

ISSN 0372-039X  
CODEN: TOKHA6

# 豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical  
Research Institute

No. 65

2012年5月

公益財団法人 豊田理化学研究所

題字 公益財団法人豊田理化学研究所 前理事長 豊田 章一郎

# 目 次

	頁
< 豊田理研フェロー >	
Application of the dispersion energy correction to the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters..... Suehiro Iwata.....	1
化学反応における対称性の破れの理論 (4) —光合成システムIIの結晶構造とCaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> クラスターの理論計算— .....山口 兆・庄司 光男・斉藤 徹・磯部 寛・山中 秀介....	9
ポテンシャル表面上の化学反応経路探索の効率化.....	大野 公一... 21
カーボンマイクロコイルのコスモ・ミメティックな成長メカニズム.....	元島 栖二... 29
ナノおよびフェムト秒レーザーによる多光子Yb <sup>3+</sup> →Yb <sup>2+</sup> 反応.....	中島 信昭... 39
Estimation of site charge distribution in organic conductors, $\alpha$ - and $\theta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub> , under hydrostatic pressure (BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) .....Kyuya Yakushi, R. Wojciechowski, Kaoru Yamamoto, Toshihiro Hiejima, Atsushi Kawamoto.....	49
< 研究嘱託 >	
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 .....渡邊 高志・三浦 尚人・新田 和樹....	57
大気圧プラズマ流と生体の干渉機構.....	佐藤 岳彦... 61
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....	67
関節軟骨の熱伝導率特性に基づくポータブル診断プローブの開発 .....杉田 直彦・木崎 通・光石 衛....	71
軸対称噴流熱拡散場での瞬間速度・瞬間温度計測のための複合プローブ開発に 関する研究.....	長田 孝二・酒井 康彦... 75
配置問題に対する実用的アルゴリズムの設計と解析.....	今堀 慎治... 79
ステンレス鋼へのショットピーニングに伴う特異相変態挙動 .....	佐藤 尚・難波 亜衣・西浦 孝幸・渡辺 義見... 83
統計多様体の共形射影構造と一般化指数型分布族の幾何学.....	松添 博... 87
< 豊田理研スカラー >	
ユーザ嗜好の時間変化を考慮した高精度な情報推薦システムの研究.....	小山 聡... 91

キラリティーを持つ液晶性高分子エラストマーを用いたソフトアクチュエータの応答特性	羅 亮 皓	93
第一原理に基づいた結晶材料の熱伝導デザインツールの開発	塩見 淳一郎	95
リアルタイムエンジン制御アルゴリズムへの素反応数値解析の応用	山 崎 由 大	97
単一光子検出に向けたコラナ量子ドットによるナノ細線電流チャネルの形成と評価 大森 雅登・Pavel Vitushinskiy・榊 裕 之		99
時間分解赤外分光法を用いた可視光型光触媒の光励起キャリアダイナミクス	山 方 啓	101
緩和測定による高粘性電解液の輸送物性発現機構の解析法の開発	山 口 毅	103
分子線によるグラファイト表面における散乱機構の解明	山 口 浩 樹	105
ナノメッシュを利用した金属ナノドットの創製と構造評価	柚 原 淳 司	107
細菌の負の走光性をもたらす光受容タンパク質のメカニズムの研究	井 上 圭 一	109
フッ素の特性を利用した電子欠乏性 $\pi$ 空間の創出と分子フラスコ材料への展開	柴 田 哲 男	111
脳波を利用した協見運転に先立つ眼球運動の予測システムの構築を目指して	船 瀬 新 王	113
ジルコニウム系金属バイオマテリアルの創製と骨融合性評価	赤 堀 俊 和	115
シアノバクテリアにおけるアルカリフォスファターゼ PhoD の Tat pathway 依存的分泌機構 景 山 伯 春		117
カチオン性ポルフィリン金属錯体を用いた革新的触媒反応の開発	倉 橋 拓 也	119
スピン非制限TDDFT法に基づく量子動力学法による開殻分子系の光学スペクトルに ついての理論研究	岸 亮 平	121
損傷DNAによる転写阻害機構の解析および多重免疫染色法による新規転写阻害剤の 検出系の開発	倉 岡 功	123
人工多能性幹細胞の分化制御を可能とする三次元培養場の創成	境 慎 司	125
シェアリング技術を用いた低コストLSIチップ製造技術の確立	兼 本 大 輔	127
極端な変形下でも数値的に安定な柔軟体実時間シミュレーション技術の開発	菊 植 亮	129

< 特定課題研究 >

マイクロスケールの燃焼学：小さな炎がもたらす超燃焼システムへのブレークスルー

..... 中 村 祐 二..... 131

論文リスト ..... 135

講演リスト ..... 142

# CONTENTS

## < Fellow >

Application of the dispersion energy correction to the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters ..... Suehiro Iwata.... 1

Breaking of orbital, spin and charge symmetries in chemical reactions (4)  
— Theoretical studies of oxygen evolving complex (OEC) of photosynthesis II (PSII) —  
..... Kizashi Yamaguchi, Mitsuo Shoji, Tohru Saito, Hiroshi Isobe, Shysuke Yamanaka..... 9

Efficient exploration of chemical reaction routes on potential surfaces ..... Koichi Ohno.... 21

Cosmomimetic growth mechanism of carbon microcoils from vapor phase ..... Seiji Motojima.... 29

Multiphoton reactions of  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  induced by femto- and nanosecond laser irradiation  
..... Nobuaki Nakashima.... 39

Estimation of site charge distribution in organic conductors,  $\alpha$ - and  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ , under hydrostatic pressure (BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)  
Kyuya Yakushi, R. Wojciechowski, Kaoru Yamamoto, Toshihiro Hiejima,  
..... Atsushi Kawamoto.... 49

## < Designated Researcher >

Development of FES rehabilitation system for motor relearning of paralyzed patients  
..... Takashi Watanabe, Naoto Miura, Kazuki Nitta.... 57

Biological interference mechanism of an atmospheric plasma flow ..... Takehiko Sato.... 61

Recognition-action-learning system for onsite behavior development for daily assistance robot in human environment ..... Kei Okada.... 67

Portable diagnostic probe based on characteristics of thermal conductivity of joint cartilage ..... Naohiko Sugita, Tohru Kizaki, Mamoru Mitsuishi.... 71

On the development of a composite probe for simultaneous measurement of instantaneous velocity and temperature for measurements of heat transfer in an axisymmetric thermal jet ..... Kouji Nagata, Yasuhiko Sakai.... 75

Practical algorithms for cutting and packing problems ..... Shinji Imahori.... 79

Anomalous phase transformation behavior induced  
— by Shot-peening method for stainless steel  
..... Hisashi Sato, Ai Namba, Takayuki Nishiura, Yoshimi Watanabe.... 83

Conformal-projective structures on statistical manifolds and geometry of generalized exponential families ..... Hiroshi Matsuzoe.... 87

< **Scholarship** >

Study on accurate information recommendation by considering the temporal evolution of user preferences .....	Satoshi Oyama.....	91
Electric response of chiral liquid-crystal elastomer as a soft actuator .....	Yang Ho Na.....	93
Development of heat conduction design tools for crystal materials based on first principles .....	Junichiro Shiomi.....	95
Application of calculations with elementary reactions to a real time engine control algorithm .....	Yudai Yamasaki.....	97
Growth and properties of nanowire current channels made of columnar quantum dots for single-photon detection .....	Masato Ohmori, Pavel Vitushinskiy, Hiroyuki Sakaki.....	99
Dynamics of photogenerated charge carriers in visible light driven photocatalysts studied by time-resolved IR absorption spectroscopy .....	Akira Yamakata.....	101
Analysis of transport mechanisms of viscous liquid electrolytes by means of relaxation measurement .....	Tsuyoshi Yamaguchi.....	103
Investigation on scattering mechanism from graphite surface by molecular beam .....	Hiroki Yamaguchi.....	105
Formation of metal nanodots in (4x4) vanadium oxide nanomesh on Pd(111) .....	Junji Yuhara.....	107
Study on the mechanism of photo-receptor proteins for negative phototaxis of bacteria .....	Keiichi Inoue.....	109
Creation of electron deficient $\pi$ space for molecule flask based on fluorine chemistry .....	Norio Shibata.....	111
Fundamental Research on prediction system on eye movements by the EEG signals to develop inattentive-driving alert system .....	Arao Funase.....	113
Evaluation of bone-contactability and development of Zr system metallic biomaterials .....	Toshikazu Akahori.....	115
Molecular analysis for the secretory mechanism of cyanobacterial alkaline phosphatase, PhoD, by the tat pathway.....	Hakuto Kageyama.....	117
Studies on cationic metalloporphyrin complexes for organic synthesis .....	Takuya Kurahashi.....	119
Theoretical study on the optical spectra of open-shell molecules by the quantum dynamics method based on the spin-unrestricted TDDFT method .....	Ryohei Kishi.....	121
A new method for detecting genetic toxicity using the RNA synthesis response to DNA damage. ....	Isao Kuraoka.....	123

Fabrication of three-dimensional culture space for controlling differentiation of human iPS cells	Shinji Sakai	125
An implementation of low-cost LSIs by sharing techniques	Daisuke Kanemoto	127
Numerically stable realtime simulation of extremely deformable soft objects	Ryo Kikuuwe	129
<b>&lt; Specially Promoted Project &gt;</b>		
Micro-scale Combustion Science A Potential Pioneer of “Innovative” Combustion Concept and Technology	Yuji Nakamura	131
List of Papers		135
List of Presentations		142

# Application of the dispersion energy correction to the third order single excitation perturbation theory based on the locally projected molecular orbitals: weak electron-donor-acceptor complexes and water clusters

Suehiro Iwata<sup>\*a</sup>

The third order single excitation perturbation theory corrected with the dispersion energy based on the locally projected molecular orbital was applied to study the weak electron-donor-acceptor (charge-transfer) complexes and the hydrogen bonds in the water clusters. In the weak electron-donor-acceptor complexes, the dispersion energy is larger than the charge-transfer energy in absolute value. The dispersion energy is as large as the charge-transfer energy in the hydrogen bond. The cage form of (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> is the most stable among eight isomers examined, because the dispersion energy is the largest among them.

## Introduction

The molecular orbitals (MO) in quantum chemistry are expanded in terms of the one-electron basis functions centered on each nucleus in a molecule. Historically the basis functions are the atomic orbitals, so that a linear combination of atomic orbital (LCAO) has been a synonym of MO. The Hartree-Fock-Roothaan (HFR) equation is the equation to variationally determine the MO coefficients of the basis functions which are placed at least on every atom. The solution is the canonical MOs, and they are delocalized all over the molecule. The correct form of the HFR equation under the strict local condition on the basis functions was first derived by Stoll et al.<sup>1</sup> The occupied MOs are expanded within a set of restricted basis sets, not using all of the basis sets in the molecules; the local condition is imposed, dependent on the nature of the MO to be determined. The equation does not require the orthogonal condition of the MOs. Later, Italian quantum chemists developed two sets of local MOs, by utilizing the local expansion of the molecular orbitals. One is the SCF-MI (self-consistent field method for molecular interaction) by Gianinetti et al.<sup>2-4</sup> and the other is ELMO (Extremely Localized MO) by Sironi et al.<sup>5-7</sup> The SCF-MI, as the name implies, is the method developed for studying the molecular interaction. The basis sets used are constrained to those on each molecule. Because of this constraint, the SCF energy is free of basis set superposition error (BSSE). The ELMO is more general, and can be applied to the covalent bonded system, allowing the overlap of the basis sets.

We were stimulated by SCF-MI, and re-formulated the equations using the projection operator. Because SCF-MI is a too general name, we started to call it locally projected (LP)

MO.<sup>8</sup> We proved the inherent deficiency in the method that no charge-transfer is allowed between the molecules in the LP MO wave function and that the binding energy is always underestimated. Khaliullin et al also used the same equation to obtain the absolutely local molecular orbital (ALMO), first to evaluate the efficient procedure to reach the SCF convergence,<sup>9</sup> and then applied it to analyze the molecular interaction.<sup>10</sup>

The other related works are by Surjan<sup>11</sup>, and the embedded molecular cluster by Shidlovskaya,<sup>12</sup>

The fragment molecular orbital (FMO), proposed by Kitaura and later extended by several groups in Japan, also uses the local basis sets.<sup>13</sup> The molecule (or molecular assemble) is fragmented, and the quantum chemical calculations are performed for the dimer of the fragments. Thus, the MOs are confined at most in the dimer.

The divide-and-conquer (DC) approaches, proposed by Yang and Lee<sup>14</sup> and extensively implemented by Kobayashi, Nakai and their collaborators<sup>15</sup>, can be regarded as a generalized form of the local basis sets. By introducing the buffer atoms, or the common basis sets, connecting the fragments and the partition matrix to define the density matrix, they can determine the electron density of the full system, by only solving the HF (or Kohn-Sham) equation for each fragment. Fermi function which defines the partial occupation numbers of the orbitals plays a crucial role in evaluating the density matrix.

Realizing the serious deficiency of LP MO (SCF-MI), we developed the perturbation theory based on LP MO.<sup>16,17</sup> The target of the project is to find a practical and reliable way to study the molecular clusters, consisting of many molecular units with the effects of BSSE as small as possible. As was emphasized by Liu and McLean,<sup>18</sup> there are two kinds of inconsistency between the monomer and the complex, which cause the BSSE; one results from the orbital basis inconsistency (OBI), and the other is the configuration basis inconsistency (CBI). Knowing two distinct causes of the BSSE, we

<sup>a</sup> Address, Toyota Physical and Chemical Research Institute, Nagakute, Aichi 480-1192 Japan. Fax: 81-561-63-6302; Tel: 81-561-57-9517; E-mail: iwatasue@toyotariken.jp

cultivated the LP MO with the perturbation theory to achieve the above target. For the closed shell Hartree-Fock (HF) level of calculations, this purpose was almost accomplished by the third order single excitation perturbation theory (LP MO 3SPT).<sup>19</sup> For several isomers of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 2$  to 8, the averaged error of the binding energy per water from the counterpoise corrected HF binding energy is 0.31 kJ mol<sup>-1</sup> and the standard deviation is 0.14 kJ mol<sup>-1</sup> with the aug-cc-pVDZ basis set. The similar accuracy is obtained for stronger hydrogen bonded clusters, linear and cyclic (HF)<sub>n</sub>,  $n = 2$  to 8; the averaged error of binding energy per hydrogen bond is 0.40 kJ mol<sup>-1</sup> and the standard deviation is 0.19 kJ mol<sup>-1</sup>. Because the third order correction does not require the two-electron MO integral transformation, the CPU for LP MO 3SPT is nearly equal to or less than that for the single supermolecule HF calculation. Thus, the orbital basis inconsistency (OBI) can be avoided in the LP MO 3SPT calculations without performing the time-consuming counterpoise (CP) procedure.

The perturbation theory requires the excited MOs, which should also be defined locally. Using the projection operator for the occupied MOs of all of component molecules, the local excited MOs, which are orthogonal to all of the occupied MOs, can be determined, although some of the excited MOs have to be partially delocalized to keep them orthogonal to all of the occupied MOs. The local excited MOs thus determined are different from those of Pulay's<sup>20</sup>, which are local on each atom. Our excited MOs are local on each molecule. By using the local nature both of occupied and excited MOs, the dispersion type double excitations are distinguished from the other types of double excitations. If only the dispersion type excitations are taken into account for the correlated wave function, the configuration basis inconsistency (CBI) in evaluating the intermolecular interaction energy can be avoided. Adding the dispersion energy term to the LP MO 3SPT energy is based on the similar idea to various versions of DFT + D methods.<sup>21</sup> Because the LP MO 3SPT is the HF level of theory, the 3SPT + Dispersion approximation neglects the influence of intramolecular electron correlation on the molecular interaction. This limitation has to be in mind, when the method is applied.

The purpose of this paper is to demonstrate that the LP MO 3SPT method with the dispersion correction reaches at the stage of studying the chemistry of molecular clusters. Two subjects are selected for the study; one is the weak electron-donor-acceptor (charge-transfer) complexes, and the other is the medium sizes of water clusters.

## Theoretical

### The approximate equations to be solved

The working equations for the perturbation expansions based on the locally projected molecular orbitals (LP MO) are already described in the previous papers.<sup>19,22</sup> Therefore, only the new implementation is described here. Because the LP MOs are not orthogonal among the occupied MO and among

the excited MO, the first order wave function requires the solution of large linear equations. In the previous code, the full homogenous matrix was evaluated, and the matrix elements are stored if they are larger than a threshold value. This step becomes prohibitive for clusters containing a large number of molecules. Therefore, an approximation is used in the new version.

The correlated part of the wave function for the dispersion and pair excitations using LP MOs is expanded as

$$\begin{aligned} \Psi^{(1)DPT(D+P)} = & \quad (1) \\ & \sum_X \sum_{a,r} \sum_{b,s; (a,r) \neq (b,s)} \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ & \left\{ \left| \left( \bar{s}_X^\dagger \bar{b}_X \right) \left( r_X^\dagger a_X \right) \Phi_0 \right\rangle + \left| \left( s_X^\dagger b_X \right) \left( \bar{r}_X^\dagger \bar{a}_X \right) \Phi_0 \right\rangle \right\} T_{rs}^{ab} \\ & + \sum_X \sum_{a,r} \left| \left( \bar{r}_X^\dagger \bar{a}_X \right) \left( r_X^\dagger a_X \right) \Phi_0 \right\rangle T_{rr}^{aa} \\ & + \sum_X \sum_{a<b} \sum_{r<s} \left| s_X^\dagger r_X^\dagger a_X b_X \Phi_0 \right\rangle t_{rs}^{ab} + \sum_X \sum_{a<b} \sum_{r<s} \left| \bar{s}_X^\dagger \bar{r}_X^\dagger \bar{a}_X \bar{b}_X \Phi_0 \right\rangle t_{rs}^{\bar{a}\bar{b}} \\ & + \sum_{X<Y} \sum_{a,r} \sum_{b,s} \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ & \left\{ \left| \left( \bar{s}_X^\dagger \bar{b}_X \right) \left( r_Y^\dagger a_Y \right) \Phi_0 \right\rangle + \left| \left( s_X^\dagger b_X \right) \left( \bar{r}_Y^\dagger \bar{a}_Y \right) \Phi_0 \right\rangle \right\} T_{rs}^{ab} \\ & + \sum_{X<Y} \sum_{a<b} \sum_{r<s} \left| s_Y^\dagger r_X^\dagger a_X b_Y \Phi_0 \right\rangle t_{rs}^{ab} \\ & + \sum_{X<Y} \sum_{a<b} \sum_{r<s} \left| \bar{s}_Y^\dagger \bar{r}_X^\dagger \bar{a}_X \bar{b}_Y \Phi_0 \right\rangle t_{rs}^{\bar{a}\bar{b}} \end{aligned}$$

where the amplitudes  $T_{rs}^{ab}$  are for the opposite-spin excitations and the amplitudes  $t_{rs}^{ab}$  are for the same-spin excitations. The subscript, X and Y, of the creation and annihilation operators imply that the corresponding orbitals are the LP MO of X and Y molecules. The matrix to be solved is

$$[\Xi + W]w = -v \quad (2)$$

where  $\Xi$  and  $W$  are the diagonal and off-diagonal part of the zero order Hamiltonian matrix, respectively; for instance,  $\langle \Phi_0 | t_Z^\dagger c_Z \rangle \left( u_W^\dagger d_W \right) \left| \hat{H}_0 - E_0^0 \right| \left( s_X^\dagger b_X \right) \left( r_Y^\dagger a_Y \right) \Phi_0 \rangle$  for the same-spin dispersion type. Because the orbitals are not canonical for the full Fock operator and not orthogonal among the occupied orbitals and among the excited orbitals, the off-diagonal elements are not zero, though they might be small. The matrix  $W$  is blocked as

$$W = \begin{pmatrix} W_{(1,2),(1,2)} & & & & & & & & \\ W_{(1,3),(1,2)} & W_{(1,3),(1,3)} & & & & & & & \\ W_{(1,1),(1,2)} & W_{(1,1),(1,3)} & W_{(1,1),(1,1)} & & & & & & \\ W_{(2,2),(1,2)} & W_{(2,2),(1,3)} & W_{(2,2),(1,1)} & \cdots & & & & & \\ W_{(3,3),(1,2)} & W_{(3,3),(1,3)} & W_{(3,3),(1,1)} & \cdots & W_{(3,3),(3,3)} & & & & \end{pmatrix} \quad (3)$$

where  $W_{(Z,W),(X,Y)}$  is the matrix of  $\langle \Phi_0 | (t_Z^\dagger c_Z) (u_W^\dagger d_W) | \hat{H}_0 - E_0^0 | (s_X^\dagger b_X) (r_Y^\dagger a_Y) \Phi_0 \rangle$ . The matrix elements can be expanded in terms of the intermolecular MO overlap integrals. It can be proved that the matrix elements  $W_{(X,Y),(X,Y)}$  is the zero order of the intermolecular MO overlap integrals; the leading terms result from the non-canonical nature of LP MO. Symbolically it can be expressed as  $S_{inter-M}^0$ . Similarly  $W_{(X,Z),(X,Y)}$  with  $(Z \neq Y)$  is the order of  $S_{inter-M}^1$ , and  $W_{(Z,W),(X,Y)}$  with  $(Z \neq X, Y$  and  $W \neq X, Y)$  is the order of  $S_{inter-M}^2$ .

The linear equation (2) is pre-conditioned using the diagonal matrix  $\Xi$  as

$$\left[ 1 + \Xi^{-1/2} W \Xi^{-1/2} \right] \Xi^{1/2} \underline{w} = -\Xi^{-1/2} \underline{v} \quad (4)$$

$$\left[ 1 + \underline{W} \right] \underline{w} = -\underline{v} \quad (5)$$

The matrix  $\underline{W}$  and the solution  $\underline{w}$  are expanded in terms of  $S_{inter-M}^\mu$  as

$$\underline{W} \equiv \mu^0 \underline{W}^{(0)} + \mu \underline{W}^{(1)} + \mu^2 \underline{W}^{(2)} \quad (6)$$

$$\underline{w} = \mu^0 \underline{w}^{(0)} + \mu^1 \underline{w}^{(1)} + \mu^2 \underline{w}^{(2)} + \mu^3 \underline{w}^{(3)} + \dots \quad (7)$$

and the equation becomes

$$\left[ 1 + \mu^0 \underline{W}^{(0)} + \mu \underline{W}^{(1)} + \mu^2 \underline{W}^{(2)} \right] \times \left( \mu^0 \underline{w}^{(0)} + \mu^1 \underline{w}^{(1)} + \mu^2 \underline{w}^{(2)} + \mu^3 \underline{w}^{(3)} + \dots \right) = -\underline{v} \quad (8)$$

and is solved perturbatively as

$$\left( 1 + \underline{W}^{(0)} \right) \underline{w}^{(0)} = -\underline{v} \quad (9)$$

$$\left( 1 + \underline{W}^{(0)} \right) \underline{w}^{(1)} = -\underline{W}_1 \underline{w}^{(0)} \quad (10)$$

$$\left( 1 + \underline{W}^{(0)} \right) \underline{w}^{(\kappa)} = -\underline{W}^{(2)} \underline{w}^{(\kappa-2)} - \underline{W}^{(1)} \underline{w}^{(\kappa-1)} \equiv -\underline{v}^{(\kappa)} \text{ for } \kappa \geq 2 \quad (11)$$

Because  $\underline{W}^{(0)}$  is block-diagonal, the linear equations to be solved is

$$\left( 1 + \underline{W}_{(X,Y),(X,Y)}^{(0)} \right) \underline{w}_{(X,Y)}^{(\kappa)} = -\underline{v}_{(X,Y)}^{(\kappa)} \quad (12)$$

Thus, the dimension of the linear equations is shrunk to  $M_X^{occ} M_X^{ex} M_Y^{occ} M_Y^{ex}$  from  $\sum_{X<Y} (M_X^{occ} M_X^{ex} M_Y^{occ} M_Y^{ex})$  when only the dispersion type excitations are taken into account.

