda_{i,j+1})^2 / 4\lambda_{i,j+1}$$
 (9)

従って、 $\Delta G_{i,i+1}^{\circ}$ の値が決まれば他のパラメータも決定出 来る。最終的に得られた結果は表1に示した通りである (単位eV)。表2よりV_{LH}の値は大変小さく、非断熱過 程の仮定を満足する。一方、 $Y_z^+S_2 \rightarrow Y_zS_3$ 段階の $\lambda_{2,3}$ 値 が大変大きく、核配置の大きな最配向と矛盾しない。S-サイクルでCa²⁺とCl⁻イオンの役割についても最近色々 研究が進展しつつある。Ca⁺²はMn₄ユニットと非常に近 く連結していることが結論されている。Ca⁺²には水が配 位しており、その酸化還元ポテンシャルを変化させてい ると考えられている。 Ca^{+2} を除くと $Y_z^+S_2 \rightarrow Y_zS_3$ への 酸化反応が停止することがわかっている。CI「イオンを 除いた場合もYz+S2の段階でサイクルが停止する。この ことにより、Ca⁺²もCl⁻も水素結合ネットワークの中で proton transferに関係していると考えられている。ラマ ンスペクトルの研究より、S₁の段階で少なくともH₂O (あるいはOHTアニオン) が配位していることが判明し ている。これらの実験結果は反応機構に関する理論的考 察に重要な示唆を与えるものである。

表2 Kok サイクルの各反応ステップにおける活性化自由エネル ギーとマーカス理論における相互作用因子

Reactions	\boldsymbol{E}_a	$\Delta G_{j,j+1}^o$	$\lambda_{I,I+1}$	$V_{\mathrm{I},\mathrm{I+1}}$
$Y_Z^+S_0 \rightarrow Y_ZS_1$	0.05	0.250	0.43	1.5×10^{-6}
$Y_z^+S_i \rightarrow Y_zS_2$	0.12	0.055	0.41	4.1×10^{-6}
$Y_z^+ S_2 \rightarrow Y_z S_3$	0.37	0.040	1.2	7.1×10^{-4}
$Y_z^+S_3 \rightarrow (Y_zS_4) \rightarrow Y_zS_0 + O_2$	0.21	0.105	0.73	1.2×10^{-5}

4. 酸素発生マンガンクラスターの理論計算

4.1 マンガンオキソ結合のビラジカル性と水配位に よるその減少

Ⅲ節で紹介した歴史的経過から、光合成マンガン錯体の反応性を支配する電子的要因の一つはMn(V)=O結合のビラジカル性である。¹⁵⁾ 21年度の豊田報告で述べたように、ビラジカル性の程度はMn(V)=O結合のHOMOとLUMOの軌道エネルギー差(ギャップ)が小さいことに起因する軌道混合の割合に依存するので、まずこの点

を検討した。その為、図6の8のロンドン型のX線構造 から (Mn(V)=O)-Ca(II) (CH₃CO₂)₂の骨格を切り出し、 Ca(II) サイトにハイドロキシアニオンを3個配位させた、 $(Mn(V)=O(CH_3CO_2)_2(H_2O)_2(OHCa(OH)_2)$ モデル I とさ らに水をCa(II)サイトに1個加えたモデル II、(Mn(V)= O(CH₃CO₂)₂(H₂O)₂(OHCa(OH)₂) (H₂O) を構築し、Mn(V) =Oにさらに2個の水を配位させた場合とさせない場合 を検討した。²⁸⁾ モデル I ではMn(V)=O結合のビラジカ ル性が2個の水を配位のない場合76.1%であったのが、 配位のある場合13.4%に減少した。同様に、モデルⅡで は52.6%から7.8%に減少した。この結果は水の配位に よってMn(V)=O結合の反応性がラジカル型からイオン 型に変化しうることを示しており、RuffingerとDismukes の実験結果とも符号する。従って、モデルⅠとⅡの相違 も水分子の配位の差に起因すると言えよう。また、モデ ル計算の結果は図7にしめした一般的傾向とも良く合致 している。

ここで、2核錯体を例に、クラスター構造の対称性お よび対称性の破れについて考察する。図6に示した、2 核錯体 (3,5) は対称性が高いので、酸素-酸素 (O-O) 結合の生成過程でバークレーのグループ(Yachandra、 Sauer、Klein) の提案にあるようにホモリシス型反応の 遊過程、即ちオキシルラジカルの再結合 (O··O) 過程 が優先する可能性が高い。ヘテロリシスの逆過程、イオ ン型再結合 (O+-O)、が実現しうる非対称性の因子が 欠如しているからである。同様に、メタンをメタノール に変換する酵素であるメタンモノオキシゲネースの活性 サイトにはFe(IV)-O-Fe(IV)が存在するが、この場合も酸 素原子が水素原子をラジカル引き抜きする機構が卓越す る。31) イオン型反応を実現するためには遷移状態に水が 触媒的に関与する必要がある。一方、鉄・イオウ錯体の 一種であるリスケ型錯体は図6の3と同様にFeS2Feの対 称構造を有するが、Feに配位しているアミノ酸残基が 異なる(システインがヒスチジンに置換)ことにより対 称性を破っている。このように、クラスターにおける対 称性の破れはイオン型反応の可能性と直結するので反応 機構を考察する上で大変重要である。話は飛ぶが、22 年度に話題になった炭素-炭素 (C-C) カップリング反 応においても、異なる金属種を組み合わせて(対称性を 破ることにより) 双極イオン型の4中心遷移状態構造を 実現することが基本である。同種の金属の組み合わせで はラジカル反応 (兄弟喧嘩) が誘起される可能性が高く なる。

4.2 キュバン型マンガン錯体の構造対称性の破れと 電子構造および反応性

クラスター構造の対称性および対称性の破れという視点は図6のキュバン型構造でも大変重要である。生体系は図6の6にあるようにキュバン構造にCa(II)イオンを

含み、対称性の破れが顕著である。3人の男(女)兄弟(姉妹)に一人の女(男)が混じっている状況で、7のように4人とも男(女)兄弟(姉妹)の状況とは異なることが理解される。前述の鉄・イオウ錯体でもアコニターゼ型4Fe-4S錯体は図6の7のようにキュバン構造を持っているが、一つのFeイオンの周りのアミノ酸異なることにより対称性を破っている。さらに、前述の窒素固定を行うニトゲナーゼにおいてもキュバン型4Fe4S錯体の2量体である8Fe-7Sのホモクラスター(Pクラスター)ではなく鉄一個がモリブデンに置換した対称性の破れた構造をもつFeMo(7FeMo-9S)錯体が反応サイトである。

Dismukesのグループは7の構造を持つキュバン型の Mn4核クラスターを用いて、酸素発生に成功している。²³⁾ 図8に彼らの錯体の構造を示した。人工系の特色を反映 して、対称性の高い構造を有している、ことから、酸素 発生機構はオキシルラジカルの再結合 (O··O) 過程が 優先する可能性が高いと予想されるが、実際Dismukes らは種々の実験的根拠からラジカル機構を提唱している (しかし、最近の彼らのシステムではナフィオンを担持 系に使用しているのでイオン性が注入されている可能性 がある)。我々もDismukesらの提案を確かめるために、 図8の4核クラスターのスピン分極型の密度汎関数 (UB3LYP) 計算を行った。³²⁾ クラスター部分のUB3LYP 計算によるスピン密度の計算結果を表3に纏め、それを 図8に図示した。図8より理解されるように、O5および O6酸素上に反応前においてもスピン密度が対称的に誘 起され、オキシルラジカルの再結合(O··O)過程への 移行が可能であることが理解される。しかし、この機構 を実際に確かめるためには遷移状態の決定が今後不可欠 であるので、現在研究を進めている。

4.3 酸素―酸素結合形成反応のイオン機構

図6に示したロンドン型(8)およびベルリン型(9)の構造はいずれも6の非対称型キュバン型構造を含み、さらにキュバンの外側に μ -オキソで連結されたMnイオンを有している。

従って、このMnサイトにMn(V)=OあるいはMn(V)

表3 Dismekes Mn₄O₄錯体 (図8) のUB3LYP計算によるスピン

Atoms	Antiferro (AF)	Ferro (F)
Mn1	3.16	3.30
Mn2	3.72	3.72
Mn3	-3.69	3.40
Mn4	-3.33	3.73
μ^3 -O5	0.14	-0.19
μ^3 -O6	-0.03	-0.13
μ^3 -O7	0.03	-0.13
μ^3 -O8	-0.01	-0.20

-OH型の活性種が生成し、Ca(II)イオン上のハイドロキ シイオンと反応し、O-O結合を有するMn(W)OOHある いはMn(Ⅲ)(HOOH)を生成する可能性が考えられる。 さらに、非対称構造を反映して、ラジカル機構でなくイ オン機構の可能性も反応場に水が存在すれば可能になる と考えられる。前述のように2004年に岩田―バーバー らによりロンドン型のX線結晶構造が発表された時に は、水の配位構造までは明確に見えていなかった。しか し、幾つかの分光学的手法 (FTIR, ENDOR, ESEEM, ESE-ENDORなど)よって当時でも水の存在状態に関 する情報は得られていた。そこで、我々も計算結果とこ れらの実験結果を総合して、図9に示すイオン型反応機 構に関する提案をした。即ち、So状態ではMnとCaに 水が配位し、S₁状態ではMnに配位した水が脱プロトン 化し、So状態ではMnの酸化が進行し、So状態でCaに 配位した水が、脱プロトン化するという機構である。17) 実験結果ではS2状態からS3状態に移行する反応障壁が 大変高く何らかの構造変化が起きている可能性がある。 したがって、この段階を解明するには、昨年明らになっ たS₁状態の構造から出発して多階層連結計算 (QM/ MM/MD) により遷移状態構造を解明する必要があるが それは今後の問題である。

2005年当時は S_3 状態から S_4 状態に移行する段階では さらに種々の可能性があり代表的なものを書いてある。 2011年の1月の段階で図9を振り返ると、まず塩素アニ

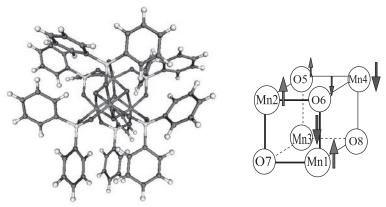


図8 マンガン4核錯体の分子構造 (分権) と反強磁性型スピン構造 (文献32)

図9 水分解酸素発生過程のイオン型反応機構に基づく酸素―酸素 結合生成 (文献17)

オンが塩基の役割をして水(あるいはヒドロキシアニオン)の脱プロトン化に寄与する可能性を指摘しているが、現在では塩素アニオンはクラスターから6A以上離れていることがX線結晶解析でも解明されており、この関与は否定されている。しかし、塩基の役割を水に置き換えればこの問題は回避出来るので、我々の2007年の提案(図10)ではそのように修正されている。 28 図9で大切なところは S_3 状態から S_4 状態への移行ではプロトンが放出されていなく、形式上は $Mn(HO--OH)(S_{4a})$ を経て、HOの片方からプロトンが脱離して過度的にMn=O型の結合の生成) (S_{4b}) して $MnOOH(S_{4c})$ を形成して、最終的に酸素の発生に至るというスキームである。従って、この機構では形式的に S_4 状態から S_0 状態への再帰の段階で2個のプロトンと酸素が出ることになり、図 S_4 に示した機構と同一ではない。

2007年になって、前述の4.1に紹介した水の関与に関する計算(図7参照)のモデル計算結果より、図10に示した水関与の反応機構を提案することになった。 $^{28)}$ ここではMn(V)=O結合が水の関与により実在しているとの前提にたち、塩素アニオンのかわりに水がプロトン脱離に関与し、MnOOHが生成する反応スキームが考察されている。Mn(V)=O結合が生成するとすれば、 S_3 状態から S_4 状態への移行の段階でプロトンが放出される必要があるので図5に示したKok サイクルが暗黙のうちに仮定されている。しかし、これらのイオン機構を実証するためには、まず、 $CaMn_4O_5$ クラスターへの水の配位構造が解明されなければ単なる絵に描いた餅でしかない。多階層計算手法が発展して来たといえども、光合成サイトのような複雑系を計算で予測することは不可能であっ

図10 水分解酸素発生過程の水関与イオン型反応機構による酸素―酸素結合生成(文献28)

た。従って、昨年の沈一神谷グループのX線結晶構造解析によりPSII系で2000個以上の結晶水の存在が確認され、 $CaMn_4O_5$ クラスターへの水の配位構造の詳細が解明されたことは今後の理論計算のための構造情報が確立したと言っても過言でない。筆者は2010年の段階では水の関与が無いと仮定すれば可能となるラジカル反応機構を幾つかのクラスター構造について考察し集大成を行った。 $^{32)}$ その最後のところで、次はこれまでのイオン機構の集大成を予定していると述べたが、23年度はいよいよイオン機構の解明が急速に進展する可能性が見えてきたと言えよう。

5. お わ り に

本稿では(1) 高原子価マンガンオキソMn(V)=O3重 結合の不安定性と軌道対称性の破れに起因するビラジガ ル性の出現、(2) Mn(V)=O結合への水の配位によるビ ラジカル性の減少と親電子性の出現、(3)キュバン型4 核Mnクラスターの対称性とビラジカル型(ホモリ ティック)酸素-酸素結合生成反応、(4)4核Mnクラス ターへのカルシウムイオンCa(II)のドーピングによるク ラスター構造の対称性の破れとイオン性の導入によるイ オン型 (ヘテロリティク) 酸素-酸素結合生成反応、に ついて紹介した。筆者は(1)と(2)の性質を纏めてカ メレオン性と表現した。さらに、クラスター構造の対称 性の破れという視点は鉄・イオウクラスターの機能発現 を考察する上でも有用であることを指摘した。太陽光に よる水分解酸素発生反応を自然史的に考察したが、自然 は反応性が高すぎて危険な活性ラジカル種(例えばOH ラジカル)の発生を避けるように、CaMn₄O₅という対 称性の破れたクラスターを蛋白場によってconfine(閉 じ込める) ことにより(筆者の表現ではアンパンモデ ル) 温和な条件でイオン型の酸素―酸素結合生成反応を 進行させているように見える。然し乍ら、この作業仮説 を実証するためには、昨年8月に発表されたCaMn₄O₅ クラスターのX線結晶構造から出発して、多階層連結シ ミュレーション(QM/MM/MD計算)を実行し、その 本質を解明することが今後の大きな課題であり、23年 度には世界中でこれらの計算が行われるものと思われ る。これらの計算結果から水分解反応機構の学理の解明 が進めば、新しいタイプの人工光合成系の設計指針にも 役立つ可能性がある。

文 献

- 1) J.M. Berg, J.L. Tymoczko and L. Stryer, *Biochemistry Volum*, *Edition 5*th, W.H. Freeman Co. Ltd. (2007).
- 2) アンドルー・ノール, 生命 最初の30億年 (斉藤隆央 訳, 紀伊国屋書店, 2005年).
- 3) リチャード・フォーティ, 生命40億年全史 (渡辺政隆 訳, 草思社, 2003年).

- K. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata, Science 303 (2004) 1831.
- A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni and W. Saenger, *Nature Structural & Molecular Biology*, 16 (2009) 334.
- 6) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, *in press* (2011).
- S. Yamanaka and K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 77 (2004) 1269.
- 8) Instability in Chemical Bonds: UNO CASCC, Resonating UCC and Approximately Projected UCC Methods to Quasi-degenerated Electronic Systems, S. Yamanaka, S. Nishihara, K. Nakata, Y. Yonezawa, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura and K. Yamaguchi, in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods*, (P. Carsky *et al*, Eds. Springer Science, New York, 2010) p.621.
- S. Nishihara, T. Saito, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Mol. Phys.* 2010, 19, 2559-2578.
- 10) 井上 動 著, 藻類30億年の自然史 (東海大学出版会, 2006年).
- 11) 坪村 宏,新物理化学(化学同人,2005年).
- B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 457.
- 13) G. Renger and B. Hanssun, FEBS Lett. 299 (1992) 28.
- 14) P.E.R. Siegbahn, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1871.
- 15) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V.H. Smith *et al*, *Reidel*, 1986) 155.
- H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* 85 (2001)
 34.
- H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka,
 S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, *Polyhedron* 24 (2005) 2767.
- 18) A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 (1972) 37.
- 19) G. Christou and J.B. Vincent, in ACS Symposium Series 372 (1988) 238.
- V.K. Yachandra, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B357* (2002) 1347.
- 21) H. Dau, A. Grundmeier, P. Loja and M. Haumann, *Phil. Trans. R. Soc. B***363** (2008) 1237.
- 22) J.S. Vrettos, J. Limburg and G.W. Brudvig, *Biochem. Bio- phys. Acta*, **1503** (2001) 229.
- 23) G.C. Dismukes, R. Brimblecombe, G.A.N. Felton, R.S. Pryadun, J.E. Sheats, L. Spiccia and G.F. Swigers, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1935.
- 24) C.W. Hoganson and G.T. Babcock, Science 277 (1997) 1953.
- V.L. Pecoraro, M.J. Baldwin, M.T. Caudle, W.Y. Hsieh and N.A. Law, *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 925.
- R.D. Britt, K.A. Campbell, J.M. Peloguin, M.L. Gilchrist, C.P. Azmar, M.M. Dicus, J. Robblee and J. Messinger, *Bio-chim. Biophys. Acta* 1655 (2004) 158.

- 27) J.P. McEvoy, J.A. Gascon. V.S. Batista and G.W. Brudvig, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** (2005) 940.
- 28) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron* 26 (2007) 2216.
- 29) W. Ruettinger and G.C. Dismukes, Chem. Rev. 97 (1997) 1.
- 30) G. Renger and B. Hanssum, Photosynth Res 102 (2009) 487.
- 31) T. Saito, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **110** (2010) 2955.
- 32) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka and M. Okumura, *Int. J. Quant. Chem.* 110 (2010) 3101.

ベンゼンおよび多環芳香族炭化水素の分子振動計算と 非調和振動解析

大野公一*

Normal Coordinate Calculations of Benzene and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Anharmonic Vibrational Analyses

Koichi OHNO*

Nucleus motion, such as molecular vibrations and phonons, is an important fundamental property of polyatomic substances. Theoretical analyses of normal modes are however very difficult when strong interactions exist between nucleus motion and electronic motion. This is especially true for benzene and aromatic systems as well as for hexagonal carbon networks leading to the graphene sheet, because π electrons strongly correlate the local motion of CC bonds with the motion of remote CC bonds via π electron conjugation effects. Even for a benzene molecule, its normal mode analysis has been controversial, and it has been very long time to reach a satisfactory level of understanding on its vibrational states including anharmonic effects. This work describes a historical survey of normal coordinate calculations of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons and the most recent development of anharmonic vibrational analyses.

1. は じ め に

近年、薄く、軽く、曲げられる有機ELディスプレイ材料として、ペンタセンという有機化合物が利用され、脚光を浴びている。ペンタセンは、 $C_{22}H_{14}$ の化学式で表される縮合多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)のひとつであり、ナフタレン $C_{10}H_{8}$ やアントラセン $C_{14}H_{10}$ の仲間である。基本となる六員環がベンゼンに相当することから、ベンゾ縮合環化合物ともよばれる。さらに、この六角形の炭素骨格がつくるハニカム(蜂の巣型)格子が無限につながったものがグラフェンであり、それが積み重なってできたグラファイト(石墨)は、ダイヤモンドやフラーレンと並ぶ、炭素の単体である。鉛筆や減摩材など日用品に利用されるほか、電極、高温用断熱材、原子炉用減速材など、その用途は多岐にわたっている。

PAHやグラフェンは、炭素六員環構造を基本とするハニカム格子として、六員環が1個のベンゼンから、無数に広がるグラファイトシートまで、無限に多様な世界を構成し、それらが担いうる機能や物性には、これまでの常識を超える先端材料としての可能性が大いに期待されている。

これらの炭素六員環先端材料の特性を支配するのは、 主にエレクトロン (電子) とフォノン (振動子) の挙動

原子核の空間的振動運動が量子化されたフォノンや分子振動の方はどうであろうか。ベンゼンの分子振動の理論的取り扱いの最初[5]は、HMO法の誕生から数年後

2011年1月28日 受理

である。どちらも、非経験的分子軌道法(ab initio法)や密度汎関数法(DFT法)などによって理論的にそれらの特性を明らかにできるはずのものであるが、扱う原子数が増えると、急激に計算コストが増大し、取り扱いが困難になる。しかしながら諦めるのは早計である。PAHやグラフェンは6角形の炭素骨格を基本とするという特徴があり、そのため、たとえその炭素骨格が巨大になったとしても、効率的にその特性のエッセンスを明らかにする方法が存在しうるからである。

エレクトロンの挙動については、ヒュッケル法がそれである。この方法は、量子力学の誕生からわずか数年後の1930年に、E. Hückel[1] が開発した分子軌道法 (HMO法) であり、ベンゼンおよびPAH、さらには窒素や酸素のほかハロゲンなどをも含む広範な有機化合物において、 π 電子の挙動を解き明かすことに威力を発揮した[2]。このHMO法を用い、HOMO-LUMOの電子に着目して理論的に化学反応を議論する道を拓いた福井謙一らのフロンティア電子理論[3]、さらには軌道対称性の保存に着目したWoodward-Hoffman則[4]が誕生し、化学の問題を理論的に考える足がかりが確立していったことは周知のことである。

^{*}豊田理化学研究所フェロー

の1934年に、分子振動計算のGF行列法[6]の開発で著名なE.B. Wilson, Jr. によって行われた。結合の変化に対する力の定数として、面内4個(CC伸縮、CH伸縮、CCH変角、CCC変角)、面外2個(C原子、H原子)の合計6個からなる力場を用いるものであり、共鳴積分とクーロン積分の2つのパラメータを用いるHMO法と比べると、計算がかなり面倒であった。実験データの不足も一因となって、ベンゼンの分子振動が解明されるまでには、その後非常に長い年月を要し、現在もベンゼンの分子振動の研究は進展している。

以下では、これまでに筆者が行ってきたベンゼンおよび多環芳香族炭化水素の分子振動についての研究の概要と、それと密接に関連して最近開発した非調和振動解析法による研究成果について報告する。

2. ベンゼンおよび PAH の分子振動と MO/8法

ベンゼンおよびその置換体の分子振動は、C.K. Ingold らの実験によって第2次世界大戦中に精力的に調べら れ、1946年にその集大成が報告された[7]。それによる と、Wilsonが v_{14} と名づけた b_{2u} 分子振動は $1648 \,\mathrm{cm}^{-1}$ に 相当する。Wilsonの分子力場[5]に基づいて、Lordと Andrewが1937年に発表した計算[8,9]で得られた振 動数は1854 cm⁻¹であり少し高すぎるが、1949年に CrawfordとMillerが行った基準振動解析[10]では、 Ingoldの v_{14} の振動数 $1648 \,\mathrm{cm}^{-1}$ とぴったり一致する結果 が得られた。ところが、引き続き1949年に発表された Mair と Hornig の実験[11] からは、 v_{14} として1310 cm⁻¹ が提案された。振動数の300 cm⁻¹以上もの食い違いは、 化学結合の本性にかかわるほど重大である。ベンゼンの v₁₄の帰属について、Ingoldと Mair-Hornigのどちらが正 しいのか、その後十年以上に渡って激しい論争が続い た。1961年になって、SchererとOverendがベンゼン置 換体についての詳細な実験を踏まえベンゼン環の共鳴効 果をKekulé構造を用いて分子力場に導入したことによ り[12]、Mair-Hornigの帰属に軍配が上がった。

これでベンゼンの分子振動の問題に決着がついたかに 思われたが、実はまだ解決してはいなかった。ベンゼンの v_{14} は b_{2u} の対称種に属し、これにはもうひとつ v_{15} がある。1934年のWilsonの論文に記されたそれぞれの振動形を図1に示す。これらが実験で得られた1310 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ と1150 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ のどちらに対応するか疑問が残った。Mair-Hornigの実験データを使って、1955年に基準振動解析を行ったWhiffen[13]によると1310 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ が v_{15} の振動形に対応し、SchererとOverendのKekuléモデル[12]を引き継いでDuinkerとMillsが1968年に報告した詳細な振動解析[14]によると1310 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ が v_{14} の振動形に該当する。この問題は、さらに20年以上経過した1987年に、OzkabakとGoodmanが、1310 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ が図1の $\,\mathrm{v}_{15}$ に該当

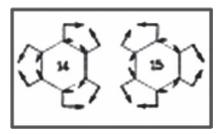


Fig. 1. b_{2u} modes of benzene. v_{14} and v_{15}

することを実証した[15]ことで、やっと b_{2u} 振動の帰属に終止符が打たれた。ベンゼンの分子振動の解明には、Wilsonが図1を発表した時から数えると、実に53年もの歳月を要した。なお、ベンゼンの b_{2u} 振動の帰属は、非常に長期に渡って高振動数のものを v_{14} 、低振動数のものを v_{15} としてきたため、振動形がWilsonの1934年の予想(図1)と逆転していることが判明した1987年以降も、ほとんどの文献で、 v_{14} =1310 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ (または、1309 $\,\mathrm{cm}^{-1}$)、 v_{15} =1150 $\,\mathrm{cm}^{-1}$ としている。

Ozkabak と Goodman は 1987年の論文[15]で、ベンゼンの分子振動の問題解決への流れを大きく変えたのは Ohnoの分子力場[16]であると述べている。これは、筆者がRamsay Fellowとして英国の Sheffield大学に滞在中の 1977年に、任意のサイズの PAH に統一的に適用できる分子力場の開発を目指した研究によって誕生したものである。発表当初[16]は MO model(Method I/8)とよばれ、後に MO/8 と略称されるようになった方法[17-20]の誕生の経緯を以下に概説する。

ベンゼンやPAHは、結合としてはCCとCHしかなく、結合角もCCCとCCHだけであるから、ひとたびその分子力場の構築法が確立すれば、HMO法と同様に、そのまま多数のPAHに適用可能な分子振動計算法が開発できるものと予想できる。1934年に発表されたWilsonの分子力場が初期の試みとして用いられたが、上述したように実験事実に適合できない弱点があった。最大の問題点は、CC結合の伸縮によって π 電子の運動状態が変わるため π 電子系を通じて遠くのCC結合にまで影響が及ぶこと、つまり π 電子共役効果による非隣接CC結合間相互作用が、まったく無視されていたことである。

ベンゼンやPAHの分子力場にπ電子の共役効果を考慮することは、1961年に提案されたSchererとOverendのKekuléモデル[12]によってかなりの成果が収められたが、ベンゼンの分子振動の精密な解析には不十分な結果となり、またPAHへの応用も1970年代にかけて種々試みられた[21-26]が、多数の共鳴構造式からどのように力場を構築するかに任意性があるなど、取り扱いが煩雑なため、結局、統一的な分子振動解析法となるには至っていなかった。

筆者は、英国滞在中の1976年に、共鳴構造式に基礎 を置く原子価結合法ではなく、分子軌道法を用いて分子 力場を構築する方法を検討した。よく調べて見ると、その基礎は、1948年に、CoulsonとLonguet-Higgins [27] によって、HMO法を用いて既に導出されていた。CC 結合iとCC結合jの伸縮に関する力の定数 F_{ij} が、次式で表されるというものである。

$$F_{ij} = \lambda_i \delta_{ij} + 2\beta_i "P_i \delta_{ij} + 2\beta_i '\beta_j '\Pi_{ij}$$
 (1)

ここで、 β_i "と β_i "は、HMO法の共鳴積分 β をCC結合 iの伸縮について、2階微分及び1階微分したものである。また、 P_i はCC結合iの π 結合次数、 Π_{ij} はCC結合iとCC結合jの伸縮に関する結合間分極率というもので、どちらもHMO計算を行えば決定することができる。 λ_i は、 π 結合していないCC σ 結合が調和振動子であると仮定したときの力の定数である。

式(1)を使えば、分子力場にπ電子の共役効果を合理 的に組み込めると考えられるので、ベンゼンやPAHの 分子振動の問題は、Coulsonらによって既に解決済みで あったかというと、そうなってはいなかった。そこで、 式(1)の取り扱いについて問題点の分析を試みた。式 (1) において、この式の有効性を支配する非常に重要な 問題は、 $\lambda_i, \beta_i'', \beta_i'$ を如何にして定めるかである。 π 電子 系の半経験的分子軌道理論では、共鳴積分の近似公式が いろいろ提案されているので、共鳴積分の1階微分や2 階微分は簡単に求められるが、それを使ってよいであろ うか。調べて見ると、共鳴積分の1階微分eta'の大きさ は、近似公式の種類によって数倍以上異なっている。β' は、(1)式の第3項に2乗の形で含まれているので、近 似公式の選び方によって、1桁程度の大きさの違いを生 じる。共鳴積分の2階微分β"には、もっと重大な問題 があった。よく利用されている指数関数型の公式を使う とその符号は負になる。これをそのまま(1)式に適用 すると、(1)式の第2項に含まれる結合次数Pの係数が 負になるため、CC結合の結合次数が高いほど、力の定 数が小さくなってしまう。これは「結合次数が高いほ ど、結合距離が短くなり、力の定数は大きくなる。」と いう経験則に反している。つまりCC結合の非調和性を 正しく考慮するためには、(1)式に含まれる結合次数P の係数の符号は正にならなければいけない。文献を詳し く調べてみると、(1)式を応用しようとする試みは、基 礎を築いたCoulsonとLonguet-Higgins自身[27]も含 め、すべて共鳴積分βの半経験的公式に基づいて第2項 と第3項の係数を求めて利用したために、十分な成果を あげていないことがわかった。

そこで、筆者は、 π 電子の運動によるCC結合間の強い相関効果とCC結合の伸縮に伴う強い非調和性の効果を分子力場に実効的に取り込んで実験結果を高い精度で予測する計算法を確立するために、式(1)の λ , β ", β 'をすべてのCC結合に共通する3つの力場パラメータとし

て扱い、実験データに基づいてそれらの値を定めることとした。CH伸縮、CCH変角、CCC変角などが関係する分子力場の構築に当たっては、内部座標を系統的に分類し、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンに対する実測再現性の検討を踏まえて、上記以外に5個のパラメータを含む合計8個のパラメータからなる分子力場モデルMO/8が1977年に構築された[16]。その後、より大きなPAHであるピレン(図2の6)とトリフェニレン(図2の7)にも実測再現性のテストを行い、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの結果ともあわせ、これらの5種類の分子のそれぞれに最適化した力場パラメータの平均値をMO/8モデルの力場パラメータの標準値として採用した[17-19]。

MO/8モデルは、分子面内の内部座標だけを扱うので、面内振動だけしか計算できないが、計算に必要な情報は、六角形の炭素骨格のつながり方だけでよいので、力場パラメータの標準値を用いて、最適化計算を必要とせずに、平面分子振動の予測計算を行うことができる。MO/8の実測再現性に関する精度は、図2に○印で示したように、ベンゼンからかなり大きなPAHまで、計算と実測の振動数の根平均自乗誤差(RMS)がほぼ20cm⁻¹程度と安定している[18,20]。

図2には、比較のために、MO/8とほぼ同時期にPAH への広い適用を目指して作られたS.J. Cyvin、B.N. Cyvinらの分子力場モデル(5 parameterモデル)による 計算結果 (×印)[28-33]も示した。Cyvinらの方法の実 測再現性は、最良でも50cm⁻¹程度であり、とくに基本 となるベンゼンの誤差が100 cm⁻¹以上になっている。そ の理由は、隣接しないCC結合どうしの相互作用が分子 力場中に考慮されていないからである。このためCyvin らの計算では、b_{2u}の1310cm⁻¹のモードの計算値が、 Wilsonの1934年のモデルを採用したCrawfordとMiller の振動解析と同様に非常に高くなり、著しく大きな誤差 を生じている。近年、非常によく使われている分子力学 法 (MM法) の力場[34]にも、Wilsonの単純な力場モ デルと同じ欠陥が含まれており、MM法をベンゼンに適 用すると、1310 cm⁻¹のb₂₁振動が1657 cm⁻¹もの高振動 数になってしまうので注意を要する。MM法のこの問題 点を改善するため、G. Treboux は、1994年に、Ohnoの MO/8法[16-18]を参照し、MO/8法とほぼ同様にHMO 法を取り入れてMM法を改善したHUMM法[35]を開発

MO/8法が優れていることについては、同様の目的で分子力場開発を行ったCyvinらが1995年に発表した論文[33]にその評価が明記されており、MO/8法は、実際に種々のPAHに応用して顕著な成果を得たとの報告[35-37]や、MM法の改善[35]、励起状態への応用[38,39]、巨大なPAHやグラファイト、カーボンナノチュー

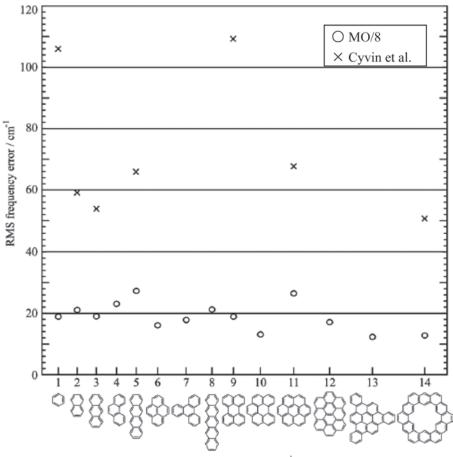


Fig. 2. Root-mean-square (RMS) frequency errors (cm⁻¹) for planar modes of PAH.

ブ等のカーボンネットワークへの応用[40,41]など、関連分野の発展に寄与している。

MO/8法による平面分子振動の計算精度を、代表的なPAHであるコロネン(図2の11)について、他の主要な方法と比較して表1に示す。コロネン(coronene)は、ベンゼンより1まわり大きな6回対称をもつPAHで、その平面分子振動は、Ohno [18]のほか、Cyvinら[32]やMartin[37]によって詳しく研究されている。表1において、実験値はこれまでの研究によって十分信頼できるものに限定(a_{1g} と e_{2g} は電子スペクトルの振動構造によく現われるとともにRaman活性、 e_{1u} はIR活性、CH伸縮は実測の信頼性が低いので除外)し、実験と計算の対応は文献[32]と[37]に従った。表の最下欄には実験と計算の根平均自乗誤差(RMS)を示した。

表1から明らかなように、MO/8法は、最良の結果を与えており、密度汎関数法 (DFT法)の計算結果 (B3LYP/cc-pVDZ) を凌駕している。種々の手法による計算結果の詳細な比較を以下に記す。

まず、汎用の半経験的計算法の例としてMNDOを取り上げる。よく知られているように、そのままでは実測との一致はよくないので、一律に0.9032をかけてスケールした結果[42]を表に示した。RMS(以下、平均誤差

とよぶ)は41.9cm⁻¹であり、およその目安を得るのには使えるが、分光学のスペクトル解析に用いるには精度が足りない。この特徴は、MNDOをベースにするAM1やPM3でも、あまり変わらない。一方、MNDOを用いてポテンシャル表面を求めるが、計算された分子振動数にスケールするのではなく、分子力場にスケールを導入するSQM法[43]を応用したSQM/MNDO法の結果[44]では、平均誤差は28.6cm⁻¹となっており、かなりの改善が見られる。しかし、どのように力場にスケールするかは一般に任意性があり、広い応用には適していない。

 π 電子系に特化した方法としてWarshelと Karplusが開発したQCFF/PI法[45]による計算結果[46]では、平均誤差は45.9cm⁻¹となっており、振動数にスケールしたMNDO法による結果よりやや劣っている。QCFF/PIのポテンシャル解析を調べてみると、 σ 電子によるポテンシャルには調和近似が用いられており、 π 電子の共鳴積分の距離依存性から間接的に非調和性の効果が繰り込まれるが、共鳴積分の評価に半経験的公式が使われているので、式(1)のところで述べたことと同じ問題点が、この場合にも含まれている懸念がある。非調和性の繰り込みにMO/8と同様の工夫が行われれば、分子振動計算への適応力は増加すると予想される。

in the second of	Table 1.	Observed and calc	culated frequencies	(cm ⁻¹) of coronene C ₂₄ H ₁₂
--	----------	-------------------	---------------------	---

Obsd.	MNDO	SQM/MNDO	QCFF/PI	B3LYP/cc-pVDZ	MO/8	Cyvin et al.	HUMM
	[42]	[44]	[46]	[37] (scaled)	[18]	[32] (Kekulé)	[35]
a_{1g}							
1603	_	1617	1561	1645.5 (1596.2)	1600	1537 (1600)	1590
1370	_	1405	1358	1389.8 (1348.1)	1364	1421 (1339)	1299
470.6	_	541	512	487.0 (472.4)	476	380 (451)	511
e_{2g}							
1629.4	1572	1615	1695	1664.2 (1624.3)	1608	1669 (1555)	1625
1439.6	1434	1468	1498	1483.0 (1447.5)	1442	1561 (1439)	1478
1431.6	1385	1427	1486	1474.1 (1438.7)	1437	1457 (1393)	1446
1401.7	1326	1367	1452	1424.0 (1389.8)	1397	1375 (1372)	1384
1236.7	1212	1249	1256	1251.7 (1221.7)	1218	1153 (1200)	1203
1166.7	_	1153	1159	1170.5 (1142.4)	1149	1015 (1131)	1134
992.3	1002	1037	1062	1007.8 (983.6)	997	910 (991)	1022
363	328	347	371	369.0 (360.2)	354	306 (328)	384
e_{1u}							
1620	1577	1617	1644	1662.4 (1622.5)	1612	1615 (1587)	1620
1505	1470	1510	1518	1535.9 (1499.0)	1501	1487 (1460)	1519
1317	1269	1327	1390	1335.1 (1303.1)	1320	1286 (1275)	1321
1137	1119	1170	1154	1148.9 (1121.4)	1141	1102 (1120)	1160
771	702	746	843	781.1 (762.3)	774	834 (787)	814
RMS	41.9	28.6	45.9	27.0 (11.6)	9.6	70.3 (33.3)	30.7

近年、高水準の分子振動計算法として、密度汎関数 (DFT) 法がよく用いられるようになった。1996年に Martinが報告した B3LYP/cc-pVDZ レベルの DFT 計算 [37] によると、スケールなしで平均誤差は27.0 cm⁻¹であり、半経験的分子軌道計算の結果を凌駕している。 DFT 法では通常実測値より大きめの振動数が得られるので慣例にしたがって、振動数へのスケール因子として 0.976を用いた結果をカッコ内に示した。これに対する平均誤差は、11.6 cm⁻¹へと大幅に減少し、分光学的解析に必要な 10 cm⁻¹ レベルの精度をほぼ与えている。このように、DFT 法は、分子振動の計算に有用であるといえるが、半経験的方法と比べると、計算の負荷が重くなり計算速度が数桁以上落ちてしまう。

以下、MO/8法、Cyvinの方法、さらに、HMO法と MM法を組み合わせたHUMM法[35]の結果を比較する。MO/8法によるコロネンの分振動計算は、蛍光スペクトルや燐光スペクトルの振動構造を説明するために行われ、実測スペクトルの強度分布および振動数を非常によく再現できることが示されている[47,18]。MO/8による表1に示した振動数の平均誤差は、9.6cm⁻¹であり、スケールしたDFT計算の11.6cm⁻¹より良好な結果となっている。計算速度ではMO/8の方が約5桁高速であり、DFT計算で1ヶ月かかるものがMO/8では30秒程度で終了する。換算すると、DFT計算で1年かかるものが、MO/8では、わずか6分程度ででき、振動数の計算

精度においても優れた結果が期待できる。この特性を活かして、MO/8は、グラファイトや巨大なPAH[40]、ナノチューブ[41]、ナノリボン[48]など、最近先端材料としてその重要性を増しているカーボンネットワークに応用されている。

CvvinらがMO/8と同様の目的で開発した方法の精度 は、図2にも示したように、あまりよくない。表1のコ ロネンの場合の平均誤差は70.3cm⁻¹となっており、 QCFF/PIと比べても劣っている。その原因が隣接しない CC結合どうしの相互作用が考慮されていないことにあ ることは既に述べた。Cyvinらは、この弱点を改善する ために、Scherer と Overend の Kekuléモデル[12]を Neto とCalifanoらがPAHに拡張した方法[22,23]をコロネン に適用している。その結果は(Kekulé)としてカッコ内 に示してあるが、その平均誤差は33.3 cm⁻¹となり、 Cyvinらの方法を大きく改善したが、DFT(B3LYP/ccpVDZ) やMO/8と比べると、はるかに及ばない結果と なっている。Kekuléモデルは、共鳴構造式の取り扱い に任意性があるとともに、ベンゼン環の数が増えると急 激に共鳴構造式の数が増えて取り扱いが困難になり、い くつかの力場定数を実測値と比較して最適化する必要も あるので、MO/8と比べると利用価値は低い。

表 1 の右端は、HMO法とMM法を組み合わせて分子振動を計算するHUMM法[35]の結果を示している。HUMM法では、MO/8法に習って π 電子共役の効果を、

HMO法を利用して分子力場に導入するとともに、CC 結合回りのよじれによって共鳴積分が変化する効果も取り込んでいる。得られた平均誤差は $30.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ なので、MO/8やDFTのレベルには到達していないが、分子振動計算には高精度が期待できないと考えられるMM法の欠点を、かなり改善したものとなっている。 π 電子の相関効果や非調和性の効果の取り入れ方をさらに工夫すれば、MO/8とMM法とを組み合わせたレベルに到達する可能性がある。そうなれば、HUMM法は、面内振動のみならず面外振動をも統一的に扱うことができるため、かなり利便性の高い方法へと発展するであろう。

以上述べてきたように、PAHの平面分子振動の計算法としてMO/8法の優位性は明らかであるが、一方、PAHの面外振動については、Cyvinらが開発したモデル[49-51]が簡便であり、誤差も20cm⁻¹程度なので利用価値が高い。このため、MO/8法の計算プログラムにCyvinらの面外力場を追加して、面内・面外ともに一括して計算できる拡張版MO/8Eを作製し[20]、Web上に実行モジュールを公開している[52]。

MO/8法の開発の効用について、もうひとつ付け加え るべきこととして、得られる振動形の信頼性がある。べ ンゼンのbau振動の正しい振動数と振動形の関係の確定 は、1987年にOzkabak とGoodmanの報告[15]によって なされたことを既に述べたが、この結論は、1978年に Ohnoが発表したベンゼンの基準振動計算[16]によって、 いち早く得られていたものである。1978年のOhnoの論 文には、振動形が掲載されていないため、わかりにくい が、翌年の1979年に、ナフタセン、ペンタセンに適用 した結果を発表したOhnoの論文[53]に載っているベン ゼン分子の振動形は、1987年のOzkabak と Goodman の 最終結論を先導するものであった。Ohnoの1978年の論 文[16] は、SQM法[43] を応用してPulayらが初めて 行ったベンゼンの非経験的分子振動計算[54]にも影響を 与えており、この論文の序文で、Ohnoの研究成果[16] が単純な方法ではあるが、ベンゼン分子の分子振動の描 像を本質的に正しく記述していると述べられている。

分子振動計算で得られた振動形の良否は、スペクトルの強度分布に鋭敏に反映される。したがって、実測されたスペクトル強度分布と計算で得られた強度分布の比較に興味が持たれる。このような比較は実験と理論の両面に通暁していないと適切に行い難いため、研究例は非常に少ない。コロネンのIR強度[55]、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレンのRaman強度[56]について、MO/8で得られた基準座標を用いて得られるスペクトル強度分布が、非経験的方法や密度汎関数法のBLYP/6-31G*レベルの計算結果と比べて遜色なく、むしろ実測との一致度がよくなる結果が得られている。因みにRaman強度を例にとると、MO/8の基準座標を使うと、

強度比の平均で、1.35~1.97倍の範囲で実測と一致するのに対し、DFT計算では1.58~5.57倍となっており、MO/8法の方がよい強度比を与えることがわかった [56]。

電子遷移による電子スペクトルの振動構造についても、MO/8法を用いた計算結果は、実測スペクトルを非常によく再現することが確かめられている[57,58,47,18]。このことと関連して、筆者が1977年に行ったMO/8を含む分子振動計算法の開発とそれを電子スペクトルの振動構造解析に応用した経緯を以下に記す。

J.N. Murrellが1963年に出版した有機化合物の電子ス ペクトルに関する教科書[59]に、PAHの電子スペクト ルに現われる振動構造のピーク間隔約1370~1400 cm⁻¹ が、どのような分子振動に由来するのか、またどうして それが顕著に現われるのか、未解決の問題として取り上 げられている。Murrellは、これは振動プログレッショ ンとよばれるほぼ等間隔に表れるものであることから、 全対称の振動であるが、ベンゼンの呼吸振動とよばれる 993 cm⁻¹ の a₁。振動とは異なると予想している。 なぜな らば、もしも呼吸振動のように分子が全体的に拡大・縮 小するのであれば、その振動数は、分子のサイズが大き くなるにつれ次第に低波数の方に変化するはずである が、実験事実はそうなっていないからである。Murrell は電子励起に伴う結合性の変化を分子軌道のHOMO-LUMOの特徴から、結合が交互に伸び縮みする振動が 関係しているはずであると予想した。しかし、PAHの 分子振動計算がやっかいなので、それ以上の結論を得て はいなかった。

Murrellは、この教科書[59]の初版を出版した直後に、 この問題を解くための研究を、弟子のK. Millerととも に英国のSheffield大学で行っている[60,61]。Millerと Murrellは、簡単な分子力場モデルを仮定し、π電子近似 で電子励起に伴う分子構造の変化を算出してFranck-Condon因子を計算することで、電子スペクトルに現わ れるほぼ等間隔の振動構造を説明しようとした。その結 果、計算で出てきた振動構造の間隔は、1440~1550 cm⁻¹であり、実測されている1370~1400cm⁻¹より、か なり大きくなってしまった。この分子振動は、Murrell の予想通り、CC結合が交互に伸縮するものであったの で、MillerとMurrellは、この結果に満足したようであ る。しかし、算出された振動数が、実測と比べて100 cm⁻¹程度以上高すぎることと、ベンゼン環が関係するい くつかの全対称の振動の中で、最も高振動数のものの Franck-Condon 因子が最大であるという結果は、明らか に実験とは矛盾しており、計算のどこかに問題があるこ とは明らかである。

筆者がRamsay Fellowとして英国のSheffield大学に滞在中の1976年10月のことであるが、研究テーマを探

すため図書館でTheoretica Chimica Actaの論文を第1巻 の最初から順番に調べていたときにMillerとMurrellの 上記の論文に遭遇し、彼らの計算の問題点を見出した。 その当時は、既にMillerは卒業し、MurrellもSussex大 学に移った後であったので、当人たちと直接議論するこ とはできなかった。筆者は、π電子近似の電子状態の取 り扱いには大きな誤りがなさそうなので、Millerと Murrellが採用した分子力場モデルに問題があるのでは ないかと考えた。彼らの分子力場を詳しく分析してみる と、隣あうCC結合どうしの相互作用は考慮しているも のの、1つ離れてベンゼン環のメタの関係になるCC結 合どうしの相互作用が含まれていない。これは、π電子 系の共役効果で、1つおきに結合の長短が交代する特徴 があらわれることや、いわゆる共鳴構造式のKekulé構 造と関係して重要なはずである。このことに気づいたの で、筆者はベンゼンの基準振動計算に関連する文献を詳 しく調査した。その結果、Scherer と Overend の 1961 年 の論文[12]がすぐに見つかった。MillerとMurrellが、 研究を開始したときには、ベンゼン環の分子力場にπ電 子の共役効果のため離れたCC結合間の相互作用が重要 であることは、既知のことであった。さらに文献調査を 続けたところ、π電子共役系の分子力場の本質をHMO 法に基づいて既に根本的に明らかにする論文が、Miller と Murrell や Scherer と Overend の研究より 遥か昔の 1948 年に、CoulsonとLonguet-Higginsによって発表されて いたことがわかった。これこそが、ベンゼンおよびPAH の分子力場の本質を示すものであると確信し、筆者の研 究テーマ選びの作業は、明確な研究プロジェクトの発掘 という成果を得て1976年10月中旬に終了した。

すぐにMillerとMurrellの取り扱いにベンゼン環の分子 力場に対する共役効果を追加した計算を、同じSheffield 大学に滞在していた博士研究員のP.H. Blustinから譲り 受けた行列対角化のサブプログラムを利用して開始し た。まず、HMO法のプログラムを作成し、それに Franck-Condon 因子を計算する部分を加え、1週間ほど 後に、1400 cm⁻¹付近の全対称振動モードのFranck-Condon因子が、ナフタレン、アントラセンなどのPAH について最大になることを計算で示すことができ、PAH の電子スペクトルの振動構造に関する長年の謎に根本的 な解決を与える見通しを得た。それから数日もしないう ちに、滞在先のG.J. Hoytink 教授から、研究成果の報告 に来るようにといわれ、教授室でPAHの電子スペクト ルの振動プログレッションについて「長く謎となってい た問題に解答を与える予備的な計算ができた」ことを報 告した。Hoytink教授は、この結果に大変満足し、彼が 主任編集長をしていた Chem. Phys. Lett. 誌に直ちに投稿 するよう筆者に助言した。

しかし、筆者が応用した Miller と Murrell の分子振動

の取り扱い[60,61]は、CC結合の伸縮だけで、変角やCHの動きを含まない。また、GF行列法のG行列に当たるものを単位行列で置き換える非常に大胆な近似が使われている。そのような粗い近似を用いてこのまま発表すると基準振動の専門家から不備を指摘されるのではないかなどと、しばし逡巡した。結局、「Miller-Murrell流のあまりにも単純な分子力場の扱いでは基準振動の取り扱いを丁寧に行っている専門家にまったく信用してもらえないであろう」との危惧の念をHoytink教授に伝え、PAHの基準振動計算を本格的に行う準備にとりかかった。これが、先に述べたMO/8法の開発に、筆者が手を染めるきっかけとなった。

当初は、既存のPAH用の分子力場を利用する方針で、PAHの分子振動計算の文献調査と基準振動計算法の学習とを2ヶ月ほど続けたが、調べて行くうちに統一的なPAHの分子力場がまだ確立されていないことがわかったので、1977年1月1日から、PAHの分子振動計算法の開拓に着手した。約1ヶ月で、既に報告されているベンゼンの分子振動の計算結果を再現できるところまでFORTRANによる計算プログラムを作成し、さらに、代表的なPAHの分子振動の実測データをもとにして、分子力場モデルの最適化を1ヶ月半に渡って行い、1977年3月中旬までにPAHの新しい分子振動計算法MO/8を作り上げることができた。

PAHの電子スペクトルのFranck-Condon因子の計算を行うには、 π 電子の励起状態計算をなるべく正確に行うことが望ましいので、Pariser-Parr-Pople(PPP)法のSCF-CI計算プログラムを約1 τ 月かけて製作した。1977年の5 月には、PAHの分子振動計算と電子状態計算、それらを組み合わせた電子スペクトルのFranck-Condon因子の計算を簡便に行うことのできるプログラムを完成させ、文献に示した論文3 篇[16,53,57]の原稿の執筆を約3 τ 月間にわたって行った。

長年謎となっていたPAHの電子スペクトルの振動構造は、分子振動計算と電子状態計算を用いたFranck-Condon因子の計算[57]によって解明することができた。この結果から、筆者が開発したPAHの分子振動計算法は、PAHの振動電子状態一般に適用できることが予想されたので、次にPAHの光電子スペクトルの振動構造の理論計算を行った[58]。その結果、当時Heilbronnerらによって発表されていたPAHの光電子スペクトルの振動構造[62]を、非常によく計算で再現することができた。これは、その当時困難であった光電子スペクトルの帰属に、極めて有用な情報を提供した。また、数年後にDresslerらは、彼らが工夫を凝らして改良した実験装置で観測したアントラセンの高分解光電子スペクトルの振動構造をOhnoの計算[58]が非常に高い精度で事前に予測していたことを報告している[63]。

電子スペクトルの振動構造には、Herzberg-Teller機構による非全対称振動の振電バンドが現われることがベンゼンなどで知られており、ベンゼンについては計算例が報告されていたが[64]、PAHに関する計算例は、1980年ごろにはほとんど存在しなかった。筆者は、MO/8法と π 電子近似の電子状態計算法とを組み合わせて、ナフタレン、コロネン、ベンゾ[g,h,i]ペリレンなどの電子スペクトルの振電構造を非常によく再現する結果を得た[47,18]。

以上述べてきたように、ベンゼンおよびPAHの分子内ポテンシャルに関連して、E.B. Wilson, Jr. [5,6]、C.A. Coulson と H.C. Longuet-Higgins [27]、B.L. Crawford と F.A. Miller [10]、J.R. Scherer と J. Overend [12,21]、N. Netoと S. Califanoら [23]、S.J. Cyvin と B.N. Cyvinら [28-33]、K. Millerと J.N. Murrell [60,61] など、多数の研究者の挑戦を退けてきたベンゼンおよびPAHの統一的分子力場の開発を、Ramsay Fellowとして英国 Sheffield大学滞在中の1977年の前半の数ヶ月の期間に行い、汎用性と実用性を備えたPAH分子振動計算法 MO/8を作り上げることができた。

MO/8法の開発成果は、

- (1) PAHの分子振動計算への直接の応用[18,19,36, 37,47,55,56]をはじめ、
- (2) ベンゼン及びPAHの電子励起に伴う数百 cm⁻¹ に も及ぶ分子振動の振動数の異常な変化の原因解 明[17]、
- (3) PAHの励起状態の分子振動の予測計算への応用 [17,20,38,39]、
- (4) ベンゼンの分子振動の解明[15,16,53,54]、
- (5) PAHの電子スペクトルや光電子スペクトルに現 われる特徴的振動構造の謎の解明[57-63]、
- (6) PAHの振動スペクトル及び電子スペクトルの振動構造の強度分布の予測計算法の確立[18,47,55,56]、
- (7) π電子共役効果を考慮した分子力学法 (MM法) の改良[35]、
- (8) グラファイト・ナノチューブ等の巨大炭素ネットワークの振動状態の予測計算への応用[40,41,48]など、

従来から多くの研究者の関心の的であったにもかかわらず、予測や解釈ができずにいたことを実現し、応用範囲 は現在も拡大を続けている。

MO/8法が以上のように、非常に簡便な方法でありながら、高い実用性と応用性をもつこととなった背景には、分子力場の設計段階において、π電子の運動による CC結合間の強い相関効果とCC結合の伸縮に伴う強い 非調和性の効果を、力場モデルへのHMO法の利用と力 場パラメータの実測への最適化を通して、分子力場に実 効的に取り込んだことにある。その誕生から約30年を経た今日においても、DFT法などの高水準の理論計算法と比べて遜色ない計算結果を与え、計算速度においてはDFTの10⁵倍程度であることは、本質を適切に繰り込む計算手法の一般的有用性を示していると考えられる。

以上で述べたベンゼンおよびPAHの分子内ポテンシャルにおいて、非調和性の効果を実効的に力場モデルに取り込むことが重要であったが、ポテンシャルの非調和性を量子化学計算で直接評価することによって、十分な分光学的精度で振動状態を予測できる計算法を確立することも重要である。その問題の全面的解決には、まだ多くの課題が山積しているが、現状において克服すべき課題の一つに最近取り組んだ研究成果について、次にその概要を述べる。

3. 非調和振動解析

最近、密度汎関数法(DFT法)の普及により、分子の 振動状態をかなり高精度で計算できるようになったが、 これにはいくつか問題がある。計算された振動数をその まま実測と比較すると、一般に実測振動数より大幅に大 きくなってしまうため、通常、スケール因子として0.96 程度の定数を計算された振動数に乗じた結果を実測との 比較に用いている。実測より高めに計算値が出てしまう 主な原因としては、非調和性が考慮されていないことが とくに重要である。一定のスケール因子を導入すること で実測される振動数との一致が10~20cm⁻¹程度の誤差 範囲に収まることも多いので、DFT計算による分子振動 解析は、広く普及しているが、結合の性質が多様になる 金属錯体や分子クラスター類では、全ての振動モードに 同じ倍率のスケール因子を用いることでは不都合を生じ る場合が多々あり、また、実測との一致をより向上させ ようとするときにも、スケール因子を用いる方法には限 界がある。さらに、分光データとの比較においては、い わゆる倍音や結合音とよばれるものの振動数やスペクト ル強度を問題にするときに、非調和性を直接的に考慮す る必要が生じる。したがって、ポテンシャルの非調和性 を考慮した分子振動解析法の開発が課題となっている。

近年、量子化学計算精度の向上によって、ポテンシャルエネルギー計算の高精度化が実現しつつある。したがって、ポテンシャルの非調和性を考慮することは、原理的には可能になりつつある。しかし、現実には、ポテンシャルの非調和性を十分に考慮しようとすると、非調和性を無視した場合と比べて、ポテンシャルそのものの情報を非常に膨大に獲得しなければならなくなり、必要な計算量や計算時間が通常のコンピュータの処理能力を超えてしまう。調和近似では、ポテンシャルの平衡点での2次微分、すなわち振動モード数の2乗の個数のHessian行列要素がわかればよい。これに対し、非調和

性を考慮するとなると、 3 次以上の高次微分の係数が必要になる。振動モード数がFの場合にr次のポテンシャル項として求めるべき係数の個数は $\sim F$ になるので、ベンゼンの場合のF=30 について、r=6次まで考慮しようとすると、求めるべき 6 次ポテンシャルの係数の数は $\sim 30^6=\sim 7\times 10^8$ になる。これは、 1 個の係数当たりわずか 1 秒で計算できたとしても全体では約 20 万時間、およそ 23 年間かかる勘定になる。実際には、もっと計算レベルをあげて百倍以上の計算時間をかける必要も予想され、それには途方もない時間がかかり、生涯かけても終らなくなると危惧される。

計算速度の問題解決には、一般に次のような対応策が 考えられる。

- (1) 計算機の速度が3.5年ごとに約十倍になるので、計算機の速度が上がるのを待つ。
- (2) 並列分散処理を利用し、使用する演算装置の数 を大規模に増やす。
- (3) 計算のアルゴリズムを抜本的に改良する。

以上のうち、(1) は一番消極的ではあるが、現状で100年かかる計算も7年待でば1年間で(現状で10年かかる計算なら7年待でば1ヶ月程度で)出来でしまうというのだから、あながち捨てたものでない。しかし、7年ならまだしも数十年も待たなければならないのなら、実質的に不可能と同じであり、今すぐ行いたい場合の対策とはならない。(2) は、並列処理が可能ならば、お金をかけさえすれば、すぐにも実現できるので実効性はあるが、かかる資金が個々の研究者の予算規模をはるかに超えてしまうと、この方策も実現性が乏しいものになる。(3) は、計算環境や研究資金とは直接関係のない方策であり、アイディア次第である。

そこで、筆者らは、ポテンシャルの非調和性を効率的 に考慮する分子振動計算法の開発に取り組んだ。非調和 性を効率的に考慮するためには、ポテンシャル情報を獲 得するための計算量を大幅に減らせばよい。通常、原子 数がN個の系のポテンシャルは3N-6次元の超空間であ り、そのポテンシャル情報は、非常に多数のサンプリン グを行って得る。したがって、サンプリングの回数を減 らせばよい。そのためには、意味のあるサンプリングは よいとして、ほとんど意味のない無駄なサンプリングを 削減する方策を考えればよい。意味のあるサンプリング とは非調和性の高い場所の調査であり、意味のないサン プリングとは非調和性の乏しい場所の調査である。つま り、非調和性の高い場所や乏しい場所を予め知ることが できれば、非調和性の乏しい場所のサンプリングを省略 することで、ポテンシャル情報の獲得効率を飛躍的に高 めることができるはずである。

よさそうなアイディアであるが、「非調和性が乏しい かどうか」を調査せずにわかるのかどうかを考えてみる と、その実現性が危ぶまれる。ところが、筆者らが「分子間ポテンシャル」の研究[65]を行っているときに、ポテンシャルの平衡点のまわりの非調和性の高い方向を効率的に調べ出すアルゴリズムとして超球面探索法(SHS法)[66]が見つかった。そのアルゴリズムは、化学反応経路の探索に極めて有効であり、「反応系ポテンシャル」の研究へと発展した[67-69]。

SHS法を用いるとポテンシャルの平衡点のまわりに存 在する非調和性の高い方向が、その平衡点からはじまる 反応経路として効率的に探索できる[66-69]。したがっ て、これを応用すると、非常に少ないサンプリング回数 でポテンシャルの非調和性を効率的に調べることができ ると考えられる。そこで、ポテンシャルのサンプリング を行う方向を、SHS法で見出される非調和性の高い方向 と、それぞれの基準座標の方向および、それらの中間の 方向に限定することで、サンプリングの負荷を振動モー ド数の2乗程度に抑制して、平衡点における級数展開の 6次項まで含むポテンシャルを効率的に構築する手法 (SHS-PF法) を開発した[70,71]。因みに上で述べた振 動モード数30のベンゼンのポテンシャルの6次項の数 の概算値 \sim 7× 10^8 と比べると、筆者らが開発したSHS-PF法では、約12000= 1.2×10^4 回のサンプリングで済む ため、計算時間がおよそ6万分の1に軽減し、計算レベ ルを上げても十分実現可能な計算量になる。

SHS-PF法では、非調和性を考慮した振動状態のエネルギーおよび波動関数を、振動状態に対するSCF法(VSCF法)[72,73]およびCI法(VCI法)[74,75]を適用して求める。なお、エネルギーのみを求めるのであれば、振動状態の摂動論[76-80]を利用することもできるが、その場合の計算精度は、問題を限定すればよい場合もあるが、次に示すように一般の問題にはかならずしも良好な振動数を与えず、波動関数を求めることが容易でないため振動スペクトルの強度計算まで行うには不都合があるなど問題が多い。

表 2 に、エチレン C_2H_4 の分子振動の基音(fundamental)、倍音(overtone)、および、結合音(combination)の 実測値[81] と、代表的な量子化学計算プログラムパッケージである Gaussian03[82]を用いて計算した、調和近似による計算結果(G3/Gaussian03)、非調和性を振動状態の 2 次摂動法[76-78]で考慮して計算した結果(MP2/G3Large/Gaussian03)を、筆者らが開発した SHS-PF法[70]によって非調和性を考慮した計算値と比較して示す。

まず v_1 から v_{12} までの基本音を見ると、G3法[83]による調和近似では、非調和性がまったく考慮されていないため全体に実測よりも振動数が高めになっており、根平均自乗誤差RMSが $91.1\,cm^{-1}$ となっており、分光学的解析に使える精度にはほど遠い。一定のスケール因子を掛

Table 2. Observed and calculated vibrational frequencies (cm⁻¹) of ethylene C₂H₄

Table 2. Observed and calculated vibrational frequencies (cm ⁻¹) of ethylene C ₂ H ₄ .						
Vibrational	Obsd.	G3 ^a	MP2/G3Large ^b	SHS-PF	DFT/B3LYP/	
State (Sym)	[81]	Gaussian03	Gaussian03	[70]	6-311++G***	
$v_{10}(b_{2u})$	826.0	828.3	841.4	828.3 ^a	804.7	
v_8 (b _{2g})	939.9	923.6	1081.3	930.9	935.9	
$v_7 (b_{3u})$	948.8	968.0	979.5	944.7	940.9	
v_4 (a_u)	1025.6	1043.9	1058.2	1012.3	1017.9	
$v_6 (b_{3g})$	1222.0	1246.3	1233.1	1217.5	1198.1	
v_3 (a_g)	1343.5	1370.8	1362.1	1340.2	1325.6	
$v_{12}(b_{1u})$	1442.5	1480.6	1453.6	1434.6	1422.8	
v_2 (a_g)	1625.4	1670.2	1648.0	1624.9	1619.5	
$v_{11}(b_{1u})$	2988.6	3151.7	3029.9	2985.7	3005.6	
v_1 (a_g)	3021.8	3169.4	3070.3	3036.1	3018.3	
$v_5 (b_{3g})$	3082.4	3231.2	3140.2	3086.5	3072.8	
v_9 (b_{2u})	3104.9	3257.7	3164.1	3114.5	3100.0	
RMS (Fundam	ental)/cm ⁻¹	91.1	55.7	7.5	13.9	
$2v_8 (a_g)$	1880.9	1847.2	2304.6	1865.1		
$2v_7$ (a_g)	1899.7	1936.0	1962.0	1886.6		
$2v_4$ (a_g)	2046.4	2087.7	2114.1	2019.5		
$2v_3$ (a_g)	2685.3	2741.7	2722.5	2677.9		
$2\nu_{12}(a_g)$	2877.3	2961.2	2901.6	2857.5		
$2v_2$ (a_g)	3239.0	3340.3	3301.5	3239.2		
RMS (Overton	$\textbf{RMS}(\textbf{Overtone})/\textbf{cm}^{-1}$		179.8	16.3		
$v_8 + v_7 \ (b_{1u})$	1889.0	1891.6	2078.3	1897.9		
$v_8 + v_4 \ (b_{2g})$	1958.3	1966.9	2143.4	1956.0		
$v_7 + v_4 \ (b_{3g})$	1965.4	2011.9	2030.1	1969.0		
$v_4 + v_6 \ (b_{3u})$	2251.5	2290.2	2291.7	2249.8		
$v_7 + v_3 \ (b_{3u})$	2291.5	2338.8	2428.4	2305.2		
$v_7 + v_2 \ (b_{3u})$	2571.0	2638.0	2624.3	2583.6		
$v_3 + v_2 \ (a_g)$	2961.6	3041.0	3004.5	2982.8		
$v_{12} + v_2(b_{1u})$	3078.5	3150.8	3131.5	3104.7		
$v_8 + v_{11}(b_{3u})$	3920.5	4075.3	4134.5	3926.7		
$v_7 + v_{11}(b_{2g})$	3931.2	4119.7	4133.5	3942.2		
$v_8 + v_1 \ (b_{2g})$	3953.8	4093.0	4144.8	3990.2		
RMS(Combina	ation)/cm ⁻¹	95.8	143.1	16.7		

^a Harmonic frequency (No anharmonic correction).

ける取り扱いをするとRMSは、約40cm⁻¹程度にはなるが、十分な精度とはいえない。ここで用いているG3法[83]は、化学的精度(~1kcal/mol)のエネルギーを目指して各種の補正を加える方法であり、実際のエネルギー値にかなり近い値を与えると考えてよい。スケール因子を掛けて分子振動の振動数を出す方法としてはDFT法がよく用いられておりG3法より実用的には良好な結果を与えるが、それはポテンシャルエネルギーの誤差がスケール因子と連動してうまく実測とのずれを補償する効果によるといわれており、非調和性を考慮する手法の比較には適していない。

Gaussian03には、非調和性を考慮する分子振動計算のオプションが付いており、それにしたがって、MP2/G3Large というレベルで計算を行うと、基本音については、G3法による調和近似より大幅に改善されるモードがある一方、逆に悪くなるモードもあるため、RMSは $55.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ となり、期待はずれの結果しか得られない。Gaussian03のオプションを用いた場合は、調和近似のG3、非調和性を考慮したMP2/G3Largeともに、倍音や結合音についても、信頼できる計算結果は得られない。

これに対し、筆者らのSHS-PF法では、基本音のRMSは7.5cm⁻¹となり、ずれの大きいものでも誤差は

^b Anharmonic corrections by the vibrational perturbation method [76-78].

Anharmonic corrections by a combination of SHS-PF [70] and VSCF/VCI [72-74] methods.

^d Scaled harmonic frequencies with a scaling factor of 0.900.

 $14\,\mathrm{cm}^{-1}$ 程度で、分光学のスペクトル解析に十分実用できる精度を与えている。また、SHS-PF法は、倍音のRMSが $16.3\,\mathrm{cm}^{-1}$ 、結合音のRMSが $16.7\,\mathrm{cm}^{-1}$ と、全体的に非常に良好な結果を与えている。

なお、DFT法でスケール因子を用いて得られる結果も、表2の右側に参考のために示した。この手法では、うまく誤差が緩和されているので半経験的な面があり、基本音のみでもあるので、非調和性の考慮に正面から取り組んだアプローチとは、異質のものであるが、そのRMSは、基本音について13.9cm⁻¹であった。SHS-PFでは、基本音のRMSが7.5cm⁻¹で、スケール因子を用いたDFT法よりかなり良好な結果を与えており、SHS-PFは計算精度において非常に優れた手法であることがわかる。

市販のプログラムパッケージには、分子振動について 非調和性を考慮した計算や、倍音・結合音も出せるとし ているものがあるが、信頼性の高い結果を安定して出せ るとは言い難い。筆者らのSHS-PF法では、基本音のみ ならず、倍音・結合音も十分な信頼性をもってその振動 数を出すことができ、既存の方法と異なりスペクトル強 度を倍音・結合音についても算出でき、いわゆるFermi 共鳴バンドの解析にも威力を発揮することが確かめられ た[70]。また、従来の方法では困難であった、非常に弱 い結合を含むクラスター類の分子振動にも適用できるこ とがわかった[70,71]。

表3に、ベンゼンの分子振動計算に関する現状を面内 振動の基本音について比較して示す。CH伸縮領域につ いては、Fermi共鳴効果等のため実測との比較が困難な ので、ここでは除外した。比較のために、分子力場モデ ルによる計算例として、Cyvinらの5parameterモデル [28]と筆者のMO/8モデル[16,18]の結果を左端に示し た。DFT法による調和振動近似の計算例(Harmonic) として、B3LYP/6-311+G (2d,2p) レベルによる計算 結果を、スケール因子で補正しない場合(Non-scaled) と補正した場合(Scaled)とを並べて示した。非調和性 を考慮した計算例 (Anharmonic) としてVSCF法に基 づくYagiらの結果では、根平均自乗誤差RMSが44.1 cm⁻¹となっており、DFT法や分子力場計算と比較して、 必ずしも良好な結果が得られていないように見える。し かし、よく見ると、大きな誤差を示しているのは、高振 動数のb_{2u}モード (計算値1445 cm⁻¹、実測値1309 cm⁻¹) のみであり、これを除外するとRMSは9.7cm⁻¹であり、 DFT計算より良好な結果となっている。問題の高振動数 b_{2u}モードは、WilsonやCyvinの分子力場でも問題と なったもので、ベンゼンの最低一重項励起状態と基底状 態とを結びつける振電相互作用が極めて大きな特別の モードである[17,39]。MP2では、このモードに添った ポテンシャルの記述の精度に問題があることが窺われ る。Gausssian03で、Freq=Anharmを指定し、G3法で 調和項を求めB3LYP/6-311+G(2d,2p)レベルで非調 和項を求めるようにすると(表では「G3+B3」と略 記)、RMSは7.1cm⁻¹となり、既存のプログラムでも、 使い方を吟味して利用すれば、かなり良好な結果が得ら れることがわかった。筆者らのSHS-PF法の場合は、

Table 3. Vibrational Frequencies of Benzene/cm^{-1 a}

	Force-field methods		Harmo	Harmonic Anharmonic			,		
	5param.	MO/8	Non-scaled	Scaled	cc-VSCF ^d	VPT2 ^e	SHS-P	F [84]	Obsd ^h
	[28]	[16,18]	B3LY	\mathbf{P}^{b}	MP2	G3+B3 ^f	G3+MP2 ^g	G3+B3 ^f	
a_{1g}	794	987	1011	978	1003	996	994	999	993
a_{2g}	1283	1360	1391	1347	1346	1357	1355	1346	1350
e_{2g}	1571	1614	1633	1580	1620	1589	1611	1598	1601
	1048	1167	1199	1161	1183	1182	1177	1175	1178
	646	621	624	604	603	619	604	603	608
b_{1u}	1123	987	1030	997	1002	1016	1011	1007	1010
b_{2u}	1520	1305	1330	1287	1445	1309	1291	1309	1309
	1078	1167	1176	1138	1161	1161	1153	1148	1150
$e_{1u} \\$	1402	1479	1518	1470	1485	1487	1483	1482	1484
	890	1024	1059	1025	1054	1038	1041	1041	1038
RMS	124	12.8	26.2	14.6	44.1	7.1	7.0	3.5	

^a Out-of-plane modes and CH stretching modes are omitted.

^b B3LYP/6-311+G (2d,2p).

^c Scaled by 0.9679 (M.P. Andersson and P. Uvdal, J. Phys. Chem. A **109**, 2937 (2005)).

^d K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M.W. Schmidt, and M.S. Gordon, J. Chem. Phys. 121, 1383 (2004).

^e Freq=Anharm calculation in GAUSSIAN03.

^fHarmonic terms by the G3 method, anharmonic terms by the B3LYP/6-311+G (2d,2p) method.

^g Harmonic terms by the G3 method, anharmonic terms by the MP2 (full)/6-311+G (2d,2p) method.

^hL. Goodman, A.G. Ozkabak, and S.N. Thakur, J. Phys. Chem. 95, 9044 (1991).

MULTIMODE **GAMESS** GRRM (SHS-PF) Obsd. (Gas) CCSD(T)[85] CCSD(T)[86] MR (G3:MP2) [70,71] [87,88] Acceptor Bend 1589.5 1567 1589.4 1600.6 Donor Bend 1603 1612.7 ~1620 " 1616.1 Donor Bond OH 3590.0 3499 3585.0 3601 b Acceptor Symm OH 3625.4 3560 3660.4 3660 b 3735^{b} Donor Free OH 3665 3697.6 3725.3 Acceptor Asymm OH 3717.6 3608 3741.8 3745.48 ^b Averrage error 21.0 76.7 8.0 ab initio Sampling times 1,000 750

Table 4. Anharmonic vibrational analyses of the water dimer cluster (H₂O)₂. Vibrational frequencies and the average errors are listed in cm⁻¹. Sampling times of ab initio calculations required for respective methods of MULTIMOLE, GAMESS, and GRRM programs are listed at the bottom row.

MP2を組み合わせた方法でも、RMSは7.0cm⁻¹となり、 「G3+B3」の取り扱いを採用すると、RMS は3.5 cm⁻¹ に まで到達することがわかった[84]。

30,000

SHS-PF法には、非調和振動解析の計算精度を高める とともに計算効率を飛躍的に向上させる利点がある。こ の特色は、非常に弱い結合を含むクラスターにおいて顕 著である。そのことを示す例として、水分子2量体への 適用結果を、他の手法による結果と比較して、表4に示 す。最上欄にプログラムパッケージの名称として、 Bowman らの方法[85]を搭載したMULTIMODE、Gerber らの方法[86]を搭載したGAMESS、筆者らのSHS-PF 法[70,71]を搭載したGRRMを、それぞれ示した。右端 には、実測値[87,88]を示した。

Bowmanらの方法では、高精度非調和振動解析を目標 にした大規模計算を行っており、平均誤差21.0 cm⁻¹を 得るために30,000回ものab initio計算を要した。これに 対し、Gerberらは、より大きな系に効率的に適用できる 非調和振動解析を目指しており、平均誤差は76.7 cm⁻¹ で分光学的に十分な精度とはいえないが、ab initio 計算 の回数は1,000回となっており、Bowmanらのアプロー チより各段に計算負荷が軽減されている。筆者らの SHS-PF法を用いると、高効率を唄う Gerber らより少な い750回のab initio計算で、平均誤差8.0 cm⁻¹となり、 高精度を唄うBowmanらより飛躍的な高精度が達成され た。

以上のように、SHS-PF法は、量子化学計算に基づい て、分光データを予測し解析することにきわめて有益で あることがわかった。SHS-PF法は、従来行われてきた 手法では、まったく実現できなかったポテンシャルの4 次以上までを、従来の4次のアルゴリズムよりも遥かに 効率的に取り扱うことを可能にしたものであり、分子内 ポテンシャルのみならず、反応系ポテンシャルにも一般 的に応用することができるため、ポテンシャル解析全般 に対する非常に強力な研究手法であることがわかった。

4. お わ り に

ポテンシャル表面解析法の開発を、ベンゼンおよび PAHにおける分子振動の予測計算法の確立という観点 から進めてきたが、最近、化学反応経路探索法の開発に ともなって見出したポテンシャルの非調和性の効率的探 索技法を、分子振動計算法へと応用する課題に取り組 み、従来の手法を凌ぐ新しい非調和振動解析法を開発す ることができた。

ベンゼンの非調和振動解析から、基本音の平均誤差 は、調和近似では20cm⁻¹以下にするのは困難であるが 非調和振動解析によって10cm⁻¹以下にできることがわ かった。ただし、非調和振動解析は、まだベンゼン程度 の大きさの分子にとどまっており、さらに原子数の多い PAH一般に適用するには課題が多い。これに対し、 MO/8法によるCH伸縮を除く平面分子振動の予測計算 は、調和近似を越えて非調和解析に迫る精度があり、 coronene (C₂₄H₁₂) で平均誤差10cm⁻¹未満であること から、ハニカムカーボンネットワークをもつ無限大のグ ラフェンシートに至る莫大な数のPAHについて、調和 近似を越えたレベルで振動状態(フォノン)の記述がで き、未知のナノデバイスの設計に有益な情報の提供が期 待できる。

謝辞 本研究は、筆者が文部省在外研究員として連合 王国に2年間派遣され、現地でRamsay Memorial FellowとしてSheffield大学に滞在していたときに開始した 研究に端を発している。帰国後、東京大学および東北大 学で研究を継続的に展開し、一昨年から平成21年度科 学研究費補助金、挑戦的萌芽研究(課題番号21655002) の配分を受け、豊田理化学研究所において研究を進め た。初期にはSheffield大学、東京大学、分子科学研究 所の大型計算機を使用し、東北大学および豊田理化学研 究所では、科学研究費補助金により導入したワークス テーションを使用して、計算を行った。また、プログラ

^a[87], ^b[88].

ム開発やその応用では、多くの共同研究者に協力していただいた。とくに最近行った非調和振動解析は、前田理博士(現京都大学白眉研究員)に負うところが大きい。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付記し、ここに厚く感謝申し上げる。

文 献

- 1) E. Hückel, Z. F. Phys. **60**, (1930), 423.
- 2) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York (1961).
- 3) K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, (1952), 722.
- 4) B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, (1965), 395.
- 5) E.B. Wilson, Jr., Phys. Rev. 45, (1934), 706.
- 6) E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, and P.C. Cross, "*Molecular Vibrations*", Dover, New York (1955).
- 7) C.K. Ingold *et al.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1946**, (1946), 222.
- 8) R.C. Lord and D.H. Andrew, *J. Phys. Chem.* **41**, (1937), 149.
- 9) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand, Princeton (1945).
- 10) B.L. Crawford, Jr. and F.A. Miller, *J. Chem. Phys.* **17**, (1949), 249.
- 11) D. Mair and D. Hornig, J. Chem. Phys. 17, (1949), 1236.
- 12) J.R. Scherer and J. Overend, *Spectrochim. Acta* **17**, (1961), 719.
- 13) D.H. Whiffen, Phil. Trans. Roy. Soc. A24S, (1955), 131.
- 14) J.C. Duinker and I.M. Mills, *Spectrochim. Acta* **24A**, (1968), 417.
- 15) A.G. Ozkabak and L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **87**, (1987), 2564.
- 16) K. Ohno, J. Mol. Spectrosc. 72, (1978), 238.
- 17) K. Ohno, Chem. Phys. Lett. 64, (1979), 560.
- 18) K. Ohno, J. Chem. Phys. 95, (1991), 5524.
- K. Ohno and H. Shinohara, J. Phys. Chem. 98, (1994), 10063.
- 20) K. Ohno, R. Takahashi, M. Yamada, and Y. Isogai, *Int. Elec. J. Mol. Design* 1, (2002), 12.
- 21) J.R. Scherer, J. Chem. Phys. 36, (1961), 3308.
- 22) V. Schettino, N. Neto, and S. Califano, *J. Chem. Phys.* **44**, (1966), 2724.
- N. Neto, M. Scrocco, and S. Califano, *Spectrochim. Acta* 22, (1966), 1981.
- 24) V. Schettino, J. Chem. Phys. 46, (1967), 302.
- 25) N. Neto and C. di Lauro, *Spectrochim. Acta* **26A**, (1970), 1175.
- 26) A. Bree, R.A. Kydd, T.N. Misra, and V.V.B. Vilkos, *Spectrochim. Acta* **27A**, (1971), 2315.

- 27) C.A. Coulson, H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* (*London*) *A***193**, (1948), 456.
- J.C. Whitmer, S.J. Cyvin, and B.N. Cyvin, Z. Naturforsch. 33a, (1978), 45.
- S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, J. Brunvoll, J.C. Whitmer, P. Klaeboe, and J.E. Gustavsen, Z. Naturforsch. 34a, (1979), 876.
- 30) S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, and J. Brunvoll, *Z. Natur-forsch.* **34a**, (1979), 887.
- 31) S.J. Cyvin, J. Brunvoll, B.N. Cyvin, and V.S. Mastryukov, *Z. Naturforsch.* **34a**, (1979), 1512.
- 32) S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, J. Brunvoll, J.C. Whitmer, and P. Klaeboe, Z. *Naturforsch.* **37a**, (1982), 1359.
- 33) B.N. Cyvin, J. Brunvoll, and S.J. Cyvin, *J. Mol. Struct*. **346**, (1995), 21.
- 34) F. Li, L. Yan, and J.C. Tai, J. Comp. Chem. 11, (1990), 868
- 35) G. Treboux, J. Phys. Chem. 98, (1994), 10054.
- 36) P. Techenio, A.B. Myers, and W.E. Moerner, *J. Luminescence* **56**, (1993), 1.
- 37) J.M.L. Martin, Chem. Phys. Lett. 262, (1996), 97.
- 38) N.A. Borisevich, L.B. Vodovatov, G.G. D'yachenko, V.A. Petukhov, and M.A. Semenov, *Optics and Spectrosc.* **78**, (1995), 213.
- K. Ohno and R. Takahashi, Chem. Phys. Lett. 356, (2002), 409.
- 40) C. Mapelli, C. Castiglioni, and G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **60**, (1999), 12710.
- 41) E.D. Donato, M. Tommasini, C. Castiglion, and G. Zerbi, *Phys. Rev. B* **74**, (2006), 184306.
- D. Bakowies and W. Thiel, Chem. Phys. 151, (1991), 309.
- 43) F. Török, A. Hegedüs, K. Kosa, and P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **32**, (1976), 93.
- 44) N. Rougeau, J.P. Flament, P. Youkharibache, H.P. Gervair and G. Berthier, *J. Mol. Struct.* **254**, (1992), 405
- 45) A. Warshel and M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, (1972), 5612.
- G. Orlandi and F. Zerbetto, Chem. Phys. 123, (1988),
 175
- 47) K. Ohno, Chem. Phys. Lett. 70, (1980), 526.
- 48) M. Yamada, Y. Yamakita, and K, Ohno, *Phys. Rev. B* **77**, (2008), 054302.
- B.N. Cyvin, G. Neerland, J. Brunvoll, and S.J. Cyvin,
 Z. Naturforsch. 35a, (1980), 731.
- 50) G. Neerland, B.N. Cyvin, J. Brunvoll, S.J. Cyvin, and P. Klaeboe, *Z. Naturforsch.* **35a**, (1980), 1390.
- S.J. Cyvin, G. Neerland, B.N. Cyvin, and J. Brunvoll, J. Mol. Spectrosc. 83, (1980), 471.
- 52) (a) http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/WMO8/WebMO8_Eng.HTM;
 - (b) http://qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp/koukai/vib/

- 53) K. Ohno, J. Mol. Spectrosc. 77, (1979), 329.
- 54) P. Pulay and G. Fogarasi, J. Chem. Phys. 74, (1981), 3999.
- 55) K. Ohno and H. Shinohara, *J. Mol. Struct.* **352/353**, (1995), 475.
- H. Shinohara, Y. Yamakita, and K. Ohno, *J. Mol. Struct.* 442, (1998), 221.
- 57) K. Ohno, Chem. Phys. Lett. 53, (1978), 571.
- 58) K. Ohno, Chem. Phys. 37, (1979), 63.
- 59) J.N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Chapman & Hall, London (1963).
- 60) K. Miller and J.N. Murrell, *Theoret. Chim. Acta* 3, (1965), 231.
- 61) K. Miller and J.N. Murrell, *Theoret. Chim. Acta* **7**, (1967), 69.
- 62) P.A. Clark, F. Brogli, and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **55**, (1972), 1415.
- 63) R. Dressler, L. Neuhaus, and M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **31**, (1983), 181.
- 64) L. Ziegler and A.C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **60**, (1974), 3558.
- 65) N. Kishimoto and K. Ohno, *International Reviews in Physical Chemistry* **21**, (2007), 93.
- K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, (2004), 277
- 67) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, (2005), 5742.
- 68) K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, (2006), 8033
- 69) 大野公一, 前田 理, 豊田報告 No.64, 79, (2010).
- 70) S. Maeda, Y. Watanabe, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **128**, (2008), 144111.
- 71) Y. Watanabe, S. Maeda, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **129**, (2008), 074315.
- 72) J.M. Bowman, J. Chem. Phys. 68, (1978), 608.
- 73) R.B. Gerber and M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **68**, (1979), 195.
- 74) K.M. Christoffel and J.M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **85**, (1982), 220.
- 75) J.M. Bowman, S. Carter, and X. Huang, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, (2003), 533.
- D.A. Clabo, W.D. Allen, R.B. Remington, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer II, *Chem. Phys.* 123, (1988), 187.

- 77) R. Burcl, N.C. Handy, and S. Carter, *Spectrochim. Acta, Part A* **59**, (2003), 1881.
- 78) V. Barone, J. Chem. Phys. 122, (2005), 014108.
- 79) J.O. Jung and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996), 10332.
- 80) N. Matsunaga, G.M. Chaban, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **117**, (2002), 3541.
- 81) R. Georges, M. Bach, and M. Herman, *Mol. Phys.* **97**, (1999), 279.
- 82) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- 83) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, (1998), 7764.
- 84) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **503** (2011), 322.
- 85) J.M. Bowman et al. J. Chem. Phys. **128**, (2008), 071101.
- 86) R.B. Gerber et al. J. Phys. Chem. A 112, (2008), 4324.
- 87) J.B. Paul, C.P. Collier, R.J. Saykally, J.J. Scherer, and A. O'Keefe, *J. Phys. Chem. A* **101**, (1997), 5211.
- 88) U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, (2000), 3863.

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*

The growth mechanism of the carbon microcoils (CMCs) has been proposed by many researchers. However, the proposed mechanisms were presumptive idea without experimental data or theoretical consideration. In this work, the growth patterns of double-helix CMCs were examined in details in relation with the deposition regions of the CMCs. The coiling-chirality (coiling direction) of the CMCs was examined using Ni single crystals (100, 110, 111) as a catalyst and substrate. It was found that the coiling morphologies and the dimensions of the grown CMCs were strongly influenced by the deposition regions. The coiling chirality of the CMCs was not controlled by using Ni single crystals. It was found that the surface of coil fibers were partly crystallized and nanotube-like microstructure was also observed. It was suggested that the CMCs was grown under rotating the tip part of the coil.

1. はじめに

最適に設計された反応装置を用い、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、高度に制御 した反応条件下で熱分解すると、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、コイル状に一定のコイル径とコイルピッチ で規則的に巻いたダブルヘリックス状カーボンマイクロ コイル (CMC) が得られる。しかし、①VGCFがなぜ 連続的にカールしてコイル状に巻くのか?②コイリン グ・キラリテイ (右巻き、左巻き) は何によって決まる のか?その制御法は?③なぜ、二重コイル状になるの 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?⑤触媒によっ てはすべてシングルコイルになるのはなぜか?など、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 Mechanism¹⁻²⁾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。Li's Mechanism³⁾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。Amelinck's Mechanism⁴⁾では、Co触媒で得られる ナノコイルのコイル形成の駆動力は、触媒上への炭素析 出の空間的速度異方性(spatial-velocity hodograph)であるとしている。また、Chesnokov's Mechanism⁵⁾では、Butadiene-1,3,を450°C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Ni₃C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)であり、拡散パスの違いからカールして巻くとしている。その他、多くの研究者により多数の成長メカニズムが提案されている 10 。しかし、いずれのメカニズムも定性的で実証データはほとんどない。

著者らは、Ni触媒(多結晶及び単結晶)を用いてコイル合成を行い、CMCのモルフォロジーや成長パターンなどの詳細な観察を行った。その結果から、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を提案した^{6~9)}。しかし、下記の点が解明されていない。

- 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?

²⁰¹¹年1月24日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

- 5) コイリング・キラリテイ (右巻き・左巻き) の発生 する理由?
- 6) 成長途中でコイリング・キラリテイ(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、本年度は、昨年度に引き続き、これらの問題点を明らかにするため、主として、下記の点についての検討を行った。①Ni単結晶を用いたCMCの成長、②CMCの成長パターン、③反応場(成長場)とコイルのモルフォロジーやサイズへの影響など、④CMC成長のその場観察。

2. 実 験 法

一般的な反応管としては、外部加熱した横型透明石英管($30\phi \times 600$ mm) を 用 い、 原 料 ガ ス 混 合 物 $(H_2+C_2H_2+H_2S)$ を反応管上部の8本の原料ガス導入管を通して基板に垂直に導入し、下部より排出した。基板として主としてグラファイト板を、また触媒としてNi金属(粉末及び単結晶)を用いた。Ni単結晶を触媒兼基材として用いた場合には、基材のサポーターとして透明石英板を用いた。標準的なガス流量は $C_2H_2=60$ sccm、 $H_2=200$ sccm、 $H_2S=0.2$ sccm、反応圧力は常圧、反応温度は750C、反応時間は $1\sim60$ 分とした。

図1にCMCの成長のその場観察に用いた反応管を示す。内径25mmの透明石英管を縦型とし、その中央部にカメラレンズ用のぞき窓を取り付け、のぞき窓の下端付近の反応管内に基材用サポーターを設置し、原料ガスを上部より導入し下部より排出した。成長場(基板の設置位置)のコイルのモルフォロジーやデイメンジョンへの影響は、内径100mmの横型大型反応管を用いた。

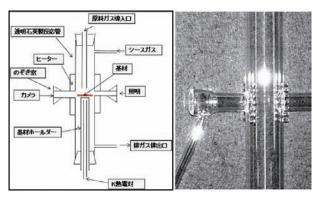


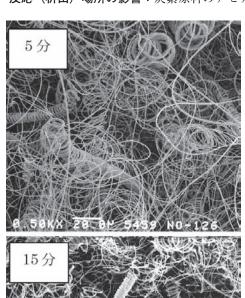
図1 CMC成長のその場観察用反応管(左)とその写真(右)

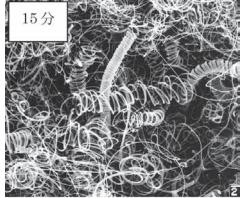
3. 実 験 結 果

3.1) CMCの析出パターンとモルフォロジー: 気相からのCMCの析出パターンやモルフォロジーは 非常に複雑で、原料ガス組成、反応温度、反応 時間、析出場所などの違いで著しく変化する。

(1) 反応時間の影響:原料ガス組成及び反応温度は一定とし、反応時間を変化させて、CMCの析出パターンとそのモルフォロジーを観察した。結果を図2に示す。原料ガスを導入するとまず直線状の気相成長炭素繊維が基板全体に成長し、これが次第に同心円的にカールし(5分後)、そのカール径が次第に小さくなり数十~数ミクロンで一定となり(15分後)、今度は軸方向に一定のコイル径で成長していく(30~60分)。すなわち、一定のコイル径になるまでには30分程度の反応時間が必要である。ただし、部分的には5分程度でも規則的なコイルが成長した。

(2) 反応(析出)場所の影響:炭素原料のアセチレン





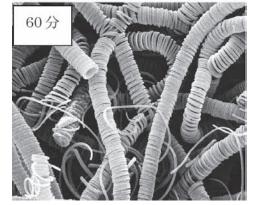


図2 CMCのモルフォロジー (反応時間の影響)

ガスは、室温から高温の反応管内に導入されると逐次的 に分解反応、再結合反応などが進行するので、反応管内 では場所により様々な化学種が存在することになる。 従って、触媒を担持した基板の位置によっては、触媒は 異なる化学種と接触し、従って、その場所から成長する CMCも異なる成長パターンとモルフォロジーを示す。 図3に内径100mmの大型反応管を用い、反応管内の 様々な位置に基板を置いてCMCを成長させた際の基板 の位置関係を示す。ここでA行の位置は原料ガス導入孔 入口から20mm、B行は40mm、C行は60mm、D行は 80mmの位置である。また、A列は原料ガス導入口直下 であり、B*列は導入孔の中心から40mm、C*列は 60mmの位置である。それぞれの場所で得られたコイル のモルフォロジーを図4に示す。Aの位置(原料ガス導 入孔直下) に基板を置いた場合、一定のコイル径(10 μm) を持った規則的なコイルが得られる (図4A)。原 料ガス導入口から離れるほど、コイルの規則性がなくな り、又コイル径は大きくなる傾向が観察された。同様の 傾向は原料ガス導入孔直下から横方向にずれた場合にも 観察された。すなわち、同じコイル形状のCMCを得る には、基板位置を原料ガス導入孔から同じ位置に置くこ とが必要であることがわかる。この場所では、反応雰囲 気中の原料ガス中の化学種とその濃度は同じと考えられ

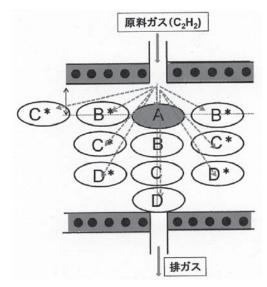


図3 CMCの空間的成長領域(A~Dは基板の位置を示す)

る。基板上には触媒が塗布されており、この触媒からコイルが成長する。従って、これらの結果は、触媒と接触する反応雰囲気中の化学種とそのガス濃度が、コイルの成長メカニズムと成長速度に大きな影響を及ぼすことを示唆している。逆に、目的とするモルフォロジーとコイル径を持つコイルを得るには、これに適した位置に基板

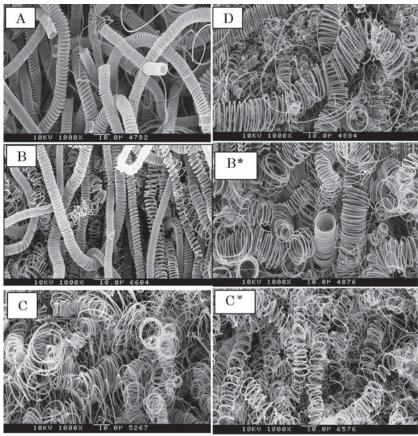


図4 CMCのモルフォロジー:析出場所の影響

をセットすれば良いことになる。例えば、弾力性が優れたコイル径の大きなコイルを得るには、基板を原料ガス導入孔から40mm以上離れた位置に置けばよい。

3.2) Ni 単結晶を用いた CMC の合成とそのコイリン グキラリテイ

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。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。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イも一定のものが得られると期待できる。そこで、3種類の結晶面を持つNi単結晶(100,110,111)を用いてCMCの合成を行った。用いた単結晶の大きさは2×2~2×5 mm²である。反応時間は30~120分とした。

図5に反応30分後に得られたNi単結晶(100)基材の破断面のSEM像を示す。表面にはカーボンコイルが多数成長している。基材と析出層との界面には多数の炭素粉末が析出しているがコイルの析出はほとんど観察されない。図6に反応30分後の単結晶表面から析出物を取り除いた後の表面の反射電子像を示す。Ni(100)及びNi(110)では、表面に微細なNi粒と考えられる白色粒が多数観察される。Ni(111)については、表面の析出物の除去が不完全であったため炭素繊維と思われるものが多数観察される。これらの白色粒は、Ni単結晶表面から炭素が固体内拡散すると同時に単結晶のサブグレン粒

界を通しても内部拡散し、その結果体積膨張して単結晶基材から離れて表面に分離析出したものと考えられるが、詳細なメカニズムは明らかではない。図7に、これらの基板表面のXRDパターンを示す。いずれの単結晶基材も、それぞれの単結晶面を示すピークのみが観察される。ただし、Ni(111)の場合には、Niの他、Ni₃Cの小さなピークも観察される。したがって、反応により基材そのものは多結晶化しておらず、又図6で見られる白色粒子の結晶方位は単結晶と同じと考えられる。

図8に、反応60分で得られた3種類の単結晶基材上へのCMCの析出状態を示す。いずれの結晶基材もその表面には多数のCMCが析出している。それぞれの基材上に析出したCMCの代表的なSEM写真を図9~11に示す。いずれの基材上に析出したCMCも形態的にもコイル径の大きさや長さなどの点でも同じであり、ほとんどすべてがDNAと同様なダブルコイルであった。さらに、コイリングキラリテイ(巻き方向)は、いずれの単結晶基材の場合も、右巻きと左巻きのコイルの数はほぼ同数であり、結晶面の違いによるキラリテイの差異は全く観察されなかった。図6で見られる配向した微小なNi単結晶粒からコイルが成長する場合でも、微小粒には多数の結晶面があり、それらの結晶面のキラリテイは一定でないため、成長したコイルのキラリテイも一定でなくラセミ体となるものと考えられる。

図11(A) にコイルファイバーの破断面を示す。破断面は偏平で、きれいなクリアーカット状であり、微小な結晶粒の存在は全く観察されず、非晶質であることを示唆している。



図5 反応30分後の析出層波断面面 (A) Ni (100), 基材、(B) 基材/析出層界面、(C) 析出層

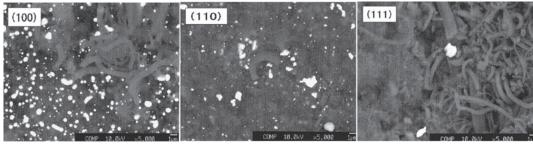


図6 Ni単結晶を触媒/基材とした際の表面の反射電子像

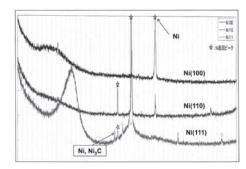


図7 反応後のNi単結晶触媒/基材表面のXRDパターン

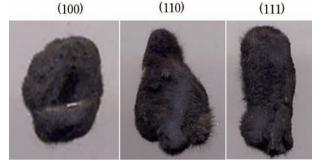


図8 Ni単結晶上へのCMCの成長. 反応時間:60分

図11(B, C) に、コイル先端部分に見られる触媒粒を示す。コイル先端中央部には微小なNi粒がファイバー周囲に円形状に析出しており、又ファイバーの中心部には単結晶と思われる菱形状の黒いコントラストが観察される。これらの観察はNi粉末触媒を用いた場合と同様の挙動であり、同じメカニズムが予想される。

3.3) コイルファイバーの微細構造:

カーボンコイルを構成しているカーボンファイバー(以下"コイルファイバー"と略す)の微細構造は、コイルの成長メカニズムと密接に関連しているものと考えられる。したがって、まず、コイルファイバーの微細構造について検討した。図12にカーボンファイバーの制限視野回折像と暗視野像を示す。ファイバーの中心軸から左右に異なる配向と筋状のコントラストが観察される。

図13にコイルファイバー断面の制限視野電子線回折像を示す。円周方向にグラファイト構造に基づく弱い回折像が、又中心部には周辺部より強いコントラストが観察される。図12~13から、ファイバーの周辺部はある程度結晶化が進行してグラファイト構造が発達している



図9 Ni 単結晶 (100) 基材で得られた CMC のキラリテイ

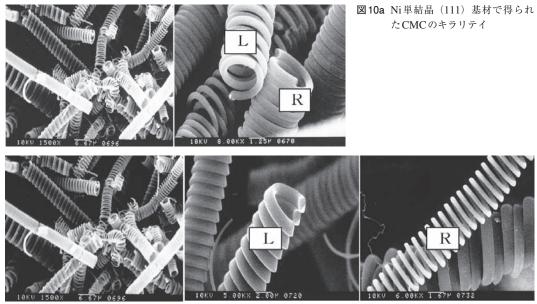


図10b Ni 単結晶 (110) 基材で得られた CMC のキラリテイー



図11 (Ni (110) 単結晶基材で得られたCMCの破断面(A)、及び先端部分(B, C)

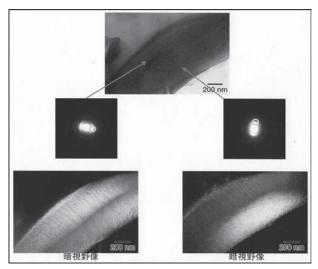


図12 コイルファイバーの微細構造:暗視野像

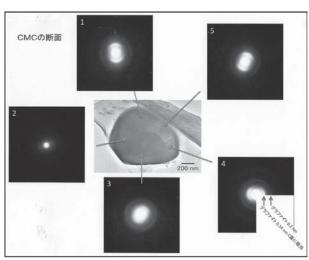


図13 コイルファイバー断面の制限視野電子線回折像

ことがわかる。

図14にコイルファイバーの表面近傍のHRTEM像を示す。積層されたグラファイト構造が観察されるが表面から離れるほどその配向方向は比較的ランダムである。一方表面直近部分にはナノチューブの断面を思わせる同心円状のグラファイト構造が観察される。このナノファイバー構造はファイバー軸に対して平行に発達していると考えられる。

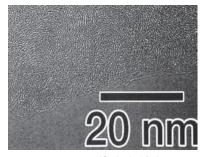


図14 コイルファイバー端面の切断面のHRTEM像

3.4) コイル成長のその場観察

図1に示した装置を用いて、長焦点レンズによるコイル成長のその場観察を行った。コイルは原料ガス導入方向に垂直(上向きに方向)に成長するので、側面ののぞき窓からレンズの焦点をダブルコイルのコイル先端部分に合わせて撮影した。コイルは長く成長するにつれて反応ガス流の揺らぎにより揺らぐようになり、又その先端部分は回転しているためか焦点が定まらず、したがって成長状況の明瞭なビデオ観察が出来なかった。しかし、不明瞭ながら先端が回転しながら成長していることが示唆された。先端のビデオ撮影にはコイル先端部分が揺るがない反応初期の状態の観察が必要であることがわかった。

4) 結論

触媒活性化CVD(化学気相析出)法によると、DNAと同様のダブルへ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、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、昨年度に引き続き、CMCの成長パターンの検討、Ni単結晶を用いたCMCの合成とそのコイリングキラリテイの検討、CMCファイバーの微細構造の解析などを行った。その結果は以下の通りである。

1) CMCの成長パターン:

- ・CMCは、反応初期にまず直線状気相炭素繊維が成長し、これが同心円的にカールしてカール径が次第に小さくなると同時に軸方向にコイル状に巻きはじめ、時間時間が30分以上でほぼ一定のコイル径となる。・
- ・原料ガス導入孔からの基板の位置により、コイルの

形態や大きさ(コイル径など)は、著しく影響される。

- 2) Ni単結晶を用いたCMCの合成とコイリングキラリテイ(巻き方向)制御の試み:
 Ni単結晶(100.110.111)を用いてCMCの成長を行うと、表面に微小なNi多結晶が析出し、これを触媒核としてコイルが成長するため、キラリテイの制御は
- 3) コイルファイバーの微細構造:

困難であった。

- ・ コイルファイバーの中心部は偏心しており、触 媒からの炭素析出の異方性が示唆された。
- ・ ファイバー表面付近はグラファイト層が発達 し、ナノチューブ状の構造も観察された。この構造 はコイルファイバーのファイバー軸方向に発達して おるものと考えられる。
- 4) コイル成長のその場観察 長焦点レンズを用いて、コイル成長のその場観察を 行った結果、ダブルコイルでは、先端が回転しなが ら成長していることが示唆された。

謝辞 CMCの合成は、東京理科大学の楊 少明氏のご協力を頂いた。コイルファイバーのTEM観察及び電子線回折は側ファインセラミックスセンターの幾原裕美、福永啓一両氏の、またXRD分析及び反射電子像観察は㈱豊田中央研究所分析・計測部の梶野正樹、山口聡両氏のご協力をいただいた。CMC成長のその場観察は、㈱キーエンスの勝山佳英氏の協力を頂いた。また、CMC合成装置の組み立て及び実験全般については、側豊田理化学研究所の石黒睦雄、川合祐三両氏の支援を頂いた。記して厚く御礼申し上げます。

文 献

- A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, and Ph. Lambin, A.A. Lucas, Carbon, 33, 1759 (1995).
- 2) A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, P.H. Lambin, and A.A. Lucas, Synthetic Metals, 77, 235 (1996).
- 3) W. Li, S. Xie, W. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou, G. Wang, and L. Qian, J. Mater. Sci. **34**, 2745 (1999).
- S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, and J.B. Nagy, Science, 265, 635 (1994).
- 5) V. V. Chesnokov, V. I. Zaikovskii and R. A. Buyanov, J. Mole. Catal. A: Chemical, **158**, 267 (2000).
- 6) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S. Takeuchi, and H. Iwanaga, Carbon, **34**, 289 (1996).
- 7) M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima, and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, **118**, 309 (1992)
- 8) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys. **85**, 3919 (1999).
- X. Chen T. Saito, M. Kusunoki, and S. Motojima, J. Mater. Res., 14, 4329 (1999).
- 10) S. Motojima and X. Chen, "Encyclopedia of Nanosci. and Nanotech"., (Ed. by H. S. Nalwa, American Science Publisher), 6, 775-794 (2004).
- X. Chen, W. In-Hwang, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, and S. Motojima, J. Mater. Res., 15, 808 (2000).
- 12) S. Motojima, S. Asakura, M. Hirata, and H. Iwanaga, Mater. Sci. Eng., **B34**, L9 (1995).
- 13) S. Motojima, X. Chen, W. In-Hwang, T. Kuzuya, M. Kohda, and H. Iwanaga, Electrochem. Soc. Proc., **2000-13**, 379 (2000).
- 14) X. Chen, S. Motojima and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, 237-239, **1931** (2002).
- 15) R.T.K. Baker, 未発表.

新機能物質の開発 一鉄系超伝導と高温マルチフェロイック―

佐藤正俊*

Basic Studies for Development of New Functional Materials
— Superconductivity of Fe-Pnictides and High Temperature Multiferroics —

Masatoshi SATO*

Experimental studies have been carried out by using macroscopic and/or microscopic methods to construct a firm basis of pursuing (i) high-temperature superconductors and (ii) high temperature multiferroics. On the first subject, we have made much effort to identify the superconducting symmetry of newly found Fe pnictide systems. We have mainly studied so-called Ln1111 system or LnFeAsO_{1-z}F_z (Ln: many lanthanide elements), which has the maximum T_c at $z \cong 0.11$ with varying z.). We present results of the studies of LnFe_{1-y}M_yAsO_{0.89-x}F_{0.11+x} (Ln = La, and Nd; M = Co, Ni, Mn, Ru) carried out to see effects of M atom impurities, where we realize that effects of nonmagnetic impurities on the superconducting transition temperatures (T_c) can only be explained by considering the S_{++} symmetry with no sign difference of the order parameters Δ between disconnected Fermi surfaces around Γ and M points in the reciprocal space. We also show that various other data can also be understood by this symmetry in a consistent way. These data exclude the so-called S_{\pm} symmetry predicted at the early stage of the study by considering the spin-fluctuation-mediated pairing mechanism. Our result implies the existence of a new superconducting mechanism in these five-band systems. Here, a realistic candidate of new mechanisms is also discussed.

On the second subject, we have been studying LnBaCuFeO₅ and related oxides. The highest multiferroic temperature of these systems is about 270K for LnBaCuFeO₅. We are also studying various spinel compounds, which are expected to have non-trivial magnetic structures at relatively high temperature. We have succeeded in preparing single crystals of YBaCuFeO₅ large enough for neutron diffraction to determine the magnetic structure, which enables us to solve why the multiferroic phase is realized in the system at relatively high temperature.

1. は じ め に

平成22年4月から当研究所のフェローとしての研究を開始した。そこでは新しい機能物質の開発を課題に、出来るだけ高い温度で、その機能が現れる系を開発するための基礎研究を進めたいと考えている。中でも、(1) 将来の高温超伝導実現に道筋をつける研究として、「鉄系の超伝導機構が新しいものか」の問いに答えること、(2) マルチフェロイックと呼ばれる物質系(ここでは特に、磁気秩序と自発電気分極が強く結合して共存する系を指すことにする)を室温以上で実現させること、の二つを目標にしている。((1) はJSTの「新規材料による高温超伝導基盤技術」の課題「鉄プニクタイド系超伝導研究と物質開拓」の代表者として名大グループとともに研究を行っているものである。)

これらの研究の成果を以下に報告するが、豊田理研に移ってからの仕事についていえば、まだ学術誌への原著論文としての発表がほとんど済んでおらず、その具体的データを報告することは出来かねるので、研究の背景等を中心にし、多くは文章のみでの記述になることをご容赦いただきたい.

²⁰¹¹年1月31日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー(Toyota Physical & Chemical Research Institute Fellow)

2. 鉄系の超伝導

2.1 はじめに

高温で超伝導を実現することは、物理学や材料科学分野の研究を進める者たちにとっての夢のひとつである。1986年2月の銅酸化物高温超伝導体の発見[1]が与えた影響が、物質開拓や物理概念の形成、さらには各種装置の性能向上面までに及ぶことを考えれば、たとえ、その転移温度(T_c)が室温以下のものであっても、その重要さがうかがい知れる。しかし、どのような物質で T_c が高くなるかを予想することは、その重要さに比例するかのように容易でない。それをおし進めていくためには、実際に T_c の高い物質を発見し、その具体的事例をもとに基礎研究を積み重ねていくことが大変重要である。銅酸化物高温超伝導体のあとにも、たゆまぬ努力の結果、多数の超伝導物質が発見され、研究の対象になっているが、その代表的物質は、 MgB_2 、 $Na_cCoO_2 \cdot yH_2O$ などで、中で最近、もっとも注目されているのが、鉄系超伝導体である[2]。

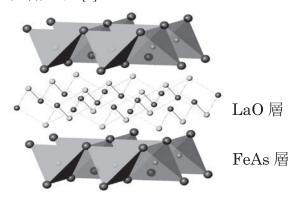


図1. La1111の構造を模式的に示した.

この物質の最高転移温度 T_c は56Kで、銅酸化物系を除けば最も高い。最初に発見されたのが $LnFeAsO_{1-x}F_z$ でLn1111(Ln= ランタン系列元素)と呼ばれる系に属するものである(図1にその構造を模式的に示した)。その後、 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ など多くの系が発見され、類似系の多さが注目されるが、基本的にはFeAs層が超伝導を発現させている。例えば、La1111系をみたとき、その超伝導を考えるうえでまず目にとまることは、z=0(Feの価数が+2)で反強磁性秩序を持っていることである。銅酸化物系と同様、そこに不純物をドープし、FeAs面の伝導電子数を変えたときに超伝導が現れた。磁気秩序に隣接したこの超伝導の起源を、当初、磁気的活性さ、もしくは磁気ゆらぎが、密接に関わっているものとする見方が大勢を占めた[3,4]。こ

のような超伝導発現機構は、銅酸化物系のほか、重い電子系でよく見られていることを考え、著者らは、これらがよく用いられている "unconventional" な超伝導との呼称から離れ、もはや "conventional" なものと呼ぶほうが適当となるほど知れわたったものと思っている。ここで、conventional な超伝導とは、本来、単純な電子—格子相互作用によって生じる超伝導のことであるが、 T_c が56Kに達することをこれだけで説明するのは難しい。この場合最も興味深いのは、この超伝導が、磁気的活性さ、もしくは磁気ゆらぎが関わった(著者らが言う意味での)conventional 超伝導体ではなく、"真に新しい機構"を我々に提示しているときであるう。著者らは、"新しい機構"の可能性をも視野に入れて研究を開始した。この鉄系超伝導体の3d電子系が多バンド系で単一バンド系の銅酸化物と異なることや、 T_c が高いという点で重い電子系とも一線を画するという観点から、新しい機構を具現するだけの新規性を持っていたからである。

2.2 鉄系超伝導の対称性研究

鉄系超伝導が、上記の興味に応えられるものであるかを知る最も有効な手段は、この系の超伝導ギャップパラメーター(オーダーパラメーター) Δ の対称性を決定することである。もし、超伝導発現に磁気的活性さが関わっているものならば、理論的に示されたとおり、 S_\pm symmetry と呼ばれるものが実現するはずである [3,4]。その場合、逆格子空間内の Γ 点周りにあるホールのフェルミ面上と M点周りにある電子のフェルミ面上の Δ の符号が図2のように逆転している。一方、従来からよく知られた電子—格子相互作用を起源とする、本来の意味でのconventional 超伝導では、すべてのフェルミ面上で Δ の符号が変わらない。ただし、これでは上述のとおり、56Kまでの転移温度を実現させることが難しい。

ここで、まず気がつくことは、図2のような曲線で表されるフェルミ面上のオーダーパラメーター Δ が S_z symmetryを持っている場合には(一般的に符号の逆のオーダーパラメーターが

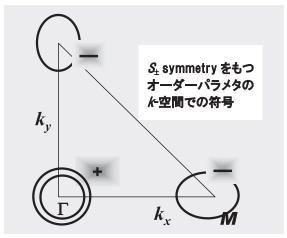


図2. 曲線で表されたフェルミ面Γ点とM点の周りが、それぞれホール、電子のフェルミ面に対応する.

混じっている場合にも)、超伝導が、非磁性不純物(ドープされたときに磁気モーメントを持たない不純物)の存在に対してきわめて弱いことである。すなわち、不純物による伝導電子散乱の影響で T_c が急速に下降してしまう(磁性不純物ではなおさらである)。これを pair breaking 効果と呼ぶ。著者らは、このことを対称性決定のためのひとつの手段として、他のいくつかの手法と併用して研究を進めてきた[5-15]。

まずLn1111系に対し、x=0で T_c が最大 (Ln=Laで~28K, Ln=Ndで~56K) となるように表した化学式LnFeAsO_{0.89-x}F_{0.11+x} の式のFeの一部を、さらにM原子で置換した試料のシリーズLnFe_{1-y}M_yAsO_{0.89-x}F_{0.11+x} に対して、 T_c のy依存性を調べた。図3にその結果をLn=La、M=Co、Ruの場合について示した。そこには、M原子をドープしない系(y=0)に固定しO→Fの置換を行った試料のx依存性をも示したが、この場合は、電気伝導を担うFeAs 面での元素置換ではなく、伝導を担っていないLaO面での置換である点に留意されたい。

この研究においてこれまでに得た知見を以下にまとめて示す。これらはLaをNdですべて置き換えた系やM=Co,Ni,Ruのすべての場合について、例外なく成立する。(M=Niについての具体的データは未発表なので、ここでは結果のみを述べるにとどめるが、それらは、それまでの著者らの主張をさらに強固にしたものになっている).

- ◆Ln1111系にドープされた不純物元素M(=Co,Ni,Ru) は局在磁気モーメントを持たない非磁性不純物として存在し、元素1個あたり、それぞれ、1個、2個、0個の電子を系に供給する。この電子数変化に対して、フェルミ面での
 - 電子状態密度の変化を低温電子比熱係数 γ の測定によって調べた結果、電子bandの形が、 $Fe \rightarrow M$ の置換によって大きくは変化せず、電子数の増減で、バンドが電子で埋められたエネルギー領域が変わっていくだけに見える(すなわち、いわゆるrigid band 描像が成立している)。これは、最近のNiドーピングの結果によって、さらに明瞭になった。
- ◆Fe→M(=Co,Ru,Ni)置換やO→F置換によって生じる T_c の変化に、大きな特徴が現れた。まず、LaFeAsOの [Fe²+As⁻³]層にドープされた電子の数[M=Co,Niでは、それぞれy+0.11,2y+0.11,O→Fではx+0.11]だけで T_c が決定されていることである。また、この電子数が、ほぼ共通の値(臨界電子数)に達したとき T_c が消えている(図 2).この値は、ドープされた電子がホールのフェルミ面(図2の Γ 点周りのもの)を埋め尽くすときの値に対応するので、超伝導の発現に、 Γ 点とM点の周りの2種のフェルミ面の存在が重要なことを示す。なお、Fe→Ruはisoelectronic な元素置換なので電子数変化がない。このときの T_c 変化が極めて小さくなっていることも、この二つの解釈が正しいことを支持している。
- ◆上記のことは、また、M原子による伝導電子散乱が T_c に 影響しないことをも意味する。なぜなら、 $Fe \rightarrow Co$ 、Niの 場合の T_c の振舞いが、LaO層に伝導電子が存在しないが

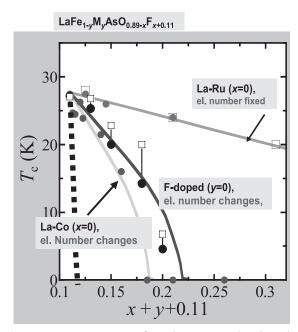


図3. LaFe_{1-y}M_yAsO_{0.89-x}F_{x+011}系の T_c をFe \rightarrow M=Co(x=0), Ru(x=0)とO \rightarrow F(y=0)について、示した、横軸はLaFeAsOにドープされた伝導電子数を、M=CoとLaFeAsO_{0.89-x}F_{x+011}について示す、M=Ruでは伝導電子数が一定値(=0.11)である、破線は、 S_{\pm} symmetry を持つ場合に、LaFe_{1-y}Co_yAsO_{0.89}F₀₁₁に対して計算された T_c 下降を示す.

ゆえに、そもそも不純物散乱が存在しない $O \to F$ の場合と比べ、なんら違いがないからである。また、伝導電子が散乱を受けるM=Ruにおいて T_c が変化しないのは、 T_c を決める電子数にドープによる変化がないからとしてよく理解できる。

これらの結果は、超伝導対称性に関する著者らの問いかけに直接答えるものである。すなわち、この超伝導が、フェルミ面上の異なる場所で逆の符号を取る場合に見られるはずのpair breaking 効果は全く見られず、 S_\pm symmetry の可能性はよほどのことがない限り否定されることを物語っている。事実、pair breaking 理論を使って、 T_c の不純物散乱による下降速度を S_\pm symmetry を仮定して計算してみたところ、LaFe_{1-y}Co₂AsO_{0.89}F₀₁₁ の場合、図3の破線のように求まる。このとき、不純物原子による伝導電子散乱の強さを実験で観測した残留抵抗から決めている。これと実験結果の比較からもpair breaking 効果が有意に存在しないことは一目瞭然である [詳しくはref.9]。なお、Ba(Fe_{1-y}M_y)₂As₂を用いた不純物効果の実験は、数多くの種類のM元素に対して、著者らとは独立に海外で行われ、ほぼ同様の結果が得られてい

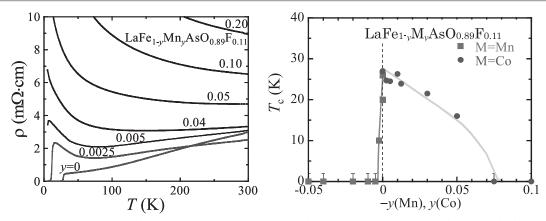


図4. LaFe_{1-y}M₁AsO_{0.89}F_{0.11}多結晶試料の電気抵抗の温度依存性(左図)とLaFe_{1-y}M₂AsO_{0.89}F_{0.11}(M=Co, Mn) 多結晶 試料の T_c (右図).

る [16] が、その仕事の著者らは、ここで述べられているような、物理的考察を全くしていない。(なお、d波の対称性を持つ銅酸化物高温超伝導体の場合にも非磁性不純物による pair breaking が期待されるが、不純物の散乱ポテンシャルが強くなると逆にそれが小さくなるという single band 系の特徴のために、 T_c の下降は、多バンドを持つ鉄系より小さくなっている。)

◆一方、FeサイトにMnをドープしたLaFe_{1-y}Mn_yAsO_{0.89} F_{0.11} (M=Mn) の場合の T_c の下降速度は極めて大きく(図4 右)、上記の場合とは対照的で、あたかも pair breaking 効果が働いていそうにも見える。この場合はしかし、問題は抵抗の振舞いである。Mn ドープ量がごく微量の試料でも温度下降とともに現れる抵抗の upturn が顕著で、これがMn の局在モーメントによる T_c の大きな下降速度をもたらしていると考えられなくもない。しかし、Mnをドープした系に限らず、数多くの多結晶試料に対して得られた T_c を残留抵抗pの値に対して図5のようにプロットしてみると、以下のような事実がわかってくる。pがおよそ2.5~3 m Ω ·cmで T_c ~0になるが、単結晶試料の場合には面内抵抗が、おおまかにみてその1/4程度と経験的に見積もられるので、対応する単結晶FeAs 面の sheet resistance R_{\square} (長さ1 cm、巾1 cmの1 枚層の抵抗)は7-9k Ω となる。実はこれが、2次元系の金属-絶縁体転移が生じるときの critical sheet resistance R_{\square} = $h/(4e^2)$ ~6.45 k Ω とよく対応している。これは、電子局在効果による超伝導の消失を示しているようであるが、この現象は、特にs波の対称性をもった2次元系の超伝導体で最もおこりやすいと考えられる。また、必ずしもこの系だけでみられているわけでもなく、d波の対称性を持つ銅酸化物高温超伝導体系の $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_x$) Cu_2O_8 系[17] やunderdope域の $YBa_2Cu_3O_x$ [18]にも見られていることである。なお、多結晶試料でも高圧下で作成された試料では、より単結晶のものに近い残留抵抗値pが得られるはずなので、ここで多結晶試料について観測された2.5~3 m Ω ·cmという値より小さくなると思われる。M=Znの試料では、さらに 1/2程度の値になっているようである [19]。

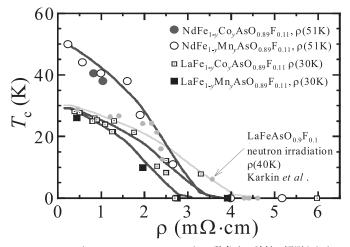


図5. $LnFe_{1,y}M_yAsO_{0.89}F_{0.11}(Ln=La,Nd:M=Co,Mn)$ の数多くの試料で観測された T_c の残留抵抗ρ依存性、残留抵抗は、低温でのupturnを除くため、図中に示された温度での抵抗値とした。

これまで記述してきたことをまとめると以下のようになる。不純物が T_c を下降させる効果には、次の3つの機構が考えられる。

- (1) ドープされた電子がホールのフェルミ面を埋め尽くす
- (2) オーダーパラメーターの符号の反転が存在するときに見られる pair breaking 効果
- (3) 電子局在効果

このうち、本実験で見えてきたのは (1) と (3) であり、 (2) の pair breaking 効果は見られなかった.これらは、 S_{\pm} 対称性を明瞭に否定している.

さて、上記の結果は、鉄系の超伝導が何かしら"真に新しい発現機構"を持っていることを示唆し、今後、その機構が高温超伝導体探索の新たな道筋を提示する可能性が見えてきそうである。しかし、ここでは、それについての最近の動きを記述する前に、この超伝導の対称性を同定できるものとして、2種のフェルミ面上のオーダーパラメーター Δ 間の相対符号が関与する二つの量について述べておきたい。

第一は中性子磁気非弾性散乱によって測定される磁気励起スペクトル $\chi''(q,\omega)$ である。この $\chi''(q,\omega)$ は,図2の Γ 点 周りとM点周りのフェルミ面間の差し渡しベクトルに対応したqの近くで大きくなるが,もしこの二つのフェルミ面上での Δ_1 , Δ_2 の符号が同一である場合と異なる場合とでは, $\chi''(q,\omega)$ の中に存在する $\Delta_1 \times \Delta_2$ の項のために,その形に違いが現れる。Fe pnictide 系では, Δ が S_{\pm} 対称性を持つ場合,単純な予想では $q=(\pi,0)$ に $\omega<(\Delta_1+\Delta_2)$ の位置に鋭いピークが出るはずである。これを resonance peak と呼ぶ。一方, S_{++} 対称性を持つ Δ に対してはそれが現れない。実際にはどうか.もっと幅が広くピークの高さの小さなものが $q=(\pi,0)$ の現れているように見えるが,これは上記の resonance peak と言えるものか? このことに関しては,超伝導相と常伝導相における準粒子(超伝導電子対を組んでいない電子)の damping の違いをも考察した詳しい計算で, S_{++} 対称性を持つ場合でも S_{\pm} 対称性を持つ場合に比べて幅の広いピークが現れることがわかってきた[13].

実験的にはどうか?以前,我々が行ったLaFeAsO $_{0.89}$ F $_{0.11}$ の多結晶についての実験は,ようやく幅広いピークを観測したにすぎなかった[15]が,今年度に,Ba $(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2$ As $_2$ の結晶を 300 個ほど集めて行った実験で,他に遅ればせながら解析に耐えうるピークを観測することが出来た.詳しい解析で,そのピークが S_\pm よりも S_+ の対称性で自然に説明できるものになっていることがわかった.おそらくは,これまでに発表されたデータと大きくは異ならないものと思われるが,この研究によって少なくても, S_+ よりも S_+ の方がまことらしいという考えに待ったをかけることが出来たと考える.この実験をより信頼できるものにするためには,大型の単結晶を準備することが肝要であるが,そのことについても今年度大きな進展があった.重さが4.5gの単結晶や1.5gの単結晶が得られているからである.これを用いた測定は,現在予備実験が済んだ段階にある.

第二はNMR の核磁気縦緩和率 $1/T_1$ である。この場合を単純に考えると、 $\Delta_1 \times \Delta_2$ の項の存在のために T_c 直下で S_+ に対してcoherence peakが現れるが S_\pm には現れない。しかし、やはり準粒子のdamping の効果等の効果を考慮すると、このピークが S_+ に対して現れなくなることが示される。このことも S_\pm の方がまことらしいという考えに待ったをかけている。

ここまで述べてきたように、鉄系の超伝導が、"真に新しい機構"によるものかとの問いかけに対し、我々は不純物効果の確立を通して、"否"との答えを出しつつある。次に現れる次の問いかけは、"鉄系の超伝導を発現させている機構は何か"というものである。 S_+ 対称性を念頭にそれを考えるとき、まずもともとアイデアとしてだけ存在していた励起子(exciton)機構である。これは、フォノンや磁気励起の代わりに電子励起子が介在したものであるが、多バンド系の場合、それよりもっと現実的なものは、複数の3d電子軌道間の電子分布のゆらぎ(orbital fluctuation とよぶことにする)が電子・格子相互作用を強めあう効果である。このとき、不純物効果の結果以外に注目されるのが、この系の相図中に必ず見られる構造相転移である。Ln1111系を例にとれば、LnFeAsO_{1.x}F_xにおいて、xが小さいところでは反強磁性秩序が温度 $T=T_N$ でおこるが、その少し上の温度 T_S でtetragonal \to orthorhombic の構造相転移がおこる。 S_\pm 対称性を信じる者は、これが反強磁性秩序によって誘起されるものと考えたが、大切なポイントは $T_S>T_N$ の関係があることで、これを素直に受けとめれば、構造相転移が3d電子軌道間の電子分布の秩序によって先に起こり、それが磁気秩序を誘起するというのが本当であろう。すなわち、tetragonal \to orthorhombic の変化に対応した軌道間電子分布の変化が格子歪み(フォノン)と結合して電子・格子相互作用を強めると考えることになる。これは、我々が抱いてきた考え、「3d軌道間の電子遷移」が電子・格子相互作用を強めるという考えと大きくは変わらない。これはTesanovic らも早くから考えていたことである[20]、(我々が当初の論文で、このような考えを発表したとき、彼から即座に、"I am reading through your new paper like a man possessed! It is amazing how fast this field is moving?! Your results are very

important and encouraging for us."というメールが届き、こちらも勇気づけられたことを記憶している.) 具体的理論 としてこの新しい超伝導機構が発表されたのは、名大グループと新潟大グループによる[21,22]

本報告書の著者は、2010年度の8月に名大、11月に東大でJST TRIPの支援を受け、これに関する研究会を企画した。結果として、 S_+ 対称性の可能性とその新しい超伝導機構、すなわち、"orbital fluctuationが電子・格子相互作用を強めるという機構"が今後の超伝導研究のパラダイムとなっていけば大変うれしいことである。

さて、この orbital fluctuation機構を、実験的に直接確認するにはどうすればよいか、その考察に時間を費やしてきたが、それは必ずしも容易ではない。ただ、格子系の動的挙動を注意深く調べることが重要なので、そのために必要となる単結晶の作成に腐心した結果、上述のとおり、 $Ba(Fe_{1-x}Co_{x2}As_2)$ で磁気非弾性散乱が出来たことのほか、一個の結晶だけでも中性子非弾性散乱が行える大型の単結晶が $Ba(Fe_{1-x}Co_{x2}As_2)$ やその類似系で得られている。また、新潟大学の実験グループに結晶を提供し、構造相転移はいまだ起こっていない試料における、弾性定数の著しい異常を検出している。これらが、今年度における成果の一つである。

以上、鉄系超伝導の発現機構の研究活動の成果について、ごく大雑把に記述してきたが、これについて漏れた部分については、論文・講演リストを参照していただければ幸いである。この研究は著者が代表者としてJST・TRIPの支援を受け、名大メンバーとともに2008年にスタートし、豊田理研に移った現在も代表者としても研究し続けている「鉄プニクタイド系超伝導研究と物質開拓」の一環をなすものである。とくに、当初からのメンバーである、小林義明准教授、安井幸夫助教、さらには名大の大学院学生諸君の協力がきわめて重要であった。深く感謝する次第である。さらに、2010年からグループに加わっていただいた川股隆行特任助教、伊藤正行、寺崎一郎の両教授の力添え、さらには中性子実験を遂行するに当たって種々協力いただいた原子力機構の加倉井和久副部門長にお礼を申し上げたい。

3. 高温マルチフェロイック

3.1 はじめに

マルチフェロイックとは、2種類の強的秩序が共存する系をさすものとして使われ始めたようであるが、ここでは、強磁性もしくは反強磁性といった磁気秩序と強誘電秩序が強く結合した形で共存する狭義の系をさすことにする。元来、この磁気秩序と強誘電秩序とは共存することが難しいと考えられていたが、近年では、例えば特異な磁気秩序が、スピンー軌道相互作用を通して、強誘電性を発現させる系が数多く見られることがわかった。この現象に二つの方向から興味が持たれる。第一には、量子スピンが織り成す新しい現象の理解であり、もう一方では、高温でのマルチフェロイック系を発見して、外場による物性制御を常温で行えるような機能物質を見出すことである。

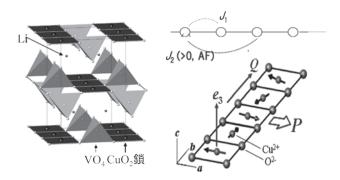


図6. (左) LiVCuO₄の模式図. (右上) 鎖内Cuの第一近接, 第二近接相互作用, $J_2/|J_1|$ が比較的大きいのがこの構造の特徴で, それが1/4より大きいと右図下のようなヘリカル構造をとる.

著者は、銅酸化物高温超伝導体研究がもたらした多くの研究方向のうち、磁気揺らぎの大きな系の新規な物性現象を探った結果として、 CuO_4 四角形の辺共有による一次元鎖(CuO_2 リボン鎖)を持つ系の $LiVCuO_4$ が特異な磁気構造を持つこと、さらに、その磁気秩序とともに強誘電性も現マルチフェロイック系であることを発見した[23,24]。これは、スピンS=1/2の量子スピン系では、同時期に発見された $LiCu_2O_2$ [25]とともに初の例となったものである。図6に $LiVCuO_4$ で見られた低温での磁気秩序構造を示したが、 $J_2|J_1|$ が比較的大きいという CuO_2 リボン鎖の構造上の特徴のために、最低エネルギーのスピン構造がなかなかひとつに決まらないような状況が出てくる(スピンフラストレーションの状況)。実際には、 $J_2/|J_1|>1/4$ のとき、図のようなQの波数ベクトルで回転する磁気構造(ヘリカル構造)をとる。このとき、空間反転対称が消えるので、スピン軌道相互作用を通して図6右下にPで示された電気分極が現れる。これが、この系でのマルチフェロイック相発現の起源と思われる。 $LiCu_2O_2$ でも少々複雑だが、基本的には似た磁気構造 [25,26]とともにマルチフェロイック相が出現する。

3.2 高温マルチフェロイック実現に向けて

上記のような量子スピン系のマルチフェロイックはほかにも存在し、現象そ のものの研究面で興味深いが、量子スピン系の現象は低温域で起こる場合が多 いので、常温で物性制御を行えるような機能物質の探索には不向きである。そ のような考えに基づけば、より高い温度で磁気秩序を持つ系に注目しなければ ならない. この方向で最初に注目したのがLnBaCuFeO。(LnはYと希土類元 素. 図7にLn=Yの模式的構造図)である.この系では,反強磁性秩序が室温よ りはるかに高い温度 T_{NI} ~450Kにみられる. 一方, スピンが上記のヘリカル構造 のように単純でない構造をとる温度は T_{N2} ~180Kで、強誘電性が発現するとの報 告があったのもその温度である[27]. 多結晶を用いた我々の中性子散乱実験で も確かに単純でない構造が確認されたが、その磁気構造の詳細がわかっておら ず、強誘電性についても詳細な研究が出ていない、さらに、この系の希土類元 素Lnも3d電子系遷移金属元素も,かなりの程度,他の元素で置換できることを 考慮すると、今後の研究で、マルチフェロイック相が現れる温度の上昇が考えら れるのではないか. 事実、Y→Tmの置換を行ったTmBaCuFeO₅では、 $T_{N2}\sim 270 \mathrm{K}$ であることがわかり、強誘電性もその温度あたりから現れてい る[27]. これに関する具体的データの一部を図8に示した.

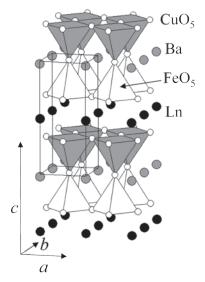
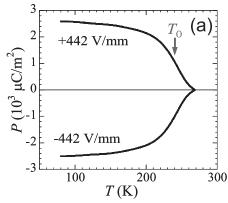


図7. YBaCuFeO5の構造の模式図



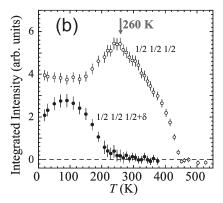


図8. (a) $TmBaCuFeO_5$ に見られた自発電気分極Pの温度変化と、(b) $(1/2\ 1/2\ 1/2+\delta)$ に現れる特異な磁気構造を示す反射の温度変化

豊田理研では、低温及び高温域で行う測定装置に関する制限があり、その立ち上げが必要になるために、元素置換によって多くの多結晶試料を作成しての T_{N2} 上昇を図ることより、まず、単結晶試料を用いた T_{N2} 以下での磁気構造決定によって、高温マルチフェロイックの発現機構の解明を優先してきた。その単結晶作成作業が難航したが、ようやく、中性子散乱に使用可能な大きさのYBaCuFeO₅結晶が得られるに至った(その写真を図8に載せた)、今後、これを用いて、中性子散乱による磁気構造決定等を行い、この系がなぜ、比較的高い T_{N2} を持つのかについて明らかにしていく準備が出来た。また、誘電率測定と磁気測定のための装置を整備し、基本的データを揃えるとともに、元素置換によってどこまで T_c が上昇し得るかについて答えていく。



図9. YBaCuFeO5の単結晶の写真

なお、高温マルチフェロイックの候補物質は、LnBaCuFeO₅に 関しない、現立は、フピネル系築なれる一本の候補物質トレフ、長

限らない. 現在は、スピネル系等をもう一方の候補物質として、最適な系は何かについての探索作業を進めているところである. それについてもいずれ機会をみて報告したい.

この研究は、名大・理学研究科の川股隆行特任助教、安井幸夫助教、さらには小林義明准教授の協力があって、少しずつ軌道に乗ってきたものである。ここに謝意を表したい。

References

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Muller: Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.
- [3] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, and M.H. Du: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 057003.
- [4] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 087004.
- [5] A. Kawabata et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) No.10 103704 (1-4).
- [6] A. Kawabata et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) supplement C 147-148. (Proc. Int. Symp. Fe-Pnictide Superconductors) June 2-29.
- [7] S.C. Lee et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No.4 043703 (1-4).
- [8] Y. Kobayashi et al.: Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No.7 073704 (1-4).
- [9] M. Sato et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No.1 014710 (1-10).
- [10] S.C. Lee et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No.2 023702 (1-4).
- [11] E. Satomi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) No.9 094702
- [12] H. Kontani and M. Sato arXiv: 1005.0942.
- [13] S. Onari, H. Kontani, and M. Sato: Phys. Rev. B 81 (2010) 060504 (R).
- [14] Y. Kobayashi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 09709 (1-4).
- [15] T. Moyoshi, S.C. Lee, S. Tatematsu, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato and K. Kakurai: Physica C 470 (2010) S470-S471.
- [16] P.C. Canfield and S. Bud'ko, N. Ni, J.Q. Yan and A. Kracher: Phys. Rev. B 80 (2009) 060501.
- [17] D. Mandrus, L. Forro, C. Kendoziora, and L. Mihaly: Phys. Rev. B 44 (1991) 2418.
- [18] H. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka, and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. (1996) 684.
- [19] Y. F. Guo et al.: Phys. Rev. B 82 (2010) 054506.
- [20] T.Y. Chen, Z. Tesanivic, R.H. Liu. X.H. Chen and C.L. Chien: Nature 453 (2008) 1224.
- [21] H. Kontani and S. Onari: Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 157001.
- [22] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, N. Adachi and Y. Ono: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 123707.
- [23] Y. Naito, K. Sato, Y. Yasui, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) No.2 023708 (1-3).
- [24] Y. Yasui, Y. Naito, K. Sato, T. Moyoshi and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) No.2. 023712 (1-4).
- [25] S. Park, Y.J. Choi, C.L. Zhang, and S-W. Cheong: Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 057601.
- [26] Y. Yasui, K. Sato, Y. Kobayashi, and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No.8 084720 (1-5).
- [27] Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, and K. Kakurai: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No.8 084721 (1-5).
- [28] Kundys, A. Maignan, and Ch. Simon: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 072506.
- [29] Y. Kawamura, T. Kai, E. Satomi, Y. Yasui, Y. Kobayashi, and M. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No.7 073705 (1-4).

VUV レーザーによるベンゼンメチル置換体の2光子反応, 異性化

中 島 信 昭* 三ッ林 尚 哉** 八ッ橋 知 幸**

Two-photon reactions and isomerization of some methyl substituted benzenes by a VUV laser

Nobuaki NAKASHIMA*, Naoya MITSUBAYASHI** and Tomoyuki YATSUHASHI**

One of the findings in a series of methyl substituted benzenes, $C_6H_{6-n}(CH_3)_n$ with n=2,3,4,6, and perfluorobenzene in the gas phase in response to 193-nm laser flash photolysis is p-xylylene (benzoquinodimethane) formation due to the elimination of two hydrogen atoms as a result of a two-photon process. The results can be explained in terms of an intermediate hot molecule formed by internal conversion, finally leading to the ground electronic state. Quadratical dependencies on the photoproducts were observed for toluene, xylene, mesitylene, and perefluorobenzne in the presence of a foreign gas, while linear dependencies were observed for durene and hexamethyl benzene. Dewar-type benzene was detected from photolysis of hexamethylbenzene.

1. は じ め に

19世紀初頭、ロンドンでガス灯が使われていた。M. Faraday はガスシリンダーに残った液体を精製分析し、1825年ベンゼンを "bicarburet of hydrogen"として発見した。1)その構造について、Kekule構造(1865年)、Dewarベンゼン(1867年)などいくつかの異性体が考えられた。主なものを図1に示す。ベンゼンケクレ骨格から異性体への変換のいくつかは1960年代に光反応によって起きることが示された。ベンゼンの吸収は紫外部約260nm以下の短波長にあるため、励起光として紫外、真空紫外光が用いられた。また、そのメチル置換体の光反応ではトルエンに代表されるようにメチル基のC-H結合が切断されることが知られている。(図1)



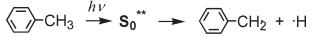


図1. ベンゼンと C_6H_6 の代表的異性体,そのメチル置換体(トルエン)の代表的光反応.

上列: ベンゼン, ベンズバレン, Dewarベンゼン, フルベン, 1,3-ヘキサジエン-5-イン.

下列: トルエンのホット分子 (S_0^{**}) を経るベンジルラジカルへのC-H解離.

2011年2月1日 受理

本稿ではベンゼン、その誘導体の紫外、真空紫外レーザーによる気相の光反応の特徴を簡単に紹介し、メチル置換体で新たに見出された反応、p-キシレンから2光子励起でp-キシリレンの生成、および、ヘキサメチルベンゼンから1光子励起によるヘキサメチル Dewar ベンゼンへの異性化について紹介する.

2. ベンゼン, その誘導体の UV, VUV レーザーによる反応

気相における反応では極めて特徴的な現象がある. (図2) 励起された分子のエネルギー散逸過程では従来よりJablonski ダイヤグラムで説明されてきた. すなわち光励起された分子の一部は蛍光を発し, 一部はスピン反転が起こり系間交差し三重項を生じる. 特に液体, 固体中の励起分子の場合はこの機構で多くの場合説明可能である. しかしながら, 気相ベンゼンの場合はこれだけでは光生成物を含めたエネルギーバランスを説明できず, 少なくとももう一つの別のエネルギー散逸過程を加える必要があった. 別のエネルギー散逸過程は第3チャンネルと呼ばれた. ナノ秒レーザーホトリシスの結果第3チャンネルの本質は最終的に基底状態の高振動励起状態を生じる無放射遷移であることが明らかとなった. 2 ここではその基底状態の高振動励起状態を S_0^{**} とし, ホット分子と呼ぶ.

さて、 $248 \, \text{nm}$ 励起(S_1 、 $^1B_{2u}$ の高振動励起状態)で、 S_0^{**} の生成は約60%、 $193 \, \text{nm}$ 励起(S_2 、 $^1B_{1u}$)で S_0^{**} 生成はほぼ100%の効率であった。 $193 \, \text{nm}$ 励起の場合には S_0^{**}

^{*}豊田理化学研究所フェロー

^{**}大阪市立大学大学院理学研究科

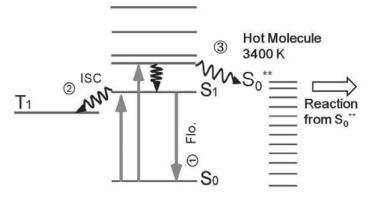


図 2. 光励起されたベンゼンのエネルギー散逸過程. 蛍光①、三重項生成②に加えホットベンゼン $(S_0^{**}, \text{Hot Molecule})$ を生成③する過程がある. 193 nm励 起の場合、生成した S_0^{**} は3400Kの等価振動温度となり、反応(C-H解離等)がこの状態から起きる.

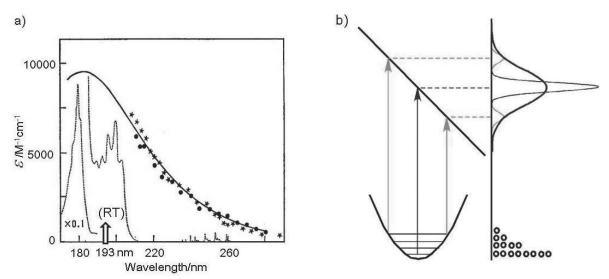


図3. a) 光励起(193 nm) された直後(20 ns)のベンゼンの吸収スペクトル(\bigstar , \bullet),実線(——)は S_0^{**} の計算シュミレーションカーブ,細かい破線は室温(RT)の吸収スペクトル.180 nm 付近は $^1E_{1u}$ への振動子強度が1に近い吸収.それが S_0^{**} では長波長側に広がる.矢印(\uparrow)は193 nm の励起光の位置を示す.

b) S_0^{**} のスペクトルが広がって見える理由. $(S_0^{**}$ シュミレーションカーブの説明) 低温あるいはRTでは分子は低い振動に分布しており,吸収スペクトルは幅の狭いものと予想される. 高温では高い振動状態にも分布し、結果として室温のスペクトルは高、および,低エネルギー側に広がる. 実験ではその低エネルギー側の裾の部分を観測したことになる.

の等価振動温度は3400Kと評価できる. 吸収した光エネルギーおよび,室温で獲得しているエネルギーは分子内の各振動にボルツマン的に分配されるとした. これだけ高温であれば,分子は安定に存在できないと考えられ,実際,ベンゼンの光反応生成物の多くが S_0^{**} を中心として展開されている. 3-8) スキーム (1), 図2,3,4にこの様子を示した.

193 nm励起の生成物 (1.1) は184.9 nm (水銀共鳴線励起)とほぼ同じであると予想できる. それらは1960

年代後半から報告があり、フルベン、 3 1、3-へキサジエン $^{-5-4}$ ン、 4 そしてフェニルラジカル($^{-4}$ としてフェニルラジカル($^{-4}$ としてフェニルラジカル($^{-4}$ としてフェニルラジカル($^{-4}$ とは段階的にさらに励起され、無放射過程を経たあとに2光子分のエネルギーを内包するホットベンゼンを生じる。(これを $^{-4}$ としている。) $^{-4}$ 3 からの生成物($^{-4}$ 1、1、2 は $^{-4}$ 4、0 フラグメント、 $^{-7}$ 7 二つの水素原子が外れた化合物、 $^{-5}$ 1、3-へキサジエン-5-イン他 $^{-6}$ 8 である。

スキーム (1) はアルキルベンゼンにも応用できると 考えられ,実際,トルエンはC-H解離し,生成物 (1.1)

$$S_0 \xrightarrow{hv} S_2 \xrightarrow{ic} S_0^{**} \xrightarrow{hv, ic} S_0^{***} \longrightarrow$$
生成物 (1.2) 生成物 (1.1)

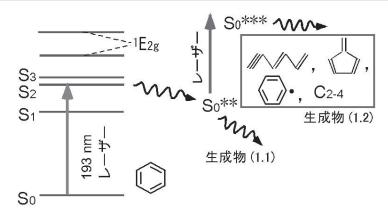


図4. ベンゼンにおける $193 \, \text{nm}$ レーザー励起の場合の反応機構(スキーム (1)): 光励起されたベンゼンは S_0^{**} を生成し、等価振動温度は $3400 \, \text{K}$ と高温であるため、C-H解離などがこの状態から起きる(生成物 (1.1)). S_0^{**} は励起光 $193 \, \text{nm}$ に強い吸収係数を有するので、容易にさらに励起される。段階的励起の 2 光子反応が起き、生成物 (1.2) に至る。

としてベンジルラジカルを生じることを見出している. (図1) 9 同じ生成物がホットトルエンを中間体とした2光子反応で生成物 (1.2) として観測された. 10 このあたりの状況をまとめた論文やレビューが発表されており、 $^{11-16}$ さらに、マルチマスとイメージングを用いた新しい実験技術により、包括的に研究が深められた. 17 S_0^{**} が関与する光反応として最近では生物関連分子で193 nmナノ秒レーザー励起、 18 あるいは、フェムト秒領域での研究へと発展している. 19

スキーム(1)は他の一置換のアルキルベンゼンに有効であった. $^{11-17,20,21)}$ 二, 三置換アルキルベンゼンであるキシレン、メジチレンもまたスキーム(1)が有効である. $^{11,22-26)}$ ベンゾシクロアルカン、シクロファンは二置換のアルキルベンゼンと見なすことができ、実際スキーム(1)で相当するラジカルへと解離する. $^{27-29)}$ 最近ではトルエン, 20 m ーキシレン 25 で異性化が解離と競争することがマルチマス、イメージング法で見出されている.

3. キシリレン生成、異性化

メチル置換ベンゼン, $C_6H_{6n}(CH_3)_n$ n=2,3,4,6, とパーフルオロベンゼンのシリーズをArFレーザー (193 nm)

を用いたナノ秒レーザーホトリシスで調べた.添加気体 の存在下, 2光子過程による反応が起こっていることが トルエン、キシレン、メジチレンで確認された、新たな 発見はキシリレン生成の発見である. p-キシレンの2光 子励起により二つの水素原子が抜けて、スキーム(1) の生成物 (1.2) としてキシリレンが生成した. シクロ ファンのレーザー化学では2光子励起により二つのC-C 結合が切れ、キシリレンに至った.²⁸⁾ また、ベンゼンの 2光子反応では二つの水素の脱離反応が知られている.50 従って、p-キシレンからキシリレンの生成は予想できた ことではある. 二つ目の発見はキサメチルベンゼン (HMB) のヘキサメチルDewarベンゼン (HMDB) へ レの異性化である. 生成物のレーザー強度依存性は1光 子反応を示した. 光異性化の理論的研究ではDewarベン ゼンへの異性化は S_1 , S_0 間の円錐交差を通じて起こる, との予測がある.300 交差はS1の高い振動エネルギー状態 から S_0^{**} を生成する時に起きるとされた. この考え方は 今回の実験結果をよく説明する. 添加気体 Mが存在する 条件でスキーム(2)に示すように一部のホットHMDB が衝突による緩和の結果HMDBに至ると考える.

添加気体Mは不安定生成物を安定化できる. 実際.

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

以前に添加気体存在下のベンゼンの光反応で1,3-へキサジエン-5-インを検出している.⁸⁾ HMBの場合と同様の1光子依存性を1,2,4,5-テトラメチルベンゼン(デュレン)で観測しており、メチル基を多く置換したベンゼンでは異性化しやすいことを示唆している。多置換ベンゼンがDewar型ベンゼンを生成することは1960年代から研究がある。Dewarベンゼン(DB)それ自身は液体ベンゼンの光反応で得られている.³¹⁾ パーフルオロベンゼン,³²⁾ 1,2,4,5-tert-ブチルベンゼン,³³⁾ ヘキサキス(トリフルオロメチル)ベンゼン³⁴⁾ はそれぞれ相当するDBに変換された。今回調べたデュレン、HMBの1光子化学は多メチル基置換ベンゼンが相当するDBへ容易に変換されることとの関連を示している.

4. 実 験

ArFエキシマーレーザー (Lambda Physik COMPex102, 193.3 nm, 半値全幅14 ns, 最大出力200 mJ/pulse) を用いたナノ秒レーザー閃光分光法で気相ベンゼン類の光化学を調べた. (図5) この方法は以前のものと同じである. 80 過渡吸収にスパイク状の信号が見える場合, そのピークを時間をt=0 ns とした. (例えば図6.b, b-1)

励起光 $193 \, \text{nm} \, \text{は} \, \text{C}_6 \text{H}_{6-n} (\text{CH}_3)_n, \, n = 2,3,4,6. \, \text{のベンゼン }$ では $^1\text{E}_{1\text{u}}$ (図 4 での S_3) 状態に相当するレベルに励起できる. $^{35)}$ HMB とデュレンはシクロヘキサン溶液($8.3 \times 10^{-3}\text{M}$) $100 \, \mu \text{L}$ を採り,注意深く溶媒を排気,窒素ガス を加え($27 \, \text{kPa}$)溶封した.実験は 423-5 K に加熱して行った.計算上の HMB の圧力は $0.5 \, \text{kPa}$ であった.その 他の化合物は室温で実験を行った.

ベンゼン (Aldrich Chem. Co. 99.9%), トルエン, p-キシレン (Merck Japan 99.5%), メジチレン (nacalai

tesque, 98%) ヘキサメチルベンゼン (TCI, >99%), ヘキサフルオロベンゼン (Aldrich Chem. Co. >99%), ヘキサメチル Dewarベンゼン (Aldrich Chem. Co. >97%), 窒素ガス (大阪酸素, 99.999%) はそのまま使用した.

5. 結果と議論

5.1 p-キシレンから 2 光子でp-キシリレンの生成

スキーム (3) はp-キシレンから2光子でp-キシリレンの生成を示す.

ベンゼンのS2からの早い無放射遷移(ic)は40fsで完 了するとの報告があるので,³⁶⁾キシレンのS₀**の生成も1 ps以内に完了しているであろう. 図4に示したベンゼン の2光子反応のように、第2の193 nm レーザーの光子が そのパルス中 (14 ns) に S_0^{**} を励起でき、一瞬 S_3^{**} とな るであろう. しかし、 S_3 から S_0^{**} を生じた場合と同様、 短い時間でホット分子 S_0^{***} に至るであろう. ひきつづき S_0^{***} は二つのHを失いp-キシリレンを生成する. S_0^{***} はホットキシレンで最大内部エネルギーとして2光子分 を持っている.ベンゼン.トルエンではスキーム(1). 生成物(1.2)に至る2光子反応の機構があったが、キシ レンからキシリレンへのスキーム(3)はスキーム(1) の展開である. 白色の煙がレーザー励起直後に見られた が、キシリレンがポリマー化したものと思われる. p-キ シレンのレーザー閃光分光法による研究がすでに報告さ れており、C-H結合解離によるメチルベンジルラジカル が生成することが報告されている.11.22-25)さらに、その解 離速度定数は統計的速度モデルによりよく説明できる.11) しかしながら、このような1光子化学(スキーム(1)で 生成物 (1.1)) はある程度の添加気体を加えることによ り、完全に押えることができる. この点はトルエンの2

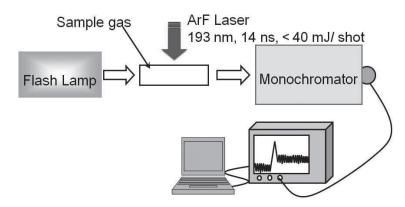


図5. ArF (193 nm) レーザー閃光分光法

$$H_3C$$
 CH_3 hv S_3 ic S_0^{**} hv , ic S_0^{***} S_0^{***} S_0^{***}

スキーム(3)

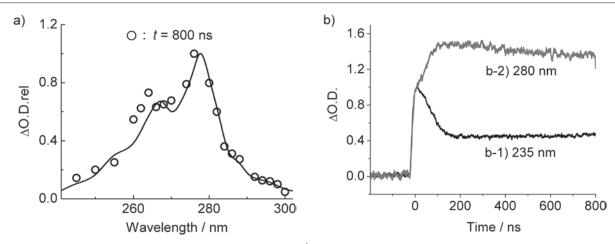


図 6. a) p–キシレン(1.3kPa)、 N_2 (27kPa)系、レーザー $10\,\mathrm{mJ/cm^2}$. 白丸(〇)レーザー励起後は800ns での観測値.実線はシクロファンの光分解で得られたp–キシリレンの吸収ピーク 275 nm で規格化したスペクトル. $^{28)}$

b) 235 nm, b-1), 280 nm, b-2) における時間変化. (t=0 ns で規格化しており, 実際の値は0.05 (b-1)), 0.025 (b-2)). 初期の減衰 (b-1)), 立ち上がり (b-2)) はホットな分子種が衝突により緩和していく様子を示している. 200 ns 後およそフラットになるが, これを生成物とした.

表 1 ホット分子 (S_0^{**}) (t=0ns), と生成物 (t=400または800ns) の吸収強度の照射レーザー強度依存性(1は1次、2は2次を示す。)

7 風及間日 (1611)(, 2162)(とパリ.)						
分子	置換メチル基の数	ホット分子 (S ₀ **) (t=0ns)	400 or 800 ns (生成物)*			
ベンゼン	0	1	2			
トルエン	1	1	2			
p-キシレン	2	1	2			
メジチレン	3	1	2			
デュレン	4	1	1			
ヘキサメチルベンゼン	6	1	1			

^{*}観測波長:p-キシレンの場合280nm,そのほかすべて235nm.

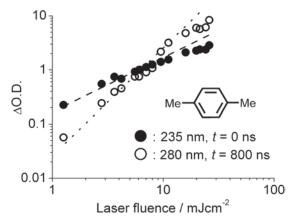


図7. *p*-キシレンの過渡吸収のレーザー強度依存性. 試料は*p*-キシレン1.3 kPa, 窒素ガス27 kPa. 観測波長235 nm (S₀**, *t*=0ns), (●, 点線・・・・) 1次, 観測波長280 nm (キシリレン, *t*=800ns), (○, 破線----) 2次.

光子反応の際に論じている.10)

生成物のスペクトル、時間変化、照射レーザーフルエンス依存性はそれぞれ図6、表1、および、図7に示しており、これらはスキーム(3)を支持する。図6において観測点(\bigcirc)はレーザー励起後800ns後のものであ

り、実線はパラシクロファンの光分解により得られたp-キシリレンの吸収スペクトルである. $^{28)}$ 両者はよく一致し、今回得られた生成物はp-キシリレンである.

キシリル (p-メチルベンジル) ラジカルはピークが 265 nm¹¹⁾ (報告されているスペクトルは振動温度が高い く、冷却されたラジカルのピークは265nmより短波長 であろう)、パラシクロファンの光分解により得られた p-キシリレンの吸収のピークは275 nm付近である. $^{28)}$ 今 回の観測と一致し、800 ns 後のスペクトルはp-キシリレ ンと帰属できる. 1光子励起で生成するキシリルラジカ は図6の吸収スペクトルには寄与していないと思われ る. 193 nm励起, 無衝突条件でS₀** から生成するキシ リルラジカルは速度定数2.7×10⁵ s⁻¹である.¹¹⁾ この遅い 過程は完全に添加気体によって阻止される. このような 添加気体の役割はトルエン,100ベンゼン80の場合に十分に 議論した. 2光子でキシリルラジカルが生成してもよい ように思われたが、それは明確でなかった。 キシリルラ ジカルからもう一つの水素原子が抜ける活性化エネル ギーが低いため、(295kJ/mol³⁷⁾),2光子分の内部エネ ルギー (1238kJ/mol+RT) は最初のC-H結合エネル ギー分 (381 kJ/mol) を差し引いても, 衝突に打ち勝っ

て二つ目の水素原子がはずれ、p-キシリレンになると考えられる。図6b)の吸収の時間変化もスキーム(3)をサポートする。 $235\,\mathrm{nm}$ ((b-1))は S_0^{**} の衝突緩和を示し、 $280\,\mathrm{nm}$ (b-2)の立ち上がりはホットな分子種が衝突によりスペクトルが先鋭化していく様子を示している。 $200\,\mathrm{ns}$ 後およそフラットになるが、これが光生成物であるp-キシリレンである。

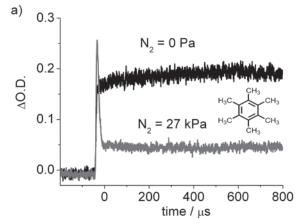
スキーム (3) はホット分子 (S_0^{**}) (t=0ns) は照射レーザー強度の1次に比例し、生成物(例えばt=400ns)は2次に比例することを予想させる。p-キシレンでは実際そのようになった。表1には他のメチル置換ベンゼンの場合も含めてまとめてあるが、ベンゼン、 8 トルエン 10 1については既に詳細にこれらの点を報告した。メジチレンまでとヘキサメチルフルオロベンゼンは S_0^{**} 、1次、光生成物は2次となった。ヘキサメチルフルオロベンゼンの生成物は253.7nm励起の場合、相当するDBであるが、 32 193nm励起の場合も、一応、相当するDBと推定している. 38

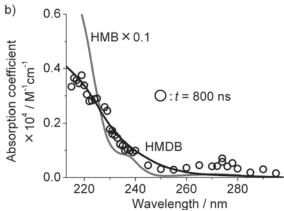
5.2 ヘキサメチル Dewar ベンゼンは 1 光過程で生成

スキーム (1) であれば S_0^{**} , 1次, 光生成物は2次のはずである。ところがHMBとデュレンでは両方とも1次であった。1光子化学は、一応、スキーム (2) で説明できる。HMBの場合、生成物としてHMDBを193 nm 照射後GC-MSで観測することができた。レーザー1ショット照射でもその痕跡を観測できた。

過渡吸収の時間変化もスキーム(2)で説明できる. すなわち、高速の無放射遷移の後、円錐交差を経てホットなHMDBをt=0で生じ、それが27kPaの窒素により衝突緩和し(図8a))t=400nsではすでに緩和したHMDBに至っていると解釈することができる. 従って、窒素がなければ、緩和は起きないので、変化のないほぼフラットな信号となる. (図8a))一部は基底状態に緩和する、すなわちHMBに帰ることも当然考えられる. HMDBの吸収ピークは200nmよりやや短波長部にあるので、図8b)に示すスペクトルはその長波長部の裾に相当する. 55%の励起されたHMBがHMDBとなり、45%がもとのHMBに帰ると見積もった. 他に生成物は250—300nm領域に新たな吸収を与えるが、これらは同定できていない.