The correction energy  $\Delta E^{[2]}$  is

$$\begin{aligned} \Delta E^{[2]} &= -\tilde{v} \underline{w} = -\tilde{v} \Xi^{-1/2} \Xi^{1/2} \underline{w} \\ &= -\tilde{v} \underline{w} \simeq -\tilde{v} \underline{w}^{(0)} - \tilde{v} \underline{w}^{(1)} - \tilde{v} \underline{w}^{(2)} \dots \end{aligned} \quad (13)$$

A new code was developed, based on equation (12), and several test calculations were carried out to compare them with those calculated with the previous version which uses equation (2). They demonstrated that the dispersion energy evaluated by taking into account only  $S_{inter-M}^0$  terms agrees with that of the previous version within  $1 kJ mol^{-1}$  for a pair of molecules in the cluster.

## Analysis of the interaction energy

In the empirical model theory such as Mulliken originally developed for the charge-transfer complexes, the molecular interaction energy could be expressed by a sum of various terms. But with the ab initio calculations, the analysis is not unique. From the pioneer work by Morokuma<sup>23</sup>, numerous procedures and definitions are proposed. With the supermolecule approach for the molecular interaction, the decomposition of the interaction energy is not unique. Even when the molecular orbitals are localized in each component molecule, the definition of the energy components is not straightforward. The energy evaluated with the SAPT calculations is given as a sum of the components, but the charge-transfer (electron delocalization) component cannot be easily extracted from the polarization terms. Khaliullin et al used the absolutely local molecular orbital (ALMO), whose occupied MOs are equivalent to LP MO, for the energy decomposition analysis.<sup>10,24</sup> Their definition for the charge-transfer energy

$$\Delta E \equiv E_{HF}(\Psi_{supermol}) + \Delta E_{BSSE} - E_{HF}(\Psi_{LPMO}) \quad (14)$$

This definition is based on a theorem that the electron delocalization between molecules is forbidden in LP MO, proved by us.<sup>8</sup> This definition requires the full supermolecule calculation, and can be applied only for the dimer. Recently Stone and Misquitta<sup>25</sup> defined the CT energy within symmetry-adaptive perturbation theory (SAPT), in which the CT contribution is a part of the induction energy. To evaluate it, they have to perform the calculations with the monomer basis sets and with the dimer basis sets. The evaluation is possible also only for the dimer.

We proposed an alternative definition<sup>19</sup> using the first order wave function  $\Psi^{(1)SPT}$  of the single excitation perturbation theory. The second order correction  $E^{2SPT} = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi^{(1)SPT} \rangle$  is a sum of the contributions from the local excitations (LE)  $\langle \Phi_0 | \hat{V} | (r_X^\dagger a_X) \Phi_0 \rangle$  of molecule X and from the charge-transfer (CT) excitations  $\langle \Phi_0 | \hat{V} | (r_X^\dagger a_Y) \Phi_0 \rangle$  between molecules X and Y. The sums are quickly evaluated once the first order wave function  $\Psi_{LPMO}^{1SPT}$  is solved. The third order correction  $E^{3SPT} = \langle \Psi^{(1)SPT} | \hat{V} | \Psi^{(1)SPT} \rangle$ , which is essential to obtain the approximately BSSE-free binding energy, consists of the coupled terms of LE and CT excitations, which can be grouped to the contributions from LE of molecule X and CT between molecules X and Y (see eq.20 of reference<sup>19</sup>). The advantage of this definition is that it can be applied to any size of clusters and that the charge-transfer contributions of X→Y and Y→X are separately calculated. Besides, no extra calculations are required. Below, the analysis is applied to isomers of (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>.

The binding energy evaluated by the 3rd order SPT and the

2nd order dispersion-type DPT can be written as

$$E_{BindE}^{3SPT+disp} \equiv \left( E_{HF}(\Psi_{LPMO}) - \sum_X E_{HF}^X \right) \quad (15)$$

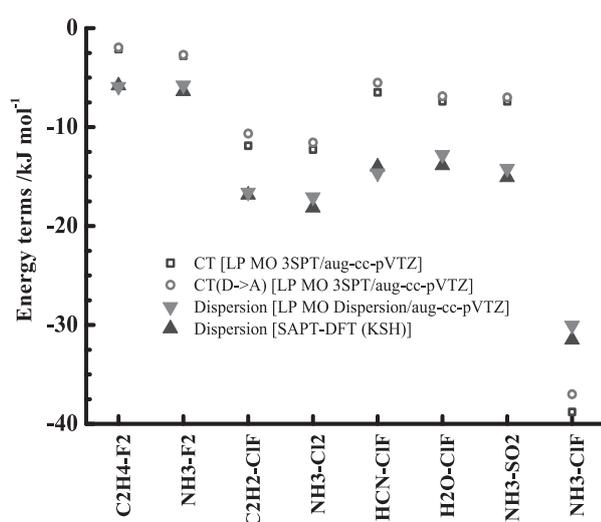
$$+ (E^{2SPT} + E^{3SPT}) + E^{2DPTdisp} \quad (16)$$

$$\equiv E_{BindE}^{3SPT} + E^{2DPTdisp}$$

The first parenthesis of the first line contains the electrostatic, exchange-repulsion and induction terms. It is because the LP MO wave function is symmetry-adaptive and properly normalized, and because the Fock matrix is that of the supermolecule. The parenthesis of the second line is nearly equal to the sum of the charge-transfer terms defined above, because the contribution from the LE is very small. As the previous papers shows,  $E_{BindE}^{3SPT}$  is nearly equal to the counterpoise corrected HF bind energy  $E_{CPcorr}^{HF}$  if the basis set used is as large as aug-cc-pVTZ.

## Results and Discussion

### Weak Electron-Donor-Acceptor Complexes



**Fig. 1** Dispersion and charge-transfer energies in the weak electron-donor-acceptor complexes

When Mulliken first presented the theory of interaction of electron donors and acceptors, it is based on the valence bond type wave functions of the empirical model hamiltonian.<sup>26,27</sup> The theory was successful in understanding the physical and chemical properties of the electron-donor-acceptor (EDA), or charge-transfer (CT), complexes. In particular, the appearance of the new electronic transitions at the UV, visible and near-infrared regions could be analyzed only in terms of the charge-transfer theory of Mulliken. On the other hand, there were some skeptics on the contribution of the charge-transfer terms to the binding energy of the weak complexes. The importance of the electrostatic interaction was often mentioned.

As early as in 1968<sup>28,29</sup>, Hanna estimated the quadrupole - induced dipole interaction energy between benzene and halogen molecule, and concluded that it is more important in the complex formation than the charge-transfer interaction. Recently Karthikeyan, Sedlak and Hobza<sup>30</sup> examined the nature of the stability in charge-transfer complexes using CCSD(T)/CBS and DFT-SAPT (with the PBE0 functional). One of the important findings is the importance of the dispersion force in forming the stable weak complexes. The dispersion energy was evaluated by DFT-SAPT of Hesselmann and Jansen,<sup>31</sup> although it was not mentioned in their paper. There is another version for DFT-SAPT by Misquitta et al.<sup>32</sup> In both versions, the dispersion energy is evaluated with the Casimir-Polder form, which requires to solve the time-dependent coupled-perturbed DFT (TDDFT) to obtain the frequency dependent polarizability. The intermolecular Coulomb exchange is not in their dispersion energies. This paper demonstrated that the binding energies evaluated with SAPT-DFT/CBS are comparable with those of CCSD(T)/CBS even for the strong EDA complexes. It is claimed that the charge-transfer energy is contained in their  $\delta(HF)$ .

As described above, the present LP MO based perturbation theory clearly defines the charge-transfer contribution to the binding energy within the Hartree-Fock level of theory. Table 1 compares the binding energies of the present calculations with those of Karthikeyan et al.<sup>30</sup> Except for NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>,  $E_{BindE}^{3SPT+disp}$  agrees with those of MP2/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)/CBS within 1kcal mol<sup>-1</sup>(=4.184kJ mol<sup>-1</sup>). The sixth column is  $E_{BindE}^{3SPT}/aug-cc-pVTZ$ , which is nearly equal to the BSSE-free HF binding energy, and contains the charge-transfer (electron delocalization) term. It is clearly seen that for weak complexes without the dispersion term the complexes are not formed. Figure 1 shows the dispersion and CT contributions of these complexes. The dispersion energies evaluated by the present method are in good agreement with those of DFT-SAPT. The absolute values are larger than the CT terms except for the strongest complex examined (NH<sub>3</sub>-ClF). The sixth column of Table 1 and Figure 1 indicate for these weak halogen complexes that the dispersion term is dominant and the CT term plays a secondary role in the binding energy, and that the classical electrostatic interaction and static polarization (induction) do not contribute to the binding energy. This is contrary to Hanna's empirical estimation for the benzene - halogen complex.

The last column of Table 1 is the energy destabilized by the geometric changes resulting from the complex formation. They are positive as they should be, except for (NH<sub>3</sub> - SO<sub>2</sub>). The molecule in the complex is deformed by accepting or donating an electron; the complex is formed by "sacrificing the intramolecule bonds" in the wording of Mulliken. A negative value for (NH<sub>3</sub> - SO<sub>2</sub>) implies that the input geometric parameters for the complex, which was kindly sent to the author by Sedlak,<sup>30</sup> was not a correct one. For ClF as an electron acceptor, four electron donors are examined. The difference of the geometric destabilization energy is that of the electron donor.

**Table 1** Comparison of the binding energy for the electron - donor - acceptor complexes

Compl	DFT-SAPT <sup>a</sup>	CCSD(T) <sup>a</sup>	MP2 <sup>a</sup>	3SPT+Disp	3SPT	Geom. Destb <sup>b</sup>
	CBS <sup>c</sup>	CBS	apVTZ <sup>d</sup>	apVTZ	apVTZ	apVTZ
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -F <sub>2</sub>	-4.35	-3.97	-5.19	-3.01	2.90	2.23
NH <sub>3</sub> -F <sub>2</sub>	-5.31	-6.57	-7.24	-5.09	0.68	3.57
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -ClF	-17.11	-15.98	-18.07	-17.08	-0.47	3.16
NH <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	-19.04	-18.74	-21.21	-19.09	-2.02	1.65
HCN-ClF	-17.99	-19.16	-21.63	-23.54	-8.89	1.49
H <sub>2</sub> O-ClF	-19.50	-20.33	-21.42	-24.52	-11.74	2.42
NH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub>	-25.06	-23.10	-21.55	-33.21	-19.02	-0.23
NH <sub>3</sub> -ClF	-42.47	-44.73	-48.58	-47.29	-17.24	11.78

a) Refer. [30] b) Destabilization energy by geometric change included. c) "Complete Basis Set Limit". d) aug-cc-pVTZ

Table 1 and Figure 1 show that the geometric destabilization energies of these four complexes are correlated with the CT and dispersion energies, but not with the total binding energy.

**Table 2** The binding energy corrected with the geometric change, and dispersion and CT contributions for weak EDA complexes

Complexes <sup>a)</sup>	basis <sup>b)</sup>	3SPT+D	Disp	CT
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -ClF	D	-9.24	-16.70	-18.17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -ClF	T	-10.45	-21.18	-18.50
HC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -ClF	D	-12.14	-23.47	-28.21
HC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -ClF	T	-13.05	-29.70	-27.41
C <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ClF	D	-11.87	-31.65	-42.24
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	D	-7.07	-12.14	-7.11
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	T	-7.31	-14.70	-6.91
HC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	D	-10.42	-17.52	-10.77
HC <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -Cl <sub>2</sub>	T	-10.46	-21.13	-10.29
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	D	-11.92	-24.54	-13.41
Cl <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>	D	-14.33	-24.36	-14.13

a) Optimized with MP2/aug-cc-pVTZ b) D: aug-cc-pVDZ, T: aug-cc-pVTZ

Table 2 examines a series of complexes of ClF and Cl<sub>2</sub> with acetylene and methyl substituted acetylenes. The geometry of the complexes and monomers are optimized with MP2/aug-cc-pVTZ without the counterpoise correction. The binding energies in Table 2 are relative to the energy of the optimized monomer. The dispersion and CT energies for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCC(CH<sub>3</sub>) and (CH<sub>3</sub>)CC(CH<sub>3</sub>) complexes with ClF and Cl<sub>2</sub> increase as the number of methyl groups increases; that is, the ionization energy decreases. But the total binding energy of HCC(CH<sub>3</sub>) - ClF is larger than that of (CH<sub>3</sub>)CC(CH<sub>3</sub>) - ClF by 0.27 kJ mol<sup>-1</sup>, though the CT term of the latter (-42.24 kJ mol<sup>-1</sup>) is larger than that of the former (-27.41 kJ mol<sup>-1</sup>); it might be the repulsive part that changes the ordering of the total binding energy.

To examine the additivity of the dispersion and CT energies, the binding energies for the D-A-D and A-D-A complexes are compared with the D-A complexes for D=C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and A=Cl<sub>2</sub>. The conformation is fixed to that of the D-A complex. The dispersion term is nearly additive for both complexes, but the non-additivity is found for the D-A-D complex significantly in the total binding energy and slightly in the CT

term. Because C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> has no bulky group, the cause of the non-additivity of the total energy is of electronic nature. Interestingly, the smaller binding energy for the D-A-D might be consistent with the assumption by Hanna that the interaction between the induced dipole moment of a halogen molecule and the quadrupole moment of a conjugated hydrocarbon contributes to the binding energy, because the induced dipole of Cl in D-A-D is smaller than that in D-A.

Another finding in Table 2 is that the CT energy is less basis-set dependent than the dispersion energy.

## Water Clusters

Recently Shanker and Bandyopadhyay found many isomers of (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> using their new efficient and fast method, Monte Carlo Temperature Basin Paving method, finding low energy structures.<sup>33</sup> They used the effective fragment potential (EFP1)<sup>34</sup> for evaluating the interaction energy. In these isomers there are various types of pair of hydrogen bonded water molecules and of hydrogen bonded networks. The analysis will be separately published.<sup>35</sup> The EFP1 parameters are determined to fitting the HF binding energy and does not contain the dispersion term, while the new EFP2 includes the dispersion contribution to the hydrogen bond. The LP MO 3SPT calculations can be used to confirm the relative binding energies for various isomers of (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> evaluated with EFP1. The single point calculation for (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> with LP MO 3SPT/aug-cc-pVDZ requires about 350min on Xenon Core2 Duo Quad (2.93GHz). The number of basis sets is 1075. Figure 2 shows the comparison of the relative isomer energies of LP MO 3SPT  $E_{BindE}^{3SPT}$ , EFP1 and EFP2. The relative EFP1 energy agrees with  $E_{BindE}^{3SPT}/aug-cc-pVDZ$ , which is nearly equal to the counterpoise corrected HF binding energy, as shown in the previous papers.<sup>19</sup> The EFP1 mimics the relative HF binding energy quite well even for large water clusters having various types of the conformation of the hydrogen bonding. Figure 2 exhibits that the large difference between the relative energies of EFP1 and EFP2 for less stable isomers. It implies that the dispersion term is required to obtain accurate relative energies among the water clusters.

The dispersion terms  $E_{BindE}^{3SPT+disp}$  for smaller water clusters are evaluated and analyzed, because with the present version

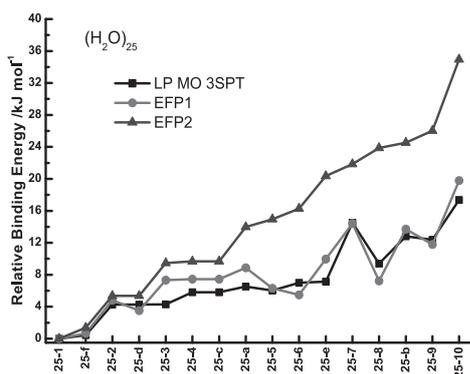


Fig. 2 Comparison of relative binding energy of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_{25}$

of codes, the calculations for  $(\text{H}_2\text{O})_{25}$  are not feasible. Figure 3 compares the relative binding energies of  $(\text{H}_2\text{O})_6$ , the geometries of which were determined by Ohno et al with B3LYP/6-311+(d,p).<sup>36</sup> The most stable isomer among eight isomers is KO-1 of cage form, which is consistent with more accurate computations by Xantheas et al.<sup>37</sup> In their calculations, the cage and prism forms of the isomers are close in the binding energy and the most stable. The plots of  $E_{\text{Bind}E}^{3\text{SPT}+\text{disp}}/\text{aug-cc-pVDZ}$  and  $E_{\text{Bind}E}^{\text{uncorrMP2}}/\text{aug-cc-pVTZ}$ , both containing the dispersion terms, are in good agreement with the relative EFP1 energies for these clusters, although EFP1 has no dispersion term. It seems that the parameters of EFP1 are well fitted to the correct binding energy of small water clusters. On the other hand, the plots of  $E_{\text{Bind}E}^{3\text{SPT}}/\text{aug-cc-pVDZ}$  behave very differently; that is, the HF binding energy for these isomers cannot predict the correct ordering of the isomer stability. Without the dispersion term, isomer KO-4 of cyclic chair form is the most stable among eight isomers. Isomer KO-4 becomes more stable than KO-1, because of the larger CT term;  $(E^{2\text{SPT}} + E^{3\text{SPT}})$  of equation (15) is  $-63.4$  ( $-57.9$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  for KO-4 and is  $-56.6$  ( $-49.7$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$  for KO-1 with aug-cc-pVDZ (aug-cc-pVTZ). The large CT term for KO-4 results from the linear conformation of the hydrogen bond. It is the dispersion term that makes Isomer KO-1 the most stable.

Figure 4 plots the cumulative dispersion energies, where the pairs of the hydrogen bonded waters are aligned in the order of the hydrogen bond strength. In the cyclic chair form (KO-4), all of the neighboring pair of water molecules are nearly equivalent to each other, and the dispersion energy is  $-10.0$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , while the dispersion energy between the non-neighboring water molecules is very small ( $-0.3$   $\text{kJ mol}^{-1}$  for the next neighboring pair). The charge-transfer energies for these pair are  $-9.9$   $\text{kJ mol}^{-1}$  for the hydrogen acceptor to hydrogen donor and  $-0.4$   $\text{kJ mol}^{-1}$  for the hydrogen donor to the hydrogen acceptor. Below, for simplicity, the components of the interaction energy for a pair of hydrogen bond are written as  $[E^{\text{disp}}; E^{\text{CT}-\text{AtoD}}, E^{\text{CT}-\text{DtoA}}]_{\text{D-A}}$ . For example, the interaction energy of the neighboring pair is  $[-10.0; -9.9, -0.4]_{\text{W1-W6}}$ .

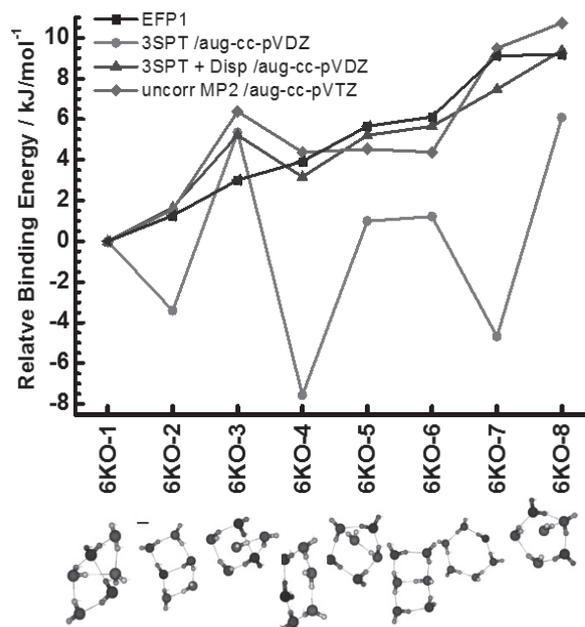


Fig. 3 Comparison of relative binding energy of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_6$

The interaction energy of the next neighboring waters in KO-4 is  $[-0.3; -0.2, -0.0]_{\text{W1-W5}}$ . In the cage form (KO-1) the hydrogen bonds are not uniform. There are eight hydrogen bonds. The strongest hydrogen bond is between W2 and W3; the energy components are  $[-11.1; -12.7, -0.4]_{\text{W3-W2}}$ . Water W2 has two hydrogen-donor bonds and one hydrogen-acceptor bond (denoted as 2D1A) and water W3 is 1D2A. The next and third strongest bonds are between W1[1D2A] and W5[1D1A]  $[-9.5; -8.7, -0.4]_{\text{W1-W5}}$  and between W4[2D1A] and W6[1D1A]  $[-9.0; -8.0, -0.3]_{\text{W6-W4}}$ . The weakest hydrogen bond is between W3[1D2A] and W4[2D1A]  $[-5.4; -2.7, -0.3]_{\text{W4-W3}}$ . Besides, the substantial dispersion energies are noted between the non-hydrogen bonded pairs, such as between W2 and W4  $[-1.8; -0.2, -0.2]_{\text{W4-W2}}$  and between W1 and W3  $[-1.1; -0.1, -0.1]_{\text{W3-W1}}$ . Note that because both W2 and W4 are 2D1A type, no more hydrogen bonds can not be formed between W2 and W4. So the reason why cage isomer KO-1 is more stable than cyclic KO-4 becomes clear. Because of the compact structure of a cage form, there are more pairs of water molecules interacting through the dispersion force than in the flat cyclic KO-4. Thus, the dispersion terms is expected to play a key role in determining the relative stability of the large water clusters.

The interaction energy of pairs of hydrogen bonds in larger water clusters,  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , is shown in Figure 5. Both geometries are given by Xantheas.<sup>38</sup> In  $(\text{H}_2\text{O})_8$ , waters W1, W2, W3 and W4 are type of [1D2A], and the others are [2D1A]. For a [1D2A] water as hydrogen donor and a [2D1A] water as hydrogen acceptor, the energy component is  $[-11.3; -12.8, -0.4]_{[\text{1D2A}]-[\text{2D1A}]}$ . On the other hand, for the

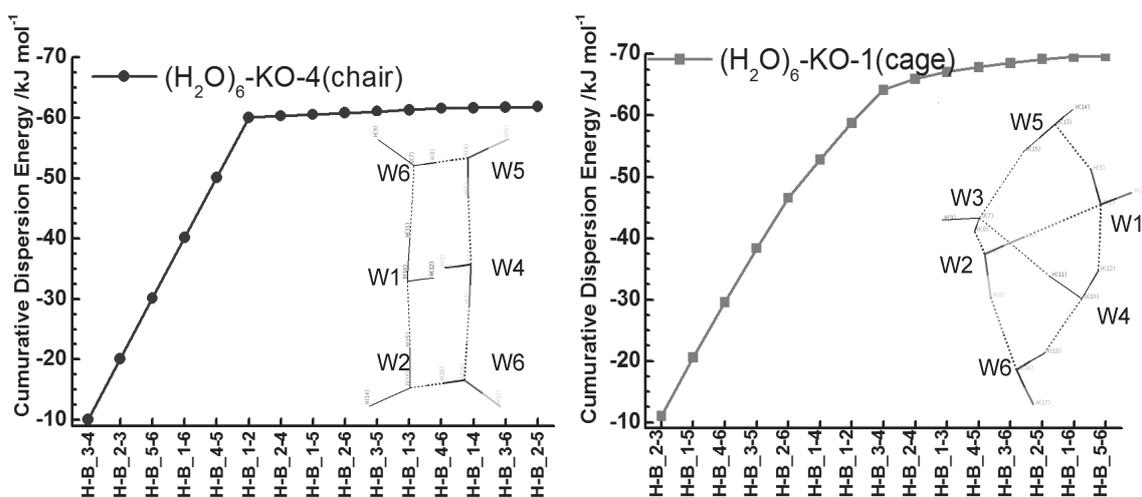


Fig. 4 Cumulative dispersion energy of cage and chair water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_6$

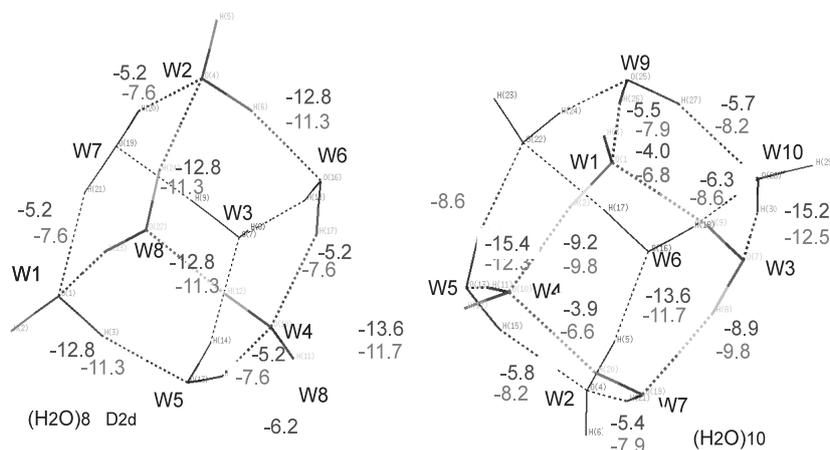


Fig. 5 Charge-transfer and dispersion energies in isomers of  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . For each hydrogen bond, the upper number is the CT term of the hydrogen acceptor to donor, and the lower number is the dispersion term.

hydrogen bond having [2D1A] as hydrogen donor and [1D1A] as hydrogen acceptor, it is  $[-7.6; -5.2, -0.4]_{[2D1A]-[1D2A]}$ . Previously the calculated harmonic frequencies are used for the measure of the strength of the hydrogen bond. The present method clearly shows the difference of the hydrogen bonds, dependent on the type of waters involved.

Because of the low symmetry,  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  contains various strengths of the hydrogen bonds. The [1D2A] type of water molecules are W1, W2, W4, W8, and W10. The others are [2D1A] also in  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . There are four hydrogen bonds which have [1D2A] as hydrogen donor and [2D1A] as hydrogen acceptor. The energy components are  $[-12.5; -15.2, -0.5]_{W10-W3}$ ,  $[-12.3; -15.4, -0.5]_{W4-W5}$ ,  $[-11.7; -13.7, -0.4]_{W8-W9}$ , and  $[-9.8; -9.2, -0.4]_{W1-W4}$ . The other hydrogen bonds have [2D1A] as hydrogen donor and [1D2A] as hydrogen acceptor, except for the pair, W3-

W7, in which both molecules are of [2D1A] and the energy component is  $[-9.8; -8.9, -0.4]_{W3-W7}$ . For the pairs of [2D1A] as hydrogen donor and [1D2A] as hydrogen acceptor, the dispersion energies range from -8.6 to -6.6, and the charge-transfer energies ranges from -6.3 to -4.0. They vary, dependent on the constraint forms of the hydrogen bond networks. There are stronger hydrogen bonds in  $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  than in  $D_{2d}(\text{H}_2\text{O})_8$ , in which the networks are strictly constraint.

More systematic analysis for many isomers of larger water clusters using the energy components of the hydrogen bonding pairs may reveal the determining factors of the stable hydrogen bond networks and clusters. The work is under way.

## Concluding Remark

The method used in this paper has sever restrictions because of the lack of the intramolecular correlation effects on the molecular interaction. The electronic correlation changes the electron distribution of the monomer, and it does effect on the electrostatic interaction between molecules. Besides, the occupied MOs of the monomer are changed (polarized) by the other molecules, and the intramolecular correlation is changed. This effect becomes important in the strong molecular complexes. With these restrictions in mind, the present work has demonstrated that the third order single excitation perturbation theory with the dispersion correction (LP MO 3SPT + Disp ) can be utilized in studying the molecular clusters consisting of many closed shell molecules. The method is now at the stage of the practical calculations. Because the energy-gradient technique is not ready yet, the combination with the Monte Carlo simulation might be an appropriate technique to study the molecular clusters. The collaborative work using the replica switching method is under way.

The computations consist of three steps; 1) obtaining the LP MO, 2) solving the first order wave function  $\Psi^{(1)SPT}$  for calculating  $E_{Bind}^{3SPT}$ , and 3) solving Eq. (12) for the first order wave function  $\Psi^{(1)DPT-Disp}$ . The parallel implementation for all steps is possible. In particular, the parallelization of the most time-consuming part, the evaluation of the dispersion energy, enhances the applicability of the method. The present code occasionally encounters some difficulty in solving the LP MO equation. Because of this convergence problem, the  $\pi$  stacking complexes have to be avoided in the study. These are only a part of a 'to do' list. There are many technical tasks to enhance the applicability of the method as well as theoretical problems to improve the accuracy of the theory. Because the LP MO based many-electron functions are fully antisymmetric (symmetry-adaptive), the systematic improvement is expected by the better quality of the basis sets and by the higher level of electron-correlation theories. The author sincerely welcomes the other research groups to overtake his works on this project.

## Acknowledgment

The work is partially supported by the Grants-in-Aid for Science Research (No.20550018 and 23550031) of JSPS. A part of computations was carried out at the RCCS, Okazaki Research Facilities, National Institutes of Natural Sciences (NINS). The author acknowledges Prof. P. Bandyopadhyay for giving the geometric parameters and EFP energies of water clusters to the author. The geometric parameters of some of water clusters are kindly given by Xantheas. He also thanks Dr. Sedlak for sending him the geometric parameters of the electron-donor-acceptor complexes.

## References

- 1 H. Stoll, G. Wagenblast and H. Preuss, *Theor. chim. Acta*, 1980, **57**, 169–178.
- 2 E. Gianinetti, M. Raimondi and E. Tornaghi, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 157.
- 3 E. Gianinetti, I. Vandoni, A. Famulari and M. Raimondi, *Adv. Quantum Chem.*, 1999, **31**, 251.
- 4 G. Calderoni, F. Cargnoni, A. Famulari and M. Raimondi, *J. Phys. Chem.*, 2002, **A 106**, 5521.
- 5 M. Sironi and A. Framulari, *Theor. chim. Acta*, 2000, **103**, 417 – 422.
- 6 M. Sironi, A. Genoni, M. Civera and M. Pieraccini, S. Ghitti, *Theor. chim. Acta*, 2007, **117**, 685 – 698.
- 7 A. Genoni, J. K. M. Merz and M. Sironi, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 054101.
- 8 T. Nagata, K. Takahashi, Osamu nad Saito and S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3553 – 3560.
- 9 R. Khaliullin, M. Head-Gordon and A. T. Bell, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 204105.
- 10 R. Z. Khaliullin, A. Cobar, R. C. Lochan, A. T. Bell and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 8753.
- 11 Z. Szekeres and P. R. Surjan, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**, 125 – 130.
- 12 E. K. Shidlovskaya, *Int. J. Quant. Chem.*, 2002, **89**, 349 – 370.
- 13 D. G. Fedorov and K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 6904.
- 14 W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 5674 – 5678.
- 15 M. Kobayashi and H. Nakai, in *Divide-and-conquer approaches to quantum chemistry: Theory and implementation*, ed. R. et al, Springer, 2011, ch. Chapter 5, pp. 97 – 127.
- 16 T. Nagata and S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3555 – 3563.
- 17 S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 094101.
- 18 B. Liu and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2348.
- 19 S. Iwata, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 8697–8704.
- 20 P. Pulay and S. Saebo, *Theor. Chim. Acta*, 1986, **69**, 357.
- 21 C. D. Sherill, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 110902.
- 22 S. Iwata, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 16104–16109.
- 23 K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 1236.
- 24 R. Z. Khaliullin, A. T. Bell and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 184112.
- 25 A. J. Stone and A. J. Misquitta, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **473**, 201 – 205.
- 26 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1950, **72**, 600.
- 27 R. S. Mulliken and W. B. Person, *Molecular Complexes*, John Wiley & Sons., 1969.
- 28 M. W. Hanna, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 285 – 291.
- 29 M. Hanna and D. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5358 – 5362.
- 30 S. Karthikeyan, R. Sedlak and P. Hobza, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 9422 – 9428.
- 31 A. Hesselmann and G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **367**, 778 – 784.
- 32 A. J. Misquitta, B. Jeziorski and K. Szalewicz, *Phys. Rev. Letters*, 2003, **91**, 033201.
- 33 S. Shanker and P. Bandyopadhyay, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 11866–11875.
- 34 M. Gordon, M. Fretag, P. Bandyopadhyay, J. H. Jensen, V. Kairys and W. Stevens, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 293.
- 35 S. Shanker, S. Iwata and P. Bandyopadhyay, *to be published*, 2012.
- 36 K. Ohno, M. Okimura, N. Akai and Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005– 3014.
- 37 S. S. Xantheas, C. J. Burnham and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 1493.
- 38 S. S. Xantheas and E. Apra, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 823 – 828.

## 化学反応における対称性の破れの理論 (4)

—光合成システム II の結晶構造と  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの理論計算—

山口 兆\*      庄 司 光 男\*\*      斉 藤      徹\*\*\*  
磯 部      寛\*\*\*      山 中 秀 介\*\*\*

**Breaking of Orbital, Spin and Charge Symmetries in Chemical Reactions (4)**  
— **Theoretical Studies of Oxygen Evolving Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII)** —

Kizashi YAMAGUCHI,\* Mitsuo SHOJI,\*\* Tohru SAITO,\*\*\*  
Hiroshi ISOBE\*\*\* and Shysuke YAMANAKA\*\*\*

The X-ray diffraction (XRD) experiment for oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) refined at 1.9Å resolution has revealed the Mn-Mn, Mn-Ca, Mn-O and Ca-O distances of the  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  cluster, positions of coordinated four waters and structures of hydrogen-bonding networks. These experimental results have provided necessary information for theoretical modelings of the catalytic site for water splitting reaction. First of all, BS DFT calculations have been performed based on a small cluster model, providing 128 different BS DFT solutions that have elucidated quasi-degenerated energy levels arising from both spin and charge fluctuations in the  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  cluster. The natural orbital (NO) analysis of the BS DFT solutions has elucidated the natural orbitals and occupations numbers that are used for theoretical classifications of localized d-electrons, labile Mn-O bonds and other closed-shell orbitals. The natural LUMO for the labile Mn-O bonds has been used for theoretical prediction of possible reaction pathways for the oxygen-oxygen (O-O) bond formation in water splitting reaction. The location of the transition structure (TS) for one of possible pathways has been performed to elucidate the nature of chemical bonds for the Mn-oxo intermediate and TS. The NO analysis of the BS DFT solutions has explored a chameleonic mechanism for the O-O bond formation: significant diradical character of the Mn=O bond for oxygen activation and the non radical nature at TS, namely continuous variation of the electronic property along the reaction pathway. Full geometry optimization of a larger cluster model for OEC of PSII by UB3LYP has also been carried out to elucidate the optimized structure of hydrogen-bonding networks. Implications of these computational results are discussed in relation to characteristic behaviors of strongly correlated electron systems.

### 1. 序 論

2011年は長年に渉る光合成システムの研究の歴史のなかでも記念すべき年になった。同年4月岡山大学の沈教授と大阪市立大学の神谷教授のグループが太陽光を利用して水を分解し酸素を発生する光合成システム II (PSII) の1.9Åの解像度のX線結晶構造解析に成功し、水分解反応の活性中心である  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの構造を始めて信頼出来る精度で決定したからである。今回のX線結晶構造解析では、Mn-Mn、Ca-Mn、Mn-O、Ca-Oの距離のみではなく、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターに直接

配位している水やそれを取り巻く水のネットワーク構造、さらには水の分解過程で生成するプロトンの輸送経路までも解明した。同教授らのNatureに発表された論文<sup>1)</sup>はScience誌でも2011年度の10大発見<sup>2)</sup>の一つに選ばれるなどその重要性と波及効果は絶大であり、すでに数多くの情報誌でも種々の解説が行われている。光合成研究の歴史で最大の謎であった  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスター構造が確定したので、その次に問題になるのは反応中心にある  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの電子構造の解明とそれに基づく水分解機構の解明である。実際、2011年においてもすでにこれらの問題の解明を意図した幾つかの理論的研究が発表され、現在熾烈な国際競争が行われている。筆者らも従来より Mn 多核錯体の理論的研究を行ってきたので早速新規構造に立脚する研究を開始した。すでに、

2012年2月16日 受理

\*豊田理化学研究所フェロー

\*\*筑波大学計算センター

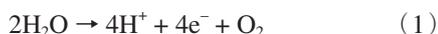
\*\*\*大阪大学理学研究科

前年度の豊田理研報告書でCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>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理論的取り扱い手法について概観したので、今年度は今回の新規構造に立脚した研究の進展状況を報告する。

## 2. 光合成システムの新規結晶構造

### 2.1 新規結晶構造と水素結合ネットワーク

光合成システムII (PSII) に存在する水からの酸素発生サイトにはMn 4個から構成されている酸化クラスターが存在し、その他にCaイオンも存在していることがわかっていた (CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>と書く) が、そのX線結晶構造解析は不完全であった。2004年の時点でFerreiraらによるキューバン型クラスターのX線構造 (現在ではロンドン構造)<sup>3)</sup>が発表されCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>の形状が確定されたかに思われたが、Berkeleyグループからの反論<sup>4)</sup>もあり完全に構造が判明したとはいえない面があった。そして遂に、2011年にはクラスター構造が沈一神谷グループにより1.9Åの分解能で解明されたわけである。<sup>1)</sup> 水分解反応は昨年の報告書で紹介したようにKokサイクルと呼ばれる5段階のステップから構成され、4個のphotonの吸収と連動してMnクラスターの一電子酸化反応が4回進行し、結果的に以下の反応が完結する。<sup>5), 6)</sup>



1回の光吸収で1電子伝達が起きているので、クロロフィル二量体 (P680) 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<sub>4</sub>状態は式(1)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。(1)式より水分解サイトには水が存在するはずであるが、実際に水の存在とその水素結合ネットワークをX線結晶構造解析により解明することは長年の夢であった。

図1に今回のX線結晶構造解析により得られたCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターとそれに配位するアミノ酸の配位構造を示す。まず始めにこの構造より理解される幾つかの特徴についてのべる。

**特徴1:** 図1より理解されるように、Mnイオンは全て6配位の配位子場を持っており、Caイオンのみ7配位の構造になっている。

Mnイオンの配位子場を構成するアミノ酸残基は極性電荷側鎖アミノ酸であるアスパラギン酸(Asp)、グルタミン酸(Glu)、ヒスチジン(His)、アルギニン(Arg, R357)である。極性アミノ酸のカルボキシレート基がCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターに配位して、その正電荷を打ち消している構造になっている。上記のロンドン構造と言われるX線結晶構造では酸素原子O(56)が欠落していたの

で、それにより生じる配位不飽和性により幾つかの反応点が生じてしまい種々の問題があった。さらに、アスパラギン酸(Asp)170がCaイオンに配位していなかったため、その役割についても種々の議論があった。一方、グルタミン酸(Glu)189は今回の構造ではCaイオンに配位していなく、従来のEXAFS実験からの推測とは異なっている。昨年の報告書で述べたように、CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの構造に関してはBerkeley構造<sup>4)</sup>と称されるキューバン骨格の壊れた構造が信じられていたため、その構造に立脚した理論計算が数多く行われてきた。しかし、今回のXRDによる高精度構造決定<sup>1)</sup>によりその前提が崩れたことになる。理論計算による構造最適化は最初に設定する構造に依存する場合が多いので、現在新規構造に基づく再計算が幾つかのグループで進行中である。

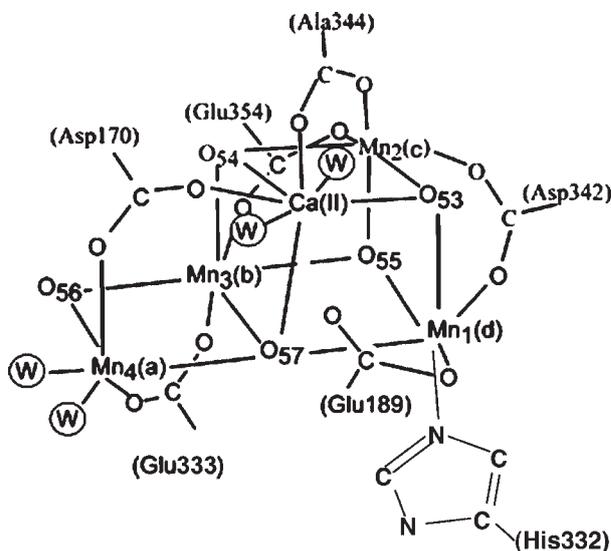


図1 新規X線結晶構造解析より決定されたPSII系におけるCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの構造 (文献1)

**特徴2:** Mn(4)とCa(II)に水分子がそれぞれ2個直接配位している。したがって、このなかの2個が水分解反応に使用される可能性がある。

水分子の配位している場所が高精度で特定されたのは今回が初めてであり、特徴2は今後の水分解反応機構の解明のための出発点を与える。CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターに配位している水に関しては従来よりEXAFS実験による推定構造が提案されていたが、水分子の形成する水素結合ネットワークの詳細までも明らかにしたのは今回が初めてである。その結果を図2に示す。

**特徴3:** Mn(4)とCa(II)に配位している水分子にはさらに水分子 (W<sub>5</sub>, W<sub>6</sub>, W<sub>7</sub>, W<sub>8</sub>, W<sub>9</sub>) が水素結合し、水素結合ネットワークを形成している。

(1)式の反応で2個の水分子が酸素分子に変換された場合に、使用された2個の水分子を補充する必要がある。従って、この水ネットワークがその役割を担う可能

性が高い。このように、今回のX線結晶構造解析は水分分解機構の解明に必要なクラスター構造を明らかにした。一方、理論的に水分分解反応機構を解明しようとするればこれらの水分子も加えた計算が必要となる。

**特徴4：** O(53)には水分子(W<sub>10</sub>)が水素結合し、O(54)にはアルギニンのアミノ基の水素原子が水素結合し、O(55)にはヒスチジン337が水素結合し、O(56)にはアルギニンのアミノ基の水素原子と水分子(W<sub>11</sub>)が水素結合している。一方、O(57)には3個のMnイオンとCaイオンが結合している。

特徴4より明らかなように、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターを形成する5個の酸素原子には水素結合までも考慮するとオクテット則が成立している。従って、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの構造は水のネットワーク構造やヒスチジン337やアルギニン357の水素結合により安定化されている。実際、これらのアミノ酸残基を他のアミノ酸に置換すると水分分解機能が消失することが実験的に解っている。

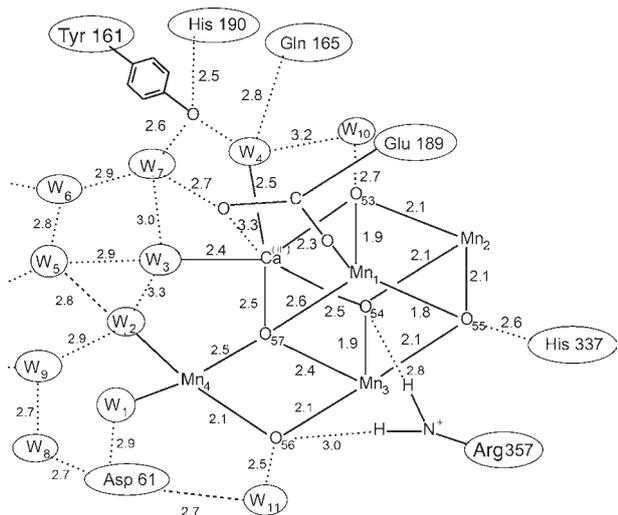


図2 新規X線結晶構造解析より決定されたPSII系における  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターに配位する水のネットワーク構造

さて、式(1)に示した水分分解反応で生成されるプロトンと電子はどのような経路で反応系の外に輸送されるのであろうか。今回のX線結晶構造解析は図3、図4に示したようにこの経路に関しても貴重な構造情報を与えた。

**特徴5：** 図3に示したように、Mn(4)に配位している水から伸びる水素結合ネットワークが存在しプロトン輸送経路Iを形成する。水素結合経路にはアスパラギン酸(Asp)61が存在しその先にはリジン317や塩素イオンが存在し、プロトン輸送経路Iを構成している。

従来のロンドン型X線結晶構造ではCaイオンに塩素イオンが配位している構造が提案されており、その提案

に基づいた理論計算が行われて来た。一方、従来より塩素イオンが無いと反応が進行しないことは実験的に判明していたので、その位置の解明は重要なテーマであったがそれが確定したのは極最近のことである。今回のX線結晶解析の結果はMn(4)に配位しているどちらかの水の脱プロトン化反応から生じるプロトンの輸送経路Iを明らかにした。従って、この構造を出発構造とするQM/MM計算によりProton-Coupled Electron Transfer (PCET)の詳細が解明される可能性があり、今後の理論計算の進展が期待される。

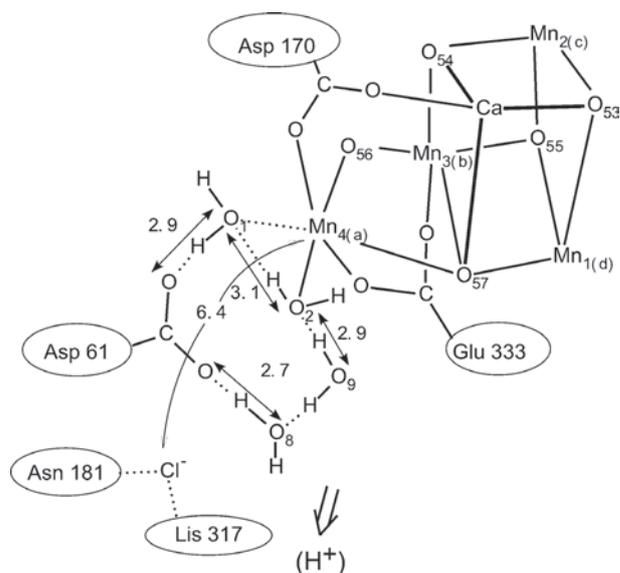


図3 新規X線結晶構造解析より決定されたPSII系におけるプロトン輸送経路I

**特徴6：** 図4に示したように、Ca(II)に配位している水から伸びる水素結合ネットワークが存在しプロトン輸送経路IIを形成する。水素結合経路にはチロシン(Y)161およびヒスチジン190が存在し、その先には多くの水より形成される水素結合ネットワークが存在し、プロトン輸送経路IIを構成している。

従来より、チロシン(Y)161のフェノール基がPCETに重要な役割していることは判明していたが、図2、図4に示したように具体的にPCETに関与する水の位置まで判明したのは驚くべき進歩といえる。特にフェノール基のOHの酸素にも2個の水分子(W<sub>4</sub>, W<sub>7</sub>)が水素結合をしており、W<sub>7</sub>-OH-His190とプロトン移動が進行し、チロシンラジカル(Yz•)が生成してもW<sub>4</sub>との水素結合で反応性の高い酸素ラジカル部位を固定出来る構造になっていることが解る。また、W<sub>4</sub>もグルタミン(Gln)165および水分子W<sub>10</sub>との結合により固定されており、PCETに関与する部分の構造安定化に寄与しているものと思われる。

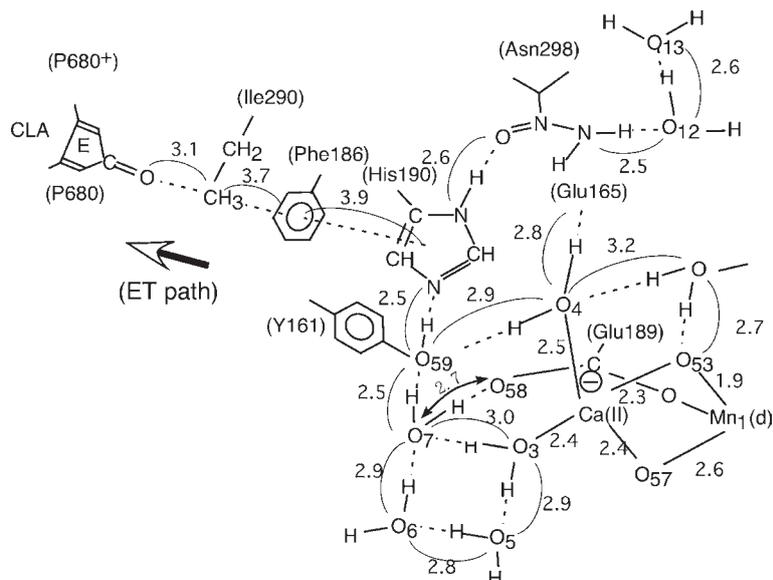


図4 新規X線結晶構造解析より決定されたPSII系におけるプロトン輸送経路II

特徴7：図4に示したように、Mn(1)に配位しているグルタミン酸(Glu)189は今回の構造ではCaイオンに配位してなく、水分子W<sub>7</sub>と水素結合を形成している。さらに、W<sub>7</sub>-OH-His190の経路は、光励起によりホールを生成し電子の受容サイトとなるP680ともパイ電子ネットワークを形成しているのでこの経路が電子移動経路となる。