DB は光化学的に液相で生成された. 31)そのほか、いくつかの置換ベンゼンでの光反応ではそれぞれに相当するDB が生成する. $^{32-34}$ Palmer らは理論的にDBへの異性化は S_1 の高振動エネルギー状態で起きる S_1/S_0 円錐交差に伴うと予想している, 30 交差直後のDB は過剰エネルギーを持っているので、副反応、基底状態への緩和を避けるため、DB 生成に向けた高速の緩和が求められる。効率のよいHMDB 生成には次の2点が関与していると思われる、第1に HMB と HMDB のエネルギー差が234-251kJ/mol





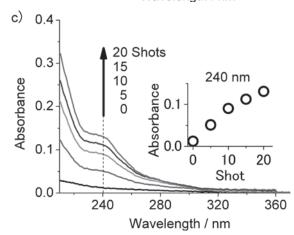


図8.a) ヘキサメチルベンゼン0.5kPa, 235nm における時間変化. 27kPa の窒素を添加した場合はスパイク状の信号が見られ、添加しない場合はほぼフラットになる。193nm レーザー強度10mJ/cm²

- b) 光生成物 (*t*=800ns, ○) ヘキサメチルベンゼンの吸収ス ベクトル (灰色の実線) ヘキサメチル Dewarベンゼン (字線)
- c) ヘキサメチルベンゼン0.35kPa, 窒素27kPaの系のレーザー照射後のスペクトル、セル長1cm, 35mJ/cm².

と、置換基のないベンゼン系の331kJ/mol に比べて小さく、HMDB は80-99kJ/mol DB より安定である,³⁹⁾ 第2に緩和には分子のサイズ効果があり、大きい分子はより効率よく冷却される,⁴⁰⁾ ホットな HMDB は他の反応過

程と競争し、効率よくHMDBに至ると考えられる.

5.3 2光子と1光子過程この差はどこから?

第一に中間状態の分子吸収係数の大きさに依存する. もし、中間状態の分子吸収係数が大きい場合は2光子過 程が優勢になり、小さい場合は1光子過程が見えること になる. ベンゼンの場合2光子過程が見えたが、中間状 態の S_0^{**} の分子吸収係数はレーザー波長193nmで8300 $M^{-1}cm^{-1}$ と予想され、これに対し、室温のベンゼンは レーザー波長 $193 \, \text{nm}$ で約半分の $4650 \, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ である. $^{8)}$ S_0^{**} 生成は40fs, レーザーパルス幅は10-20nsである ことを考えると、レーザー励起中に試料の吸収係数が増 大することを意味しており、2光子過程が見え易くなる と予想できる. テトラメチルエチレン (TME) のC-H 解離では1光子過程だけが見えた.41) TMEの吸収ピーク は187nmで、その係数は14400M⁻¹cm⁻¹であり、レー ザー波長 $193 \, \text{nm} \, \text{では} \, 9250 \, \text{M}^{-1} \, \text{cm}^{-1} \, \text{である}. \, \, \text{TME} \, \sigma \, \text{S}_0^{**}$ の吸収はホット分子の吸収線形を考慮すると大きく減少 すると予想できる. 1光子過程だけが見えるのは当然の 帰結である.

上記と同様を吸収スペクトル35,42,43)から議論すれば、 トルエン、ヘキサフルオロベンゼンでは2光子過程が予 測でき、HMBとデュレンでは1光子過程が見えてもよ い. 例えば、トルエンでは4900 M⁻¹ cm⁻¹ (193 nm) から S_0^{**} で20000 M^{-1} cm $^{-1}$ へと増大することが予想され、実 際2光子過程が見出された. 10 HMBでは60000 M $^{-1}$ cm $^{-1}$ $(193 \, \text{nm})^{35}$ でありHMB** $(=S_0^{**})$ が生成したとすれ ば、ホット分子の吸収線形³⁸⁾から大幅な減少が予測でき る. HMDBの吸収ピークは200nmより少し短波長側に あると推定されるが、201 nmでの吸収係数がわずか 2800 M⁻¹cm⁻¹ であり⁴³⁾、ホットHMDB(HMDB^{**})が できた場合、HMDB**ではさらに小さくなると予想で きる.以上より、HBMでは1光子光反応が見えて当然 である. メジチレン、デュレンでは詳しい定量的議論は 現状では難しいが、結果として2光子、1光子になるこ とは、メチル基の数との傾向から、受け入れることので きる結果である.

6. 結 論

メチル置換のベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンについてArFレーザーを照射した。p-キシレンから二個の水素原子が外れて、2光子でp-キシリレンを生成すること、HMBは1光子でDewar型ベンゼンが生成することが新しく見出された。異性化は円錐交差を通じて起こり、ホットな分子種は衝突により緩和しHMDBへ、一部はHMBに返ると考えられる。スキーム(1)で示される2光子過程は、中間状態の S_0^{**} が励起波長で基底状態の吸収係数より大きい場合に見られ、逆の場合はスキーム101光子過程が見えるのであろう。HMBの場

合、考えられる中間体HMDB**はその吸収係数は基底 状態のHMBよりも桁違いに小さいと予想され、1光子 のレーザー化学反応となったと思われる.

参考文献

- [1] R. Kaiser, Angew. Chem. Internat. Edit. 7 (1968) 345.
- [2] N. Nakashima, K. Yoshihara, J. Chem. Phys. 79 (1983) 2727; 77 (1982) 6040.
- [3] J.K. Foote, M.H. Mallon, J.N. Pitts Jr., J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3698; K. Shindo, S. Lipsky, J. Phys. Chem. 45 (1966) 2292; H.R. Ward, J.S. Wishnok, P.D. Sherman Jr., J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 162.
- [4] L. Kaplan, K.E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1030.
- [5] S.T. Tsai, C.K. Lin, Y.T. Lee, C.K. Ni, J. Chem. Phys. 113 (2000) 67.
- [6] T. Shimada, N. Nakashima, Y. Izawa, C. Yamanaka, J. Phys. Chem. 98 (1993) 9218.
- [7] S.T. Tsai, C.L. Huang, Y.T. Lee, C.K. Ni, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2449.
- [8] Y. Honjyo, T. Kinoshita, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, J. Photochem. Photobiol. A 171 (2005) 223.
- [9] N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5285.
- [10] N. Nakashima, N. Ikeda, K. Yoshihara, J. Phys. Chem. 92 (1988) 4389.
- [11] U. Brand, H. Hippler, H. Lindemann, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 6305.
- [12] K. Luther, J. Troe, K.M. Weitzel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6316.
- [13] H. Hippler, C. Riehn, J. Troe, K.M. Weitzel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6321.
- [14] N. Nakashima, K. Yoshihara, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7763.
- [15] T. Yatsuhashi, N. Nakashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 74 (2001) 579.
- [16] G.W. Johnston, J. Park, S. Satyapal, N. Shafer, K. Tsukiyama, R. Bersohn, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 232.
- [17] C.K. Ni, Y.T. Lee, *Int. Rev. Phys. Chem.* **23** (2004) 187.
- [18] C.M. Tseng, Y.A. Dyakov, H.C. Huang, K.Y. Huang, Y.T. Lee, C.K. Ni, S.Y. Chiang, *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 074307.
- [19] C.Z. Bisgaard, H. Satzger, S. Ullrich, A. Stolow, Chem. Phys. Chem 10 (2009) 101.
- [20] C.K. Lin, C.L. Huang, J.C. Jiang, A.H.H. Chang, Y.T. Lee, S.H. Lin, C.K. Ni, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 4068.
- [21] C.L. Huang, J.C. Jiang, Y.T. Lee, C.K. Ni, J. Chem.

- Phys. 117 (2002) 7074.
- [22] T. Shimada, Y. Ojima, N. Nakashima, Y. Izawa, C. Yamanaka, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6298.
- [23] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, J. Chem. Phys. 93 (1990) 5700.
- [24] S. Lange, K. Luther, T. Rech, A.M. Schmoltner, J. Troe, J. Phys. Chem. 98 (1994) 6509.
- [25] C.L. Huang, J.C. Jiang, Y.T. Lee, C.K. Ni, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 4019.
- [26] R. Fröchtenight, J.P. Toennies, J. Photochem. Photobiol. A **80** (1994) 67.
- [27] T. Yatsuhashi, S. Touma, N. Nakashima, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 6847.
- [28] Y. Hosoi, T. Yatsuhashi, K. Ohtakeyama, S. Shimizu, Y. Sakata, N. Nakashima, J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 2014.
- [29] T. Yatsuhashi, T. Akiho, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 10137.
- [30] I.J. Palmer, I.N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 673.
- [31] H.R. Ward, J.S. Wishnok, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1085.
- [32] I. Haller, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2070; G. Camaggi, F. Gozzo, G. Cevidalli, Chem. Commun. (1966) 313.
- [33] E.M. Arnett, J.M. Bollinger, *Tetrahedron Lett.* (1964) 3803.

- [34] D.M. Lemal, J.V. Staros, V. Austel, *J. Am. Chem. Soc.*91 (1969) 3373; M.G. Barlow, R.N. Haszeldine, R. Hubbard, *Chem. Commun.* (1969) 202.
- [35] A. Bolovinos, J. Philis, E. Pantos, P. Tsekeris, G. Andritsopoulos, J. Mol. Spectroscopy 94 (1982) 55.
- [36] W. Radloff, T. Freudenberg, H.H. Ritze, V. Stert, F. Noack, I.V. Hertel, Chem. Phys. Lett. 261 (1966) 301.
- [37] R.X. Fernandes, A. Gebert, H. Hippler, *Proc. Combustion Inst.* **29** (2002) 1337.
- [38] T. Ichimura, Y. Mori, N. Nakashima, K. Yoshihara, J. Chem. Phys. 83 (1985) 117.
- [39] I. Frank, S. Grimme, S.D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 5949.
- [40] V. Bernshtein, I. Oref, J. Phys. Chem. A 2006, 110 (2006) 8477.
- [41] N. Nakashima, N. Ikeda, N. Shimo, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 3471.
- [42] J. Philis, A. Bolovinos, G. Andritsopoulos, E. Pantos, P. Tsekeris, J. Phys B. At. Molec. Opt. Phys. 14 (1981) 3621.
- [43] http://webbook.nist.gov/ UV/Visible spectrum Dewar benzene, hexamegthyl-
- [44] N. Mitsubayshi, T. Yatsuhashi, N. Nakashima, *J. Photochem. Photobiol. A* **219** (2011) 273.

分子間トンネル顕微鏡と分子探針

梅澤喜夫*

Molecular Tips for "Intermolecular Tunneling Microscopy"

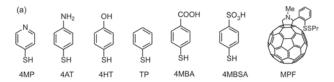
Yoshio Umezawa*

This is the third year of the Toyota fellow report. In this review, molecular tips for "intermolecular tunneling microscopy" is reported.

We describe herein the concept, principle, and experimental results of the molecular tips for chemically selective STM. It has been shown that molecular tips allow chemically selective imaging to recognize particular functional groups or chemical species based upon the hydrogen bond, metal coordination, and charge-transfer interactions between sample and tip molecules. The selectivity can be tailored upon designing functional groups of the tip molecules. Furthermore, the molecular tips were successfully applied to differentiate nucleobases. This technique may be coined "intermolecular tunneling microscopy" as its principle goes, and is of general significance for novel molecular imaging of chemical identities at the membrane and solid surfaces.

1. Introduction

Scanning tunneling microscopy (STM) offers realspace observation with extremely high spatial resolution and has been a powerful tool to study atoms/molecules adsorbed on conducting surfaces. 1-3) It is, however, often difficult to discriminate functional groups and chemical species from the conventional STM image contrast. We have studied on construction of molecular tips for STM. The molecular tips are prepared by chemical modification of underlying metal tips typically with self-assembled monolayers (SAMs) of thiols [Fig. 1(a)], and the outermost single adsorbate probes electron tunneling to or from a sample molecule. Importantly, the tunneling current increases when sample and tip molecules form chemical interactions that provide overlap of their electronic wave functions, that is, hydrogen bond, 4-8) metal-coordination bond, 9) and charge-transfer 10) interactions [Fig. 1(b)]. The current increase is ascribed to the facilitated tunneling through the overlapped wave functions. We have demonstrated that this phenomenon can be utilized for selective observation of chemical species to overcome poor chemical selectivity in conventional STM.



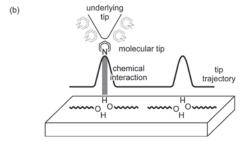


Fig. 1. Molecular tips for selective recognition of functional groups or chemical species. (a) Chemical structures of the molecular tips. Abbreviations: 4MP, 4-mercaptopyridine; 4AT, 4-aminothiophenol; 4HT, 4-hydroxythiophenol; TP, thiophenol; 4MBA, 4-mercaptobenzoic acid; 4MBSA, 4-mercaptobenzenesulfonic acid; MPF, N-methyl 2-(2-propyldithiophenyl)fulleropyrrolidine. (b) Schematic illustration of facilitated electron tunneling through a chemical interaction between sample and tip molecules.

2. Interactions for Chemically Selective Imaging

2.1 Charge-transfer interaction 100

A fullerene molecular tip was used to observe porphyrin molecules adsorbed onto a surface of highly oriented pyro-

²⁰¹¹年1月24日 受理

^{*}豊田理化学研究所フェロー

lytic graphite (HOPG). Porphyrins are one of the most employed electron donors, and fullerenes possess facile electron acceptability. These two compounds have been known to form a charge-transfer interaction between them 12-14, which leads to formation of supramolecular complexes in solution. 15)

First, a cobalt (II) porphyrin (CoPor, Fig. 2) monolayer was observed to investigate how the fullerene derivative tip affects the tunneling current. Figure 3(a) shows an STM image of the CoPor monolayer observed with a gold tip, in which ordered arrays of porphyrin rings were observed. The porphyrin rings were observed as having central protrusions when gold tips were used as indicated by blue arrows in the STM image [Fig. 3(a)]. The protrusions are assigned to the central cobalt(II) ions, and the large tunneling probability at the cobalt(II) ions has been suggested to result from d-orbital mediated electron tunneling in a resonant way, where the unoccupied orbitals of the halffilled d₂ orbitals coherently couple to the states of the substrate. 16-18) When MPF tips were used and electron tunneling between the single fullerene and individual porphyrin was measured, significantly different images were observed [Fig3(b)]. In strong contrast to Fig. 3(a), the cobalt(II) ions (blue arrows) were observed as depressions, and the pyrrole moieties surrounding them appeared as protrusions, which reveals that the tunnel electrons are localized at the pyrrole moieties. We ascribe the change in image contrast observed with the MPF tips to the chargetransfer interaction concomitant with the overlapped π orbitals between a fullerene moiety of the molecular tip and a pyrrole moiety of the CoPor. The charge-transfer interaction facilitates electron tunneling locally at the pyrrole moiety.

Next, we observed a mixed monolayer of zinc(II) and free-base porphyrins (ZnPor and FBPor, respectively; Fig. 2). Figures 3(c) and 3(d) show STM images of the monolayer observed with a gold and MPF tips, respectively. The sample solution contains two kinds of porphyrins. Nevertheless, the centers of all the porphyrin rings were

CoPor: M = Co(II)ZnPor: M = Zn(II)

FBPor: M = 2H (metal free)

NiPor : M = Ni(II)

Fig. 2. Chemical structures of CoPor, ZnPor, FBPor, and NiPor.

observed as depressions compared to the surrounding pyrrole moieties in Fig. 3(c). It is natural for the centers of porphyrin rings of FBPor to be observed as depressions because central metal ions are absent in FBPor. The d_z² orbitals of zinc(II) ions in ZnPor are fully filled unlike those of cobalt(II) ions in CoPor, which results in little tunneling current at the central metal ions. This presumably accounts for the depressed appearance of the centers of ZnPor. 16) In addition, all the porphyrin rings were observed as equally bright protrusions in Fig. 3(c), and as a result the two species that should coexist on the surface cannot be discriminated from each other. In contrast to Fig. 3(c), one porphyrin ring was observed much brighter than the other one in Fig. 3(d). A wider image obtained using a MPF tip (75 nm \times 75 nm, data not shown) showed 108 and 326 molecules having the brighter and dimmer rings, respectively. Their ratio (108/326 = 1.0/3.0) is in an exact agreement with the molar ratio of ZnPor to FBPor in the sample solution. This suggests that the brighter and dimmer porphyrin rings in Fig. 3(d) correspond to those of ZnPor and FBPor, respectively.⁹⁾

The difference in image contrast of FBPor and ZnPor in Fig. 3(d) is ascribed to the differing extent of the chargetransfer interactions of the two kinds of porphyrins with the fullerene tip. The difference in the extent of the chargetransfer interaction is evident by considering the difference in energy between π HOMOs of FBPor and ZnPor. The π HOMO energy of zinc(II) tetraphenylporphyrin is reported to be 0.3 eV above that of the free-base derivative. 16) The zinc(II) derivative is thus expected to have favorable charge-transfer interaction with the fullerene compared with the free-base derivative, ¹⁹⁾ because the π HOMO of the former is energetically closer to the LUMO of a fullerene than the latter [Fig. 3(e)]. The favorable chargetransfer interaction between the fullerene and ZnPor facilitates electron tunneling to a great extent compared with the interaction between the fullerene and FBPor, which results in the brighter appearance for ZnPor in Fig. 3(d). These results demonstrate that the localized electron tunneling through charge-transfer interactions can be applied to spatially visualize frontier orbitals involved in the interaction.

2.2 Hydrogen bond interaction⁴⁻⁸⁾

It has been well established both experimentally and theoretically that electron tunneling through hydrogen bond interaction plays important roles especially in biological electron-transfer processes. ²⁰⁾ In these processes, hydrogen bond has been shown to strongly mediate elec-

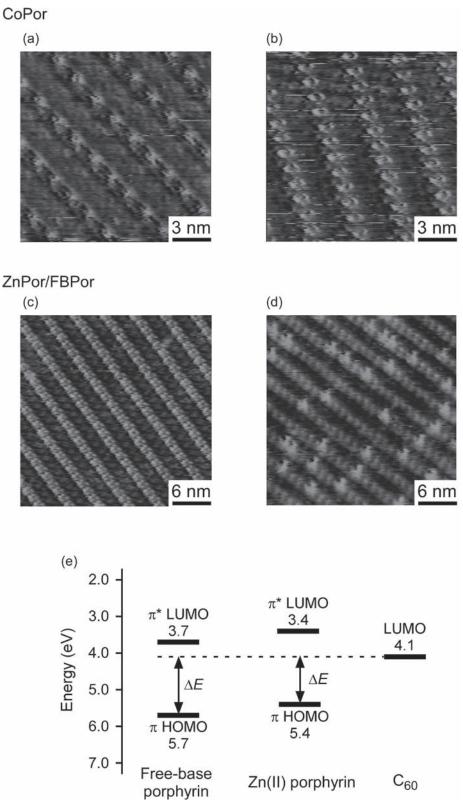


Fig. 3. STM images of the porphyrin monolayers on HOPG. (a) CoPor observed with an unmodified gold tips. Bias voltage, -1.30 V (sample negative); tunneling current, 0.30 nA. (b) CoPor observed with a MPF tip. Bias voltage, -1.25 V; tunneling current 0.30 nA. (c) FBPor and ZnPor observed with an unmodified gold tip. Bias voltage, -1.20 V; tunneling current, 0.35 nA. (d) FBPor and ZnPor observed with a MPF tip. Bias voltage, -1.30 V; tunneling current, 0.45 nA. (e) An energy diagram of free-base and zinc(II) tetraphenylporphyrin (FBTPP and ZnTPP, respectively) and fullerene (C₆₀). All of them are relative to the vacuum level.

tronic coupling between a donor and acceptor, and to reduce the effective tunneling barriers in between.²¹⁾ We found that such facilitation of electron tunneling through

hydrogen bond interaction also arises with STM molecular tips. Molecular tips thereby allow for selective recognition of a variety of functional groups based on hydrogen bond

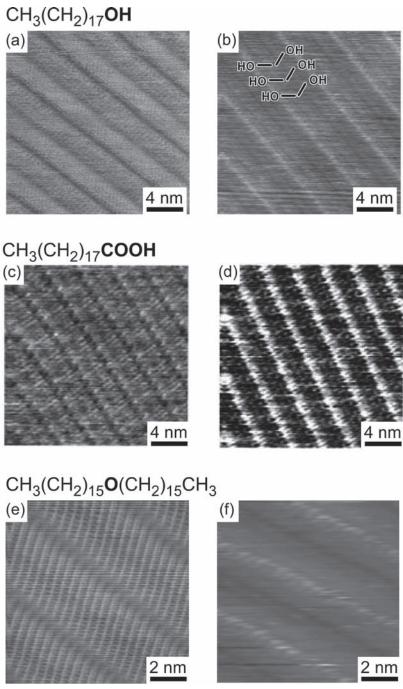


Fig. 4. STM images of substituted hydrocarbons on HOPG. (a) 1-Octadecanol observed with an unmodified gold tip. Bias voltage, -1.0 V (sample negative); tunneling current, 1.0 nA. (b) 1-Octadecanol observed with a 4MP tip. Bias voltage, -1.0 V (sample negative); tunneling current, 0.7 nA. (c) 1-Ocatadecanoic acid observed with an unmodified gold tip. Bias voltage, -0.7 V (sample negative); tunneling current, 0.7 nA. (d) 1-Ocatadecanoic acid observed with a 4MP tip. Bias voltage, +0.4 V (sample positive); tunneling current, 0.7 nA. (e) Dihexadecyl ether observed with an unmodified tip. Bias voltage, -0.90 V (sample negative); tunneling current, 0.70 nA. (f) Dihexadecyl ether observed with a 4MBA tip. Bias voltage, -0.90 V (sample negative); tunneling current, 0.70 nA.

interaction between these functional groups and the tip molecules. The hydrogen bond interaction increases tunneling current at the functional groups, and as a result the functional groups appear as bright protrusions.

Figure 4(a) shows a typical STM image of a 1-octade-canol monolayer observed with unmodified gold tips. Lamella structures consisting of bright parallel bands were observed, each lamella being separated from the adjacent lamellae by dark borderlines. The length of the bright bands was 2.4 ± 0.2 nm, which agrees well with the length of a C_{18} carbon chain in all-trans conformation. This indicates that these bands correspond to octadecyl chains physisorbed on the graphite surface. The -OH groups of 1-octadecanol molecules cannot exactly assigned, because the terminal methyl groups are similarly shown as darker parts. In contrast, 4MP tips gave parallel bright lines separated by 4.4 ± 0.2 nm, which almost corresponds to twice the width of the lamella of C_{18} OH and the separation of -OH in the monolayer [Fig. 4(b)]. Similar changes in

image contrast were observed with molecular tips having functional groups that can form hydrogen bonds (4AT, 4HT), but were not obtained with TP tips, which has no functional group for hydrogen bond. These results indicate that the contrast changes arise due to the presence of -OH residues of the sample and are due to hydrogen bond interactions between the functional groups on tip and sample.⁴⁾ Similarly, carboxy groups⁴⁾ [Fig. 4(d)] and ether oxygens⁶⁾ [Fig. 4(f)] were selectively observed by 4MP and 4MBA tips, respectively, based on hydrogen bond interactions, whereas these functional groups cannot be recognized with metal tips [Figs. 4(c) and 4(e)]. In the above examples, the molecular tips used for selective recognition of -OH and -COOH groups have hydrogen bond-accepting functional groups, while the 4MBA molecule has hydrogen bonddonating groups. In both cases, increases in the tunneling current were observed, indicating that the direction of hydrogen bond interaction does not affect the facilitation of electron tunneling.

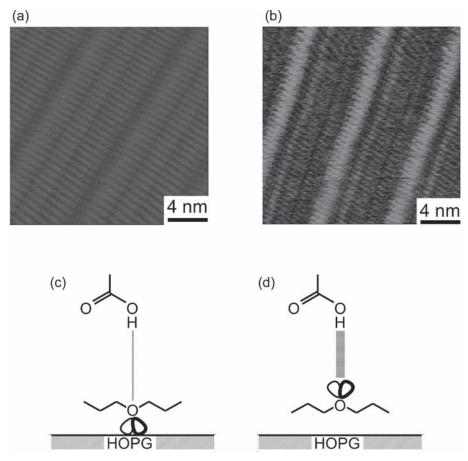


Fig. 5. STM observation of $C_{16}OC_{10}OC_{16}$ on HOPG. (a) STM image of $C_{16}OC_{10}OC_{16}$ observed with an unmodified gold tip. Bias voltage, -1.0 V (sample negative); tunneling current, 0.6 nA. (b) STM image of $C_{16}OC_{10}OC_{16}$ observed with a 4MBA tip. Bias voltage, -0.8 V (sample negative); tunneling current, 0.5 nA. And schematic illustration of the hydrogen bond interactions between carboxy groups of 4MBA and ether oxygens in (c) unfavorable and (d) favorable orientation.

This method was found to discriminate even molecular orientation or conformation of diether, $CH_3(CH_2)_{15}O(CH_2)_{10}O(CH_2)_{15}CH_3$ ($C_{16}OC_{10}OC_{16}$), where the direction of two oxygen lone pairs could be respectively discriminated by 4MBA tips. Figures 5(a) and 5(b) show STM images of C₁₆OC₁₀OC₁₆ monolayers observed with an unmodified and a 4MBA-modified tip, respectively. With 4MBA tips pairs of bright lines were observed [Fig. 5(b)]. The separation of two bright lines within the same pair is 2.0 ± 0.3 nm, which is close to 1.4 nm for the estimated length of the alkyl spacer between the two ether oxygen atoms of C₁₆OC₁₀OC₁₆. This result further supports the interpretation that the bright lines in the images obtained with tips modified with 4MBA reveal the position of the ether oxygens in the sample molecules. Interestingly, one bright line in a pair is much brighter than the other one in Fig 5(b). CPK models of these diethers in all-trans conformation show that the non-bonding oxygen orbitals of $C_{16}OC_{10}OC_{16}$ point in opposite directions. The orbitals of one oxygen point downwards, and the lone-pair orbitals of the second oxygen point upwards. Because the orientation in which the donor and acceptor directly face each other is most favorable for hydrogen bond formation, the oxygen atom with the lone-pair electrons pointing upwards [Fig. 5(c)] can form much stronger hydrogen bonds with 4MBA on the tip than the oxygen with the lone-pair orbitals pointing downwards [Fig. 5(d)]. This difference in the strength of the hydrogen bond causes the difference in the brightness for the two oxygens.

2.3 Metal coordination bond interaction⁹⁾

Coordination-bond-facilitated tunneling was also observed with 4MP tips to discriminate metalloporphyrins (Fig. 2) with different metal centers.⁹⁾

Figure 6(a) shows a typical STM image of a mixed monolayer formed from a solution containing ZnPor and NiPor with a molar ratio of 1.00:0.33, which was observed with a 4MP tip. The central parts of the porphyrins appear as very bright spots and moderately bright spots. Figure 6(a) exhibits 76 very bright spots and 31 moderately bright spots in a scan area of $25 \times 25 \text{ nm}^2$, giving a ratio of 1.00:0.41 for the number of very bright spots to that of moderately bright spots, which is close to the molar ratio of the ZnPor to NiPor in the sample solution (ZnPor:NiPor = 1.00:0.33). With increasing concentration of ZnPor in the ZnPor/NiPor solution, the number of very bright spots increased [Fig. 6(b)]. Upon a decrease in the concentration of ZnPor in the ZnPor/NiPor solution, the number of very bright spots decreased [Fig. 6(c)]. This indicates that very bright spots are of the ZnPor and moderately bright spots are the NiPor centers. When STM measurements were performed with unmodified and TP tips, the all porphyrin centers in the same mixed monolayer appeared as dark

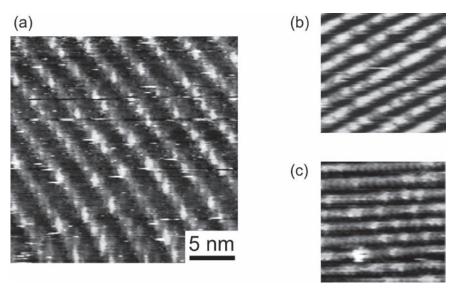


Fig. 6. (a) STM image of a mixed monolayer of ZnPor and NiPor (molar ratio of ZnPor and NiPor in the sample solution; ZnPor: NiPor = 1.00:0.33) with a 4MP tip. Bias voltage, -1149 mV (sample negative); tunneling current, 322 pA. (b) STM image of a mixed monolayer of ZnPor and NiPor (molar ratio of ZnPor and NiPor in the sample solution; ZnPor:NiPor = 1.00:0.20). Bias voltage, -1327 mV (sample negative); tunneling current, 440 pA. (c) STM image of a mixed monolayer of ZnPor and NiPor (molar ratio of ZnPor and NiPor in the sample solution; ZnPor:NiPor = 1.0:5.0). Bias voltage, -1148 mV (sample negative); tunneling current, 524 pA, range of vertical height in the image, 0.5 nm.

depressions and the two types of porphyrins were unable to be distinguished.

Because selective contrasts at porphyrin centers in images with 4MP were observed at the metal centers of ZnPor and NiPor, they were most probably induced by the metal coordination interactions between the pyridyl group of 4MP and central metals of the porphyrins. Indeed, the stabilities of axial complexes of zinc(II) porphyrins are fairly high (e.g., $K = 10^3 - 10^5 M^{-1}$ for pyridine or piperidine in benzene or toluene as solvents²²⁾), and nickel(II) porphyrins also bind one or even two axial ligands (e.g., $K_1 = 0.4$ M^{-1} , $K_2 = 2.5 M^{-1}$ for axial complexation between nickel(II) tetraphenyloxyporphyrin and pyrrolidine in dichloromethane²³⁾). The involvement of metal coordination interactions in the contrast changes is probably supported by the correlation between the stability of the axial complexes for zinc(II) and nickel(II) porphyrins and the extent of the contrast change.

3. Control of Chemical Selectivity²⁴⁾

We have studied how hydrogen bond acidity or basicity of the tip molecule affects the increase in the tunneling current for oxygen-containing functional groups of sample. Three kinds of molecular tips (4MP, 4MBSA, and 4MBA) were used for the STM observation of behenic acid 16-hydroxyhexadecyl ester (CH₃(CH₂)₂₀COO(CH₂)₁₆OH, abbreviated hereafter as C₂₁COOC₁₆OH). The TP contains no functional group for hydrogen bond formation, and the 4MP has a pyridine group, which can work only as a hydrogen bond acceptor. The sulfonyl group of 4MBSA and the carboxy group of 4MBA can form hydrogen bond as donors, but differ in hydrogen bond acidity from each other.

Figure 7(a) shows a typical STM image of a C₂₁COOC₁₆OH monolayer observed with an unmodified gold tip. A lamella structure was seen, and the lamellae were separated from each other by wide and narrow dark lines. The terminal hydroxy groups, which should correspond to either wide or narrow dark lines in Fig. 7(a), cannot be specified as reported previously.^{4,5)} The alternate appearance of the wide and narrow dark lines suggests that the sample molecules adsorb onto HOPG with their hydroxy groups head-to-head as illustrated in Fig. 7(b). No additional distinct bright or dark lines were observed in Fig. 7(a), and it is consequently difficult to discriminate the carboxylate moieties of C₂₁COOC₁₆OH from the alkyl residues.

When 4MP-modified tips were used for the observation

of a C₂₁COOC₁₆OH monolayer, parallel bright lines were observed [Fig. 7(c)]. Based on the previous result (see above), it can be concluded that the bright lines reveal the positions of the hydroxy groups of C₂₁COOC₁₆OH. The pyridine nitrogen of the 4MP SAMs on the tip can form hydrogen bonds only with a hydrogen-bond donor, and thus, they can interact only with the hydroxy groups of the sample. The changes in image contrast selective to the hydroxy groups in Fig. 7(c) can be explained by this selective hydrogen bond interaction with the pyridine of 4MP-SAMs on the tip, which probably enhances tunneling probability.⁴⁾

Figure 7(d) presents an STM image of a C₂₁COOC₁₆OH monolayer observed with a 4MBSA-modified tip. In this image, a set of three bright lines, which consists of a single narrower bright line and neighboring two wider bright lines, was observed. From geometrical considerations, it was concluded that the central narrower bright lines correspond to the hydroxy groups, and the outer two bright lines to the carboxylate moieties of C₂₂COOC₁₆OH. The dark lines locating approximately at the middle of two neighboring wider bright lines (white arrows) are attributed to the intermolecular troughs between the adjacent lamellae. Next, 4MBA molecular tips were used for the STM observation of C₂₁COOC₁₆OH monolayers. In the STM image [Fig. 7(e)], bright single lines were observed like the image observed with 4MP tips [Fig. 7(c)], and the bright lines were assigned to the hydroxy groups of the C₂₁COOC₁₆OH molecules. Interestingly, 4MBA-modified tips unlike 4MBSA-modified tips exhibited no discernible bright lines that can be attributed to the presence of the carboxylate. Because both the sulfonyl group of 4MBSA and the carboxy group of 4MBA can be hydrogen bond donors, they can interact with hydrogen bond acceptors. In the STM image of C₂₁COOC₁₆OH observed with 4MBSA-modified tips, a set of three bright lines was observed, revealing both positions of the hydroxy and of the carboxylate moieties of the sample molecules [Fig. 7(d)]. In contrast, with 4MBA-modified tips, only a single bright line that corresponds to the hydroxy group was observed. The presence and absence of the contrast enhancement on carboxylate moiety in Figs. 7(d) and 7(e), respectively, can be explained on the basis of the differing extent of the hydrogen bond interaction. Hydrogen bond interactions of the carboxylate moiety are much weaker with the carboxy group of 4MBA-modified tips than with the sulfonyl group of 4MBSA-modified tips, because the hydrogen bond acidity of carboxy groups is in general much lower than that of

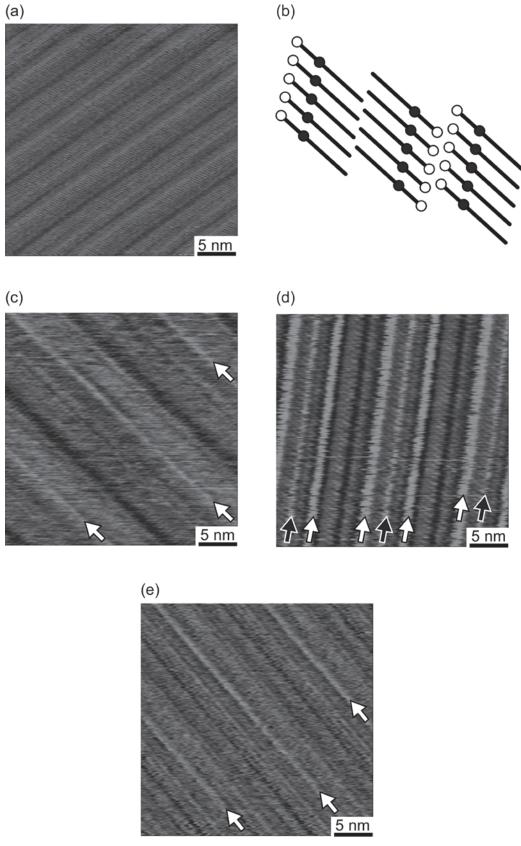


Fig. 7. STM images of $C_{21}COOC_{16}OH$ observed (a) with an unmodified gold tip, (c) with a 4MP tip, (d) with a 4MBSA tip, and (e) with a 4MBA tip. Bias voltage, -1.0 V (sample negative); tunneling current, 0.5 nA. Arrows point the bright lines that appeared by using the molecular tips. The molecular arrangement of the adsorbed molecules is schematically shown in (b).

sulfonyl groups. On the other hand, hydrogen bond basicity of the hydroxy group is almost the same as that of the carboxylate moiety in nonpolar solvents. 25) However, 4MBAmodified tips gave the contrast change only selective to the hydroxy group. Because the carboxy groups of 4MBA SAMs on the tip can be both of hydrogen-bond acceptor and donor, this result seems to reflect the hydrogen bond acidity of the hydroxy groups. Owing to the acidity, the carboxy group of 4MBA SAMs on the tip is subject to stronger hydrogen bond interaction with the hydroxy group than with the carboxylate moiety in the sample molecule. Hydrogen bond interaction between the carboxy group of 4MBA and the carboxylate moiety of the sample may not be strong enough to enhance the tunneling current. These results indicate chemical selectivity can be controlled by changing the hydrogen bond strength through the design of the tip functionality.

4. Discrimination of DNA Nucleobases²⁶⁾

Very recently, we showed that a nucleobase molecular tip is capable of electrically pinpointing each complementary nucleobase. The nucleobase molecular tips were prepared by chemical modification of underlying metal tips with thiol derivatives of adenine, guanine, cytosine, and uracil (Fig. 8). Figures 9(a), (b), and (c) show typical STM images of guanine SAMs observed with complementary cytosine, noncomplementary adenine, and unmodified tips, respectively. Cross sectional profiles of the images are shown in Fig. 9(d), which represents the extent of electron

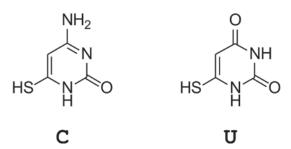


Fig. 8. Chemical structures of thiolated nucleobases employed as molecular tips.

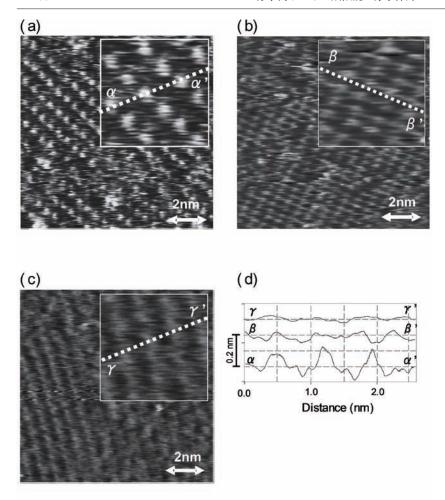
tunneling between the tip and nucleobase. The complementary cytosine tip exhibited the most facilitated electron tunneling and therefore the brightest guanine images among the three tips. Similarly, for adenine, cytosine, and uracil, their complementary nucleobase tips gave the brightest images of their counterparts, the results of which are shown in Fig. 9(e) together with those using irrelevant tips for validation. Taken together, it is concluded that the complementary combinations of the tip and sample base pairs facilitated the largest electron tunneling through hydrogen bonds between complementary base pairs, and particular nucleobases were thus discriminated from other nucleobases in STM images by using the complementary nucleobase tips.

It should be noted that formations of the specific hydrogen bonds between complementary bases require coplanar configurations, in which the molecular planes of the sample and tip nucleobases coincide with each other. The selective large facilitation observed with complementary base pairs on a tip and substrate indicates that the base–base coplanar orientation was in fact achieved. The base–base coplanarity is probably attained by the rotation of a carbon–sulfur bond in the thiolated nucleobase on a tip, which is well known even in the close-packed structure of alkanethiolate SAMs.²⁷⁾

An example of the detection of particular nucleobases was demonstrated here with the present method in an 18-mer strand of a peptide nucleic acid (PNA), an analogue of DNA. A typical STM image with an unmodified tip of a PNA strand is shown in Fig. 10(a), showing that bases in the strand were observed as rows of bright spots and the components of the strand, guanines and thymines, were not discriminated. On the contrary, cytosine tips pinpointed the complementary guanines among the noncomplementary thymines in the strands [Fig. 10(b)–(d) and Insets]. The extent of electron tunneling along the strands shows that a single- and double-base substitution in the strands was distinguished with the cytosine tip.

5. Conclusions

We described our studies on molecular STM tips. When molecular tips were used for imaging, a tunneling current increased at specific functional groups and chemical species on the basis of hydrogen bond, metal coordination bond, and charge transfer interactions. As a result, we can determine not only the distribution of the specific functional groups and chemical species but also the orientation of functional groups. In addition, nucleobase molecular tip



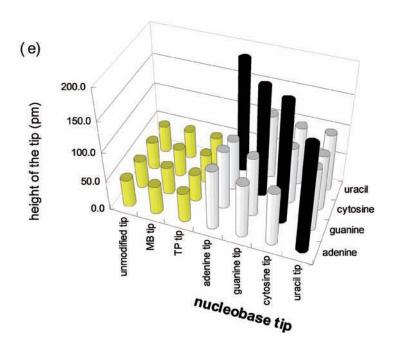
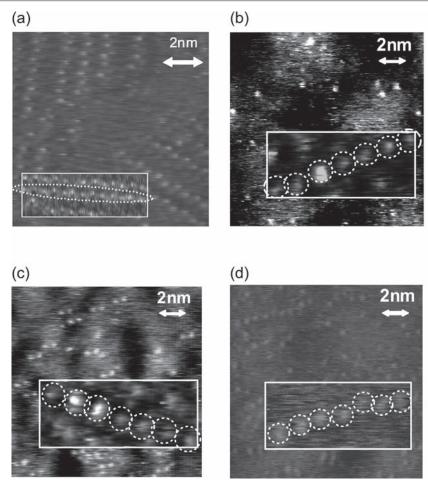


Fig. 9. Changes in the image contrast for guanines; comparison with unmodified, non-complementary, and complementary nucleobase tips. STM image of guanines observed (a) with a complementary cytosine tip, (b) with a noncomplementary adenine tip, and (c) with an unmodified tip. The magnified images (2.5 \times 2.5 nm²) of image a, b, and c are shown in the insets, respectively. (d) Cross-sectional profiles along the dashed lines $(\alpha-\alpha',\beta-\beta',$ and $\gamma-\gamma')$ in the inset of (a), (b), and (c), respectively. (e) Extents of electron tunneling between tip and sample nucleobases. The mean values (n = 10) of the extents of the observed electron tunneling between nucleobase tips (i.e., adenine, guanine, cytosine, and uracil tips) and sample nucleobases (i.e., adenine, guanine, cytosine, and uracil) represented in "height (pm)" of the tips (see image d caption). Those with irrelevant tips (i.e., unmodified, 2-mercaptobenzimidazole, and TP tips) were also obtained, for comparison, under otherwise identical conditions.



was capable of electrically pinpointing each complementary nucleobase. This technique may be coined "intermolecular tunneling microscopy" as its principle goes, and is of general significance for novel molecular imaging of chemical identities at the membrane and solid surfaces. More sophisticated discrimination of molecular species, such as chiral recognition, may be possible by a rational design of a molecular tip that forms, for example, multiple interactions with the sample molecules.

References

- 1) R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. (University Press, New York, 1994).
- 2) J. Frommer: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31** (1992) 1298.
- 3) L.C. Giancarlo, G.W. Flynn: Annu. Rev. Phys. Chem.

49 (1998) 297.

- 4) T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa: Anal. Chem. **70** (1998) 255.
- T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa: Anal. Chem. 71 (1999) 1699.
- 6) T. Nishino, P. Bühlmann, T. Ito, Y. Umezawa: Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 1867.
- T. Nishino, P. Bühlmann, T. Ito, Y. Umezawa: Surf. Sci. 490 (2001) L579.
- 8) T. Nishino, T. Ito, Y. Umezawa: Anal. Chem. **74** (2002) 4275.
- 9) T. Ohshiro, T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa: Anal. Chem. **73** (2001) 878.
- T. Nishino, T. Ito, Y. Umezawa: Proc. Natl. Acad. Sci, USA 102 (2005) 5659.
- 11) H. Imahori, Y. Sakata: Eur. J. Org. Chem. (1999) 2445.
- 12) P.D.W. Boyd, M.C. Hodgson, C.E.F. Rickard, A.G.

- Oliver, L. Chaker, P.J. Brothers, R.D. Bolskar, F.S. Tham, C.A. Reed: J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 10487.
- 13) D.M. Guldi, C. Luo, M. Prato, E. Dietel, A. Hirsch: Chem. Commun. (2000) 373.
- 14) D.M. Guldi, C. Luo, M. Prato, A. Troisi, F. Zerbetto, M. Scheloske, E. Dietel, W. Bauer, A. Hirsch: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 9166.
- F. Diederich, M. Gómez-López: Chem. Soc. Rev. 28 (1999) 263.
- L. Scudiero, D.E. Barlow, U. Mazur, K.W. Hipps: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 4073.
- L. Scudiero, D.E. Barlow, K.W. Hipps: J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11899.
- D. Barlow, K.W. Hipps: J. Phys. Chem. B 104 (2000)
 2444
- 19) Y.-B. Wang, Z. Lin: J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 6072.

- 20) A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, *Electron transfer in chemistry and biology*. (Wiley, New York, 1999).
- H.B. Gray, J.R. Winkler: Proc. Natl. Acad. Sci, USA 102 (2005) 3534.
- 22) J.W. Buchler, *Porphyrins and Metalloporphyrins*. (Elsevier, Amsterdam, 1975).
- 23) K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Inorganic Organometallic and Coordination Chemistry*. (Academic Press, New York, 2000).
- 24) T. Nishino, T. Ito, Y. Umezawa: J. Electroanal. Chem. **550-551** (2003) 125.
- 25) M.H. Abraham, J.A. Platts: J. Org. Chem. **66** (2001) 3484
- T. Ohshiro, Y. Umezawa: Proc. Natl. Acad. Sci, USA 103 (2006) 10.
- 27) A. Ulman: Chem. Rev. 96 (1996) 1533.
- 28) P.E. Nielsen, M. Egholm, R.H. Berg, O. Buchardt: Science **254** (1991) 1497.

炭化ケイ素の水中摩擦摩耗特性に及ぼす水質の影響

加藤康司*

The Effect of Water from Different Sources on Properties of Friction and Wear of Silicon Carbide

Koji KATO*

Low friction and wear of SiC/SiC in deionized water at room temperature have been well reported in the past twenty years. However, the effect of water from different sources, which contain different chemical elements, on friction and wear properties, has not been reported. This report introduces the newest experimental results obtained in our laboratory on this subject, which especially show the relatively low friction coefficient and high wear rate in deionized water and the relatively high friction coefficient and low wear rate in sea water.

1. 序 論

資源枯渇と環境保護に対応するための潤滑技術の確立 はこれからの工業化社会において重要な課題である. そ のための筆者の見解は「水潤滑技術の確立」にある.

水中における窒化ケイ素(Si_3N_4)同士の摩擦係数が 0.002以下になることは 1987年に Tomizawa と $Fischer^{10}$ らにより発見された.その現象を引き起こす摩耗機構は トライボケミカル摩耗とされ摩耗率は 1.25×10^{-5} mm³/Nmのレベルであった²⁾.同様の現象は $Sasaki^{3)}$,Wong S^{40} ,Wang $S^{5,60}$ により炭化ケイ素(SiC)同士においても確認された.炭化ケイ素の摩耗面にミクロなテクスチャーを形成することにより摩擦係数が 0.001のレベルに下り,耐焼付き性も向上することが $Etsion^{70}$,Wang $S^{8,90}$,Adachi S^{100} によって明らかにされ,SiCの有用性が確認された.

これらの研究は総てイオン交換水など、世に言う純水中の実験により得られたものである。よってこれらの研究成果に基づき、実用のための技術を確立するためには、地下水、河川水、海水などの自然界における質の異なる水中におけるSiC/SiCの摩擦摩耗特性を明らかにする必要がある。

そのために本研究においては福島県郡山市近郊において 入手できる地下水、河川水、及び海水中における SiC/SiC の摩擦摩耗特性を実験により明らかにし、イオン交換水 中におけるこれらの特性と比較し、差異について論じる.

2. 実験装置と実験方法

Fig.1にボール/ディスク型の摩擦実験装置の模式図を示す。ディスクが回転軸に固定されており、ボールがレバーを介して荷重を受けディスクに接触する。接触面は水槽の中の水面下にある。摩擦力はレバーに接触するロードセルにより測定される。水槽の水の温度は室温に保たれ、常時約20℃である。

ボール試験片の直径は $8\,\mathrm{mm}$ で表面の平均粗さRaは $0.054\mu\mathrm{m}$ である。ディスク試験片の直径は $30\,\mathrm{mm}$ で表面の平均粗さRaは $0.008\mu\mathrm{m}$ である。ボールとディスクの材料はSiCであり、CIPによる常圧焼結で形成されている。 $Table\ 1$ にボールとディスクのSiCの材料特性を示す。

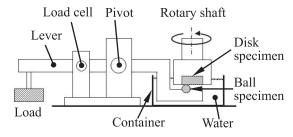


Fig.1 The ball on disk apparatus

Table 1 Material properties of SiC

	Ball	Disk
Production process	Pressureless sintering	CIP
Density ρ (kg/m ³)	3100	3100
Young's modulus E (GPa)	380	390
Poisson's ratio v	0.16	0.16
Vickers Hardness (GPa)	22	25
Fracture toughness (MPa \cdot m ^{1/2})	4	4

²⁰¹¹年3月8日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託(日本大学工学部機械工学科) Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Nihon University

試験用水は日大工学部(郡山市)キャンパス地下水(Ground water),郡山市内阿武隈川の水(River water),いわき市海岸の海水(Sea water)及びイオン交換水(Deionized water)である。それらの4種類の水に含まれている化学成分をTable 2に示す。成分分析には空孔径0.45μmの膜フィルターにより水中の浮遊微粒子を除去した水を用いている。摩擦実験には濾過しない水を用いる。

実験直前にボールとディスクはエタノールにより超音波洗浄され、実験装置にセットされる。摩擦条件は荷重40N、すべり速度0.12 m/s(120 rpm)である。

Table 2 Concentrations (mg/L) of main chemical elements and ions in four kinds of water

	Deionaized water	Ground water	River water	Sea water
S	_	41	20	2310
Si	_	28	9	41
Na	_	40	9	8550
Mg	_	7	3	1270
K	_	3	3	318
Ca	_	17	14	483
Cl	_	27	11	17779
NO ₃	_	1	5	106
SO ₄ ²⁻	_	34	17	2411

Chemical elements are detected by ICP-AES.

Ions are detected by IC.

The mark "—" is for the concentration below 1.0 mg/L.

Membrane filter for filtering water: 75 mm diameter; 0.45 µm pore size.

3. 実験結果

3.1 なじみ期間 Nr と定常摩擦係数 μ_θ

Fig.2に測定された摩擦係数 μ の時間変化過程の例をイオン交換水の場合について示す。Chen ら 11 の測定の場合と同様に、 μ の変化は初期のなじみ期間(Running-in)とそれに続く定常期間(Steady state)に分かれる.



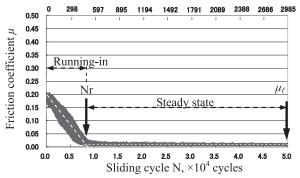


Fig.2 The friction coefficient μ in the processes of running-in and steady state at SiC ball/disk sliding in deionized water.

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

Water temperature: 20℃

摩擦サイクルが 5×10^4 サイクになった時点で、その直前の 5×10^3 サイクルにおける μ の平均値を求め、 μ_ℓ とする、一方で μ がなじみ期間から定常期間へ遷移する臨界の摩擦サイクル数をNrとする、

このようにして4種類の水について求められたSiC/SiCのNrと μ_ℓ の値をFig.3に示す. エラーバーは7回の測定値の分布を示す.

Fig.3より明らかなように、Nrの値はイオン交換水→地下水→河川水→海水の順で小さくなる傾向にある。 μ_ℓ の値は逆にその順で大きくなる傾向にある。それぞれの値の差異は小さいが、イオン交換水と海水中のNrを比較すればイオン交換水中におけるNrは海水中におけるNrより約27%大きい。逆に海水中における μ_ℓ はイオン交換水中における μ_ℓ より約2倍大きい。

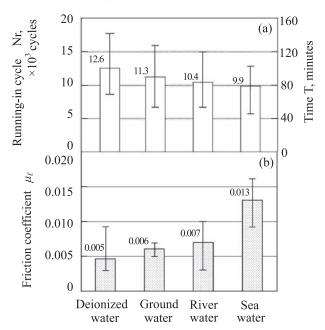


Fig.3 The running-in cycles Nr and the average friction coefficient μ_{ℓ} in the steady state at SiC ball/SiC disk in four kinds of water.

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

Water temperature: 20℃

3.2 摩耗率 w_s

Fig.3に示された摩擦係数 μ_{ℓ} の測定の後に、装置よりボール試験片を取りはずし、ボールの摩耗痕の直径より摩耗体積(mm^3)を算出した。その体積を荷重40Nと総すべり距離2985mで除した値として、摩耗率 w_s (mm^3 /Nm)を求めた。4種類の試験水中の実験により得られた w_s の値をFig.4に示す。グラフより明らかなように w_s の値はイオン交換水→地下水→河川水→海水の順で小さくなる傾向にある。イオン交換水中における w_s の値は海水中のそれより約40%大きい。ここに得られた w_s の値の範囲はChenら 11 によって観察された同様の実験における w_s の範囲内に入るものである。

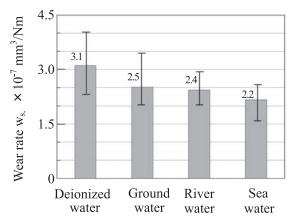


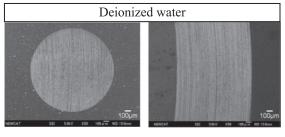
Fig.4 The wear rates w_s (mm³/Nm) of SiC balls for the sliding distance of 2985 m against SiC disks in four kinds of water. Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

Water temperature: 20℃

3.3 摩耗形態

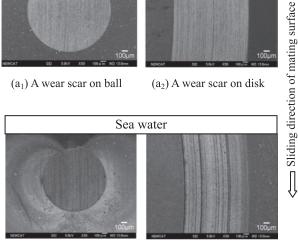
Fig.3において示された μ_ℓ とFig.4において示された w。の結果を産み出した摩耗面の状態をイオン交換水と 海水中の場合についてFig.5にSEM(Scanning Electron Microscope) 像を示す. いずれの場合にもボール上の円 形摩耗痕直径とディスク上の帯状摩耗痕の幅はよく対応 しており、接触状態が良好であったことが分かる. 同じ 摩擦条件下で、海水中の摩耗痕径がイオン交換水中のそ れより小さいことも明確である.

Fig.6とFig.7にボールとディスクの摩耗痕における平 滑部、摩耗粒子及びピット状凹みの部分のSEM像及び



(a₁) A wear scar on ball

(a2) A wear scar on disk



(b₁) A wear scar on ball

(b₂) A wear scar on disk

 \prod

Fig.5 SEM images of wear scars on SiC balls and disks after sliding of 5×10^4 cycles (2985 m) in water.

(a₁) and (a₂); deionized water

 (b_1) and (b_2) ; sea water

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) スペク トルをそれぞれイオン交換水中の場合と海水中の場合に ついて示す.

Fig.6の (a₁), (b₁), (c₁) におけるAIの部分及びFig.6 の (a_1) , (b_1) , (c_1) の A の 部分は摩耗痕の中の平滑部分 を示す. これらの部分におけるEDXスペクトルはFig.6 の (a_2) , (b_2) , (c_2) 及びFig.7の (a_2) , (b_2) , (c_2) のいずれ の部分においてもケイ素 (Si) と炭素 (C) の存在のみを 示している. これらはSiC母材からのスペクトルであ る. これに対し、摩耗粒子とピットについてBIIの部分 で得られたEDXスペクトルはFig.6の (a_2) , (b_2) , (c_2) においていずれもケイ素 (Si), 炭素 (C) 及び酸素 (O) の存在を示している. すなわちイオン交換水中で得られ た摩耗粒子とピット中の残留物は母材の他にSiO₂を含 む可能性を示している.

海水中で得られた摩耗粒子とピット中の残留物はFig.7 の (a_2) , (b_2) , (c_2) においてSi, C, Oに加えてNa, Mg, K, Clの成分を含むことを示している. これらの成分はTable 2により明らかなように海水中の溶存成分である.

Fig.6とFig.7に関する以上の観察の結果、摩耗面の大 部分を占める滑らかな部分にはSiCの母材からのスペク

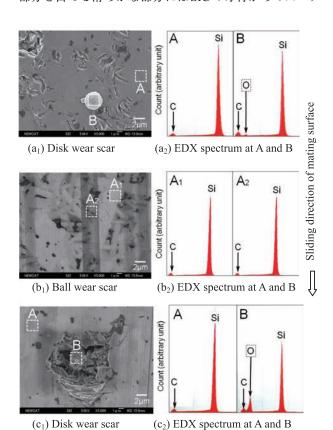


Fig.6 SEM images and EDX spectrum on wear scars of SiC balls and SiC disks after the sliding in deionized water.

 (a_1) and (a_2) ; 5×10^3 cycles

 (b_1) , (b_2) , (c_1) and (c_2) ; 5×10^4 cycles. Load: 40 N, Sliding velocity: 0.12 m/s

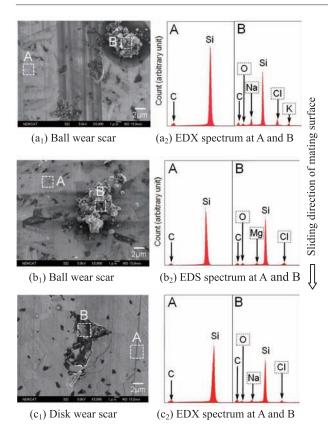


Fig.7 SEM images and EDX spectrum on wear scars of SiC balls and SiC disks after the sliding in sea water.

 (a_1) and (a_2) ; 5×10^3 cycles

 (b_1) , (b_2) , (c_1) and (c_2) ; 5×10^4 cycles.

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

トルを抑えるほどの量の酸素(O)の成分が存在しないが、摩耗粒子には常にOの成分が含まれることが確認された。その意味を追究するために、摩耗試験後のイオン交換水中のケイ素(Si)の濃度を調べた。Table 3に3回の測定の結果を示す。

すなわち 2985 m ($5 \times 10^4 \text{cycles}$) のすべりの結果, 0.85Lの試験水中のSiの濃度増分の3回の平均値は 0.235 mg/Lになっている. この値に相当する SiC の量は 0.200 mg である.

一方, そのときのボールの摩耗痕直径から算出された 摩耗量は0.092 mg である. すなわち, 試験水中にはボー ルの摩耗量の約2倍に相当するSi成分の増加がある. ディスクからもボールと同等量の摩耗が発生したと考えれば、これらの値は理解できる.

これらの結果はKitaokaら¹²⁾やChenら¹³⁾が考えたように

$$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + CH_4 \tag{1}$$

$$SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Si(OH)_4 \tag{2}$$

に示す式 (1) と式 (2) の化学反応が摩耗面において進行し、母材のSiがSi(OH)4として水中に溶け出すことにより摩耗が発生したと考えられる。Fig.6とFig.7における平滑な摩耗面の部分はこのようなトライボケミカル反応を主体とする摩耗により形成されていたと考えられる。このようなトライボケミカル反応により形成された摩耗面の平均表面粗さRaの値を4種類の水についてTable 4に示す。その結果より明らかなようにボールとディスク摩耗面のRaの値は4種類の水の場合についてほぼ同じである。Fig.6、Fig.7及びTable 4の結果により、いずれの水中においても摩耗の主体となるメカニズムは式 (1) と式 (2) によるものと考えられる。

Table 4 Average roughness values Ra on contact surfaces of SiC ball and disk before and after sliding in four kinds of water

	Ball	Disk	
Ra before sliding (mm)		0.054	0.008
Ra after sliding (μm)	Deionized water	0.014	0.008
	Ground water	0.014	0.010
	River water	0.017	0.011
	Sea water	0.015	0.011

Ra measured over a distance of 400µm.

4. 考 察

4.1 水濾過が摩擦係数 μ_ℓ と摩耗率 w_s に与える影響

川と海からの水を濾過したフィルターを5千倍まで可能な光学顕微鏡(Digital Microscope)で観察したところ $10\sim100\mu$ mの固体粒子が見出された。それらの固体

Table 3 The amount of Si increased in deionized water after sliding test and the wear amount of SiC ball and disk.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
		Doforo elidina	After sliding of 2985 m (5 × 10 ⁴ cycles)			
		Before sliding	1st test	2nd test	3rd test	Mean value
Si concentration in deionized water	(mg/L)	0.056	0.259	0.365	0.249	0.291
Increment of Si concentration by wear of SiC ball and disk	(mg/L)	_	0.203	0.309	0.193	0.235
Wear amount of SiC ball and disk from Si concentration in water of 0.85L	(mg)	_	0.173	0.263	0.164	0.200
Wear amount of SiC from ball wear scar diameter	(mg)	_	0.075	0.116	0.085	0.092

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s, Water volume in container: 0.85L, Water temperature: 20°C

の成分分析はまだなされていないが微生物と鉱物の混合と思われる。いずれにせよ、水中のそれらの存在が、得られた μ_ℓ と w_s にいかなる影響を与えているかを知るために、濾過した海水とイオン交換水中でFig.3、Fig.4と同じ実験を行った。得られた結果をFig.8の中の黒点●で示す。棒グラフはFig.3とFig.4からのものである。その結果により明らかなように固体粒子をフィルターで除去した海水中における μ_ℓ と w_s の値は、除去しない海水中のそれらの値のばらつきの範囲内にある。フィルターを通すことの予期せぬ影響を確認するために行われた、フィルター後のイオン交換水中の μ_ℓ と w_s についても同じことが言える。

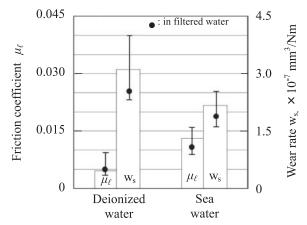


Fig.8 The friction coefficient μ_{ℓ} and the wear rate ws of SiC balls after sliding of 2985 m (5×10⁴ cycles) against SiC disks in the deionized and sea water.

Load: 40N, Sliding velocity: 0.12 m/s

Water temperature: 20℃

すなわち、Fig.3とFig.4に見られる4種類の水中における μ_{ℓ} とw。間の差異は、主として水中の溶存成分により引き起こされたものと考えられる.

4.2 トライボケミカル反応による摩耗

水中のSiC/SiCの摩耗について式 (1), 式 (2) で考えられたトライボケミカル反応はTomizawaとFischer¹⁾によってSi₃N₄/Si₃N₄についても次式のように考えられている.

$$Si_3N_4 + 6H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 4NH_3$$
 (3)

Xuら¹⁴⁾は試験水中のSiとNH₄のイオン濃度が摩耗量に比例することより、式 (3) を支持している. Sugitaら¹⁵⁾はSi₃N₄の摩耗面上にSi, H, Oのイオンを見出しており、シリカゲル形成を主張している. Fischerら¹⁶⁾やUmeharaら¹⁷⁾が示すように、Fig.5とFig.6において見られる平滑な摩耗面部分において表面がSiOHの構造を持ち、そのような構造を持つ摩耗面同士の水中摩擦係数が0.001の桁を形成していると考えることが可能である.

4.3 潤滑状態

Fig.3とFig.4に示された μ_{ℓ} と w_s を発生させた潤滑状態を確認するために同じ荷重40Nのもとですべり速度vを変化させて μ_{ℓ} を求めた。得られた結果をFig.9に示す

vは $0.005 \sim 1.6$ m/s の範囲で変化させられている. Fig.3 と Fig.4のデータはv=0.12 m/s において得られたものである. Fig.9 の結果により明らかなように、Fig.3 と Fig.4のデータは境界潤滑から弾性流体潤滑状態へ移行する過程における混合潤滑状態において得られたものである. SiC/SiCの水中における弾性流体潤滑下の μ_{ℓ} の値が0.0001 の桁になることは Wang ら $^{8.9}$ によって示されている.

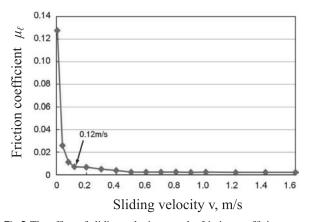


Fig.9 The effect of sliding velocity ν on the friction coefficient μ_{ℓ} at SiC ball/disk in deionized water.

Load: 40N, Water temperature: 20° C

5. 結論

炭化ケイ素 (SiC) 同士の水中摩擦摩耗特性に及ぼす水質の影響を地下水,河川水,海水及びイオン交換水の場合について実験により明らかにし,得られた結果を理解するためのメカニズムを考察した.結論は以下のようにまとめられる.

- (1) 海水中における定常状態の摩擦係数 μ_{ℓ} は0.013である. イオン交換水中の μ_{ℓ} はその約半分で0.005である.
- (2) イオン交換水中における摩耗率 w_s は 3.1×10^{-7} mm³/Nmである. 海水中の w_s はその約70%で 2.2×10^{-7} mm³/Nmである.
- (3) 地下水と河川水中の μ_{ℓ} と w_{s} の値は海水中とイオン交換水中におけるそれらの値の範囲以内である
- (4) 得られた μ_{ℓ} と w_{s} の値は混合潤滑状態において形成されたものである.
- (5) 実験結果を支配した主たる摩耗形態は SiO_2 と $Si(OH)_4$ を形成するトライボケミカル摩耗である.

謝辞 本研究は豊田理化学研究所のフェローとして支援を受けて行われたものである. ここに記して深く感謝の意を表わします.

主体的に実験を遂行し、図を作成してくれた松田光央 君(日本大学大学院工学研究科機械工学専攻博士後期課 程の学生)に感謝します.

参考文献

- Tomizawa, H., Fischer, T.E.: Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear, *ASLE Trans*, 30, 1, (1987) 41-46.
- Fischer, T.E., Tomizawa, H.: Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride, Wear, 105, (1985) 29-45.
- Sasaki, S.: The Effect of water on friction and wear of ceramics, J. Japanese Society of Lubrication Engineers (Junkatsu), 33, 8, (1988) 620-628.
- 4) Wong, H.C., Umehara, N., Kato, K., Nii, K.: "Fundamental study of water-lubricated ceramic bearings, *Bulletin of JSME*, *C*, **61**, 590, (1995) 4027-4032.
- Wang, X., Kato, K., Adachi, K.: The critical condition for the transition from HL to ML in water-lubricated SiC, *Tribology Letters*, 16, 4, (2004) 253-258.
- Wong, H.C., Umehara, N., Kato, K.: The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water, *Wear*, 218, 2, 237-243 (1998).
- Etsion, I., Halperin, G., Brizmer, V., Kligerman, Y.: Experimental investigation of laser surface textured parallel thrust bearings, *Tribology Letters*, (2004) 295-300.
- Wang, X. Kato, K., Adachi, K., Aizawa, K.: Loads carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water, *Tribology International*, 36, (2003) 189-197.

- Wang, X., Adachi, K., Otsuka, K., Kato, K.: Optimization of the surface texture for silicon carbide sliding in water, *Applied Surface Science*, 253, (2006) 1282-1286.
- Adachi, K., Otsuka, K., Wang, X., Kato, K.: Effects of surface texture on water lubrication properties of advanced ceramics, J. Jap. Soc. for Abrasive Tech., 50, (2006) 107-110.
- 11) Chen, M., Kato, K., Adachi, K.: Friction and wear of self-mated SiC and Si₃N₄ sliding in water, *Wear*, **250**, (2001) 246-255.
- Kitaoka, S., Tsuji, T., Katoh, T., Yamaguchi, Y., Kashiwagi,
 K.: Tribological characteristics of SiC ceramics in high temperature and high pressure water, *J. ACS*, 77, 7, (1994) 1851-1856.
- 13) Chen, M., Kato, K., Adachi, K.: The difference in runningin period and friction coefficient between self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication, *Tribology Letters*, 11, 1, (2001) 23-28.
- 14) Xu, J., Kato, K., Hirayama, T.: The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water, *Wear*, **205**, (1997) 55-63.
- 15) Sugita, T., Ueda, K.: Material removal mechanism of silicon nitride during rubbing in water, *Wear*, **97**, (1984) 1-8.
- 16) Ficher, T.E., Sexton, M.D.: The tribochemistry of oxidative wear. In *Physical Chemistry of the Solid State: Applications* to *Metals and their Compounds*, ed. P. Lacombe. Elsevier, Amsterdam, (1984) 97-106.
- 17) Umehara, N., Endo, H., Kato, K.: Water lubrication mechanism in sliding of SiC on itself. *Proc. Int. Trib. Conf. Nagasaki*, 2000, **2**, (2001) 863-868.

コラボレーション環境における集団創造性の研究

小 林 正 和*

Study of group creativity in collaborative design process

Masakazu KOBAYASHI*

To maximize designers' creativity during collaborative design processes, I focused on individual differences among designers, especially differences in their evaluation and interpretation of presented ideas and proposed the analytical method for revealing their differences in the previous research. The method reveals designers' individual differences by analyzing the results of their idea evaluations and encourages their further idea explanations based on them. However, detailed analysis of experimental results conducted in the previous research showed that there is a still room to reconsider the procedure of semantic interpretation. Thus, I attempt to modify our previous method in order to improve its effectiveness in this research.

1. は じ め に

コラボレーションとは、複数の参加者が互いに知識や情報、アイデアなどを持ち寄り、協力して一つの目標を達成するプロセスである¹⁾. コラボレーションでは、複数の参加者が協力することで、一人では実現できない大きな目標を達成することが可能になる。また、複数の参加者が知識や情報、アイデアなどを持ち寄るだけでなく、相互に影響を及ぼし合うことで参加者の創造性が刺激され、新たなイノベーションが引き起こされる²⁾という創造的側面もコラボレーションの利点の1つである.

従来、コラボレーションの効率的、効果的な実施を目的として、コミュニケーション支援、知識の共有、分散設計環境など、コラボレーションの様々な局面に注目した研究が行われており、また、テレビ会議システムやグループウェア等、多くの製品が実用化されている。しかしながら、コラボレーションの創造的側面に注目した研究は、ブレインストーミング³⁾、KJ法⁴⁾などの古くからある一部の創造技法を除いて、あまり行われていないのが現状である。

これに対して、著者らは従来、コラボレーションの創造的側面に注目して、コラボレーションの過程で設計者らが創造性を最大限に発揮できるように、設計者間のコミュニケーションを可視化する方法⁵⁾⁶⁾や、アイデアを数値的に評価し、包絡分析法を用いて分析する方法^{7)を}提案してきた。また、直前の研究では、設計者間に存在する個人差、特に設計者がアイデアを解釈・評価する際

の個人差に注目し、その分析を行う手法⁸⁾を構築した. 一般に集団創造活動では、アイデアは比較的簡潔なフレーズで場に提示され、他の設計者はそのフレーズから具体的なイメージを想起する. しなしながら、各設計者が想起するイメージは設計者間で一致するとは限らず、むしろ設計者ごとに異なる可能性が高い. また、各設計者がアイデアを評価する場合にも、上記の理由や評価視点・尺度の違いなどにより評価結果が異なってくる可能性が高い. しかし、このような設計者の個人差は必ずしも悪いことではなく、むしろ集団の多様性が集団のパフォーマンスに良い影響を与えていることが様々な研究で言及されている^{9)~12)}. そこで提案手法では、設計者らが個別に行ったアイデアの意味解釈・評価結果を分析することで設計者間に存在する個人差を明らかにし、更なるアイデア探索のきっかけとする.

これに対して本研究では、より正確な個人差分析を可能にするために上記手法の改良、具体的には設計者による意味解釈の方法の改良と、それに伴う個人差分析の方法と議論の方法の改良を行う。これは、上記研究において手法を用いた実験を行った際に、意味解釈の視点は参加者によって異なることが明らかになったためである。すなわち、ある参加者はアイデアの原理に注目して意味解釈を行い、ある参加者はアイデアの効果に注目して意味解釈を行い、ある参加者はアイデアの効果に注目して意味解釈を行うといった視点の違いである。その結果、意味解釈を行うといった視点の違いである。その結果、意味解釈の違いと視点の違いが混在してしまい、個人差分析の精度が低下するという問題が生じた。そこで本研究では、上記の問題を解決し、またより多角的な個人差分析を可能にするために、手法の改良を試みる。

²⁰¹¹年2月1日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託(豊田工業大学)

2. 評価の個人差に着目したアイデア分析法

本研究で提案するアイデア分析法は、コラボレーション環境における設計者らの創造性を最大限に引き出すための、設計者の評価の個人差に着目した分析手法である。手法を利用する状況としては、製品開発のある段階において、何らかの問題が発生したり、改善すべき目標が提示されたりした場合に、それを解決、実現するためのアイデアを設計者らが協力して模索するような状況を想定する。問題や目標は同時に複数表れるものとし、設計者らが場に提示するアイデアは短いフレーズで自由記述されるものとする。具体的には「〇〇〇を×××する」のような目的語と動詞の組み合わせや、名詞のみで表されるフレーズである。

提案手法は以下の4段階から構成される。図1にその 流れを図示する。

第1段階:アイデア探索

第2段階:参加者によるアイデア評価

第3段階:アイデア評価における個人差の分析

第4段階:アイデア評価の個人差に着目した議論

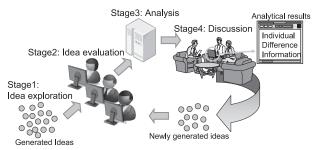


Fig.1 Overview of the proposed method

以降, 各段階の詳細について述べる.

2.1 第1段階:アイデア探索

第1段階では、参加者は協力して設計目標を実現する ためのアイデアを探索する.

2.2 第2段階:アイデア評価

第2段階では、アイデア探索によって得られたアイデア を、各参加者が以下の2つの視点から個別に評価を行う.

(1) 数值性能評価

提案手法では、そのアイデアを採用した場合に、それが各設計目標の達成にどれほど寄与するかをそのアイデアの性能と定義し、目標達成に大きく寄与すると考えられる場合は10点、全く寄与しないと考えられる場合は1点と、10点満点で評価する。性能評価は1つのアイデアについて設計目標ごとに行われるため、全体としては(参加者の数×アイデア数×設計目標の数)回の評価が行われる。

(2) 意味解釈

アイデアが自由記述された短いフレーズにより表現さる場合,各参加者がそのフレーズから想起する具体的なイメージは多くの場合,一致しない.

そこで提案手法では、目的語と動詞のリストをあらかじめ用意しておき、各参加者が自由記述されたアイデアをリストから選択した「目的語―動詞」の組み合わせで表現しなおすことで、各参加者がそのアイデアをどのように解釈しているのかを明らかにする。なお、参加者間の意味解釈の差異をより正確に明らかにするために、提案手法ではアイデアを"原理"と"効果"の二つの視点から意味解釈する。ここで"原理"はそのアイデアがどのようにして所定の効果を発揮するのかを表し、"効果"はそのアイデアによってもたらされる結果を表す。図2に意味解釈の概念図を示す。

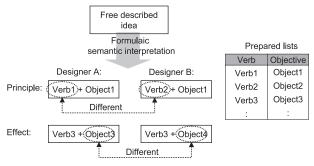


Fig.2 Formulaic semantic interpretation

2.3 第3段階:アイデア評価における個人差の分析

前段階のアイデア評価により、性能評価の数値データと、意味解釈の定型表現データが得られる。第3段階では、まず初めに、これらの評価データを個別に分析・可視化する。次に、参加者間の評価の一致度を算出し、アイデア分析図を作成する。そして最後に、第4段階での議論の順序を決定する分析優先度を算出する。以下に、各作業の詳細を述べる。

2.3.1 性能評価データの分析・可視化

ある1つのアイデアについて、参加者ごとに行われた性能評価データを、各設計目標を軸にした空間上にプロットすると、図3のように可視化することができる。同図は、設計目標が3つ、参加者が5人の例である。同図のように性能評価データをベクトル表現した時、性能評価における個人差は、(i) 原点から各点に向かうベク

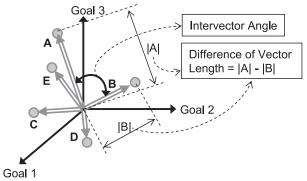


Fig.3 Two types of differences in numerical evaluation

トル間の角度差と,(ii) ベクトル長の差の2つの情報で表すことができる.本研究では,前者には「評価対象のアイデアがどの設計目標の実現に寄与するかという,評価観点の個人差」が反映され、後者には「アイデアの総合性能の評価の個人差」が反映されているものと考える。

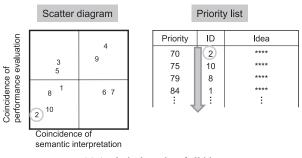
なお、本分析を実際に用いる場合には、ベクトルの角度差とベクトル長の差が分かればいいため、図3のベクトル表現の代わりに、図4(b)の右下に表示されている形式の表を用いる。同表の上三角の数値は参加者対におけるベクトル間の角度差を表し、下三角の数値はベクトル長さの差を表す。

2.3.2 意味解釈データの分析・可視化

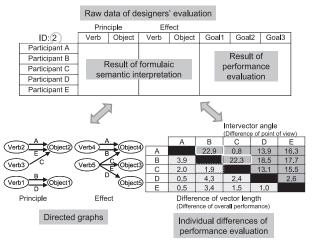
意味解釈データについては、アイデアごとに図4(b)の 左下に表示されている形式の有向グラフを用いて、各参 加者が選択した目的語・動詞を一度に提示する。ノード は参加者によって選択された目的語・動詞を表し、エッ ジは各参加者がどの動詞と目的語を選択したのかを表 す。同図を用いることで、意味解釈の個人差や多様性が 容易に把握できるようになる。

2.3.3 アイデア分析図の作成

次に、性能評価データと意味解釈データから、アイデアごとに参加者の評価の一致度を数値的に求め、アイデア分析図を作成する.



(a) Analytical results of all ideas



(b) Analytical results of the specified idea Fig.4 Overview of the analytical results in *Step3*

(1)性能評価一致度の算出

Step1:1つのアイデアに注目し、設計目標ごとに全て の参加者の評価値の分散を算出した後、その 分散を合計する.

Step2: Step1を繰り返して分散合計値を全てのアイデアについて求めた後、その最大値を求める.

Step3:分散合計値の最大値から各アイデアの分散合計値を差し引いた値を,各アイデアの補正前性能評価一致度とする.

Step4: 補正前性能評価一致度の偏差値を算出し、その値をアイデアの性能評価一致度とする.

性能評価一致度は値が大きいほど、そのアイデアの性 能評価が参加者間で一致していることを意味する.

(2) 意味解釈一致度の算出

Step1:参加者ごとに得られる意味解釈データを参加者対で比較した場合、(i) 目的語と動詞が共に一致、(ii) 目的語のみ一致、(ii) 動詞のみ一致、(iv) 目的語と動詞が共に不一致の4パターンに分類できる。そこで、上記の4パターンについて、それぞれ1点、0.8点、0.4点、0点の点数を与える。提案手法では、rイデアを "原理"と "効果"の二つの視点から意味解釈を行うため、この作業は両方の意味解釈結果に対して行われる。また、この点数は参加者対ごとに得られるため、参加者がn人の場合、rイデアごとに。 $C_0 \times 2$ 個だけ得られる。

 $Step2: {}_{n}C_{2} \times 2$ 個得られた点数を合計し、そのアイデアの補正前意味解釈一致度とする.

Step3:補正前意味解釈一致度の偏差値を算出し、この値をアイデアの意味解釈一致度とする.

意味解釈一致度も同様に値が大きいほど、そのアイデアの意味解釈が参加者内で一致していることを意味する.