従来より、光合成システムIIにおけるCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターに存在するMnイオンの光誘起電子移動の研究は数多く行われて来たが、その経路に関してはチロシン(Y)161のフェノール基から直接 (through space) P680に電子移動する可能性など種々の説が提案されてきた。今回の新規X線構造から図4に示すthrough-bond型の電子移動の経路もあり得ることが判明した。今後のレーザー分光実験、QM/MM/MD計算両面からの研究が待たれる。今回のX線結晶解析によっても(1)式で生成した酸素分子の輸送経路は特定出来ていない。今後に残された問題である。

## 2.2 水素結合ネットワークの構造最適化計算

光合成システムIIの1.9Åの解像度のX線結晶構造解析の結果はMnやCaなど重原子の位置に関しては信頼出来る結果を与えるが、水素結合に関与する水素原子の位置を特定するまでの精度はない。従って、図2に示した結合距離はX線結晶構造解析による酸素-酸素、酸素-窒素間の距離である。例えば、図2よりPCETに関与するW<sub>7</sub>-OH-His190の部分の距離は2.6Å、2.5Åであり強い水素結合の存在を示唆する。然し乍ら現在のところ光合成システムIIにおける酸素発生サイトの水素の位置を確定出来る実験法は見当たらない。一方、理論計算の方では原理的には構造最適化を行えばその位置を決定可能なのであるが計算の信頼性は最初に設定する構造に強

く依存することは論をまたない。<sup>7)</sup> 本研究では新規X線結晶構造解析より明らかになった重原子の位置は固定し、水素原子の位置のみを構造最適化により決定して来た。図5にその結果を示す。<sup>8)</sup>

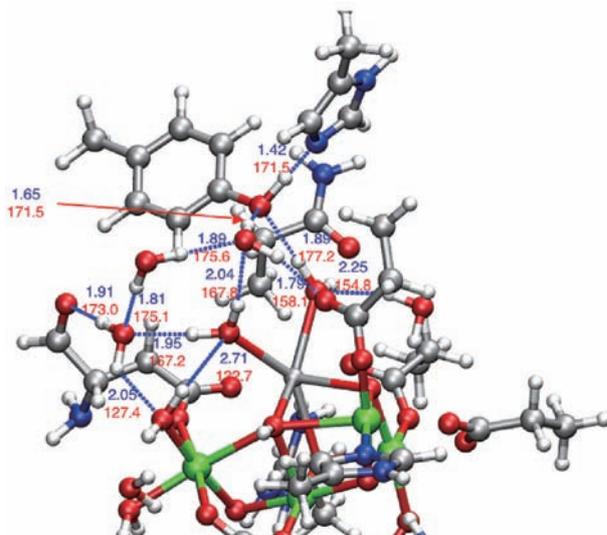


図5 密度汎関数計算により最適化された水素結合ネットワークの構造

図5より、チロシン残基のOHの酸素とヒスチジン190の窒素間の存在する水素結合(2.5Å)はOHグループの水素と窒素の距離が1.42Åであり大変短くOHの結合が1.0Åよりも長くなっていることがわかる。さらに、O-H-Nの角度は172°であり直線型に近いことが解る。一方、チロシン残基のOHの酸素と水7(W<sub>7</sub>)の酸素間の存在する水素結合(2.6Å)はW<sub>7</sub>のOHグループの水素と酸素の距離が1.79Åであり、O-H-Oの角度は158°であり屈曲型になることが解る。さらに、チロシン残基の

OHの酸素と水4 ( $\text{W}_4$ ) の酸素間の存在する水素結合 ( $2.8\text{\AA}$ ) は  $\text{W}_4$  のOHグループの水素と酸素の距離が  $1.89\text{\AA}$  であり、O-H-Oの角度は  $177^\circ$  であり直線型になることが解る。このように、チロシン残基のOHの関与する水素結合ネットワークは特徴6に述べた構造を持つことが解る。一方、グルタミン酸(Glu)189のカルボキシルグループの酸素と水7 ( $\text{W}_7$ ) の酸素間に存在する水素結合 ( $2.7\text{\AA}$ ) は  $\text{W}_7$  のOHグループの水素と酸素の距離が  $1.79\text{\AA}$  であり、O-H-Oの角度は  $158^\circ$  であり屈曲型になることが解る。したがって、特徴7が確認された。以後は水素結合を  $1.79\text{\AA}$  ( $158^\circ$ ) と示すことにする。

図5に示したように水7 ( $\text{W}_7$ )、水6 ( $\text{W}_6$ )、水5 ( $\text{W}_5$ ) に存在する水素結合ネットワークは  $1.89\text{\AA}$  ( $177^\circ$ )、 $1.81\text{\AA}$  ( $175^\circ$ ) であり、水5 ( $\text{W}_5$ )、水3 ( $\text{W}_3$ ) 間も  $1.95\text{\AA}$  ( $167^\circ$ ) の水素結合が存在する。一方、水5 ( $\text{W}_5$ )、水2 ( $\text{W}_2$ ) 間の水素結合は  $2.05\text{\AA}$  ( $127^\circ$ ) であり比較的弱いことが解る。一方、図5には示していないが水2 ( $\text{W}_2$ )、水9 ( $\text{W}_9$ ) 間の水素結合は  $1.95\text{\AA}$  ( $167^\circ$ ) である。また、チロシン残基のOHの酸素と水7 ( $\text{W}_7$ ) の酸素間の存在する水素結合 ( $2.6\text{\AA}$ ) は  $\text{W}_7$  のOHグループの水素と酸素の距離が  $1.79\text{\AA}$  であり、O-H-Oの角度は  $158^\circ$  であり屈曲型になることが解る。さらに、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの骨格を形成する酸素O(56)と水11 ( $\text{W}_{11}$ ) の酸素間の存在する水素結合 ( $2.5\text{\AA}$ ) は  $1.58\text{\AA}$  ( $155^\circ$ ) であり大変強くまた角度は屈曲型になることが解る。また、O(53)と水10 ( $\text{W}_{10}$ ) の酸素間の存在する水素結合 ( $2.7\text{\AA}$ ) は  $1.78\text{\AA}$  ( $155^\circ$ ) でありこの場合も結合は大変強く角度は屈曲型になることが解る。このように、水素結合系の構造安定化計算は特徴5も明らかにした。従って理論計算は水素原子の位置の決定に有効であることが判明した。今後は固定化した重原子の位置も構造最適化を行うことによりX線結晶解析による構造との比較検討が期待される。

### 3. $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ クラスターの電子状態・スピン状態と反応性の検討

#### 3.1 ハイブリッド密度汎関数 (DFT) 計算

$\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの構造が解明されたので次はその電子状態およびスピン状態の解明が問題となる。 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターは典型的な強相関電子系なのでその定量的な計算には前回指摘したように多配置参照型のCASCF、DMRGなどの計算を実行する必要がある。たとえば、水分解反応のKokサイクルの中で最も安定な  $S_1$  状態ではMnの酸化状態は  $\text{Mn(III)}_2\text{Mn(IV)}_2$  であるのでd-電子の数は14個であり、酸素ジアニオンは8電子を持つので5個分で電子数は40個になる。従って原子価電子のみを考えるだけでも活性空間 (complete active space ; CAS) は56軌道56電子系 {56,56} になる。一方、酸素ジアニオンは閉殻として近似してしまえばCASは {14,14} になるので大変計算が楽になる。しかし光合成系の  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターでは酸素ジアニオンと高原子価Mnとの電子移動相互作用が強くどうしても酸素ジアニオンのp電子の一部はCASに取り込まないといけない。問題はどの程度取り込むかなのであるがそれを理論的に予測するのは困難なので実際に計算を実行してみないとその数は解らない。そこで、今回はこのような困難のない前回報告したBroken-Symmetry (BS) 型の密度汎関数 (DFT) 法を用いた計算を実行することにした。<sup>9)-12)</sup>

さて  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターの密度汎関数 (DFT) レベルの計算を実行するにしてもMn原子が4個含まれており、Mn(III)、Mn(IV) イオンは全ての電子が上または下に平行に揃っている高スピン状態にあるので開核型 (Open Shell) の計算が不可欠になる。そこでまず全てのMnイオンがMn(III)である  $\text{CaMn(III)}_4\text{O}_5$  クラスター (1a) のBS DFTから始めることにした。<sup>9)</sup> まず全系のスピン状態は図6に示すように4個のMnのスピンの方により8種類の配置が考えられる。配置Aは全てのスピンの平行に揃った高スピン状態 (High Spin ; HS) で

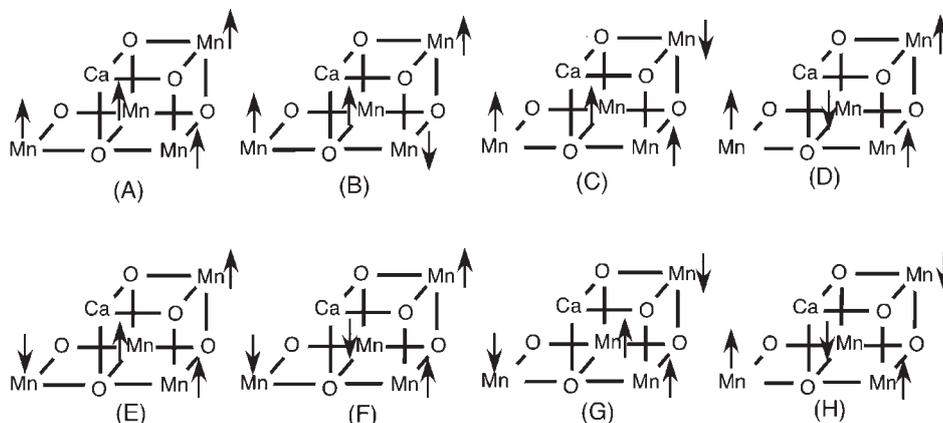


図6  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターで可能な8個スピン構造 (3LS, 4IS, 1HS)

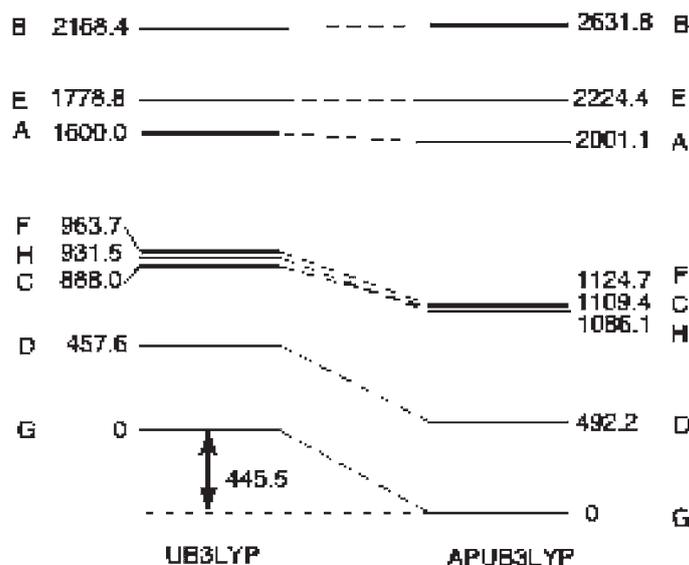


図7 密度汎関数計算により得られたCaMn(III)<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターのエネルギーレベル (単位cm<sup>-1</sup>)

あり、配置B, C, D, EはMn原子1, 2, 3, 4のサイトのスピンの下向きに反転した中間スピン状態 (Intermediate Spin: IS) であり、配置F, G, Hはさらにもう一つのMnのスピンの反転している低スピン状態 (Low Spin: LS) である。これらのスピン配置に対応するBSDFT解の試行関数を設定し、収束条件を10<sup>-9</sup>auに設定したSCF計算を実行した。収束条件を厳しく設定した原因はあとでスピン間の有効交換積分 (J) を求める段階で高精度のエネルギーが必要となるからである。そこでJ値の計算ではCaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの構造として図1に示した小さめの計算モデルを採用した。図7に得られた8つのスピン構造に対応する全エネルギーより求めたエネルギー順位を示した。図7より、LS解Gが最安定構造となるが、配置間の相対エネルギー差は小さく擬縮重電子系に典型的なエネルギーレベルが得られた。

しかし、BSDFT計算で得られるLS解にはIS, HS解の寄与が含まれるというスピン混入効果の影響があるのでそれを除く必要がある。<sup>12)</sup> この場合に注意する点はBSDFT解がクラスターサイズの大きさの変化に対応するエネルギー計算に必要とされるsize-extensivity条件というものを満たしているのでその条件を壊さないことである。本稿ではこれらの計算法に関する詳細には立ち入らないが、既にこの条件を満足する2核錯体で使用していた近似法を4核クラスターにまで拡張したものを使用してスピン混入効果を除去した。図7にスピン射影後の結果も示した。エネルギーレベルが変更を受けるが、低スピン (LS) 基底配置は変化しないことが解る。さらに、図7のエネルギーレベルを用いてHeisenberg型スピンハミルトニアンに含まれるスピン間有効交換相互作用 (J) を求めることも可能である (この点についても煩雑な数式は省略する)。<sup>9)-12)</sup> その結果全てのMn-Mn間

のJ値 (6種類のJ値) がゼロでなくMnのスピン間は協同的に相互作用している状態にあることが判明した。従来から提唱されていたBerkeley構造モデル<sup>4)</sup>では3ないし4個のJ値で記述出来る場合が多かったのでこの点は1a構造の特徴である。この特徴は今後電子移動の問題<sup>6)</sup>を検討する時に重要となる。

次にMn(IV)を含むCaMn(IV)<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスター (1b) のBS DFT計算を実行した。1bの配置はKokサイクルでのS<sub>3</sub>状態に対応する。この場合にも図6に示したスピン配置が可能なので同様の計算を実行した。計算結果の詳細は省略するがUB3LYP汎関数を使用する限りHS解が基底配置になることが判明した。この系ではMnの酸化数が高くなるとHS状態が基底状態になりやすい傾向がある。つぎに1a構造のMn(III)イオンが一つMn(IV)に酸化された状態CaMn(III)<sub>3</sub>Mn(IV)O<sub>5</sub>クラスター (1c) を考察した。この構造は昨年の報告書にあるKokサイクルのS<sub>0</sub>状態に対応する。この場合にはMn(IV)の部位が1, 2, 3, 4と変化するるので4個の異なる電荷配置 (混合原子価、mixed valence (MV)) が可能となる。さらに、各MV配置に図6に示した8個のスピン配置が可能なので全部で32個の電荷・スピン配置が得られる。そこで32個の解に相当する試行関数を構成し、BSDFTSCF計算を実行した。図8に、収束した32個のBS解から相対的に安定な25個の解より求めたエネルギーレベルを示した。図8よりLS型の解が基底状態であり、2個のMV配置がエネルギー的に縮重していることが解る。この結果は最初の光励起でMn(1)のサイトのMn(III)がMn(IV)に酸化されたとしても (特徴7)、Mn(3)のサイトのMn(III)からMn(1)サイトにクラスター内電子移動が起こることを意味する。次にCaMn(IV)<sub>3</sub>Mn(III)O<sub>5</sub>クラスター (1e) の場合も1cの場合と同様にMn(III)の位置が

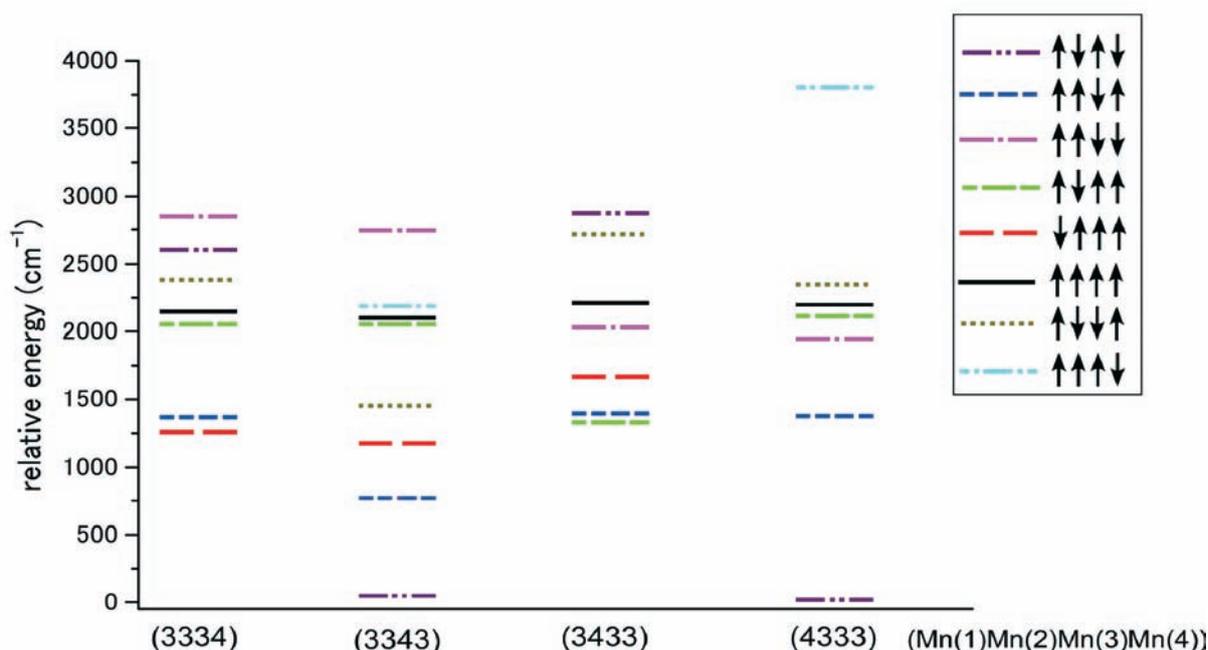


図8 密度汎関数計算により得られた  $\text{CaMn(III)}_3\text{Mn(IV)}\text{O}_5$  クラスターのエネルギーレベル4個の混合原子価状態の全てを検討した結果である (本文参照)

1, 2, 3, 4と変化するるので32個のBSDFT解が存在する。この場合にはUB3LYP汎関数を使用する限りHS解が基底配置になることが判明した。計算結果の詳細は省略する。

次にMn(III)およびMn(IV)を2個ずつ含む  $\text{CaMn(III)}_2\text{Mn(IV)}_2\text{O}_5$  クラスター (1d) のBS DFT計算を実行した。この構造はKokサイクルのなかで最も安定な  $S_1$  状態に対応するので、今回のX線結晶解析の行われた状態に対応する。<sup>1)</sup> この場合には図9に示すようにMn(III)およびMn(IV)の配置により6種類の混合原子価が可能となるので全配置は48個になる。<sup>12)</sup> そこで48個の解に相

当する試行関数を構成し、BSDFTSCF計算を実行し全ての解を求めた。図10に、収束した48個のBS解から相対的に安定な解より求めたエネルギーレベルを示した。図10よりUB3LYP汎関数を使用する限りIS解が基底配置になることが判明した。実験ではLS型の解が基底状態であることが結論されているので矛盾する結果である。さらにこの傾向はスピン射影を実行しても変わらないので原因の一つは、UB3LYP汎関数自体の性格にあると思われる。実際、UB3LYP汎関数に含まれるHartree-Fock (HF) 交換項の割合が20%なのであるが、電子相関の強い系の磁性の研究ではその成分をもう少し

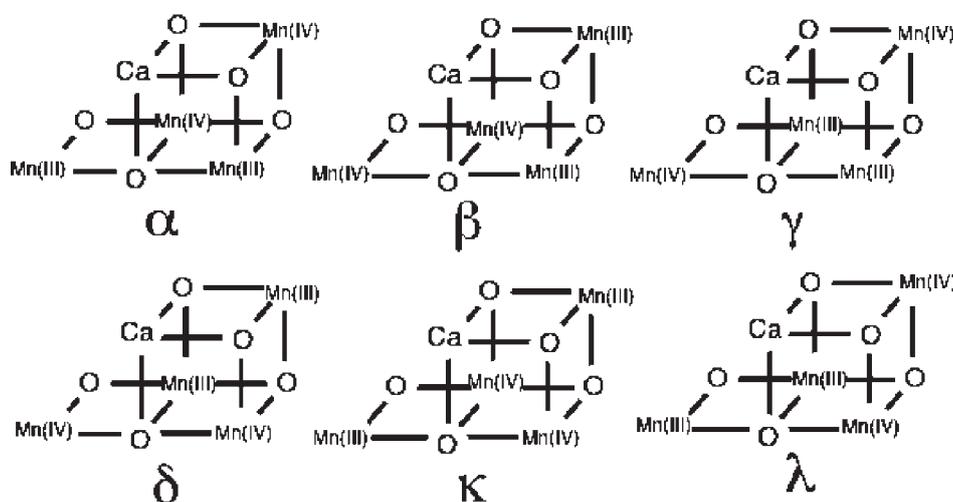


図9  $\text{CaMn(III)}_2\text{Mn(IV)}_2\text{O}_5$  クラスターで可能な6個の混合原子価状態

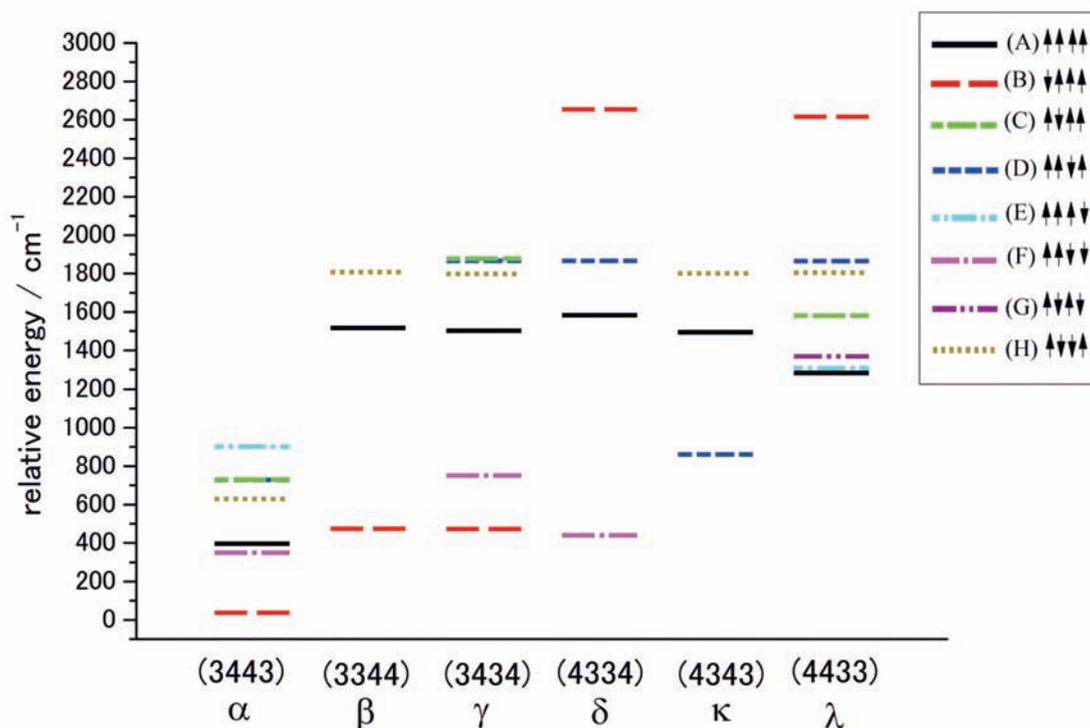


図10 密度汎関数計算により得られたCaMn(III)<sub>2</sub>Mn(IV)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>クラスターのエネルギーレベル6個の混合原子価状態の全てを検討した結果である(本文参照)

大きくした方が実験値を再現する機会が多いことが解っている。<sup>13)</sup> 例えば1dの場合、HF項を50%含むUBH and HLYP法を用いた計算では基底状態はLSになる。<sup>12)</sup> しかし、図10より理解されるように1dも数多くの状態が擬縮重している強相関電子系の特徴を示しており、配位子場や環境場の効果により基底状態が変化しうることを示唆している。このことは逆にPSII系は蛋白質の構造変化により必要に応じて電子・スピン状態を変化させる柔軟な電子状態を持ちうるということの意味する。

以上、今年度は図2の最小モデルクラスターの構造を仮定して、CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>クラスターの電子・スピン状態で可能な全てのBSDFT解128個を全て求めその特徴を明らかにした。BSDFT解は図6-10に示すようにスピン射影をしておけば定性的目的には使用可能であることが判明した。しかし、プロトン移動や水分解反応機構の検討には水素結合ネットワークも含めた図5に示した中間サイズモデルクラスターの検討が必要となる。今後更なる研究の進展が望まれる。

### 3.2 ハイブリッド密度汎関数(DFT)解の自然軌道解析

昨年度の豊田研究報告<sup>14)</sup>で述べたように遷移金属オキソ種(Mn(V)=O)は通常分子軌道計算ではMn酸素間の3重結合の形成が予想されることより、大変安定である。実際コリンズ錯体といわれるMn-O結合距離の短い(1.55Å)安定Mnオキソ錯体が知られている。<sup>15)</sup> 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(1.70Å以上)のMn=O bondではHOMO-LUMOギャップが小さくなり、三重項不安定性も顕著になりHOMO-LUMO混合が起こり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、化学的にはメタルピラジカルの性質が増大する。高原子価Mn(V)=O結合の3重項不安定性とピラジカル性という視点の重要性は、1986年に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。<sup>16), 17)</sup> 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、環境場によりラジカル機構がイオン機構に変換される可能性がある。即ち、Mn=OあるいはMn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のO原子部分の親電子反応性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、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。

これらの背景をもとに今回得られたBSDFT解より反応性に関する考察を進めることにした。福井教授のフロンティア電子論によれば親電子反応を受けやすい反応点を予測するためには最低空軌道(LUMO)の形を先ず検討する必要がある。しかしながら、BSDFT解から得られるLUMOは形が複雑で容易に理解しがたい面があるので、ここではまずはBSDFT解より得られた密度行

列をもちいて自然軌道解析を実行し通常のHOMO、LUMOに相当する自然軌道 (Natural Orbitals ; NO) を求めた。<sup>9)-12)</sup> この軌道変換の副産物としてこれらの軌道にどの程度電子が存在するかを示す占有数 (occupation number ;  $n$ ) が得られる。この占有数の大きさをみればその軌道の性格が判明する。一例を1dにとれば、表1に示すようにまず占有数がHOMO、LUMOともに1に近い軌道対が7個存在する。このことはHOMO、LUMOの軌道混合により殆ど完全に局在化した軌道が14個存在することを意味し、実際にこの軌道を図示してみるとすべてd-電子に対応するものであることがわかった。実際、d-電子は光エネルギーによる酸化 (一電子移動) に関与し、磁氣的相互作用の原因でもあるのでこの解析結果は妥当であることが解る。しかし、強い電子相関効果によるd-電子の局在化はMn無機化合物の特徴 (Mott insulator) であり通常の石ころと何ら変わらない。

表1 BSDFT解の自然軌道解析より得られた占有数

$i$	$\alpha$ (3333)	$\beta$ (3443)	$\gamma$ (4444)
0	0.002 (99.6) <sup>c</sup>	0.000 (100) <sup>a</sup>	0.007 (98.6) <sup>a</sup>
1	0.019 (96.2) <sup>c</sup>	0.013 (97.4) <sup>c</sup>	0.013 (97.4) <sup>c</sup>
2	0.020 (96.0) <sup>a</sup>	0.041 (91.8) <sup>a</sup>	0.041 (91.8) <sup>a</sup>
3	0.052 (89.6) <sup>a</sup>	0.067 (86.7) <sup>b</sup>	0.069 (86.3) <sup>b</sup>
4	0.064 (87.3) <sup>a</sup>	0.074 (85.3) <sup>a</sup>	0.074 (85.3) <sup>a</sup>
5	0.097 (80.8) <sup>b</sup>	0.097 (80.8) <sup>a</sup>	0.109 (78.5) <sup>a</sup>
6	0.146 (71.4) <sup>a</sup>	0.109 (78.5) <sup>a</sup>	0.549 (15.6)
7	0.163 (68.2) <sup>b</sup>	0.591 (12.4)	0.803 (2.4)
8	0.642 (9.1)	0.755 (3.8)	0.734 (4.6)

<sup>a</sup>(12 $\bar{3}$ 4), <sup>b</sup>(1 $\bar{4}$ ), <sup>c</sup>(2 $\bar{3}$ ), <sup>d</sup>(2 $\bar{4}$ ), <sup>e</sup>(1 $\bar{2}$ 3) はHOMO-LUMO混合様式を示す。 $\alpha, \beta, \gamma$  はMnの酸化数を表す。

一方、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスターが通常のMn無機錯体と異なるのはCa(II)のドーピングにより同じ配位子場(L)であってもMn部分から電子が一つ抜けることが可能で形式的にはMn(V)=O結合が生成しうる点である。実

際、Kokサイクルの最初の状態である $S_0$ 状態ではL[Ca(II)]CaMn(III)<sub>3</sub>Mn(IV)O<sub>5</sub>の酸化状態であるが、Ca(II)置換をMn(III)に戻すとL[Mn(III)]CaMn(III)<sub>3</sub>Mn(III)O<sub>5</sub>となり、通常のMn(III)酸素錯体になる。さらに、4電子酸化が進行した $S_4$ 状態ではそれぞれL[Ca(II)]CaMn(IV)<sub>3</sub>Mn(V)O<sub>5</sub>、L[Mn(III)]CaMn(IV)<sub>3</sub>Mn(IV)O<sub>5</sub>となるので、前者ではMn(V)=Oの生成が容易であるが、後者ではMn(IV)=Oで活性化は止まってしまうことになる。しかも、前述のコリンズ錯体<sup>15)</sup>の安定Mnオキソ結合Mn(V)=O(1.55Å)と異なり、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ クラスターでは $\bullet\text{Mn(IV)=O}\bullet$ と書くべきピラジカル性をもつ高原子価Mnイオンにより活性化された酸素部位が生成可能であることが今回得られたBSDFT解の自然軌道解析により判明した。<sup>10), 12)</sup> この結果は1986年に発表した我々の高原子価メタルオキソ結合に関する理論的研究の結果<sup>16)</sup>とよく整合している。1986年は銅酸化物高温超伝導体が発見された年であるが、この時はLa(III)<sub>2</sub>Cu(II)O<sub>4</sub>が母物質であるがLa(III)をSr(II)に置換すると形式的にLa(III)Sr(II)Cu(III)O<sub>4</sub>となり銅サイトにホールが導入されるが実際には酸素ジアニオンからCu(III)に電子移動がおこりにLa(III)Sr(II)Cu(II)O<sub>3</sub>(O $\bullet$ )となる。このように、本研究の背景には強相関電子系の化学結合理論を扱う量子化学理論が重要であることが理解されよう。図11に自然軌道解析から予想される求核反応物質(OHアニオン、水)の新電子酸素反応サイトへの可能な付加反応経路を示した。<sup>10), 12)</sup>

### 3.3 カメレオン (Chameleonic) 機構の検証

従来より提案されて来たロンドン型<sup>3)</sup>、ベルリン型<sup>18)</sup>、および新規X線結晶解析構造<sup>1)</sup>はいずれもCa(II)を含む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 $\mu$ -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(IV)-OH型の活性種が生成し、Ca(II)イオン上のヒドロキシイオ

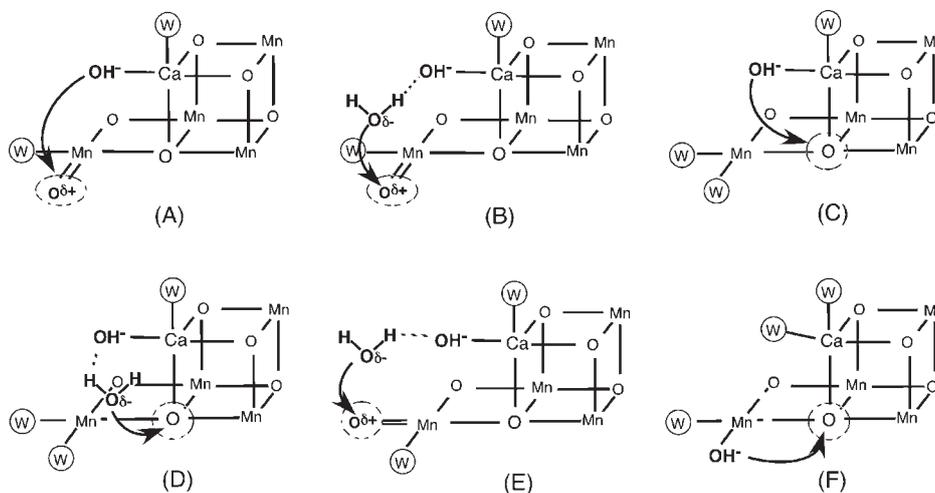


図11 密度汎関数計算により求めたBS解の自然軌道解析より得られたLUMOの形状から予想される酸素-酸素結合反応経路

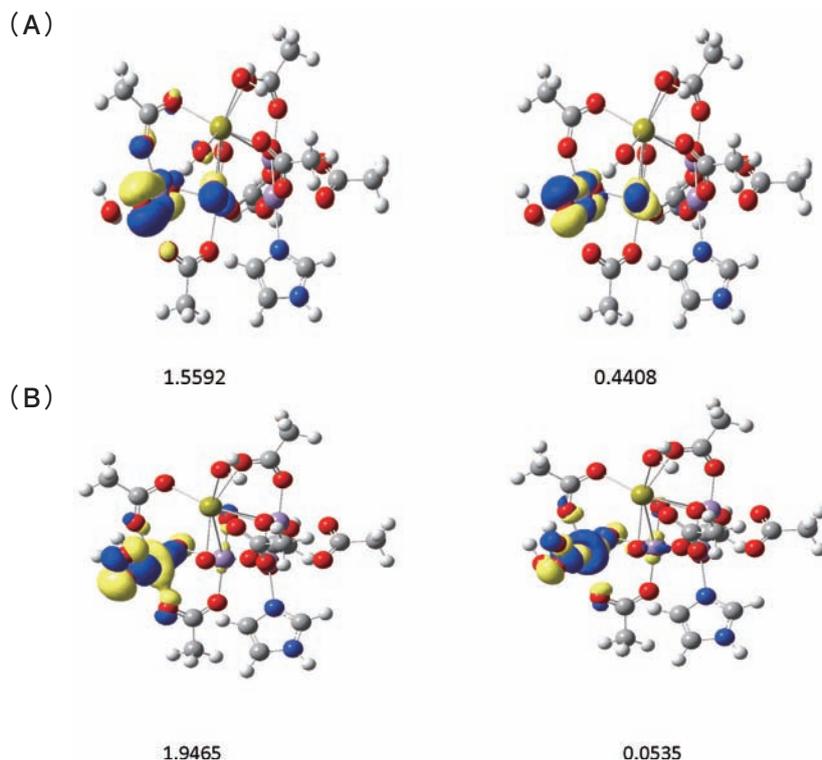


図12 (A) Mnオキソ中間体のHOMOおよびLUMOの形状およびその占有数

(B) 酸素—酸素結合形成反応の遷移状態におけるHOMOおよびLUMO形状およびその占有数

ン(あるいは水)と反応し、O-O結合を有するMn(IV)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。<sup>19),20)</sup> 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<sup>3)</sup>が発表された時には、酸素の位置や水の配位構造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(FIR, ENDOR, ESEEM, ESE-ENDORなど)に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11に示すイオン型反応機構に関する提案をした。即ち、S<sub>0</sub>状態ではMnとCaに水が配位し、S<sub>1</sub>状態ではMnに配位した水が脱プロトン化し、S<sub>2</sub>状態ではMnの酸化が進行し、S<sub>3</sub>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。<sup>19)</sup> 実験結果ではS<sub>2</sub>状態からS<sub>3</sub>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。

2005年当時はS<sub>3</sub>状態からS<sub>4</sub>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(昨年度豊田研究報告)<sup>13)</sup> 新規X線構造<sup>1)</sup>より判断すると、当時のロンドン構造は塩素アニ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6Å以上離れていることが解明さ

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<sup>20)</sup>ではそのように修正されている。実際、2007年での水の関与に関する計算(昨年の豊田研究報告図7参照<sup>14)</sup>)のモデル計算結果より、水関与の反応機構を提案することになった。<sup>20)</sup> 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<sub>3</sub>状態からS<sub>4</sub>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。しかし、これらのイオン機構を実証するためには、まず、CaMn<sub>4</sub>O<sub>5</sub>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かった。

今回の新規X線結晶構造<sup>1)</sup>は図2-5に示したように水分解サイトに存在する配位水や水素結合ネットワークを解明した。そこでまず従来からの図11Aに示した反応経路の中間体と酸素—酸素結合生成反応の遷移状態を検討してみた。図12にそれらの構造でのBSDFT解の自然軌道解析から得られたLUMOの形状と占有数を示す。中間体のMnオキソ結合のLUMOの占有数は0.44であり、明らかに高原子価Mnイオンによる酸素の活性化の状況を示す。しかし、占有数から判断する限りピラジカル性はそれほど高くない。その結果、ヒドロキシアニオンが付加して来て生成する酸素—酸素結合形成の遷移状態では

LUMOの占有数は殆どゼロであり、明らかにピラジカル性が消失し、イオン型の反応機構が実現していることが解る。<sup>12)</sup> このように、光合成系の水分解反応の最も大切なステップである酸素—酸素結合生成反応は高原子価Mnによる酸素の活性化に誘起された非ラジカル機構であることが結論される。この結果は我々の2007年の水支援イオン反応機構と矛盾しない。<sup>20)</sup> さらに、酸素—酸素結合形成に関して提案されたMnオキソ結合が生成された状態ではそのラジカル性が無視出来なく遷移状態ではそれが顕著で無くなるという機構は、状況により色を変えるカメレオン (Cameleon) ににているのでカメレオン (Chameleonic) 機構と呼んだがその名称も適切なものであることも判明した。今後、図11に示した他の反応経路の理論計算を進め実際にどの反応経路が最も有利であるかを解明する必要がある。

#### 4. おわりに

本稿では岡山大学の沈教授と大阪市立大学の神谷教授のグループが2011年のNature誌<sup>1)</sup>に発表した太陽光を利用して水を分解し酸素を発生する光合成システムⅡ (PSII) の1.9Åの解像度のX線結晶構造を紹介した。さらに同X線構造より示唆される水分解反応の活性中心である $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ クラスターの構造およびそれに連結する水分子の水素結合ネットワークを紹介し、その特徴について述べた。次に $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ クラスターの構造が確定したのでその構造に立脚したBSDFT (密度汎関数計算) を実行し、その可能な電子・スピン状態を明らかにした。また、BSDFT解の自然軌道解析を実行し、得られた最低空軌道 (LUMO) の形状から可能な酸素—酸素結合形成経路の予測を行った。さらに同反応過程の遷移状態の解析からカメレオン機構<sup>20)</sup>を検証したが妥当なものであった。最後になりましたが本研究成果は今回X線結晶構造解析に成功した上記大学の実験グループとの共同研究により得られたものであり、それを可能にして頂いた沈教授および神谷教授にこの機会に深甚の感謝を申しあげる。また、 $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ クラスターのような複雑系のBSDFT (密度汎関数計算) を可能にいただいた分子研計算センターおよび筑波大学計算センターおよび関連する諸先生方に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55.
- 2) Breakthrough of the year, *Science* **334** (2011) 1629.

- 3) K. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata, *Science* **303** (2004) 1831.
- 4) J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann and V.K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14974.
- 5) B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **11** (1970) 457.
- 6) G. Renger and B. Hanssun, *FEBS Lett.* **299** (1992) 28.
- 7) P.E.R. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1871.
- 8) 庄司光男, 投稿中。
- 9) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **506** (2011) 98.
- 10) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **511** (2011) 138.
- 11) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **112** (2012) 253.
- 12) S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **112** (2012) 321.
- 13) 山口 兆, 齊藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田理化学研究報告 **64** (2011) 54.
- 14) T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao and Y. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 223.
- 15) T.J. Collins and S.W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4511.
- 16) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, *Appl. Quant. Chem.* (V.H. Smith *et al*, Reidel, 1986) 155.
- 17) H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **85** (2001) 34.
- 18) B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni and J. Biesiadka, *Nature* **438** (2005) 1040.
- 19) H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, S. Kuramitsu and K. Yamaguchi, *Polyhedron* **24** (2005) 2767.
- 20) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron* **26** (2007) 2216.

# ポテンシャル表面上の化学反応経路探索の効率化

大野 公一\*

## Efficient Exploration of Chemical Reaction Routes on Potential Surfaces

Koichi OHNO\*

In order to elucidate chemical species as well as reaction channels on the potential surface for a given chemical composition, such as  $H_KC_LN_MO_N$ , efficient methods should be introduced, because computation time tends to be unmanageable when the number of atoms increases. In this study, a parallel GRRM method has been developed for exploration of chemical reaction routes, and its performance was found to be excellent. A limited search technique has also been developed, and its performance was studied in detail; the large ADD technique was found to decrease computation time considerably for finding important equilibrium structures and transition states.

### 1. はじめに

一定の化学組成からどのような化合物ができ得るか、それらはたがいにもどのような反応経路で結ばれているか、またどのように分解するか、これらは化学現象を理解し利用する上で根本的に重要な問題である。これらの問題は、その化学組成を構築する原子集団に対するポテンシャル表面に関する情報を、シュレーディンガー方程式を解いて求め、その表面上に存在する平衡構造、遷移構造、およびそれらをつなぐ固有反応経路を調べつづることにより、すべて解決できるはずのものである。ところが、それを理論計算に基づいて現実に行うことは、原子数が3個までなら難しくはないが、4個以上になると計算量が膨大になるため、どんなに高性能のコンピュータを用いたとしても、ほとんど不可能であるとされてきた[1]。筆者らは、2004年に新しい反応経路探索アルゴリズムを見出し、5原子以上の化学組成に対しても反応経路網の全面探索が可能であることを示し、化学反応経路自動探索プログラムGRRMの開発を進めてきた[2-4]。これによって、従来の方法では攻略できなかったことが広範に調べられるようになり、反応経路の全面探索が8原子程度まで行えるようになった[5]。しかし、10原子以上の化学組成の反応経路網の全面探索は、通常の研究の計算時間では行いきれないため、より効率的な反応経路探索手法の開発が必要である。本稿では、ポテンシャル表面上に存在する化学反応経路を飛躍的に短時間で調べるための方策を検討し、効率的手法の開発を行った結果について報告する。

### 2. 非調和下方歪みに基づく反応経路探索

特定の化学式に含まれる原子の集団に対するポテンシャル表面が与えられていれば、その化学式で表される化学種の構造は、ポテンシャル表面の極小点（平衡構造、EQ）として求められる。このようなEQは、予備知識がなくても、任意の初期構造を仮定し、構造最適化計算を行えば、通常、1つのEQを得ることができる。EQが1つ与えられたとして、その周囲の反応経路は、反応経路に沿ったポテンシャル表面の特徴をうまく利用すると可能になる[2-4]。

図1は、実際によくみられる反応ポテンシャル（reaction potential）の典型的な例として、結合が切れてEQから解離チャンネル（DC）へと移行する反応経路（左）と結合の組み換えが起こってEQから遷移状態（TS）を越えて他のEQへと移行する反応経路（右）を模式的に示している。ここで、EQでポテンシャルをテイラー展開すると、最初の項は通常2次の項であり、EQにおいて基準振動解析を行えば容易に2次の項を定めることができ、これを模式的に表すと、図1に点線で示した放物線（harmonic potential）になる。

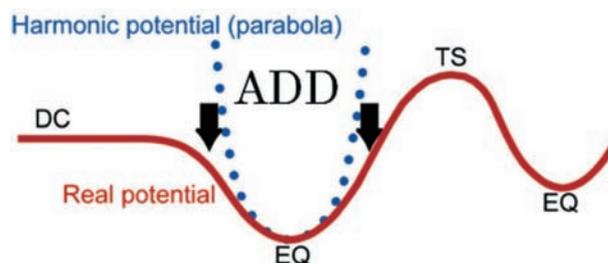


Fig. 1. Typical reaction potentials and anharmonic downward distortion (ADD) with respect to the harmonic potential

この放物線（調和ポテンシャル）を基準にして反応のポテンシャル曲線の特徴を眺めると、EQから、結合が切れてDCに移行する場合も、結合が組み替わってTSへと移行する場合も、どちらも放物線より下側に実際のポテンシャルが歪んでおり、非調和下方歪み（anharmonic downward distortion, ADD）が発生していることがわかる。したがって、ADDが反応の進行方向を指し示す羅針盤のような働きをしていることが認められる。

EQにおける2次微分は、どの方向についても正であり、放物線の形は下に凸になっているが、2次微分の大きさ（放物線の開き具合）は、方向によって異なる。

2次微分の大きさを考慮せずに、エネルギーの低い方向を探すと、それは、内部回転や変角振動など、振動数の低い基準振動（soft mode）の方向になり、結合の解離や組み換えを含むような重要な反応経路の方向とは、違っていることが多い。したがって、ADDが大きい方向を正しく見出すには工夫が要る。そのためには、方向による2次微分の違いがなくなるように基準座標を取り直せばよい。EQで基準振動計算を行うと各振動モードの振動固有値 $\lambda_i$ （基準振動の振動数の2乗に比例）が求められるので、次に従って、通常の基準座標 $Q_i$ に振動固有値 $\lambda_i$ の平方根を掛けてスケールした基準座標 $q_i$ を導入する。

$$q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i \quad (1)$$

そうすると、スケールした基準座標 $q_i$ で定義された空間のポテンシャル表面では、EQの周囲の2次微分がどの方向もすべて同じになる。したがって、EQのまわりのポテンシャルが、もしも完全に調和的であれば、EQから同じ距離だけ離れた超球面上のポテンシャルは、どの方向でもまったく同じ値になる。つまり、スケールした座標空間の超球面は、調和ポテンシャルの等高面になる。そこで、この超球面を基準にして、その上での実際のポテンシャルがどれだけ下がっているかを調べれば、ADDの大きいところが極小点として見つかるはずであり、EQからその極小点へ向かう方向が、ADDの大きな方向、すなわち反応経路の方向として見つけられることになる（図2）。このようにして、スケールして得た超球面上でのポテンシャル値の極小点から反応経路を見つけ、超球面の半径を徐々に大きくして、1つのEQの周囲のすべての反応経路を追跡する方法を超球面探索法（scaled hypersphere search method, SHS法）という[2-4]。

EQから離れるにつれポテンシャルが単調に増加してほぼ一定になる（あるいは、原子集団が通常の結合距離より遠く離れて、いくつかの小集団にばらけると、それはDCに相当する。一方、ポテンシャルの2次微分が1つの方向で負になる領域に入ったら（ポテンシャルが

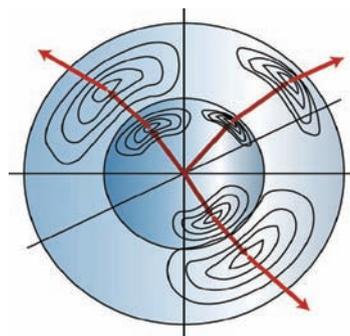


Fig. 2. Scaled hypersphere search (SHS) method finding all reaction pathways starting from an EQ