(3) アイデア分析図の作成

算出された性能評価一致度をY軸に、意味解釈一致度をX軸に取って、全てのアイデアを平面上にプロットしたものがアイデア分析図である。図4(a)の左側に表示されている散布図はその一例である。図中にプロットされている番号は、各アイデアのIDに対応している。

2.3.4 分析優先度の算出

最後に、性能評価一致度と意味解釈一致度を合計し、これを分析優先度とする。図4(a)の右側に表示されている表はその一例である。分析優先度が小さいとは、性能評価と意味解釈の一致度が共に低い、すなわち、参加者の評価がばらついており、そこに新たな発想のきっかけが多く含まれていることを意味する。

2-4 第4段階:評価の個人差に着目した議論

第4段階では、図4に示される分析結果を参加者全員 が閲覧しながら、新アイデアの獲得を目的とした、評価 の個人差に着目した議論を行う. 以下にその基本的な考え方を述べる.

(a)議論の流れ

分析優先度の小さいアイデアから順番に1つずつ注目し、下記の考え方に従って議論を行う。図4の例では、ID2、ID10、ID8 · · · · · の順番で1つずつアイデアに注目し、議論を行う。

(b) 議論の方法

性能評価の個人差については、図4(b)の右下部に表示された表を用いて議論を行う.具体的には、表の上三角(評価観点の違い)もしくは下三角(総合性能の違い)の値が大きい参加者対に注目し、なぜそのような評価を行ったのか当事者に説明を求め、参加者全員で議論する.必要に応じて、図4(b)の上側に表示されている加工前の性能評価データを参照する.

意味解釈の個人差については、提案手法では"原理"と"効果"の二つの視点からアイデアの意味解釈を行っているため、参加者の意味解釈の結果は参加者間で、(i)"原理"と"効果"の両方とも一致している、(ii)"原理"のみが一致している、(iii) "効果"のみが一致している、(iv) "原理"も "効果"も異なっている、の4パターンに分類される、参加者は図4(b)の左下部に表示された有向グラフを用いて、なぜこのような差異が生じたのかを議論により明らかにする。

3. まとめと今後の展望

本研究では、設計者の個人差、特にアイデアの解釈・評価における個人差を集団創造活動の支援に利用するために、従来研究に引き続いて、各設計者が個別に行ったアイデア解釈・評価を分析し、その分析結果に基づいて設計者らが議論を行うという新しいコラボレーション支援手法の構築を行った。現在は、コンピュータ支援システムの構築とアイデア発想実験の準備を行っている所である。これらの準備が完了次第、実験を行い、手法の有効性を検証する。

参考文献

- 1) 奥山哲哉, 青木弘一, 田中 信: コラボレーション入門, (1995), pp.8, 日本能率協会マネジメントセンター.
- 2) 吉村允孝,吉川啓介:知識共有による製品設計のコラボレーションにおけるシナジー効果,日本機械学会論文集(C編),64巻628号,(1998),pp.4893-4900.
- Osborn, A.F., Applied Imagination: Principles and Procedures of Creative Problem Solving, (1953), Charles Scribner's Sons.
- 4) 川喜田二郎: 発想法 創造性開発のために, (1967), 中央公論社.
- 5) 吉村允孝, 小林正和, 泉井一浩: デザイナー間のインタラクションに基づいた創造的コラボレーション, 日本機械学会論文集(C編), 70巻690号, (2004), pp.523-530.
- 6) 小林正和, 吉村允孝, 泉井一浩: コミュニケーションプロセスの可視化に基づいたコラボレーション支援システムの構築, 日本機械学会論文集(C編), 71巻707号, (2005), pp.268-275.
- 7) 小林正和,宮下朋之,山川 宏,吉村允孝:包絡分析法に基づくコラボレーション設計支援,日本機械学会論文集 (C編),74巻738号,(2008),pp.459-466.
- 8) 小林正和, 川上拓也, 東 正毅:評価の個人差に着目した アイデア分析に基づく創造的コラボレーション支援, 日本 機械学会論文集 (C編), 76巻764号, (2010), pp.216-224.
- Okada, T. and Simon, H.A., Collaborative Discovery in a Scientific Domain, Cognitive Science, Vol.21, No.2, (1997), pp.109-146.
- 10) 植田一博, 岡田 猛:協同の知を探る—— 創造的コラボレーションの認知科学, (2000), 共立出版.
- 11) Paulus, P.B. and Nijstad, B.A, Group Creativity: Innovation through Collaboration, (2003), pp.32-62, Oxford University Press.
- 12) Miura, A. and Hida, M., Synergy between diversity and similarity in group-idea generation, Small Group Research, Vol.35, No.5, (2004), pp.540-564.

抵抗変化スイッチング材料におけるスイッチング機構の解明

弓 野 健太郎*

Switching mechanism in resistive switching materials

Kentaro KYUNO*

Details of the forming process of planar-type Cu₂O resistive switching device has been clarified. The area between electrodes melts during the forming process, in which thermal dissociation of Cu₂O into Cu is likely to play an important role. The reduced area is identified by Electron Beam Induced Current (EBIC) and the existence of a Cu filament is directly confirmed by Transmission Electron Microscopy (TEM). The time evolution of the position of the heated area of the filament, which corresponds to a high resistance area, is also observed during the forming process, which shows that the anodic side of the filament has the highest resistance.

1. は じ め に

ReRAM (Resistive Random Access Memory) 素子はフラッシュメモリが有する不揮発性と DRAM の高速性を有しており、次世代の不揮発性メモリとして期待されている $^{1)}$ 。ReRAM においては NiO $^{2),3)}$ 、TiO $_2^{4),5)}$ 、CuO $^{60,7)}$ などの二元系酸化物の抵抗変化スイッチング現象が利用されている。

高抵抗状態から低抵抗状態への遷移(セット)、低抵 抗状態から高抵抗状態への遷移(リセット)が同じ極性 で起こるものをユニポーラ型の素子と呼び、抵抗変化現 象を起こすためにはデバイス作製直後にフォーミングと いう処理を施す必要がある。このプロセスにより導電性 の細線 (フィラメント) が生成し、抵抗変化スイッチング を起こすようになると考えられている。スイッチングに 関する研究は盛んに行われているが、フォーミングに関 してはほとんど理解が進んでいないというのが現状であ る。フォーミングはスイッチングの舞台となる細線を形 成するプロセスであり、安定したスイッチングを実現す るためには、その機構の解明が必要である。通常の素子 は薄膜の表と裏に電極が付いているが、平面型の素子で は表面の二つの電極間でフォーミング、スイッチングを 起こすため、現象の観察が容易である⁶⁾。最近、Yasuhara らは、CuOを用いた平面型の素子に対してX-Ray Absorption Spectroscopyを用いた測定を行い、電極間が Cu,OあるいはCuに還元されていることを見出した"。 本研究では、Cu,Oを用いたReRAM素子のフォーミン

グ現象について調べ、実際にTEMを用いてCuの細線の形成を確認した。加えて、フォーミング中の表面の状態をリアルタイムで観察し、フォーミングの機構について考察を行った。

2. 実 験 方 法

鋼のプレート(厚さ $0.2 \mathrm{mm}$)を空気中で1000 Cに保持し、10 時間加熱した後、表面の研磨を行った。X 線回折法により、作製された試料は $\mathrm{Cu_2O}$ に酸化されていることを確認した。この試料の表面にマスクを用いた真空蒸着により、直径 $200 \mu \mathrm{m}$ の金電極(距離 $300 \mu \mathrm{m}$)を形成した。スイッチング特性は、電流・電圧曲線の測定により確認し、フォーミング途中の表面の変化を光学顕微鏡によりリアルタイムで観察した。また、Scanning Electron Microscopy (SEM)、TEM により試料表面、内部の観察を行った。

3. 結果および考察

隣り合う電極に電圧を印加することにより、図1(a)に示すようなユニポーラ型のスイッチング挙動を確認した。フレッシュなサンプルにおいて、60V付近でフォーミングが確認され、電流が急激に増加した。同じ極性で再び電圧を印加すると約 $3V(V_{off})$ で電流が急激に減少して、オフ状態へ遷移するリセットが確認された。再び、電圧の印加を開始すると今度は17V付近で急激に電流が増加し、オン状態へ遷移するセットが確認された。このようなスイッチング現象は151回確認され、 V_{off} との抵抗値 (R_{off}) と高抵抗状態での抵抗値 (R_{off}) と

²⁰¹¹年2月18日 受理

^{*} 豊田理化学研究所研究嘱託

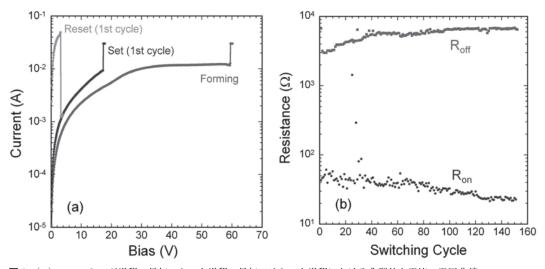


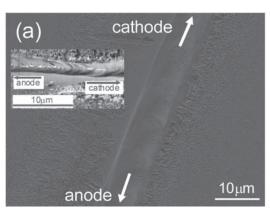
図1 (a) フォーミング過程、最初のセット過程、最初のリセット過程における典型的な電流・電圧曲線。 (b) スイッチングを連続して行ったときの低抵抗状態でのデバイスの抵抗値(\mathbf{R}_{on})と高抵抗状態でのデバイスの抵抗値(\mathbf{R}_{on})の変化。

ぞれ0.6V、1.4Vでの電流値から求め、図1(b)に示した。データに若干のばらつきが見られるものの、 \mathbf{R}_{off} は \mathbf{R}_{off} に比べて二桁ほど大きな値となっている。

図2(a)にはフォーミング完了後の表面のSEM像を示す。二つの電極を結ぶ領域には平坦で、窪んだように見える領域が認められる。このことは、フォーミング過程において表面が溶融し、凝固したことを示している。先行研究においても、フォーミング過程において Cu_2O 相が電流によるジュール熱のために溶融することが指摘されている。図2(a)中にはレーザー顕微鏡による像が挿入してあるが、陰極方向に向かう波模様が観察される。これは、凝固が陰極から陽極側へ進行したことを示唆している。図2(b)には同じ領域におけるEBIC像を示す。電流はSEM観察中に、図中の上部にある電極で測定した。中央の窪んだ領域に、先ほどのSEM像には見られなかった白い点がいくつか観察される。これは、この部分に何らかの新しい相、つまり異相界面が形成され、ポ

テンシャルの勾配により電流が生じたことを示唆している。

この白くなった部分の変化を詳しく見るために図2 (b)中の白い線の部分でTEM観察を行った。図3(a)にこの部分の断面のHigh Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy(HAADF-STEM)像を示す。SEMでも観察された窪んだ領域が見られ、この領域の下に白い点がたくさん存在することがわかる。Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDX)分析によりこの白い点は主としてCuからなることがわかり、回折像からfcc Cuであることが確認された(Fig. 3 (b))。図中の点1にある白い点がフィラメントの断面であるとし、電極間の断面積が一定で、純粋なCuであるとすると、フィラメントの抵抗は約13 Ω と見積もられる。図1(b)よりスイッチングを続けると R_{om} は20 Ω に近づいており、見積もりと近いため、この一番大きな白い点がフィラメントであると考えられる。



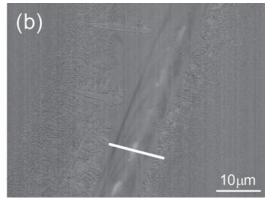


図2 (a) フォーミング後における試料表面のSEM像。挿入図はレーザー顕微鏡による像。明瞭な波模様が見られ、 凝固が陰極から陽極側に進んだことを示す。

(b) 同じ領域におけるEBIC像。

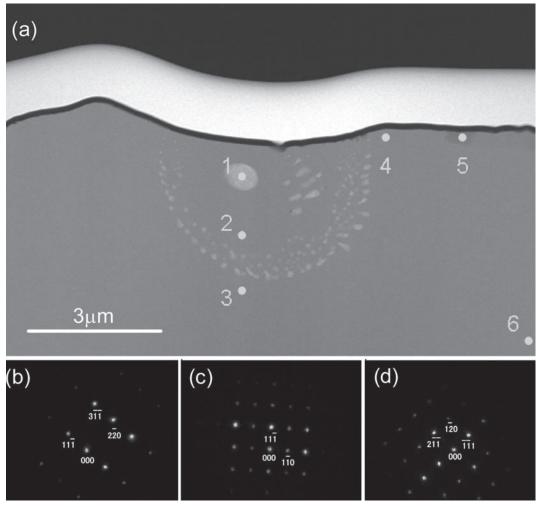


図3 (a) 図2(b)の白線におけるHAADF-STEM像。

- (b) (a)内の点1における電子線回折像。入射電子線はCuの[112]方向。
- (c) (a)内の点3における電子線回折像。入射電子線はCu₂Oの[112]方向。
- (d) (a)内の点5における電子線回折像。入射電子線はCuOの[213]方向。

点5の下には再結晶化した領域が認められ、回折像から CuO であることがわかった(図3(d))。温度の上昇により Cu $_2$ O 相が酸化したものと考えられる。残りの領域は、Cu $_2$ O であることが確認された(図3(c))。点2,3,4,6における回折像はすべて同じ方位を有していたことから、観察している領域は一つの結晶粒であると考えられる。

図4にはフォーミング中の表面の変化の様子を光学顕微鏡により観察した結果を示す。図4(b)に示す最初の段階においては、比較的幅の広い領域がジュール熱による加熱により赤くなっていることがわかる。この部分の幅は約 20μ mであり、図2(a)のSEM像における平坦な領域と同じ幅を有するため、溶融した Cu_2O 相である可能性が考えられる。材料の絶縁破壊を防ぐために電流値に上限を設定しているが、この時点ですでに上限である30mAに達している。次の段階でこの領域は急激に暗くなり、幅も約 10μ mと狭くなる(図4(c))。一つの可能性として、図4(b)において加熱された帯状の部分の中

央部分(最も温度が高いと思われる)の Cu_2O が熱的な解離によりCuに還元されたと考えられる。この場合には、熱力学的なデータによると、この部分の温度は2300から2400Kに達していたことになる $^{8)}$ 。これにより電流がこの低抵抗部分に集中し加熱領域の幅が狭まるとともに、温度が低下すると推測される。

この 10μ mの幅というのは図3(a)のTEM像における 窪んだ領域に対応する。窪んだのは、恐らく Cu_2O がCuに解離した際のOの脱離によるものであると考えられる。還元の直後においては、窪んだ部分すべてにわたってCuとなっていた可能性もある。

次の過程 $(図4(b) \sim (i))$ においては、溶融部分が左 (陽極) 側へ縮んでいき、最後には (図4(i)) 溶融部分が消失する。

凝固が左(陽極)方向へ進む理由は現時点では明らかではないが、一つの可能性は共晶反応による凝固である。図4(c)において、Cu,Oが解離しCuに還元された

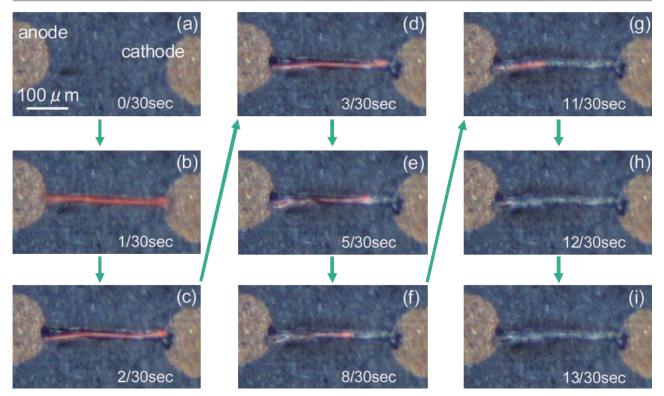


図4.フォーミング途中における試料表面の顕微鏡写真。 図中には像が撮影された時間が示してある。赤くなった部分は溶融領域であると考えられる。

時点では、先に述べたように最も温度の高い部分は 2300Kを超えているものと思われる。しかし、いったん溶融 Cuが生成すると抵抗値の減少による温度低下が起こるため、溶融 Cu はある程度の酸素を溶解する必要がある。Cu-O系の平衡状態図によると 1066° に Cu-Oの溶融物が固体のCu、Cu₂Oに相分離する共晶反応が存在する $^{\circ}$ 0。一方、Cu-Oの溶融物においては、Oイオンの拡散は比較的容易であると考えられるので $^{\circ}$ 0、Oイオンの濃度は陰極に近いほど低く、結果として陰極に近いほどジュール熱による加熱も小さいものと推測される。従って、凝固(共晶反応)は陰極側で始まり、陽極側へ進むと解釈できる。図2(a)に示した挿入図内の波模様は凝固が陽極方向へ進むことによる。

4. ま と め

 Cu_2O を用いた平面型の抵抗変化型素子を作製し、フィラメントの形成過程について調べた。TEMを用いた観察により、還元されたfcc構造のCuの存在が確認された。また、フィラメント形成途中の表面観察の結果から、このCu細線は Cu_2O がジュール熱により熱的に解離したことにより生成したものであると考えられる。

謝辞 本研究は、芝浦工業大学工学部材料工学科の鈴木和典氏、五十嵐勲英氏との共同研究の成果であり、各位に対して心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) R. Waser and M. Aono: Nat. Mater. 6 (2007) 833
- 2) K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 103509
- D.C. Kim, S. Seo, S.E. Ahn, D.-S. Suh, M.J. Lee, B.-H. Park, I.K. Yoo, I.G. Baek, H.-J. Kim, E.K. Yim, J.E. Lee, S.O. Park, H.S. Kim, U-ln Chung, J.T. Moon, and B.I. Ryu: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 202102
- K.M. Kim, B.J. Choi, Y.C. Shin, S. Choi, and C.S. Hwang: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 012907
- B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke: *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 033715
- K. Fujiwara, T. Nemoto, M.J. Rozenberg, Y. Nakamura, and H. Takagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 6626
- R. Yasuhara, K. Fujiwara, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Kotsugi, M. Oshima, and H. Takagi: *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 012110
- 8) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances* (VCH, Weinheim, 1995) 3rd ed.
- 9) H. Baker: ASM Handbook, Vol.3 Alloy Phase Diagrams (ASM International, Ohio, 1992)
- N. Sasaki, K. Kita, A. Toriumi, and K. Kyuno: *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 060202

血管拡張ステントの加速耐久試験に関する研究

岩 﨑 清 隆^{1,2} 野 口 裕 $\hat{\Omega}^2$ 岸 上 翔² 八木下 雄 $\hat{\Omega}^2$ 梅 津 光 生²

Experimental investigation of durability of coronary stent using an accelerated durability test system

Kiyotaka IWASAKI^{1,2}, Yusuke NOGUCHI², Sho KISHIGAMI², Yuichi YAGISHITA², Mitsuo UMEZU²

Coronary stent is one of the medical devices to re-canalize stenotic coronary artery, and its effectiveness has been clinically confirmed. However, recent clinical data shows that stent fracture occurs approximately 7% in patients. We have developed an accelerated durability test system which can simulate cyclically-bended behavior of proximal right coronary artery during heart beat. In this study, an ultra-high-frequency-drive accelerated durability tester operating at 50Hz was developed. Bending behavior and inner pressure of the coronary artery model were investigated at 1Hz, 10Hz, 20Hz, 30Hz, 40Hz, and 50Hz, respectively. Throughout the durability tests of coronary stents at 50Hz, effectiveness and limitation of the accelerated durability tests were elucidated.

1. はじめに

心臓の回りを走行している内径3mm程度の冠動脈という血管が動脈硬化等で狭窄すると、心筋全体に十分な血液が送れなくなり心機能が低下する虚血性心疾患に陥る。この狭窄血管病変に対して、ステンレスやコバルト・クロム合金からなる網目状の金属を標的血管内で拡張・留置して血流を確保するステントという治療機器がある。

ステントはバルーンという風船状に広がる高分子表面に予めかしめてあり、足や腕の血管からカテーテルで標的狭窄血管に運ばれて拡張されるものであり、開胸して行う外科手術と比較して低侵襲で、その有効性は臨床実績で広く認知されている。バルーンのみでの治療で30~50%あった再狭窄率は、金属性ステントの登場により20~30%に低減するとの報告がされ^{1),2)}、さらに、金属表面に薬剤をポリマーコーティングを介して塗布した薬剤溶出型ステントの登場により、現在では再狭窄率は数%までに抑えられることがわかってきている³⁾⁻⁵⁾、我が国では2008年には年間32万本程度の冠動脈ステントが治療に使われており、より複雑な病変の治療にも使用されてきている。一方、2002年に初めて冠動脈ステ

ントの生体内での断裂報告がなされて以来⁶, ここ数年 ステントの断裂報告が相次ぎ、7%程度ステント断裂が 起こるという報告がある7).8). ステント断裂は、断端部 が血管を損傷して再び血管を詰まらせる再狭窄の原因 や、表面の粗い断端面で血が固まる血栓症を引き起こす 原因となりうるため、ステント破損を予測する試験方法 の確立が急務である。現状では、動脈血管内の血圧変動 負荷を作用させて10年間相当の耐久試験を行うことが 義務付けられており、各ステントメーカは耐久試験で問 題がないことを確認して製品化している. したがって, 実際の臨床と血圧変動を模擬した耐久試験の間には大き な乖離があると考えられる. 我々は、心臓の収縮・拡張 にともない心臓表面を走行する冠動脈血管が繰り返し屈 曲変形することに注目し、札幌整形循環器病院の山本匡 医師、中下健医師の協力のもと、57人の患者の血管造 影像を解析して屈曲角度を定量化している^{9),10)}. さら に、生体内での耐久性をその約1/20の短期間で検証する 屈曲負荷を作用させる加速耐久試験装置を開発し、臨床 で破損報告の多いステントAが他のステントと比較して 早期に断裂することを明らかにしてきている.また,ス テントAについて1.2Hz(毎分72回)という正常ヒト心 拍数で耐久試験を行ったところ, 20Hzの加速耐久試験 結果と破断部位は一致し, さらに破損に至るまでの日数 もほぼ一致する結果を得ている110.新規開発のステント を臨床応用する前に求められる体外での耐久試験の期間

²⁰¹¹年3月9日 受理

¹早稲田大学高等研究所

Waseda Institute for Advanced Study, Waseda University

²早稲田大学先端生命医科学センター

Center for Advanced Biomedical Sciences, Waseda University

は10年と定められており、20Hzの加速耐久試験でも約7ヶ月の実験が必要となる。本研究では、高周波駆動耐久試験の有効範囲及び限界を探索することを目的とし、下記の3項目を行った。

- (1) 50Hzという超高周波数で駆動可能な屈曲負荷型 加速耐久試験装置を開発
- (2) 試験装置の駆動周波数特性を実験的に取得
- (3) 超高周波数 (50Hz) でのステントAの加速耐久 試験評価

2. 方 法

2.1 超高周波駆動屈曲負荷型加速耐久試験装置の開 発

高周波駆動での耐久試験の有効範囲と限界を探索するため、Fig.1 に示す50Hzまで駆動可能な屈曲負荷型加速耐久試験装置を開発した.

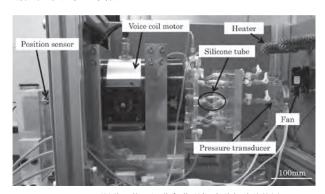


Fig. 1 50Hz で駆動可能な屈曲負荷型加速耐久試験装置: 1つのシステムで同時に8本のステントを試験可能

駆動源には特注の定格推力250Nのボイスコイルモータを使用した。モータの直線往復運動によって、接続された屈曲弾性血管模擬チューブを繰り返し屈曲変形させる仕組みにしている。屈曲変形角度はモータのストロークとチューブの剛性によって決まる。ボイスコイルモータのストロークは正弦波で駆動し、ポジションセンサーで変位を計測する。血管模擬チューブ内はリン酸緩衝生理食塩水で満たし、チューブ内平均圧力をヒト動脈平均圧力と同程度の100mmHgに調節した。装置全体を鋼板で箱状に囲い、箱状装置内の温度が37℃となるようにヒータで制御した。

2.2 ヒト冠動脈代替弾性屈曲血管モデルの製作

57人を対象とした心臓の収縮・拡張に伴う右冠動脈の収縮期末角度および拡張期末角度を計測し、米国心臓学会/米国心臓病協会分類のType Bに該当する屈曲変形を模擬する血管モデルを製作した。具体的には、計測したヒトデータの収縮期末屈曲角度平均值105°と拡張期末屈曲角度平均值125°の屈曲変形を作り出すシステムを構築するため、Fig.2に示すように拡張期末屈曲角度125°の内径3mmの屈曲血管モデルを製作した。この

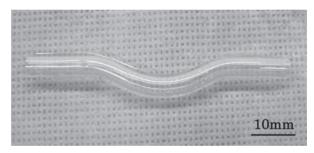


Fig.2 弾性屈曲冠動脈モデル:内径3mm

モデルの片端をモータに接続して直線往復運動を作用させ、最大屈曲時の角度が 105° となるようにした。血管の力学的特性を表すStiffness parameterがヒトの冠動脈の値である 29.8^{12} になるように製作した $^{9.10}$. なおStiffness parameter β は式(1)で表される.

$$\ln (P/P_S) = \beta (D_0/D_S - 1)$$
 (1)

D₀:外 径

D_s: P=P_sの時の外径

Stiffness parameter が29.8 に合致するように製作した屈曲チューブのデータをFig. 3 に示す.

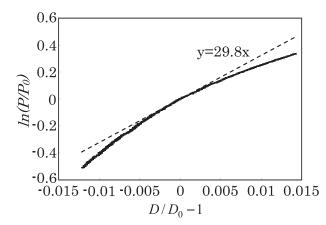


Fig. 3 製作した弾性屈曲冠動脈モデルのStiffness parameter

2.3 駆動周波数特性

製作した加速屈曲負荷耐久試験装置の周波数特性を把握するため、1Hz、10Hz、20Hz、30Hz、40Hz、50Hzの計6条件で基礎試験を行った。各駆動周波数において、デジタルマイクロスコープでチューブの屈曲角度が105°~125°となるようにモータのストロークを制御し、それぞれの条件でのストロークとチューブ内圧力を計測した。

2.4 加速屈曲負荷耐久試験

製作した加速屈曲負荷型耐久試験装置を用い、ステントAについて50Hzという超高周波数で耐久試験を行っ

た. ヒト心拍数を代表値として毎分72回とし, 50Hzで駆動時のステント破損までの時間 $t_{50\text{Hz}}$ は, 実時間 $t_{1.2\text{Hz}}$ に換算し, $t_{1.2\text{Hz}}$ =(50/1.2) $t_{50\text{Hz}}$ 相当で破損とした.

3. 実験結果及び考察

3.1 加速耐久試験装置の駆動周波数特性

駆動周波数1Hz, 10Hz, 20Hz, 30Hz, 40Hz, 50Hzに おける屈曲血管模擬チューブ内圧とストローク波形を Fig.4, また, 各駆動周波数での駆動ストローク, 圧力 幅、駆動ストローク波形と圧力波形の位相差をまとめた ものをTable 1に示す、全ての駆動周波数で、ストロー クは正弦波になっており、50Hzという超高周波数まで 本加速耐久試験装置は駆動可能であることがわかる. 圧 力波形はストローク波形に応じて正弦波様の波形に全て の周波数でなるが、40Hz近傍で圧力振幅が顕著に小さ くなり、またストローク波形と圧力波形の位相差も顕著 に大きくなる現象が観察された. したがって, 血管模擬 チューブ等の耐久試験システムの共振周波数が40Hz近 傍にあると考えられ、本加速耐久試験装置では40Hz近 傍を避けて駆動する必要があることが判明した. 50Hz の駆動ではチューブ自体の周波数依存粘弾性はもちろん 効いているが、耐久試験は実施可能であることがわかっ た.

3.2 加速屈曲負荷耐久試験

ステントAについて3本実験を行った。ステントAの破損プロセスをFig.5に示す。全て中央部でステント断裂に至り、臨床での破損断裂形態と合致していた。50Hzの駆動周波数での耐久試験では、 2 ± 2 日相当 (n=3) で

Table 1 加速耐久試験装置の駆動周波数特性

駆動周波数	屈曲角度	ストローク	圧力幅	位相差
Hz	deg	mm	mmHg	deg
1	105~125	05~125 2.0	5.2	4.2
10			6.0	26.4
20			5.2	32.4
30			4.0	40.2
40			2.5	75.0
50			5.6	45.0

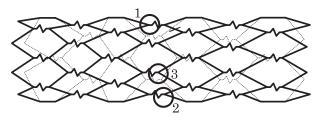


Fig. 5 50Hz加速耐久試験でのステント破損プロセス: 屈曲中央部の内側,外側,中央部と破損が進行し最終的に断

最初のステント破損が起こり、 3 ± 3 日相当 (n=3) で断裂した。20Hzの駆動周波数での耐久試験では 8 ± 7 日相当 (n=6) で最初のステント破損が起こっており、50Hzの耐久試験では破損に至るまでの期間は短くなった。したがって寿命期間を予測するためには、各駆動周波数で実験を行い、それらのデータをもとに寿命予測関数式を作るなどのアプローチが今後重要であると考えられた。しかし、50Hzの加速耐久試験でも、Fig.5に示すように屈曲血管模擬チューブに入れられたステントAの屈曲中央部の屈曲内側で始めのステント破損が起き、続

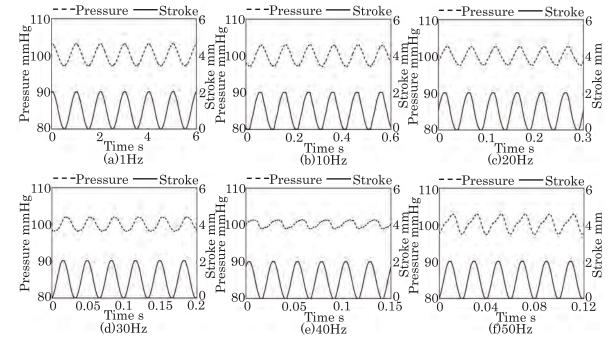


Fig. 4 開発した加速耐久試験装置での駆動ストロークと屈曲血管模擬チューブ内圧波形

いて屈曲外側,そして最後に中央部で破損して断裂に至るというステントの破損プロセスと形態は、1.2Hzつまり正常ヒトの心拍数で行った耐久試験結果と一致することが明らかとなった。したがって、破損する可能性のある部位を早期に実験的に検証して明らかにし、設計の改良に生かしていくためのデータ取得には、50Hzの加速耐久試験は十分利用可能であると考えられた。50Hzの駆動で顕著にステント破損に至るまでの期間が短くなった理由の1つとしては、屈曲血管模擬チューブの貯蔵弾性率が周波数が高くなるにしたがって大きくなり、チューブ自体の曲げ剛性が貯蔵弾性率に比例して大きくなり、結果としてステントに作用する負荷が大きくなるためであると考えられた。

4. ま と め

冠動脈ステントの生体内での耐久性を予測する超高周波数駆動耐久試験装置を開発し、駆動周波数に関する装置の基礎特性を取得した。さらに、50Hzの駆動条件でステントの耐久試験を行い、有効範囲と限界を探索した。その結果、ステントの破損部位と破損プロセスは50Hzと1.2Hz(一般的ヒト心拍数)で一致することが判明し、破損の危険性のある部位を短期間で解明するには有効であると考えられた。破損に至るまでの期間に関しては、50Hzという超高周波駆動では顕著に短くなることが分かり、今後、寿命予測関数式を実験的に導出していく等のアプローチを行っていく。

参考文献

 Fischman DL, Leon MB, Baim DS, et al: A randomized comparison of coronary-stent placement and balloon angioplasty in the treatment of coronary artery disease, Stent Restenosis Study Investigators, N Engl J Med, 331, 496-501, 1994.

- Serruys PW, de Jaegere P, Kiemeneji F, et al: A comparison of balloon-expandable-stent implantation with balloon angioplasty in patients with coronary artery disease, Benestent Study Group, N Engl J Med, 331, 489-95, 1994.
- Morice MC, Serruys PW, Sousa JE, et al: A randomized comparison of a sirolimus-eluting stent with a standard stent for coronary revascularization, N Engl J Med, 346, 1773-80, 2002.
- Moses JW, Leon MB, Popma JJ, et al: Sirolimus-eluting stents versus standard stents in patients with stenosis in a native coronary artery, N Engl J Med, 349, 1315-23, 2003.
- Stone GW, Ellis SG, Cox DA, et al: A polymer-based, paclitaxel-eluting stent in patients with coronary artery disease, N Engl J Med, 350, 221-31, 2004.
- 6) Chowdhury PS, Ramos RG: Images in clinical medicine. Coronary-stent fracture, *N Engl J Med*, **347**, 581, 2002.
- 7) Doi H, Maehara A, Mintz GS, *et al*: Classification and potential mechanisms of intravascular ultrasound patterns of stent fracture, *Am J Cardiol*, **103**, 818-23, 2009.
- 8) Umeda H, Gochi T, Iwase M, *et al*: Frequency, predictors and outcome of stent fracture after sirolimus-eluting stent implantation, *Int J Cardiol*, **133**(3), 321-26, 2009.
- 9) 岩﨑清隆, 濱悠太朗, 山本匡等: 心臓の収縮・拡張に伴う ヒト右冠動脈基部の屈曲変形環境下での5種類のステント の破損に関する加速耐久試験, 第22回バイオエンジニア リング講演会講演論文集, p.133, 2010年1月.
- 10) Iwasaki K, Hama Y, Yamamoto T, et al: Fracture potentials of five drug-eluting-stent platforms in proximal right coronary artery replica under in-vivo simulated cyclically-bended environment, ACC. 10, J Am Coll Cardiol, 55(10), A135, Georgia, 9 March 2010.
- 11) 岩﨑清隆: ステント耐久性, 第27回小倉ライブ, 小倉, 2010年5月16日.
- 12) 日本機械学会:生体機械工学, 87, 1997, 丸善.

大気圧プラズマ流と液体の干渉機構

佐藤岳彦*

Interference Mechanism between an Atmospheric Plasma Flow and Liquid

Takehiko SATO*

Recently plasma at an air-water interface receives great attention because its biological interference in a plasma medicine field is very important. Around a contact point of discharge on the water surface, chemically active species like radicals such as O, OH and oxidizing agents like O₃, H₂O₂ are produced. Although it is well known that these reactive species plays dominant role in the biological interference, their transport mechanism has not been clarified enough yet. The aim of this study is to clarify the mechanism of chemical species transport in regard to a metal pin-to-water discharge system at atmospheric pressure air by a computational method. We analyzed the thermal flow field by a commercial software, CFD-ACE+ (ESI Group). The results obtained in this study are that (1) the circular flow in the water is induced by the gas flow which is given below the electrode, and, (2) the chemical species transport in the water is strongly influenced by the induced flow.

1. はじめに

大気圧プラズマは、溶接や機械加工、集塵装置、表面改質などの産業技術に用いられているとともに、次世代の滅菌技術などへの応用も進められており、更なる発展が期待されている¹)-³). 大気圧プラズマの生成法としては、電極間に電圧を印加し、放電によってプラズマを発生させる方法が広く用いられており、プラズマ生成に使用する電極は、目的に応じて多種多様なものが考えられている. 電極は金属をはじめとする固体材料で構成されることが多いが、近年では、電極に液体を用いる方法や、液中で直接放電させ、液体をプラズマの媒体とする方法についても研究が行われている⁴¹.5¹. これら液中あるいは気液界面における放電は、水質浄化や新たな材料プロセスの創成、医療分野への応用など様々な可能性を秘めており、急速な発展を見せている研究分野である⁶⁾⁻⁹⁾.

液中あるいは気液界面における放電の発生方法としては、液中で直接放電させる方法、液中に導入した気泡内で放電させる方法、液体電極と固体電極とのギャップ間の気体中で放電させる方法の三種類が代表的であるが¹⁰⁾⁻¹⁶⁾、なかでも固体-液体間の気相での放電を用いた方法は、装置が簡略化できること、電極形状に対する制限が小さいこと、気相中での化学反応と気液界面における化学反応との相乗効果により他の二者とは異なる優れ

た特性の発現が期待できることなどの理由により注目を 集めており、基礎および応用の両面から研究が進められ ている.

例えば針電極と水面との間に発生する放電について. Bruggemanら¹⁷⁾⁻²⁰⁾は、グロー放電からスパーク放電へ の遷移が液体の導電率に依存することや、OHおよびNっ の回転温度がそれぞれ3200-3750Kおよび2500-2750K であることを報告するとともに、これらからガス温度を 求める際には注意を要することを指摘している. 同時 に、水面近傍の電子密度が5.5×10¹⁴-8.0×10¹⁴cm⁻³程度 であることを報告している. さらに、印加電圧を変化さ せた場合の諸特性についても詳細な研究を行なってい る. Kawamotoら²¹⁾は、印加電圧がコロナ開始電圧以下 のときは、静電気的な力によって水面が数um程度もり 上がるのに対して、コロナ開始電圧以上ではイオン風に より水面が数百µm窪むことを見出した. またWilsonら ²²⁾やMiaoら²³⁾のグループは、電極間距離や印加電圧の 極性、放電電流の大小、電極の材料によって放電の形態 が変化することを報告している. 化学的な観点からも研 究が行われており、例えばThagardら²⁴⁾はH₂O₂を指標 として水のpHや導電率などが化学種の生成に与える影 響や, 反応経路についての検討を行っている. 気液界面 における放電は、液体、気体、プラズマの三種類の状態 が物理的・化学的に相互に深く関わる複雑な系である が、上記の例をはじめとする多くの研究によって、その 全貌解明にむけた着実な歩みをみせている.

²⁰¹¹年2月4日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託(東北大学流体科学研究所) Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan

基礎のみならず応用の面からも研究が進められてお り、例を挙げると、Hoebenら²⁵⁾やSatoら²⁶⁾は、水面の 上方で発生させた放電によって水中のフェノールが分解 されることを報告し、Magureanuら²⁷⁾はメチレンブルー 溶液を誘電体に用いて発生させた誘電体バリア放電によ り、水中のメチレンブルーが分解されることを報告して いる. これらの研究により、プラズマを用いることで水 中の有機化合物が効率的に分解できることが明らかにさ れている。またKooら²⁸⁾は、白金の化合物を含む溶液に プラズマを照射することで、直径2 nm程度の白金微粒 子を生成することに成功している. これは従来の方法に 比べて簡便かつ所要時間の短い、新たな微粒子生成法の 端緒を開くものである. Kadowakiら²⁹⁾は、気相中での 放電によって水中のBacillus subtilis が滅菌可能であるこ とを報告している。現在、プラズマ医療30)とよばれる研 究領域が立ち上がりつつあるが、検討されている装置の 多くは大気圧下での運用が想定されており、また治療対 象である人体には多量の液体が含まれることから、大気 圧プラズマと液体との相互作用について理解することは 重要な課題であると考えられる. このように. 気液界面 における放電は多岐に渡る応用が考えられ、その重要性 は今後ますます高まっていくと予想される.

さて、これら応用を目指した研究の多くにおいて、放電によって発生するOHやOなどの各種ラジカルや O_3 あるいは H_2O_2 、 NO_2 などといったなどの高い反応性を有する化学種が重要な役割を担うことが明らかにされているが、その輸送機構については充分には解明されていない。しかしながら化学種輸送機構に関する知見は、装置の設計や適切な処置方法の検討などに寄与するところが大きいと考えられる。

そこで本研究では、プラズマの生体への干渉機構を明らかにする上で重要な、大気中で形成したプラズマ流が 気液中に形成する熱流動場ならびに化学種の輸送に与える影響を数値解析により明らかにすることを目的とする.

2. 数值解析方法

2.1. 解析モデル

図1(a)に示すように、解析モデルは別途実験で用いた装置を基準に、2次元軸対称モデルを採用した。実験解析にて使用した系を直接モデル化し解析するのは困難であるため、本解析では(I)気流により誘起される気液流動と、(II)化学種の輸送機構解析の2つのモデルについて解析を行った。(I)では、放電により電極間に発生するプラズマ流を気流として入口条件に与えることで、気流によって気液中に形成される熱流動場について解析した。(II)では、流れが水中の化学種輸送に与える影響について解析するために、流動場を考慮しない場合と考慮した場合の化学種の濃度分布を解析し、流動の影響を定性的に評価した。

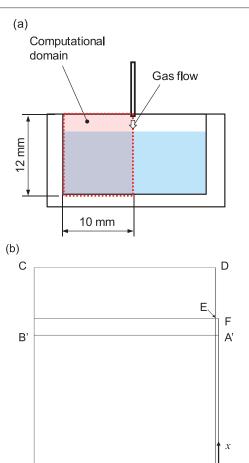


Fig. 1 (a) Computational model. (b) Computational domain.

2.2. 仮 定

本計算モデルでは、以下の仮定が導入されている.

- (1) 気体は理想気体とする.
- (2) 熱流動場は2次元軸対称とする.
- (3) 流れは非定常, 層流とする.
- (4) 電界の影響は考慮しない.
- (5) 水面における化学種濃度は一定とする.

2.3. 基礎方程式

本計算モデルでは、質量保存則、運動量保存則、エネルギー保存則、状態方程式、移流方程式および化学種保存則から成る³¹⁾.

2.4. 計算領域および境界条件

図1(b)に計算領域を示す. 計算領域は, 実験との比較のために実験解析で用いた装置と同じ寸法となるよう 12 mm×10 mmとした. また格子数は4535とした.

図2に示すように、放電により加熱された中性ガスの流れを模擬するために、およそ 100μ s毎に流速u、温度Tの流れが、端面EFから水面へと向かって発生するようガス流の入口条件を設定した。uおよびTの値について、流速uは実験の結果から $15\,m$ /s とした。温度TについてもN、2ndPSの回転温度の実験値からガス温度は最大で

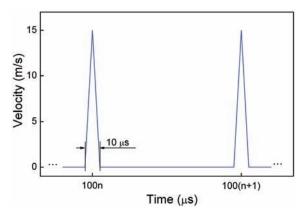


Fig. 2 Inlet condition of the gas flow at EF in Fig.1(b).

も 2000 K程度と考えられるため、本解析ではT=2000 Kとした。境界条件はソルバに読み込まれたのち、内部にて線形補間されて使用される。なお図2において、nは自然数である。

境界条件は以下の通りである.

AF:
$$\frac{\partial u}{\partial r} = v = 0$$
, $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$

AB, BC: u = v = 0, T = given

CD:
$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$
, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$

DE: u = v = 0, T = given

EF: u = given, T = given

2.5. 計算方法

本計算はESI-Groupの熱流体解析ソフトウェアCFD-ACE+を用いて行った³¹⁾. CFD-ACE+では、支配方程式の離散化については有限体積法で表し、対流項の離散化スキームとしては、1次精度風上差分を用いている。また、流速における圧力の解法にはSIMPLEC(Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Consistent)法を採用し、自由界面の運動を解くにあたってはVOF(Volume of Fluid)法³²⁾を採用している。界面形状の計算にはPLIC(Piecewise Linear Interface Construction)法を用いた³¹⁾.

3. 数値解析結果と考察

3.1. 気液熱流動場

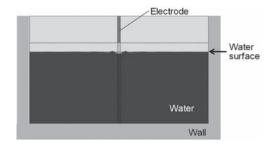


Fig. 3 Deformation of the water surface by the gas flow.

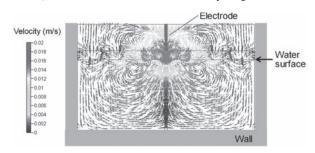


Fig. 4 Vector distribution of the induced flow by the gas flow.

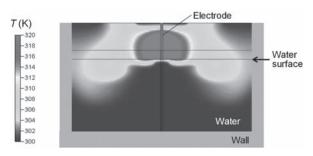


Fig. 5 Temperature distribution of the induced flow by the gas flow.

接触点近傍で最大となり約2 cm/sであったのに対し、それ以外の場所では数 mm/sとなった。これらは、実験解析により得られた速度ベクトルの分布と定性的に一致している^{33),34)}。また図5は温度場の計算結果である。時間が経過すると、温度の高い領域が壁面方向に水面を伝うように広がる。図4の速度分布と比較すると、気相の高温領域が水面に広く広がり、水面上からの熱伝達が水面近傍の温度を上昇させる要因になっている。また高温領域は流れに沿って広がっていることが分かり、温度場の形成に流動場が大きく影響していることが示された。

3.2. 化学種の輸送

図6に溶存 O_3 濃度についての計算結果を示す.水中の流れが化学種の輸送に与える影響について検討するために,拡散のみを考慮した際の O_3 濃度濃度分布 (a) と拡散と流れを考慮した O_3 濃度 (b) を示す. 図より, 界面近傍に初期条件として与えられた O_3 は,時間の経過とともに容器全体に広がっていくが,その広がりは半径方向に均一な分布を有しながら進む.一方,流動場を与えて O_3 の輸送を計算した場合,水中を誘起された流れにより,壁面近傍から下方向へ輸送されることが示されている.

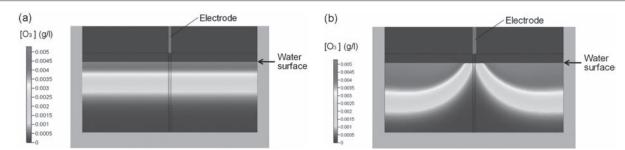


Fig. 6 Concentration distributions of the dissolved ozone without flow (a) and with flow (b). flow.

4. ま と め

本研究では、水面に吹き付けるプラズマ流による化学種の輸送機構解明を目指し、数値解析により気液中の熱流動場の解析ならびに化学種輸送機構の検討を行った.数値解析により、プラズマ流を模擬したガス流により水中の流れが誘起されることが明らかになった。また、水中の温度分布の形成に流動場が大きく関与していることが示された。化学種の輸送機構は、溶存 O_3 濃度分布の解析結果から、対流の影響が支配的であることが明らかになった。

謝辞 本研究の遂行において、東北大学大学院工学研究科岩渕豊君の協力を得た.

引用文献

- U. Kogelchatz, Plasma Phys. Control. Fusion, 46 (2004), B63-B75.
- C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison and P. Leprince, Spectrochimica Acta Part B, 61 (2006), 2-30.
- 3) L.F. Gaunt, C.B. Beggs and G.E. Georghiou, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **34** (2006), 1257-1269.
- B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.-S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 882-905.
- 5) P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009), 053001.
- 6) M.A. Malik, A. Ghaffar and S.A. Malik, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10** (2001), 82-91.
- K.R. Stalder and J. Woloszko, *Contrib. Plasma Phys.*, 47 (2007), 64-71.
- Y.C. Hong, H.J. Park, B.J. Lee, W.S. Kang and H.S. Uhm, *Phys. Plasma*, 17 (2010), 053502.
- 9) T. Kaneko, K. Baba and R. Hatakeyama, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **51** (2009), 124011.
- 10) M. Sato, T. Ohgiyama and J.S. Clements, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1996), 106-112.
- 11) P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt and M. Cernak, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8** (1999), 258-265.
- A. Yamatake, H. Katayama, K. Yasuoka and S. Ishii, Int. J. Plasma Environmental Science & Technology, 1 (2007), 91-95
- 13) K.Y. Shin and B.R. Locke, *Plasma Chem. Plasma Process*, **30** (2010), 1-20.

- 14) T. Cserfalvi and P. Mezei, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355** (1996), 813-819.
- M. Laroussi, X. Lu and C.M. Malott, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 12 (2003), 53-56.
- T. Verreycken, P. Bruggeman and C. leys, J. Appl. Phys., 105 (2009), 083312.
- 17) P. Bruggeman, E. Ribezl, A. Maslani, J. Degroote, A. Malesevic, R. Rego, J. Vierendeels and C. Leys, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **17** (2008), 025012.
- P. Bruggeman, J.L. Walsh, D.C. Schram, C. Leys and M.G. Kong, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 18 (2009), 045023.
- P. Bruggeman, L. Graham, J. Degroote, J. Vierendeels and C. Leys, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007), 4779-4786.
- P. Bruggeman, J. Liu, J. Degroote, M.G. Kong, J. Vierendeels and C. Leys, J. Phys. D: Appl. Phys., 41 (2008), 215201.
- H. Kawamoto and S. Umezu, J. Phys. D: Appl. Phys., 38 (2005), 887-894.
- A. Wilsonm, D Staack, T. Farouk, A. Gutsol, A. Fridman and B. Farouk, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17 (2008), 045001.
- S.Y. Miao, C.S. Ren, D.Z. Wang, Y.T. Zhang, B. Qi and Y.N. Wang, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 36 (2008), 126-129.
- 24) S.M. Thagard, K. Takashima and A. Mizuno, *Plasma Chem. Plasma Process*, **29** (2009), 455-473.
- 25) W.F.L.M Hoeben, E.M. van Veldhuizen, W.R. Rutgers, C.A.M.G. Cramers and G.M.W. Kroesen, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9** (2000), 361-369.
- M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima and A. Sugiarto, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 44 (2008), 1397-1402.
- M. Magureanu, D. Piroi, N.B. Mandache and V. Parvulescu, J. Appl. Phys., 104 (2008), 103306.
- I.G. Koo, M.S. Lee, J.H. Shim, J.H. Ahn and W.M. Lee, J. Mater. Chem., 15 (2005), 4125-4128.
- 29) K. Kadowaki, T. Sone, T. Kamikozawa, H. Takasu and S. Suzuki, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **73** (2009), 1978-1983.
- M.G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk and J.L. Zimmermann, New J. Phys., 11 (2009), 115012.
- 31) ESI GROUP, CFD-ACE+ V2009.4 Modules Manual Part 2, (2009).
- C.W. Hirt and B.D. Nichols, J. Comput. Phys., 39 (1981), 201-225.
- Y. Iwafuchi, T. Shimizu, G.E. Morfill and T. Sato, Proc. 7th Int. Conf. on Flow Dynamics, (2010), 554-555.
- 34) T. Shimizu, Y. Iwafuchi, G.E. Morfill and T. Sato, Proc. 10th Int. Symp. on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI 2010), (2010), 92-93.

中枢性運動麻痺者の運動再学習のための FESリハビリシステムの開発

渡邉高志*, 三浦尚人**, 齋藤広樹*

Development of FES Rehabilitation System for Motor Relearning of Paralyzed Patients

Takashi WATANABE*, Naoto MIURA**, Hiroki SAITO*

In this study, basic technologies for measurement and evaluation of movements, and for Functional Electrical Stimulation (FES) control of the paralyzed limb were developed to apply them to FES rehabilitation. First, wearable movement measurement and evaluation system was developed using wireless type inertial sensors. The developed system was found to measure stably lower limb joint angles during walking with able-bodied subjects. Then, wireless type surface FES control system was developed. The FES system was shown to work appropriately in feedback control of maximum joint angle in repeated movement. Furthermore, ankle joint control system was developed with the wireless type inertial sensor and the wireless type surface FES system. Electrical stimulation for the ankle dorsiflexion was generated appropriately with the developed system in the case of normal walking.

1. はじめに

運動機能の回復を図るリハビリテーションでは、一般に理学療法士が視覚情報などから運動レベルの評価を行い、運動機能改善や運動学習の指示を行っている。しかし、運動再学習においては、定量的な計測データに基づく指示とフィードバックによる練習が効果的であると考えられる。一方、脊髄損傷や脳血管障害等により生じた中枢性の運動機能麻痺に対して、外部から適切な電気刺激を与えて動作を再建する方法として機能的電気刺激(FES)があり、FESを併用することでリハビリ効果が向上し、さらには、随意運動能力が改善することが報告されている¹⁾、そこで本研究では、FESを応用した新しい運動リハビリテーション手法の確立を推進するために、運動状態の計測・評価と麻痺肢のFES制御の観点から基盤技術を構築し、それらを統合したシステムを開発することを目的とした。

まず、実験室内条件だけでなく、様々な環境でのリハビリを考慮し、無線型慣性センサを用いた簡便に使用できるウェアラブルセンサシステムの開発を行った. 運動機能麻痺者の自立に重要な下肢の機能に着目し、下肢の各関節角度の計測法を確立し、開発したウェアラブル運動計測システムで実験的検証を行った. また、運動のリ

ハビリに使用する小型表面FESシステムを製作し、これに、リハビリを想定して繰り返し運動のFES制御器²⁾を実装して、被験者での制御により検証した。さらに、片麻痺者の足関節制御を対象に、無線型慣性センサと小型表面電気刺激装置を用いて、歩行時の遊脚期の背屈動作を制御するFESシステムの構築を行った。

2. 運動計測・評価システムの開発

2.1. システム構築

7個の無線型慣性センサ (WAA-006, ワイヤレステクノロジー) とノートパソコンでシステムを構成した (図1). 各無線センサは, 3軸方向の加速度と角速度が計測可能であり,両下肢の大腿部,下腿部,足部,及び,腰

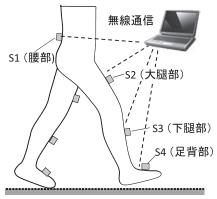


図1 ウェアラブルセンサシステムの構成

²⁰¹¹年1月27日 受理

^{*}東北大学大学院医工学研究科

^{***} 東北大学大学院工学研究科

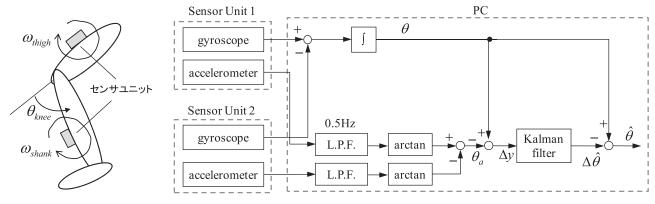


図2 関節角度算出法の概略 (膝関節角度計測での例)

部に装着する。各センサの加速度と角速度データは 100Hzでサンプリングし、Bluetoothを介してPCに送られる。PCでは、それらのデータから両下肢の足関節、 膝関節、股関節角度を算出し、表示・記録する。PC側 でのこれらの処理を行うプログラムをLabVIEW (National Instruments) 環境で作成した。

関節角度の算出について、膝関節角度を例に図2に示す。まず、大腿部と下腿部のセンサの角速度信号から (1) 式により関節角度を求める。このとき、初期値 θ_0 は、加速度センサの出力から決定する。

$$\theta_{knee} = \int (\omega_{thish} - \omega_{shank}) dt + \theta_0 \tag{1}$$

この計算では、ジャイロセンサのオフセットドリフトにより、積分誤差の蓄積が生じる。一方、重力加速度を利用して加速度信号から各部位の傾斜角を求めることができるが、この場合には運動加速度の影響を受ける。そこで本システムでは、加速度センサの出力をL.P.F.処理 $(f_c=0.5\text{Hz})$ した上で傾斜角を算出し、2つの加速度センサから関節角度 θ_a を求め、カルマンフィルタを適用した。カルマンフィルタは、ジャイロセンサと加速度センサから得られた関節角度の差 Δy を観測値とし、ジャイロセンサから得られた関節角度に含まれる誤差 $\Delta \hat{\theta}$ を推定する。そして、推定した誤差 $\Delta \hat{\theta}$ をジャイロセンサから得られた角度 θ_{knee} から引くことで推定関節角度 $\hat{\theta}_{knee}$ が得られる。

2.2. システム評価

2.2.1. 実験方法

健常男性3名(23歳)で、歩行中の足関節、膝関節、 股関節の角度を、本システムと3次元動作解析装置 (OPTOTRAK, Northern Digital Inc.) で同時計測し、構 築したシステムの評価を行った、センサの装着は、足部 については粘着テープを用いて靴上に固定し、下腿部、 大腿部、体幹部については、伸縮性バンドに付けたポケットに収納し、身体部位に巻きつけて固定した。 各被験者で、約3.5mの短距離歩行を3種類の歩行速度(遅い、普通、速い)で各5回計測した。このときの歩行速度は被験者の感じる速度とした。3次元動作解析装置の計測結果を参照信号として、RMSE(Root Mean Square Error)と相関係数pを求めて評価した。

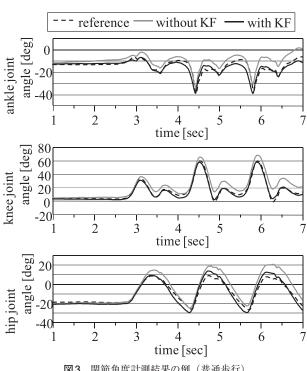


図3 関節角度計測結果の例(普通歩行) KFはカルマンフィルタを表す.

2.2.2. 結果及び考察

関節角度の計測結果の一例を図3に示す。(1) 式によりジャイロセンサのみで計算した関節角度は、オフセットドリフトの影響により時間と共に参照信号との差が増加してしまうが、カルマンフィルタを適用した本システムでは、オフセットドリフトの影響を除去して安定した計測ができていることがわかる。

図4に、求めたRMSEと相関係数ρをまとめた結果を示す。カルマンフィルタを適用することで、ほとんどの試行でRMSEと相関係数が改善し、精度が安定する結果が得られた。しかしながら、足関節の相関係数や膝関節のRMSEでは標準偏差が大きい場合があった。これは、カルマンフィルタを適用する前の結果で他に比べて悪い場合があったためであり、カルマンフィルタは有効に機能していたといえる。一方、センサの装着に関しては、実用性を考慮し、厳密な位置決めは行わない条件とした。さらに精度を安定化するためには、バンドでの装着方法や装着位置について、誤差との関係を検討する必要がある。

本研究で構築した無線型センサシステムは、衣服の上から簡単に装着できるようにした。また、極短時間の静止姿勢を計測することでキャリブレーションも大きく簡素化し、リハビリテーションへの応用性も高いといえる。今後、歩行事象やストライド長など、他の評価指標の算出法を確立し、運動評価システムの高機能化を進めることが望まれる。

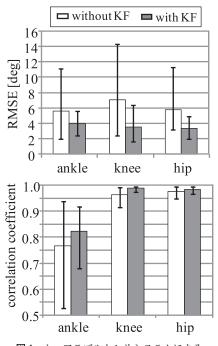


図4 ウェアラブルセンサシステムによる 下肢関節角度計測の評価結果

3. 麻痺肢のFES制御システムの構築

3.1. システム構築

マイコンチップを搭載した2.4GHz帯無線モジュール (WCU-241,ケイツー電子)を用いて、コントローラと 刺激回路やセンサ部との間の通信の無線化を行い、図5 に示すような無線型表面FES制御システムを構成した.ノートパソコン (PC) に実装したFES制御器から刺激 データ (パルス振幅、パルス幅、パルス極性)がシリアル通信で刺激信号送信ユニットに送られ、無線通信で刺激装置に送信される。刺激装置は信号受信ユニットを含んでおり、受け取った刺激データに基づいて刺激パルスを出力する。刺激印加時間および周期は、制御器の出力タイミングで調整される。

刺激装置は、電源に単4型電池2本を用いて、昇圧型DC-DCコンバータで駆動した。刺激パルスを生成する回路は、チョッパ方式の昇圧回路で構成され、FETスイッチでパルス幅と極性が調整される。刺激パルス生成回路、電源(単4型電池2本)、刺激データ無線受信ユニットを含めた装置は約100×60×18mmとなった。

フィードバック制御を行うためのセンサ部も製作した. センサ信号送信ユニット内部でセンサ信号のA/D変換(分解能10bit)を行い,無線通信でセンサ信号受信ユニットに送信する. センサデータは,センサ信号受信ユニットからシリアル通信によりPCに取り込まれる.

3.2. システム評価

3.2.1. 実験方法

無線型表面FES制御システムの動作試験として、ファジィFES制御器を用いたcycle-to-cycle制御²⁾ により、座位での膝関節の最大伸展角度の制御を行った。被験者は、健常男性3名である。足が地面に接しない状態で、脱力時(約75deg)を初期角度として、膝関節の伸展筋である広筋群を電気刺激した。制御の目標角度を30degとした。膝関節角度は、大腿部の延長線と下腿部のなす角度とし、最大伸展角度を0deg、屈曲方向を正と定義した。刺激パルス幅は0.3ms、周波数は20Hzで固定し、刺激振幅は被験者が痛みを感じない最大の電圧とした。刺激電極は表面電極(SRH5080、積水化成品工業)を用いた。膝関節角度は、ゴニオメータ(M180、Penny &

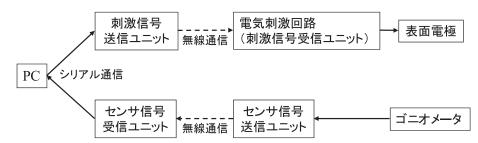


図5 開発した無線型表面電気刺激システムの構成. ゴニオメータによる計測部も示す.

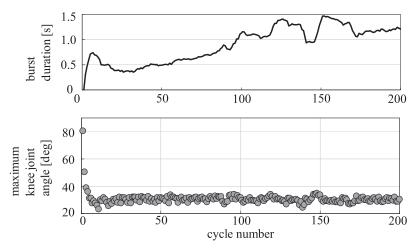


図6 無線型表面FESシステムによる膝最大伸展角度の制御結果の例(被験者A)

Giles) を用いて計測した (サンプリング周波数40Hz). 1試行の制御サイクル数は200制御サイクルとした.

3.2.2. 結果及び考察

製作した無線型刺激装置は、単4型電池2本で駆動しており、一定刺激出力時に8時間程度の連続刺激が可能であった。また、最大刺激振幅は約100V、最大刺激パルス幅は990ms、最大刺激周波数は約500Hzであった。

膝関節の最大伸展角度の制御結果の一例を図6に示す。刺激バースト時間をフィードバック制御し、数回の繰り返し制御の後、最大伸展角度を一定に制御できていることがわかる。また、運動回数が増えると、筋疲労により筋力が低下するため、それを補正するように刺激バースト時間が増加している。

得られた制御結果を評価するために、最大伸展角度が目標角度の $\pm 3\deg$ の範囲に到達した後の制御サイクルについて、絶対誤差を求めた。3名の被験者の1試行中で、 $1.5\pm 1.1\deg$ 、 $1.2\pm 0.8\deg$ 、 $1.3\pm 0.8\deg$ となった。これは、以前のシステムでの結果 2)と同様であり、リハビリのための繰り返し運動を精度よくフィードバック制御できていることを確認できた。

構築した無線型FESシステムは、PC上でプログラムされた刺激データをもとに、小型の刺激装置で刺激パルスを出力可能になっている。フィードバック制御も可能であり、リハビリに応じた様々な条件でのFES制御への応用が期待できるので、麻痺者での試験が望まれる。

4. 遊脚期足関節背屈制御システム

片麻痺者の遊脚期の足関節背屈制御に着目したFES制御システムを構築した.無線型慣性センサ(WAA006,ワイヤレステクノロジー)を下腿部に装着し,麻痺側の離床時に背屈制御の電気刺激を印加するシステムである.刺激の印加や終了を,加速度,または,角速度信号

から決定し、電気刺激を印加できるようにした.

構築したシステムで、電気刺激印加のタイミング検出として、下腿部の長軸方向の加速度信号を用いる方法を実装した。健常者での試験で刺激印加の動作を確認し、無線型慣性センサと表面FESシステムとの一部統合を達成した。しかし、片麻痺者で計測した歩行時の加速度データから、健常者での刺激印加タイミングの検出条件が適用できないことが確認されたので、刺激印加のトリガ検出について再検討し、システムへ実装した。今後、麻痺者での制御試験を行うことが期待される。

5. まとめ

本研究では、FESリハビリへの応用を目的として、最初に、無線型慣性センサを用いたウェアラブル運動計測・評価システムを開発し、健常者の歩行中の下肢関節角度を安定して計測できることを確認した。また、リハビリへ応用する無線型表面FES制御システムを開発し、繰り返し運動のフィードバック制御で適切に動作することを確認した。さらに、無線型慣性センサと無線型表面FES装置で足関節制御システムを構築し、基礎実験で動作を検証した。

文 献

- 1) T. Yan, C. W. Y. Hui-Chan and L. S. W. Li: "Functional electrical stimulation improves motor recovery of the lower extremity and walking ability of subjects with first acute stroke: A randomized placebo-controlled trial", Stroke, vol.36 (2005) pp.80-85.
- T. Watanabe, T. Masuko and A. Arifin: "Preliminary tests of a practical fuzzy FES controller based on cycle-to-cycle control in the knee flexion and extension control," IEICE Trans. Inf. & Syst., E92-D-7 (2009) pp.1507-1510.

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 2

安 部 隆* 板 坂 洋 佑**

Challenge to Realize Ultimate Resonant Performance of Microfabricated Quartz Sensor 2

Takashi ABE*, Yosuke ITASAKA**

This paper describes the development of highly sensitive quartz crystal resonators based on quartz micromachining technologies. Inverted mesa type quartz crystal resonator for sensing single biological cell was designed and fabricated by MEMS technology. The quartz resonator with an optimized oscillation circuit worked well in water.

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ていたことは有名である。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 Electro Mechanical Systems) 用途を目的とした水晶のドライエッチング技術が開発された. これにより, 従来技術と比較し加工自由度が大幅に向上した¹⁾. 筆者らは本技術を用いて極限性能を持つ水晶振動子の実現を目指している.

前報では、選択比の異なる二重マスクを用いたドライエッチング法を考案し、逆メサ形状とコンベックス形状を同時に作る生産技術の実証に成功した。この振動子形状の狙いの一つは、薄板化による慣性力の低下を振動子中央部の板厚を肉厚にすることで抑えようとすることである。試作品を評価した結果、従来法と比較しQ値が大幅に向上していることが明らかになった。しかし、その後の測定への利用においてインピーダンスが高すぎるために水中で発振させると不安定であり、改良が必要であることが分かった。

本稿では、単一細胞の物性を測定できるレベルの水中 で安定に発振できる振動子を実現するために二つのアプ ローチで振動子の性能向上を目指した.まず,前報で作製した振動子の凹部の電極成膜をテープレジストを用いたマスク蒸着法により改善し位置合わせのずれによる振動損失の低減を行った。次に,振動子の形状を有限要素法の解析結果に基づいて楕円形状とすることで振動特性の向上を行った.

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、異種材料の電極金属の堆積、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⁾。本研究では、ソフトマスクとハードマスクからなる二重マスク法とドライエッチング技術により振動子中央部を肉厚にした逆メサ型水晶振動子を作製しQ値の改善を行った。

2.2 作製プロセスとその改善

図1に改良した水晶振動子の作製プロセスを示す.前報の手法に対して改良した箇所は、電極の成膜プロセス(f)で、テープレジスト(TR440,東京応化)と蒸着を用いることで逆メサ形状の底部の必要部のみに電極を成膜することができた.また、コンベックス高さについては5μm厚についても評価した.以下に作製プロセスの概略を示す.

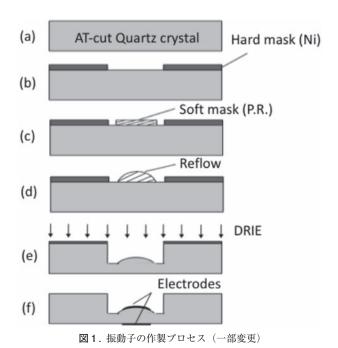
²⁰¹¹年2月2日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託

⁽新潟大学大学院自然科学研究科)

^{**}東北大学大学院工学研究科

水晶板として100μm厚さのATカット水晶板を用い 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1mm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. 曲面の高さは最終形状のコンベッ クス高さ $(1,3,5\mu m)$ に合わせ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0.6mm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、-390V とした、 加工後に表面ダメージ層を除去した. 凹部の底面にマス ク蒸着で電極のパターン形成を行うために前述のテープ レジストを貼付けてパターニングした. 電極 (Au) を 蒸着法で成膜し、レジストをアセトンで除去することで 電極パターンを得た. 電極直径は0.3mmとした. 質量 検出用センサとして使用した場合の設計上の理論感度は 約100fg/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 振動子形状の改善

図2に円形状の電極を有するATカット水晶振動子の厚みすべり振動の振幅分布について有限要素法で解析した結果を示す.振幅分布の等高線は結晶のX軸方向に長軸を持つ楕円形状に分布することが分かる.ここで、同

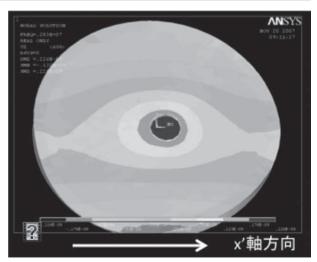


図2. ATカット水晶振動子の厚みすべり振動の振幅分布

じ変位の振幅を示す等高線の位置から求められた長軸と 短軸の比率は約4:3である.

本研究では、振幅分布の結晶方向依存性に対応した電極形状及びコンベックス形状に修正するとQ値が改善すると考え、X軸方向を長軸とした楕円形状とすることでどの程度改善できるかを実際に作製し評価した。具体的には、楕円形状の長軸と短軸の比率が1:1,4:3および3:1とした振動子を作製し評価した。

2.4 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ている. 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 作製した改良型振動子

図3に改良したプロセスで作製した振動子の写真を示す。図3(A)に示すように同時に多数の振動子を作製するころができ、図3(B)に示すようにフォトリソグラフィが困難な凹部についても位置合わせがうまくいって

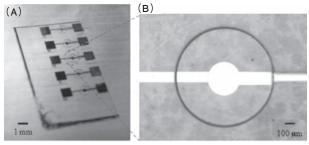


図3. 改良したプロセスで作製した逆メサ型水晶振動子 (A) 全体像 (B) 拡大図

いることが分かる. 凹部の境界部の勾配は60度であり, 垂直な壁面に成膜できない蒸着法でも成膜できる形状と なっており断線を防ぐことに成功した.

3.2 振動特性の比較と水中での発振の確認

前報と同様にコンベックス高さと加工深さの異なる振動子を作製し評価を行った。図4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り説明される。前報では、 $1,3\mu$ mの場合のみ測定したが 5μ mの場合も調べ、このシフトが見られることを証明した。本論文では、水中での使用を想定したインピーダンス測定も行い、Qの改善及びインピーダンスの改善を確認することができた。

最後に、本法で作製した振動子(共振周波数60MHz)を発振回路につなげた。その結果、水中で10Hz/hの安定度で発振することを確認した。測定可能な周波数変化は10Hzであり、検出可能な最小質量は1pgであった。市販品に対して二桁高い感度のレベルまで到達できた。

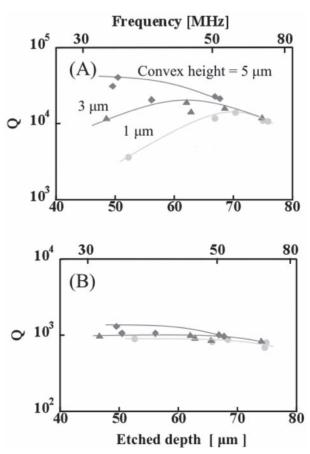


図4. 逆メサ型水晶振動子のQ値の加工深さおよびコンベックス高 さへの依存性

(A) 気相中 (B) 液相中

3.3 振幅分布の考慮による振動特性改善

次に、電極形状およびコンベックス形状の面内形状が X 軸方向を長軸とした楕円形状とすることでどの程度 Q 値が改善できるかを検討した. 具体的には、楕円形状の 長軸と短軸の比率が1:1, 4:3および3:1とした振動子を作製し評価した. 支持損失による影響を除去するために逆メサ形状とせずに平板上にコンベックス形状を形成した. その評価の結果、電極形状、コンベックス形状の どちらの形状の場合においても4:3とした場合の結果が 最も優れており、30%程度の Q 値の改善に成功した. 図 5にインピダンススペクトルと解析結果の Q 値を示す. 共振周波数は約16.7MHzである.

前節で作製プロセスの改善とコンベックス形状高さの 最適化により水中で安定に発振させることに成功した が、本節のアイデアを組み合わせれば安定性がより改善 されると期待される.しかし、図4(B)から分かるよう に水中でのQ値改善は限定的なものである.これは、支 持損失等よりも振動子が接している媒体の粘性の影響が 大きいことを示している.したがって、回路技術の改良 も重要であると考えている.

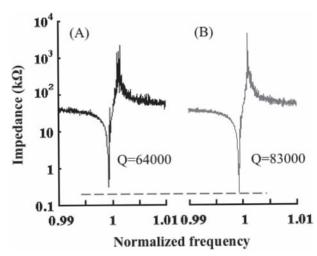


図5. 電極とコンベックスの面内形状を楕円形状とした場合のAT カット水晶振動子のインピーダンススペクトル

(A) 円形状の振動子 (B) 楕円形状とした振動子

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プロセスを改良 し振動特性の改善に成功した。前報ではできなかった水 中での安定な発振にも成功した。しかし、最終目標であ る単一細胞の物性測定には間に合わなかった。今後も、 本研究を継続的に発展させて極限性能が求められる測定 への応用展開を進めていく予定である。

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。本研究に挑戦するチャンスを与

えて下さっ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.

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* 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*, Maki SUGIMOTO**, Mikio KONNO**

Anisotropic particles composed of polymer and inorganic materials were successfully prepared with soap-free emulsion polymerization with a silane coupling agent. Anisotropic incorporation of a titania sphere into dumbbell-shaped polymer particles could orientationally assemble the dumbbell-shaped particles with an electric field in a frequency range of kHz-MHz. This result shows that the nonspherical composite particles anisotropically incorporating highly dielectric materials are promising building blocks to diversify structures of colloidal photonic 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制御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従来、半導体加工技術を駆使して作製するトップダウン方式と、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。両方式のうち、微粒子の規則配列を利用す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)を光学素子として応用展開するには、今後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、コロイド結晶構造を多様化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, 配列過程の異方性粒子 に外場を印加すれば, 異方性粒子の配向制御など, これまで以上に精密な構造制御も期待できる.

既報⁴では、外場に応答する粒子としてマグネタイトナノ粒子を包含したダンベル型の複合粒子(図1)を合成し、その外場応答性について報告した。合成した複合粒子は、マグネタイトをダンベル部位の一方に包含させた異方的な構造を有しており、本複合粒子に電場と磁場を同時印加すると、ダンベル粒子が一軸配向することを見出した。

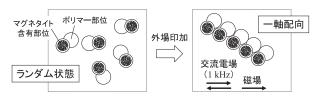


図1 マグネタイトを局所包含したダンベル型複合粒子の外場応答 性

本報では、誘電性材料としてチタニアを局所包含した ダンベル型複合粒子を合成した。合成は図2に示すよう に、球状チタニア粒子を架橋ポリマーシェルで被覆する ための重合と、被覆した粒子から異種ポリマーを突出さ せるための重合の2段階操作からなる⁵⁾。この2段階の 重合により、粒径が均一な(単分散な)ダンベル複合粒 子をミクロンサイズで調製し、その電場応答性を光学顕 微鏡で観察した。ダンベル複合粒子の電場応答性は、既 報より広い周波数帯域(1kHz~数MHz)で調べた。

²⁰¹¹年2月3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

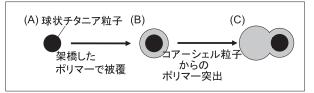


図2 電場に応答する異方性複合粒子の合成手順

2. 結果と考察

2.1) 電場に応答するダンベル複合粒子の合成

図3にコア粒子として用いたチタニア粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。チタニア粒子の合成は、アセトニトリルーエタノールの混合溶媒においてチタンテトライソプロポキシドを低温加水分解(10°)することにより行い⁶、粒径836nmの球状チタニア粒子を得た。

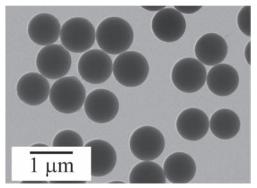


図3 チタンアルコキシドの加水分解により調製した球状チタニア 粒子のTEM像

図4は、球状チタニア粒子をコアーシェル状に架橋ポリマーで被覆し、さらにそのコアーシェル粒子(図2(B))から異種ポリマーを突出させた複合粒子(図2(C))のTEM像である。TEM像中の濃い部分が図3の球状チタニア粒子、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)、コアー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

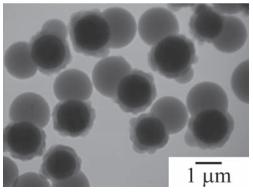
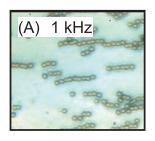
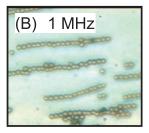


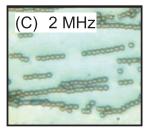
図4 チタニアを局所包含したダンベル型複合粒子

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ーシェル型粒子が異方的に成長し、図4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. 各複合粒子の突出度には大きなばらつきがなく、粒径、形態ともに均一な粒子が得られた. (粒径分散度(長径)<7%). この複合粒子を光学顕微鏡で観察したところ、チタニア粒子を含む部位と、ポリスチレン部位を明確に識別することができたので、本複合粒子の電場応答性を調べることにした

まず、チタニア粒子表面をPMMAシェル(シェル厚:120nm)で被覆したコアーシェル型粒子(図2(B))の懸濁液に種々の周波数の電場(100V/mm)を印加し、チタニアの電場応答性を調べた。その結果を図5に示す。ここでコアーシェル粒子の分散媒は水であり、チタニア基準の粒子濃度は0.25wt%である。なお、周波数1kHzにおいて30V/mm以上の電場を印加すると、電気浸透流が激しく生じたため、図5には25V/mmの結果を示した。いずれの周波数においてもチタニア粒子は電場印加後、速やかに電場方向に対して図に示すような鎖状構造を形成することを確認した。





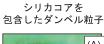


電場

10 µm

図5 コア-シェル型チタニア-PMMA粒子の電場応答性

図6は、ダンベル型チタニア複合粒子(図4)に図5と同一の交流電場を印加したときの粒子集積状態である。図中には比較のため、シリカコアを局所包含したダンベル粒子の集積状態もあわせて示す。シリカを包含したダンベル粒子は、いずれの周波数においてもダンベルの長軸を電場方向に向けた。このダンベル粒子の配向は、粒子に誘起される双極子モーメントが粒径に強く依存(粒径の3乗に比例)することに基づく。さらに、周



チタニアコアを 包含したダンベル粒子

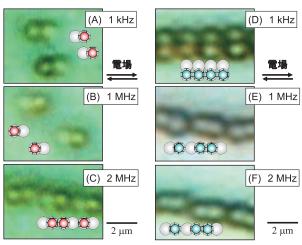


図6 ダンベル型複合粒子の電場応答性 (左:シリカ包含ダンベル粒子) 右:チタニア包含ダンベル粒子)

表1 各材料の比誘電率

21				
物	質	比 誘	電 率	
		1 kHz	1 MHz	
シリカ		3.8	2.0-2.1	
チタニア	ルチル	~300	141	
	アナターゼ	~107	48	
ポリメタクリル酸メチル		~3.2	~2.8	
ポリスチレン		2.5-2.7	2.5-2.7	
水		80	80	

波数2MHzの集積状態に着目すると、配向状態を維持したままダンベル粒子が鎖状構造を形成することがわかる。このような鎖状構造形成は、純シリカ粒子の場合でも観察された。このことからダンベル型シリカ複合粒子が受ける周囲(分散媒やイオン種)からの束縛は、低周波数帯で強いことが推察される。

一方, チタニアを包含したダンベル粒子は, いずれの 周波数においても鎖状構造を形成した. しかしながら, 形成される鎖状構造は印加周波数によって異なり, 高周 波数域ではダンベル粒子が長軸配向した状態で, 低周波 数域ではダンベル粒子のチタニア部位とポリスチレン部 位が互いに接する状態で鎖状構造を形成した. ダンベル粒子がこのような集積挙動を示す要因を検討するため, 各種材料の比誘電率を表1にまとめて示す.

この表から、シリカ、ポリスチレン、PMMAはいずれも1kHz~1MHzの周波数帯域で大きな誘電率変化が見られないのに対して、チタニアの低周波数での誘電率が高周波帯のものより大きいことがわかる。このような誘電率の周波数依存性に基づくと、シリカを含むダンベル複合粒子では電場印加により粒子内部に誘起される電気双極子は周波数が変化しても大きく変わらないが、チ

タニアを含むダンベル複合粒子ではチタニア部位に誘起される電気双極子が周波数の低下とともに著しく増大すると考えられる。そのため、周波数1kHzではチタニア部位同士の接近にともない互いに接合し、その後ポリマー部位同士が相互作用することで図6(D)のような構造を形成したと推察される。

図6(D)-(F)のような電場周波数による異方性粒子の配列構造制御は、コロイド結晶構造の多様化だけでなく、新しい表示素子あるいは記憶素子としての応用なども期待できる.

3. ま と め

ダンベル型ポリマー粒子を構成する一方の部位に高誘電性のチタニアを導入することで、電場の一軸印加でもダンベル粒子が配向集積することを見出した。特に、低周波数ではダンベル粒子が電場に対して垂直な方向で集積することを明らかにした。本研究は、高誘電率材料を局所的に複合化させた形状異方性粒子が、コロイド結晶構造を多様化させる有望なビルディングブロックになることを明確に示すものである。

参考文献

- Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, "Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals," *Adv. Mater.* 13 (2001), 409-413.
- T.T. Ngo, C.M. Liddell, "Tetrastack: Colloidal diamondinspired structure with omnidirectional photonic band gap for low refractive index contrast," *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006), 241920
- 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) 長尾大輔, 早坂健太郎, 杉本真貴, 今野幹男, 豊田研究報告, **63** (2010), 167-170.
- 5) 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.
- 6) 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.

日常生活支援ロボットのオンサイト行動発達のための 認識行動学習技術と対人行動環境への展開

岡田 慧*

Recognition-action-learning system for onsite behavior development for daily assistance robot in human environment

Kei OKADA*

This paper describes our ongoing research towards realization of on-site action development system through human-robot interaction. Our approach is to construct complete task-oriented recognition-action system, then evaluate developmental modules inside the system. In this paper, we describe the system to employ "bring the letter to an office on the 1st floor" demo. The key technology is a learning scheme to increase task success rates through real-world experience and a state-machine based task execution system that is capable of recovering from failure. As a on-site teaching system, we describe user interface system and recognition and manipulation planning system that convey simple human instruction to robot behaviors.

1. はじめに

本研究は広く社会に普及する知能ロボットの実現のために、ロボットと人が同じ環境に共存し、人からの意図や指示を感じながら、ロボットがその場で行動を修正、獲得するオンサイト行動発達のための要素技術の確立とシステム構成法を明かにすることを目的とする.

その研究アプローチは第一段階としてトップダウンのタスク志向研究を行い、その後、ここで開発されたシステムに対しボトムアップな発達指向研究に組み込む法式を採用した。近年活発に開発されている再利用性の高い知能ロボットコンポーネントと、筆者らがこれまでに開発してきている知能ロボットのシステム統合ソフトウェア環境の結びつきにより、従来は困難だった2つの方向性の異なるアプローチの融合が可能となりつつある。

本論文はタスク成功率向上学習機構と、失敗復帰状態遷移タスク実現機構、ならびにユーザの簡易な指示が可能なインターフェースと認識行動システムの構成法を提案し、最後にエレベータを使った建物内のフロア間移動のタスク実験を紹介し、来年度に向けた展望を述べる。

オフライン動作学習とオンラインの失敗復帰 を特徴とするタスク実現機構

2.1. タスク成功率向上のための経験に基づく学習機 構

移動と操作を行うロボットにといって、あるタスクの 成功率を決める要因は多岐にわたる. 従来研究ではこれ ら不確実な事象を実世界の試行やシミュレーションによ りモデル化し、これらの分析を通じてタスクの成功率を 上げようとするものが一般的だが、実際にはシミュレー ションでは実世界の不確実性を正確に反映するのは困難 であり、また実世界の試行は時間がかかり現実的でない という問題がある.



図1 学習前後の移動到達位置と成功・失敗

(東京大学大学院《The University of Tokyo》)

²⁰¹¹年2月14日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託

そこで、個々の要素の不確実性をモデル化するのではなく、問題の本質はタスクの成功率を向上させるように制御可能なパラメータを決定することであると考え、そのようなタスク成功の期待値が最大となるように各パラメータを決定する学習機構を提案する.

具体的には、ある移動目標座標 p_R を与えたときのタスクの成功確率を $P(Success|p_R)$ とすると、様々な p_R を与えて成功失敗を観測し、もっとも成功確率の高い P_R を発見するのではなく、同じ p_R を何回も与え、成功失敗を観測した後に成功率を向上する p_R の修正量 dp_R を計算する。ここでは、移動目標座標を p_R としたときの実際のロボットの到達座標を \hat{p}_R としたときの確率分布 $P(\hat{p}_R|p_R)$ とロボットが \hat{p}_R にいる際のタスクの成功を表す確率分布 $P(Success|\hat{p}_R)$ を用いて $P(Success|p_R)=P(Success|\hat{p}_R)P(\hat{p}_R|p_R)$ とし、 p_R が二次元平面状の位置姿勢であることから、 $P(\hat{p}_R+dp_R)$ を仮定し、 $P(Success|p_R)$ の期待値が最大となる p_R の修正量 dp_R を探索し、これを新しい目標位置とする。

52回の試行を行い、そこでの成功・失敗の回数を観測したところ、成功率は48%であった。そこでこのデータを利用して学習を行い新しい目標位置生成を獲得した。この学習過程における、最大期待成功率は64.3%となった。学習後25回の試行を行ったところ72%の成功率となった。図2に学習前後の移動到達位置と、そこでの成功・失敗を示した。学習を行うことで成功する試行数が多くなっていることがわかる。

2.2. 失敗復帰を特徴とするタスク実現機構

タスクの実現は図3で示す階層型の状態遷移機構を用いて記述・管理する。ここでは移動やボタンを押すという行動レベルと、それぞれの行動に対してボタンをみて、押して、押されたかどうか確認するという、Look、Action、Verifyの各動作からなる動作レベルの2階層で記述がなされている。動作レベルは再利用可能な形で記述がなされ、ここでは例えばエレベータの外のボタンと中のボタンで同じ記述が利用されている。本機構の効果は5章で紹介する。

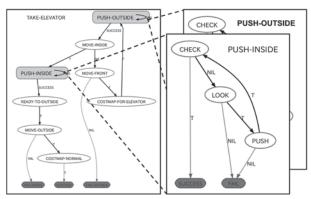


図3 失敗復帰を含んだ状態遷移タスク実現機構

3. 認識行動知能モジュールの支援に基づく 簡易操作情報端末インターフェース

本章は情報端末インターフェースによる簡潔な操作により、所望の行動を指示するための、環境の三次元点群情報から人の指示が意味する対象を推論する機能と、人の指示内容から動作を生成するための操作計画機能について述べる.

3.1. 簡易操作情報端末インターフェース

直感的に指示を行うためのインターフェースとして タッチ型ディスプレイを搭載した携帯情報端末を用いた インターフェースを構築した.このデバイスの画面には ロボットの視野画像が映し出され、この中でユーザはポイントすることで操作対象を、ドラッグすることで操作 に関する知識(例えばドアなら、どの軸を中心に回転するか等)を教示する.また押す、引く、回転の基本動作 を実行するボタンを持っている.

3.2. 三次元点群情報を用いた認識支援機能

インターフェース上の視野画像で指示された画像座標系上の点に対して、実際の環境で対応する対象の三次元の位置を計算する。画像座標とカメラモデルから指示方向を示す三次元直線を計算し、これとレーザスキャンデータ三次元点群との交点を指示対象とする。

3.3. 操作計画機能による動作支援機能

基本動作の汎用性の向上のために操作動作計画システムを援用する.操作指示では操作対象の位置と、その対象に応じた押し動作、引き動作、回転動作を指定する.これらの動作は予めプログラムされたものであるが、操作対象の位置にアームを運ぶ際には、環境に応じて障害物を回避する必要がある.これらを環境毎に教示するのではなく、操作動作計画システムを援用し操作毎に自律的に動作を生成するようにした.

4. ロボット行動記述言語により分散コンポーネントを統合する融合型ロボットシステムの構成法

実環境で活躍するロボット知能の向上を目的としトップダウンのタスク志向研究とボトムアップな発達指向研究を融合し、実タスクを実現する統合システムの中で適応型の要素機能の評価と統合を行う。そのためのシステム記述環境として、トップダウンの記述とシステム統合に適しているロボット行動記述言語により、ネットワークのピアツーピア通信を基盤とした分散コンポーネントを結合・制御させる方式を提案する。本章はその概要を実例を交え紹介する。

4.1. ロボット行動記述プロトタイプ言語 EusLisp

EusLispはロボット研究用に開発されたプログラミング言語であり、効率的な開発が容易なプロトタイピング言語であるLispの特徴と、幾何モデラが提供する三次元

的な空間情報の幾何学的な演算能力を援用することで、 環境の知覚を通じて得られる感覚情報処理と、環境情報 とロボットの身体情報に基づく作業計画を含む動作生成 処理の両面において効率的なプロトタイプ記述と実行が 可能となっている.

4.2. 分散コンポーネント環境 ROS

ROS (RobotOperatingSystem)[1] は $^{\circ}$ $^$

通信面では出版一購読型の非同期通信パラダイムを名前解決モジュール機構を介したピアツーピア通信で実現しており、そのデータ型は独自のIDL言語で定義され、各プログラム記述言語に変換し利用する.

現在ではナビゲーション、ステレオ視覚処理、視覚物体認識、三次元点群処理に関して、それぞれ有力な研究者がROSコミュニティに在籍していることもあり、高性能・高信頼度のコンポーネントが活用できる状況にある。

4.3. 融合型ロボットシステム

図4に提案する融合型ロボットシステムの実例を示す. それぞれ四角で囲まれた部分が分散コンポーネントにあたり、中央に環境地図の作成、ローカライゼーショ

ン、移動プランニングを行うナビゲーション部分が存在 し、左上には認識を行ういくつかのコンポーネント群を 紹介している。これらのコンポーネントは必要に応じそ れぞれ通信経路が張られている。

右下のsubmit_paper_demoと書かれている部分はEusLispでかかれたロボットのタスク記述となっている。ここではロボットの幾何形状モデルを読み込み各コンポーネントへ指令を送っており、分散コンポーネントを結合するGlue(糊付け)言語としての役割をはたしている。この例では人から封筒を受け取る、あるいは背中にしまわれた封筒を取り出し、窓口に提出する、といった動作がプロトタイピングされている。

一方で、右上のelevator_move_base という部分はここではエレベータホールに向かい、ボタンを押し、エレベータの中に入り、ボタンを押し、目標階に着いたら外にでる、という一連の動作を状態遷移モデルを用いて記述したコンポーネントとなっている。

このように融合型のロボットシステムでは、芽生え期はプロトタイプとして記述がなされ、実験を繰り返しながら修正が図られるが、その機能が確定するとコンポーネントとしてカプセル化されていくという、プロトタイプ記述言語と分散コンポーネントの両者の特徴を生かしたシステム環境となっている.

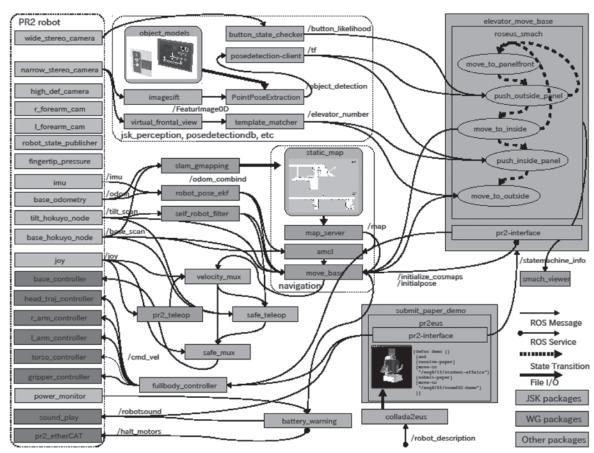


図4. 融合型ロボットシステム:エレベータを利用したフロア間移動タスクの例

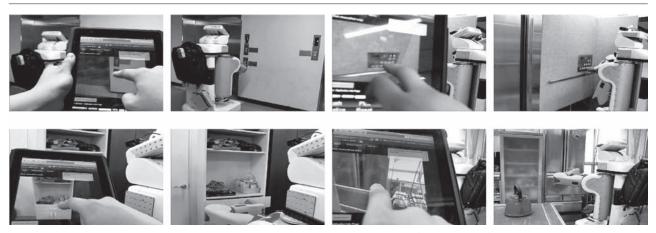


図5. サービスタスクの例 上段:エレベータボタン押し、下段:左) 戸棚引き,右) 冷蔵庫開け



図6. サービスタスクの例 (書類を受け取りエレベータにのり事務室に届ける)

5. PR2ロボットによる屋内サービスタスクの実 現

PR2ロボットを用いた屋内サービスタスクの例を図6に示した.これらは4章で示したシステムで記述され、その移動目標座標は2.1節の手法で決定され、行動記述は2.2節に示した記述モデルを利用している.図ではボタンを押すのに失敗したことを判断し、再度ボタンを押している様子が見て取れる.また図5では3章で示した操作インターフェースを用いてエレベータボタン押し、並びに、戸棚の引き出しや冷蔵庫のドアを開けている様子を示す.

6. おわりに

エレベータをつかった書類運びタスクを通じて,失敗 検知と復帰が可能な頑強な状態遷移型タスク実現機構 と,タスク成功率向上のための経験に基づく動作パラ メータ学習機構の有効性を確認した.また,でエレベー タのボタン押し教示が可能な携帯インターフェースの構成法を明らかにした. 今後は、対人対物のコンテキスト行動認識による自然なタスクのオンサイト教示法の確立と、より複雑な日常家事動作への展開を図る予定である.

参考文献

- [1] 稲葉雅幸. 岡田 慧. 水内郁夫. 稲邑哲也: ヒューマノイ ドロボットのシステム実現—ロボットシステム記述言語 EusLispによる実装, コンピュータソフトウェア, Vol.23, No.2, pp.45-61, 2006.
- [2] Morgan Quigley, Brian Gerkey, Ken Conley, Josh Faust, Tully Foote, Jeremy Leibs, Eric Berger, Rob Wheeler, Andrew Ng. "ROS: an open-source Robot Operating System". In Proceedings of the Open-Source Software workshop at the International Conference on Robotics and Automation (ICRA), 2009.

微小加工に基づく生体適合型骨切除に関する研究

杉田直彦*

Biologically Compatible Bone Cutting Based on Micro-machining

Naohiko SUGITA*

The goal is to develop a machining process and cutting tool incorporating biomaterials effective for bone regeneration. Temperature, mechanical stress, and form are critical parameters in regeneration of living tissues such as bone. Therefore, the following investigations are under this theme: (1) investigation of the influence of cutting temperature and load on bone regeneration by the machining process, (2) development of a low power micro-machining process and tools, (3) investigation of effective cut shapes for bone regeneration, and (4) development of a biologically compatible micro-machining system as a bone cutting tool.

1. 緒 言

骨切除を伴う整形外科領域の手術では、その切除加工精度は術後成績に大きな影響を与えると言われるが、その一方で、切削工具による骨組織の摩滅や塑性変形のような機械的損傷あるいは切削熱による骨細胞の壊死のような熱的損傷も避けねばならない、現在、骨を切除する工具はボーンソーが主流であるが、加工時の発熱による骨組織への熱的損傷や切除面の形状精度などの観点から、その欠点を補う新しい加工法に注目する必要がある。

骨切削に関する基礎研究としては、切削抵抗測定の観点から研究したものが報告されているが^{1) 2) 3) 4)}, それらは現実の手術における実用的で適切な切除条件を提供するものではないし、上述のような骨の機械的あるいは熱的損傷を回避する加工法を提案したものでもない.

これに対して、熱損傷に関連した切削温度の観点からの研究がいくつか見られる。まずボーンソーによる加工で、 $170\sim259$ ^{\circ} だった加工温度が水冷によって $31\sim38$ にまで低下したという報告によって、加工部の冷却が熱損傷の回避に有効であることが示唆された51. また、切削温度は骨の密度や測定場所によって多少異なったという報告もある。

皮質骨の切削では、切り込み厚さが小さいとき (20 μm以下) には、大きな比切削抵抗をともなって準連続型の切りくず形態を示すが、切り込み厚さが大きくなると、切りくずは脆性き裂を伴った破壊により生成され、単位除去量あたりの切削抵抗は却って小さくなる傾向に

あることが分かっている⁶. そこで本研究では、骨切除時に工具が皮質骨に衝突して生ずる脆性的破壊の観察とき裂特性の把握という典型的な切削機構の観点から、き裂制御型切削法の可能性に注目する. 具体的には、オステオン組織を顕微鏡下で観察しながら2次元切削現象を行い、脆性的亀裂の発生形態と骨組織の関係を明らかにした. 大きな切り取り厚さにおいて発生する脆性亀裂は塑性変形を伴わないで、比切削抵抗が低下するので、その結果として切削温度は上昇しにくくなることが推測される. 従って、積極的に脆性的き裂を発生させ、それを制御することによって、熱的加工損傷を軽減しながら加工面粗さを損なわない加工方法が提案できるのではないかと考えた.

2. 骨切除におけるき裂進展制御

2.1 切削方向におけるき裂進展形態

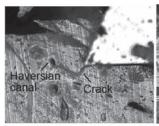
脆性破壊だけでき裂型切りくずを生成すると、流れ型切りくずやせん断型切りくずを生成する切削に比べて比切削抵抗が低くなることが確認された。これは切削に要するエネルギーが低いことを意味しているので、被削材の内部発熱は比切削抵抗の高い場合よりも低くなると推測される。そこで、意図的にき裂を発生させる切削について検討するために、力を与えた時の亀裂進展挙動を観察実験から検討した。図1において(a)は接線方向、(b) は平行方向、(c) は横断方向に力を加えたときのき裂の動的観察結果である。

2.2 き裂進展制御の可能性

本実験によって、力とき裂長さの間に相関関係が見られたが、骨組織に関連した切削方位によってはその進展

²⁰¹¹年2月4日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託(東京大学)





(a) Across





(c) Transverse

図1. 切削方向によるき裂進展の相違.

方向は大きくばらついた. これはき裂の進展方向は工具 が衝突する場所の骨の組織構造に左右されるのが原因と 考えられる。特に、力を5N以下にすれば、どの方位の 切削においても亀裂の長さを50µm以下に抑えることが 可能であった. この結果は、一度に長い亀裂を発生させ るのではなく、短いき裂を順々に発生させることで、き 裂を発生させながらその長さと方向を制御した加工を行 うことが可能であることを示唆している. そして短い亀 裂ならば仕上げ面精度を低下しにくいことも推察でき る. しかしながら、刃先の斜め下方へき裂が進展しやす いことによる仕上げ面粗さの劣化に配慮しなければなら ない、そこでこのようなき裂の特性を考慮したき裂制御 型加工法を次節で提案する.

3. き裂進展制御型骨切除法の提案

皮質骨は脆性的な材料であるために大きな切込におい て顕著な脆性き裂を発生する. しかもその脆性き裂は断 熱的に発生することが予想されることから、発生する脆 性き裂の大きさや方向を制御することによって温度上昇 を軽減する除去加工が可能だと考えている. 高能率切除 を行うためには大きな切込みの切削を行わねばならず. その場合には、脆性き裂の発生に大きな力が必要とな る. しかも. 必要なレベル以上の加工精度を維持するた めにはき裂を仕上げ面より下で発生しない制御が望まし い. 通常の切削では、正のすくい角をもつ工具を用いる と刃先近傍の引張応力によってき裂は刃先斜め下方向に 進展しやすい. そこでこの問題を回避しながら脆性的き 裂の大きさと進行方向を制御するために、き裂制御型加 工法を提案する.

図2に提案する手法の概念図を示す。まず、工具送り 方向に工具を進め、被削物に切り込みをいれる(図a).



(a) Force application (b) Crack propagation (c) Chip removal





(d) Return of tool

(e) Next process 図2. 提案手法.

工具に機械的衝撃を加えて斜め上方向にき裂を生成し (図b). き裂で囲まれた部分を切りくずとして排出する (図c). 次工具を斜め下方向に戻し(図d)工具を再び 前に進めて仕上げ面を切込みなしで微細切削して仕上げ る (図e). そしてこの加工サイクルを繰り返して骨除去 を完了する. この加工法における工具の動きはフライス 加工におけるカッターブレイドの運動とよく似ており. 例えば、エンドミルカッターのサイドブレイドを利用し たミリングで実現可能であることが推測される.

この加工法を検討するに当たって、図3に示すように 仕上げ面に対する工具進行角や, 工具すくい角のパラ メータを適当に決定する必要がある. また, どの方向に き裂が発生するか、発生したき裂によって過切削となら ないかを検討する必要がある. そこで, 有限要素法を用 いてき裂型切りくずを生じやすい切削条件とその条件下 でのき裂発生方向を予測するとともに、提案手法を適用 した実験を行い、切削抵抗および仕上げ面粗さの点から この加工原理の有効性を評価した.

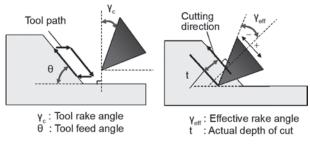


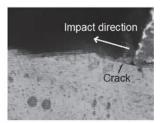
図3. 加工条件.

4. 提案手法を用いた骨切除実験

4.1 切除挙動

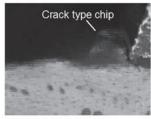
提案した手法を用いて牛皮質骨を Across direction に 加工した時の切削挙動を図4に示す. この時の実験条 件は工具すくい角20°, 工具進行角15°, 工具送り速度3 mm/sec, 切込み深さ100μmである. まず, 工作物に適 当な切り込みを与える (図a). 仕上げ面に対して斜め上

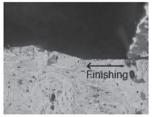




(a) Feed of cutting tool

(b) Impact in oblique direction





(c) Generation of crack type chip

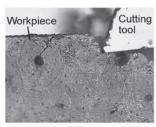
(d) Finish of surface

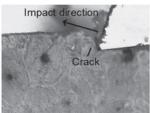
図4. 提案手法による骨切除 (すくい角20°, 工具進行角15°, 切り込み100μm)

方に工具進行方向をとりながらき裂を発生させる(図b).この操作により、き裂の進展に伴い囲まれた領域が切りくずとして排出される(図c).この時、切除対象領域のうち多くの部分が切除される。最後に工具を仕上げ面と平行に進めることで残領域を削り、仕上げ面を生成する(図d).大部分が図cにて排出されているため、このステップの切込みは非常に小さなものとなり、仕上げ面精度の向上が期待される.

4.2 工具進行角によるき裂進展の相違

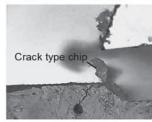
工具進行角を75°とした場合を図5に示す。図4の場合と同様に適当な切り込みを与えた後(図a)、工具進行方向に衝撃力を与え、き裂を発生させる(図b,c).そして、残った領域を小さな切込みで仕上げる(図d).この方向に加工を行う場合、実質のすくい角は負となり、き





(a) Feed of cutting tool

(b) Impact in oblique direction





(c) Generation of crack type chip

(d) Finish of surface

図5. 提案手法による骨切除. (すくい角20°, 工具進行角75°, 切り込み100μm)

裂の発生方向が図4の場合とは異なる. そこで, 有限要素法を用いてき裂の出現についても検討した.

4.3 切削方向の違いによる切除挙動の違い

き裂型切りくずの形状,大きさにおいて各切削方向の違いが見受けられる。接線方向と軸方向では、斜め下方向にき裂が発生した後に層板に沿うようにき裂が進展する。そのため、接線方向では丸型の切りくずが、軸方向では大きな切りくずが生成される。横断方向では、オステオンを横断するような形でき裂が進展するため、比較的大きい切りくずが生成される。工具進行角が75degの場合、組織方向の違いは接線方向と軸方向では工具進行角15°の場合と同様の切りくず形態であった。しかしながら、横断方向では斜め切削角15°以外ではき裂型切りくずを生じなかった。

4.4 提案手法による切削抵抗および仕上げ面精度

図6は工具進行角と切削抵抗の関係を示す.工具すくい角は20°で一定である.工具進行角が15°の場合では引張応力によるき裂型切りくずが支配的であり,大規模なブロック型切りくずを生じることから除去量あたりの切削抵抗は小さい.一方,工具進行角が45°を越え,実質のすくい角が負となると応力場が圧縮になり,き裂が最大せん断応力方向に発生する.このとき,切削抵抗は大きくなる.この結果より,同じ工具すくい角でも,圧縮応力場を利用してき裂型切りくずを生成するよりも,引張応力場を利用したほうが切削抵抗を低く出来ることがわかる.一方,加工後の仕上げ面粗さによれば,工具進行角による有意な差は認められないが,どの条件においても最大高さ粗さが10μm程度であり,骨の機械加工における要求精度を満たしている.これは,き裂の発生形態に関わらない.

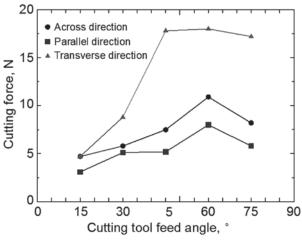


図6. 工具進行角と切削抵抗の関係

最後に、最大表面粗さを切削方法で比較したものを図7に示す。提案する加工方法において工具進行角が15° および75°の場合には、表面粗さが約10μm以下となり、

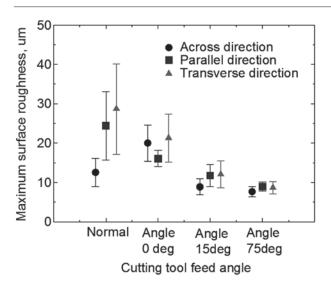


図7. 切削方法による最大面粗さの相違

加工条件が同条件であれば加工精度を向上させることが可能であることが分かる。特に、工具進行角が75°の場合はそのばらつきも小さい。ただし、切削抵抗に関しては前述のように工具進行角を15°にとった方が小さくなる。

5. 結 言

提案する加工方法は、骨切除の高効率化を図りながら、切削温度と加工負荷の低減による低侵襲化治療を実現することを目的とする. このことによりこれまでの骨切除加工の欠点を補うとともに、ボーンソーやエンドミ

ルに代わる次世代の骨切除工具を提案できると考えている。この加工法の主な利点は、き裂を利用することにより必要な加工エネルギーを低減することと、工具の送り方向を適当に選択することで発生したき裂が仕上げ面に及ぼす影響を小さくすること、および、仕上げ加工の実切込みが小さくなることで仕上げ面の粗さ精度が向上できることである。

参考文献

- 1) Jacob, C., Pope, M., Berry, J., Hoaglund, F., 1974. A study of the bone machining process orthogonal cutting, *Journal of Biomechanics* 7, 131-136.
- Wiggins, K., Malkin, S., 1978. Orthogonal machining of bone. Transactions of the ASME, *Journal of Biomechanical Engineering* 100, 122-130.
- 3) Plaskos, C., Hodgson, A., Cinquin, P., 2003. Modeling and optimization of bone-cutting forces in orthopedic surgery, *Lecture Notes in Computer Science* **2878**, 254-261.
- Itoh, S., Ito, Y., 1983. Basic study on bone cutting forces for developing surgical instruments, *Bulletin of JSME* 26(222), 2295-2301.
- Malvisi, A., Vendruscolo, P., Morici, F., Marcacci, M., 2000. Milling versus sawing: comparison of temperature elevation and clinical performance during bone cutting, *Lecture Motes* in Computer Science 1935, 1238-1244.
- Sugita, N., Mitsuishi, M., Specifications for machining the bovine cortical bone in relation to its microstructure, *Journal* of *Biomechanics*, Vol.42, 2009, pp.2826-2829.

混雑環境下における人物追跡のための歩容特徴に基づく 動線の対応付け

佐藤洋一* 杉村大輔* 木谷 クリス真実** 岡部孝弘* 杉本晃宏***

Associating Trajectories using Gait Features for Tracking People in Crowds

Yoichi SATO*, Daisuke SUGIMURA*, Kris M. KITANI**, Takahiro OKABE*, Akihiro SUGIMOTO***

Abstract We propose a method for associating fragmented trajectories of a moving person in crowds. Due to the frequent partial occlusions, it is inevitable that the entire trajectory of a person are fragmented into multiple short tracks (tracklets). In order to achieve tracking individuals consistently over a scene, we exploit gait features, which is a person's unique spatio-temporal trait, for computing the affinity between tracklets. Gait features in the frequency domain have been shown to be an effective cue for identifying individuals. Acquiring the gait features from a set of motion trajectories of feature points that belong to the same individual, we measure the similarity between the tracklets via the pyramid match kernel algorithm. Under a maximum likelihood estimation, optimal tracklet associations can be searched even in crowds. Our experiments show that the use of gait features effectively work for associating tracklets.

1. はじめに

近年,混雑環境下における人物追跡について様々な研究が行われている。朝夕のラッシュ時の駅構内やイベント会場などの混雑状況において,事故や事件の未然防止,人数の自動計測など様々な分野への応用が期待される.

混雑環境において、頻繁に発生する遮蔽に伴い、視野内を移動する人物の動線は、いくつかの動線片に分断されることが考えられる。そのため、視野内において一貫した人物追跡を実現するためには、分断された人物の動線片を対応付ける枠組みを確立する必要がある[1],[2].

このような問題に対し、本手法では、歩容特徴を用いた人物動線の対応付けを実現する。周波数領域における 歩容特徴は、歩幅や歩行周期により特徴づけられる人物 固有の性質であり、個人認証のための手掛かりとして生 体認証の分野で広く利用されている[3]. 混雑環境下において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固有の性質が現われる。これは、混雑環境下における個々の人物の動線の 対応付けにおいて、周波数領域における歩容特徴は効果 的な指標になることを示唆している.

本手法では、歩容特徴は移動する人物に属する特徴点の周期的な動きから獲得する。属する特徴点の動きそれぞれについて歩容特徴は計算されるため、人物の動線片は歩容特徴のデータ集合を持つことを意味する。このことから、動線片間の類似度計算は、多次元データ集合間の類似度を測る問題と見なすことができる。これに対し、データ集合間の類似度を測る一手法である pyramid match kernel [4] を用いることにより、対応付けるべき動線片間の類似度を計算する。

このようにして計算される動線片間類似度を用い,最 尤推定の枠組みのもとでハンガリアン法を適用すること により,最適な対応付けを実現する.これにより,混雑 環境下において一貫した人物追跡を実現することが可能 となる.

2. 最尤推定に基づく人物動線の対応付け

追跡器により得られる人物の動線片の集合から,観測領域における全ての人物の動きを表現するような最適な動線の組み合わせを探索する.具体的には,動線片の組み合わせをマルコフ連鎖で表現し,その対応付けの尤度

²⁰¹¹年1月26日 受理

^{*}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

を最大にする組み合わせを最適解とする.

得られる動線片の集合を $T=\{T_i\}$ とする。この動線片集合について最適な対応付けを行うことにより,視野内を移動する全ての人物の一貫した動きを表現するような動線の集合 $S=\{S_k\}$ が得られるものとする。ここで $S_k=\{T_{k0},T_{k1},\cdots,T_{kl_k}\}$ である。これは,対応付けられた k 番目の動線 S_k は, l_k 個の動線片により構成されていることを意味する。対応付けられた最適な動線の集合 S^* は,動線集合 S の尤度 P(T|S) を最大化する組み合わせと見なすことができる。一つの動線片 T_i はいずれか一つの人物動線 S_k に属すること,また個々の人物の動きは独立に観測できることから,最適な動線片の対応付けの探索問題は次式のような最尤推定の問題に帰着される。

$$S^* = \underset{S}{\operatorname{argmax}} P(\mathcal{T}|S)$$

$$= \underset{S}{\operatorname{argmax}} \prod_{S_k \in S} P\left(S_k = \{T_{k_0}, T_{k_1}, \cdots, T_{k_{l_k}}\}\right) (1)$$

更に、尤度 $P(S_k)$ をマルコフ連鎖によりモデル化する.

$$P(S_k) = P_{\text{init}}(T_{k_0}) P_{\text{link}}(T_{k_1} | T_{k_0}) \cdots P_{\text{link}}(T_{k_{l_k}} | T_{k_{l_{k-1}}}) P_{\text{term}}(T_{k_{l_k}}).$$
(2)

ここで $P_{\text{init}}(T_{k_0})$ と $P_{\text{term}}(T_{k_{l_k}})$ は,動線片 T_{k_0} , $T_{k_{l_k}}$ が属する動線 S_k においてそれぞれ最初と最後の動線片となる尤度を意味し, $P_{\text{link}}(T_{k_{n+1}}|T_{k_n})$ は,動線片 T_{k_n} の終端が $T_{k_{n+1}}$ の先端へ連結される尤度を意味する.

(2) 式を(1) 式に代入し、対数をとることで次式を得る.

$$S^* = \underset{S}{\operatorname{argmax}} \sum_{S_k \in S} [\ln P_{\operatorname{init}}(T_{k_0}) + \ln P_{\operatorname{link}}(T_{k_1} | T_{k_0}) + \dots + \ln P_{\operatorname{link}}(T_{k_{l_k}} | T_{k_{l_{k-1}}}) + \ln P_{\operatorname{term}}(T_{k_{l_k}})]. (3)$$

このようにして得られた(3)式に対してハンガリアン法を適用することで、最適な対応付けを実現する[1],[2].

3. 人物動線片間の連結尤度の計算

動線片間の連結尤度 $P_{link}(T_j|T_i)$ は,人物に属する特徴点の動きの軌跡群により得られる性質に基づき,次式のように計算される.

$$P_{\text{link}}(T_j|T_i) = P_{\text{g}}(T_j|T_i) \cdot P_{\text{a}}(T_j|T_i) \cdot P_{\text{m}}(T_j|T_i) \cdot P_{\text{c}}(T_j|T_i). \tag{4}$$

ここで(4)式右辺は各指標に基づき計算される類似度を表し、歩容特徴($P_{\mathrm{g}}(T_{j}|T_{i})$),局所的見え($P_{\mathrm{a}}(T_{j}|T_{i})$),動き($P_{\mathrm{m}}(T_{j}|T_{i})$),時間関係($P_{\mathrm{c}}(T_{j}|T_{i})$)を用いて計算される.具体的には,pyramid match kernel(PMK)[4] によりその類似度を計算する.

3.1 歩容特徴に基づく類似度

人物の歩容特徴は、歩行に伴う周期的な動きに表れる[5]と仮定し、特徴点の動きの軌跡からその特徴を獲得する。本手法では、人物に属する特徴点軌跡群それぞれに対して主成分分析を適用することにより、歩容に相当する周期成分を求める。

動線片 T_i を持つ人物に属する m 番目の特徴点の動きの軌跡 $\mathbf{tr}_i^{(m)}$ を,位置,時間の三次元データ (x,y,t) の集合と見なし,主成分分析を適用する。本手法では,第一主成分の主成分ベクトル $\mathbf{tr}_i^{(m),\mathrm{Pl}}$ は,変位の大きい人物の並進運動にあたり,第二主成分が持つ主成分ベクトル $\mathbf{tr}_i^{(m),\mathrm{Pl}}$ に歩行に伴う周期成分が表れると考え,以後の類似度計算において後者を利用する.

得られる歩容特徴に相当する特徴点の動きの周期成分(第二主成分ベクトル) $\mathbf{tr}_i^{(m),p2}$ に対し、高速フーリエ変換(FFT)を行うことにより周波数特性を獲得する. FFT に用いる窓サイズwは、人間の歩行周期はおおよそ 1 秒程度である [3] ことに基づき、映像のフレームレートに応じて決定される. FFT により得られる周波数特性は、人物に属する特徴点軌跡群それぞれについて計算される.

動線片 T_i に属する m 番目の特徴点軌跡の周期成分 $\mathbf{tr}_i^{(m),p_2}$ について FFT を適用することにより得られる,周波数領域における振幅特性を $\mathbf{A}_i^{(m)} = \{a_i^{(m),0},\dots,a_i^{(m),w}\}$ $(a_i^{(m),n}$ は n 番目の周波数帯における振幅成分)とし,全特徴点軌跡に関する集合を $\mathbf{A}_i = \{\mathbf{A}_i^{(m)}\}$ とする.これらを用い,歩容特徴に基づく類似度 $P_{\mathbf{g}}(T_j|T_i)$ は PMK により次式のように計算される.

$$P_{g}(T_{i}|T_{i}) = \mathcal{C}\left(\Psi_{\text{amp}}\left(\mathbf{A}_{i}\right), \Psi_{\text{amp}}\left(\mathbf{A}_{i}\right)\right). \tag{5}$$

ここで $\mathcal{C}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ は、PMK により計算されたデータ集合間の類似度を表す.

3.2 動きに基づく類似度

二つの動線片 T_i , T_j それぞれの位置,速度を手掛かりに動線片間の類似度を測る.動線片 T_i の終端位置を $\mathbf{x}_i^{\mathrm{tail}}$, 終端位置における速度を $\mathbf{v}_i^{\mathrm{tail}}$ とし,対応付ける候補であるもう一つの動線片 T_j の始端位置を $\mathbf{x}_j^{\mathrm{head}}$, 速度を $\mathbf{v}_j^{\mathrm{head}}$ とする.また T_i の終端位置における時刻を t_j^{tail} , T_j の始端位置における時刻を t_j^{tail} , t_j^{pead} とし,その時間差を Δt とする.人物は等速直線運動すると仮定することにより,それぞれの時刻 t_i^{tail} , t_j^{head} において,動線片 T_i , T_j が互いにどの位置にいる(いた)のかを推定することができる.推定される動線片の位置と実際の位置のペア,すなわち, $\tilde{\mathbf{x}}_i \equiv \mathbf{x}_i^{\mathrm{tail}} + \mathbf{v}_i^{\mathrm{tail}} \Delta t$ と $\mathbf{x}_j^{\mathrm{head}}$, $\tilde{\mathbf{x}}_j \equiv \mathbf{x}_j^{\mathrm{head}} - \mathbf{v}_j^{\mathrm{head}} \Delta t$ と $\mathbf{x}_i^{\mathrm{tail}}$ それぞれが互いに近接した関係にあるならば,動線片間の類似度は高いと見なすことができる.特徴点軌跡群の位置を用い,PMK により類似度は次式のように計算される.

$$P_{m}(T_{j}|T_{i}) = \mathcal{C}\left(\Psi_{m}\left(\tilde{\mathbf{tr}}_{j}\right), \Psi_{m}\left(\mathbf{tr}_{i}\right)\right) \cdot \mathcal{C}\left(\Psi_{m}\left(\mathbf{tr}_{j}\right), \Psi_{m}\left(\tilde{\mathbf{tr}}_{i}\right)\right).$$
(6)

ここで \mathbf{tr}_i , \mathbf{tr}_j はそれぞれ,時刻 t_i^{tail} , t_j^{head} における動線片 T_i , T_j がそれぞれ持つ特徴点軌跡群の位置の集合を表す.また $\mathbf{\tilde{tr}}_j = \{(\mathbf{tr}_j^{(0)} - \mathbf{v}_j^{\mathrm{head}} \Delta t), \cdots, (\mathbf{tr}_j^{(n_j)} - \mathbf{v}_j^{\mathrm{head}} \Delta t)\}$ (n_j は j 番目の動線片に属する特徴点軌跡の個数)は,動線片 T_j の推定された始端位置 $\mathbf{\tilde{x}}_j$ における特徴点軌跡群の位置の集合を表す.同様に, $\mathbf{\tilde{tr}}_i = \{(\mathbf{tr}_i^{(0)} + \mathbf{v}_i^{\mathrm{tail}} \Delta t), \cdots, (\mathbf{tr}_i^{(n_i)} + \mathbf{v}_i^{\mathrm{tail}} \Delta t)\}$ は,動線片 T_i の推定された終端位置 $\mathbf{\tilde{x}}_i$ における特徴点軌跡群の位置の集合を意味する.

3.3 局所的見えに基づく類似度

動線片 T_i を持つ人物に属する,時刻 t=t' における m 番目の特徴点軌跡の位置を中心とした矩形局所パッチを考える.この局所パッチにおいて HS (Hue-Saturation) 色 ヒストグラムを計算する.人物に属する全ての特徴点軌跡 周りについて局所パッチ内色ヒストグラムは計算される ため,時刻 t' における動線片 T_i を持つ人物の見えは,局所パッチ内色ヒストグラム集合 $\mathbf{h}_{i,t'}=\{\mathbf{h}_{i,t'}^{(0)},\cdots,\mathbf{h}_{i,t'}^{(ni)}\}$ により表現される.ここで $\mathbf{h}_{i,t'}^{(m)}$ は,i 番目の動線片に属する,m 番目の特徴点軌跡周りの局所矩形パッチ内における,時刻 t' での色ヒストグラムを意味する.

得られる色ヒストグラム集合を用い、PMK により類似度 $P_{\mathrm{app}}(T_j|T_i)$ を計算する. 動線片 T_j の始端位置における時刻を t_i^{tail} とし、次式により与えられる.

$$P_{\rm a}(T_j|T_i) = \mathcal{C}\left(\Phi_{\rm app}\left(\mathbf{h}_{j,t_j^{\rm head}}\right), \Phi_{\rm app}\left(\mathbf{h}_{i,t_i^{\rm tail}}\right)\right).$$
 (7)

3.4 時間関係に基づく類似度

動線片 T_i の終端時刻は、対応付けるべき動線 T_j の始端の時刻よりも前でなければならない。また、二つの動線間の時間差が大きくなればなるほど連結しづらいと考えられる。このような対応付けるべき動線片間の始端・終端の時刻の関係をに基づき、先行研究 [1], [2] と同様に時間関係に基づく類似度 $P_{\rm c}(T_i|T_i)$ を計算する。

4. 動線片の始端・終端尤度の計算

マルコフ連鎖によりモデル化された連結される動線の 尤度の計算((1) 式)において、3.節において述べた動線 片間の連結尤度の計算に加え、始端、終端尤度 $P_{\text{init}}(T_i)$ 、 $P_{\text{term}}(T_i)$ を計算する必要がある。動線片が始端・終端と なる確率はそれぞれ、全動線片の始端、終端となった個数に対する、人物の動線を連結した後に実際に始端・終端となる動線片の本数の割合として求められる。本手法では、画像平面上における観測領域を $M \times N$ のブロックに分割し、各ブロックにおいて得られる動線片集合から確率分布を学習する。

観測視野において複数の出現、消失領域が存在する場

合,人物の移動方向に依存して動線の始端,終端確率は変動することが考えられる。このような問題に対し,本手法では方向ヒストグラムを導入する。得られる動線片の始端,終端における方向を考慮することにより,始端,終端位置の方向ヒストグラムが得られる。これにより,分割した各ブロックは,方向ヒストグラムそれぞれのビンにおいて始端,終端に関する確率 $\{P_{\rm init}^{(0)},\cdots,P_{\rm init}^{(7)}\}$, $\{P_{\rm term}^{(0)},\cdots,P_{\rm term}^{(7)}\}$ を持つことができる。

5. 実 験

本手法の有用性を確認するために、実際の映像を用いて動線の対応付けの実験を行った。動線の対応付け処理の性能について注目するために、事前に映像から人物領域を切り出し、手動で動線片を生成した。また歩容特徴の利用の性能への寄与を確認するために、歩容特徴に基づく類似度計算を除いたものを基準システムとして用いた。

最初に、比較的人物の動きの観測が良好なシーケンスについて実験を行った。図1に用いた映像の例を示す。本実験において生成した動線片の数は11つであり、実際は6人の人物の動線である。

表1に対応付けの結果を真値と併せて示す。これらの 結果を比較するとわかるように、歩容特徴を用いた場合 では正しく対応付けが行われていることに対し、歩容 特徴を用いなかった場合では誤った対応付けを行ってし まっている。これは、図2に示すように、見えが類似し た二人の人物が非常に近接しており、見えや動きだけの 指標では区別がつかなかったためと考えられる。

歩容特徴の性能向上への寄与を確認するために、本実験において得られた歩容特徴に基づく動線片間の類似度 $P_{\mathbf{g}}(T_{j}|T_{i})$ を図3に示す.この結果からわかるように、対応付けるべき動線片間(表1参照)での類似度は、他の対応付けるべきではない動線片との類似度に比べ明らかに大きな値を示していることが見て取れる.

次に、動線片の対応付けにおいて困難な状況のうちの一つである、観測視野内に多数の人物が存在する混雑したシーケンスについて実験を行った。図4に用いた映像の一部を示す。本実験において生成した動線片の数は25



図1 シーケンス (1) の一部. 図2 赤丸で囲った 6 人の人 物から 11 個の動線片 を得た.



歩容特徴を用いない場合の対応付け失敗時の様子.赤丸で囲った2名の人物は互いに近接しており,正しい対応付けが難しい.

表 1 シーケンス (1) における動線片対応付け結果. 表中の数字は動線片の番号を表しており、矢印の順番で対応づいたことを意味する.

- 1- 1 7 7 7 7			
	提案手法	歩容特徴なし	真値
Track 0	$0 \rightarrow 9$	$0 \rightarrow 9$	$0 \rightarrow 9$
Track 1	$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$	$1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$	$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$
Track 2		4	$4 \rightarrow 5$
Track 3	$8 \rightarrow 6$	$8 \rightarrow 6 \rightarrow 3$	$8 \rightarrow 6$
Track 4	10	10	10

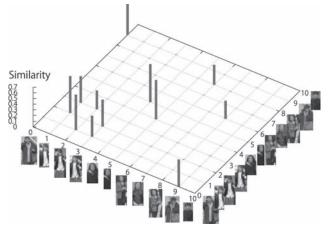


図3 歩容特徴に基づく動線片間の類似度.縦横方向に記される0から10までの数字は動線片番号を意味する.本手法では自分自身への対応は許可していないため,自分自身の間の類似度は計算されない.





図4 シーケンス(2)の一部.赤丸で示す人物は、はじめ周りの群集と同様の動きをしている(左図(a))が、しばらくすると進路を変更して異なる方向へ移動した(右図(b)).

であり、実際は15人の人物の動線である.

表 2 に対応付け結果を真値と併せて示す. この結果からわかるように, 混雑状況であるにも拘らず, 全ての人物の対応付けが行われていることが見て取れる.

6. おわりに

混雑環境下における人物追跡安定化を目的とした,人物の歩容特徴に基づく動線の対応付け手法を提案した.人物に属する特徴点の動きの軌跡群から歩容特徴を抽出し,特徴量集合間の類似度を測る pyramid match kernelを利用することで,最尤推定のもと最適な動線の対応付けを実現した。実際の群集の映像を用いた実験を通じて,混雑環境において歩容特徴が動線の対応付けに有効に働くことを確認した.

表2 シーケンス(2)における動線片対応付け結果.

	提案手法	歩容特徴なし	真値
Track 0	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 1 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 1$
Track 1	$24 \rightarrow 17$	$22 \rightarrow 23$	$24 \rightarrow 17$
Track 2	$7 \rightarrow 8$	$2 \rightarrow 8$	$7 \rightarrow 8$
Track 3	$20 \rightarrow 16$	$5 \rightarrow 18 \rightarrow 1$	$20 \rightarrow 16$
Track 4	$10 \rightarrow 11$	$12 \rightarrow 13 \rightarrow 19$	$10 \rightarrow 11$
Track 5	$18 \rightarrow 19$	4	$18 \rightarrow 19$
Track 6	$2 \rightarrow 3$	6	$2 \rightarrow 3$
Track 7	$22 \rightarrow 23$	$7 \rightarrow 21$	$22 \rightarrow 23$
Track 8	4	$24 \rightarrow 17 \rightarrow 14 \rightarrow 15$	4
Track 9	5	$10 \rightarrow 20 \rightarrow 16$	5
Track 10	6	9	6
Track 11	9		9
Track 12	$12 \rightarrow 13$		$12 \rightarrow 13$
Track 13	$14 \rightarrow 15$		$14 \rightarrow 15$
Track 14	21		21

文 献

- C. Huang, B. Wu and R. Nevatia: "Robust object tracking by hierarchical association of detection responses", Proc. of European Conference on Computer Vision (ECCV), Vol. 2, pp. 788–801 (2008).
- [2] Y. Li, C. Huang and R. Nevatia: "Learning to associate: Hybridboosted multi-target tracker for crowded scene", Proc. of IEEE CS Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Vol. 1, pp. 2953–2960 (2009).
- [3] 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 Conference on Computer Vision (ECCV), Vol. 3, pp. 151–163 (2006).
- [4] K. Grauman and T. Darrell: "The pyramid match kernel: Discriminative classification with sets of image features", Proc. of IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV), pp. 1458–1465 (2005).
- [5] D. Sugimura, K. M. Kitani, T. Okabe, Y. Sato and A. Sugimoto: "Using individuality to track individuals: Clustering individual trajectories in crowds using local appearance and frequency trait", Proc. of IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV), pp. 1467–1474 (2009).

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 第2報 LCDによる画像重畳デバイスの評価

正宗 賢*. 佐藤生馬**

Augmented Reality Display system for MRI environment – 2nd report: Evaluation of the overlay device with LCD

Ken MASAMUNE*, Ikuma SATO**

MRI is used not only for diagnosis but also for intraoperative surgical treatment, especially with open-type MRI. The surgeon often determines the position of the disease region by observing MR images and the patient's simultaneously during the operation, therefore, the predicted spatial position of the diseased part is based mainly on the surgeon's knowledge and experience, and surgeons do not fully utilize the information obtained from the MR image. In order to provide intuitive visualization of MR image for surgery navigation, we've been developing the LASER scanning system for intuitive guidance of the needle path in the MR environment. In this study, to observe the internal information with higher resolution image and drawings, we developed the new slice image overlay navigation system with MR compatible LCD. We added the additional information such as the simulated internal points, the depth bar on the slice image to perform more safe operation. The accuracy evaluation of the overlay system was performed and the average error of 1.75±0.45 mm was obtained. This device is helpful to realize new augmented reality surgical system for interventional MRI.

1. はじめに

現在、高度技術の導入による低侵襲の検査および治療 機器の開発がより積極的に行われ始めている. 特に各種 医用画像による体内画像情報を基にした精密検査や局所 治療は、手術室から検査室の中にまで導入が試みられて いる. 本研究では、特に利点が多いMRIに着目した手 術支援システムの開発を行っている. 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有用である. また、オープンMRI の手術室内への導入により、診断だけでなく治療にも積 極的に用いられるようになってきた. 手術者の手が断層 像の撮影範囲にある患部に直接届くことで、手術中にお ける患部の状況を確認しながらの手術が可能となり、肝 癌などへの穿刺手術等が行われている[1-3]. しかしなが ら、術前もしくは術中の患部MR画像と術野を見比べな がら患部の位置を予測し手術作業を行うため、作業の効 率や正確性は術者の知識と経験に強く依存することとな

り、正確な位置情報は有効に活用されていないと言える.

そこで我々は拡張現実感技術の応用として、ハーフミラーによる断層像重畳表示システムの開発を行い、手術を遂行しやすくする治療支援環境の構築を目指してきた。昨年度の報告では、オープンMRI下手術において視覚支援による断層画像重畳システムを用いた作業支援を目的とした、MRI対応レーザスキャニング装置の開発を行ってきたが、本報告ではMRI対応レーザスキャニング装置で問題として挙げられた、使用時の内部状態のより高解像な画像による可視化を目指し、LCDモニタを用いたオープンMRI対応断層画像重畳(オーバーレイ)表示ナビゲーションシステムの開発および基礎評価を行う。

2. システム構成

2.1 ナビゲーションシステム概要

本システムは、非接触光学式3次元位置姿勢計測装置 (Polaris, NDI Inc.), MRI対応LCD, 重畳表示用デバイス, 非磁性デバイス保持具 (Point Setter, 三鷹光器), モ

²⁰¹¹年3月22日 受理

^{*}東京大学大学院情報理工学系研究科

^{**} 千葉大学大学院工学研究科

ニタ分配機、制御PCおよび0.2TオープンMRIからなる. Fig. 1にシステムの外観、Fig. 2にシステムハードウェアのブロックダイアグラムを示す。制御PCはPentium 4 XEON 2.4 GHzデュアルCPU、2GBのメモリ、フレームグラバーボード(UFG-03HD、ARGO Corp.)からなる. これまでに我々は非磁性非金属ディスプレイの開発も行ってきているが「4」、より高精細な重畳表示画像の提示には不十分であった。そこでここではLCDをMRI対応化させたものを用いる。また、MRIおよび画像重畳デバイスの位置を合わせるRegistrationは3次元位置姿勢計測装置を用いた。オーバーレイ表示手法には先行研究で開発してきたシステムと同様にハーフミラーを用いた手法を応用する「5」、Fig. 3にオーバーレイの原理を示す。

オーバーレイ表示デバイスを通して患部を見ることで、断層画像と術野は視覚的に統合される。すなわち術者の目にはハーフミラー越しに2つの画像が存在するように見える。第1の像はハーフミラーに映る表示装置上のMR断層画像の鏡像であり、第2の像はハーフミラーを通して見える実際の患部である。ハーフミラーの性質から、ハーフミラーに対してディスプレイと対称の位置に鏡像ができる。この鏡像部のMR断層画像をディスプレイに表示することで2つの像が統合され、対象物を透

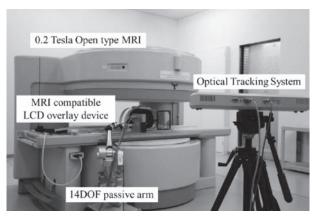


Fig. 1 Overview of the Slice Image Overlay Navigation System

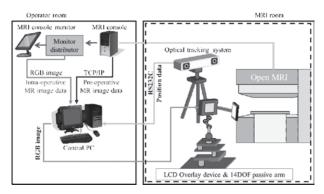


Fig. 2 Block diagram of the MR compatible Overlay Navigation System hardware

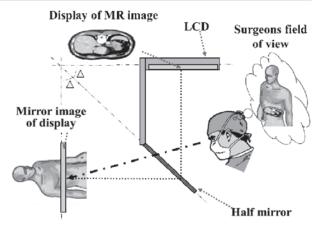


Fig. 3 Principle of image overlay

視したような状態が得られる.この原理では、術者には 実体空間上に情報が正しい位置・大きさに観察される. また複数の観察者が裸眼で任意方向から観察でき、奥行 も幾何的に正確であるため、2眼式立体視等の手法に比 べ有効である.

2.2 穿刺情報を付加したMRI対応オーバーレイ表示 デバイス

MRI内はその撮像原理より、強磁場環境下で微弱な電 磁波を用いた計測を行っている. このため磁性材料が使 用できないことだけでなく、磁場による電子機器への影 響や機器からの電磁波漏洩による画像への影響など様々 な問題があり、MR対応性(MR Compatibility)が求め られる. MR compatible は2005年にASTM標準F2503 においてMR safe, MR Conditional, MR unsafeと再定 義されている^[6]. 本システムは金属材料・導電性材料か らなるLCDを用いるためMR Conditional に分類され、 MR画像の撮像への影響の定量評価が必要である. 我々 は研究[7]において、画像中のアーチファクトの有無、画 像のS/N比、標準ファントムによる歪みの評価のみなら ず、機器から発生する漏洩電磁波による画像への影響調 査の必要性を提言している. 具体的は0.2Tオープン MRIの共鳴周波数帯域における電磁波強度を評価し、撮 像コイル周辺で磁界強度を-71.85 dBμA/m以下とする ことで撮像に影響を与えないことを明らかとした[8].こ の結果をもとに開発したマニピュレータ・デバイスの MRI対応性を漏洩電磁波と MR 画像から詳細に評価可能 である.

体外において穿刺位置・方向を表示するレーザースキャニング装置は有効であるが、同時に体内情報をより詳細に描出するための画像重畳表示が安全な治療には不可欠であるが、画像情報そのものだけでなく、線画や文字なども表示することで穿刺を支援する拡張現実感の付与が求められる。この実現のため、MR画像撮像中に使

用可能なLCDを用いたオーバーレイ表示デバイスの開 発を行った (Fig. 4). オーバーレイ表示デバイスは MRI内で使用するため、ハーフミラーはソーダ石灰ガラ ス、本体のフレーム及び表示装置のケースはアルミニウ ム材からなり、すべて非磁性材料で構成されている、従 来のLCDは漏洩電磁波および磁性材料により撮像に影 響を与える. さらに液晶バックライトに冷陰極管を用い たものは強磁場内では安定して点灯しない. このため に、LEDバックライト式のLCDモジュール (NL10276BC13-01C, NEC) と RGB インターフェイス ボード (NY-10276,内藤電誠) を用い、使用されている 磁性材料をできる限り取り除いた. 前述のMR Conditional 条件を満たすように、電磁波対策として、ケース を3mm厚アルミニウムで製作し、表示用の開口部には フィルム型電磁波シールド(PDP用電磁波シールドフィ ルム, 日立化成)を2重に使用し, アースを取り付け た. 信号ラインにはフィルタ (MD-045D-001, コト ヴェール)を入れ、信号ラインと電源ラインケーブルは 導電性編組ケーブルでシールドした. 以上の厳密な電磁 波対策により高いMRI対応性を得ることができ、0.2 T MRIの共鳴周波数帯域の漏洩電磁波はなく、MRI内で オーバーレイ表示時において、S/N比の低下は1.7%か つ歪みやアーチファクトの発生は無かった. これによ り、MR画像の撮像中でも画像への影響を考慮すること なくオーバーレイ表示が可能となった^[9].

開発したオーバーレイ表示システムを用いて、穿刺手術など行うにあたり、オーバーレイ表示面に沿って穿刺を行う必要があるが、オーバーレイ表示面と患部の正確な位置関係の把握が必要となる。しかしながら、オーバーレイ表示面の奥行き認識には習熟が必要である。レーザスキャニングシステムでは体外での位置姿勢誘導が可能であるが、体内の情報をより判りやすく表示するため、穿刺針などの術具とオーバーレイ表示面の相対位置情報を直感的にナビゲートする機能を組み込んだ。

具体的には3次元位置計測マーカを取り付けた術具とオーバーレイ表示面の奥行き方向に関する相対位置情報を視覚的に表示する(Fig. 5). 画面にはオーバーレイ表示面と術具の奥行き方向の関係を表すカラーバーがあり、術具先端と中間点の2点がオーバーレイ表示面に対して前後方向の差を視覚的に表している. また、術具先端と中間点のオーバーレイ表示平面上における移動方向は円形のマーカにて示されており、マーカは奥行き情報を示すカラーバーと同色である. これらはオーバーレイ表示面の前後30 mm以内に術具が存在しないときは表示されない. 術者は断層画像のみならずこれらの情報を基に、使用している術具とオーバーレイ表示面の相対位置関係を直感的に捉えることが可能である.

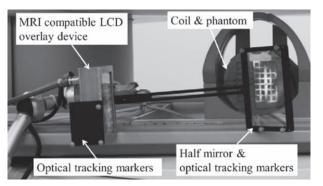


Fig.4 Overview of The LCD slice image overlay device installed the MRI gantry.

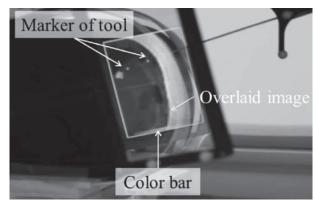


Fig. 5 Overview of depth navigate function

2.3 オーバーレイ表示システムワークフロー

本システムにおいてオーバーレイ表示を以下の1)~17)の手順で行う. 術前に1)~4)を行い, 術中に7)~12)の手順をループさせることで, オーバーレイ表示デバイスの移動に追従した断層画像を重畳表示が可能である.

デバイスの設置、画像の撮像・転送は手動で行う必要があるが、MRI撮像座標系とMRI装置座標系はあらかじめ位置合わせ(レジストレーション)されているため、撮像パラメータを入力するのみで実空間とMR画像座標系の統合が可能である^[4]. 光学式3次元位置計測装置からMRI装置座標系、オーバーレイ表示デバイス座標系、術具座標系を取得することで自動に座標系の統合が行われるため、術者にはレジストレーションなどの手間はない.

本システムを用い穿刺作業や関心領域の術中の様子を観察する場合には、デバイスを固定し、オペレータが制御PCに表示される撮像位置情報をコンソールに入力し、14)~17)のループを行うことで術中画像のオーバーレイ表示が可能である。また、断層画像オーバーレイ表示ナビゲーション機能は7)以降に使用可能となる。

- 1) 関心領域の3次元MR画像を撮像.
- 2) 撮像したMR画像をDICOMサーバ経由で取得.
- 3) 3次元位置計測装置とオーバーレイ表示デバイスを MRI室に設置.

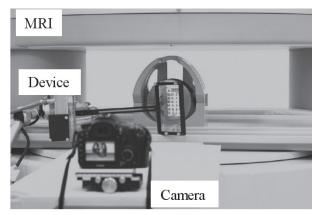
- 4) 制御PCに3次元MR画像の撮像パラメータを入力.
- 5) MRI装置座標系を取得.
- 6) MRI装置座標系と撮像パラメータを用いて、MR 画像座標系を算出.
- 7) 実空間とMR画像座標系を統合.
- 8) オーバーレイ表示デバイス座標系と術具座標系の 座標系を取得.
- 9) すべての座標系を変換可能とし統合.
- 10) オーバーレイ表示面の断層画像を術前MR画像より 質出
- 11) オーバーレイ表示用の画像処理.
- 12) 画像処理を行った術前画像をオーバーレイ表示.
- 13) 関心領域でオーバーレイ装置を固定し、関心領域の 撮像断面情報を取得・表示.
- 14) 撮像位置情報に従いMRフルオロスコピーで穿刺断面の術中画像の撮像.
- 15) MRIコンソールのモニタに表示される術中画像を モニタ分配機とフレームグラバーボードから取得.
- 16) 取得した画像をオーバーレイ表示用に画像処理.
- 17) 画像処理を行った術中画像をオーバーレイ表示し、 ターゲットへ穿刺などを行う.

3. オーバーレイ表示精度評価実験

開発したシステムを用いて、模擬格子ファントム、術前3次元MR画像とオーバーレイ表示デバイスの座標系を統合し、オーバーレイ表示を行い、すべての誤差要因を含めたシステムのオーバーレイ表示精度を評価する.

オーバーレイ表示用の画像として、模擬格子ファントムの3次元MR画像を1pixel=1mmスライス厚2mmでFOV = 256×256×200mmの領域を撮像した。この画像データをオーバーレイ表示システムに転送・座標系を統合した後に、模擬格子ファントムに対してオーバーレイ表示を行った。模擬格子ファントムはアクリル製であり、一定間隔で並べられた格子状の角柱の間に水を満たしたものである。そのため、MR画像には水が描出され、角柱は格子状に画像上は黒く抜けた画像となる。その状態で、格子部の各格子の頂点および稜線の位置関係を計測することにより、オーバーレイ表示精度の評価を行った。Fig.6に実験の設置の様子を示す。

オーバーレイ表示精度は、グリッドファントムの格子にオーバーレイ表示した状態で、1軸のステージを取り付けたデジタルカメラ(Camera:7D, Canon Inc., Lens: EF-S17-55 F2.8 IS USM, Canon Inc.)をファントムから1mの位置に設置し、ステージを用いてカメラを平行移動させ2視点から撮影した。そして、撮影した2視点の画像から三角測量法により格子部のオーバーレイ表示位置誤差を算出した。評価に用いたカメラ画像の解像度は1pixel=0.43 mmであった。



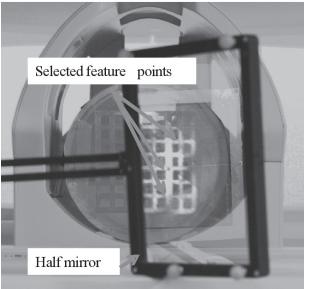


Fig. 6 Experimental Setup

本システムを用いて、模擬格子ファントムに対してオーバーレイ表示の位置誤差精度評価実験を行った結果、各格子点の実際の位置と画像上での位置の誤差平均が1.75±0.45 mmであった。試行回数は5回である。位置誤差は一定の方向にずれていたことから、誤差要因として座標系統合時の誤差とハーフミラーによる歪みが考えられる。これらの位置誤差方向が一定方向であることから、キャリブレーションすることにより精度の向上が見込まれた。

4. 考察および結語

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ガイダンスデバイスとして、LCDを用いたオープン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および評価を行った。昨年度開発したレーザスキャニングシステムとの併用により、穿刺手術などの低侵襲手術において有用な手術支援機器となる。今後はシステムの精度向上および臨床前実験を行い、臨床使用を目指す。

参考文献

- 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, pp. 130-142, 2005.
- 2) 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, pp. 1043-1052, 2007.
- N. V. Tsekos, A. Khanicheh, E. Christoforou, and C. Mavroidis, "Magnetic resonance Compatible robotic and mechatronics systems for image-guided interventions and rehabilitation: A review study", Annual Review of Biomedical Engineering, vol. 9, pp. 351-387, 2007.
- 4) 正宗賢, 佐藤生馬, 舟久保昭夫, 土肥健純, MRI下治療支援 用断層画像オーバーレイ表示システムの開発, 日本コン ピュータ外科学会誌, Vol.11, No.1. pp.15-23, 2009.
- 5) 松家大介,石川達也,村垣善浩,伊関洋,正宗賢,フレーム レス医用断層画像オーバーレイ表示システムの開発,日本コ ンピュータ外科学会誌, vol.8, no.1, pp.9-17, 2006.

- 6) American Society for Testing and Materials (ASTM) International, "Standard Practice for Marking Medical Devices and Other Items for Safety in the MR Environment", ASTM Standard F2503-05, 2005.
- 7) 佐藤生馬, 舟久保昭夫, 葭仲潔, 廖洪恩, 山下紘正, 土肥 健純, 正宗賢, オープンMRI環境下における電磁波のMRI 画像撮像への影響に関する評価, 日本機械学会 2009 年度年 次大会演論文集 Vol. 7, pp. 259-260, 2009.
- 8) 佐藤生馬,長縄明大,舟久保昭夫,土肥健純,正宗賢,MRI 対応画像誘導下手術支援マニピュレータの開発及び電磁波 対策に関する評価,日本コンピュータ外科学会誌,Vol.10, No.4. pp.529 - 538, 2009.
- 9) SATO, A. FUNAKUBO, H. KAMIUCHI, H. LIAO, H. YAMASHITA, T. DOHI and K. MASAMUNE, Development of LCD Slice Image Overlay Device with Electromagnetic Wave Measurement, 2009 JSME-IIP /ASME-ISPS Joint Conference on Micromecharonics for Information nad Precision Equipment, pp. 389-390, 2009.

3次元箱詰め問題に対する実用的アルゴリズムの開発

今 堀 慎 治*

Practical algorithms for three-dimensional packing problem

Shinji IMAHORI*

In this report, practical algorithms for cutting and packing problems are studied. We first consider a problem of enumerating bottom-left stable positions for a given layout of rectangles. We introduce an efficient algorithm that enumerates all the bottom-left stable positions in $O((n + K) \log n)$ time, where n is the number of placed rectangles (i.e., input size) and K is the number of bottom-left stable positions (i.e., output size). This algorithm works for layouts without bottom-left stability and with overlaps. An important consequence of this algorithm is that it can be utilized to design an efficient algorithm to execute a bottom-left algorithm for three-dimensional packing problem. We show that the time complexity is improved from the previous best-known $O(m^5)$ to $O(m^3 \log m)$ to place m rectangular solids.

1. Introduction

Cutting and packing problems are important problems with applications in various industries such as steel, wood, glass and paper. There are many variants of the problem with different objectives and constraints, but the essential task is to place a given set of items in a given larger area without overlap so that the wasted space in the resulting layout is minimized. Almost all variants of the problem are known to be NP-hard, and many heuristic algorithms have been proposed in the literature. One of the typical frameworks of existing heuristic algorithms is the bottom-left strategy, which places items one by one at bottom-left stable positions^{1,2)}. A fundamental problem to be solved for executing these algorithms is to enumerate all bottom-left stable positions for a set of already placed items and one new item to be placed next.

Bottom-left stable positions are defined for a given area, a set of items placed in the area, and one new item. It is a point in the area where the new item can be placed without overlaps with already placed items and the new item cannot move to the bottom or to the left. We also define bottom-left stability for a layout; if there is no overlap among items and no item can move to the bottom or to the left, the layout satisfies bottom-left stability.

In this report, we consider the problem of enumerating bottom-left stable positions for a new rectangle within a given layout of rectangles that may not satisfy bottom-left stability and may have overlaps between rectangles. We introduce an enumeration algorithm that runs in $O((n + K) \log n)$ ctime, where n is the number of placed rectangles and K is the number of bottom-left stable positions.

The bottom-left strategy can naturally be generalized to the three-dimensional case. An important consequence of our enumeration algorithm is that it can be utilized to design an efficient bottom-left algorithm for the three-dimensional packing problem; that is, existing algorithms such as those proposed by Chazelle²⁾ and Healy³⁾ cannot be used for this purpose. We show that the time complexity is improved from the previous best-known $O(n^5)$ to $O(n^3 \log n)$.

2. Problem description

In this section, we introduce two problems treated in this report. The first one is the enumeration problem of the bottom-left stable positions for a given layout of rectangles. We are given a set of n rectangles $I = \{1, 2, \dots, n\}$ and one large rectangular area, also called the container. Each rectangle $i \in I$ has its width and height (w_i, h_i) , and is placed orthogonally in the plane. Let (x_i, y_i) be the coordinate of the bottom left point of rectangle i. We note that the given rectangles may have overlaps. The container has its width and height (W, H) and its bottom left point is placed at (0, 0) in the plane. We are also given one new rectangle $J \notin I$ with size (w_j, h_j) that has not been placed in the area yet. The objective is to enumerate all the bottom-left stable positions

²⁰¹¹年1月31日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託(名古屋大学大学院工学研究科)

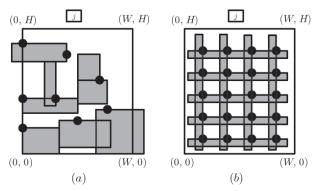


Fig. 1. Bottom-left stable positions for a rectangle.

in the container for rectangle j. See Figure 1 for an example of bottom-left stable positions; black points in this figure denote bottom-left stable positions for rectangle j. Let K be the number of bottom-left stable positions for a given layout and one new rectangle. It is known that $K = O(n^2)$ and K can be $\Theta(n^2)$ for some cases (see Figure 1(b) for an example).

We then explain the three-dimensional packing problem. We are given a set of m rectangular solids and one large container with fixed width W, fixed height H and variable depth D. The objective is to place all the rectangular solids in the container without overlaps so as to minimize the variable depth.

3. Algorithms

We explain algorithms to enumerate bottom-left stable positions for a given layout of rectangles and its application. We first introduce no-fit polygon, which is often used in packing algorithms to check overlaps efficiently. We then explain a technique to compute for each point p in the plane the number of no-fit polygons containing p by using sweep line. In Section 3, we show an algorithm for enumerating bottom-left stable positions for a rectangle. At the end of this section, we mention the three-dimensional packing problem.

For the first problem, instead of considering the constraint that requires a new rectangle to be placed in the container, we use the set of four sufficiently large virtual rectangles $C = \{c_1, c_r, c_r, c_b\}$ (called container rectangles) that satisfies the following condition: Rectangle j does not have overlaps with rectangles $i' \in I \cup C$ if and only if it is placed in the container without overlaps with rectangles $i \in I$. We denote $I' = I \cup C$; then |I'| = |I| + 4 holds.

3.1. No-fit polygon

No-fit polygon is a geometric technique to check overlaps of two polygons in two-dimensional space. It is defined for an ordered pair of two polygons i and j, where the position of polygon i is fixed and polygon j can be moved. NFP(i,j) denotes positions of polygon j having intersection with poly-

gon *i*. Let rectangle *i* be placed at (x_i, y_i) and rectangle *j* be the new rectangle. Then NFP(i, j) is defined as follows:

$$NFP(i,j) = \{(x,y) \mid x_i - w_i < x < x_i + w_i, y_i - h_i < y < y_i + h_i \}$$

We also define the overlap number B(x, y) of no-fit polygons at point (x, y) as follows:

$$B(x, y) = |\{i \in I' | (x, y) \in NFP(i, j)\}|.$$

By using this overlap number, we can characterize bottom-left stable positions as follows:

$$(x, y)$$
 is a bottom-left stable position \iff $B(x, y) = 0 \land B(x - \varepsilon, y) > 0 \land B(x, y - \varepsilon) > 0,$

where ε is any sufficiently small positive number. In the next section, we will describe how to compute overlap numbers of no-fit polygons.

3.2. Compute overlap numbers

The algorithm first computes all no-fit polygons NFP(i,j) of rectangle j relative to placed and container rectangles $i \in I'$. In order to compute overlap numbers of no-fit polygons in the given area efficiently, the algorithm uses a sweep line parallel to the x-axis and moves it from bottom to top.

Let N_t (resp., N_b) be the set of all the top (resp., bottom) edges of no-fit polygons and $N_{tb} = N_t \cup N_b$. The overlap numbers on the sweep line will be changed only when the sweep line encounters a member of N_{tb} , and changes occur only in the interval between the left edge and right edge of the no-fit polygon encountered by the sweep line.

Let N_1 (resp., N_r) be the set of all the left (resp., right) edges of no-fit polygons and $N_{1r} = N_1 \cup N_r$. Because there are n placed rectangles and four container rectangles, $|N_r| = |N_b| = |N_1| = |N_r| = n + 4$ and $|N_{tb}| = |N_{1r}| = 2n + 8$ hold. The elements in N_{1r} are sorted in nondecreasing order of the x-coordinates of the elements. Let $x_{1r}^{(k)}$ be the x-coordinate of the kth element in the sorted list of N_{1r} , and define intervals

$$S_k = \left[x_{1r}^{(k)}, x_{1r}^{(k+1)} \right], \ k = 1, 2, \dots, 2n + 7$$

on the sweep line.

The algorithm maintains the overlap number for each interval S_k during the computation. Initially, the sweep line is at a sufficiently low position, and it does not overlap with no-fit polygons. At this moment, the overlap number of every interval S_k is zero.

We now consider the moment when the sweep line encounters a member in N_{tb} . Let NFP(i,j) be the rectangle whose top or bottom edge is encountered by the sweep line, and

assume that the left (resp., right) edge of NFP(i,j) is the lth (resp., (r+1)st) element in the sorted list of N_{1r} . In this situation, we should change the overlap numbers for intervals S_l , S_{l+1} ,, S_r . To be more precise, we should increase (resp., decrease) their overlap numbers by one if the encountered edge is a member of N_b (resp., N_l). To update overlap numbers on the sweep line efficiently, we use a complete binary tree whose leaves represent intervals S_1 , S_2 ,, S_{2n+7} . Due to the limitation of pages, we omit the details of the complete binary tree and denote only the results (see the paper by Imahori et $al.^{4}$) for the details). It is possible to compute the overlap number of an interval in $O(\log n)$ time. It is also possible efficiently to check whether intervals whose overlap numbers are equal to zero exist in some consecutive intervals.

3.3. Enumerate bottom-left stable positions

We explain our algorithm that enumerates bottom-left stable positions. Observe that, while the sweep line parallel to the x-axis is moved from bottom to top, the overlap numbers of no-fit polygons for intervals in the sweep line decrease only if the top edge of a no-fit polygon is encountered. This means that bottom-left stable positions can be found only in this case, because a point (x, y) can be a bottom-left stable position only if B(x, y) = 0 and $B(x, y - \varepsilon) > 0$ for any sufficiently small positive ε . For this reason, when the sweep line encounters the bottom edge of a no-fit polygon, the algorithm just updates the overlap numbers. On the other hand, when the sweep line encounters the top edge of a no-fit polygon, the algorithm updates the overlap numbers and outputs bottom-left stable positions on the sweep line if such positions exist. To manage these events, the elements in N_{th} are sorted in nondecreasing order of the y-coordinates of the elements.

At any point (x, y) such that the overlap number B(x, y) is equal to zero, we can place rectangle j without overlap. Moreover, if the overlap number becomes zero when the top edge of a no-fit polygon is encountered by the sweep line, then $B(x, y - \varepsilon) > 0$ for any sufficiently small $\varepsilon > 0$, i.e., rectangle j cannot move downward from the point. Furthermore, if the point (x, y) is at the left boundary of an interval S_k and its left adjacent interval S_{k-1} has a positive overlap number, then $B(x - \varepsilon, y) > 0$ for any sufficiently small $\varepsilon > 0$, i.e., rectangle j cannot move to the left. Such a point (x, y) is a bottom-left stable position, and our algorithm enumerates all such points in $O(\log n)$ time per one such position.

3.4. Three-dimensional packing

The bottom-left strategy can naturally be generalized to the three-dimensional problem in theory, but its fast implementation has not been known; the previous best implementation requires $O(m^5)$. By using our enumeration algorithm for rectangles as a core part, we design a bottom-left algorithm for the three-dimensional packing problem, which utilizes the sweep-plane technique and runs in $O(m^3 \log m)$ time. See the paper by Kawashima *et al.*⁵⁾ for the details.

4. Conclusions

Cutting and packing problems are important in many industries and practical algorithms for these problems are needed. In this report, we considered the problem of enumerating bottom-left stable positions for a given layout of rectangles. Our algorithm for this problem runs fast and works for layouts without bottom-left stability and with overlaps. By using this algorithm as a core part, we designed a practical algorithm for the three-dimensional packing problem, which places m rectangular solids in $O(m^3 \log m)$ time.

References

- B.S. Baker, E.G. Coffman, R.L. Rivest, Orthogonal packings in two dimensions. SIAM Journal on Computing. 9 (1980) 846-855.
- 2) B. Chazelle, The bottom-left bin packing heuristic: an efficient implementation. *IEEE Transactions on Computers*. **32** (1983) 697-707.
- P. Healy, M. Creavin, A. Kuusik, An optimal algorithm for rectangle placement. *Operations Research Letters*. 24 (1999) 73-80.
- 4) S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura, Enumerating bottom-left stable positions for rectangles with overlap. *Proceedings of the 9th Forum on Information Technology* 2010 (FIT2010), Issue 1, pp.25-30.
- 5) H. Kawashima, Y. Tanaka, S. Imahori, M. Yagiura, An efficient implementation of a constructive algorithm for the three-dimensional packing problem. *Proceedings of the 9th Forum on Information Technology 2010 (FIT2010)*, Issue 1, pp.31-38.

稼動式ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流の 能動制御に関する研究

長 田 孝 $= 10^{-8}$ 酒 井 康 彦*1

On Active Control of an Axisymmetric Turbulent Jet Using Moving Vortex Generators

Kouji NAGATA*,*1, Yasuhiko SAKAI*1

For the development of an active control of a turbulent jet, measurements are performed in axisymmetric turbulent jets with six computer-controlled vortex generators (VGs) installed at the skimmer. Three moving-modes are tested as well as the stationary mode; in the first mode, the VGs are oscillated in phase (axisymmetric mode); in the second mode, single VG is inserted by turns along the circumferential direction (rotational mode); and in the third mode, three adjacent VGs are inserted alternately (alternate mode). The Reynolds number Re_J based on the skimmer diameter d and the exit velocity U_J is $Re_J = 10,000$ for all cases. Instantaneous axial velocities are measured using hot wire anemometry with an I-type probe. The results show the significant influence of moving VGs on turbulent jet field.

1. 緒 言

軸対称乱流噴流は流体力学における基本的な流れ場のひとつであり、様々な工業分野において広く利用されている。したがって、受動的あるいは能動的に噴流を制御することにより、噴流に関わる各種機器の制御、騒音低減、伝熱・拡散制御、反応制御等が可能となることが期待される。

噴流の特性は初期せん断層の状態に強く依存することが知られている。したがって、噴流出口部に突起を設ける受動制御に関する研究がこれまでに数多く行われてきた $^{1)\sim4}$. これに対して、本研究では、噴流の能動制御手法として、スライドアクチュエータを用いてボルテックスジェネレータ(VG)を稼動させることによる軸対称乱流噴流の能動制御を試みた。動作モードとして、軸対称モード、回転モード、交互モードの三種類を選び、全ての動作モードにおいて単位時間当たりのVGの突出時間が等しくなるような制御を用いて実験を行った。測定結果より、稼動VGによる軸対称乱流噴流の制御効果について考察を行った。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置の概略を図1に示す. 風洞は送風機(昭和電

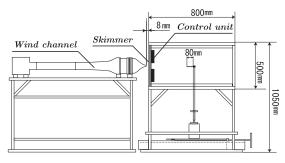


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

気U75-2-M313), ディフューザ, 整流部, 縮流部により構成され, 噴出口は一辺が $40\,\mathrm{mm}$ の正方形断面をもつ. 出口流速が均一な軸対称乱流噴流を形成させるため, 風洞出口から $8\,\mathrm{mm}$ 下流のポテンシャルコア領域に直径 $d=30\,\mathrm{mm}$ の真鍮製のスキマー(排除部)を設置した. 測定部は周囲からの外乱を防ぐためにアクリル製の板で覆われており, その寸法は断面が $500\,\mathrm{mm}$ × $500\,\mathrm{mm}$, 中心軸方向の長さが $800\,\mathrm{mm}$ である. 座標系はスキマー出口の中心を原点とし, 噴流の中心軸方向をx, 鉛直方向をy, スパン方向をzとした.