最大値を超えたら）、その付近にTSが存在しそうであることを示しているので、2次微分が負になる方向の極大を定める方法を利用して、TSの構造を決定する。いったんTSが求められれば、そこから最急降下法（最大傾斜線に沿って下る方法）等によって、TSから2方向に下って行く反応経路（固有反応経路、intrinsic reaction coordinate, IRC）を決定する。IRCの行きつく先は、1つはTSへ登る起点となったEQに戻るはずであり、他方はTSから先に下った結果として他のEQやDCに到達するはずである。

以上のような手順で、1つのEQの周囲について超球面探索を行うと、EQ→DC、EQ→TS→EQ'、または、EQ→TS→DC'の3通りのタイプの反応経路がいくつか見つかるはずである。DCが見つかった場合は、それ以上追跡する必要がないが、新たにEQが見つければ、その周囲についても、1点周りの超球面探索を行うことにより、さらにEQや反応経路が、芋づる式にみつかることになる（図3）。1点周りの探索をまだ行っていない新しいEQが存在しなくなったら、反応経路の探索を終了する。このようにして、1つの化学式に可能な平衡構造、遷移状態、および、反応経路を全面的に探索する方法をGRRM（global reaction route mapping）法という[4]。

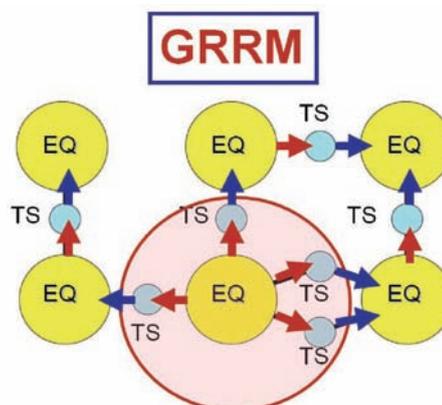


Fig. 3. Global reaction route mapping (GRRM) method searching the entire reaction channels one-after-another based on the SHS method

### 3. 反応経路探索の並列化

GRRM法の計算は、1点周りの反応経路探索に非常に長時間を費やし、それと比べると、各EQで行う基準振動計算や、新たに見つけた構造がすでに見つかった構造と同じかどうかのチェック等に要する計算時間は無視できる。GRRM法では、すべてのEQについて、その周囲の1点周り探索を行うので、全体に要する計算時間 $T$ は、各EQについて1点周りの探索を行うのに要する時間の総和になり、それは、1点周りの探索に要する平均的な時間 $t_1$ とEQの数 $N(\text{EQ})$ の積になると見積もられる。

$$T = t_1 N(\text{EQ}) \quad (2)$$

この式を用いて、GRRM法の計算時間を見積もるには、1点周り探索の時間 $t_1$ とEQの数 $N(\text{EQ})$ を知る必要がある。いくつかの化合物について実際に量子化学計算を行って得られたGRRMの計算時間および $t_1$ と $N(\text{EQ})$ を見積もって得られた推計値を、表1に示す。原子数が8のところまでは、実際のGRRM計算から得られた結果であり、10原子と12原子については、1点周り計算時間 $t_1$ の実際の評価とこれまでにを行った試行的計算で得られた $N(\text{EQ})$ の推計値による予測である。

EQの数は、原子数が同じでも、組成によって大幅な違いがあり、全原子が異なると非常に大きくなり、同種原子が多数あると小さくなる。たとえば、5原子系では、 $\text{CH}_4$ のEQにはメタンしかないが、BCNOSでは123種類ものEQ(異性体)が存在する。表1は、調べた範囲の結果であり、6原子や8原子でも、全原子が異なる系では、EQの数はさらに多くなるものと考えられる。

表1から明らかなように、GRRM計算に要する時間は短くない。4原子の場合は、数時間ないし数日で終わるが、5原子になると、BCNOSの場合に約77日を要した。また、酢酸を含む8原子系の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で半年以上の長時間を費やした。10原子以上については、まだGRRM法による反応経路の全面探索ができておらず、十年から数十年の長期間を要すると推計されるため、抜本的な高速化を図らない限り、10原子以上の反応経路の全体像を手に入れる見込みはない。

そこで、GRRM計算を高速化するために、多数の演算装置(コア)を利用する並列計算の手法を利用するこ

とが考えられる。実は、上記の表1の1点周りの探索は、Gaussianプログラム[6]による量子化学計算を2コアの並列計算で行ったものであり、部分的にはあるが並列計算をすでに取り入れている。量子化学計算を、さらに多数のコアを用いて行えば、計算時間の短縮が見込めるが、量子化学計算に多数のコアを使用しても、通常、4コア以上では計算速度がコア数には比例せず、8ないし10コア程度で頭打ちになってしまう。したがって、量子化学計算に多数のコアを使用しても、2コアの場合と比べて数倍程度の高速化しか見込めない。

一方、GRRM計算に固有の処理を行う部分に並列化を導入すると、飛躍的な高速化が見込める。前節で述べたGRRM法の手順では、EQの周囲の探索を、1つずつ順繰りに行っているが、これを別々のコアを用いて並行して行うようにすれば、すなわちGRRMの並列化を行えば、大幅な高速化が見込める。ただし、それには、対象となる系に多数のEQが存在しなければならない。使用できるコア数より、EQの方が少なければ、いくら多数のコアが利用できる計算環境であっても、並列化のメリットは得られない。表1を見れば明らかなように、原子数が多くなると、とくに原子数が10個以上になると、EQの総数は100個以上になるので、GRRMの並列化のメリットが大いにあるものと予想される。したがって、以下では、GRRMの並列化について述べる。

1点周りの探索を複数のEQについて並行して行うときの最大の問題は、同じEQについて重複して処理しないことである。もしも重複すると、それは無駄なことを行うので効率化できない。そこで、既に1点周りの処理を開始したEQを、処理済みリスト(doneリスト)に記録することが重要である。新たに1点周り探索を開始するにあたって、doneリストにあるEQには手をつけないようにすれば、重複処理を回避でき、無駄を生じさせずに済む。

つぎに、探索の初期において、1つのEQから出発したとすると、その1点周り探索が終わり、他のEQが複数みつかるまでは、コアが多数使える状況にあっても、GRRMとしての並列処理は開始できない。そこで、探索の最初に、1つのEQからスタートするのではなく、複数の初期推定とそれに続く構造最適化を行って、複数

Table 1. Estimation of total GRRM computation (Cpu.) time

Number of Atoms	One-point SHS Cpu. Time/ hour	Number of EQ	Total GRRM Cpu. Time / hour
4	3~4	1~20	3~80
5	10~15	1~123	10~1845 (76.9 d)
6	15~20	2~30	30~600 (25 d)
8	39~47	2~110	78~5170 (0.59 y)
10	66~112	79~>923	5214~>103376 (11.8 y)
12	290~381	>1400	>406000 (46.3 y)

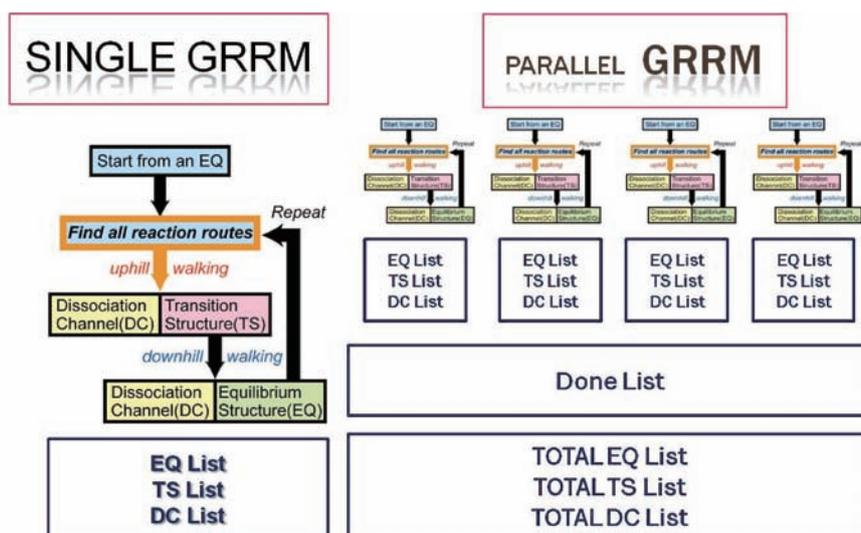


Fig. 4. Single GRRM (Left) and parallel GRRM (Right).

In the parallel GRRM, the done list as well as total EQ, TS, and DC lists are common for all child processes.

のEQを構造最適化の結果として求め、相異なる複数のEQから、ほぼ同時に1点周りの探索を開始するにすれば、利用できるコアの空き時間を最初から少なくすることができる。構造最適化の初期構造は、乱数を用いて自動発生することができるが、異なる初期構造から構造最適化しても、同じEQに到達する可能性もあるので、利用できるコアの数に対し、十分多数の初期構造から構造最適化して、利用できるコアのすべてを使って、ほぼ同時に1点周りの探索が開始されるよう注意する必要がある。

GRRMの並列化を以上のようにして行うに当たって、単一のEQから出発して芽づる式にシリーズで探索を続ける非並列GRRM (SINGLE-GRRM) のプログラムをほぼそのまま利用することができる。これには、子プロセスを親プロセスから分岐して発生させるとよい。親プロセスは、子プロセスの発生、doneリストの作成、EQ、TS、およびDCの全体リストの作成と管理を行い、1点周り探索が済んでいないEQが存在せず、実行中の子プロセスが存在しなくなったら探索を終了する。各子プロセスは、それぞれのEQ、TSおよびDCのリストをもち、1点周り探索を行うときには、自己のEQリストの中から全体のdoneリストにないEQがあれば、探索を継続し、未処理のEQがなくなればそこで終了する。非並列GRRMと並列GRRM (PARALLEL-GRRM) の概要を図4に示す。

GRRMの並列化は、自走する各子プロセスが、重複せずに別々のEQの周りの反応経路探索を担当するので、基本的に利用できるコア数に応じてリニアな並列化を達成できる。並列化の度合いを低める要因としては、利用されないコアを生じるところだけである。全体の探索開始時には、既に述べたように、複数の初期構造を

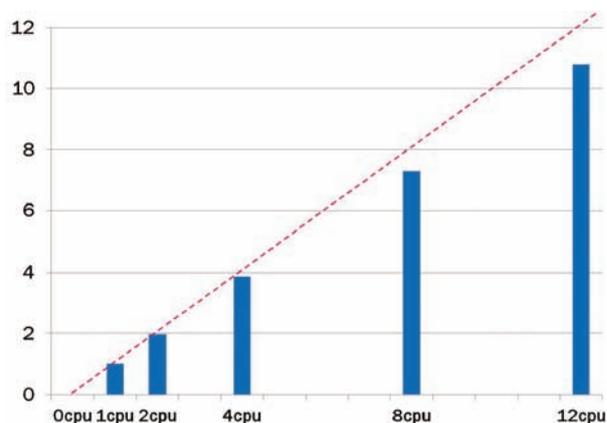


Fig. 5. Relative computation speed as functions of the number of available cpu.

生させて十分多数のEQを最初に見つけてから1点周りの探索を開始するにすれば、ほとんど無駄を生じない。一方、全体の探索が終了間近になると、未処理のEQが少なくなり、同時に走っている子プロセス全体が偶然にほぼ同期して終了しないかぎり、仕事にあぶれたコアが生じてしまうため、並列化の度合いが低下する原因となる。実際の計算速度を、使用コア数 (図ではcpu数) に対しプロットしたものを図5に示す。確かに計算速度は正比例より少しだけ遅くはなるものの、ほぼ90%以上のパフォーマンスを示している。

図5は、1ノード12コアの計算サーバを用いて得た結果である。1ノード12コア機による並列GRRM計算によって、表1の非並列GRRMによる場合と比べて、EQが10個程度以上存在する系では、5~5.5倍程度の高速度が達成できた。また、市販の1ノード64コア機を導入して並列GRRM計算を行ったところ、表1の非並列GRRMと比べて、15~20倍の高速度を確認した。し

たがって、この64コア機を用いれば、10~12原子の系の反応経路全面探索は、1年~数年の期間で達成できる見通しが得られた。

多数のコアを保有するクラスタ計算機や大型の計算センターを利用して、並列GRRM法による反応経路探索を行うことについては、いくつか問題があることが判明した。クラスタ機については、親プロセスと子プロセスが異なるノードの間で探索情報の相互参照を行うと、情報伝送にかかる時間がネックになって、探索効率が極端に落ちてしまう。大型の計算センターの場合は、高速情報参照が可能なシステムを利用できれば、非常に多数のコアによるGRRMの並列化が達成できるはずであるが、JOBの待ち時間が長いことが多く、通常JOBの打ち切り時間が存在するため、その時間内に行ったJOBをいったんファイルに保存し、再びJOBを投入すると開始までに長時間待たされることになり、特別な利用条件で、まったく時間制限なく、また待ち時間なしにJOBを実行することが許されないかぎり、非常に大きな並列化度を達成することは難しい。しかし、膨大な数のコアを高速通信でつないだ状態の計算機を用いることができれば、図4に示した並列GRRM法で、非並列GRRMの数十倍の高速化を達成することは可能であり、仮に1000倍にできれば、表1の推定値に基づくと、10~12原子で、数日程度から1カ月程度以内の期間に反応経路の全面探索を行うことができるようになることがわかる。

なお、上記の並列GRRM法では、非並列GRRM法のプログラムをほぼそのまま利用することを前提にしたものであり、そのことによって、親プロセスと子プロセスの間の情報参照の仕方に一定の制約が含まれている。並行して行われる1点周り探索を合理的な情報参照と組み合わせることで、計算環境への依存性を極力なくす方式の検討が今後委ねられる。

#### 4. 限定探索による効率化

反応経路探索に要する時間が膨大になることを軽減する方策として、全面探索の必要がないならば、得ようとする情報を制限することで効率化することが考えられる。反応経路探索で多大な探索時間を要するのは、1点周りの反応経路をすべて調べるプロセスであるから、ここを省力化できれば、全体の探索時間を大幅に削減できるはずである。

通常の実験条件での化学反応は、熱エネルギーを使って進行する。このため、高い活性化エネルギーを必要とする反応経路の重要性は低い。また、エネルギー的により安定な平衡構造ほど、熱力学的安定性が高く、重要性が高い。そこで、エネルギー的に高いTSを調査対象から除外し、エネルギーの低いEQを優先することを考える。それには、ADDに着目する超球面探索において、

より大きなADDを優先し、小さなADDを追わないようにすればよいであろう。図6に示すように、より大きなADDほど、より低いTSを越え、よりエネルギー的に安定なEQに到達する傾向があるからである。

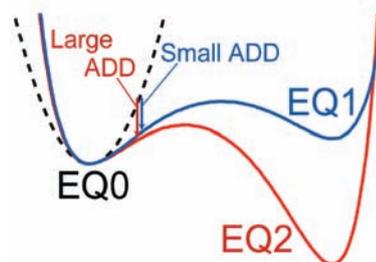


Fig. 6. Tendency of the larger ADD leading to lower TS and deeper EQ.

一点周りの探索において、大きなADDを優先的に扱い、小さなADDを無視するオプションとしてLADDというパラメータを導入する。たとえば、LADD=5とすると、ADDの大きい方から5番目までを考慮し、6番目以降を追跡しないようにする。こうすると、探索範囲が大幅に制限されるため、探索時間は飛躍的に短縮される。

図7に、全面探索に対するEQ探索率(上)とTS探索率(下)をLADD値に対してプロットしたものを示す。3種類の系で多少ばらつきはあるが、LADD=1でも50%以上のEQが探索され、LADD=5以上では、全体の80~90%のEQが探索できている。TSの探索率は、LADDの値により強く依存するが、LADD=5以上では、半数以上のTSを見出すことができ、LADD=3でも全体の3割以上のTSが探索できており、あとで述べるように、その中にエネルギー的に低くて重要なものはすべて含まれているので、限定探索法としての効果は非常に高いといえる。

ここで全面探索に対する計算時間率を見ると、図8に示したように、LADD=5で5分の1以下になり、LADD=3では10分の1未満にまで短縮されており、大幅に探索時間が短縮されていることがわかる。したがって、全面探索するとなると数か月から数年かかるケースでも、限定探索であれば、数か月が数日に、数年が数カ月程度に短縮でき、現実的な計算時間で目的とする情報を手に入れる可能性があることがわかる。つぎに、探索にかける時間と、みつけれられるEQやTSの割合について、詳しく見てみよう。

図9に、探索できたEQとTSの割合が、全面探索にかかる時間の割合とどのような関係になっているかを示す。この図は、全面探索の場合と比べて、どのくらい探索時間をかければ、EQやTSの何割程度探索できるかわかるので、探索にかかる時間の見積もりに便利である。ただし、LADD値をどの程度にすればよいかについ

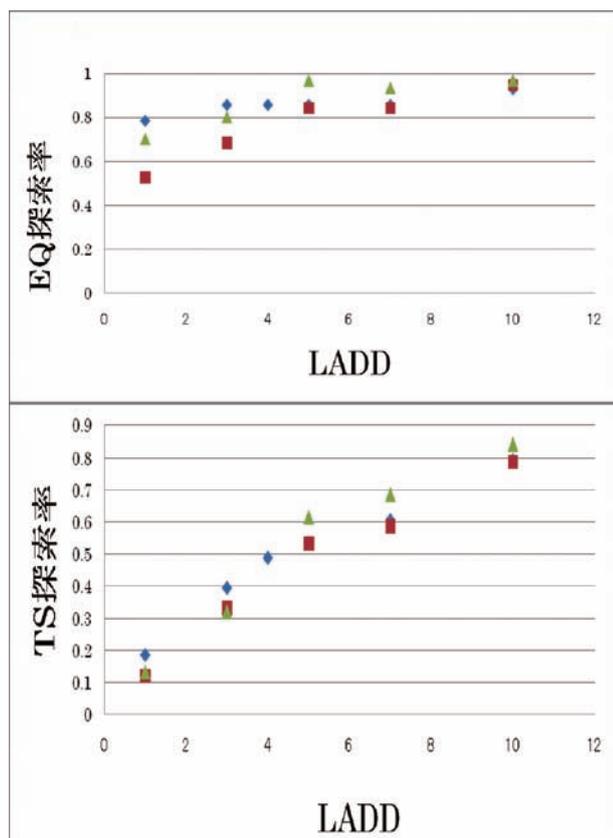


Fig. 7. Relative found percentages of EQ and TS as functions of the LADD parameter.

ては図7および図8を参照する必要がある。また、全面探索にかかる時間は表1を参照して推定する必要がある。図9から、EQの80%程度を知るだけでよいなら、全面探索の10分の1程度の時間をかければ十分であるが、TSを80%以上網羅するには、全面探索の3分の1以上の時間をかけなければならないことがわかる。

ここで、LADD値を小さくして探索時間を短くすると、どのように情報が失われるかを吟味しておくことが大切である。図6の予測によれば、LADDが大きいものを優先すると、エネルギー的に低いEQやTSが優先的に見つけられるはずである。ただし、これはおおまかな傾向の予測であり、EQやTSの高さが直接の探索条件ではないので、予測がどの程度当てはまるかを確認する必要がある。このチェックをするために、全面探索で見つかったもののうち、限定探索でも見つけられたもの(FOUND)とそうでなかったものを棒グラフで表したものを、以下に示す。

図10に、 $\text{H}_3\text{CNO}$ についてLADD=3で探索したとき見つかった(FOUND)EQが、全面探索で求められたEQ全体に対しどのような割合を示すかを、エネルギーの低いものから高いものへと100kJ/mol刻みの棒グラフにして示す。エネルギーが低い方から400kJ/mol程度までは、すべてのEQが完璧にみつかっており、逆に、800

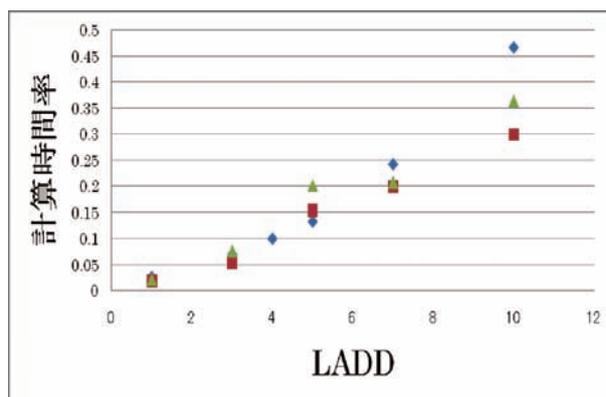


Fig. 8. Relative computation time with respect to the full-search as functions of the LADD parameter.

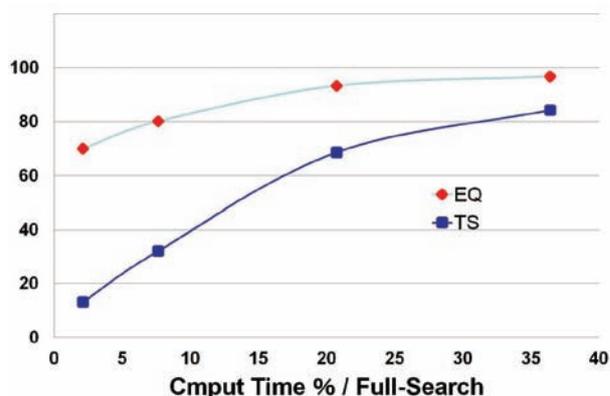


Fig. 9. Found percentages of EQ and TS as functions of the computation time percentage with respect to the full-search.

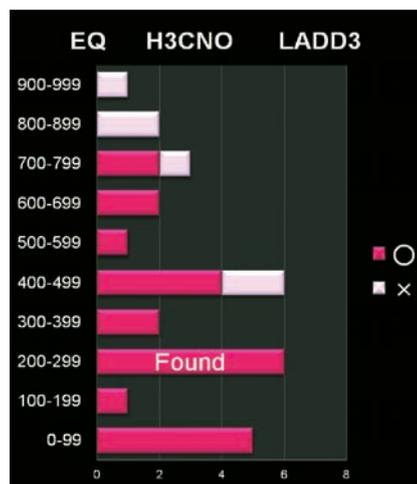


Fig. 10. Energy (kJ/mol) distribution of the found (○) EQ of the limited search (LADD=3) with respect to the entire EQ for the full-search.

kJ/mol以上のものは、完全に失われている。したがって、LADDオプションを指定した限定探索では、エネルギーの低いEQが優先的に探索されていることがわかる。この傾向は、他の系についても同様であることが確認されており、最安定構造や非常にエネルギーの低い構

造だけに関心がある場合は、LADDの指定値をかなり小さくしてよいことがわかった。すなわち、最安定構造の探索は、全面探索と比べて、数十分の1の探索時間で行えることが明らかになった。

図11に、 $\text{H}_3\text{CNO}$ についてLADD=5で探索してみつかったTSが、全面探索で求められたTS全体に対しどのような割合を示すかを、エネルギーの低いものから高いものへと100kJ/mol刻みの棒グラフにして示す。通常は、一番低い(0kJ/mol)のTSだけが重要であることが多い。図11では、200kJ/mol以下のTSはすべてみつかり、この結果から、LADD=5の限定探索でも、一番低いTS、および、かなり低いTSは、すべて探索できると考えてよいことがわかる。なお、EQの場合とは異なり、400kJ/mol未満でも、多少の探索漏れがあるのは、TSの場合は、見つかった各EQからの1点周り探索を繰り返すことで探索されるので、途中のEQに探索漏れがあると、その先のTSも見つけられなくなる可能性が高いからである。かなり低いTSをある程度網羅するためには、全面探索の数分の1程度の時間をかける必要があるが、一番低いTSだけに限れば、全面探索の10分の1程度の時間で探索できると結論することができる。

以上のように、大きなADDに着目するLADDオプションによる限定探索によって、エネルギー的に低いEQやTSを優先して、非常に効率よく探索できることがわかった。

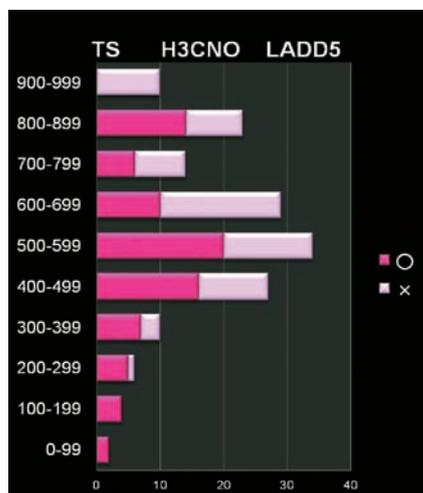


Fig. 11. Energy (kJ/mol) distribution of the found (○) TS of the limited search (LADD=5) with respect to the entire TS for the full-search.

## 5. おわりに

ポテンシャル表面上の反応経路を全面探索するためには、並列化の手法が極めて有効であり、多数のコアを高速の情報伝送経路でつないだ計算機を用いることで、その系に存在するEQの数と同程度の並列度を達成するこ

とが可能であることがわかった。したがって、多数の原子からなる系の全面探索を、1点周りの反応経路探索に要する時間の数倍程度の時間で行うことが可能であると見込まれる。量子化学計算自身の並列化でも数分の1程度に計算時間を短縮できるので、GRRMの並列化により、数千コアを高速情報伝送可能な計算環境で利用できれば、12原子程度の全面探索が、数日程度の時間でルーティン的に行うことができるようになると思積もられる。また、通常の実験条件で重要な、エネルギー的に低いEQやTSに限定した探索でよい場合には、全面探索の10分の1以下の時間で探索が可能であることが見出された。

**謝辞** 本研究は、平成23年度科学研究費補助金、基盤研究(B)および挑戦的萌芽研究の配分を受け、豊田理化学研究所において研究を進めたものであるが、それ以前からの共同研究による成果も含んでいる。とくに、GRRMプログラムの作成については、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、以上の援助や協力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) F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", Wiley, Chichester, UK, 1999.
- 2) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, (2004), 277.
- 3) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, (2005), 5742.
- 4) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006), 8933.
- 5) 大野公一, 前田 理, 豊田報告 No.64, 79, (2010).
- 6) 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).

# カーボンマイクロコイルのコスモ・ミメティックな成長メカニズム

元 島 栖 二\*

## Cosmomimetic growth mechanism of carbon microcoils from vapor phase

Seiji MOTOJIMA\*

The carbon microcoils (CMCs) have very interesting coiling morphologies and coiling chirality, and the growth mechanism are very interesting in theoretical and practical point of view. The CMCs with a three-dimensional helical/spiral structure similar to deoxy nucleic acid, having coil diameter of 1-10 micrometers and coil lengths of 5~10 mm, could be obtained by the catalytic pyrolysis of acetylene. The growing patterns of the CMCs, especially of an initial growth stage, have been examined in details. It was found that the CMCs grew as if it was growing organisms. The animated cartoon of the growing patterns of the CMCs was prepared using computer graphic method.

### 1. はじめに

アセチレンなどの炭化水素ガスを金属触媒存在下で熱分解すると、ほぼ直線状で極細のカーボンファイバー（気相成長炭素繊維：Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF）が得られ、複合材料の強化材や電極材料などとして実用化されている。一方、著者らは、この際反応条件を高度に制御すると通常は直線状に成長するはずのVGCFが連続的にクルクルと巻いて、一定のコイル径とコイルピッチを持つダブルヘリックス状カーボンマイクロコイル（CMC）が得られる事を見出した。このカーボンマイクロコイルは、コイル径が $\mu\text{m}$ オーダーで、電磁氣的ソレノイド形状をしおり、電磁波、特にマイクロ波を効率良く吸収する。また非常に弾力性に優れており伸縮に伴い種々の電気パラメーターが敏感に変化するなど、他の素材にはみられない多くの特徴を有している。したがって、電磁波吸収材、センサー素子など、幅広い分野への応用が期待できる革新的新素材として多大な関心と期待が寄せられている。

一方、①本来直線状に成長するはずのVGCFが、合成条件によってはなぜ連続的にカールしてコイル状に巻くのか？②コイルリング・キラリティ（右巻き、左巻き）は何によって決まるのか？その制御法は？③殆どのCMCはDNAと同様のダブルヘリックス状に成長するが、なぜダブルヘリックス状に成長するのか？など多数の疑問点がある。これらの疑問点を解き明かしコイル

グメカニズムを解明することは、純粋に自然の真理を追求する学問的観点からも、またキラル制御してコイルの高度機能性を引き出すという実用的観点からも非常に興味を持たれている。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<sup>1-6)</sup>。これらの例を表1に示す。しかし、これらのいずれの提案に於いても、そのメカニズムは、概念的、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、結晶面により全炭素収率及びコイル収率に違いがあることを明らかにし、また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<sup>7)</sup>。これらの結果から、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<sup>6-10)</sup>。またコイルの巻き数と成長時間および成長のその場観察から、CMCは約60rpmの速度で回転しながら成長していくものと推論された。しかし、実際にコイル先端にある触媒粒子がどのような結晶面でできているのか、あるいはコイルのコイルリング・キラリティ（巻き方向）を決定している因子は何か？など十分には明らかにされていない。

本研究では、コイルの成長初期の成長パターン及びコイル先端にある触媒粒の形状の詳細な観察、触媒粒子近傍およびコイルファイバー（コイルを形成しているカーボンファイバー）の微細構造解析を行った。またコンピュータグラフィックスにより成長パターンの動画

(アニメーション)を作成し、成長パターンの可視化を行った。

## 2. 実験法

外部加熱した横型反応管(透明石英管製、 $100\phi \times 1200\text{mm}$ )を用い、原料ガス混合物( $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ )を多数の原料ガス導入管を通して基材(石英管)に垂直に導入して反応を行った。基材表面には触媒としてNi金属粉末(平均粒径: $5\mu\text{m}$ )を刷毛で薄く塗布した。標準的な原料ガス流量は、原料ガス導入孔1本当たり、 $\text{C}_2\text{H}_2=60\text{sccm}$ 、 $\text{H}_2=200\text{sccm}$ 、 $\text{H}_2\text{S}=0.2\text{sccm}$ 、反応圧力は常圧、反応温度は $790^\circ\text{C}$ 、反応時間は5秒~120分とした。

## 3. 実験結果

### 3.1) CMCの成長初期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、原料ガス組成・濃度、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。すなわち、CMCの成長は微妙な反応条件の影響を強く受け、特に反応初期にはその再現性はかなり低い。反応を開始すると、一般的に、①まず触媒粒から2本の直線状VGCFが互いに反対方向に成長する。②成長するカーボンファイバーは次第に触媒粒を中心として連続的にカールする。③そのカール径は最初からほぼ一定の場合と、最初は大きいのが次第に小さくなり数十~数マイクロンで一定となる場合とがある。④その後コイル軸方向に一定のコイルとコイルピッチで成長して一本のカーボンコイルが得られる。図1に触媒粒を中心として成長したカーボンファイバーがカールしながら成長してコイルを形成する初期状態を示す。2本のファイバーのカール・巻き方向には2種類あり、(a)、(b)では同じ方向であるが、(c)~(f)では互いに反対方向である。(a)、(b)がさらに成長すると最終的にダブルヘリックス状のコイルになるが、(c)~(f)では触媒粒を中心として右巻きと左巻きのシングルヘルックスコイルのペアコイルとなる。このような反応初期の成長パターンは、反応初期(反応時間:5~300秒)のサンプル中に観察されるが、反応が1-2時間で終了したサンプルの根元部分にもしばしば観察される。反応が進むと(5~15分)、図2のようにコイルが基材に垂直に立ったような形の成長パターンが観察された。反応時間が5分(a)ではまた十分なコイル形態は観察されないが、15分程度(b)になると明らかなコイル形態をもつようになる。図3に比較的規則的に巻きはじめているコイルの成長パターン及び触媒粒部分の拡大写真とその仮想図を示す<sup>11)</sup>。触媒粒(矢印)から見かけ上4本のファイバーが同じ方向にカール・巻きながら成長し(a)、次第

にカール径(コイル径)を小さくしてコイル形態を示すようになる(b)。4本のファイバーは最終的に2本に融合してダブルヘリックスコイルを形成する。図3cのコイル先端中央部分の拡大写真から、左右の伸びたファイバーはそれぞれ2本のファイバーが融合し、見掛け上1本のファイバーとなっていることが分かる。またファイバーの交点部分には、明らかな触媒粒の存在は観察されないが、この部分には触媒粒(立方体)が埋もれて存在していると考えられるので、その仮想的可視化図を3dに示す<sup>11)</sup>。一方、図4aでは交点部分が白く光っており、明らかな触媒粒の存在を示している。図4bに図4aで2本のファイバーが融合して1本となっている部分の拡大写真を示す。下側のファイバーは明らかに2本のファイバー(A、B)からなっており、これが他のファイバー(C)と融合して1本のファイバー(X)となっている。すなわち、見掛け上触媒粒から4本のファイバーが成長しているように見えるが、実際にはそのうちの1本は2本のファイバーが融合してできたものであることが分かる。これらの結果から、カーボンコイルは成長の際、成長初期には、一般的にまず一個の触媒粒(立方体と考える)のすべての結晶面から炭素が析出して左右に3本ずつ合計6本のファイバーが成長し、そのうちの同じ方向に成長した2本が融合し一本となり(左右で合計4本)となり、さらに2本のペアが途中で融合して1本(左右で2本)となり、ダブルコイルを形成することがわかった。一方、見かけ上触媒粒から4本のファイバーが成長しないで、最初から2本のファイバーが左右に成長し、これらが同じ方向に巻きながらダブルコイルを形成する場合もしばしば観察された。代表例を図5に示す。すべてのコイル先端の中央部に触媒粒の存在が確認される。

ダブルコイルの先端部分の形状及びその中央部分に存在する触媒粒には、さまざまな形態が観察された。これらの例を図6~7に示す。図6では触媒粒は一個で比較的規則的な形態をしており、明瞭なファセットが観察されるものもある。一方、図7では表面に多数の小さな触媒粒が析出しているが、中心部にはファセットを持つ触媒粒と思われるコントラストも観察される。またいずれの先端部分も不規則に肥大化しており、バネの“より戻し”を思わせるパターンが観察される。これは、反応停止時の温度低下の際、先端のファイバーの内部ひずみを開放・緩和するためにより戻しが起こったものと考えられる。また図7に於いて表面に析出している小さな触媒粒は、温度低下の際触媒表面の液晶相あるいは擬似液相が結晶化して表面に析出したものと考えられる。すなわち、コイルが一定の反応条件下で定常的に成長している時には、図6a,あるいは6bに近い形で、先端部分は密に規則的に巻きながら成長しているものと考えられる。

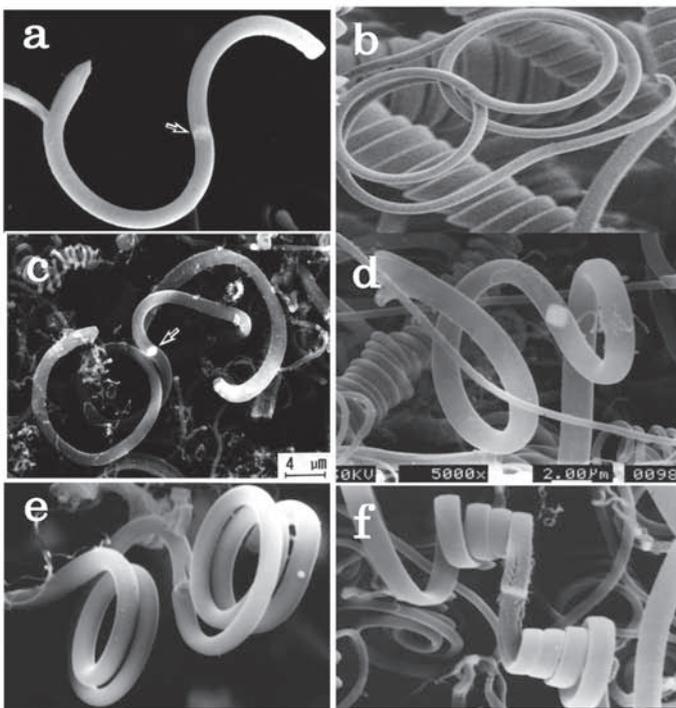


図1 成長初期の形態 (1) (矢印は、触媒粒を示す)

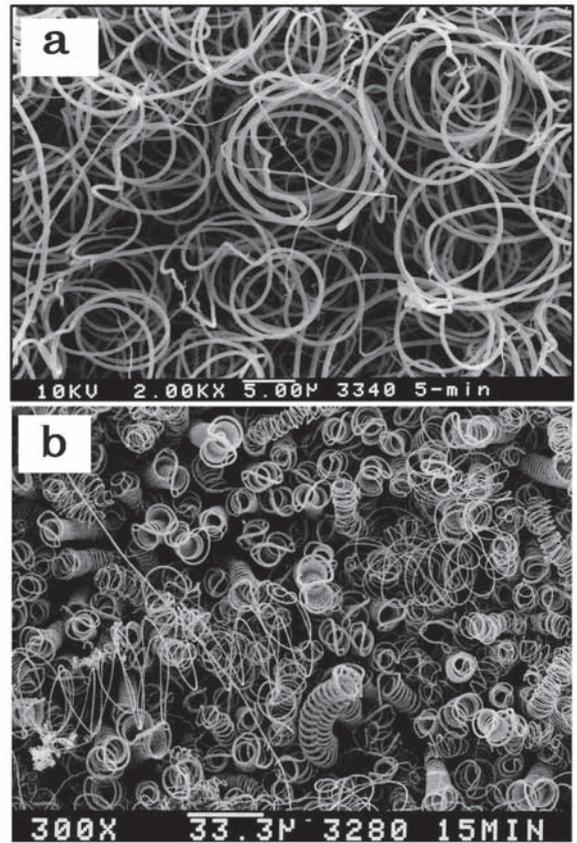


図2 成長初期の形態 (2)

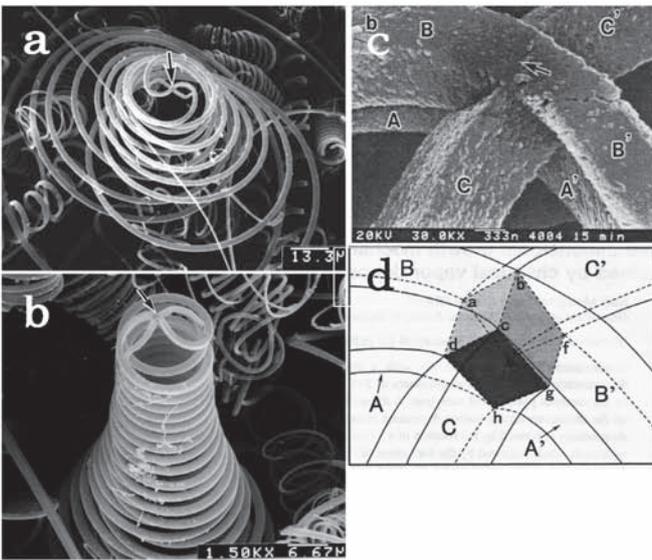


図3 成長初期のダブルコイル (a,b) 及びその触媒部分の拡大写真 (c) とその可視化図 (d)<sup>1)</sup>  
 反応時間: (a) 5分 (b) 15分

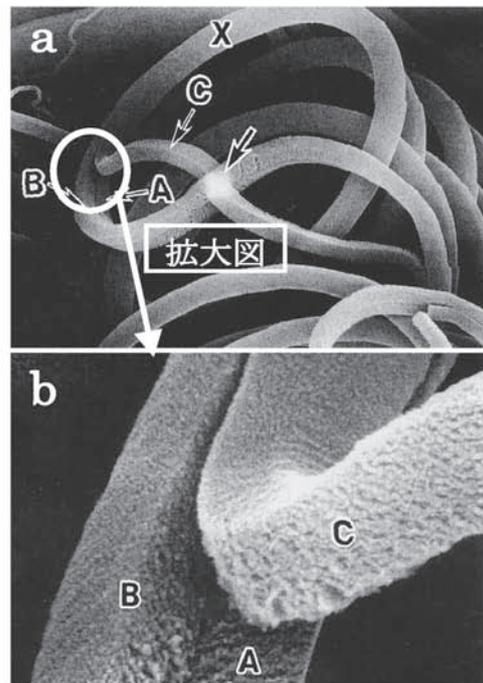


図4 先端部分の拡大写真<sup>6)</sup>

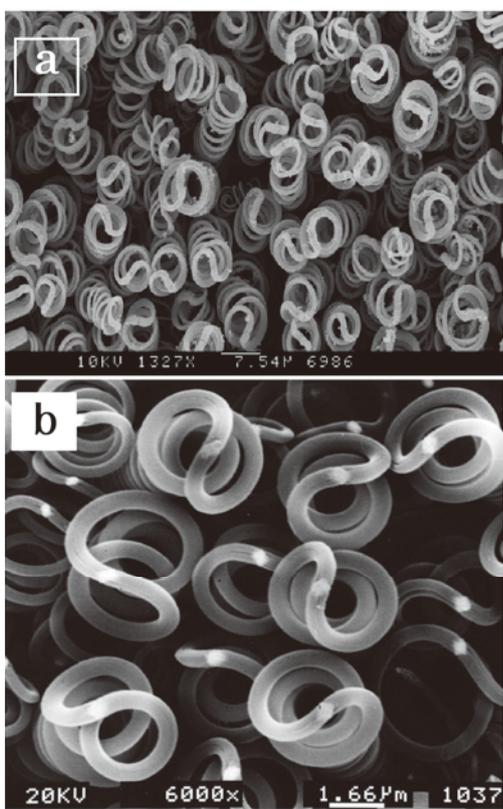


図5 成長中のダブルコイルの先端図 (a) とその拡大図 (b)

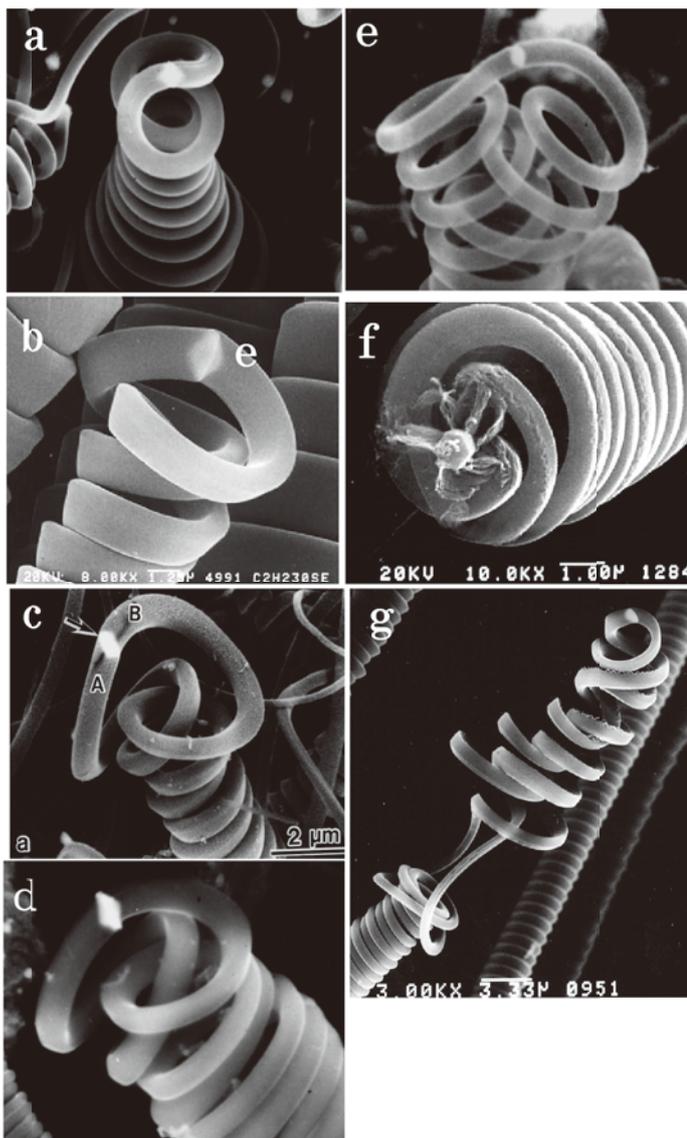


図6 ダブルコイルの先端形状 (1)

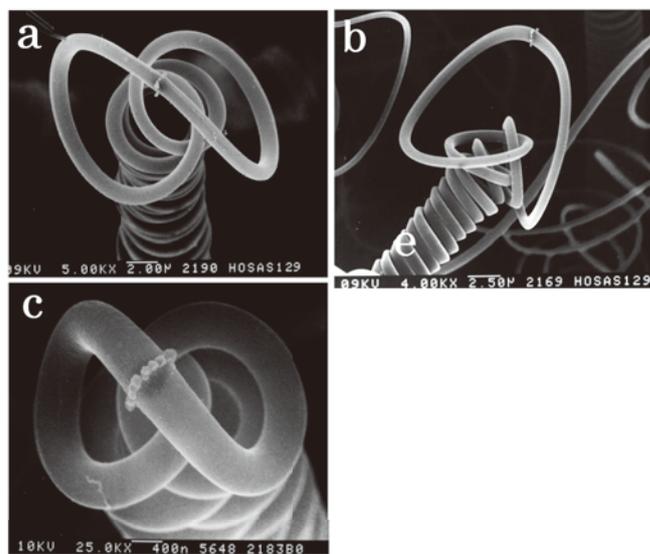


図7 ダブルコイルの先端形状 (2)

3.2) 触媒粒の解析

コイルの先端中央部には、しばしば明瞭なファセットを持つ触媒粒が観察された。例えばNi触媒で得られたコイル先端部を図8a示す。明瞭なファセットが観察される。図8bにこれらの触媒粒を先端部に持つコイルのXRDパターンを示す<sup>12)</sup>。Ni<sub>3</sub>C (rhombohedral) 相の存在が認められる。すなわち、触媒としてNiを用いた場

合、Niは炭化物 (Ni<sub>3</sub>C) となっていることが分かる。図9に先端部にある触媒粒のTEM暗視野像及びその制限視野電子線回折像を示す<sup>12)</sup>。コイル先端部にあるNi<sub>3</sub>C触媒粒は単結晶であることが分かる。図10にFeを主成分とした触媒を用いて得られたコイル先端部の触媒粒の電子線回折像を示す。また表2にFe-C系化合物の格子定数と構造を示す<sup>13)</sup>。電子線回折像には明瞭な回折

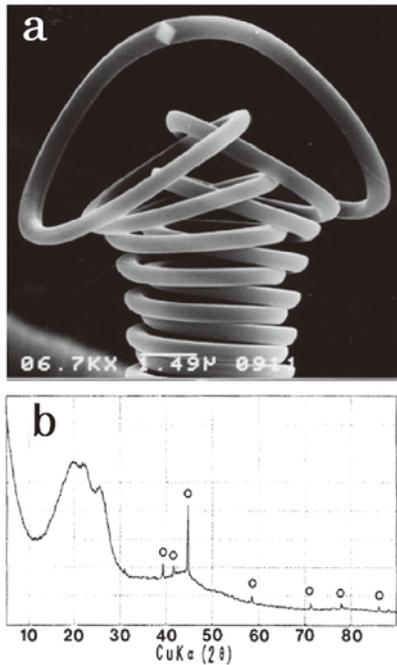


図8 触媒部分のSEM像 (a) 及びそのXRDパターン (b)<sup>12)</sup> (○) Ni<sub>3</sub>C

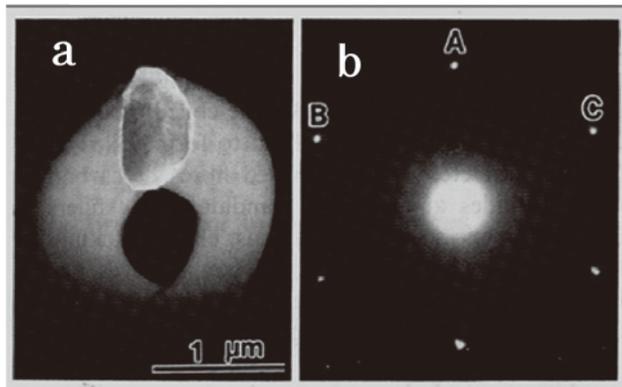


図9 触媒部分のTEM暗視野像 (a) 及びその電子線回折像 (b)<sup>12)</sup> (A) (1010); (B) (0111); (C) (1101)