2.2 ボルテックスジェネレータ (VG)

実験に用いたVGの概略を図2に示す。直角三角形の 突起を流れの方向に対して30°傾けて設置した。VGの 最大突き出し量を3.75mmとした。このVGをスライド アクチュエータ(日本トムソンTU-25S13A)のスライ ドテーブルに取り付け、スキマーに等間隔に6つ設置し

²⁰¹¹年1月28日 受理

^{*} 豊田理化学研究所研究嘱託

^{*1} 名古屋大学大学院機械理工学専攻

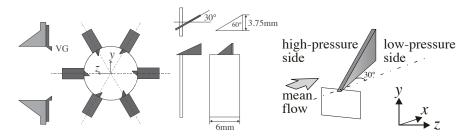


Fig. 2 Schematic of the vortex generator (VG)

た. VGの駆動にはステッピングモータ(オリエンタルモータPMM33B2)を用いた. このモータの励磁最大静止トルクは 3.3×10^{-2} Nm, 立ち上がりおよび立ち下がりの時間精度は 2μ s以内である. コントローラにはオリエンタルモータ社製のEPM2002を用いた. 6つのスライドアクチュエータを同期させるためのトリガースイッチには自作の回路を用いた.

2.3 測定システム

瞬間速度場の測定には熱線流速計(DANTEC Stream Line)を用いた。プローブには I 型熱線プローブ (DANTEC 55P05)を用いた。プローブ受感部の直径は 5μ m,長さは $1.25\,\mathrm{mm}$ である。熱線流速計により得られた電圧信号は AD変換器(NI USB-9215)によりデジタルデータに変換され,固定磁気ディスクに記録された。各乱流統計量の計算は PC を用いて行われた。サンプリング周波数を $20\,\mathrm{kHz}$ とし,サンプリング時間を約 $13\,\mathrm{th}$ とした。

2.4 実験条件

噴流出口部におけるレイノルズ数 Re_J (= $U_J dlv$, U_J :

出口流速、v:動粘度)を約10,000とした。断面分布の測定はx/d=2の位置で行われた。過去の実験 5 と同様、全ての突起を同位相で稼動させる場合(軸対称モード:axisymmetric mode),突出させる突起を周方向に変化させる場合(回転モード:rotational mode),および隣接する左右の三つの突起を交互に突出させる場合(交互モード:alternate mode)について測定を行った(図3)。稼動周波数をf=3Hzとし、全てのモードにおいて単位時間当たりのVGの突出時間が等しくなるように制御した。比較のため、6つのVGを全て静止状態で突出させた場合についても実験を行った。

3. 結果および考察

3.1 時間平均流速分布(断面図)

時間平均流速の断面分布を図4に示す。図の縦軸および横軸はスキマー直径dで無次元化された鉛直およびスパン方向距離であり、等高線は出口流速 U_J で無次元化された平均流速 U/U_J の分布を示す。6つのVGを全て静止状態で突出させた場合(紙面の都合上図は省略する)

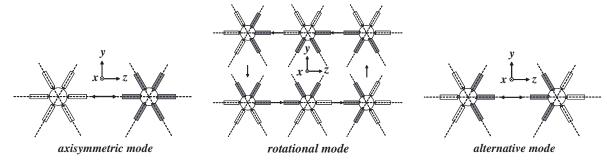


Fig. 3 Moving patterns of the vortex generators. The gray VGs are in operation

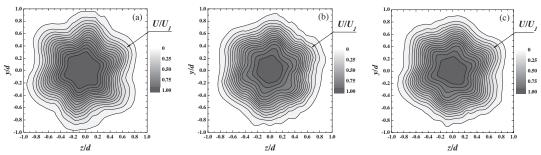


Fig. 4 Contours of mean velocity U/U_J , contour interval = 1/16: (a) axisymmetric mode, (b) rotational mode, and (c) alternate mode

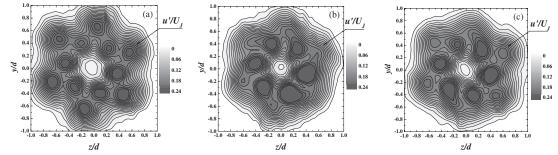


Fig. 5 Contours of rms velocity u'/U_J , contour interval = 0.02: (a) axisymmetric mode, (b) rotational mode, and (c) alternate mode

に比べると、いずれの動作モードにおいても平均流速分布の歪みが小さくなった。これは、VGを静止させた場合に比べると、単位時当たりのVGの突出時間が短いためであると考えられる。したがって、噴流の平均流速分布を大きく歪めたい場合には、VGを静止した状態で常に突出させる受動制御が有効であることがわかる。

3.2 速度変動 rms 値の分布 (断面図)

速度変動のrms値の断面分布を図5に示す。図の縦軸および横軸は図4と同様であり、等高線は出口流速U,で無次元化された速度変動rms値u'/U,の分布を示す。6つのVGを全て静止状態で突出させた場合(紙面の都合上図は省略する)に比べると、いずれのモードにおいても噴流内の乱れが大きく増加すると同時に、乱れが強い領域が広がった。特に、軸対称モードの場合(図5(a))には、1つのVGから2対の渦が放出された結果、高いrms値を示す場所が全体で12箇所存在することが確認できる。

3.3 時間平均流速,速度変動のrms値,および歪度 と尖度の中心軸上変化

時間平均流速*U/U_J*の中心軸上変化を図6に示す。図6の横軸はスキマー直径dで無次元化された中心軸方向距離*x/d*を示す。図6より、静止状態でVGを設置した場合に平均流速の中心軸上での減衰が最も小さいことがわかる。一方、VGを稼動させた場合には、VGを用いない

場合と静止状態でVGを設置した場合の中間の値をとる。また、稼動パターンによる差異はほとんど見られない。これらの結果は、断面分布と同様に、平均流速分布の軸方向変化が単位時間当たりのVGの突出時間に大きく依存することを示している。

速度変動rms値 u'/U_J の中心軸上変化を図7に示す.図7より、静止状態でVGを設置した場合には速度変動rms値の明確なピークがみられず、x/d=6以降で下流方向に一定に近い値をとることがわかる.これは、VGから放出される強い縦渦によるものであると推測される.一方、VGを稼動させた場合には、 $x/d \le 10$ の比較的スキマーに近い領域では、VGを用いない場合と静止状態でVGを設置した場合の中間の値をとる.ただし、分布形状はVGを用いない場合に近い.また、 $x/d \ge 10$ の下流になると、回転モードおよび交互モードの場合の速度変動rms値がVGを用いない軸対称噴流の場合よりも大きくなる傾向が見られる.

速度変動uの歪度Sと尖度Kの中心軸上変化を図8に示す。図8より,歪度Sと尖度KはVGを用いない場合に比べると,より上流位置においてより大きな絶対値をとることがわかる。稼動パターンによる差異はほとんど見られない。なお,スキマー直径の10倍程度下流では,いずれの場合もガウス分布に対応する値に近づくことがわかる。

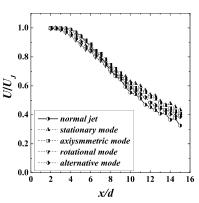


Fig. 6 Axial variation of mean velocity

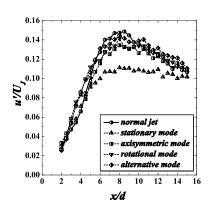


Fig. 7 Axial variation of rms velocity

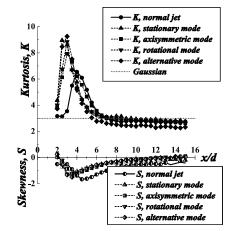


Fig. 8 Axial variations of skewness and kurtosis

4. 結 論

本研究では、稼動VGを用いた軸対称乱流噴流の能動制御を試みた、実験の結果、以下の結論が得られた.

- 1. VGを稼動させた場合、VGを全て静止状態で突出させた場合に比べると、いずれの動作モードにおいても噴流出口近傍 (x/d=2) での平均流速分布の歪みが小さくなる。この平均流速分布の歪みの程度は、単位時間当たりのVGの突出時間に大きく依存する。
- 2. VGを稼動させた場合、VGを全て静止状態で突出させた場合に比べると、いずれのモードにおいても噴流出口近傍 (x/d=2) での噴流内の乱れが大きく増加すると同時に、乱れが強い領域が広がる.
- 3. VGを静止状態で設置した場合、中心軸上での平均流速の減衰が小さくなり、速度変動のrms 値が減少する。 VGを稼動させた場合には、平均流速分布は VGを用いない場合と VGを静止させた場合の中間の値をとる。速度変動rms 値については、 $x/d \le 10$ の比較的スキマーに近い領域では VGを用いない場合よりも値が減少するが、回転モードおよび交互モードでは、 $x/d \ge 10$ の下流になると VGを用いない場合よりも値が増加する。

4. VGを静止状態で設置した場合と稼動させた場合の 両方について, 歪度 Sと尖度 K は VG を用いない場合 に比べてより上流位置においてより大きな絶対値を とる. このとき, 稼動パターンによる差異はほとん ど見られない. また, いずれの場合も, スキマー直径の10倍程度下流ではガウス分布に対応する値に近づく.

謝辞 本研究を遂行するにあたり, 寺島修氏(名古屋大学) および谷中紀公氏(名古屋大学) の協力を得た. 記して謝意を表する.

参考文献

- Bradbury, L.J.S. and Khadem, A.H., J. Fluid Mech., Vol.70 (1975), pp.801-813.
- Rogers, C.B. and Parekh, D.E., AIAA J., Vol.32 (1994), pp. 464-471
- 3) Zaman, K.B.M.Q., J. Fluid Mech., Vol.383 (1999), pp.197-228.
- 4) Mi, J. and Nathan, G.J., *Int. J. Heat and Mass Trans.*, Vol.**42** (1999), pp. 3919-3926.
- Suzuki, H., Kasagi, N and Suzuki, Y., *Experiments in Fluids*, Vol. 36 (2004), pp.498-509.

特徴選択に基づく移動物体のマルチロボット分散協調追跡

関 山 浩 介*,*1 梅 田 崇 之*1 福 田 敏 男*1

Cooperative Distributed Moving Object Tracking by Multiple Robots Based on Feature Selection

Kosuke SEKIYAMA*, *1, Takayuki UMEDA*1, and Toshio FUKUDA*1

This paper proposes a cooperative visual object tracking by multi-robot system, where robust cognitive sharing is essential between the robots. However, one of the main issues in vision-based distributed observation is the significant differences in the background image for the interested object. According to the observing point of the robot, effective invariant feature to identify the interested object is different. In this paper, we propose an ambiguity index to select better feature algorithm for object tracking. Experimental result shows promising result for the effective multi-robot cognitive sharing.

Keywords: Object Tracking, Cognitive Sharing, Feature Selection, Multiple Robots

1. はじめに

これまでの自律分散ロボットによる協調タスクに関する研究では、作業対象の特徴や位置情報等、すなわち本来ロボットの知覚から得られるべき情報は、協調関係にあるロボット同士で事前に共有化されている。従来研究ではランドマーク^[1]やRFID^[2]を用いてこれらの情報を共有している。しかし例えば各ロボットがそれぞれ違うタスクに従事している様な、より一般的な環境では協調関係は一時的かつ動的であり、共有すべき物体やその情報は場面によって適宜選択する必要がある。

物体認識に関する研究ではこれまで様々な手法や有効な特徴量^[3,4,5]が提案されているが、各手法や特徴量が有効的に機能するかどうかは各ロボットの視点に大きく依存しているという問題がある。一方で分散ロボットの協調作業において、各ロボットはそれぞれが異なって位置しているため、同じ物体に対するロボットの視点もそれぞれ異なっている。つまり各ロボットにとって各手法や特徴量の有効性は、認識対象に対する背景パターンに強く依存し、また自身の移動によって動的に変化すると言える。

そこで我々はある物体をロボットが相互に理解するということは、ロボット間で適切な不変項を共有すること とみなし、よりロバストな共有知覚を実現するために階 層的不変項知覚モデルというフレームワークを提案する.不変項は形状であり、色であり、名前であり、関係性であり、それぞれに抽象性のレベルを持っている.ロボットがこれら不変項を適切に選択するために、つまり抽象性の低い不変項を選択するために我々は曖昧度という指標を定義する.曖昧度は変化する環境に応じて算出され、それに基づきロボットは適切な不変項を選択する

実験結果は効果的な特徴選択と、視覚的に変化のある 環境においてロバストな物体追跡が行えることを示せ な

2. 特徴量の評価

2.1. 階層的不変項モデル

ロボットにおける相互認知理解とは、様々な不変項を必要に合わせて選択または統合化し共有することと考えられる。そこで我々はロボットの知覚モデルとして、図1のような階層的不変項知覚モデルを提案する。各不変項は上位項程高い抽象性のレベルを持ち、また各階層を自由に相互参照することが可能である。不変項は大きく4つに分けられ、それぞれ物体情報、物理的関係、機能的関係、知能となる。本論文では協調物体追跡を題材に共有知覚の実現を目指すため、知能は論理的である。また後の章で扱う機能的関係では協調と追跡、物理的関係では追跡対象とランドマークの定量的な位置関係、物体情報では形状情報と色情報を必要に応じて選択することで共有知覚を行い協調物体追跡を行う。またより一般的

Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University

²⁰¹¹年2月2日 受理

^{*}豊田理化学研究所研究嘱託

^{*1}名古屋大学大学院マイクロナノシステム工学専攻

な環境では、ロボットの例えば知能は時に共感型であり 論理型であり、状況に合わせて様々な不変項を選択する ことになる.

また各不変項の有効性を評価する指標を曖昧度と定義することにする。本論文では特に色情報と形状情報に焦点を当て、議論を行う。曖昧度は時々刻々と変化する環境に応じて変化し、ある特徴量の曖昧度が低い程、その環境ではその特徴が物体を認識するのに有効だと評価できる。曖昧度によって、自分の周囲の環境を定量的に評価することが可能であり、他のロボットの曖昧度を通信によって得られれば、そのロボットの周囲はどのような環境なのかも類推することが可能である。

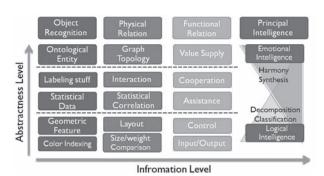


Fig. 1. Hierarchical Invariants Perception Model

2.2. 色に関する曖昧度

2.2.1. 曖昧度の定義

Mean-shift法では領域内のヒストグラムの分布を求め、その重心へ窓の重心を移動させていく。つまり窓付近でしか探索を行わない為、対象の近くに同色の物体が存在すると誤認識が発生する。それゆえ色情報を基にした物体認識手法の有効性は、取得画像における対象と同色物体の存在密度と存在確率によって決まるといえる。

まず取得画像中において対象と同色の色がどの程度分布しているか、つまり同色物体の存在密度をカラーヒストグラムを用いて評価する。対象のカラーヒストグラム H_{target} と画像全体のカラーヒストグラム H_{all} をそれぞれ正規化した上で、両者の交差相関を式(2)により求めたものをCとする。ここで各ヒストグラムは正規化してあるため、Cは0から1の値を取りうる。

$$C = \sum_{i} min(H_{target}(i), H_{image}(i))$$
 (1)

次に同色物体の存在確率を求める.まず対象から画像中に存在する各同色物体までの距離分布がポアソン分布で得られると仮定する.そこで同色の物体間の距離を発生事象として、得られたポアソン分布から閾値以下の累積確率を求めることで対象近傍での同色物体の存在確率を評価できる.まず物体間距離を以下のように定義する.図2は物体間距離の定義の模式図である.

・認識対象の面積:Atarget

・対象を円で近似した時の半径: $R = \sqrt{A_{target}/\pi}$

・同色物体の面積:Aobject

・同色物体を円で近似した時の半径: $r = \sqrt{A_{object}}/\pi$

・各近似円の中心間距離:L

物体間距離: d = L-r-R

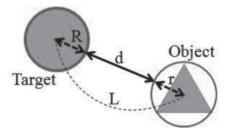


Fig. 2. Definition of the distance between objects

次に物体間距離dが小さい程,発生事象kが小さくなるよう定義する.

$$d < 5 : k = 1$$

5 · $(n-1) \le d < 10 · n : k = n \ (2 \le n \le 19)$
95 $\le d : k = 20$

認識対象と同色の物体全てについてd及びkを求め、発生期待値 λ を求める。得られたポアソン分布におけるk<6の累積確率Pを式(3)より求める。ここで予備実験において $k\leq 5$ において誤認識が良く発生したため経験的にk=6を閾値と定めた。

$$P = \int_0^5 P_{(k)} dk \tag{2}$$

最後にCとPの相乗平均を求めることで、色に関する曖昧度 A_{color} を定義するが、両者は等価ではないため重みを与える。なぜなら誤認識が起こるかどうかは認識対象と同色物体間の距離に大きく依存するため、すなわちPに大きく寄与するためである。 A_{color} を(3)で定義する。曖昧度は0から1の値を取る。

$$A_{color} = C^{\frac{n}{n+m}} \cdot P^{\frac{m}{n+m}}, n : m = 1 : 3$$
 (3)

2.2.2. 曖昧度の評価

本セクションでは上記で定義した曖昧度と実際の誤認識率との関係性を検証する.曖昧度 A_{color} = 0–19, 20–39, 40–59, 60–79, 89–となるような場面を理想環境、実環境5種類づつを用意し、計50の場面で認識可能かどうかを実験する。図3は実験のスナップショットである。青いボールが認識対象であり、赤い円がロボットが認識している対象である。灰色の円は対象以外の青い物体を近似したものである。図4の左、中央図では色分布を表すCも低く、それぞれの同色物体間距離dも大きく距離評

価関数Pも低いため、曖昧度 A_{color} は低い値を取り認識に成功している。一方で図4の右図ではCは大きく変わらないが、対象の近くに青い物体が存在しておりそれぞれのdが小さい値を取っているためPは大きく、 A_{color} も大きくなり、認識に失敗している。

以上のような実験を曖昧度の各値に対して行い、まとめたものが図4である。横軸に曖昧度、縦軸に認識に成功した場面の数を取った。これより曖昧度が60を超えると誤認識が発生し始め、80を超えると色特徴量では認識を行えないことがわかる。



Fig. 3. Snapshots in Idean and Real Scene

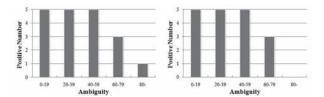


Fig. 4. Success Probability: Left is in Ideal Scene, Right is in Real Scene

2.3. 形状に関する曖昧度

2.3.1. 曖昧度の定義

輪郭情報に基づいた認識手法として、パターンマッチングを用いる。マッチングの際に使用する類似度はHu-Moment^[6]を用いて以下のように定義される。

$$m_{k}^{i} = sign(h_{k}^{i}) \cdot \log |h_{k}^{i}|$$

$$m_{k}^{i} = sign(h_{k}^{i}) \cdot \log |h_{k}^{i}|$$

$$Si = \sum_{k=1}^{7} |m_{k}^{i} - m_{k}^{i}|$$

$$(4)$$

上式から得られた類似度Sは、S=0で完全に一致し、Sが大きいとパターンが乖離していることを意味する。ここで式 (4) のようにシグモイド関数を用いてSをS'変換することで、完全に一致する場合にS'=1となる。

$$S_i' = \frac{1}{1 + \exp^{-\alpha(S - \beta)}}$$
 (5)
 $\alpha = -15, \beta = 0.3$

S'を入力画像から得られた全ての輪郭に対して求め、 得られた輪郭の数をNとし、以下の様に曖昧度 $A_{contour}$ を 定義する。曖昧度は0から1までの値を取る。

$$A_{contour} = \frac{\sum_{i=1}^{N} S_{i}'}{N} \tag{6}$$

ただし、入力画像から輪郭が一切得られなかった場合、また対象と似ている輪郭が存在しない場合、つまりある閾値を超えるようなS'を持つ輪郭が存在しない場合、輪郭情報では全く認識を行えないことを意味するため、 $A_{contour}=1$ とする.

2.3.2. 曖昧度の評価

本セクションでは色に関する曖昧度で行ったのと同じように、輪郭に関しても検証を行う。図5に実験のスナップショットを挙げる。図5の左、中央図では曖昧度も低く、正しく認識をしている。一方で図5の右図では対象と似たような物体が複数あるため、曖昧度が高くまた認識にも失敗している。

実験結果を図6に纏める.これらの結果から輪郭の曖昧度は40を超えると誤認識が発生し始め,60を超えると輪郭情報による認識が行えなくなることがわかる.これらの実験により,定義した曖昧度の上昇と共に各特徴量の有効性も薄れることと言える.



Fig. 5. Snapshots in Idean and Real Scene

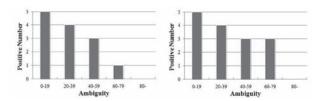


Fig. 6. Success Probability: Left is in Ideal Scene, Right is in Real Scene

2.4. 特徴選択アルゴリズム

本セクションではロボットが環境に応じて特徴量を選択するアルゴリズムについて論じる. 基本的には上記で定義した曖昧度を比べ, 値が低い方の曖昧度を選択する. しかし各曖昧度の検証で分かったように, 各特徴量の誤認識が起こり始める曖昧度は同じではない. そこで経験的に算出した補正として輪郭の曖昧度を1.2倍したものを新たな曖昧度として計算しなおし, 色の曖昧度と比べることで特徴選択を行う. また曖昧度はフレーム毎に計算を行い特徴選択を行うが, ロボットは自律移動するために曖昧度は激しく変化する場合がある. そのために激しく選択する特徴量が変化し, 本来ならば認識出来る環境であっても誤認識を起こしてしまう状況が考えら

れる. また逆に各曖昧度の値が拮抗している場合も選択 特徴量が激しく変化する. それを避けるために以下の2 つの処理を行う.

- ・直近10フレームの各曖昧度を保存し、その平均値 を11フレーム目の曖昧度とする。
- ・曖昧度の差が10未満の場合、特徴量を変更しないこれにより曖昧度の激しい変化が抑えられ、それに伴い特徴選択も収束する.

3. 通信による共有知覚プロセス

3.1. 物体情報の共有

あるロボットが何らかの事情で対象を追跡出来なくなった時、他のロボットに追跡を依頼する必要がある.しかし各ロボットの周囲の環境はそれぞれ違っているため、あるロボットにとって有効な特徴量が他のロボットにとって有効であるとは限らない.そこで通信によってロボット同士がコミュニケーションを行うことで見え方の誤差を修正する.例えば対象を追跡中のロボットAがロボットBに追跡を依頼する際、ロボットは以下のような手順で見え方の差異を修正しタスクを遂行する.

- (1) ロボットA曖昧度の低い特徴量をパケットとしてロボットBに送信する. 色情報を付加するものをColor Packet, 輪郭情報を付加するものをContour Packetとする.
- (2) ロボットBは受信した特徴量を基に追跡を開始する. その特徴量の曖昧度が低い場合そのまま追跡を行うが, 曖昧度が高い場合にロボットBは他の特徴量をロボットAにRequest Packetを送信することによって要求する.
- (3) Request Packet を受信したロボットAは送信していない特徴量をロボットBに送信する.
- (4) 新たな特徴量を得たロボットBはそれらを基に追跡を再開する. 曖昧度が両方とも高い場合も追跡を続行するが、その場合認識している物体が正しいか不明という認識の基で追跡を行う.

また各パケットを受信すると受信したロボットはAnswer Packetを送信し、Answer Packetを受信すると各パケットの送信を停止する.

3.2. 対象同定

複数ロボットで物体追跡を行う場合に対象を同定出来るかという問題が存在する. 対象を追跡しているロボットが1台の場合, 対象を正しく認識していようがいまいがそのまま追跡を続行する他はない. しかし複数のロボットが対象を認識している場合, 次の3つの場合が考えられる. 一つに両ロボット共に正しく物体を認識出来ている場合, 二つに両ロボット共に正しく物体を認識出来ていない, 三つにどちらか一方のロボットが正しく物体を認識出来ている場合である. この問題を, 図1の物

理的関係における物体間の位置関係を用いることで解決 出来ると考えられる. 本論文ではランドマークに対する 位置関係を用いてこの問題にアプローチする.

まずロボットが物体を認識している場合、一定秒数毎に物体を認識している事を他のロボットに主張するRecogniton Packet を送信する。そのパケットには選択している特徴量の種類、その曖昧度、対象とランドマークの位置関係の3つの情報が付加されている。ここで位置関係とは対象がランドマークに対して左右どちらに存在しているか、またそもそもランドマークの近くに存在していない場合を示す。次に自分自身がRecognition Packetを送信しており、他のロボットから同パケットを受信した場合、まず自分と相手の位置関係を考慮した上でそれぞれの対象とランドマークの位置関係に矛盾が生じていないかどうかを確認し次の様な手順で追跡を続行する。

CASE 1 位置関係に矛盾がある場合

- (1) 自分の曖昧度が他のロボットの曖昧度 より低い場合, 自分が追跡を続行する
- (2) 自分の曖昧度が他のロボットの曖昧度 より高い場合、自分は周囲を探索する
- (3) 両者の曖昧度が拮抗している場合は、 どちらが正しいが判断出来ないので互 いに追跡を続行する

CASE 2 位置関係に矛盾がない場合

- (1) 両者の曖昧度が低い場合は, 両者が同じ 物体を認識しているとして両ロボット とも追跡を続行する
- (2) 両者の曖昧度が高い場合は、おそらく同じ物体を認識しているとして両ロボットとも追跡を続行する

4. 物体追跡をタスクとした共有知覚の実験

4.1. 実験条件

まず実験環境を図7に示す. 追跡対象は手動で操作する移動ロボット上に乗せた青いボールである. またランドマークは赤いブロックで既知である. ロボットB, Cの

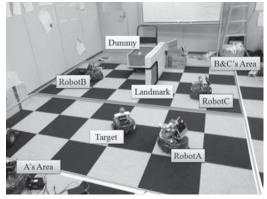


Fig. 7. Experimental Environment

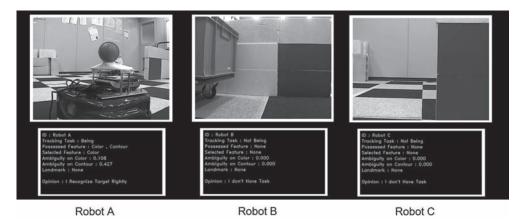


Fig. 8. Experimentarl Result: Frame 61

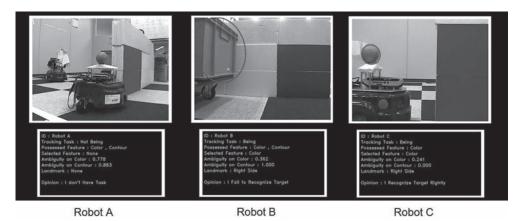


Fig. 9. Experimentarl Result: Frame 269

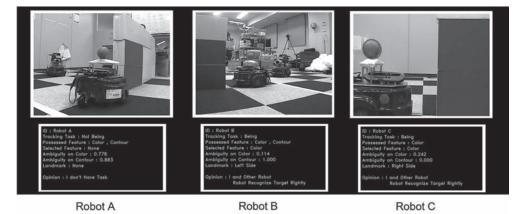


Fig. 10. Experimentarl Result: Frame 308

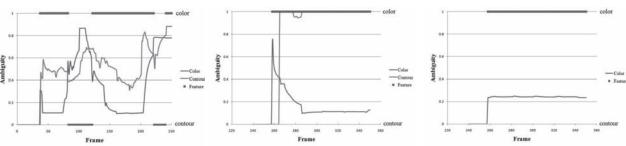


Fig. 11. Transition: Robot A

Fig. 12. Transition: Robot B

Fig. 13. Transition: Robot C

移動可能範囲の左側では、対象と同色のブロックをダミーとして配置してある.

実験手順は以下のようになる. (1) のみ手動で行い, (2) 以降はロボットが自律的に判断し行動する.

- (1) ロボットAの入力画像中で追跡対象を選択することで対象の色と輪郭に関する情報を得る.
- (2) 対象がロボットAの移動範囲内にいる場合ロボットAは追跡を行う
- (3) 対象がロボットAの移動範囲外に移動した場合, ロボットAはロボットB,Cに追跡を依頼する.
- (4) ロボットABCは前セクションで示した手順で情報の共有化及び対象の同定を行う.

4.2. 実験結果

実験結果の動画から数フレーム切り取ったものを図8, 9, 10, に示す. また各ロボットの曖昧度と選択特徴量の遷移について図11, 12, 13 に, ロボット間の通信のログを図14に示す.

図8では対象がロボットAの追跡範囲外に出た為,他 ロボットに追跡を依頼する直前であり、この時ロボット Aは色情報を基に追跡しているのでColor Packetを送信 した. 図9においてロボットBは色情報を基に追跡を開 始しようとするが、曖昧度が高いため輪郭情報を要求す る. しかしロボットBの視点では対象と類似する輪郭が 存在しなかったため, 色情報を基に追跡を行っており, ランドマークは対象の右側にあると判断している.一方 でロボットCは色情報を基に曖昧度が低い状態で追跡が 出来ているため輪郭情報を要求せず、またランドマーク は対象の右側にあると判断している. ここでロボット B, Cは互いにRecognition Packetを送信しており、対象 を同定しようと試みる. しかし対象とランドマークの位 置関係に矛盾が生じたため、曖昧度の高いロボットBは 一端追跡をストップし、周囲の探索を開始した、図10 において、ロボットBは再び対象らしき物体を認識し た. 今回はランドマークは対象の左にありロボットCの 主張と矛盾しないため、また曖昧度も両者低い値で認識 出来ているため、対象の同定が完了したと両ロボットは 主張している.

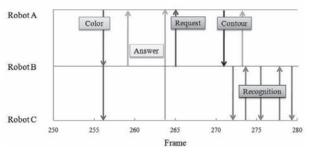


Fig. 14. Communication Log

5. お わ り に

複数ロボットを用いた協調動作における課題である共有知覚に対するアプローチとして、環境における各特徴量の有効性を評価する曖昧度を導入し、それに基づき環境によって最適な特徴量を選択し認識を可能にするアルゴリズムを開発した。さらに複数ロボットによる協調物体追跡を通した実験により、ロボットの視点の違いから生じる見え方の差異をコミュニケーションを通じて解消し、またランドマークと対象の位置関係を用いることで対象を同定及び追跡が可能であることを示した。

参考文献

- L Zhao, R Li, T Zang, L Sun, and X Fan, "A Method of Landmark Visual Tracking for Mobile Robot", Intelligent Robotics and Applications, PTI, Proceedings, volume 5314 of Lecture Notes in Artificial Intelligence, pp.901-910, (2008).
- [2] Tan, K.G, Wasif, A.R., Tan, C.P, "Objects Tracking Utilizing Square Grid Rfid Reader Antenna Network", Journal of Electromagnetic Waves and Applications, Volume 22, pp.27-38 (12), (2008).
- P. Tussaubatafan and D. Suter, "Object Tracking in Image Sequences Using Point Feature", Pattern Recognittion, 38 (1), pp.105-113, (2005).
- [4] A. Yilmaz, "Object Tracking by Asymmetric kernel Mean Shift with Automatic Scale and Orientation Selection", in Proc. IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, pp.1-6, (2007).
- [5] K. Okuma, A. Talegahani, N. de Freitas, J.J. Litle, and D.G. Lowe, "A Boosted Particle Filter: Multitarget Detection and Tracking", In ECCV (1), pp.28-39, (2004).
- [6] M. Hu, "Visual pattern recognition by moment invariants", IRE Transaction on Information Theory, pp.179-187, (1962).
- [7] D. Comanisiu, V. Ramesh, and P. Meer, "Real-time tracking og non-rigid objects using mean shift", IEEE Computer Vision and Pattern Recognision, vol.2, pp. 142-149, (2000).
- [8] D. Comanisiu, "Mean shift analysis and applications", IEEE International Conference on Computer Vision, pp.1197-1203, (1999).
- [9] K. Fukunaga and L. Hostetler, "The estmation of the gradient of a density function, with applications in pattern recognision", IEEE Trans. Inf. Theory vol.21, no.1, pp.32-40, (1975).

次世代ULSIに向けた固相拡散法を用いた Si_{1-x-v}Ge_xSn_v on Insulator 構造の形成

中 塚 理*,*** 望 月 健 太* 財 満 鎭 明*

Formation of Si_{1-x-y}Ge_xSn_y on Insulator by using Solid-Phase Mixing of Ge_{1-x}Sn_x/SOI Structures for Next-generation ULSI Applications

Osamu NAKATSUKA*,***, Kenta MOCHIZUKI*, Shigeaki ZAIMA*

We have investigated the formation of a $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ layer on insulator by using solid-phase mixing of heteroepitaxial $Ge_{1-x}Sn_z/Si$ on insulator (SOI) structures. The solid-phase mixing of Ge/SOI structure generally requires the high temperature annealing as high as $1000^{\circ}C$ for the formation of $Si_{1-x}Ge_x$ on insulator. We found that the incorporation of Sn into Ge realizes the reduction of the annealing temperature lower than $400^{\circ}C$ for the formation of a $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ layer. The morphology of the $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ layer is uniform and the mosaicity is effectively reduced by annealing.

1. 序 論

現代の高度情報化社会の発展は、継続的に進展する超々大規模集積回路(Ultra large scale integrated circuits: ULSI)の高集積化、高機能化によって支えられている。ULSIを構成する基本素子であるシリコン(Si)系金属--絶縁物--半導体電界効果型トランジスタ(Metaloxide-semiconductor field effect transistor: MOSFET)は、スケーリング則に沿った微細化によって、高速化、低消費電力化を実現してきた。しかし、近年、MOSFETの設計寸法は30nmにまで到達しており、物理的、技術的、さらには経済的な要因から微細化のみによっては、その持続的性能向上を維持できなくなっている。今後は、従来材料の性能を越える様々な新規材料の導入によって、スケーリングのみに頼らない新しい性能向上技術が求められている。

例えば、MOSFETの駆動電流特性向上のためには、従来のSi材料以上の高いキャリア移動度を持つゲルマニウム(Ge)のチャネル材料としての導入が検討されている。加えて、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、 $Si_{1x}Ge_x$ バッファ層などを介したGeチャネルへの結晶歪印加による移動度向上技術も必要不可欠とされている $^{1,2)}$.

また、高速・低消費電力デバイス応用に向けて、短 チャネル効果抑制などの観点からは、Si on insulator (SOI)、Ge on Insulator (GOI) あるいは $Si_{1:x}Ge_x$ on Insulator (SGOI) 構造の開発も重要な課題の一つである³⁾. 従来、SGOI層の形成には、SOI基板上へのヘテロエピタキシャル成長や酸化濃縮法によるものが検討されている⁴⁾. これらの方法は、Si上のヘテロエピタキシャル $Si_{1:x}Ge_x$ 層に生じる結晶傾斜を伴ったドメイン形成(モザイシティ)の影響やコスト低減のための薄膜化と高い結晶性の両立などが課題となっている.我々は過去にSOI基板上にGe層をエピタキシャル成長後、1000 $\mathbb C$ 程度の高温熱処理によって、Si-Ge間の相互固相拡散を促すことで、膜厚100nm程度の薄膜において、モザイシティの小さいSGOI構造を形成する手法を報告した⁵⁾.

一方、我々は次世代のMOSFET用材料として Ge_{1-x} Sn_x あるいは Si_{1-x-y} Ge_x Sn_y 混晶に注目している $^{6-9)}$. Snは Ge よりも大きな格子定数を持つ、Si およびGe と同じV 族系元素であり、 Ge_{1-x} Sn_x 混晶はSi あるいはGe 基板上にヘテロエピタキシャル成長が可能である $^{6)}$. Ge への Sn の添加によって、 Ge_{1-x} Sn_x /Si 界面反応の促進、混晶形成温度の低減などの効果が期待される。今回、我々は SOI上に成長した Ge_{1-x} Sn_x 層を用いて、熱処理による固相拡散、 Si_{1-x-y} Ge_x Sn_y 混晶層形成にについて検討を行った。

2. 実験方法

基板として、SOI層膜厚44nmのSIMOX(separation by implanted oxygen)基板を用いた。Ge_{1-x}Sn_x層の成長には超高真空分子線エピタキシー装置(Molecular beam

²⁰¹¹年2月7日 受理

^{*}名古屋大学大学院工学研究科

^{**}豊田理化学研究所奨励研究員

epitaxy: MBE)を用いた。SIMOX 基板を化学洗浄後、MBE装置に導入し、850℃、15分間の真空中熱処理によって、Si(001)清浄表面を形成した。その後、基板温度150℃においてSOI上に膜厚200 nmの Ge_zSn_{1z} ヘテロエピタキシャル層を成長した。Sn組成は0%から10.8%とした。GeおよびSnの蒸着にはそれぞれKnudsenセルを用いた。試料を大気中に取り出した後、スパッタリング装置を用いて膜厚100nmのSiO2キャップ層を形成した。その後、窒素雰囲気中において、400℃、1~180分間の熱処理を試料に施した。

形成された薄膜の結晶構造をX線回折(X-ray diffraction: XRD), 透過電子顕微鏡(Transmission electron microscopy: TEM), および走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy: SEM)等を用いて評価した.

3. 結果及び考察

400 \mathbb{C} , 60 分間の熱処理を施した Sn 組成10.8% の $\mathrm{Ge}_z\mathrm{Sn}_{1-}$ / SOI 構造試料の断面 TEM 像を図1 に示す. 埋め込み酸化膜 (Buried oxide: BOX) 層上に単一の層が形成されていることがわかる. これは、400 \mathbb{C} の熱処理によって SOI 層と $\mathrm{Ge}_z\mathrm{Sn}_{1-x}$ 層との間に相互固相拡散が生



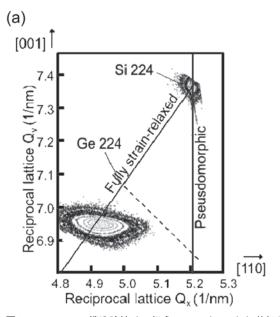
図 1 400℃, 60分間の熱処理を施したGe₂Sn₁₋₄/SOI構造試料の断面 TEM像。初期 Sn組成は10.8%。

じ、各元素がミキシングした結果、単一の $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ 混晶層が形成されていることを示唆している.

Sn組成 10.8% の Ge_zSn_{1-z}/SOI 構造試料の熱処理前後における XRD 二次元逆格子空間マッピング(Two-dimensional reciprocal space mapping:2DRSM)測定の結果を,それぞれ図 2(a) および 2(b) に示す.今回,224 Bragg回折点近傍の逆格子空間マップを測定した.熱処理前の逆格子マップにおいては, Ge_zSn_{1-z} 層が形成されていることがわかる.また,ピークは完全歪緩和を示す軌跡の上に位置していることから,SOI 上に形成された Ge_zSn_{1-z} 層はほぼ歪緩和した状態であることもわかる.回折ピークの形状は [110] 方向に広がっており,歪緩和に伴う Ge_zSn_{1-z} /SOI 界面におけるミスフィット転位形成が原因となり, Ge_zSn_{1-z} /層に微傾斜が生じていることが示唆される.

次に図2(b)に示した熱処理後の試料の逆格子空間マップにおいては、熱処理前の Ge_zSn_{1-z} に起因する回折ピークは消失し、 Ge_zSn_{1-z} に起因する回折ピークが観測される。これは、 Ge_zSn_{1-z} 層とSOI層とのミキシングの結果、 $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ へテロエピタキシャル層が形成されたことを示している。原子半径の小さなSiが Ge_zSn_{1-z} 層に混入することで混晶層の格子定数が小さくなっている。

比較のため、Snを含まないGe/SOI構造試料に、同じ400℃、60分間の熱処理を施した後のXRD-2DRSM測定結果を図3に示す。熱処理後も回折ピークはGe224逆格子点上に位置しており、Ge層とSOI層との間に固相反応は生じていない。TaokaらはSOI上にヘテロエピタキ



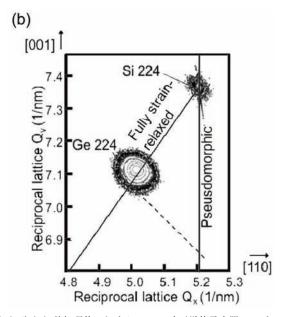


図2 Ge_sSn₁₋/SOI構造試料 (Sn組成:10.8%) の (a) 熱処理前および (b) 熱処理後における XRD 二次元逆格子空間マップ. SiおよびGe224 Bragg 回折点近傍を測定した.

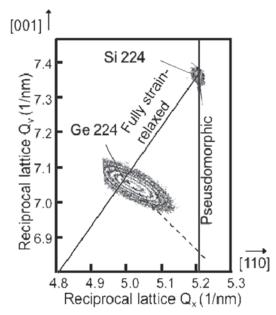


図3 400℃, 60分間の熱処理を施したGe/SOI構造試料のXRD二次元逆格子空間マップ.

シャル成長したGe層に1100 $\mathbb C$ の熱処理を施すことで界面ミキシングを引き起こし、SGOI構造を形成できることを報告している $^{5)}$. 今回、Ge層への10%程度のSn導入によって、固相反応温度が減少した結果、GOI形成よりもはるかに低い400 $\mathbb C$ という低温熱処理で $Si_{1-xy}Ge_xSn_y$ on insulator (SGTOI) 構造を形成できることを実証した。

また、熱処理後のGe/SOI試料で観察される回折ピークは[110]方向にプロードな形状となっているのに対し、今回形成したSGTOI試料における回折点の形状は、熱処理前の楕円形から対称性の良い円形に変化している。これは、 $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ 層の結晶微傾斜が低減してモザイシティが改善されていることを示唆している。熱処理による混晶形成に伴って、モザイシティの原因となる界面ミスフィット転位である 60° 転位や貫通転位が減少しているためと推測される。

Sn組成 10.8% の Ge_z Sn_{1-z}/SOI 構造試料における XRD-2DRSM 測定結果より見積もられた面直方向の格子定数の熱処理時間依存性を図4に示す。1 分間の熱処理後で既に格子定数がバルク Ge よりも小さくなっており、 Si_1 - z_y Ge $_z$ Sn $_y$ 層が形成されていることがわかる。

Ge-Sn および Si-Sn は共晶系のため、Ge および Si 中への Sn の平衡 固溶限界はそれぞれ 6×10^{19} atoms/cm³ および 5×10^{20} atoms/cm³ である $^{10)}$. そのため、Si_{1-x-y}Ge_xSn_y 混晶層からは過剰な Sn が析出する傾向がある。ここで、今回形成された Si_{1-x-y}Ge_xSn_y混晶層の Sn 組成について考察する。熱処理によって Ge_xSn_{1-x}層の Sn 原子がすべて析出し、Si_{1-w}Ge_w層が形成されたと仮定する。はじめに形成した Ge_{0.892}Sn_{0.108}層に含まれる Ge 量と SOI層の Si 量

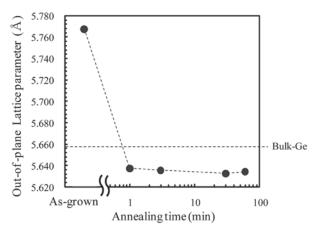


図4 Ge_sSn_{1.}/SOI構造試料における面直方向の格子定数の熱処理 時間依存性.

とを考慮すると、Sn xしで形成される $Si_{1-w}Ge_w$ 層のGe 組成は78.2%と予想できる。一方で、XRD-2DRSM測定で観測された回折点位置は、 $Si_{1-w}Ge_w$ 層の形成を仮定した場合には、Ge 組成89%に対応する。すなわち、観測された結晶層の格子定数は予想よりも大きな値になっている。したがって、一定量のSnが格子置換位置に存在し、格子定数を増大させていることが推測される。XRDの結果から、およそ2%のSnが $Si_{1-x-y}Ge_xSn_y$ 層中に取り込まれていることが推計された。そのため、余剰の8%のSnは局所的に析出して、Sn結晶粒を形成しているものと考えられる。

4. 結 論

SOI基板上に形成したヘテロエピタキシャルGe,Sn₁₋₂ 層に400℃の低温熱処理を施すことでSi_{1-x-v}Ge_xSn_v混晶 層を形成できることを実証した.従来のGe/SOI構造へ の熱処理によるSGOI構造形成には1000℃程度の高温が 必要であるのと比較して、その熱処理温度を大きく低減 できた.このSi_{1-x-v}Ge_xSn_v混晶層をバッファ層として用い れば、圧縮歪Ge層を形成可能であり、正孔移動度の高い pMOSFETへの応用が期待できる. また、Si_{l-ra}Ge_rSn_v 混晶層はSi, GeおよびSnの組成を個別に制御すること で、同一の格子定数を保ったままで、エネルギーバンド 構造を変調できることが知られており¹¹⁾,光学デバイス への応用も期待できる. 今後は、SiおよびGe組成の制 御による格子定数差の補償を利用したSn析出の抑制, 転位構造の解明による結晶性の向上、エネルギーバンド 構造やキャリア移動度などの電子物性解明などを進めて いきたい.

参考文献

S. Takagi, T. Tezuka, T. Irisawa, S. Nakaharai, T. Maeda, T. Numata, K. Ikeda, and N. Sugiyama: *Mater. Sci. Eng. B* 135 (2006) 250.

- R. Pillarisetty, B. Chu-Kung, S. Corcoran, G. Dewey, J. Kavalieros, H. Kennel, R. Kotlyar, V. Le, Lionberger, M. Metz, N. Mukherjee, J. Nah, W. Rachmady, M. Radosavljevic, U. Shah, S. Taft, H. Then, N. Zelick, R Chau: *Int. Electron Dev. Meeting (IEDM2010)*, San Francisco, USA, Dec. 2010.
- 3) T. Mizuno, S. Takagi, N. Sugiyama, H. Satake, A. Kurobe, A. Toriumi: *IEEE Electron Dev. Lett.* **21** (2000) 230.
- 4) T. Tezuka, N. Sugiyama, T. Mizuno, S. Takagi: *VLSI Technol. Symp.* (2002) p.96.
- N. Taoka, A. Sakai, S. Mochizuki, O. Nakatsuka, M. Ogawa
 S. Zaima: *Thin Solid Films* 508 (1996) 147.
- S. Takeuchi, A. Sakai, K. Yamamoto, O. Nakatsuka, M. Ogawa, S. Zaima: Semicond. Sci. Tech. 22 (2007) S231.

- S. Takeuchi, Y. Shimura, O. Nakatsuka, S. Zaima, M. Ogawa,
 A. Sakai: Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 231916.
- Y. Shimura, N. Tsutsui, O. Nakatsuka, A. Sakai, S. Zaima: *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 04C130-1-4.
- 9) O. Nakatsuka, N. Tsutsui, Y. Shimura, S. Takeuchi, A. Sakai, S. Zaima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 04DA10.
- 10) Semiconductor Basic Data 2nd Revised Edition, edited byO. Madelung (Springer, Berlin, 1996).
- 11) Y.Y. Fang, J. Xie, J. Tolle, R. Roucka, V.R. D'Costa, A.V. Chizmeshya, J. Menendez, J. Kouvetakis: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 16095.

高精度組織観察法を用いた鉄鋼材料における表面加工法の最適化

佐藤尚¹ 西浦孝幸² 窪田優一² 三浦永理³ 渡辺義見⁴

Optimization of Surface Treatment Method for Fe Alloy by High-Resolution Microscopy

Hisashi SATO¹, Takayuki NISHIURA², Yuichi KUBOTA², Eri MIURA-FUJIWARA³ and Yoshimi WATANABE⁴

When metallic materials are severely deformed only on its surface, deformation-induced layer with very fine grain and high hardness is formed on the surface. Such deformation-induced layer is often observed on the surface treated by shot-peening, wear and so on. In this study, formation behavior of deformation-induced layer by shot-peening or sliding wear was investigated using Fe-33mass%Ni alloy. Especially, phase transformation behavior induced by these surface treatments is focused. The deformation-induced layer formed by the sliding wear has only austenite phase and fine microstructure. On the other hand, the deformation-induced layer induced by shot-peening has small grains and consists of both austenite and martensite phases. It is considered that this microstructural difference of deformation-induced layer comes from surface temperature generated during the surface treatments. Moreover, it is found that there is no dependence of initial microstructure on the microstructure of deformation-induced layer. From the obtained results, it is concluded that the microstructure of the deformation-induced layer depends on the surface-treatment method.

1. 緒 言

切削やドリル穴あけのような機械加工およびブラッシングやショットピーニングのような表面処理を施した金属材料表面には、母材組織と異なる層状組織が観察される場合がある $^{1)-9)}$. この層状組織は、加工変質層と呼ばれており $^{4).6)-9)}$, ナノ結晶粒で構成された微細な組織を有する $^{1)-9)}$. また、Fe合金に形成する加工変質層は白層とも呼ばれており、他の金属材料に生じる加工変質層と同様に微細な組織を有する $^{4).6)-9)}$. これらの加工変質層は、加工表面での巨大なせん断変形によって形成する.

このような加工や表面処理をFe合金に施した場合、その表面近傍では、加工変質層の形成と同時に加工誘起相変態が発生する^{3).6).7)}. それゆえ、Fe合金における加工や表面処理に伴う加工変質層の形成挙動は、加工中に生じる相変態によって大きく影響される. ここで、機械加工や表面処理によって生じる相変態の発現要因を考え

ると、その要因には、加工表面での巨大なせん断変形お よび加工熱が挙げられる. 前者の要因は、すべての機械 加工および表面加工に共通して生じる現象である. 一 方,後者の加工熱の影響は、機械加工や表面処理の各技 術によって異なると考えられる. 例えば、表面処理技術 の一つであるショットピーニング処理は、硬質粒子が衝 突した部位のみで加工されるため、加工表面における平 均的な温度は上昇しにくい. 一方で, ブラッシング処理 では、加工表面全体が常にブラシと接触して加工されて いるため、加工表面温度が摩擦熱などによって上昇しや すい. それゆえ、Fe合金の表面に形成する加工変質層 の組織および機械的特性は、表面処理に用いた各技術に 大きく依存すると考えられる. しかしながら、このよう な依存性に対する知見を報告した研究は少ない. この知 見は、目的に沿った表面処理技術を選定するうえでの決 定要因になるため、特に表面処理分野において重要であ ると考えられる.

本研究では、Fe合金への表面処理技術の最適化を念頭にして、表面処理技術が変質層の微細組織に及ぼす影響について調査した。この加工変質層における微細組織の中でも、本研究では表面処理に伴って生じる相変態挙動に着目している。また、本研究では、表面処理技術と

2011年2月1日 受理

¹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おもひ領域准教授)

²名古屋工業大学大学院工学研究科機能工学専攻大学院生

³名古屋工業大学大学院工学研究科傾斜機能材料研究所特任

⁴名古屋工業大学大学院工学研究科おもひ領域教授

してショットピーニング法およびブラッシングを念頭にした摩擦摩耗法を用いている。さらに、同一組成のもとで異なる初期組織を有する試料に対し、ショットピーニング処理あるいは摩擦摩耗処理を施すことによって、Fe合金の初期組織が加工変質層の組織に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1. 試料作製

本研究では、供試材としてFe-33mass%Ni合金イン ゴットを用いた. これは、Fe-Ni合金の微細組織がオー ステナイト (γ) 相およびマルテンサイト (α') 相のみ から構成され, かつ相変態温度も明確になっており, 相 変態の研究に関するモデル材料として適しているためで ある¹⁰⁾. そこで、本研究ではFe-33mass%Ni合金イン ゴットより、ショットピーニング処理および摩擦摩耗処 理に用いる試料を切り出した. ショットピーニング用試 料および摩擦摩耗用試料の寸法は、それぞれ15mm× 15mm×厚さ3mmおよび3mm×3mm×長さ20mmで ある. ショットピーニング用試料は1100℃で30分間の オーステナイト化処理を施し、水冷した. 一方、摩擦摩 耗用試料は、950℃で1時間のオーステナイト化処理後 に水冷した. Fe-33mass%Ni合金のマルテンサイト変態 開始温度は-104^{\mathbb{C}}であるため $^{10)}$, オーステナイト化処 理を施した試料はγ単相組織を有する. その後, 水冷に よって作製した試料の一部に対して、液体窒素中で30 分間のサブゼロ処理に供した. このサブゼロ処理によっ (τ, α) 相を多く有する試料を得た. Table 1 に本研究で 作製した試料の詳細を示す.

Table 1 Details of specimens for wear test and shot-peening test.

Caccimon nama	Caaling mathad	Initial
Specimen name	Cooling method	microstructure
WW (for wear test)	Water quench	only γ
WL (for wear test)	Water quench + Subzero	γ + α'
SW (for shot-peening test)	Water quench	only γ
SL (for shot-peening test)	Water quench + Subzero	γ + α'

2.2. 摩擦摩耗処理

WW 試料およびWL 試料に対して摩擦摩耗処理を施した. 摩擦摩耗処理は, ブロックオンディスク式摩耗試験機にて, 荷重39.2N, すべり速度0.5m/sおよびすべり距離1000mの条件にて行った. 相手材にはSKD11 (Hv=203)を用いた. 摩擦摩耗処理後の試料に対し, X線回折法 (XRD) による5ピーク法にて, 摩耗表面近傍におけるγ相体積分率を測定した. さらに, 摩耗表面近傍の断面組織における結晶方位分布を後方散乱電子線回折法(EBSD) にて観察した. このとき, EBSD観察は, 加速電圧15kVおよびステップサイズ0.3μmの条件にて行った.

2.3. ショットピーニング処理

SW 試料および SL 試料を用いてショットピーニング 処理を行った。ショットピーニング処理は、直径 210 μ m~300 μ mのジルコン製ショット材(Hv=650~800)を用いて行った。ショットピーニング処理における噴射 圧力および噴射時間は、それぞれ 0.6 MPa および 600s である。また、噴射ノズル先端から試料表面までの距離は 300mm とした。その後、XRDにて加工表面近傍の γ 相体積分率を測定した。さらに、加工表面近傍における断面組織の結晶方位分布も EBSDにて観察した。

3. 結果考察

3.1. 摩擦摩耗処理における加工変質層の形成挙動8,9

Figure 1は、摩擦摩耗処理後の摩耗表面近傍における EBSD観察に得られたイメージクオリティー像(IQ)である。Figure 1(a)および(b)は、それぞれ試験後のWW 試料およびWL試料の微細組織を示している。また、IQ 像における黒線は大傾角粒界である。WW試料および WL試料とも、摩耗表面近傍に近づくにつれて組織が微細化していた。また、WW試料に形成した変質層直下の結晶粒径は 3μ mであるため、変質層内部の結晶粒径は 3μ m以下であることが分かる。Table 2は、摩擦摩耗前後における摩耗表面近傍の γ 相体積分率である。WW試料では、摩擦摩耗前後において γ 相単相であった。一方で、WL試料では、摩擦摩耗処理によって γ 相体積分率が減少している。すなわち、WL試料は、摩擦摩耗中に

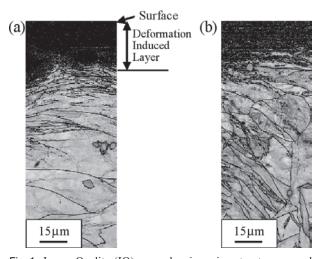


Fig. 1 Image Quality (IQ) maps showing microstructure around worn surface of (a) WW and (b) WL specimens. Black lines show high-angle grain boundary.^{8), 9)}

Table 2 Volume fraction change of γ around wear surface. ^{8), 9)}

Cassimon nome	Volume fraction of γ		
Specimen name	Before wear test	After wear test	
WW	100 vol.%	100 vol.%	
WL	17 vol.%	100 vol.%	

 α 'から γ 相への逆変態が生じている.過去の研究において,Fe-33mass%Ni 合金における逆変態開始温度(A_s 点)は200 $\mathbb C$ であることが報告されている 10).また,本研究の摩擦摩耗処理で生じる摩擦熱を測定した結果,摩耗表面における最大温度は約230 $\mathbb C$ であった.それゆえ,WL試料の初期組織に存在する α '相は,摩擦摩耗に起因する摩擦熱で γ 相に逆変態する.この摩擦摩耗に起因する摩擦熱で γ 相に逆変態する.この摩擦摩耗による加工変質層の形成挙動は,摩耗に起因した巨大ひずみによる結晶粒微細化と摩擦熱に起因した逆変態によって説明可能である.

3.2. ショットピーニング処理による加工変質層の形成挙動⁹⁾

Figure 2は、Figure 1と同様にEBSDにて観察した ショットピーニング処理後のSW試料およびSL試料に おける加工表面近傍のIQ像である. SW試料およびSL 試料においても、摩擦摩耗処理を施した試料と同様に加 工表面に近づくにつれて組織が微細化していた. Table 3は、ショットピーニング処理前後における加工表面近 傍のγ相体積分率を示している. Table 3から分かるよう に、SW試料では、ショットピーニング処理に伴ってγ 相体積分率が減少しており、加工誘起マルテンサイト変 態が生じている. 一方, SL 試料では, ショットピーニ ング処理によって γ 相体積分率が増加しており、 α '相か らγ相への逆変態が発生していた. そこで, ショット ピーニング処理の加工熱に起因する加工表面温度の上昇 を熱電対にて測定したところ、加工中の最大温度は28℃ であった. よって、SL試料に生じた逆変態は、加工誘 起によるものと考えられる. 過去の研究において, SUS304あるいはSUS316にHigh pressure tortion加工 を施すと、巨大なせん断変形と加工熱によって加工誘起 マルテンサイト変態と逆変態の両方が発生すると報告さ

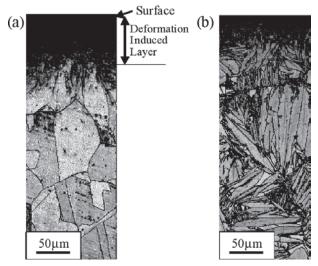


Fig. 2 IQ maps showing microstructure around worn surface of (a) SW and (b) SL specimens. Black lines show high-angle grain boundary.⁹⁾

Table 3 Volume fraction change of γ around the deformed-surface by shot-peening test. ⁹⁾

Specimen name	Volume fraction of γ		
	Before shot-peening	After shot-peening	
SW	100 vol.%	55 vol.%	
SL	13 vol.%	39 vol.%	

れている^{11),12)}. この現象は、本研究で得られた現象と類似している。ゆえに、SL試料で生じた逆変態は巨大なせん断変形と加工熱によって生じると考えられる.

摩擦摩耗処理とショットピーニング処理にて生成した 加工変質層は、両者とも微細結晶粒で構成されているが 異なる相分布を有する. つまり、加工中に表面にて生じ る相変態挙動は、ショットピーニング処理および摩擦摩 耗処理の間で異なる. 摩擦摩耗における試料表面は、常 に相手材と接触しており、摩耗表面の温度が摩擦熱で高 温になるため、逆変態が生じやすい. しかし、ショット ピーニング処理中の加工表面では、ショット材が衝突し たときのみショット材と接触するため、摩擦摩耗に比べ て大きな加工熱が生じなく、逆変態が発現しにくい. よって、摩擦摩耗処理およびショットピーニング処理で 形成した加工変質層の微細組織の違いは、加工中に生じ る加工熱の違いに起因すると考えられる.

4. 結 論

摩擦摩耗処理およびショットピーニング処理にて形成した変質層は微細結晶粒を有する。摩擦摩耗処理で形成した変質層は初期組織に関わらず γ 相単相であった。一方、ショットピーニング処理で形成した変質層は初期組織に関わらず γ 相と α '相の共存組織であった。この変質層の微細組織の違いは、加工中に生じた加工熱の違いに起因すると考えられる。

参考文献

- Y. Watanabe, N. Yamanaka and Y. Fukui: *Metall. Mater. Trans. A*, 30A (1999) 3253-3261.
- Y. Watanabe, K. Yokoyama and H. Hosoda: *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 1467-1472.
- Y. Todaka, M. Umemoto, S. Tanaka and K. Tsuchiya: *Mater Trans.*, 45 (2004) 2209-2213.
- 4) 江田 弘: 材料加工層, 養賢堂, (2007), 1-5.
- H. Sato, T. Murase, T. Fujii, S. Onaka, Y. Watanabe and M. Kato: *Acta Mater.*, 56 (2008) 4549-4558.
- 6) 梅本 実, 戸高義一, L. Jingo: 鉄と鋼, 94 (2008) 616-628.
- 7) 戸高義一,川畑雄士,L. Jinguo,田中修二,小栗和幸,鈴木 正,梅本 実,土谷浩一:鉄と鋼,**96** (2010) 21-28.
- 8) H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe: *Mater. Sci. Forum*, **654-656** (2010) 1227-1230.
- 佐藤 尚,西浦孝幸,窪田優一,三浦永理,渡辺義見:日本 機械学会2010年度年次大会講演論文集,6 (2010) 279-280.

- 10) 牧 正志, 狭間徳一, 下岡貞正, 田村今男: 材料, **24** (1975) 296-300.
- 11) J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya: *Acta Mater.*, **55** (2007) 1397-1406.
- 12) J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka, K. Fujisaku and K. Tsuchiya: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **18** (2008) 577-582.

複雑系科学における統計的推論の幾何学

松添博*

Geometry for statistical inferences in complex systems

Hiroshi MATSUZOE*

In complex systems, probability distributions do not decay exponentially. Such a probability distribution is expressed as a long tail distribution or a fat tail distribution, and it may not have an expectation or a variance. However, notions of expectation or variance are followed to probability distributions of exponential type. They may be useless for probability distributions of non-exponential type.

In this paper, we consider q-exponential distributions as an example of probability distribution of non-exponential type. We then consider statistical inferences for q-exponential families from a viewpoint of differential geometry.

1. はじめに

地震の発生頻度や株価変動の分布など、複雑系科学に 現れる確率分布は、確率の減衰が遅いものも多い、確率 分布の「裾が長い」、「裾が重い」などの表現がされる が、このような確率分布では、確率変数の平均や分散が 定義できないこともある。しかしながら平均や分散とい う概念は従来の指数型の確率分布に則した表現であり、 幂分布をはじめとする非指数型の分布の表現には適さな い

そこで本論文では、微分幾何学を用いた非数型分布の 表現法や、統計推論の手法について解説する.

2. 統計モデルの幾何学

初めに、簡単に統計モデルの幾何学を解説する。詳しくは情報幾何学に関する文献などを参照されたい 1 . $(\Omega,\mathcal{F},\mathcal{P})$ を確率空間とし、 Ξ を \mathbf{R}^{n} の開集合とする。 Ω 上の確率密度関数のなす集合Sが統計モデルであるとは、 $\mathcal{E}\in\Xi$ をパラメータとする次の集合である。

$$S = \left\{ p(x;\xi) \middle| \int_{\Omega} p(x;\xi) dx = 1, p(x;\xi) > 0 \right\}.$$

適当な条件のもとでSを曲がった空間、すなわち多様体とみなし、 $\{\xi^i\}$ をその局所座標系とする。

次にSに曲がった空間としての内積, すなわち多様体上のRiemann計量を以下の式で定める.

$$g_{ij}^F(\xi) := E_{\xi} [\partial_i l_{\xi} \partial_j l_{\xi}].$$

ただし $E_{\xi}[f] = \int_{\Omega} f(x)p(x;\xi)dx$ は確率変数f(x)の $p(x;\xi)$ に関する期待値、 $l_{\xi} = l(x;\xi) = \log p(x;\xi)$ は $p(x;\xi)$ の対数 尤度、 ∂_{i} はパラメータ ξ に関する微分である。こうして定まるRiemann 計量を、特にFisher計量と呼ぶ。

さらにSの共変微分構造、すなわちアファイン接続を 定める。 $\alpha \in \mathbf{R}$ に対し

$$\Gamma_{ij,k}^{(\alpha)}(\xi) = E_{\xi} \left[\left(\partial_{i} \partial_{j} l_{\xi} + \frac{1 - \alpha}{2} \partial_{i} l_{\xi} \partial_{j} l_{\xi} \right) (\partial_{k} l_{\xi}) \right]$$

によって α -接続 $\nabla^{(\alpha)}$ を定義する。特に重要なものは1-接続と(-1)-接続であり、 $\nabla^{(e)}=\nabla^{(1)}$ 、 $\nabla^{(m)}=\nabla^{(-1)}$ と書く。 α -接続と β -接続の差から3次形式 C^F を

$$\frac{\alpha - \beta}{2} C_{ijk}^F = \Gamma_{ij,k}^{(\beta)} - \Gamma_{ij,k}^{(\alpha)}$$

と定義する.

有用な統計モデルとして、次の指数型分布族がある.

$$S = \left\{ p(x;\theta) \middle| p(x;\theta) = e^{Z(x) + \sum_{i=1}^{n} \theta^{i} F_{i}(x) - \psi(\theta)} \right\}.$$

ただし θ = $\{\theta^1,\dots,\theta^n\}$ はパラメータ、 Z,F_1,\dots,F_n は Ω 上の確率変数、 ψ はパラメータ θ の関数である。以下、簡単のためZ(x) = 0とするが Ω の座標変換によって一般性を失うことなく、このように置くことができる。

²⁰¹¹年2月1日 受理

^{*} 名古屋工業大学大学院工学研究科・情報工学専攻/ 工学教育総合センター

指数型分布族に対しては、1-接続と(-1)-接続は平坦な接続となる。すなわち、内積構造としては空間が曲がっているのであるが、微分構造としては空間が平らであるとみなすことができる。これは通常のRiemann幾何学とは異なり直感も働かないが、応用上は目的に合わせて幾何構造をデザインすることも重要である。

 $\{\theta^i\}$ -座標系に関するFisher計量 g^F と3次形式 C^F は ψ をポテンシャルとして次の式で与えられる.

$$g_{ij}^F(\theta) = \partial_i \partial_j \psi(\theta),$$
 (1)

$$C_{iik}^F(\theta) = \partial_i \partial_j \partial_k \psi(\theta). \tag{2}$$

確率変数 $F_i(x)$ の期待値を η_i とすると $\{\eta_i\}$ もSの座標系となる. さらに関数 $\phi(\eta)$ を $\phi(\eta)$ = $E[\log p(x;\eta)]$ で定めると $\{\eta_i\}$ -座標系に関するポテンシャルとなり(1),(2)と同様な式が成り立つ. また、以下の関係式も得られる.

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta^{i}} = \eta_{i}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial \eta_{i}} = \theta^{i},$$

$$\psi(p) + \phi(p) - \sum_{i=1}^{m} \theta^{i}(p) \eta_{i}(p) = 0, (p(x) \in S).$$

また、Sには正準ダイバージェンスと呼ばれる距離2乗型の関数も定まる。

$$\rho(p,q) := \psi(p) + \phi(q) - \sum_{i=1}^{n} \theta^{i}(p) \eta_{i}(q),$$
$$p(x), q(x) \in S.$$

今の場合はKullback-Leiblerダイバージェンス, または 相対エントロピーと呼ばれる量と一致し

$$\rho(q, p) = E_p[\log p(x) - \log q(x)] \tag{3}$$

である.

3. q-指数型分布族とその双対平坦構造

この章では指数型分布族を拡張し 4 , その幾何学構造を考える。まずはじめに、指数関数と対数関数の概念を拡張したq-指数関数とq-対数関数を定義する。正の定数qを固定する。ここで1+(1-q)x>0として

$$\exp_{q} x := \begin{cases} (1 + (1 - q)x)^{\frac{1}{1 - q}}, & q \neq 1, \\ \exp x, & q = 1 \end{cases}$$

を q-指数関数,

$$\log_q x := \begin{cases} \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q}, & q \neq 1, \quad (x > 0), \\ \log x, & q = 1 \end{cases}$$

をq-対数関数と呼ぶ、 $q \rightarrow 1$ の極限を考えると、これらは通常の指数関数、対数関数である。一般にはq-指数関数とq-対数関数は逆関数とはならないが、ここではパラメータに制限をつけることで、q-指数関数とq-対数関数が互いに逆関数の状況を考える。

統計モデルがq-指数関数に関して指数型分布と同じ表式を持つもの、すなわち

$$S_q := \left\{ p(x; \theta) \middle| p(x; \theta) = e^{\sum_{i=1}^n \theta^i F_i(x) - \psi(\theta)} \right\}$$

をq-指数型分布族と呼ぶ. q-指数関数は実際には冪型の関数であるので, q-指数分布は冪型の確率分布である. 例えばq-正規分布

$$p(x;\mu,\sigma) = \frac{1}{Z_q} \left[1 - \frac{1-q}{3-q} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2} \right]_{\perp}^{\frac{1}{1-q}}$$

はq-指数型分布の典型例である。ただし Z_q は規格化定数である。通常の正規分布がBoltzmann-Gibbs-Shannonエントロピーの最大化によって特徴付けられるのに対し、q-正規分布はTsallisエントロピーの最大化によって得られ、非加法的統計力学を中心とする分野で盛んに議論されている $^{5),6)}$.

q-指数型分布族の幾何構造であるが,通常の指数型分 布族の類推(1)と(2)から

$$g_{ij}^{q}(\theta) = \partial_{i}\partial_{j}\psi(\theta),$$

$$C_{iik}^{q}(\theta) = \partial_{i}\partial_{i}\partial_{k}\psi(\theta)$$

を定義し、それぞれq-Fisher 計量とq-3次形式と呼ぶことにする。その結果 S_q には互いに双対的な平坦接続が定義できることがわかり、その平坦接続を $\nabla^{q^{(e)}}$ および $\nabla^{q^{(m)}}$ と書く、

 S_q に定まる双対平坦構造を理解するために、q-エスコート分布とq-期待値を次の式で定義する.

$$\begin{split} P_q(x) &\coloneqq \frac{1}{Z_q(p)} p(x)^q, \ Z_q(p) \coloneqq \int_{\Omega} p(x)^q \, dx. \\ E_q[f(x)] &\coloneqq \int_{\Omega} f(x) P_q(x) dx \\ &= \frac{1}{Z_q(p)} \int_{\Omega} f(x) p(x)^q \, dx \end{split}$$

複雑系科学に現れる冪型の分布は裾確率が重いため、通

常の期待値や分散が発散することも多い. もともとは q-期待値などの概念は,発散の困難を回避するために導入されたものである.

通常の指数型分布族の双対座標系 $\{\eta_i\}$ は確率変数 $F_i(x)$ の期待値によって定義されていたが、q-指数型分布族の場合には

$$\eta_i = \frac{\partial}{\partial \theta^i} \psi(\theta) = \int_{\Omega} F_i(x) P_q(x;\theta) dx.$$

とq-エスコート確率を用いたq-期待値で与えられる. S_q には正準ダイバージェンス(3)も定義されるが,

$$\rho_q(p(\theta'), p(\theta)) = E_{qp(\theta)}[\log_q p(\theta) - \log_q p(\theta')]$$

という関係式を満たす.指数型分布族の正準ダイバージェンスは(3)で見たように対数尤度の差の期待値で表されたが、q-指数型分布族の場合にはq-対数尤度の差のq-期待値で表される.この結果からq-指数型分布族の場合にはq-対数尤度という概念が有用であることが示唆されるが、次の章でさらにその意味を考える.

4. 独立性概念の修正と複雑系科学に おける統計的推論

この章では確率変数の独立性の概念を修正し $^{3),5)}$, q-指数型分布族の統計的推論を考える.

X, Yをそれぞれ確率分布 $p_1(x), p_2(y)$ に従う確率変数とする。この確率変数X, Yが独立であるとは、X, Yの同時確率分布が周辺確率分布の積として

$$p(x, y) = p_1(x)p_2(y)$$

と表されることであった。この式は

$$p(x, y) = p_1(x)p_2(y) = \exp[\log p_1(x) + \log p_2(x)]$$

と書き換えることができる。したがって確率変数の独立性とは指数関数と対数関数の双対性に起因すると捉えることもでき、また情報量の加法性という概念も内在していることがわかる。つまり確率変数の独立性や情報量などの概念は指数型の確率分布の記述に適したものであり、q-指数型分布族の場合にはその概念を修正することが自然であると考えられる。

まずは積に関する演算法則を修正しよう. qを正の定数として固定する. 任意の正の数x, yに対し x^{1-q} + y^{1-q} – 1 > 0が成り立つとき. xとyのg-積 2 を

$$x \otimes_q y := \left[x^{1-q} + y^{1-q} - 1 \right]^{\frac{1}{1-q}}$$

によって定義する. すると

$$\exp_q x \otimes_q \exp_q y = \exp_q(x+y),$$

 $\log_q(x \otimes_q y) = \log_q x + \log_q y$

が成り立っていることがわかり、指数法則がこの*q*-積によって修正されていることが確かめられる.

さて、 $S = \{p(x;\xi)\}$ を統計モデルとし、 $\{x_1,\dots,x_N\}$ を確率分布 $p(x;\xi) \in S$ から発生された N 個の独立な観測値とする.ここで q- 尤度関数 $L_o(\xi)$ を

$$L_q(\xi) = p(x_1;\xi) \otimes_q p(x_2;\xi) \otimes_q \cdots \otimes_q p(x_N;\xi)$$

によって定義する. q-積が通常の積演算であれば, q-尤 度関数は通常の尤度関数である. しかしながら, 尤度関数はパラメータ空間上の確率密度関数であったのに対し, q-尤度関数は正値測度ではあるが確率密度関数にはならない. 適切な規格化により確率密度とすることもできるが, 尤度としての役割であればこのままでも十分である.

通常の正規分布は、独立な確率変数から中心極限定理によっても得られた。一方q-正規分布は、q-積に関する独立な確率変数からの中心極限定理によって得られることも知られている 2 .

さて、尤度関数を最大にするパラメータが最尤推定量であった。そこで、q-尤度関数を最大にするパラメータをq-最尤推定量と定義する。すなわち

$$\hat{\xi} = \arg\max_{\xi \in \Xi} L_q(\xi)$$

である。q-対数関数は単調増加であるのでq-対数尤度を考えても同値である。したがってq-尤度関数の定義とq-積の性質から

$$\log_q L_q(\xi) = \sum_{i=1}^N \log_q p(x_i; \xi),$$
$$\hat{\xi} = \underset{\xi \in \Xi}{\arg \max} \log_q L_q(\xi)$$

が成り立つ.通常の対数尤度とは、独立な観測に対して、推定に関する情報が確率分布の対数程度に増加すると考えることもできる.一方で複雑系科学に現れる冪型の確率分布では、推定に関する情報は確率分布のq-対数程度で増加すると考えるのが自然であることを意味する.

最後にq-最尤法を幾何学の立場から考える. S_q をq-指数型分布族とし、MをSの部分モデル、すなわちSの曲q-指数型分布族とし、真の分布 $p(x;u) = p(x;\theta(u)) \in M$ を含むとする.

S_aに定まる正準ダイバージェンスとq-対数尤度には

$$\rho_q(p(\theta(u),p(\hat{\eta)}) = \phi(\hat{\eta)} - \frac{1}{N} \log_q L_q(u)$$

の関係式が成り立つ。すなわち、q-尤度の最大化はq-正準ダイバージェンスの最小化に等しい。さらにこれは、q-最尤推定量とはq-Fisher計量と $\nabla^{q(m)}$ -測地線に関する、データからのモデル分布への直交射影であることもわかる。正準ダイバージェンスは多様体の幾何学構造だけから決まる関数であるので、q-最尤原理は幾何学的に見ても自然な概念である。

おわりに

複雑系科学における統計的推論と、その幾何学とのかかわりについて簡単に述べた、冪型分布やq-正規分布によって記述される現象は、例えば宇宙の大規模構造や株価の変動のように、個々が事象が独立に活動することができず、それぞれの結果が他の事象に何らかの相関を与えるようなものであると考えられる。このような現象では標本空間がユークリッド空間ではなく、ベクトル空間や多様体のように、ある種の数学的構造が内在していると思われる。

そもそも平均や分散などの概念自体が標本空間の座標系の取り方に依存する概念であるので、現象に応じた適切な確率分布の表現が必要であると考えられる.

参考文献

- Shun-ichi Amari and Hiroshi Nagaoka, Methods of information geometry, Amer. Math. Soc., Providence, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- 2) Ernesto P. Borgesa, A possible deformed algebra and calculus inspired in nonextensive thermostatistics, Phys. A, **340**(2004), 95-101.
- 3) 藤本 悠, 村田 昇, 独立性の一般化に基づく統計モデルの拡張, 第12回情報論的学習理論ワークショップ(IBIS2009)講演要旨, 2009
- 4) Jan Naudts, Generalised exponential families and associated entropy functions, Entropy, 10(2008), 131-149.
- 5) 須鎗 弘樹、複雑系のための基礎数理―べき乗則とツァリスエントロピーの数理、星野書店、2010.
- Constantino Tsallis, Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World, Springer, New York, 2009.

有機モノリスカラム調製法に基づく 超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの開発

北川慎也*平野友彦**

Preparation of Ultra Low Flow Resistance Column Based on Polymer Monolith Technology

Shinya KITAGAWA* Tomohiko HIRANO**

An ultra low flow resistance poly(butyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) based monolithic column was prepared with the low temperature ultraviolet photo-polymerization. A polymer monolith structure with winding huge through pore of $10-30\mu m$ in diameter was constructed in i.d. $100\mu m$ fused silica capillary by the photo-polymerization for relatively short period followed by removal of the fragile parts in the monolith. A column with ultra low flow resistance was prepared in polymerization period of 2 min under a low temperature of -15° C. The column efficiency was evaluated under an isocratic condition and high column efficiency up to around 148 000 plates/m and 95 000 plate/m for uracil and toluene, respectively, at the flow rate of 0.5 mm/s was obtained. Using this column, gas pressure-driven low pressure HPLC (gas pressure of 0.15 MPa) without conventional HPLC pump was constructed, and the separation of alkylbenzenes and proteins were demonstrated.

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、3~5µm程度の球状シリカゲルや球状ポ リマーを円筒管に充填した、充填型カラムが一般的であ る. 一方, 近年, 充填型カラムとは異なる種類の分離カ ラムとして、モノリスカラムが注目を浴びている^{1),2)}. モノリスカラムは二相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) 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30. (2) 比較的低い圧力で高流速送液が可能であり高速分離 を行いやすい^{4),5)}. などの特徴がある. モノリスカラム は、その素材によりシリカモノリスと有機ポリマーモノ リスの二種類に大別できる.一般的に,有機ポリマーモ 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、カラム内で重合させること で調製され、調製されたモノリス骨格構造の均一性が高 いほど、高い分離性能が得られるとされている.

一方,中空キャピラリーカラムは,モノリスカラムよりも流路抵抗が小さなカラムであることから,さらなる

高性能分離や高速分離が実現される可能性を有している.しかしながら、中空キャピラリーカラムは、その構造上、固定相体積(固定相表面積)が限定され、試料の保持を大きくすることが難しい.適切な分離を行うためにはある程度の保持がしばしば必要とされる.

そこで我々は、中空キャピラリーカラムよりも保持が大きく、通常のモノリスカラムよりも流路抵抗が小さい新規構造を有する超低流路抵抗カラムの開発を試みた. 具体的には、ポリマーモノリスの重合時間を短縮、すなわち重合反応を早い段階で停止し、続いてカラムを溶媒で洗浄し未成長なポリマーモノリスを流出させ、カラム内に巨大貫通孔を生成させる、新規カラム調製方法について検討を行った. 巨大貫通孔により従来のモノリスカラムよりも大幅に流路抵抗が低くなり、また、洗浄時に流出せずカラム内に残った有機モノリスにより保持が増大すると考えられる.

本研究では、超低流路抵抗カラムの調製条件の検討、及びその分離性能評価、超低流路抵抗カラムを用いた低圧高性能液体クロマトグラフ(LP-HPLC)の開発を行った。

2. 実 験

UV透過キャピラリー (内径100 μ m, 外径375 μ m, 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 $^{\circ}$ C

²⁰¹¹年2月1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)

^{***}名古屋工業大学大学院工学研究科

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 $(-15\mathbb{C})$ でこのキャピラリーに紫外線(強度170 mW/cm^2 、波長365 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、未反応物および成長が不十分なポリマーモノリスを除去した。

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分離性能の評価をおこなった.また、調製した有機モノリスカラムの構造は共焦点レーザー顕微鏡(Digital Eclipse C1(Nikon)を備えた倒立型顕微鏡(TE2000E, Nikon))を用い、観察を行った.

3. 結果と考察

3.1 カラム調製条件の検討

新たに提案するカラム長製法では、重合時間がカラムの性質を決める重要な因子となる。まず、重合時間を1.5,2,4,8,16分としたカラムをそれぞれ調製した。重合時間1.5分のカラムでは、洗浄時に全ての有機モノリスカラムが洗い流されてしまった。重合時間2~8分では、洗浄液内にモノリスの破片が含まれていることが確認できた。また、破片の量は、重合時間の増大に伴い減少した。重合時間が16分の場合は、強固なモノリス骨格が形成され、洗浄時にカラム断片の流出は確認されなかった。

調製したカラムの流路抵抗を比較するため、浸透率 (K) を、次式を用いて算出した.

$$K = \frac{u\eta L}{\Lambda P}$$

ただし、 $u, \eta, L, \Delta P$ は、それぞれ、線流速、移動相の粘性率、カラム長、入口圧である。図1に示すように、カラムの浸透率は、重合時間が大きくなるほど減少していることがわかる。すなわち、重合時間2分で最も流路抵抗が小さいカラムが調製された。

重合時間2分のカラムの流路抵抗をさらに評価するため、移動相の線流速とカラム入口圧との関係を求めた。図2に示すように、線流速とカラム入口圧は、少なくとも線流速12 mm/s までは直線関係にあることがわかった $(r^2>0.996)$. これは、この範囲においては高速送液を行ってもカラムの構造変化が起きていないことを意味している。また、図2に示す直線の傾きは、0.12 MPa/(mm/s) であった。この値は、我々が先に報告している

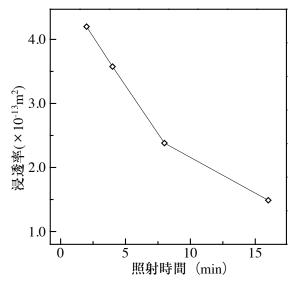


図1 重合時間と浸透率の関係 移動相:40%アセトニトリル水溶液,移動相線流速:1mm/s.

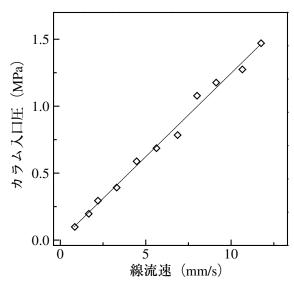


図2 線流速とカラム入口圧の関係 測定条件は図1と同一.

通常の有機モノリスカラムの約1/3であり5)、一般的な充填カラムの約1/40である。一方、中空キャピラリーカラムと比較すると、その透過率は $1/3 \sim 1/30$ であり6)、7)、今回調製した超低流路抵抗カラムは、通常のモノリスカラムと中空キャピラリーカラムの中間の透過率を有していることがわかった。

調製した超低流路抵抗カラムの構造を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて観察した。図3において、白色部分は固定相に吸着したRhodamine 6Gを、黒色部分は空隙を示している。すなわち、重合条件2分のカラムでは、予定通りカラム内に、直径 $10\sim30\mu$ mの巨大貫通孔が形成されていることが確認された。すなわち、巨大貫通孔構造が形成されることにより、流路抵抗が減少されていることが確認できた。

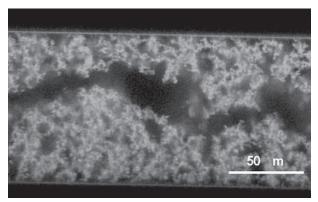


図3 共焦点レーザー顕微鏡観察によって得られた重合時間2分の カラム構造

3.2 超低流路抵抗カラムの分離性能の評価

調製した重合時間2分の超低流路抵抗カラムの分離性能を,アルキルベンゼン類を標準試料として用いて評価を行った.

図4にアルキルベンゼン類の、移動相線流速 $1 \, \text{mm/s}$ における分離結果を示した(移動相:40% アセトニトリル水溶液)。全ての試料が十分に保持され、良く分離されることがわかる。図4に示した試料成分ピークの理論段数 (N) は、 $62000\sim129000$ 段/mであった。非常に興味深いことに、図3に示したように非常に不均一性の高いカラム構造であるにもかかわらず、十分な分離性能が得られることがわかった。調製した超低流路抵抗カラムの分離性能の更なる評価のため、線流速と理論段高 (H)の関係を調べた。図5に示すように、線流速 $0.5 \, \text{mm/s}$ に

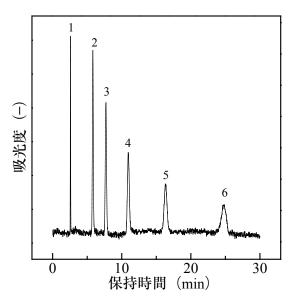


図4 超低流路抵抗カラムによるアルキルベンゼン類の分離移動相:40% アセトニトリル水溶液,移動相線流速: $1\,\mathrm{mm/s}$ 、検出:UV 吸光度($190\,\mathrm{nm}$),試料:1 ウラシル,2 トルエン,3 エチルベンゼン,4n-プロピルベンゼン,5n-ブチルベンゼン,6n-ペンチルベンゼン,試料濃度:ウラシルのみ $0.3\,\mathrm{mM}$ 、他は $1\,\mathrm{mM}$

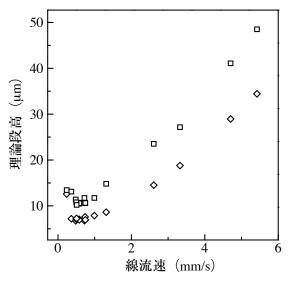


図5 線流速と理論段高の関係 (*H*-uプロット) シンボル:◇ウラシル,□トルエン,他の条件は図4と同じ

おいて分離性能が最大 (Hが最小) となることがわかった。この時の理論段高は、ウラシルとトルエンにおいて、それぞれ、 $6.7\mu m$ (148000段/m)、 $10.5\mu m$ (95000段/m) であり、これらの値は既報の通常のモノリスカラムよりも十分に高く、超低流路抵抗カラムが高い分離性能を有していることが明らかになった。

また、図4に示したアルキルベンゼン類の保持比(k)は1.3-8.6であった。Eeltinkらが調製した中空キャピラリーカラムにおけるアルキルベンゼン類の分離では、我々とほぼ統一条件の移動相を用いた場合。n-ブチルベンゼンの保持が0.3もしくは0.8であると報告されている 6 . 一方、図4におけるn-ブチルベンゼンの保持比は5.3であり、今回調製した超低流路抵抗カラムは、中空キャピラリーカラムの7-17倍の保持性能を有していることとなる。この保持の増大は、図3に示されている、巨大貫通孔の周囲に存在するモノリス構造に由来すると考えられる。一方、既報の通常の有機モノリスカラムと比較すると 5)、今回調製した超低流路抵抗カラムの保持比は、約1/2であり、超低流路抵抗カラムの試料保持能力は中空キャピラリーカラムとモノリスカラムの中間であることがわかった。

以上のことから、十分に低い低流路抵抗と中程度の保持性能を有し、さらに十分高い分離性能を備えた超低流路抵抗カラムの開発に成功した.

3.3 低圧高性能液体クロマトグラフへの適用

調製した超低流路抵抗カラムは、数気圧程度の圧力で十分な流速を得ることが可能である。そこで我々は、ガス加圧(0.15 MPa)により送液を行う、低圧高性能液体クロマトグラフ(LP-HPLC)を構築した。高圧送液を行う通常 HPLCでは、一般的に試料注入には高耐圧バルブが用いられる。今回構築した超低流路抵抗カラムを用

いるLP-HPLCでは、試料注入としてキャピラリー電気 泳動法と同様の、直接注入導入法を採用した.

まず、アルキルベンゼン類を用いてLP-HPLCの分離性能を確認し、ついでタンパク質分離へと適用した。図 6に、LP-HPLCによるアルキルベンゼン類の分離を示した。アイソクラティック溶離、グラジエント溶離いずれの場合においても、十分な試料分離を行うことができた。すなわち、0.15 MPaというわずかな加圧で、試料注入、およびカラム入口からカラム出口への試料の輸送を適切な時間内に行うことが可能であった。また、LP-HPLCの溶出時間の再現性について検討行ったところ、アイソクラティック溶離およびグラジエント溶離において、それぞれ相対標準偏差0.2-0.5% (n=3)、0.8-3.0% (n=4) と高い再現性が得られた。すなわち、標準試料であるアルキルベンゼン類で、LP-HPLC分離で十分な性能が得られていることが確認できた。

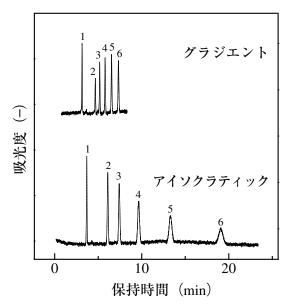


図6 超低流路抵抗カラムによるアルキルベンゼン類の分離 移動相:アイソクラティック40%アセトニトリル水溶液,グ ラジエント40-60%アセトニトリル水溶液(10分),入口圧 0.15 MPa, この他の条件は図4と同一.

次いでLP-HPLCをタンパク質分離に適用した. 標準タンパク質であるリゾチーム, ラクトアルブミン, ウシ血清アルブミン, ミオグロビンについてグラジエント溶離を行ったところ, アルキルベンゼン類と同様に十分な分離および再現性が得られることが確認できた. 実試料として、ヨーグルト飲料を 0.45μ mのフィルターで濾過した濾液を試料としてLP-HPLC分離を行ったところ,図7に示すような分離を得ることが出来た.

4. ま と め

低温下における紫外線光重合反応を応用し,巨大貫通 孔を有する超低流路抵抗カラムの調製に成功した.調製

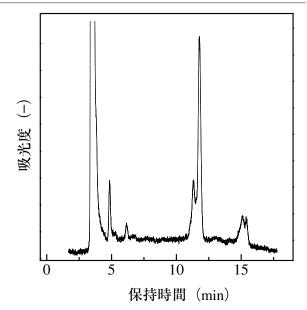


図7 超低流路抵抗カラムによるタンパク質の分離 移動相:グラジエント20-55%(20分)アセトニトリル水溶 液(トリフルオロ酢酸0.5%添加),入口圧0.10MPa, 検出: UV吸光度(190 nm).

したカラムは、極めて低い流路抵抗と、中程度の試料保持能力、そして高い分離性能を有していることが明らかになった.

調製した超低流路抵抗カラムを用いて、低圧高速液体クロマトグラフを構築したところ、標準低分子化合物、タンパク質試料ついて、わずか0.15 MPaという加圧による送液で、通常のHPLCと同等の時間での試料分離が達成できることを確認した。今後、超低路抵抗カラムの更なる高性能化と、LP-HPLCの応用について開発研究を進めてゆく予定である。

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.
- K. Miyamoto, T. Hara, H. Kobayashi, H. Morisaka, D. Tokuda, K. Horie, K. Koduki, S. Makino, O. Núñez, C. Yang, T. Kawabe, T. Ikegami, H. Takubo, Y. Ishihama, N. Tanaka, Anal. Chem. 80 (2008) 8741-8750.
- Y. Ueki, T. Umemura, Y. Iwashita, T. Odake, H. Haraguchi, K. Tsunoda, *J. Chromatogr. A* 1106 (2006) 106-111.
- T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani, Anal. Sci. 25, (2009), 1107-1113.
- S. Eeltink, F. Svec, J.M.J. Fréchet, *Electrophoresis* 27 (2006) 4249-4256.
- K. Göhlin, A. Buskhe, M. Larsson, *Chromatographia*, 39 (1994) 729-739.

ステンレス鋼の抗菌性に及ぼす結晶構造の影響

Effect of crystal structures on antibacterial properties of stainless steels

Yoshimi WATANABE¹, Eri MIURA-FUJIWARA² and Hisashi SATO³

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 with various heat treatment conditions was studied by x-ray diffractometry and electron backscatter diffraction. More than a half volume fraction of martensite phase was obtained by sub-zero treatment in dry ice for 1.8 ks. After electropolishing for 120s, 180s and 360s, martensite phase decreased up to about 15 vol.%. By electron backscatter diffraction measurement, lath martensite was mainly observed in the sub-zeroed sample, however, both lath and butterfly martensites were observed after the electropolishing. Forty three percent difference of martensite volume fraction was successfully obtained by those treatments.

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(1,2). 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. 特に Ag^+ の殺菌力は高く $^{(3)}$, プラス ティックや繊維製品では、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 Cu²⁺が溶解しやすくなる. しかしながら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報告 されている⁽⁴⁾.

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)系では抗菌性能を発揮する菌の種類が異なる傾向も見られる⁽⁵⁾.これは同じCuあるいはCu²⁺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 γ 相や α 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る。すなわち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。

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.

過去に報告した熱処理による γ 体積分率増加を狙った 実験において、長時間の熱処理は炭素 (C) の材料表面 からスケール中への拡散を促し、その結果 α 相へと変態

2011年3月4日 受理

¹名古屋工業大学大学院工学研究科教授

²名古屋工業大学傾斜機能材料研究所特任准教授

現 兵庫県立大学工学部准教授

³名古屋工業大学大学院工学研究科准教授

してしまうこと、そして供試材表面には加工誘起 α 'が導入されている可能性が示唆された。そのため、今回は電解研磨(electropolishing)による表面加工層の除去を行った。また深冷処理(sub-zero treatment)に関しては液体窒素による処理よりも高温なドライアイスによる処理を行い、 α '相の高体積分率化を試みた。

2. 実験方法

準オーステナイト系ステンレス鋼圧延材を出発材料として、電解研磨を施した試料と深冷処理した試料を作製した、本組成は、SUS301よりNi含有量を1%程度低くすることで γ 安定性を下げ、一方、C添加によって γ の安定化を図っているのが特徴として挙げられる。試験片サイズは抗菌試験の国際規格ISO 22196:2007に準拠することとし、厚さ約1 mmの板状供試材を 5×5 mm² 角に切断した。

深冷処理および電解研磨条件を Table 1 に示す. 深冷処理は, 酸洗した試料をドライアイス中に一定時間保持し, その後室温まで大気中にて放置することにより行った. 電解研磨は H_3PO_4 と H_2SO_4 の混合液(体積比率3:2)中で行い, Table 1 に示すように研磨時間を変化させた. 尚, 研磨中の電流密度は $1.2\,\text{mA/mm}^2$ であった.

Table 1 Subzero treatment and electropolishing condition

Treatment	Temperature	Holding time	Polishing time
	[K]	[ks]	[s]
Sub-zero in dry ice	194	1.8	_
Sub-zero in liquid $N_2^{(7)}$	77	1.8	_
			0
Electropolishing			120
			180
			360

相の同定は、Cu管球を用いてX線回折(XRD)法にて行った。得られた回折ピークの積分強度から γ 相と α '相の体積分率を求めた⁽⁶⁾。また、 α '相の分布状態を調べるため、後方散乱電子線回折法(electron backscatter diffraction;EBSD)による測定を行った。

3. 結果と考察

供試まま材試料と深冷処理後の試料のXRDプロファイルをFigure 1に示す。供試材のプロファイルからは、明瞭な α '相のピークが見られた。これまでの結果から、供試材は表面に加工誘起 α '相が存在することが指摘されている α '。この組成のCu管球でのX線浸透深さは最大6.3 μ m程度と考えられることから、検出された高い α 'ピークは、主に表面層の加工誘起 α '相に起因すると考えられる。更に、深冷処理材では、どちらも供試材に比べて μ 相のピーク強度が減少し μ 0110 μ 100では、深冷処

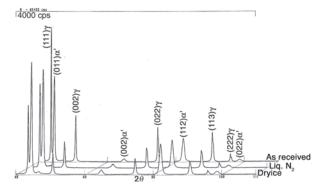


Fig. 1 XRD results of as-received and sub-zero treated specimens.

理によるピーク強度の逆転が見られた。すなわち、深冷処理によって α '相が増加したと考えられる。そして、そのピークトップ差は液体窒素による深冷処理材よりもドライアイスによる深冷処理材で顕著であった。このことから、本鋼種において、ドライアイスによる深冷処理は液体窒素によるものよりも優れた α '相生成促進効果を有することが分かった。

さらに、研磨による表面加工層を除去するため電解研磨を行い、最大 5μ m程度の厚みを除去した。電解研磨を行った試料のXRD回折測定の結果をFigure 2に示す。電解研磨時間の増加に伴って γ ピーク強度が増加し、 α 'ピークが減少した。特に、深冷処理と同様に、電解研磨を施した試料の $(111)\gamma$ と $(011)\alpha$ 'のピークトップの差は、研磨時間の増加に伴い大きくなった。XRD測定の結果から得られた各相の積分強度を用いて求めた γ 相と α '相の体積分率をTable 2に示す。ドライアイスによる深冷処理を施した試料の α '相体積分率は約58%まで増加した。この材料の α '相体積分率は,最大50%程度と言われている。よって、少なくとも試料表面近傍はこの鋼種で得られる最大の α '体積分率を有している。

さらに、供試まま材試料を用いて、電解研磨時間に伴う α '相体積分率の変化についても調査を行った。その結果、電解研磨時間に伴い、 α '相体積分率は低下した。また、360sの電解研磨を行った試料の α '相体積分率は15%程度であり、過去に報告した熱処理材の α '相体積分率33%より大幅に減少した。これは、先述のように

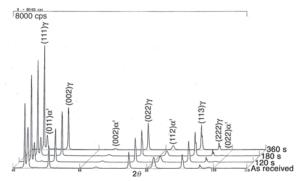


Fig. 2 XRD results of as-received and electropolished specimens.

[vol.%]	γ	α'
As received	63.5	36.5
Sub-zero (dry ice)	42.0	58.0
Sub-zero (liq. N ₂)	51.4	48.6
e-polish 120s	79.9	20.1
e-polish 180s	80.6	19.4
e-polish 360s	85.0	15.0

供試材表面近傍に多くの α '相が導入されているためである。従って、本鋼種では、 γ 化熱処理においてCのスケールへの散逸による γ 安定性の低下が生じるが、表面の加工誘起変態相を化学的に除去することで表面における γ の体積分率を上昇させる事が可能である。また、ドライアイスによる深冷処理を施した試料と電解研磨を360s施した供試まま材試料との α '相体積分率の差は43%程度であった。

電解研磨を540s施した供試まま材試料と電解研磨を40s施したドライアイス深冷処理試料におけるEBSD測定結果をFigure 3に示す。電解研磨を施した供試まま試料材は、Phase mapに見られる様に主に γ 相で構成された組織であった。さらに、観察された α '相の結晶方位解析を行った結果、観察された α '相はラス状 α '相およびバタフライ状 α '相であることがわかった。一方、in-

verse pole figure map より、深冷処理試料では、供試まま試料材に比べて微細な組織を有しており、そこで観察された α '相の多くがラス状 α '相であった。通常、ラス状 α '相およびバタフライ状 α '相は、比較的高い温度領域(室温以上)にマルテンサイト変態開始温度(Ms)を有する鉄鋼材料に生じる。それゆえ、本鋼種のMs点は、室温近傍であろうと推察される。また、ラス状 α '相やバタフライ状 α '相の生成によって生じる α 7相の変態ひずみは、比較的低い温度で生成するレンズ状 α '相に比べて小さい。変態ひずみの増加は局所的な領域におけるMs点を低下させるため、ラス状 α '相やバタフライ状 α '相の生成によるMs点の低下は小さい。その結果、ドライアイスによる深冷処理によって、高い α '相体積分率を有する試料の作製に成功したといえる。

以上の結果、電解研磨とドライアイスによる深冷処理によって、 α '相体積分率が大きく異なる試料が得られた。今後これらの試料を用いて抗菌試験を行い、結晶構造が及ぼす抗菌性の違いについて検討する予定である。

4. まとめ

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

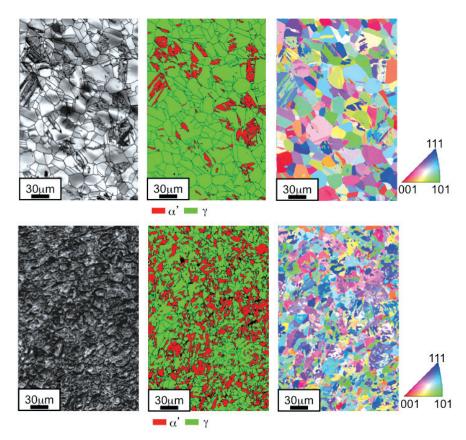


Fig. 3 EBSD images of electropolished (upper) and sub-zeroed (lower) samples; *Left:* image quality map, *center:* phase map, *right:* inverse pole figure map.

る準オーステナイト系ステンレス鋼圧延材を出発材料として、 γ 単相を得るため電解研磨を施した試料と、深冷処理によって α '変態を起こさせた試料を作製した。表面近傍に多く存在する加工誘起 α '相を電解研磨によって除去することが、高い γ 相体積分率を持つ試料の作製に有効であった。また、深冷処理では、ドライアイスを用いることで約58 vol.% σ α '相が得られた。

5. 参考文献

1. 大久保直人,中村定幸,山本正人,宫楠克久,長谷川守弘:日新製鋼株式会社日新製鋼技報 77 (1998) 69-77.

- 2. 横田 毅, 栃原美佐子, 太田雅之:川崎製鉄技報 **33** (2001) 88-91.
- 3. 菊地靖志:まてりあ 39 (2000) 146-150.
- 4. M. Kumada, R. Akada, S. Kobuchi, T. Matsuo, Y. Todoroki and K. Naotori: *Japan Copper and Brass Research Association* **40** (2001) 122-127.
- 5. 鈴木 聡, 塩川光一郎, 平松直人: 防菌防黴 **29** (2001) 433-443.
- 6. 丸山 弘: 熱処理 17 (1977) 198-203.
- 7. 渡辺義見, 三浦永理, 佐藤 尚:豊田研究報告書 **63** (2010) 227-230.

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*

Metagenomic analysis would provide us information about what kinds of micro organisms in environment are related to the human diseases and disorders. We investigated a method to obtain the gene region from metagenomic fragments. First, we calculate the score Sr which represent how close the particular regions are to gene coding regions of real genomes. We could decide correct reading frames with the 66% by using Sr. Then we divided the no cording region and coding regions by using the Sr and Sn that is the score to no coding regions with the accuracies of 79% for coding regions and 60% for no coding regions. The, we, expand the predicted segment to stop codon and start codon. Finally, we could predict correct reading frames and no coding regions with the accuracy of 73%.

1. は じ め に

近年のゲノム解読技術の向上とともに、環境中に存在する、培養の難しい微生物のゲノム配列を直接解読するメタゲノム解析が注目されてきている。環境には様々な細菌が存在しており、病気や疾患の原因になるなど人の生活と深く関係している¹⁻³⁾。将来的なメタゲノム解析の利用方法として、病気や疾患の予防、治療などが期待されている。

本研究では、将来的なメタゲノム情報の利用のため、メタゲノム由来の配列断片から遺伝子領域を予測することを試みた。

2. これまでの結果

環境中のゲノム配列は配列解読の過程で断片化される。結果として得られるDNA断片配列には、遺伝子領域もしくはその一部、遺伝子をコードしない領域などが含まれている。メタゲノム情報を効率よく利用するためには、遺伝子情報を断片配列から抽出する必要がある。そこで、我々は遺伝子配列の持つ塩基組成の特徴に着目した。塩基配列の指標の一つとして、配列中に含まれる塩基GとCの割合であるCG含量(式1)が用いられる。

ゲノム塩基配列は、進化的な時間の変化の中で、徐々に 変化してゆく。それに伴い、ゲノムのGC含量も変化す る $^{4-7)}$ 。このゲノムのGC含量が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8-10)。そこで、遺伝子領域のみを取り出し、3つのコ ドン文字位置ごとで、4つの塩基 (a, t, g, c) それぞれの 組成を調べた(図1)。異なった生物種間で、ゲノムGC 含量とコドンの文字位置ごとの塩基組成に相関が見られ ることが分かる。この塩基組成のバイアスを、生物に共 通する遺伝子配列らしい配列の持つ特徴とし遺伝子配列 の判別が可能かを調べた。ランダムに作成した遺伝子配 列データセットに対し塩基組成の特徴をもつもの探した ところ、データセットの87%を正しく予測することが 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%のデータに対しコードしない領域で あると予測することができた。

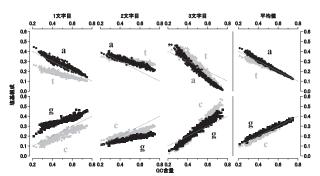


図1. コドンの文字位置ごとの塩基a, t, g, cの組成の違い。 538種の微生物ゲノムを使用して作成した。

(名古屋大学大学院工学研究科計算理工学専攻)

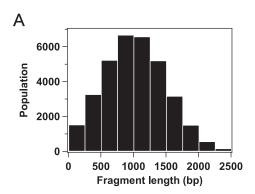
²⁰¹¹年2月1日 受理

^{*}豊田理化学研究所奨励研究員

3. 遺伝子領域の予測

遺伝子配列のコドンの文字位置ごとの塩基組成のバイアスに基づいて、遺伝子フラグメントを予測することがある程度可能であることがわかった。しかし、この手法はフラグメント全体に対しての予測であり、実際のフラグメントには遺伝子をコードする領域とそうでない領域、また、異なった読み枠の遺伝子領域が存在する。そこで、フラグメント全体ではなく、フラグメント中の遺伝子領域とその読み枠を予測することを試みた。

利用するデータセットとして、10種類のバクテリアゲノムから配列断片をランダムに切り出した(平均塩基長:1000,標準偏差:500)。図2に作成したデータセットの詳細を示す。おおよそ、1000塩基の長さで切り出されていることがわかる。



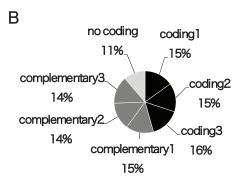


図2.10種類の微生物ゲノムから作成したランダムフラグメントサンプルデータの長さ分布 (A) と全フラグメント中の各読み枠の割合 (B)。

coding 1, coding 2, coding 3, complementary 1, complementary 2, compelmentray 3 はフラグメント中の遺伝子の6つの読み枠の種類を、no coding は遺伝子をコードしていない領域を示している。

はじめに、遺伝子の読み枠を決定することを試みた。 作成したデータセットに対し、塩基のコドン位置ごとの バイアスからのずれを2式で計算した。

$$Sr = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{4} \left(C_{fragment}(i,j) - C_{real}(i,j,GC_{fragment})\right)^{2}}{n}} \quad (2)$$

$$Sn = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{4} \left(C_{fragment}(i,j) - C_{average}(j,GC_{fragment}) \right)^{2}}{n}}$$
(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。 $C_{real}(i,j,GC_{fragment})$ 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。

計算する塩基の長さはn=60とした。計算領域を位置塩基ずつ移動させフラグメント全体について計算した。計算したスコアに対し、最も低い値を持つ読み枠をその領域での読み枠とした。これにより計算した全領域のうち、遺伝子をコードする領域については、66%で正しい読み枠を選ぶことができた(図3)。

次に、フラグメントの領域のうち、遺伝子をコードない領域を取り除くことを試みた。式3を使い、遺伝子をコードしない領域にどの程度近い塩基組成をもつかというスコア (Sn) を計算した。このスコア (Sn) と遺伝子をコードする領域へのスコア (Sr) で二次元プロットを作成し、直線により判別をおこなった (図4)。遺伝子をコードする領域に対しては、79%で、遺伝子をコードしない領域に対しては60%で正しく分離できることがわかった。

次に最終的な遺伝子の領域とその読み枠の決定を試みた。フラグメントを50塩基ずつのセグメントに分け、そこに含まれる各領域についての、SnとSrのプロット

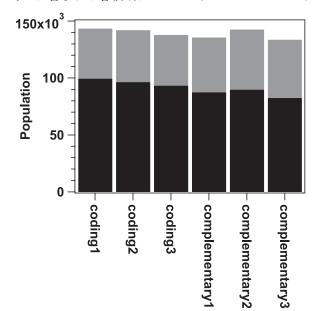


図3. 最も低いスコア (Sr) を採用した場合の領域の分類結果。 黒色のバーは正しく分類した、灰色は間違って分類した領域 の数を示す。計算に用いた領域の長さは60塩基。

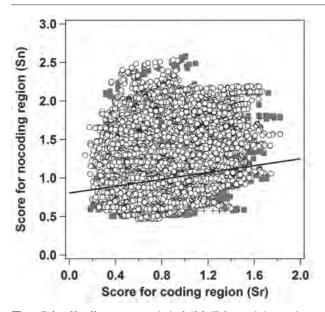


図4. 現実の読み枠へのスコア (Sr) と遺伝子をコードしていない領域へのスコア (Sn) を用いた二次元プロット。 白丸は読み枠があっている領域、灰色の四角は読み枠が間違っている領域、黒のクロスは遺伝子をコードしない領域を示す。最も精度良く分離できた線 $(Sn=0.22\times Sr+0.81)$ を黒で示してある。

での判別線からの距離の平均値を計算した。そのうち、最も高いものをそのセグメントでの読み枠、または、遺伝子をコードしない領域として採用した。最後に、遺伝子をコードする領域に関しては、両端をそれぞれ、終了コドンと開始コドンまで延長し、最終的な遺伝子領域の予測結果としたところ、73%で正しい遺伝子の読み枠、

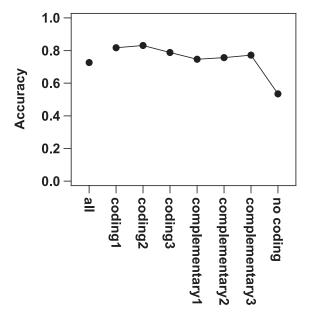


図5. 最終的な予測精度。

coding 1, coding 2, coding 3, complementary 1, complementary 2, compelmentray 3 はフラグメント中の遺伝子の6つの読み枠の種類を、no coding は遺伝子をコードしていない領域を示している。これらの領域全てを all で示してある。

または遺伝子をコードしない領域を予測することができた(図5)。

最後に計算領域の塩基数を変え、予測精度の変化を調べた(図6)。おおよそ、120塩基前後で計算すると最も良い精度が得られることがわかった。

今後としては、さらに精度をあげるために遺伝子らしい配列の特徴をより詳しく調べ、それらを予測に取り込む必要があると考えられる。今回は遺伝子内の領域では同じバイアスを用いたが、遺伝子領域内での塩基配列のバイアスの違いを調べたところ、配列の両端において、配列全体からのずれが大きいことがわかった(図7)。

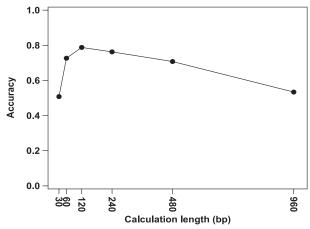


図6. 計算する領域の塩基長を変えた場合の予測精度の変化。

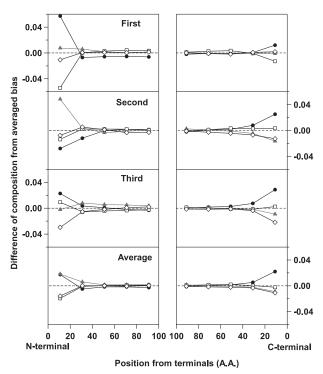


図7. 遺伝子領域内での塩基組成の違い。

遺伝子内の領域を20アミノ酸 (60塩基) ごとにわけ、それぞれの領域でコドンの位置ごとの塩基組成を計算し、遺伝子全領域の平均からのズレを求めた。

今後はこれら、遺伝子領域の両端におけるバイアスの違いを考慮して予測することで、精度の向上へとつながると考えられる。

引用文献

- ¹J.-H. Hehemann et al., Nature, 464, 7290, 2010, 908.
- ²L. Dethlefsen, M. McFall-Ngai, and D.A. Relman, *Nature*, **449**, 7164, 2007, 811.
- ³P.J. Turnbaugh et al., Nature, **457**, 7228, 2009, 480.
- ⁴N. Sueoka, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **48**, 4, 1962, 582.

- ⁵M. Kimura, *Genetics*, **47**, 6, 1962, 713.
- ⁶M. Kimura, *Genet Res*, **11**, 3, 1968, 247.
- ⁷N. Sueoka, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **85**, 8, 1988, 2653.
- ⁸N. Sueoka, Cold Spring Harb Symp Quant Biol, 26, 1961, 35.
- ⁹G. D'Onofrio et al., J Mol Evol, 32, 1991, 504.
- ¹⁰R. Knight, S. Freeland, and L. Landweber, *Genome Biology*, **2**, 4, 2001, research0010.1

特定課題研究「核形成の学理と応用」活動報告

石橋善弘(豊田理研理事)

本研究組織は下記の通り。

研究推進責任者:石橋善弘(豊田理研理事、名大名誉教授)

コア・メンバー:橋本健朗(研究代表者、首都大学准教授)、梶井克純(首都大学教授)

吉原経太郎(元豊田理研フェロー、分子研名誉教授)、石坂昌司(北大准教授)

村上正隆 (気象研研究室長)、高鳥芳樹 (豊田理研研究員)

川崎昌博(総合地球環境学研究所、京大名誉教授)、古川義純(北大教授)

平成22年4月から、コア・メンバーとして北大古川教授があらたに参加したことにより、対象となる研究課題および人的交流の巾が大きく広がった。

以下に第5回一第7回研究会のプログラムを示す。

第5回特定課題研究会

日時 平成22年5月22日(土) 午後1時30分-6時

場所 気象研究所2階 (第一会議室)

プログラム

- 1:30 開会挨拶 (豊田理研・石橋善弘)
- 1:35 「揮発性有機化合物の大気酸化反応と有機エアロゾル生成」 (環境研・今村隆史)
- 2:35 (休憩 15 分)
- 2:50 「生体膜の相分離と濃度揺らぎ」(首都大・好村滋行)
- 3:50 (休憩 15 分)
- 4:05 「塩の添加によって現れるオニオン構造」(高エネ研・瀬戸秀紀)
- 5:05 事務連絡
- 5:30 懇親会 (7:30頃終了)

第6回豊田理研特定課題研究「核形成の学理と応用」および 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「高次系分子科学」合同ミニシンポジウム

エアロゾル研究で著名なColorado大学Vaida教授、British Columbia大学Signorell教授が、Molecular and Ionic Clusters Conference で来日したのに合わせ、豊田理研特定課題研究「核生成の学理と応用」、文科省科研費・特定領域研究「高次系分子科学」で活躍している国内の研究者の参加を求めて合同ミニシンポジウムを開催した。

日時 平成22年9月4日 (土) 午後1時-6時

場所 首都大学東京南大沢キャンパス 国際交流会館大会議室

Program

- 1:00 P Opening Remarks: Prof. Keitaro Yoshihara (Tokyo Metropolitan Univ.)
- 1:10-2:00 "Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory: Applications to Nucleic Acids" Prof. Kiyoshi Yagi (Yamanashi Univ.)
- 2:10-3:10 "Intrinsic Particle Properties in Infrared Spectra of Aerosols"
 Prof. Ruth Signorell (Univ. of British Columbia)
- 3:10-3:30 Tea Break
- 3:30-4:20 "OH reactivity observed under several environments using a laser flash pump and probe technique"

Prof. Yoshizumi Kajii (Tokyo Metropolitan Univ.)

4:30-5:30 "Atmospheric organic aerosols as reactors in the Earth' s contemporary and prebiotic atmosphere"

Prof. Veronica Vaida (Univ. of Colorado)

5:30-5:40 Closing Remarks: Prof. Kenro Hashimoto (Tokyo Metropolitan Univ.)

6:00-8:00 Party

第7回特定課題研究会

日時 2011年2月4日 (金) 9:00~5日 (土) 15:10

場所 北海道大学低温科学研究所講堂 (新棟3階)

主催 豊田理化学研究所、北海道大学低温科学研究所

共催 日本結晶成長学会結晶成長基礎・評価分科会 日本結晶成長学会バイオ・有機結晶分科会

プログラム

- 2月4日(金) <核生成の学理と応用>
- 9:00-9:05 開会挨拶 古川義純(北大低温研)
- 9:05-9:15 挨拶 石橋善弘(豊田理研理事)
- 9:15-9:45 気相中における単一微小水滴のレーザー捕捉・顕微分光 石坂昌司(北大)
- 9:45-10-15 光化学的水滴・水エアロゾル発生の現状 吉原経太郎 (首都大)
- 10:30-11:00 人工降雨における核形成の応用 村上正隆 (気象研)
- 11:00-11:40 単一ナノ微粒子質量分析法で見る大気ナノ粒子の化学組成、起源と大気中での変質 古谷浩志(東大大気海洋研)
- 11:40-12:10 水溶液界面の化学反応 川崎昌博(総合地球環境学研究所)

(昼食)

- 13:20-13:50 夜間大気化学反応による窒素酸化物消失過程の研究 中嶋吉弘(首都大)
- 13:50-14:30 対流圏HOx ラジカルの不均一反応:実験とモデリング 金谷有剛(海洋研究開発機構)

14:30-15:10 HTDMAによるエアロゾル粒子の吸湿成長測定 持田陸宏 (名大)

(休憩)

15:25-15:55 高分解光学系を用いた氷結晶表面の分子レベル直接観察:単位ステップと疑似液体層の 挙動について 佐崎元(北大低温研)

15:55-16:25 レーザー誘起白熱法による筒内粒子生成解析 高鳥芳樹 (豊田中研)

16:25-16:55 キラルなカーボンナノチューブの成長過程 橋本健朗(首都大)

(休憩)

17:00-17:30 アモルファス氷上での分子進化 渡部直樹 (北大低温研)

17:30-18:00 凍結活断レプリカ法による糖の凍結抑制作用のTEM観測と準安定氷相の形成 内田努(北大)

18:00-18:10 まとめおよび事務連絡

18:30-20:30 懇親会

2月5日(土曜日) <結晶の核生成から成長へ>

9:00-9:30 氷の結晶成長に関する分子動力学シミュレーション研究 灘浩樹 (産総研)

9:30-10:00 古典核生成モデルでの成長過程 上羽牧夫 (名大)

10:00-10:30 SiC溶液成長における成長多形決定メカニズムの考察 関和明(名大)

(休憩)

10:45-11:45 巨大石膏結晶の成長 Juan-Manuel Garcia-Ruiz(スペイン・グラナダ大学)

11:45-12:15 原子分解能 AFM で見るカルサイトの結晶成長 荒木優希 (東北大)

(昼食)

13:15-13:45 脂肪酸の結晶成長 上野聡 (広島大)

13:45-14:15 タンパク質-アパタイト相互作用 辻融 (慶応大)

14:15-14:45 結晶のねじれ成長 今井宏明 (慶応大)

14:45-15:15 コンペイトウの科学 塚本勝男 (東北大)

15:15-15:20 終了挨拶 佐崎元(北大)

本年度はコア・メンバーの都合もあり、当初予定していた4回の研究会のすべてを開催することは 出来なかったが、研究会開催地を筑波・東京・札幌とし、それぞれの地域で本課題に興味を持つ研究 者を講演者として招待することにより人的交流の巾が多いに広がった。その結果として、本研究グ ループをもとにさらに発展性のある計画が立案されており、本特定課題研究が目標とする新しい研究 領域創成への端緒をつかむこと、および新しい研究グループの形成に関しては、概ね目標を達成出来 たと信じる。平成23年4月中には詳しい報告書が刊行される予定である。

(2011年2月20日記す)

	And P 4	
発 表 者	掲 載 誌	題 名
Suehiro Iwata	J. Phys. Chem. A 114 (2010) 8697-8704	Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction
Suehiro Iwata	豊田研究報告 63 (2009) 37-50	Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction
Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Takao Tani, and Shinji Inagaki	J.Phys.Chem. A. submitted	Ab initio Studies of Aromatic Excimers with Multicon- figurational Quasi-degenerated Perturbation Theory
Suehiro Iwata	J.Phys.Chem. A. submitted	Dispersion Correction Energy Based on Locally Projected Molecular Orbitals
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	Proceedings Interfinish 2010 (to appear)	Multi-scale kinetic Monte Carlo simulation of electro- deposition and its application to industries
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	ECS Transactions, 28 (29) 1-7	Simulation of Three-Dimensional Solid-by-Solid Model and Application to Electrochemical Engineering
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	Proceedings 218 ECS (to appear)	Multi-scale Molecular Simulation of Crystal Growth and Mass Transport in Solution in Copper Electrodeposition
樋 渡 保 秋	豊田研究報告 63 (2010) 51-62	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
S. Yamanaka, S. Nishihara, K. Nakata, Y. Yonezawa, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura and K. Yamaguchi	Recent Progress in Coupled-Cluster Methods (J. Paldus et al, Eds, Springer, Heidelberg, 2010) 621- 648	Instability in Chemical Bonds: UNO CASCC, Resonating UCC and Approximately Projected UCC Methods to Quasi-degenerated Electronic Systems
S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3015-3026	UNO- and ULO-MRCC (Mk), AP-UCC and AP-UBD Approaches to Diradical Systems
T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Mol. Phys. 19 (2010) 2533-2541	MRCC, APUCC and APUBD calculations of didehydronated species: comparison among calculated through-bond effective exchange integrals for diradicals
S. Nishihara, T. Saito, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Mol. Phys. 19 (2010) 2559-2578	MkMRCC, APUCC and APUBD approaches to 1,n-didehydropolyene diradicals: the nature of through-bond exchange interactions

	In 35	1 (1版22十区分)
発表者 	掲載誌	題名
T. Saito, S. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. 498 (2010) 253-258	A broken-symmetry study on the antomerization of cyclo- butadiene. Comparison with UNO- and DNO-MRCC methods
T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y.Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. A114 (2010) 12116-12123	Multireference Character of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Ozone with Ethylene and Acrylonitrile
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K.Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3053-3060	Development of Approximately Spin Projected Energy Derivatives for Biradical Systems
T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M.Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. 368 (2010) 1-6	Which hybrid GGA DFT is suitable for Cu ₂ O ₂ systems if the spin contamination error is removed?
T. Saito, Y. Kataika, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Mol. Struct. Theo- chem, 954 (2010) 98-104	Theoretical studies of the effect of orientation of ligands and spin contamination error on the chemical bonding in the ${\rm FeO_2}$ core in oxymyoglobin
Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, T. Matsui, K. Sato, Y. Miyazaki, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi	Bull. Chem. Soc. Jpn. 83 (2010) 1481-1488	Theoretical study on the electronic configurations and nature of chemical bonds of dirodium tetraacete complexes [Rh2(CH ₃ COO) ₄ (L) ₂ (L=H2O, Free): Broken symmetry approach
T. Saito, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 2955-2981	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XIV. Correspondence between Magnetic Coupling Mode and Radical Coupling Mechanism in Hydroxylations with Methane Monooxygenase and Related Species
K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3101-3128	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XV. Local Singlet and Triplet Diradical Mechanisms for Radical Coupling Reactions in the Oxygen Evolution Complex

発 表 者	掲載誌	題名
Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Shigeta, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 2221-2230	Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair III: the influence of proton transfer to conductivity
山口 兆	化学同人: 化学のブレーク スルー (理論化学編) 2010 89-96	Broken-Symmetry 法の発展―マンガン酸化物クラスターの水 分解酸素発生機構
山口 兆, 鷹野 優, 磯部 寛, 山中秀介	豊田研究報告書 63 (2010) 71-77	化学反応における対称性の破れの理論(3)—化学発光における 電子移動機構の理論的解明—
R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto, K. Ohno	J. Chem. Phys. 132 , 084302-(1,12) (2010)	Valence Ionized States of Iron Pentacrbonyl and η 5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy
N. Kishimoto, A. Borodin, T. Horio, M. Yamazaki, K. Ohno	J. Physics, Conf. Sreies, 235 , 012014(1-9) (2010)	Two-dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy of CH ₃ I and CH ₂ I ₂ by He*(2 ³ S) Metastable Atoms
S. Kudo, N. Kishimoto, K. Ohno	J. Physics, Conf. Sreies, 235 , 012012 (1-8) (2010)	Collision-energy-resolved metastable impact electron spectroscopy to thiophene and 2,2'-bithiophene: Stereodynamics in a gas phase and of adsorbed layer on Ag (110)
K. Ohno, S. Maeda	J. Mol. Cat. A Chemical 324 , 133-140 (2010)	A Systematic Study on the RuHCl-BINAP Catalyzed Asymmetric Hydrogenation Mechanism by the Global Reaction Route Mapping Method.
T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira	New. J. Chem. 34 , 1637-1645 (2010)	Synthesis and Structures of Stable Base-Free Dialkylsilanimines
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	J. Chem. Theory Comput. 6 , 1538-1545 (2010)	Updated Branching Plane for Finding Conical Intersections without Coupling Derivative Vectors
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	J. Phys. Chem. Letters 1, 1841-1845 (2010)	Theoretical Study on the Photodissociation of Acetone: Insight into the Slow Intersystem Crossing and Exploration of Nonadiabatic Pathways to the Ground State
S. Ohno, K. Shudo, M. Tanaka, S. Maeda, K Ohno	J. Phys. Chem. C 114 (37), 15671-15677 (2010)	Theoretical Investigation of the Reaction Pathway of O Atom on Si(001)-(2x1)
S. Maeda, Y. Matsuda, S. Mizutani, A. Fujii, K. Ohno	J. Phys. Chem. A 114 , 11896-11899 (2010)	Long-Range Migration of a Water Molecule to Catalyze a Tautomerization in Photoionization of the Hydrated Formamide Cluster
K. Ohno, S. Maeda	Chem. Phys. Lett. 503 , 322-326 (2011)	Ab initio Anharmonic Calculations of Vibrational Frequencies of Benzene by Means of Efficient Construction of Potential Energy Functions
大野公一, 前田 理	豊田研究報告 63 (2010) 79-88	化学構造および反応経路の自動探索
前田 理, 大野公一, 諸熊奎治	現代化学 1 (2011) 32-37	分子の反応経路の自動探索が可能になった

掲 載 誌	題名
Mater. Technol., 28 (2010) 37-44	High performance of the tactile senser elements using spring-shaped single helix carbon microcoils grron over Fe-Ni catalysts as a sensing materials
Mater. Technol., 28 (2010) 161-167	The Influence of Fe contained catalysts on the growth of single-helix carbon microcoils
Solid State Sciences 12 (2010) 656-659	Superconducting transition temperature and the thickness of CoO_2 planes of Na_xCoO_2 ·y H_2O
J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) No. 3 to be published	Multiferroic behavior in quasi one-dimensional frustrated spin-1/2 system PbCuSO ₄ (OH) ₂ with CuO ₂ ribbon chains
Solid State Sciences 12 (2010)670-675	Relationship between magnetic structure and ferroelectricity of systems with CuO ₂ ribbon chains
Phys. Rev. B 81 (2010) 060504(R)	Neutron Scattering Peak Structure in both s_{++} and s_{\pm} wave states in Iron-pnictide Superconductor
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 7 073705 (1-4)	High Temperature Multiferroic State in RBaCuFeO ₅ (R= Y, Lu and Tm)
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No.9 094702 (1-6)	Superconducting Transition Temperatures and Transport Properties of $LaFe_{1-y}Ru_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ and $LaFeAsO_{0.89-x}F_{0.11+x}$
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 093709 (1-4)	⁷⁵ As-NMR Studies of LaFeAsO _{1-x} F_x for various x values
arXiv:1005.0942	Comment on "Isoelectronic Ru substitution at Fe-site in SmFe _{1-x} Ru _x AsO _{0.85} F _{0.15} compound and its effects on structural, superconducting and normal state properties" (arXiv: 1004.1978)
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 12 123712 (1-4)	Magnetic ordering in V-Layers of the Superconducting System of $Sr_2VFeAsO_3$
Physica C 470 (2010) S470-S471	Magnetic Excitations of Superconducting LaFeAsO _{0.89} F _{0.11}
Physica C 470 (2010) S472-S474	NMR Studies on the Superconducting Symmetry of Iron Pnictide Systems
Physica C 470 (2010) S475-477	Distinct Physical Behaviors of LaFe _{1-y} Co _y AsO _{0.89} F _{0.11} between the Superconducting and Nonsuperconducting Metallic Regions of y Divided by $y \sim 0.05$
Physica C 470 (2010) S673-S677	Studies on the Superconducting State of $Na_xCoO_2 \times yH_2O - Overview -$
Physica C 470 (2010) S752-S754	On the Non-superconducting State of $Na_xCoO_2 \times yH_2O$
	Mater. Technol., 28 (2010) 37-44 Mater. Technol., 28 (2010) 161-167 Solid State Sciences 12 (2010) 656-659 J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) No. 3 to be published Solid State Sciences 12 (2010)670-675 Phys. Rev. B 81 (2010) 060504(R) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 7 073705 (1-4) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 094702 (1-6) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 093709 (1-4) arXiv:1005.0942 J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 12 123712 (1-4) Physica C 470 (2010) S470-S471 Physica C 470 (2010) S475-477 Physica C 470 (2010) S673-S677 Physica C 470 (2010)

	端 久 ラ ろ	下(十成22平度月)
発 表 者	掲 載 誌	題名
T. Yatsuhashi, N. Mitsubayashi, M. Itsukashi, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima	Chem. Phys. Chem. 2011, 12 [1], 122-126	Persistence of iodines and deformation of molecular structure in highly charged diiodoacetylene: anisotropic carbon ion emission
T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [44], 11890-11895	Dissociation and multiply charged silicon ejection in high abundance from hexamethyldisilane
T. Yatsuhashi, Y. Nakahagi, H. Okamoto, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [39], 10475-10480	Linear responce of multiphoton reaction: three-photon cycloreversion of anthracene biplanemer in solution by intense femtosecond laser pulses
T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [28], 7445-7452	Formation and fragmentation of quadruply charged molecular ions by intense femtosecond laser pulses
D. Nishida, E. Yamade, T. Yatsuhashi, M. Kusaba, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [18], 5648-5654	Reduction of Sm ³⁺ to Sm ²⁺ by an intense femtosecond laser pulse in solution
T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa	Chemical Communications, in press	Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nano- tubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip
Y. Umezawa and K. Sato	Chemistry an Asian Journal, in press	One Hundred and Fifty Year History of the Department of Chemistry
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	Heterologous Gene Expressin in E. coli – Methods and Protocols, Thomas C. Evans, Fr. Ming-Quan Xu (Eds.), 251-258 (2010)	Detection of Protein-Protein Interactions in Bacteria by GFP-Fragment Reconstitution
Y. Umezawa	Reviews in Fluorescence 2008, Volume 5, Chris D. Geddes (Ed.), 303- 320, Springer (2010)	Genetically Encoded Fluorescent and Bioluminescent Probes for Illuminating Cellular Signaling Pathways
F. Zhou, B. Yue, QZ. Wang, XL. Wang, K. Adachi, K. Kato	LUBRICATION SCIENCE, 22 , 6-7, (2010) 225-236	Tribological properties of a-CNx coatings sliding against SiC balls in ethylene glycol aqueous solution
小林正和,川上拓也, 東 正毅	日本機械学会論文集 (C編), 76 巻764号, (2010), 216-224	評価の個人差に着目したアイデア分析に基づく創造的コラボレー ション支援
K. Suzuki, N. Igarashi, K. Kyuno	Applied Physics Express (submitted)	Two-Step Forming Process in Planar-Type Cu ₂ O-Based Resistive Random Access Memory Devices
岩﨑清隆,梅津光生	可視化情報 30 (1) (2010) 3-6	医工融合に基づく先進医療研究の展開
T. Watanabe, Y. Sugi	J. Robotics, Volume 2010 (2010) Article ID 908132, 11 pages, doi:10.1155/2010/908132	Computer simulation tests of feedback error learning controller with IDM and ISM for functional electrical stimulation in wrist joint control
T. Watanabe, K. Fukushima	Adv. Artif. Neural Systems, Volume 2010 (2010) Article ID 814702, 8 pages, doi:10.1155/2010/814702	An approach to applying feedback error learning for functional electrical stimulation (FES) controller: Computer simulation tests of wrist joint control

	m \wedge / \wedge	
発 表 者	掲 載 誌	題名
板坂洋佑, 安部 隆	第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, p175-178, 2010	ドライエッチングに二重マスクを用いた小型水晶振動子の作製法
H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno	Langmuir, 26 [6], (2010) 4207-5211	Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Load- ing into Monodisperse Silica Particles
D. Nagao, C. van Kats, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, A. Imhof, A. van Blaaderen	Langmuir, 26 [7], (2010) 5208-5212	Synthesis of Hollow Asymmetric Silica Dumbbells with a Movable Inner Core
J. Seo, N. Koizumi, N. Sugita, Y. Matsumoto, M. Mitsuishi	IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency, in press	Three-dimensional computer controlled acoustic pressure scanning and quantification of focused ultrasound
I. Kono, N. Sugita, M. Mitsuishi	International Journal of Automation Technology, 4 [3], 284-290	Simulation of Laser Micromachining in Silica Glass with Absorbent Slurry
T. Ueta, T. Nakano, N. Sugita, M. Mitsuishi, Y. Tamaki	British Journal of Ophthalmology, in press	Comparison of Robot-Assisted and Manual Retinal Vessel Microcannulation in an Animal Model
N. Sugita, T. Nakano, N. Abe, K. Fujiwara, T. Ozaki, M. Suzuki, M. Mitsuishi	CIRP Annals – Manufacturing Technology –, in press	Toolpath Strategy Based on Geometric Model for Multi-axis Medical Machine Tool
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, Vol. J93-D , No. 8, pp. 1512-1522, August 2010	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
S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura	Proceedings of the 9th Forum on Information Technology 2010, pp. 25- 30	Enumerating bottom-left stable positions for rectangles with overlap
川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦睦憲	Proceedings of the 9th Forum on Information Technology 2010, pp. 31- 38	3次元箱詰め問題に対する構築型解法の効率的実現法
長田孝二, 酒井康彦, 谷中紀公, 寺島 修	数理科学論文集 12 [1] (2010) 15-20	稼動ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流制御の試み
鈴木博貴,長田孝二, 酒井康彦,早瀬敏幸	日本機械学会論文集(B編) 76 [772] (2010) 2024-2031	フラクタル格子により生成されるマルチスケール誘起乱流の構造 とスカラー拡散機構
T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa	Chemical Communications, in press	Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nano- tubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip
Y. Umezawa	Chemistry an Asian Journal, in press	Focus Review for the issue dedicated to the 150 th anniversary of chemistry at The University of Tokyo
	I.	I .

論 又 リ ス ト (半成 22 年度分)			
発 表 者	掲 載 誌	題名	
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	Heterologous Gene Expressin in E. coli – Methods and Protocols, Thomas C. Evans, Fr. Ming-Quan Xu (Eds.), 251-258 (2010)	Detection of Protein-Protein Interactions in Bacteria by GFP-Fragment Reconstitution	
Y. Umezawa	Reviews in Fluorescence 2008, Volume 5, Chris D. Geddes (Ed.), 303- 320, Springer (2010)	Genetically Encoded Fluorescent and Bioluminescent Probes for Illuminating Cellular Signaling Pathways	
O. Nakatsuka, N. Tsutsui, Y. Shimura, S. Takeuchi, A. Sakai, S. Zaima	Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 04DA10 (4 pages)	Mobility Behavior of Ge1-xSnx Layers Grown on Silicon- on-Insulator Substrates	
T. Nishimura, O. Nakatsuka, S. Akimoto, W. Takeuchi, S. Zaima	Microelectron. Eng. 88 (2011) 605-609	Crystalline orientation dependence of electrical properties of Mn Germanide/Ge(1 1 1) and (0 0 1) Schottky contacts	
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 (2010) 1227-1230	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	
S. Jamian, Y. Watanabe, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	2009年度傾斜機能材料 論文集,(2009) 19-24	FEM Modeling of Severe Plastic Deformation of Ti Embedded in FGM Matrix Composite	
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 1227-1230	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	
Y. Watanabe, K. Tabushi, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 1444-1447	Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips	
E. Miura-Fujiwara, T. Teramoto, H. Sato, E. Kobayashi, Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 2158-2161	Fabrication of Ti-based Biodegradable Material Composites Prepared by Spark Plasma Sintering Method	
HR. Kim, N. Kimura, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, IS. Kim	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 2463-2466	Mechanical Properties of Metallized Single Nanofibers	
S. El-Hadad, H. Sato, Y. Watanabe	Mater. Sci. Eng. A, 527 , (2010) 4674-4679	Anisotropic Mechanical Properties of ECAPed Al-5%Zr Containing Platelet Particles	
Y. Watanabe, T. Hotta, H. Sato	Applied Physics A, 100 , No. 4, (2010) 981-985	Flexible Photonic Crystal via Alumina Ball Inserted Teflon Tube	
S. El-Hadad, H. Sato, Yoshimi Watanabe	J. Mater. Proc. Tech., 210, No. 15, (2010) 2245- 2251	Wear of Al/Al ₃ Zr Functionally Graded Materials Fabricated by Centrifugal Solid-Particle Method	
Y. Watanabe, Y. Inaguma, H. Sato	Mater. Letter, 65 , No. 3, (2011) 467-470	Cold Model for Process of a Ni-aluminides/Steel Clad Pipe by a Reactive Centrifugal Casting Method	
廣畑洋平,横田 歩, 野田和彦,片山英樹, 升田博之,渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 1-4	表面の電位分布測定を用いた不均一表面の反応性評価	

発 表 者	掲 載 誌	題名		
間宮佑太, 佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見, 倉知一正, 横山久範	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 5-10	遠心力混合粉末法によるCFRP加工用Cu-ナノダイヤモンド系傾斜機能砥石の作製		
澁谷将史,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見, 川森重弘	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 11-16	遠心力混合粉末法によるMg-Si 系傾斜機能材料の創製		
服部祐幸,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 17-22	Al-Al ₂ Cu共晶組織のラメラ間隔を利用した遠心力法製造時における冷却速度分布の推算		
野田和彦, 若沢勝博, 古澤利典, 鈴木良治, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 100-105	遠心力法により創製したAl-Al ₃ Ni 傾斜機能材料の水溶液腐食 挙動		
柘植英明, 竹腰久仁雄, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 鎌倉光利, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 106-111	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴あけ加工法の提 案		
加藤将洋, 野田和彦, 香川勇樹, 金子 弘, 田辺知博, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 112-117	マルテンサイト変態法によって製造した傾斜機能材料の耐食性評価		
S. El-Hadad, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Jpn J. Appl. Phys., 50 , No. 1, (2011) 01AJ02-1- 01AJ02-7	Fabrication of Al/Al ₃ Ti Functionally Graded Materials by Reaction Centrifugal Mixed-Powder Method		
S. Jamian, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Jpn J. Appl. Phys., 50 , No. 1, (2011) 01AJ06-1- 01AJ06-5	Finite Element Analysis of Severe Plastic Deformation of Difficult-to-work Material by Equal-Channel Angular Pressing at Ambient Temperature		
Ryusuke Sawada, Shigeki Mitaku	Genes to Cells 16 (2011) 115-121	How are exons encoding transmembrane sequences distributed in the exon-intron structure of genes?		

発 表 者	学会	題名	発表年月
松井正顯, 浅野秀文	日本磁気学会	Ni ₂ MnGaの透磁率と磁歪	2010-9
松井正顯, 中倉俊典, 吉村 哲, 浅野秀文	日本金属学学会	Ni ₂ MnGaの逐次相変態に伴う磁気異方性の変化	2010-9
M. Matsui	Special Lecture in Symposium on Magnetic Materials, North-eastern, University, Shenyang, China	Super Magnetostriction on Morphotropic Phase Boundary of Mixed Ferromagnetic Materials	2010-10
岩 田 末 廣	第13回理論化学討論会	射影分子軌道法を用いた2電子励起摂動計算 (1)	2010-5
Suehrio Iwata	International Symposium on Molecular and Ionic Clusters	Efficient Molecular Orbital Theory for Molecular Interaction Without the Basis Set Superposition Error	2010-9
岩 田 末 廣	第4回分子科学討論会	局所射影分子軌道法による分散項計算―局所射 影分子軌道法を用いた2電子励起摂動計算(2)	2010-9
川崎夕美絵,岩田末廣, 松澤秀則	第4回分子科学討論会	LiBH ₄ およびNaBH ₄ クラスターの構造と電子状態に関する理論研究	2010-9
Yumie Kawasaki, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa	New Horizons of Cluster Chemistry	Theoretical study of geometric and electronic structures of clusters, $\left[Li_n(BH_4)_m\right]^{s+}$ and $\left[Na_n(BH_4)_m\right]^{s+}$	2010-10
岩 田 末 廣	日本化学会第91回春季年 会	局所射影分子軌道摂動法による分散項計算の 評価	2011-3
樋渡保秋,岩山将士, 齋藤大明,西川 清, 長尾秀実	第13回理論化学討論会	MD-MCカップリングによるフラーレン形成に向けたマルチスケール・シミュレーション	2010-5.23-25
岩山将士,齋藤大明, 西川 清,長尾秀実, 樋渡保秋	第4回分子科学討論会	Simulated Annealing によるカーボンナノクラス ターの構造探索	2010- 9.14-17
岩山将士,齊藤大明, 西川 清,長尾秀実, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーショ ン討論会	Simulated Annealingによるケージフラーレン形成シミュレーション	2010- 11.24-26
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーション討論会	ガラスでの協同運動領域のシミュレーション:サイズ依存性の研究	2010- 11.24-26
樋 渡 保 秋	(第一回) 計算統計物理学 セミナー	化学反応(電子状態の変化)を伴う物質系の非 平衡分子シミュレーシン:レアイベントの効果的 な取り扱い	2010-11.06
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	東京大学物性研究所短期 研究会	協同運動のシステムサイズ依存性	2010- 11.29-12.01
樋 渡 保 秋	第4回分子シミュレーション スクール	コンピュータシミュレーション入門~シミュレー ションとは何か	2010- 12.22-24
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	日本物理学会第66回年次 大会	ガラスでの協同運動領域に実セルサイズ依存	2011- 3.25-3.28
金子 豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫	電気化学会第78回大会	マルチスケール動的モンテカルロシミュレーション による電気銅めっきにおける添加剤の研究	2011- 3.29-3.31
志水 久, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーショ	Two Species Modelの融解	2010-

講演リスト (平成22年度分)

	神 供 ソ ヘ	N (平成 22 年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
K. Yamaguchi	ICCMSE (International Conference of Com- putational Methods in Science and Engineering) VIII	First Principle Calculations of Effective Exchange Integrals-Comparison between SR (BS) and MRCC Computational Results	2010-10
大野公一, 長田有人, 前田 理	第13回理論化学討論会	超球面探索法の大域最適化問題への一般化	2010-5
大野公一,岩本武明, 長田有人,前田 理	第26回化学反応討論会	Development of a Graphical Display System for Automated Exploration of Global Reac- tion Route Mapping	2010-6
K. Ohno	QSCP-XV	Systematic Exploration of Chemical Struc- tures and Reaction Pathways on the Quantum Chemical Potential Energy Surfaces by Means of Anharmonic Downward Distortion Method	2010-8
大 野 公 一	研究討論会「化学反応経 路探索のニューフロンン ティア 2010」	ADD原理とSHS法―その汎用性・一般性	2010-9
大野公一, 長田有人, 前田 理	第4回分子科学討論会	超球面探索法の一般化 基本特性及び適用性 の検討	2010-9
K. Ohno, T. Iwamoto, Y. Osada, S. Maeda	Pacifichem2010	Large scale automated exploration of chemical structures and transition structures by the global reaction route mapping method	2010-12
大野公一, 長田有人, 岩本武明	日本化学会第91春季年会	GRRM-GDSP法による完全原子効率合成反応 過程の自動探索	2011-3
元 島 栖 二	南信州CMC活用研究会	CMC の抗がん作用について (依頼講演)	2010-3
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	第59回高分子学会	糖鎖をコーティングした CMC (カーボンマイクロ コイル) の生物活性剤への応用について	2010-5
岡本久江,元島栖二	A-STEP	CMC (カーボンマイクロコイル) 含有床ずれ防止 シートの開発	2010-5
元 島 栖 二	10th Int. Symp. on the Bi-digital O-ring test (特別講演)	Characteristics and application of CMC sensors in robotic medical and autonomous systems	2010-7
元 島 栖 二	賢材研究会夏季研修会	カーボンマイクロコイル (CMC) の安全安心医療への応用 (依頼講演)	2010-9
元 島 栖 二	南信州CMC活用研究会	カーボンマイクロコイル研究の最新情報(依頼講演)	2010-12
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	材料技術研究協会 2010 討論会	カーボンマイクロコイル(CMC)の生物活性化 剤への応用	2010-12
元 島 栖 二	第2回長野県ベンチャー企 業飛翔交流会	カーボンマイクロコイル (CMC) 開発と実用化 (依頼講演)	2011-10
元島栖二,長野 功, 大西千恵,岡本久江	第41回中部化学関連学協 会連合秋季大会	カーボンマイクロコイル (CMC) の抗がん効果 について	2010-11
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	高分子学会 第19回ポリマー材料フォーラム	糖鎖-CMC(カーボンマイクロコイル) 複合体 の生物活性剤への応用	2010-12
元 島 栖 二	賢材料技術研究協会 2010 討論会	カーボンマイクロコイル (CMC) の合成とその成 長メカニズム (依頼講演)	2010-12
元 島 栖 二	賢材研究会第4回学術交 流会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ムの解明	2011-3

	神 供 ソ ヘ	个(十成22千度万)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
元島栖二	南信州CMC活用研究会	CMCの高効率生産の研究成果について(依頼 講演)	2011-3
M. Sato, Y. Kobayashi, S. Satomi, S. C. Lee, T. Kawamata, M. Itoh	Int. Workshop "Recent Progress on Spectroscopies and High- T_c Superconductors	Study of the Superconducting Symmetry of LnFe _{1-y} M _y AsO _{1-x} F _x (Ln=La, and Nd; M=Co, Mn, Ru) – Impurity Effects and NMR –	2010-8
佐藤正俊	鉄系の超伝導 (総合浩義) 第55回物性若手夏の学校	鉄系の超伝導 (総合浩義)	2010-8
佐 藤 正 俊	研究会「鉄系超伝導体の 対称性」	不純物効果と対称性	2010-8
佐藤正俊,小林義明, 里見恵理佳,李 尚哲, 川端彩香,川股隆行, 立松峻一,安井幸夫, 伊藤正行,寺崎一郎	TRIP ワークショップ、「格子と軌道結合」	鉄系超伝導の対称性 —不純物効果を中心に (コメント) —	2010-11
S. Tetamatsu, Y. Yasui, I. Terasaki, T. Moyoshi, K. Motoya, K. Kakurai, <i>M. Sato</i>	International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems	On the Magnetic Excitation Spectra of Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ in the Superconducting State	2011. 2
M. Sato, Y. Kobayashi, S. Satomi, S. C. Lee, T. Kawamata, M. Itoh, S. Tatematsu, Y. Yasui, I. Terasaki, K. Kakurai	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	On the Superconducting Symmetry of Fe pnictides – Impurity Effects and Results of Other Measurements –	2011-3
T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, M. Akatsu, K. Mitsumoto, Y. Nemoto. S. Tatematsu, M. Sato	International Workshop on Novel Superconduc- tors and Super Materials 2011	Ultrasonic Investigations on Layered Iron Pnictide Superconductor Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂	2011-3
佐藤正俊	日本中性子科学会賞受賞 講演	中性子散乱と超伝導・新物質科学	2010-12
高橋英史, 安井幸夫, 寺崎一郎, 佐藤正俊	日本熱電学会	FeSb ₂ 単結晶の巨大熱起電力における不純物効果	2010- 8
高橋英史,安井幸夫, 寺崎一郎,佐藤正俊	日本物理学会	FeSb ₂ 単結晶の巨大熱起電力における不純物効果	2010-9
水野勇希, 里美惠梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Ba(Fe _{1-y} Ru _y) ₂ (As _{1-x} P _x) ₂ の超伝導転移温度	2010-9
斉木俊介, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Sr ₂ ScFePO ₃ Ø ³¹ P-NMR	2010-9
市川晃大, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	NaFe _{l-y} M _y As _{l-x} P _x の超伝導状態	2010-9
里見恵梨佳, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFe _{1-y} Ru _y AsO _{0.89} F _{0.11} Ø ⁷⁵ As NMR/NQR	2010-9
川股隆行, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFeAs _{1-x} Ni _x O _{0.89} F _{0.11} における電気・磁気特性	2010-9

	神 供 ソ ヘ	下(平成22年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
小林義明, 山田貴斗, 斉木俊介, 立松峻一, 里見恵梨佳, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Sr ₂ VFeAsO ₃ の電子状態	2010-9
安井幸夫,柳沢雄大, 佐藤正俊,寺崎一郎	日本物理学会	CuO ₂ リボン鎖を持つPbCuSO ₄ (OH) ₂ 単結晶の 磁性と誘電特性	2010-9
Y. Yasui, Y. Yanagisawa, M. Sato, and I. Terasaki	Int. Conf. on Frustration in Condensed Matter	Relationship between ferroelectricity and magnetic structure of PbCuSO ₄ (OH) ₂ with CuO ₂ ribbon chains	2011-1
立松峻一,浅井晋一郎, 安井幸夫,寺崎一郎, 加倉井和久,茂吉武人, 元屋清一郎,佐藤正俊	日本中性子科学会	Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ 単結晶の中性子非弾性散乱	2010-12
安井幸夫,柳沢雄大, 佐藤正俊,加倉井和久, 寺崎一郎	日本中性子科学会	CuO ₂ リボン鎖を持つPbCuSO ₄ (OH) ₂ の磁気構造と誘電特性	2010-12
立松峻一, 浅井晋一郎, 安井幸夫, 寺崎一郎, 加倉井和久, 茂吉武人, 元屋清一郎, 佐藤正俊	日本物理学会	Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ 単結晶の中性子非弾性散乱	2011-3
佐藤正俊,川股隆行, 安井幸夫, 小林義明, 伊藤正行	日本物理学会	スピネル系の高温マルチフェロイック探索	2011-3
川股隆行, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFeAs _{1-x} Ni _x O _{0.89} F _{0.11} における電子比熱係数	2011-3
里見恵梨佳, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFe _{1-y} Ru _y AsO _{0.89} F _{0.11} における ⁷⁵ As核の1/ <i>T</i> ₁ <i>T</i> の異常	2011-3
飯田健文, 鈴木一範, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体のNMR	2011-3
水野勇希, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	BaFe ₂ (As _{0.67} P _{0.33}) ₂ のFe サイトへの不純物効果	2011-3
後藤輝孝, 栗原綾佑, 荒木幸治, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 立松峻一, 佐藤正俊	日本物理学会	超音波による鉄系砒素超伝導 Ba(Fe _{0.9} Co _{0.} 1) ₂ As ₂ の軌道揺らぎの研究	2011-3
斉木俊介, 山田貴斗, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	ペロブスカイト型ブロック層を持つ鉄系超伝導体 のNMR	2011-3
Y. Yasui, S. Tatematsu, I. Terasaki, T. Moyashi, K. Motoya, K. Kakurai, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Magnetic Excitation Spectra of Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ (T_c ~23 K)	2011-3
T. Kawamata, E. Satomi, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Effects of Ni-Doping to La1111 Super conductor	2011-3

発 表 者	学 会	題 名	発表年月
Y. Kobayashi, E. Satomi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	⁷⁵ As-NMR Studies on the Superconducting state of LaFeAsO _{1-x} F _x	2011-3
E. Satomi, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Anomalous Behaviors of ⁷⁵ As-1/T ₁ T of Superconducting Iron Pnictides LaFe _{1-x} Ru _x AsO _{0.89} F _{0.11}	2011-3
八ッ橋知幸, 三ツ林尚哉, 厳樫昌子, 中島信昭	日本化学会第91回春季年 会	多価ジヨードアセチレンのクーロン爆発	2011.3
N. Nakashima	Actinide XAS 2011	Multiphoton Reactions of Lanthanide Ions by Nano-femtosecond Laser Pulses	2011.3
N. Nakashima	5th Research Area Meeting of "Innovative Use of Light and Materials/Life"	High Intensity Laser Chemistry	2011.1
三ツ林尚哉, 八ッ橋知幸, 中島信昭	第4回分子科学討論会	アセチレン系剛直鎖分子のクーロン爆発における 重原子効果	2010-9
伊藤綾香,安塚 隆, 西田大輔,八ッ橋知幸, 中島信昭	2010 光化学討論会	ランタニドイオンLn ³⁺ のLn ²⁺ (Ln=Eu, Sm, Yb) への共鳴,非共鳴多光子反応	2010-9
T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima	2010 光化学討論会	Multiply Charged Transition Metal Formation	2010-9
T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima	International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces MPS2010	Multiply Charged Transition Metals from Organometallic Compounds under Intense Femtosecond Laser Fields	2010-9
高松一貴, 松田光央, 橋本 純, 加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	水中における炭化ケイ素同士の摩擦摩耗特性に 及ぼす温度の影響	2011-3
趙 潤沢,松田光央, 橋本 純,加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	吸盤の吸着特性に及ぼす吸盤形状と相手面粗さ の影響	2011-3
村越雅樹,松田光央,橋本 純,加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	水中における吸盤の吸着面の摩擦特性	2011-3
Masakazu Kobayashi, Masatake Higashi	The First International Conference on Design Creativity (ICDC2010)	Method for Analyzing Individual Differences in Idea Evaluation and Interpretation	2010-12
柴田和宏,源田淳平, 弓野健太郎	第71回応用物理学会学術 講演会(2010年9月、長崎 大学)	Ag(111)表面上へのSi蒸着:STMによる直接観察	2010-9
末永 亮, 神子公男, 具 正裕, 野瀬健二, 弓野健太郎, 光田好孝, 河 在根	第71回応用物理学会学術 講演会 (2010年9月、長崎 大学)	凝集現象を用いた自己組織化金属薄膜の微細構 造制御	2010-9
神子公男,具 正裕, 末永 亮,野瀬健二, 弓野健太郎,光田好孝, 河 在根	第71回応用物理学会学術 講演会 (2010年9月、長崎 大学)	スパッタリング法を用いた自己組織化Fe/Pdナノ ドットの作製	2010-9

	明 魚 ケ ス	个(平成22年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
弓野健太郎,鈴木和典	第71回応用物理学会学術 講演会(2010年9月、長崎 大学)	Cu ₂ Oを用いた平面型ReRAM素子における フォーミング過程の直接観察	2010-9
N. Igarashi, K. Suzuki, K. Kyuno	20th Materials Research Society of Japan – Academic Symposium (December 2010, Yokohama)	Direct observation of the forming process in crystalline Cu ₂ O resistive switching devices	2010-12
神子公男, 具 正裕, 末永 亮, 野瀬健二, 弓野健太郎, 光田好孝, 河 在根	日本物理学会第66回年次 大会(2010年3月、新潟大 学)	凝集減少を用いた自己組織化ナノドット薄膜の作 製	2011-3
K. Iwasaki	ANGIOPLASTY SUMMIT TCTAP2010	DES Summit "Futuristic Technology: New DES"	2010-4
岩 﨑 清 隆	第27回小倉ライブ	ステント耐久性	2010-5
岩崎清隆	Hokkaido Bifurcation X-pert Forum	Bifurcation 治療に関し今までわかったこと、わかるようこれから努力すること: 医工学の立場から	2010-7
岩崎清隆	第17回日本心血管インター ベンション治療学会九州地 方会	冠動脈分岐部stenting 時の血流	2010-7
八木下雄一,岩﨑清隆, 野口裕介,岸上 翔, 山本 匡,挽地 裕, 梅津光生	日本機械学会,第23回バイオエンジニアリング講演会	右冠動脈の屈曲変形を模擬した加速耐久試験装置を用いた異なる駆動周波数による冠動脈ステントの耐久性評価	2011-1
T. Watanabe, S. Sugimoto, N. Miura, K. Seki	第49回日本生体医工学会 大会	Development of a prototype of wireless surface electrical stimulation system for reha- bilitation training with FES	2010-6
N. Miura, T. Watanabe, H. Kanai	第49回日本生体医工学会 大会	A basic study on muscle fatigue evaluation using M-wave for rehabilitation with electrical stimulation	2010-6
H. Saito, T. Watanabe	第49回日本生体医工学会 大会	A feasibility study of simplified joint angle measurement system using wireless inertial sensors for gait evaluation	2010-6
渡邉高志,三浦尚人, 関 和則	第22回日本運動器リハビリ テーション学会	運動器リハビリテーションのための表面電極型 FESシステムの開発	2010-7
T. Watanabe, K. Fukushima	15th Annual Conference of the International FES Society	A study on feedback error learning controller for FES: Generation of target trajectories by minimum jerk model	2010-9
N. Miura, T. Watanabe, K. Hiroshi	15th Annual Conference of the International FES Society	A preliminary study of muscle fatigue evaluation using M-waves elicited by additional pulses for rehabilitation with FES	2010-9
三浦尚人,渡邉高志, 金井 浩	第25回生体・生理工学シ ンポジウム	FESを用いたリハビリテーションでの筋疲労評価 における追加パルスによるM波の利用に関する 基礎的検討	2010-9
齋藤広樹, 渡邉高志	第30回バイオメカニズム学 術講演会	慣性センサを用いた簡易歩行評価のための無線 型下肢関節角度計測システムの開発	2010-11
新田和樹,渡邉高志,齋藤広樹,小池 英利	第11回計測自動制御学会 システムインテグレーション 部門講演会	ウェアラブル歩行評価システムのための関節角度 及びストライド長計測の検討	2010-12

	講 演 リ ス	N (平成 22 年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
T. Watanabe, H. Saito, E. Koike, K. Nitta	International Conference on Bio-inspired Systems and Signal Processing (BIOSIGNALS 2011)	Development of wearable gait evaluation system: A preliminary test of measurement of joint angles and stride length	2011-1
板坂洋佑, 安部 隆	第27回 「センサ・マイクロ マシンと応用システム」 シン ポジウム	Fabrication of miniaturized quartz resonators using double-layered mask and dry etching	2010-10
杉本真貴,石井治之, 長尾大輔,今野幹男	化学工学会第42回秋季大 会	異方性ビルディングブロックの調製と電場による 配向集積	2010-10
杉本真貴,石井治之, 長尾大輔,今野幹男	化学工学会 第76年会	単分散異形複合粒子の合成と外場配向集積法 の検討	2011-3
斉藤 学,陳 騁, 岡田 慧,稲葉雅幸	計測自動学会 SI 部門講演 会	フロア間自律移動可能なマニピュレーションロ ボットのタスク要求精度を考慮した動作システム	2010-12
陳 騁, 斉藤 学, 伊藤 司, 岡田 慧, 稲葉雅幸	計測自動学会 SI 部門講演 会	環境可変構造を簡易指示することにより認識し 操作する屋内自律移動操作ロボット	2010-12
Kei Okada	CoTeSys-ROS Fall School on Cognition- enabled Mobile Manipulation (招待講演)	Task Guided Attention Control and Visual Verification	2010-10
N. Sugita, T. Kizaki, D. Kanno, N. Abe, Y. Yokoyama, T. Ozaki, M. Mitsuishi	Computer Assisted Radiology and Surgery	Arthroscopic diagnostic probe to measure viscoelasticity of articular cartilage	2010-5
N. Sugita, K. Nishioka, T. Watanabe, H. Yamasaki, M. Mitsuishi	4th CIRP International Conference on High Performance Cutting	Ultra-Precision Cutting of Tungsten-Based Alloys by a Cutting-Burnishing Method	2010-9
N. Sugita, T. Nakano, Y. Nakajima, K. Fujiwara, N. Abe, T. Ozaki, M. Suzuki, M. Mitsuishi	3rd IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics	Interference Free Surgical Tool-path Generation in Multi-axis Bone Milling Robot	2010-9
T. Inoue, N. Sugita, M. Mitsuishi, T. Saito, Y. Nakajima, Y. Yokoyama, K. Fujiwara, N. Abe, T. Ozaki, M. Suzuki, K. Kuramoto, Y. Nakashima, K. Tanimoto	3rd IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics	Optimal control of cutting feed rate in the robotic milling for total knee arthroplasty	2010-9
別宮 彰,中野泰佳, 杉田直彦,中島義和,加藤丈晴,藤原一夫, 阿部信寛,尾崎敏文, 鈴木昌彦,井上貴之, 藏本孝一,中島義雄, 光石 衛	日本機械学会ロボティクス・ メカトロニクス講演会	人工関節置換術支援システムにおける骨切除高 速化のための工具経路生成法	2010-5
横山裕介,阿部信寬, 藤原一夫,鈴木昌彦, 中島義和,杉田直彦, 光石 衛,尾崎敏文	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	人工膝関節置換術に対する低侵襲ナビゲーショ ンシステムの開発	2010-11

		1 (1)0,22 1)0,37	
発表者 ———	学 会	題 名	発表年月
藤原一夫,阿部信寬, 横山裕介,西田圭一郎, 尾崎敏文,鈴木昌彦, 杉田直彦,中島義和, 光石 衛,井上貴之, 藏本孝一,中島義雄	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	人工膝関節置換術支援ロボットの改良	2010-11
渡部亨尚, 杉田直彦, 光石 衛, 佐野 裕, 寺島誠人	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	微小加工特性に基づく生体適合型骨切除に関す る研究	2010-11
渡部亨尚, 杉田直彦, 光石 衛, 佐野 裕, 寺島誠人	日本機械学会第8回生産 加工·工作機械部門講演会	微小加工特性に基づく骨切除デバイスに関する 研究	2010-11
横山 謙, 古庄達郎, 杉田直彦, 光石 衛	日本機械学会第8回生産 加工·工作機械部門講演会	切削工具一体型WC-Cr極小温度センサアレイの 開発	2010-11
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MIRU2010	混雑環境下における人物追跡のための歩容特徴 に基づく動線の対応付け	2010-7
佐藤生馬,中村亮一, 正宗 賢	第11 回計測自動制御学会 システムインテグレーション 部門講演会 (SI2010)	オープンMRI 対応低侵襲手術支援用重畳表示 ナビゲーションシステム	2010- 12/23-25
Ikuma SATO, Ryoichi NAKAMURA, Ken MASAMUNE	International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science (MHS2010)	MRI Compatible Manipulator with MRI- Guided Needle Insertion Support System	2010-11/7-10
佐藤生馬, 正宗 賢, 他	日本コンピュータ外科学会	乳房再建術用オーバーレイ表示ナビゲーションシステムの開発 ~プロトタイプシステムの開発~	2010-11/2-4
正 宗 賢	画像センシングシンポジウ ム 2010	診断・治療のための立体内視鏡による人体内部 観察	2010-6-11
S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura	EURO 2010	An efficient algorithm for enumerating bottom-left stable positions and its applications	2010-7
今堀慎治,簡 于耀, 田中勇真,柳浦睦憲	RIMS研究集会「最適化モデルとアルゴリズムの新展開」	Bottom-Left安定点の効率的な列挙法とその応 用	2010-7
川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦睦憲	RIMS研究集会「最適化モデルとアルゴリズムの新展開」	3次元パッキングに対する効率的なbottom-left 法	2010-7
長田孝二,鈴木博貴, 酒井康彦,早瀬敏幸	第60回理論応用力学講演 会	フラクタル格子によるマルチスケール誘起乱流の 特性とスカラー輸送現象	2011-3
佃 紗織, 鈴木博貴, 長田孝二, 北山智之, 酒井康彦, 寺島 修	日本機械学会東海支部 第60期総会・講演会	大規模な主流乱れの影響を受けた乱流境界層 の特性に関する研究	2011-3
杉本大輔, 鈴木博貴, 長田孝二, 酒井康彦	日本機械学会東海支部 第60期総会・講演会	DNSによる二次元噴流の速度・スカラー場の空間発展に関する研究	2011-3
北山智之, 鈴木博貴, 長田孝二, 酒井康彦	第8回日本流体力学会中部 支部講演会	格子乱流が乱流境界層の基本的統計特性に与え る影響に関する風洞実験	2010-11
佃 紗織,鈴木博貴, 北山智之,長田孝二, 酒井康彦	日本機械学会 2010 年度年 次大会	外部乱れの影響を受けた乱流境界層の統計的 特性について	2010-9

		1 (1,2,2,2,1,1,2,3,1)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
長田孝二,酒井康彦, 谷中紀公,寺島 修	第29回数理科学講演会	ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流 制御の試み	2010-8
K. Nagata, H. Suzuki, Y. Sakai, R. Ukai and T. Yamaguchi	6th IMS Turbulence Workshop	Experimental Study on Scalar Transfer in Regular and Fractal Grid Turbulence: Scalar Mixing Layer and Axisymmetric CO ₂ Jet	2010-7
鈴木博貴,長田孝二, 酒井康彦,早瀬敏幸	日本計算工学会第15回計 算工学講演会	拡散項の高次離散化によるスカラー乱流輸送の 有限差分法 DNS の精度向上	2010-5
関山浩介,梅田崇之, 福田敏男	ROBOMEC2010	特徴量選択に基づくマルチロボット分散協調物 体追跡	2010-6
梅田崇之,関山浩介, 福田敏男	日本機械学会 2010 年度年 次大会	特徴量選択に基づくマルチロボット分散協調物 体追跡	2010-9
T. Umeda, K. Sekiyama, T. Fukuda	10th International Symposium on Distributed Autonomous Robotic Systems	Cooperative Distributed Object Tracking by Multiple Robots Based on Feature Selection	2010-11
S. Zaima, O. Nakatsuka, S. Takeuchi, Y. Shimura, A. Sakai, H. Kondo, M. Sakashita	International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano Electronics (ISTESNE)	Strained Ge and Ge _{1-x} Sn _x technology for future CMOS devices	2010-6
K. Mochizuki, T. Mizutani, O. Nakatsuka, H. Kondo, S. Zaima	International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano Electronics (ISTESNE)	Control of strain structure by microfabrication of Ge/Si _{1-x} Ge _x layers on Si(001) Substrates	2010-6
O. Nakatsuka, Y. Shimura, S. Takeuchi, S. Zaima	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing	Growth and Characterization of GeSn and Tensile-Strained Ge Layers for High Mobility Channels of CMOS Devices	2010-8
S. Zaima, O. Nakatsuka, Y. Shimura, S. Takeuchi	International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology	Tensile-Strained Ge and Ge _{1-x} Sn _x Layers for High-Mobility Channels in Future CMOS Devices (Invited talk)	2010-11
望月健太, 山羽 隆, 志村洋介, 中塚 理, 財満鎭明	第58回応用物理学関係連 合講演会	固相拡散法を用いたSi _{1-x-y} Ge _x Sn _y on Insulator 構造の形成	2011-3
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Cairns, Australia	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	2010-7
H. Sato, T. Nishiura, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science and Engineering 2010, Darmstadt, Germany	Formation behavior of deformation-induced layer in Fe-Ni alloy by sliding wear and shot peening	2010-8
佐藤 尚, 西浦孝幸, 窪田優一, 三浦永理, 渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	ショットピーニングおよび摩擦摩耗を施したFe- Ni 合金における加工変質層の形成挙動	2010-9
佐藤 尚,窪田優一, 三浦永理,渡辺義見	第20回日本MRS学術シン ポジウム	Fe-Ni 合金における摩耗変質層の形成挙動	2010-12

講演リスト (平成22年度分)

発 表 者	学 会	題 名	—————————————————————————————————————
	子 云 Information Geometry	思 右 Statistical manifolds admitting torsion and	
H. Matsuzoe	and its Applications III	geometry of affine distributions	2010-8
H. Matsuzoe	Differential Geometry and its Applications	Geometry for Tsallis statistics and centro- affine geometry	2010-8
H. Matsuzoe	Geometry seminar Technische Universitat Berlin	Recent development of relations between affine differential geometry and information geometry	2010-9
H. Matsuzoe	2nd International Colloquium on Differential Geometry and its Related Fields	Geometry of nonextensive generalized entropies	2010-9
H. Matsuzoe	10th International Workshop on Complex Structures, Integrability and Vector Fields	Geometry of pre-contrast functions	2010-9
松添博	北海道大学幾何学コロキウム	プレ・コントラスト関数と非正則統計モデルの幾 何学	2010-10
松 添 博	名古屋大学幾何学セミナー	捩れをゆるす統計多様体とアファイン分布の幾何 学	2010-11
松添博	東北学院大学多賀城情報 幾何学研究集会	複雑系理論における統計学的な推定量と幾何学 的な推定量	2010-12
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第 17 回クロマトグラフィー シンポジウム	低温紫外線光重合を用いた超低流路抵抗メタク リル酸エステル系ポリマーモノリスカラムの開発	2010-6
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第 17 回クロマトグラフィー シンポジウム	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (II)	2010-6
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	3rd International Conference for Young Chemists	Preparation of methacrylate-ester-based ultra low flow resistance monolithic column	2010-6
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (III)	2010-8
高橋 睦, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	陰イオン交換ポリマーモノリスカラムによる無機 陰イオンの分離	2010-8
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを用いた低 圧高速液体クロマトグラフィーの開発	2010-8
山田紘揮, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	有機モノリスカラムを用いたキャピラリー電気ク ロマトグラフィーに関する基礎検討	2010-8
西村 一,平野友彦, 北川慎也,大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	メタクリル酸系ポリマーモノリスカラムにおける 低分子化合物分離のための基礎検討	2010-8
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	東京コンファレンス 2010	平板型カラムを用いる二次元分離分析手法の開 発	2010-9
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	日本分析化学会第59回年 会	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (IV)	2010-9
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	日本分析化学会第59回年 会	超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムと低圧液体 クロマトグラフィーの開発	2010-9
西村 一,平野友彦, 北川慎也,大谷 肇	第21回クロマトグラフィー 科学会議	メタクリル酸系ポリマーモノリスカラムにおける 低分子化合物分離のための基礎検討(II)	2010-10
北 川 慎 也	第41回中部化学関係学協 会支部連合秋季大会	ハイスループット分析のための並列分離手法の 開発	2010-11

発 表 者	学 会	題名	発表年月
真継美佳,北川慎也, 大谷 肇	第10回高山フォーラム	HPLC分離と電気泳動分離が直交する二次元同 時分離分析法のための充填型平板カラムの開発	2010-11
小林 歩, 北川慎也, 大谷 肇	第10回高山フォーラム	HPLC用有機モノリスカラムの分離特性とその 構造キャラクタリゼーション	2010-11
武野裕紀, 北川慎也, 大谷 肇	第30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を利用した圧力差流 送液型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	2010-11
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (V)	2010-11
山田紘揮, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	有機モノリスカラムを用いたキャピラリー電気クロマトグラフィーでのビタミン類の分離に関する 基礎検討	2010-11
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	不均一巨大貫通孔をもつ超低流路抵抗ポリマー モノリスカラムを用いた低圧高速液体クロマトグ ラフィーの開発	2010-11
H. Buno, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	High performance separation of ions in pressurized flow driven electrochromatography based on the electrophoresis under the heterogeneous electric field	2010-12
M. Takahashi, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	Separation of small inorganic anions using methacrylate-ester-based anion-exchange monolithic column prepared by low temperature UV photo-polymerization	2010-12
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	Separation of biomolecules using low pressure-high performance liquid chromatography with ultra low flow resistance polymer monolithic column	2010-12
渡辺義見	粉体粉末冶金協会平成22 年度春季大会	遠心成形との組み合わせによる新しい焼結技術 の提案	2010-5
HR. Kim, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, Y. Enomoto, IS. Kim	NSTI-Nanotech 2010 Conference and Expo, Anaheim, California, 2010	Morphologies and Tensile Strength of Metallized Hybrid Nanofibers	2010-6
廣畑洋平,横田 歩, 野田和彦,片山英樹, 升田博之,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	表面の電位分布測定を用いた不均一表面の反応 性評価	2010-7
間宮佑太,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見, 倉知一正,横山久範	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力混合粉末法によるCFRP加工用Cu-ナノ ダイヤモンド系傾斜機能砥石の作製	2010-7
澁谷将史, 佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見, 川森重弘	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力混合粉末法によるMg-Si 系傾斜機能材料 の創製	2010-7
服部祐幸,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	Al-Al ₂ Cu共晶組織のラメラ間隔を利用した遠心 力法製造時における冷却速度分布の推算	2010-7
野田和彦, 若沢勝博, 古澤利典, 鈴木良治, 渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力法により創製したアルミニウム合金基傾斜 機能材料の水溶液腐食挙動	2010-7
柘植英明, 竹腰久仁雄, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 鎌倉光利, 渡辺義見	第21回傾斜機能材料シンポジウム	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴 あけ加工法の提案	2010-7

 発表者	学会	題 名	 発表年月
加藤将洋,野田和彦,香川勇樹,金子 弘,田辺知博,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シンポジウム	マルテンサイト変態を利用した傾斜機能材料の耐食性評価	2010-7
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Effects of Phase Transformation Temperature on Formation of Wear-Induced Layer in Fe- Ni Alloys	2010-8
E. Miura-Fujiwara, T. Teramoto, H. Sato, E. Kobayashi, Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Fabrication of Ti-based Biodegradable Material Composites Prepared by Spark Plasma Sintering Method	2010-8
HR. Kim, N. Kimura, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, IS. Kim	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Mechanical Properties of Metallized Single Nanofibers	2010-8
Y. Watanabe, K. Tabushi, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips	2010-8
H. Sato, T. Nishiura, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science and Engineering 2010 (MSE2010)	Formation behavior of deformaed-induced layer in Fe-Ni alloy by sliding wear and shot peening	2010-8
佐藤 尚,西浦孝幸, 窪田優一,三浦永理, 渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	ショットピーニングおよび摩擦摩耗を施したFe- Ni 合金における加工変質層の形成挙動	2010-9
渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	遠心力混合粉末法を用いた傾斜機能砥石の製造 とCFRP穴あけ加工への応用	2010-9
Y. Watanabe, E. Miura-Fujiwara, H. Sato	11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGM2010)	Nano-Diamond Reinforced Functionally Graded Grinding Wheel Fabricated by the Centrifugal Mixed-Powder Method	2010-9
佐藤 尚,西浦孝幸, 窪田優一,三浦永理, 渡辺義見	日本鉄鋼協会 2010 秋季大会	Fe-Ni 合金の加工変質層形成挙動に及ぼす表面 加工技術の影響	2010-9
古川資生,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	日本金属学会 2010 秋期大 会	Al-Ti 系微細化剤におけるAl ₃ Ti 粒子分布がAl 鋳造材組織に及ぼす影響	2010-9
三浦永理,関 信吾, 山田素子,佐藤 尚, 渡辺義見	日本金属学会2010秋期大会	遠心力混合粉末法によるAl/ダイヤモンド複合材料の創製	2010-9
渡辺義見,澁谷将史, 佐藤 尚,三浦永理, 川森重弘	軽金属学会第119回秋期 大会	反応遠心力法によるMg-Mg ₂ Si 系傾斜機能材料 の製造	2010-11
M. Furukawa, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Effect of Processing Route on Microstructure in ECAPed Al-5mass%Ti Alloy	2010-11

	T		
発 表 者	学 会	題 名	発表年月
H. Sato, T. Nishiura, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Phase transformation behavior in deforma- tion-induced layer formed by shot-peening of Fe-Ni alloys	2010-11
T. Sumiya, T. Fujii, H. Sato, Y. Watanabe, S. Onaka, M. Kato	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Suppression of grain growth by precipitation of Co-Fe particles during aging of an ECAPed Cu alloy	2010-11
Y. Watanabe	International Workshop on Smart Materials and Related Technologies	Making of a Jewelry Diamond Ring and a Diamond Metal-bonded Grinding Wheel	2010-11
柘植英明, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 竹腰久仁雄, 鎌倉光利, 渡辺義見	日本機械学会第18回機械 材料・材料加工技術講演 会(M&P2010)	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴 あけ加工技術	2010-12
大矢泰正,渡辺義見, 佐藤 尚,三浦永理	日本機械学会第18回機械 材料・材料加工技術講演 会(M&P2010)	切削屑を利用した遠心鋳造製銅合金軸受保持 器の開発	2010-12
Y. Watanabe, E. Miura-Fujiwara, H. Sato	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of Functionally Graded Materials under Centrifugal Force	2010-12
E. Miura-Fujiwara, H. Sato, M. Yamada and Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of Metal-based FGM Grinding Wheel Dispersing by a Centrifugal Mixed- Powder Method	2010-12
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Formation Behavior of Wear-Induced Layer in Fe-Ni alloys	2010-12
M. Furukawa, Hisahi Sato and Yoshimi Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of High-Dielectric-Constant Fiber for 3-D Photonic Crystal Application	2010-12
Y. Hirohata, K. Noda, H. Katayama, H. Masuda, Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Evaluation of Atmospheric Corrosion Behavior on Non-uniformly Surface Using Surface Potential Measurement	2010-12
Y. Oya, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Development of Eco Copper-based Bearing Retainer by a Centrifugal Mixed-Powder Method using Machining Chips	2010-12
寺本武司, 三浦永理, 佐藤 尚, 渡辺義見, 小林郁夫	日本金属学会 2011春期大会	生分解性材料を利用した医療用Ti基複合材料 の放電プラズマ焼結法による創製と材料評価	2011-3
Ryusuke Sawada, Shigeki Mitaku	International Symposium on Biodiversity Sciences 2010	Distribution of exons which encode trans- membrane sequences into eukaryotic genomes	2010-07/31

平成23年5月25日 刷 印 平成23年5月30日 行

公益財団法人 豊田理化学研究所

編輯兼 豊 郎 田

₹480-1192

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

公益財団法人 豊田理化学研究所 発行所 電話 長久手〈0561〉63-6141(直通)

名古屋市千種区不老町 印刷所

名古屋大学生協印刷部

	And P 4	
発 表 者	掲 載 誌	題 名
Suehiro Iwata	J. Phys. Chem. A 114 (2010) 8697-8704	Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction
Suehiro Iwata	豊田研究報告 63 (2009) 37-50	Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the 3rd order single excitation perturbation theory for molecular interaction
Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Takao Tani, and Shinji Inagaki	J.Phys.Chem. A. submitted	Ab initio Studies of Aromatic Excimers with Multicon- figurational Quasi-degenerated Perturbation Theory
Suehiro Iwata	J.Phys.Chem. A. submitted	Dispersion Correction Energy Based on Locally Projected Molecular Orbitals
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	Proceedings Interfinish 2010 (to appear)	Multi-scale kinetic Monte Carlo simulation of electro- deposition and its application to industries
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	ECS Transactions, 28 (29) 1-7	Simulation of Three-Dimensional Solid-by-Solid Model and Application to Electrochemical Engineering
Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa	Proceedings 218 ECS (to appear)	Multi-scale Molecular Simulation of Crystal Growth and Mass Transport in Solution in Copper Electrodeposition
樋 渡 保 秋	豊田研究報告 63 (2010) 51-62	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
S. Yamanaka, S. Nishihara, K. Nakata, Y. Yonezawa, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, T. Takada, H. Nakamura and K. Yamaguchi	Recent Progress in Coupled-Cluster Methods (J. Paldus et al, Eds, Springer, Heidelberg, 2010) 621- 648	Instability in Chemical Bonds: UNO CASCC, Resonating UCC and Approximately Projected UCC Methods to Quasi-degenerated Electronic Systems
S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3015-3026	UNO- and ULO-MRCC (Mk), AP-UCC and AP-UBD Approaches to Diradical Systems
T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Mol. Phys. 19 (2010) 2533-2541	MRCC, APUCC and APUBD calculations of didehydronated species: comparison among calculated through-bond effective exchange integrals for diradicals
S. Nishihara, T. Saito, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Mol. Phys. 19 (2010) 2559-2578	MkMRCC, APUCC and APUBD approaches to 1,n-didehydropolyene diradicals: the nature of through-bond exchange interactions

	In 35	1 (1版22十区分)
発表者 	掲載誌	題名
T. Saito, S. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. 498 (2010) 253-258	A broken-symmetry study on the antomerization of cyclo- butadiene. Comparison with UNO- and DNO-MRCC methods
T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y.Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. A114 (2010) 12116-12123	Multireference Character of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Ozone with Ethylene and Acrylonitrile
Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K.Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3053-3060	Development of Approximately Spin Projected Energy Derivatives for Biradical Systems
T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M.Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. 368 (2010) 1-6	Which hybrid GGA DFT is suitable for Cu ₂ O ₂ systems if the spin contamination error is removed?
T. Saito, Y. Kataika, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Mol. Struct. Theo- chem, 954 (2010) 98-104	Theoretical studies of the effect of orientation of ligands and spin contamination error on the chemical bonding in the ${\rm FeO_2}$ core in oxymyoglobin
Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, T. Matsui, K. Sato, Y. Miyazaki, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi	Bull. Chem. Soc. Jpn. 83 (2010) 1481-1488	Theoretical study on the electronic configurations and nature of chemical bonds of dirodium tetraacete complexes [Rh2(CH ₃ COO) ₄ (L) ₂ (L=H2O, Free): Broken symmetry approach
T. Saito, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 2955-2981	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XIV. Correspondence between Magnetic Coupling Mode and Radical Coupling Mechanism in Hydroxylations with Methane Monooxygenase and Related Species
K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 3101-3128	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XV. Local Singlet and Triplet Diradical Mechanisms for Radical Coupling Reactions in the Oxygen Evolution Complex

発 表 者	掲載誌	題名
Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Shigeta, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. 110 (2010) 2221-2230	Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair III: the influence of proton transfer to conductivity
山口 兆	化学同人: 化学のブレーク スルー (理論化学編) 2010 89-96	Broken-Symmetry 法の発展―マンガン酸化物クラスターの水 分解酸素発生機構
山口 兆, 鷹野 優, 磯部 寛, 山中秀介	豊田研究報告書 63 (2010) 71-77	化学反応における対称性の破れの理論(3)—化学発光における 電子移動機構の理論的解明—
R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, N. Kishimoto, K. Ohno	J. Chem. Phys. 132 , 084302-(1,12) (2010)	Valence Ionized States of Iron Pentacrbonyl and η 5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarbonyl Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy
N. Kishimoto, A. Borodin, T. Horio, M. Yamazaki, K. Ohno	J. Physics, Conf. Sreies, 235 , 012014(1-9) (2010)	Two-dimensional Penning Ionization Electron Spectroscopy of CH ₃ I and CH ₂ I ₂ by He*(2 ³ S) Metastable Atoms
S. Kudo, N. Kishimoto, K. Ohno	J. Physics, Conf. Sreies, 235 , 012012 (1-8) (2010)	Collision-energy-resolved metastable impact electron spectroscopy to thiophene and 2,2'-bithiophene: Stereodynamics in a gas phase and of adsorbed layer on Ag (110)
K. Ohno, S. Maeda	J. Mol. Cat. A Chemical 324 , 133-140 (2010)	A Systematic Study on the RuHCl-BINAP Catalyzed Asymmetric Hydrogenation Mechanism by the Global Reaction Route Mapping Method.
T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira	New. J. Chem. 34 , 1637-1645 (2010)	Synthesis and Structures of Stable Base-Free Dialkylsilanimines
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	J. Chem. Theory Comput. 6 , 1538-1545 (2010)	Updated Branching Plane for Finding Conical Intersections without Coupling Derivative Vectors
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	J. Phys. Chem. Letters 1, 1841-1845 (2010)	Theoretical Study on the Photodissociation of Acetone: Insight into the Slow Intersystem Crossing and Exploration of Nonadiabatic Pathways to the Ground State
S. Ohno, K. Shudo, M. Tanaka, S. Maeda, K Ohno	J. Phys. Chem. C 114 (37), 15671-15677 (2010)	Theoretical Investigation of the Reaction Pathway of O Atom on Si(001)-(2x1)
S. Maeda, Y. Matsuda, S. Mizutani, A. Fujii, K. Ohno	J. Phys. Chem. A 114 , 11896-11899 (2010)	Long-Range Migration of a Water Molecule to Catalyze a Tautomerization in Photoionization of the Hydrated Formamide Cluster
K. Ohno, S. Maeda	Chem. Phys. Lett. 503 , 322-326 (2011)	Ab initio Anharmonic Calculations of Vibrational Frequencies of Benzene by Means of Efficient Construction of Potential Energy Functions
大野公一, 前田 理	豊田研究報告 63 (2010) 79-88	化学構造および反応経路の自動探索
前田 理, 大野公一, 諸熊奎治	現代化学 1 (2011) 32-37	分子の反応経路の自動探索が可能になった

	論 又 リ ス ト (平成 22 年度分)			
掲 載 誌	題名			
Mater. Technol., 28 (2010) 37-44	High performance of the tactile senser elements using spring-shaped single helix carbon microcoils grron over Fe-Ni catalysts as a sensing materials			
Mater. Technol., 28 (2010) 161-167	The Influence of Fe contained catalysts on the growth of single-helix carbon microcoils			
Solid State Sciences 12 (2010) 656-659	Superconducting transition temperature and the thickness of CoO_2 planes of Na_xCoO_2 ·y H_2O			
J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) No. 3 to be published	Multiferroic behavior in quasi one-dimensional frustrated spin-1/2 system PbCuSO ₄ (OH) ₂ with CuO ₂ ribbon chains			
Solid State Sciences 12 (2010)670-675	Relationship between magnetic structure and ferroelectricity of systems with CuO ₂ ribbon chains			
Phys. Rev. B 81 (2010) 060504(R)	Neutron Scattering Peak Structure in both s_{++} and s_{\pm} wave states in Iron-pnictide Superconductor			
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 7 073705 (1-4)	High Temperature Multiferroic State in RBaCuFeO ₅ (R= Y, Lu and Tm)			
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No.9 094702 (1-6)	Superconducting Transition Temperatures and Transport Properties of $LaFe_{1-y}Ru_yAsO_{0.89}F_{0.11}$ and $LaFeAsO_{0.89-x}F_{0.11+x}$			
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 093709 (1-4)	⁷⁵ As-NMR Studies of LaFeAsO _{1-x} F_x for various x values			
arXiv:1005.0942	Comment on "Isoelectronic Ru substitution at Fe-site in SmFe _{1-x} Ru _x AsO _{0.85} F _{0.15} compound and its effects on structural, superconducting and normal state properties" (arXiv: 1004.1978)			
J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 12 123712 (1-4)	Magnetic ordering in V-Layers of the Superconducting System of $Sr_2VFeAsO_3$			
Physica C 470 (2010) S470-S471	Magnetic Excitations of Superconducting LaFeAsO _{0.89} F _{0.11}			
Physica C 470 (2010) S472-S474	NMR Studies on the Superconducting Symmetry of Iron Pnictide Systems			
Physica C 470 (2010) S475-477	Distinct Physical Behaviors of LaFe _{1-y} Co _y AsO _{0.89} F _{0.11} between the Superconducting and Nonsuperconducting Metallic Regions of y Divided by $y \sim 0.05$			
Physica C 470 (2010) S673-S677	Studies on the Superconducting State of $Na_xCoO_2 \times yH_2O - Overview -$			
Physica C 470 (2010) S752-S754	On the Non-superconducting State of $Na_xCoO_2 \times yH_2O$			
	Mater. Technol., 28 (2010) 37-44 Mater. Technol., 28 (2010) 161-167 Solid State Sciences 12 (2010) 656-659 J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) No. 3 to be published Solid State Sciences 12 (2010)670-675 Phys. Rev. B 81 (2010) 060504(R) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 7 073705 (1-4) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 094702 (1-6) J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 9 093709 (1-4) arXiv:1005.0942 J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) No. 12 123712 (1-4) Physica C 470 (2010) S470-S471 Physica C 470 (2010) S475-477 Physica C 470 (2010) S673-S677 Physica C 470 (2010)			

調 又 り ヘ ド (十成 22 十 及 ガ)			
発 表 者	掲 載 誌	題名	
T. Yatsuhashi, N. Mitsubayashi, M. Itsukashi, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima	Chem. Phys. Chem. 2011, 12 [1], 122-126	Persistence of iodines and deformation of molecular structure in highly charged diiodoacetylene: anisotropic carbon ion emission	
T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [44], 11890-11895	Dissociation and multiply charged silicon ejection in high abundance from hexamethyldisilane	
T. Yatsuhashi, Y. Nakahagi, H. Okamoto, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [39], 10475-10480	Linear responce of multiphoton reaction: three-photon cycloreversion of anthracene biplanemer in solution by intense femtosecond laser pulses	
T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [28], 7445-7452	Formation and fragmentation of quadruply charged molecular ions by intense femtosecond laser pulses	
D. Nishida, E. Yamade, T. Yatsuhashi, M. Kusaba, N. Nakashima	J. Phys. Chem. A 2010, 114 [18], 5648-5654	Reduction of Sm ³⁺ to Sm ²⁺ by an intense femtosecond laser pulse in solution	
T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa	Chemical Communications, in press	Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nano- tubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip	
Y. Umezawa and K. Sato	Chemistry an Asian Journal, in press	One Hundred and Fifty Year History of the Department of Chemistry	
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	Heterologous Gene Expressin in E. coli – Methods and Protocols, Thomas C. Evans, Fr. Ming-Quan Xu (Eds.), 251-258 (2010)	Detection of Protein-Protein Interactions in Bacteria by GFP-Fragment Reconstitution	
Y. Umezawa	Reviews in Fluorescence 2008, Volume 5, Chris D. Geddes (Ed.), 303- 320, Springer (2010)	Genetically Encoded Fluorescent and Bioluminescent Probes for Illuminating Cellular Signaling Pathways	
F. Zhou, B. Yue, QZ. Wang, XL. Wang, K. Adachi, K. Kato	LUBRICATION SCIENCE, 22 , 6-7, (2010) 225-236	Tribological properties of a-CNx coatings sliding against SiC balls in ethylene glycol aqueous solution	
小林正和,川上拓也, 東 正毅	日本機械学会論文集 (C編), 76 巻764号, (2010), 216-224	評価の個人差に着目したアイデア分析に基づく創造的コラボレー ション支援	
K. Suzuki, N. Igarashi, K. Kyuno	Applied Physics Express (submitted)	Two-Step Forming Process in Planar-Type Cu ₂ O-Based Resistive Random Access Memory Devices	
岩﨑清隆,梅津光生	可視化情報 30 (1) (2010) 3-6	医工融合に基づく先進医療研究の展開	
T. Watanabe, Y. Sugi	J. Robotics, Volume 2010 (2010) Article ID 908132, 11 pages, doi:10.1155/2010/908132	Computer simulation tests of feedback error learning controller with IDM and ISM for functional electrical stimulation in wrist joint control	
T. Watanabe, K. Fukushima	Adv. Artif. Neural Systems, Volume 2010 (2010) Article ID 814702, 8 pages, doi:10.1155/2010/814702	An approach to applying feedback error learning for functional electrical stimulation (FES) controller: Computer simulation tests of wrist joint control	

	m \wedge / \wedge	
発 表 者	掲 載 誌	題名
板坂洋佑, 安部 隆	第27回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, p175-178, 2010	ドライエッチングに二重マスクを用いた小型水晶振動子の作製法
H. Matsumoto, D. Nagao, M. Konno	Langmuir, 26 [6], (2010) 4207-5211	Repetitive Heterocoagulation of Oppositely Charged Particles for Enhancement of Magnetic Nanoparticle Load- ing into Monodisperse Silica Particles
D. Nagao, C. van Kats, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, A. Imhof, A. van Blaaderen	Langmuir, 26 [7], (2010) 5208-5212	Synthesis of Hollow Asymmetric Silica Dumbbells with a Movable Inner Core
J. Seo, N. Koizumi, N. Sugita, Y. Matsumoto, M. Mitsuishi	IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency, in press	Three-dimensional computer controlled acoustic pressure scanning and quantification of focused ultrasound
I. Kono, N. Sugita, M. Mitsuishi	International Journal of Automation Technology, 4 [3], 284-290	Simulation of Laser Micromachining in Silica Glass with Absorbent Slurry
T. Ueta, T. Nakano, N. Sugita, M. Mitsuishi, Y. Tamaki	British Journal of Ophthalmology, in press	Comparison of Robot-Assisted and Manual Retinal Vessel Microcannulation in an Animal Model
N. Sugita, T. Nakano, N. Abe, K. Fujiwara, T. Ozaki, M. Suzuki, M. Mitsuishi	CIRP Annals – Manufacturing Technology –, in press	Toolpath Strategy Based on Geometric Model for Multi-axis Medical Machine Tool
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, Vol. J93-D , No. 8, pp. 1512-1522, August 2010	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
S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura	Proceedings of the 9th Forum on Information Technology 2010, pp. 25- 30	Enumerating bottom-left stable positions for rectangles with overlap
川島大貴,田中勇真, 今堀慎治,柳浦睦憲	Proceedings of the 9th Forum on Information Technology 2010, pp. 31- 38	3次元箱詰め問題に対する構築型解法の効率的実現法
長田孝二, 酒井康彦, 谷中紀公, 寺島 修	数理科学論文集 12 [1] (2010) 15-20	稼動ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流制御の試み
鈴木博貴,長田孝二, 酒井康彦,早瀬敏幸	日本機械学会論文集(B編) 76 [772] (2010) 2024-2031	フラクタル格子により生成されるマルチスケール誘起乱流の構造 とスカラー拡散機構
T. Nishino, S. Kanata, Y. Umezawa	Chemical Communications, in press	Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nano- tubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip
Y. Umezawa	Chemistry an Asian Journal, in press	Focus Review for the issue dedicated to the 150 th anniversary of chemistry at The University of Tokyo
	I.	I .

論 又 リ ス ト (平成 22 年度分)			
発 表 者	掲 載 誌	題名	
A. Kanno, T. Ozawa, Y. Umezawa	Heterologous Gene Expressin in E. coli – Methods and Protocols, Thomas C. Evans, Fr. Ming-Quan Xu (Eds.), 251-258 (2010)	Detection of Protein-Protein Interactions in Bacteria by GFP-Fragment Reconstitution	
Y. Umezawa	Reviews in Fluorescence 2008, Volume 5, Chris D. Geddes (Ed.), 303- 320, Springer (2010)	Genetically Encoded Fluorescent and Bioluminescent Probes for Illuminating Cellular Signaling Pathways	
O. Nakatsuka, N. Tsutsui, Y. Shimura, S. Takeuchi, A. Sakai, S. Zaima	Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 04DA10 (4 pages)	Mobility Behavior of Ge1-xSnx Layers Grown on Silicon- on-Insulator Substrates	
T. Nishimura, O. Nakatsuka, S. Akimoto, W. Takeuchi, S. Zaima	Microelectron. Eng. 88 (2011) 605-609	Crystalline orientation dependence of electrical properties of Mn Germanide/Ge(1 1 1) and (0 0 1) Schottky contacts	
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 (2010) 1227-1230	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	
S. Jamian, Y. Watanabe, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	2009年度傾斜機能材料 論文集,(2009) 19-24	FEM Modeling of Severe Plastic Deformation of Ti Embedded in FGM Matrix Composite	
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 1227-1230	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	
Y. Watanabe, K. Tabushi, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 1444-1447	Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips	
E. Miura-Fujiwara, T. Teramoto, H. Sato, E. Kobayashi, Y. Watanabe	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 2158-2161	Fabrication of Ti-based Biodegradable Material Composites Prepared by Spark Plasma Sintering Method	
HR. Kim, N. Kimura, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, IS. Kim	Materials Science Forum, 654-656 , (2010) 2463-2466	Mechanical Properties of Metallized Single Nanofibers	
S. El-Hadad, H. Sato, Y. Watanabe	Mater. Sci. Eng. A, 527 , (2010) 4674-4679	Anisotropic Mechanical Properties of ECAPed Al-5%Zr Containing Platelet Particles	
Y. Watanabe, T. Hotta, H. Sato	Applied Physics A, 100 , No. 4, (2010) 981-985	Flexible Photonic Crystal via Alumina Ball Inserted Teflon Tube	
S. El-Hadad, H. Sato, Yoshimi Watanabe	J. Mater. Proc. Tech., 210, No. 15, (2010) 2245- 2251	Wear of Al/Al ₃ Zr Functionally Graded Materials Fabricated by Centrifugal Solid-Particle Method	
Y. Watanabe, Y. Inaguma, H. Sato	Mater. Letter, 65 , No. 3, (2011) 467-470	Cold Model for Process of a Ni-aluminides/Steel Clad Pipe by a Reactive Centrifugal Casting Method	
廣畑洋平,横田 歩, 野田和彦,片山英樹, 升田博之,渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 1-4	表面の電位分布測定を用いた不均一表面の反応性評価	

	ANG 2-4	
発 表 者	掲 載 誌	題名
間宮佑太, 佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見, 倉知一正, 横山久範	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 5-10	遠心力混合粉末法によるCFRP加工用Cu-ナノダイヤモンド系傾斜機能砥石の作製
澁谷将史,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見, 川森重弘	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 11-16	遠心力混合粉末法によるMg-Si 系傾斜機能材料の創製
服部祐幸,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 17-22	Al-Al ₂ Cu共晶組織のラメラ間隔を利用した遠心力法製造時における冷却速度分布の推算
野田和彦, 若沢勝博, 古澤利典, 鈴木良治, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 100-105	遠心力法により創製したAl-Al ₃ Ni 傾斜機能材料の水溶液腐食 挙動
柘植英明, 竹腰久仁雄, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 鎌倉光利, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 106-111	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴あけ加工法の提 案
加藤将洋, 野田和彦, 香川勇樹, 金子 弘, 田辺知博, 渡辺義見	傾斜機能材料論文集, 24 , (2010) 112-117	マルテンサイト変態法によって製造した傾斜機能材料の耐食性評価
S. El-Hadad, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Jpn J. Appl. Phys., 50 , No. 1, (2011) 01AJ02-1- 01AJ02-7	Fabrication of Al/Al ₃ Ti Functionally Graded Materials by Reaction Centrifugal Mixed-Powder Method
S. Jamian, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	Jpn J. Appl. Phys., 50 , No. 1, (2011) 01AJ06-1- 01AJ06-5	Finite Element Analysis of Severe Plastic Deformation of Difficult-to-work Material by Equal-Channel Angular Pressing at Ambient Temperature
Ryusuke Sawada, Shigeki Mitaku	Genes to Cells 16 (2011) 115-121	How are exons encoding transmembrane sequences distributed in the exon-intron structure of genes?

発 表 者	学会	題名	発表年月
松井正顯, 浅野秀文	日本磁気学会	Ni ₂ MnGaの透磁率と磁歪	2010-9
松井正顯, 中倉俊典, 吉村 哲, 浅野秀文	日本金属学学会	Ni ₂ MnGaの逐次相変態に伴う磁気異方性の変化	2010-9
M. Matsui	Special Lecture in Symposium on Magnetic Materials, North-eastern, University, Shenyang, China	Super Magnetostriction on Morphotropic Phase Boundary of Mixed Ferromagnetic Materials	2010-10
岩 田 末 廣	第13回理論化学討論会	射影分子軌道法を用いた2電子励起摂動計算 (1)	2010-5
Suehrio Iwata	International Symposium on Molecular and Ionic Clusters	Efficient Molecular Orbital Theory for Molecular Interaction Without the Basis Set Superposition Error	2010-9
岩 田 末 廣	第4回分子科学討論会	局所射影分子軌道法による分散項計算―局所射 影分子軌道法を用いた2電子励起摂動計算(2)	2010-9
川崎夕美絵,岩田末廣, 松澤秀則	第4回分子科学討論会	LiBH ₄ およびNaBH ₄ クラスターの構造と電子状態に関する理論研究	2010-9
Yumie Kawasaki, Suehiro Iwata, Hidenori Matsuzawa	New Horizons of Cluster Chemistry	Theoretical study of geometric and electronic structures of clusters, $\left[Li_n(BH_4)_m\right]^{s+}$ and $\left[Na_n(BH_4)_m\right]^{s+}$	2010-10
岩 田 末 廣	日本化学会第91回春季年 会	局所射影分子軌道摂動法による分散項計算の 評価	2011-3
樋渡保秋,岩山将士, 齋藤大明,西川 清, 長尾秀実	第13回理論化学討論会	MD-MCカップリングによるフラーレン形成に向けたマルチスケール・シミュレーション	2010-5.23-25
岩山将士,齋藤大明, 西川 清,長尾秀実, 樋渡保秋	第4回分子科学討論会	Simulated Annealing によるカーボンナノクラス ターの構造探索	2010- 9.14-17
岩山将士,齊藤大明, 西川 清,長尾秀実, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーショ ン討論会	Simulated Annealingによるケージフラーレン形成シミュレーション	2010- 11.24-26
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーション討論会	ガラスでの協同運動領域のシミュレーション:サイズ依存性の研究	2010- 11.24-26
樋 渡 保 秋	(第一回) 計算統計物理学 セミナー	化学反応(電子状態の変化)を伴う物質系の非 平衡分子シミュレーシン:レアイベントの効果的 な取り扱い	2010-11.06
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	東京大学物性研究所短期 研究会	協同運動のシステムサイズ依存性	2010- 11.29-12.01
樋 渡 保 秋	第4回分子シミュレーション スクール	コンピュータシミュレーション入門~シミュレー ションとは何か	2010- 12.22-24
村中 正,松井 淳, 樋渡保秋	日本物理学会第66回年次 大会	ガラスでの協同運動領域に実セルサイズ依存	2011- 3.25-3.28
金子 豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫	電気化学会第78回大会	マルチスケール動的モンテカルロシミュレーション による電気銅めっきにおける添加剤の研究	2011- 3.29-3.31
志水 久, 樋渡保秋	第24回分子シミュレーショ	Two Species Modelの融解	2010-

講演リスト (平成22年度分)

講 			
発 表 者	学 会	題名	発表年月
K. Yamaguchi	ICCMSE (International Conference of Com- putational Methods in Science and Engineering) VIII	First Principle Calculations of Effective Exchange Integrals-Comparison between SR (BS) and MRCC Computational Results	2010-10
大野公一, 長田有人, 前田 理	第13回理論化学討論会	超球面探索法の大域最適化問題への一般化	2010-5
大野公一,岩本武明, 長田有人,前田 理	第26回化学反応討論会	Development of a Graphical Display System for Automated Exploration of Global Reac- tion Route Mapping	2010-6
K. Ohno	QSCP-XV	Systematic Exploration of Chemical Struc- tures and Reaction Pathways on the Quantum Chemical Potential Energy Surfaces by Means of Anharmonic Downward Distortion Method	2010-8
大 野 公 一	研究討論会「化学反応経 路探索のニューフロンン ティア 2010」	ADD原理とSHS法―その汎用性・一般性	2010-9
大野公一, 長田有人, 前田 理	第4回分子科学討論会	超球面探索法の一般化 基本特性及び適用性 の検討	2010-9
K. Ohno, T. Iwamoto, Y. Osada, S. Maeda	Pacifichem2010	Large scale automated exploration of chemical structures and transition structures by the global reaction route mapping method	2010-12
大野公一, 長田有人, 岩本武明	日本化学会第91春季年会	GRRM-GDSP法による完全原子効率合成反応 過程の自動探索	2011-3
元 島 栖 二	南信州CMC活用研究会	CMC の抗がん作用について (依頼講演)	2010-3
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	第59回高分子学会	糖鎖をコーティングした CMC (カーボンマイクロ コイル) の生物活性剤への応用について	2010-5
岡本久江,元島栖二	A-STEP	CMC (カーボンマイクロコイル) 含有床ずれ防止 シートの開発	2010-5
元 島 栖 二	10th Int. Symp. on the Bi-digital O-ring test (特別講演)	Characteristics and application of CMC sensors in robotic medical and autonomous systems	2010-7
元 島 栖 二	賢材研究会夏季研修会	カーボンマイクロコイル (CMC) の安全安心医療への応用 (依頼講演)	2010-9
元 島 栖 二	南信州CMC活用研究会	カーボンマイクロコイル研究の最新情報(依頼講演)	2010-12
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	材料技術研究協会 2010 討論会	カーボンマイクロコイル(CMC)の生物活性化 剤への応用	2010-12
元 島 栖 二	第2回長野県ベンチャー企 業飛翔交流会	カーボンマイクロコイル (CMC) 開発と実用化 (依頼講演)	2011-10
元島栖二,長野 功, 大西千恵,岡本久江	第41回中部化学関連学協 会連合秋季大会	カーボンマイクロコイル (CMC) の抗がん効果 について	2010-11
岡本久江,大西千恵, 元島栖二	高分子学会 第19回ポリマー材料フォーラム	糖鎖-CMC(カーボンマイクロコイル) 複合体 の生物活性剤への応用	2010-12
元 島 栖 二	賢材料技術研究協会 2010 討論会	カーボンマイクロコイル (CMC) の合成とその成 長メカニズム (依頼講演)	2010-12
元 島 栖 二	賢材研究会第4回学術交 流会	カーボンマイクロコイル (CMC) の成長メカニズ ムの解明	2011-3

発 表 者	学 会	題名	発表年月
元島栖二	南信州CMC活用研究会	CMCの高効率生産の研究成果について(依頼 講演)	2011-3
M. Sato, Y. Kobayashi, S. Satomi, S. C. Lee, T. Kawamata, M. Itoh	Int. Workshop "Recent Progress on Spectroscopies and High- T_c Superconductors	Study of the Superconducting Symmetry of LnFe _{1-y} M _y AsO _{1-x} F _x (Ln=La, and Nd; M=Co, Mn, Ru) – Impurity Effects and NMR –	2010-8
佐藤正俊	鉄系の超伝導 (総合浩義) 第55回物性若手夏の学校	鉄系の超伝導 (総合浩義)	2010-8
佐 藤 正 俊	研究会「鉄系超伝導体の 対称性」	不純物効果と対称性	2010-8
佐藤正俊,小林義明, 里見恵理佳,李 尚哲, 川端彩香,川股隆行, 立松峻一,安井幸夫, 伊藤正行,寺崎一郎	TRIP ワークショップ、「格子と軌道結合」	鉄系超伝導の対称性 —不純物効果を中心に (コメント) —	2010-11
S. Tetamatsu, Y. Yasui, I. Terasaki, T. Moyoshi, K. Motoya, K. Kakurai, <i>M. Sato</i>	International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems	On the Magnetic Excitation Spectra of Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ in the Superconducting State	2011. 2
M. Sato, Y. Kobayashi, S. Satomi, S. C. Lee, T. Kawamata, M. Itoh, S. Tatematsu, Y. Yasui, I. Terasaki, K. Kakurai	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	On the Superconducting Symmetry of Fe pnictides – Impurity Effects and Results of Other Measurements –	2011-3
T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, M. Akatsu, K. Mitsumoto, Y. Nemoto. S. Tatematsu, M. Sato	International Workshop on Novel Superconduc- tors and Super Materials 2011	Ultrasonic Investigations on Layered Iron Pnictide Superconductor Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂	2011-3
佐藤正俊	日本中性子科学会賞受賞 講演	中性子散乱と超伝導・新物質科学	2010-12
高橋英史, 安井幸夫, 寺崎一郎, 佐藤正俊	日本熱電学会	FeSb ₂ 単結晶の巨大熱起電力における不純物効果	2010- 8
高橋英史,安井幸夫, 寺崎一郎,佐藤正俊	日本物理学会	FeSb ₂ 単結晶の巨大熱起電力における不純物効果	2010-9
水野勇希, 里美惠梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Ba(Fe _{1-y} Ru _y) ₂ (As _{1-x} P _x) ₂ の超伝導転移温度	2010-9
斉木俊介, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Sr ₂ ScFePO ₃ Ø ³¹ P-NMR	2010-9
市川晃大, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	NaFe _{l-y} M _y As _{l-x} P _x の超伝導状態	2010-9
里見恵梨佳, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFe _{1-y} Ru _y AsO _{0.89} F _{0.11} Ø ⁷⁵ As NMR/NQR	2010-9
川股隆行, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFeAs _{1-x} Ni _x O _{0.89} F _{0.11} における電気・磁気特性	2010-9

	神 供 ソ ヘ	下(平成22年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
小林義明, 山田貴斗, 斉木俊介, 立松峻一, 里見恵梨佳, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Sr ₂ VFeAsO ₃ の電子状態	2010-9
安井幸夫,柳沢雄大, 佐藤正俊,寺崎一郎	日本物理学会	CuO ₂ リボン鎖を持つPbCuSO ₄ (OH) ₂ 単結晶の 磁性と誘電特性	2010-9
Y. Yasui, Y. Yanagisawa, M. Sato, and I. Terasaki	Int. Conf. on Frustration in Condensed Matter	Relationship between ferroelectricity and magnetic structure of PbCuSO ₄ (OH) ₂ with CuO ₂ ribbon chains	2011-1
立松峻一,浅井晋一郎, 安井幸夫,寺崎一郎, 加倉井和久,茂吉武人, 元屋清一郎,佐藤正俊	日本中性子科学会	Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ 単結晶の中性子非弾性散乱	2010-12
安井幸夫,柳沢雄大, 佐藤正俊,加倉井和久, 寺崎一郎	日本中性子科学会	CuO ₂ リボン鎖を持つPbCuSO ₄ (OH) ₂ の磁気構造と誘電特性	2010-12
立松峻一, 浅井晋一郎, 安井幸夫, 寺崎一郎, 加倉井和久, 茂吉武人, 元屋清一郎, 佐藤正俊	日本物理学会	Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ 単結晶の中性子非弾性散乱	2011-3
佐藤正俊,川股隆行, 安井幸夫, 小林義明, 伊藤正行	日本物理学会	スピネル系の高温マルチフェロイック探索	2011-3
川股隆行, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFeAs _{1-x} Ni _x O _{0.89} F _{0.11} における電子比熱係数	2011-3
里見恵梨佳, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	LaFe _{1-y} Ru _y AsO _{0.89} F _{0.11} における ⁷⁵ As核の1/ <i>T</i> ₁ <i>T</i> の異常	2011-3
飯田健文, 鈴木一範, 川股隆行, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	Ca-Fe-Pt-As系超伝導体のNMR	2011-3
水野勇希, 里見恵梨佳, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	BaFe ₂ (As _{0.67} P _{0.33}) ₂ のFeサイトへの不純物効果	2011-3
後藤輝孝, 栗原綾佑, 荒木幸治, 赤津光洋, 三本啓輔, 根本祐一, 立松峻一, 佐藤正俊	日本物理学会	超音波による鉄系砒素超伝導 Ba(Fe _{0.9} Co _{0.} 1) ₂ As ₂ の軌道揺らぎの研究	2011-3
斉木俊介, 山田貴斗, 小林義明, 伊藤正行, 佐藤正俊	日本物理学会	ペロブスカイト型ブロック層を持つ鉄系超伝導体 のNMR	2011-3
Y. Yasui, S. Tatematsu, I. Terasaki, T. Moyashi, K. Motoya, K. Kakurai, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Magnetic Excitation Spectra of Ba(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ As ₂ (T_c ~23 K)	2011-3
T. Kawamata, E. Satomi, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Effects of Ni-Doping to La1111 Super conductor	2011-3

発 表 者	学 会	題 名	発表年月
Y. Kobayashi, E. Satomi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	⁷⁵ As-NMR Studies on the Superconducting state of LaFeAsO _{1-x} F _x	2011-3
E. Satomi, Y. Kobayashi, M. Itoh, M. Sato	International Workshop on Novel Supercon- ductors and Super Materials 2011	Anomalous Behaviors of ⁷⁵ As-1/T ₁ T of Superconducting Iron Pnictides LaFe _{1-x} Ru _x AsO _{0.89} F _{0.11}	2011-3
八ッ橋知幸, 三ツ林尚哉, 厳樫昌子, 中島信昭	日本化学会第91回春季年 会	多価ジヨードアセチレンのクーロン爆発	2011.3
N. Nakashima	Actinide XAS 2011	Multiphoton Reactions of Lanthanide Ions by Nano-femtosecond Laser Pulses	2011.3
N. Nakashima	5th Research Area Meeting of "Innovative Use of Light and Materials/Life"	High Intensity Laser Chemistry	2011.1
三ツ林尚哉, 八ッ橋知幸, 中島信昭	第4回分子科学討論会	アセチレン系剛直鎖分子のクーロン爆発における 重原子効果	2010-9
伊藤綾香,安塚 隆, 西田大輔,八ッ橋知幸, 中島信昭	2010 光化学討論会	ランタニドイオンLn ³⁺ のLn ²⁺ (Ln=Eu, Sm, Yb) への共鳴,非共鳴多光子反応	2010-9
T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima	2010 光化学討論会	Multiply Charged Transition Metal Formation	2010-9
T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima	International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces MPS2010	Multiply Charged Transition Metals from Organometallic Compounds under Intense Femtosecond Laser Fields	2010-9
高松一貴, 松田光央, 橋本 純, 加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	水中における炭化ケイ素同士の摩擦摩耗特性に 及ぼす温度の影響	2011-3
趙 潤沢,松田光央, 橋本 純,加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	吸盤の吸着特性に及ぼす吸盤形状と相手面粗さ の影響	2011-3
村越雅樹,松田光央,橋本 純,加藤康司	日本機械学会東北支部 第46期総会・講演会	水中における吸盤の吸着面の摩擦特性	2011-3
Masakazu Kobayashi, Masatake Higashi	The First International Conference on Design Creativity (ICDC2010)	Method for Analyzing Individual Differences in Idea Evaluation and Interpretation	2010-12
柴田和宏,源田淳平, 弓野健太郎	第71回応用物理学会学術 講演会(2010年9月、長崎 大学)	Ag(111)表面上へのSi蒸着:STMによる直接観察	2010-9
末永 亮, 神子公男, 具 正裕, 野瀬健二, 弓野健太郎, 光田好孝, 河 在根	第71回応用物理学会学術 講演会 (2010年9月、長崎 大学)	凝集現象を用いた自己組織化金属薄膜の微細構 造制御	2010-9
神子公男,具 正裕, 末永 亮,野瀬健二, 弓野健太郎,光田好孝, 河 在根	第71回応用物理学会学術 講演会 (2010年9月、長崎 大学)	スパッタリング法を用いた自己組織化Fe/Pdナノ ドットの作製	2010-9

講 			
発 表 者	学 会	題名	発表年月
弓野健太郎,鈴木和典	第71回応用物理学会学術 講演会(2010年9月、長崎 大学)	Cu ₂ Oを用いた平面型ReRAM素子における フォーミング過程の直接観察	2010-9
N. Igarashi, K. Suzuki, K. Kyuno	20th Materials Research Society of Japan – Academic Symposium (December 2010, Yokohama)	Direct observation of the forming process in crystalline Cu ₂ O resistive switching devices	2010-12
神子公男, 具 正裕, 末永 亮, 野瀬健二, 弓野健太郎, 光田好孝, 河 在根	日本物理学会第66回年次 大会(2010年3月、新潟大 学)	凝集減少を用いた自己組織化ナノドット薄膜の作 製	2011-3
K. Iwasaki	ANGIOPLASTY SUMMIT TCTAP2010	DES Summit "Futuristic Technology: New DES"	2010-4
岩 﨑 清 隆	第27回小倉ライブ	ステント耐久性	2010-5
岩崎清隆	Hokkaido Bifurcation X-pert Forum	Bifurcation 治療に関し今までわかったこと、わかるようこれから努力すること: 医工学の立場から	2010-7
岩崎清隆	第17回日本心血管インター ベンション治療学会九州地 方会	冠動脈分岐部stenting 時の血流	2010-7
八木下雄一,岩﨑清隆, 野口裕介,岸上 翔, 山本 匡,挽地 裕, 梅津光生	日本機械学会,第23回バイオエンジニアリング講演会	右冠動脈の屈曲変形を模擬した加速耐久試験装置を用いた異なる駆動周波数による冠動脈ステントの耐久性評価	2011-1
T. Watanabe, S. Sugimoto, N. Miura, K. Seki	第49回日本生体医工学会 大会	Development of a prototype of wireless surface electrical stimulation system for reha- bilitation training with FES	2010-6
N. Miura, T. Watanabe, H. Kanai	第49回日本生体医工学会 大会	A basic study on muscle fatigue evaluation using M-wave for rehabilitation with electrical stimulation	2010-6
H. Saito, T. Watanabe	第49回日本生体医工学会 大会	A feasibility study of simplified joint angle measurement system using wireless inertial sensors for gait evaluation	2010-6
渡邉高志,三浦尚人, 関 和則	第22回日本運動器リハビリ テーション学会	運動器リハビリテーションのための表面電極型 FESシステムの開発	2010-7
T. Watanabe, K. Fukushima	15th Annual Conference of the International FES Society	A study on feedback error learning controller for FES: Generation of target trajectories by minimum jerk model	2010-9
N. Miura, T. Watanabe, K. Hiroshi	15th Annual Conference of the International FES Society	A preliminary study of muscle fatigue evaluation using M-waves elicited by additional pulses for rehabilitation with FES	2010-9
三浦尚人,渡邉高志, 金井 浩	第25回生体・生理工学シ ンポジウム	FESを用いたリハビリテーションでの筋疲労評価 における追加パルスによるM波の利用に関する 基礎的検討	2010-9
齋藤広樹, 渡邉高志	第30回バイオメカニズム学 術講演会	慣性センサを用いた簡易歩行評価のための無線 型下肢関節角度計測システムの開発	2010-11
新田和樹,渡邉高志,齋藤広樹,小池 英利	第11回計測自動制御学会 システムインテグレーション 部門講演会	ウェアラブル歩行評価システムのための関節角度 及びストライド長計測の検討	2010-12

	講 演 リ ス	N (平成 22 年度分)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
T. Watanabe, H. Saito, E. Koike, K. Nitta	International Conference on Bio-inspired Systems and Signal Processing (BIOSIGNALS 2011)	Development of wearable gait evaluation system: A preliminary test of measurement of joint angles and stride length	2011-1
板坂洋佑, 安部 隆	第27回 「センサ・マイクロ マシンと応用システム」 シン ポジウム	Fabrication of miniaturized quartz resonators using double-layered mask and dry etching	2010-10
杉本真貴,石井治之, 長尾大輔,今野幹男	化学工学会第42回秋季大 会	異方性ビルディングブロックの調製と電場による 配向集積	2010-10
杉本真貴,石井治之, 長尾大輔,今野幹男	化学工学会 第76年会	単分散異形複合粒子の合成と外場配向集積法 の検討	2011-3
斉藤 学,陳 騁, 岡田 慧,稲葉雅幸	計測自動学会 SI 部門講演 会	フロア間自律移動可能なマニピュレーションロ ボットのタスク要求精度を考慮した動作システム	2010-12
陳 騁, 斉藤 学, 伊藤 司, 岡田 慧, 稲葉雅幸	計測自動学会 SI 部門講演 会	環境可変構造を簡易指示することにより認識し 操作する屋内自律移動操作ロボット	2010-12
Kei Okada	CoTeSys-ROS Fall School on Cognition- enabled Mobile Manipulation (招待講演)	Task Guided Attention Control and Visual Verification	2010-10
N. Sugita, T. Kizaki, D. Kanno, N. Abe, Y. Yokoyama, T. Ozaki, M. Mitsuishi	Computer Assisted Radiology and Surgery	Arthroscopic diagnostic probe to measure viscoelasticity of articular cartilage	2010-5
N. Sugita, K. Nishioka, T. Watanabe, H. Yamasaki, M. Mitsuishi	4th CIRP International Conference on High Performance Cutting	Ultra-Precision Cutting of Tungsten-Based Alloys by a Cutting-Burnishing Method	2010-9
N. Sugita, T. Nakano, Y. Nakajima, K. Fujiwara, N. Abe, T. Ozaki, M. Suzuki, M. Mitsuishi	3rd IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics	Interference Free Surgical Tool-path Generation in Multi-axis Bone Milling Robot	2010-9
T. Inoue, N. Sugita, M. Mitsuishi, T. Saito, Y. Nakajima, Y. Yokoyama, K. Fujiwara, N. Abe, T. Ozaki, M. Suzuki, K. Kuramoto, Y. Nakashima, K. Tanimoto	3rd IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics	Optimal control of cutting feed rate in the robotic milling for total knee arthroplasty	2010-9
別宮 彰,中野泰佳, 杉田直彦,中島義和,加藤丈晴,藤原一夫, 阿部信寛,尾崎敏文, 鈴木昌彦,井上貴之, 藏本孝一,中島義雄, 光石 衛	日本機械学会ロボティクス・ メカトロニクス講演会	人工関節置換術支援システムにおける骨切除高 速化のための工具経路生成法	2010-5
横山裕介,阿部信寬, 藤原一夫,鈴木昌彦, 中島義和,杉田直彦, 光石 衛,尾崎敏文	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	人工膝関節置換術に対する低侵襲ナビゲーショ ンシステムの開発	2010-11

		1 (1)0,22 1)0,37	
発表者 ———	学 会	題 名	発表年月
藤原一夫,阿部信寬, 横山裕介,西田圭一郎, 尾崎敏文,鈴木昌彦, 杉田直彦,中島義和, 光石 衛,井上貴之, 藏本孝一,中島義雄	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	人工膝関節置換術支援ロボットの改良	2010-11
渡部亨尚, 杉田直彦, 光石 衛, 佐野 裕, 寺島誠人	第37回日本臨床バイオメカ ニクス学会	微小加工特性に基づく生体適合型骨切除に関す る研究	2010-11
渡部亨尚, 杉田直彦, 光石 衛, 佐野 裕, 寺島誠人	日本機械学会第8回生産 加工·工作機械部門講演会	微小加工特性に基づく骨切除デバイスに関する 研究	2010-11
横山 謙, 古庄達郎, 杉田直彦, 光石 衛	日本機械学会第8回生産 加工·工作機械部門講演会	切削工具一体型WC-Cr極小温度センサアレイの 開発	2010-11
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MIRU2010	混雑環境下における人物追跡のための歩容特徴 に基づく動線の対応付け	2010-7
佐藤生馬,中村亮一, 正宗 賢	第11 回計測自動制御学会 システムインテグレーション 部門講演会 (SI2010)	オープンMRI 対応低侵襲手術支援用重畳表示 ナビゲーションシステム	2010- 12/23-25
Ikuma SATO, Ryoichi NAKAMURA, Ken MASAMUNE	International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science (MHS2010)	MRI Compatible Manipulator with MRI- Guided Needle Insertion Support System	2010-11/7-10
佐藤生馬, 正宗 賢, 他	日本コンピュータ外科学会	乳房再建術用オーバーレイ表示ナビゲーションシステムの開発 ~プロトタイプシステムの開発~	2010-11/2-4
正 宗 賢	画像センシングシンポジウ ム 2010	診断・治療のための立体内視鏡による人体内部 観察	2010-6-11
S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura	EURO 2010	An efficient algorithm for enumerating bottom-left stable positions and its applications	2010-7
今堀慎治,簡 于耀, 田中勇真,柳浦睦憲	RIMS研究集会「最適化モデルとアルゴリズムの新展開」	Bottom-Left安定点の効率的な列挙法とその応 用	2010-7
川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦睦憲	RIMS研究集会「最適化モデルとアルゴリズムの新展開」	3次元パッキングに対する効率的なbottom-left 法	2010-7
長田孝二,鈴木博貴, 酒井康彦,早瀬敏幸	第60回理論応用力学講演 会	フラクタル格子によるマルチスケール誘起乱流の 特性とスカラー輸送現象	2011-3
佃 紗織, 鈴木博貴, 長田孝二, 北山智之, 酒井康彦, 寺島 修	日本機械学会東海支部 第60期総会・講演会	大規模な主流乱れの影響を受けた乱流境界層 の特性に関する研究	2011-3
杉本大輔, 鈴木博貴, 長田孝二, 酒井康彦	日本機械学会東海支部 第60期総会・講演会	DNSによる二次元噴流の速度・スカラー場の空間発展に関する研究	2011-3
北山智之, 鈴木博貴, 長田孝二, 酒井康彦	第8回日本流体力学会中部 支部講演会	格子乱流が乱流境界層の基本的統計特性に与え る影響に関する風洞実験	2010-11
佃 紗織,鈴木博貴, 北山智之,長田孝二, 酒井康彦	日本機械学会 2010 年度年 次大会	外部乱れの影響を受けた乱流境界層の統計的 特性について	2010-9

		1 (1,2,2,2,1,1,2,3,1)	
発 表 者	学 会	題名	発表年月
長田孝二,酒井康彦, 谷中紀公,寺島 修	第29回数理科学講演会	ボルテックスジェネレータによる軸対称乱流噴流 制御の試み	2010-8
K. Nagata, H. Suzuki, Y. Sakai, R. Ukai and T. Yamaguchi	6th IMS Turbulence Workshop	Experimental Study on Scalar Transfer in Regular and Fractal Grid Turbulence: Scalar Mixing Layer and Axisymmetric CO ₂ Jet	2010-7
鈴木博貴,長田孝二, 酒井康彦,早瀬敏幸	日本計算工学会第15回計 算工学講演会	拡散項の高次離散化によるスカラー乱流輸送の 有限差分法 DNS の精度向上	2010-5
関山浩介,梅田崇之, 福田敏男	ROBOMEC2010	特徴量選択に基づくマルチロボット分散協調物 体追跡	2010-6
梅田崇之,関山浩介, 福田敏男	日本機械学会 2010 年度年 次大会	特徴量選択に基づくマルチロボット分散協調物 体追跡	2010-9
T. Umeda, K. Sekiyama, T. Fukuda	10th International Symposium on Distributed Autonomous Robotic Systems	Cooperative Distributed Object Tracking by Multiple Robots Based on Feature Selection	2010-11
S. Zaima, O. Nakatsuka, S. Takeuchi, Y. Shimura, A. Sakai, H. Kondo, M. Sakashita	International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano Electronics (ISTESNE)	Strained Ge and Ge _{1-x} Sn _x technology for future CMOS devices	2010-6
K. Mochizuki, T. Mizutani, O. Nakatsuka, H. Kondo, S. Zaima	International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano Electronics (ISTESNE)	Control of strain structure by microfabrication of Ge/Si _{1-x} Ge _x layers on Si(001) Substrates	2010-6
O. Nakatsuka, Y. Shimura, S. Takeuchi, S. Zaima	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing	Growth and Characterization of GeSn and Tensile-Strained Ge Layers for High Mobility Channels of CMOS Devices	2010-8
S. Zaima, O. Nakatsuka, Y. Shimura, S. Takeuchi	International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology	Tensile-Strained Ge and Ge _{1-x} Sn _x Layers for High-Mobility Channels in Future CMOS Devices (Invited talk)	2010-11
望月健太, 山羽 隆, 志村洋介, 中塚 理, 財満鎭明	第58回応用物理学関係連 合講演会	固相拡散法を用いたSi _{1-x-y} Ge _x Sn _y on Insulator 構造の形成	2011-3
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Cairns, Australia	Effects of phase transformation temperature on formation of wear-induced layer in Fe-Ni alloys	2010-7
H. Sato, T. Nishiura, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science and Engineering 2010, Darmstadt, Germany	Formation behavior of deformation-induced layer in Fe-Ni alloy by sliding wear and shot peening	2010-8
佐藤 尚, 西浦孝幸, 窪田優一, 三浦永理, 渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	ショットピーニングおよび摩擦摩耗を施したFe- Ni 合金における加工変質層の形成挙動	2010-9
佐藤 尚,窪田優一, 三浦永理,渡辺義見	第20回日本MRS学術シン ポジウム	Fe-Ni 合金における摩耗変質層の形成挙動	2010-12

講演リスト (平成22年度分)

発 表 者	学 会	題 名	—————————————————————————————————————
	子 云 Information Geometry	思 右 Statistical manifolds admitting torsion and	
H. Matsuzoe	and its Applications III	geometry of affine distributions	2010-8
H. Matsuzoe	Differential Geometry and its Applications	Geometry for Tsallis statistics and centro- affine geometry	2010-8
H. Matsuzoe	Geometry seminar Technische Universitat Berlin	Recent development of relations between affine differential geometry and information geometry	2010-9
H. Matsuzoe	2nd International Colloquium on Differential Geometry and its Related Fields	Geometry of nonextensive generalized entropies	2010-9
H. Matsuzoe	10th International Workshop on Complex Structures, Integrability and Vector Fields	Geometry of pre-contrast functions	2010-9
松添博	北海道大学幾何学コロキウム	プレ・コントラスト関数と非正則統計モデルの幾 何学	2010-10
松 添 博	名古屋大学幾何学セミナー	捩れをゆるす統計多様体とアファイン分布の幾何 学	2010-11
松添博	東北学院大学多賀城情報 幾何学研究集会	複雑系理論における統計学的な推定量と幾何学 的な推定量	2010-12
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第 17 回クロマトグラフィー シンポジウム	低温紫外線光重合を用いた超低流路抵抗メタク リル酸エステル系ポリマーモノリスカラムの開発	2010-6
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第 17 回クロマトグラフィー シンポジウム	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (II)	2010-6
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	3rd International Conference for Young Chemists	Preparation of methacrylate-ester-based ultra low flow resistance monolithic column	2010-6
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (III)	2010-8
高橋 睦, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	陰イオン交換ポリマーモノリスカラムによる無機 陰イオンの分離	2010-8
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを用いた低 圧高速液体クロマトグラフィーの開発	2010-8
山田紘揮, 北川慎也, 大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	有機モノリスカラムを用いたキャピラリー電気ク ロマトグラフィーに関する基礎検討	2010-8
西村 一,平野友彦, 北川慎也,大谷 肇	第29回分析化学中部夏期 セミナー	メタクリル酸系ポリマーモノリスカラムにおける 低分子化合物分離のための基礎検討	2010-8
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	東京コンファレンス 2010	平板型カラムを用いる二次元分離分析手法の開 発	2010-9
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	日本分析化学会第59回年 会	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (IV)	2010-9
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	日本分析化学会第59回年 会	超低流路抵抗ポリマーモノリスカラムと低圧液体 クロマトグラフィーの開発	2010-9
西村 一,平野友彦, 北川慎也,大谷 肇	第21回クロマトグラフィー 科学会議	メタクリル酸系ポリマーモノリスカラムにおける 低分子化合物分離のための基礎検討(II)	2010-10
北 川 慎 也	第41回中部化学関係学協 会支部連合秋季大会	ハイスループット分析のための並列分離手法の 開発	2010-11

発 表 者	学 会	題名	発表年月
真継美佳,北川慎也, 大谷 肇	第10回高山フォーラム	HPLC分離と電気泳動分離が直交する二次元同 時分離分析法のための充填型平板カラムの開発	2010-11
小林 歩, 北川慎也, 大谷 肇	第10回高山フォーラム	HPLC用有機モノリスカラムの分離特性とその 構造キャラクタリゼーション	2010-11
武野裕紀, 北川慎也, 大谷 肇	第30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を利用した圧力差流 送液型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	2010-11
伊東寛明, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	平板型カラムを用いた新規二次元分離手法の開発 (V)	2010-11
山田紘揮, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	有機モノリスカラムを用いたキャピラリー電気クロマトグラフィーでのビタミン類の分離に関する 基礎検討	2010-11
平野友彦, 北川慎也, 大谷 肇	第30回キャピラリー電気泳 動シンポジウム	不均一巨大貫通孔をもつ超低流路抵抗ポリマー モノリスカラムを用いた低圧高速液体クロマトグ ラフィーの開発	2010-11
H. Buno, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	High performance separation of ions in pressurized flow driven electrochromatography based on the electrophoresis under the heterogeneous electric field	2010-12
M. Takahashi, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	Separation of small inorganic anions using methacrylate-ester-based anion-exchange monolithic column prepared by low temperature UV photo-polymerization	2010-12
T. Hirano, S. Kitagawa, H. Ohtani	The 4th Japan-China- Korea Joint Ion Analysis Symposium	Separation of biomolecules using low pressure-high performance liquid chromatography with ultra low flow resistance polymer monolithic column	2010-12
渡辺義見	粉体粉末冶金協会平成22 年度春季大会	遠心成形との組み合わせによる新しい焼結技術 の提案	2010-5
HR. Kim, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, Y. Enomoto, IS. Kim	NSTI-Nanotech 2010 Conference and Expo, Anaheim, California, 2010	Morphologies and Tensile Strength of Metallized Hybrid Nanofibers	2010-6
廣畑洋平,横田 歩, 野田和彦,片山英樹, 升田博之,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	表面の電位分布測定を用いた不均一表面の反応 性評価	2010-7
間宮佑太,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見, 倉知一正,横山久範	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力混合粉末法によるCFRP加工用Cu-ナノ ダイヤモンド系傾斜機能砥石の作製	2010-7
澁谷将史, 佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見, 川森重弘	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力混合粉末法によるMg-Si 系傾斜機能材料 の創製	2010-7
服部祐幸,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	Al-Al ₂ Cu共晶組織のラメラ間隔を利用した遠心 力法製造時における冷却速度分布の推算	2010-7
野田和彦, 若沢勝博, 古澤利典, 鈴木良治, 渡辺義見	第21回傾斜機能材料シン ポジウム	遠心力法により創製したアルミニウム合金基傾斜 機能材料の水溶液腐食挙動	2010-7
柘植英明, 竹腰久仁雄, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 鎌倉光利, 渡辺義見	第21回傾斜機能材料シンポジウム	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴 あけ加工法の提案	2010-7

 発 表 者	学会	題 名	 発表年月
加藤将洋,野田和彦,香川勇樹,金子 弘,田辺知博,渡辺義見	第21回傾斜機能材料シンポジウム	マルテンサイト変態を利用した傾斜機能材料の耐食性評価	2010-7
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Effects of Phase Transformation Temperature on Formation of Wear-Induced Layer in Fe-Ni Alloys	2010-8
E. Miura-Fujiwara, T. Teramoto, H. Sato, E. Kobayashi, Y. Watanabe	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Fabrication of Ti-based Biodegradable Material Composites Prepared by Spark Plasma Sintering Method	2010-8
HR. Kim, N. Kimura, HS. Bang, BS. Kim, Y. Watanabe, IS. Kim	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Mechanical Properties of Metallized Single Nanofibers	2010-8
Y. Watanabe, K. Tabushi, H. Sato, E. Miura-Fujiwara	The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)	Grain Refinement Performance of Al Cast using Machining Chips	2010-8
H. Sato, T. Nishiura, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	Materials Science and Engineering 2010 (MSE2010)	Formation behavior of deformaed-induced layer in Fe-Ni alloy by sliding wear and shot peening	2010-8
佐藤 尚,西浦孝幸, 窪田優一,三浦永理, 渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	ショットピーニングおよび摩擦摩耗を施したFe- Ni 合金における加工変質層の形成挙動	2010-9
渡辺義見	日本機械学会 2010 年度年 次大会	遠心力混合粉末法を用いた傾斜機能砥石の製造 とCFRP穴あけ加工への応用	2010-9
Y. Watanabe, E. Miura-Fujiwara, H. Sato	11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGM2010)	Nano-Diamond Reinforced Functionally Graded Grinding Wheel Fabricated by the Centrifugal Mixed-Powder Method	2010-9
佐藤 尚,西浦孝幸, 窪田優一,三浦永理, 渡辺義見	日本鉄鋼協会 2010 秋季大会	Fe-Ni 合金の加工変質層形成挙動に及ぼす表面 加工技術の影響	2010-9
古川資生,佐藤 尚, 三浦永理,渡辺義見	日本金属学会 2010 秋期大 会	Al-Ti 系微細化剤におけるAl ₃ Ti 粒子分布がAl 鋳造材組織に及ぼす影響	2010-9
三浦永理,関 信吾, 山田素子,佐藤 尚, 渡辺義見	日本金属学会2010秋期大会	遠心力混合粉末法によるAI/ダイヤモンド複合材料の創製	2010-9
渡辺義見,澁谷将史, 佐藤 尚,三浦永理, 川森重弘	軽金属学会第119回秋期 大会	反応遠心力法によるMg-Mg ₂ Si 系傾斜機能材料の製造	2010-11
M. Furukawa, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Effect of Processing Route on Microstructure in ECAPed Al-5mass%Ti Alloy	2010-11

	T		
発 表 者	学 会	題 名	発表年月
H. Sato, T. Nishiura, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Phase transformation behavior in deformation-induced layer formed by shot-peening of Fe-Ni alloys	2010-11
T. Sumiya, T. Fujii, H. Sato, Y. Watanabe, S. Onaka, M. Kato	International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2010)	Suppression of grain growth by precipitation of Co-Fe particles during aging of an ECAPed Cu alloy	2010-11
Y. Watanabe	International Workshop on Smart Materials and Related Technologies	Making of a Jewelry Diamond Ring and a Diamond Metal-bonded Grinding Wheel	2010-11
柘植英明, 山神成正, 加賀忠士, 坂東直行, 竹腰久仁雄, 鎌倉光利, 渡辺義見	日本機械学会第18回機械 材料・材料加工技術講演 会(M&P2010)	ジャイロ式砥石研削機構によるCFRPの新規穴 あけ加工技術	2010-12
大矢泰正,渡辺義見, 佐藤 尚,三浦永理	日本機械学会第18回機械 材料・材料加工技術講演 会(M&P2010)	切削屑を利用した遠心鋳造製銅合金軸受保持 器の開発	2010-12
Y. Watanabe, E. Miura-Fujiwara, H. Sato	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of Functionally Graded Materials under Centrifugal Force	2010-12
E. Miura-Fujiwara, H. Sato, M. Yamada and Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of Metal-based FGM Grinding Wheel Dispersing by a Centrifugal Mixed- Powder Method	2010-12
H. Sato, Y. Kubota, E. Miura-Fujiwara and Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Formation Behavior of Wear-Induced Layer in Fe-Ni alloys	2010-12
M. Furukawa, Hisahi Sato and Yoshimi Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Fabrication of High-Dielectric-Constant Fiber for 3-D Photonic Crystal Application	2010-12
Y. Hirohata, K. Noda, H. Katayama, H. Masuda, Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Evaluation of Atmospheric Corrosion Behavior on Non-uniformly Surface Using Surface Potential Measurement	2010-12
Y. Oya, H. Sato, E. Miura-Fujiwara, Y. Watanabe	20th MRS-Japan Academic Symposium	Development of Eco Copper-based Bearing Retainer by a Centrifugal Mixed-Powder Method using Machining Chips	2010-12
寺本武司, 三浦永理, 佐藤 尚, 渡辺義見, 小林郁夫	日本金属学会 2011春期大会	生分解性材料を利用した医療用Ti基複合材料 の放電プラズマ焼結法による創製と材料評価	2011-3
Ryusuke Sawada, Shigeki Mitaku	International Symposium on Biodiversity Sciences 2010	Distribution of exons which encode trans- membrane sequences into eukaryotic genomes	2010-07/31

平成23年5月25日 刷 印 平成23年5月30日 行

公益財団法人 豊田理化学研究所

編輯兼 豊 郎 田

₹480-1192

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

公益財団法人 豊田理化学研究所 発行所 電話 長久手〈0561〉63-6141(直通)

名古屋市千種区不老町 印刷所

名古屋大学生協印刷部