表1 成長メカニズムの例

- 1) Boehm's mechanism
- 2) Baker's branching mechanism
- 3) Baker's filament growth model
- 4) Downs-Baker's Mechanism
- 5) Kim-Baker's mechanism
- 6) Amelinckx's mechanism
- 7) Owens's mechanism
- 8) Fonseca-Dunlop's Mechanism
- 9) Li's mechanism
- 10) Chesnokov's mechanism
- 11) Motojima's anisotropy mechanism

表2 Fe-C系化合物の格子定数<sup>13)</sup>

Fe <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	a	b	c	γ, β	Structure
FeC	4.3	2.5	6.7		Orthorhombic
Fe <sub>2</sub> C	2.79	2.79	4.36	γ=120.9°	Monoclinic
	4.70	4.32	2.83		Orthorhombic
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	6.88	6.88	4.54		Hexagonal
Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	11.56	4.79	5.06	β=97.6°	Monoclinic
Fe <sub>3</sub> C	2.75	2.75	4.35		Hexagonal

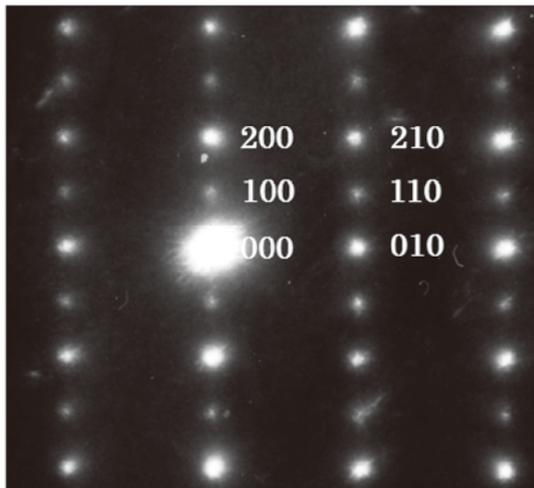


図10 Fe-Ni系触媒で得られたコイル先端の触媒粒の電子線回折像<sup>13)</sup>

格子定数: a=11.36Å, b=4.33Å, c=6.56Å

像が観察されるので、触媒粒は単結晶であり、また回折スポットから計算される格子定数から、Fe-C系化合物として一般的に報告されているFe<sub>3</sub>C (Hexagonal) 相ではなく、Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (Monoclinic) 相であることが分かる

### 3.3) カーボン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は、XRDパターン、電子線回折、中性子線回折、TEM像などから、殆ど非結晶質であることが報告されている。一方、カーボンファイバーの極表面近傍にはナノチューブ状の同心円状リングが観察され、結晶化していることが確認された。図11にファイバーの断面をFIB

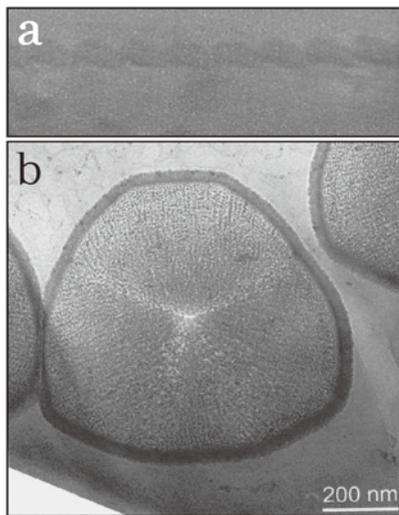


図11 コイルファイバーのFIB断面 (a) 及びその高分解能TEM像 (b)。

で薄片化して得たサンプルの高分解能TEM像 (明視野像) を示す。中心部には3つの配向性を持つドメインが見られる。またファイバーの周辺部には厚さ約30nmの強いコントラストの膜が観察される。ファイバーが3つの配向性を持つドメインから構成されていることは、コイルを3000℃で熱処理して得られたグラファイトコイルの破断面の観察結果 (図12) と一致している。さらに、図3~4に示したように、コイルを構成しているファイバーが3つの結晶面から析出したカーボンでできた3本のファイバーが融合したものであるという結果<sup>14)</sup>とも一致している。

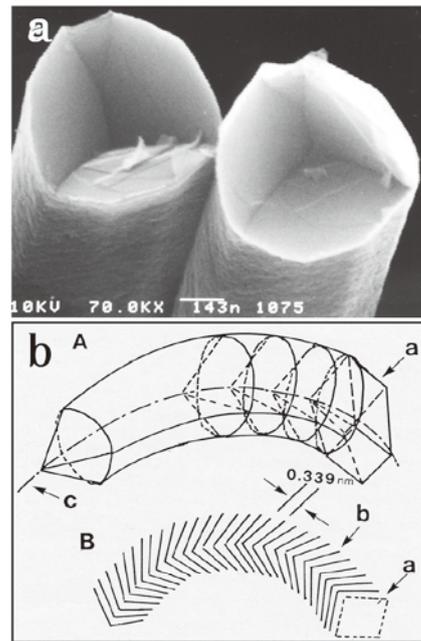


図12 グラファイトコイルの破断面及び2D-構造モデル<sup>14)</sup>

表3 Ni単結晶を触媒/基板とした際の全炭素析出量及びコイル収率<sup>7)</sup>

	結晶面			
	Ni(100)	Ni(111)	Ni(110)	Ni板
全炭素析出量 (mg/cm <sup>2</sup> )	32	23	19	23
コイル収率 (mol %)	10.2	6.7	3.2	4.9

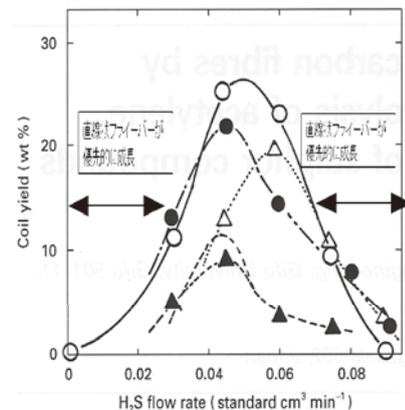


図13 H<sub>2</sub>Sガス濃度のコイル収率に及ぼす影響<sup>18)</sup>

3.4) Ni単結晶を用いたCMCの合成

表3に触媒として3種類の結晶面を持つNi単結晶(100, 110, 111)を用いた際の、全炭素析出量及びコイル収率の違いを示す<sup>7)</sup>。結晶面によって析出量の明らかな違いが認められ、析出順序は、(100)>(111)>(110)である。Yangら<sup>15)</sup>は、メタンを700℃でNi粒子上で熱分解して得られるカーボンフィラメントの析出速度の順位は(111)>(311)>(100)>(110)であるという。この順序は、LaCavaら<sup>16)</sup>の結果;(111)>(100)>(110)>

(311), 及びKehrerら<sup>17)</sup>の結果;(111)>(110)>(100)(2)とも、概ね一致している。結晶性炭素(グラファイト)の析出に対してNi(111)が最も活性が高いという結果は、Niとグラファイトとの結合エネルギー計算とも一致している。表4に種々のNi結晶面とグラファイト間の結合エネルギーを示す<sup>15)</sup>。Ni(111)面-グラファイト間が最も強い重なり(OP=3.24)を示し、他の結晶面ではOP=1.70~1.81である。表5にNiとCの間の種々のNi結晶面のfrontierエネルギーレベルと電荷分布

表4<sup>15)</sup>

EHMO Results for Total Reduced Overlap Populations (OP) and Binding Energies (BE) between Graphite (12 Atoms) and Ni Faces (9 Atoms)

Ni face	(111)	(311)	(100)	(110)
OP	3.24	1.70	1.81	1.81
BE (eV)	-92.51	-65.09	-52.49	-49.24

表5<sup>15)</sup>

Frontier Orbital Energy Levels and Charge Distribution of Nickel in the 9Ni/12C Ni/Graphite Ensembles

Ni face	(111)	(311)	(100)	(110)	Graphite (0001)
-HOMO, eV	9.953	9.988	9.961	10.244	10.476
-LUMO, eV	9.939	9.963	9.780	9.399	9.423
$\Delta E_1, eV^a$	0.530	0.565	0.537	0.821	
$\Delta E_2, eV^a$	0.537	0.513	0.696	1.077	
$\sum_{i=1}^9 Q_{(Ni)i}$	1.060	0.797	0.424	0.426	

<sup>a</sup>  $\Delta E_1 = [E_{(Ni)HOMO} - E_{(C)LUMBO}]$ ;  $\Delta E_2 = [E_{(C)HOMO} - E_{(Ni)LUMO}]$ . The summation  $Q$  is the net Ni atomic charges of the nine atoms.

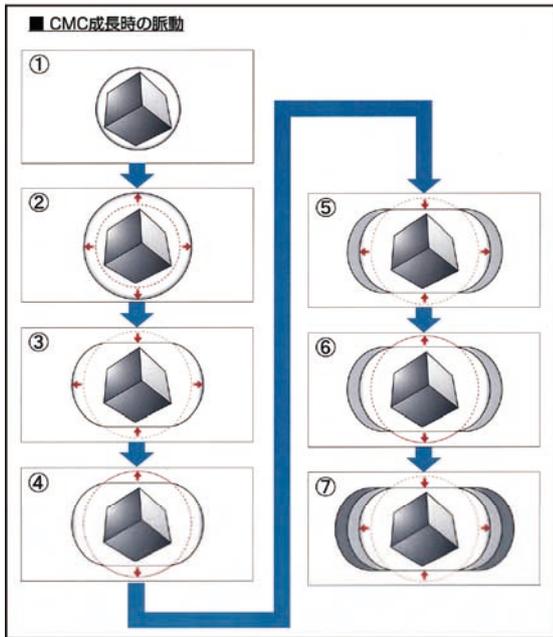


図14 触媒粒子の脈動によるカーボンファイバーの析出過程 (2D-モデル図)

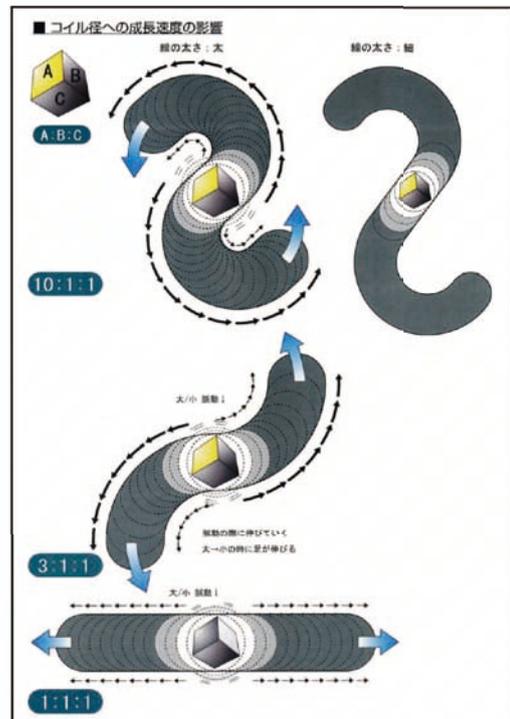


図15 触媒粒子の各結晶面における触媒活性の異方性のコイル径への影響 (2D-モデル図)

を示す<sup>15)</sup>。正味の電荷計算の結果から、Ni (111) の殆どの電子がグラファイトに寄与しており、正味の9個のNi原子の電荷総和 $\Sigma = 1.06$ で、次にNi (311) の0.80であり、Ni (100) 及びNi (110) では約0.42である。これらの電子移動と結合エネルギーの値はかなり一致している。一方、カーボンコイルに対して得られたNiの各結晶面の活性度の順序は、これらの結果とは少し異なっている。カーボンコイルの合成では、図13に示すように高度の制御された少量のイオウ不純物の添加が必須であり<sup>18)</sup>、このイオウがNi触媒表面に析出しているが、その析出量は結晶面によって異なると考えられる。また析出したファイバーも結晶質ではなく殆ど非晶質である点なども影響しているであろう。今後の検討が待たれる。

### 3.5) 成長過程のアニメーション:

Baker<sup>19)</sup>は、電子顕微鏡の中で、シングルコイルの成長模様をビデオ撮影した。触媒を中心として両方向にシ

ングルコイルが成長しているが、触媒自身は周期的(約60rpm)に膨張-収縮を繰り返している。また2本のコイルの内、1本は静止している(多分先端が他のコイルなどで固定されているので動けない)が、もう1本のコイルは約60rpmで回転しながら成長している。

これらの結果を踏まえて、カーボンコイルの成長過程をコンピューターグラフィックスにより動画(アニメーション)を作成した。使用したソフトは、2D-アニメーションの場合はAdobe Flash、3D-アニメーションではAutodesk 3Ds Maxを用いた。

#### 3.5.1) 成長開始時の触媒の脈動過程

Bakerが報告しているコイル成長のその場観察(ビデオ映像)<sup>19)</sup>などから、カーボンコイルの成長過程は、次のような過程を経て成長するものと推測される。①まずNi触媒表面へ必要な原料ガスが吸着され、②これが触媒金属内に固体内拡散・反応してNi炭化物が生成され、③同時にNi触媒表面に触媒金属(Ni)-C-S-O系の擬似

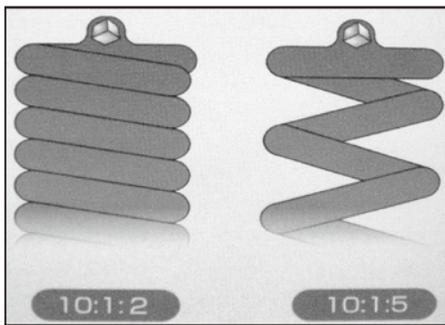


図16 3つの結晶面で触媒活性に異方性がある場合 (2D-モデル図)

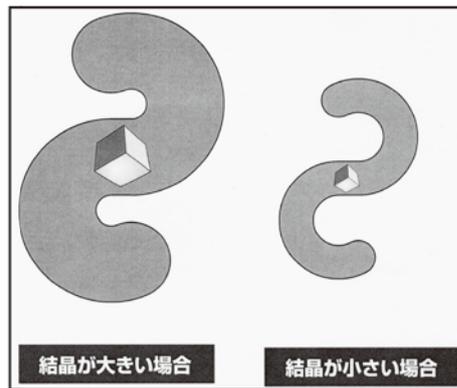


図17 触媒粒子の大きさの影響 (2D-モデル図)

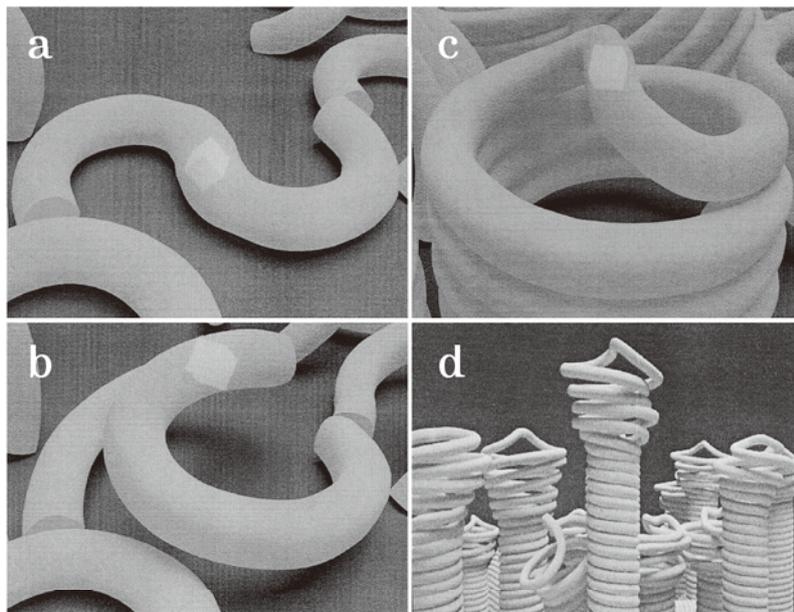


図18 カーボンコイルの成長過程  
(a), (b), (c), (d) の順序に成長する

液相（あるいは液晶相）が生成され、④、③~④の過程を通して触媒は肥大化し、⑤それぞれの相は過飽和となり不安定化・分解し、微小な炭素粒を析出しこれがファイバーとして成長する結果、触媒粒子の大きさ自体は元の大きさまで収縮する。⑥これらの過程を約60rpmで繰り返し、触媒の両側にカーボンファイバーが成長する。これらの過程の2D-モデルを図14に示す。

### 3.5.2) 触媒活性の異方性の影響

図15に1つの結晶面の触媒活性が他の2つの結晶面（これらは同じ活性度を持つと考える）と異なる場合には、2次元的にカールし、異方性が大きいほどカール径は小さくなる。3つの結晶面の異方性が同じ場合にはカールしないで直線的に成長する。3つの結晶面がすべて異なる触媒活性を持つ場合には、3次元的なカーボンコイルが成長する（図16）。この場合、二つの結晶面の異方性によりコイル径が、また第3の結晶面の触媒活性によりコイルピッチが決定される。

### 3.5.3) 触媒粒子の大きさの影響

成長するファイバーの太さ（直径）は、触媒粒子の大きさに依存し、小さいほど細いファイバーが成長しコイル径が小さくなる（図-17）。

### 3.5.4) カーボンコイルの成長過程

カーボンコイルの成長過程を図18に纏めて示す。

## 4) 結 論

本年度は、CMCの初期の成長パターンへの検討、触媒粒子の解析、コイルを構成しているカーボンファイバーの微細構造解析などを行った。またこれらの結果及びこれまで報告されている研究結果を参考に、コイルの成長過程をコンピュータグラフィックスを用いて動画化（アニメーション）し、成長メカニズムを可視化した。

## 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、東京大学の幾原雄一教授、(財)ファインセラミックセンターの幾原裕美及び福永啓一氏のご協力をいただいた。成長パターンのアニメーション作製は、(株)テクノロジーのト部克文氏のご協力をいただいた。また、CMC合成装置の組み立て及び実験全般については、(財)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

- 1) 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).
- 4) 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 and X. Chen, "Encyclopedia of Nanosci. and Nanotech"., (Ed. by H. S. Nalwa, American Science Publisher), **6**, 775-794 (2004).
- 7) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S. Takeuchi, and H. Iwanaga, Carbon, **34**, 289(1996).
- 8) M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima, and H. Iwanaga, J. Cryst. Growth, **118**, 309 (1992)
- 9) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys. **85**, 3919 (1999).
- 10) X. Chen T. Saito, M. Kusunoki, and S. Motojima, J. Mater. Res., **14**, 4329 (1999).
- 11) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys., **85**, 3919 (1999).
- 12) S. Motojima, S. Asakura, M. Hirara, and H. Iwanaga, Mater. Sci. Eng. **B34**, L9 (1995).
- 13) S. Yang, X. Chen, M. Kusunoki, Y. Yamamoto, H. Iwanaga, and S. Motojima, Carbon, **43**, 916 (2005).
- 14) X. Chen, W. In-Hwang, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, and S. Motojima, J. Mater. Res., **15**, 808 (2000).
- 15) R.T. Yang and J.P. Chen, J. Catal., **115**, 52-64 (1989).
- 16) A.I. LaCava, E.D. Fernandez-Tane, L. Issacs and M. Caraballo, in "Coke Formation on Metal Surfaces" Americal Chemical Soc., Washinton, DC, 1982.
- 17) V.J. Kehrler and H. Jr. Leidheiser, J. Phys. Chem., **58**, 550 (1954).
- 18) S. Motojima, Y. Itoh, S. Asakura, and H. Iwanaga, J. Mater. Sci., **30**, 5049 (1995).
- 19) R.T.K. Baker, 未発表データ.

# ナノおよびフェムト秒レーザーによる多光子 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応

中 島 信 昭\*

## Multiphoton reactions of $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ induced by femto- and nanosecond laser irradiation

Nobuaki NAKASHIMA\*

Ytterbium 3+ ions in methanol were found to be reduced to the corresponding 2+ ions upon laser irradiation with each of three excitation methods. In the first excitation method, UV nanosecond laser pulses (a 248-nm KrF laser with a duration of 20 ns and a 266-nm laser from a YAG laser with a duration of 5 ns) were used.  $\text{Yb}^{2+}$  absorption appeared after a few hundred shots of irradiation due to the direct excitation of the charge transfer band by the UV lasers with the yield comparable to those of the UV laser excitations of  $\text{Eu}^{3+}$  (0.62) and  $\text{Sm}^{3+}$  (0.34). The second method is based on femtosecond laser irradiation. The excitation pulses had central wavelengths of 800 nm of a Ti:sapphire laser with a duration of 43 fs, as well as 970 and 1930 nm converted from the 800 nm fundamental pulse. The reduction is considered to occur via solvent ionization followed by electron capture by  $\text{Yb}^{3+}$  in spite of resonant or non-resonant excitation to the  $4f-4f$  transition. The third method is a two-color and two-step excitation followed by the  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  reduction. The first photon (975 nm) pumps to the  $4f$  excited state, the second photon (355 nm) reaches the charge transfer state, and then the reduction occurs. These pulses for the third method were obtained from a Nd:YAG nanosecond laser system. The excitation wavelength effects support this mechanism. Three photo-reduction passways should be common in the  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$  systems.

### 1. はじめに

ランタニドイオン ( $\text{Ln}^{n+}$ ) の光化学の一端を確立することが目的である。 $\text{Ln}^{3+}$  の  $4f$  電子励起状態は光反応しないが多段階励起 (ここでは多光子励起とも書く) は有効である。筆者らが  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系の多光子  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$  反応を見出ししている。次の2点が明らかにすべき疑問と興味である。第一に他の  $\text{Ln}^{n+}$  への展開である。14元素の内、どこまで展開できるのであろうか。第二に反応機構の詳細を明らかにすることである。多光子の励起中間状態は推定されてはいるが、確定に至っていない、反応収量が確定されていない。ナノ秒励起の場合に反応効率は低く、ピコ秒励起の場合に効率が高いように見えた。この理由も不明瞭である。そこで、 $\text{Ln}^{3+}$  の多光子励起による  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  反応を他の  $\text{Ln}^{3+}$  に展開し、反応の機構をより詳しく調べることにした。本研究では  $\text{Yb}^{3+}$  系、 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  を調べた。 $\text{Yb}^{3+}$  系で成功すれば、 $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  反応が一般的であり、 $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系が例外ではないことがより強調であろう。また、 $\text{Yb}^{3+}$  系は電子準位が単純で、反応機構の解明に最適である。

本研究はランタニド (Ln) の精製、原発の高レベル

放射性廃棄物の低減技術、これらの基礎にできる。 $\text{Ln}^{n+}$ , アクチニドイオン ( $\text{Ac}^{n+}$ ) は外郭に  $f$  電子を有しており、 $\text{Ln}^{n+}$  の  $4f$  電子に関係した光化学反応は  $5f$  電子を有する  $\text{Ac}^{n+}$  にも適用できると思われる。従って、 $\text{Ac}^{n+}$  の分離、すなわち、核燃料の再処理での応用に展開できる可能性がある。

### 2. ランタニドイオンの光化学的性質 および光酸化還元反応

#### 2.1 溶液中のランタニドイオンの価数と光反応

ランタニドイオン ( $\text{Ln}^{n+}$ ) の価数 ( $n$ ) について、表 1 に示すように  $\text{Ln}^{n+}$  の酸化状態は +3 ( $\text{Ln}^{3+}$ ) が主であるが、適当な溶媒、または固体中では +2-+4 が知られている。例えば、 $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  について溶液中でその存在が報告されている。<sup>1,2)</sup>  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  または  $\text{Ln}^{4+}$  の反応が、適当な条件下では可能なことを示唆している。

Donohue は 1977 より 1980 年半ばまでに  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  または  $\text{Ln}^{4+}$  についての紫外光 (UV) 励起光反応を  $\text{Eu}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$  について調べ、溶液系から価数変化した  $\text{Ln}^{n+}$  を分離することができることを示した。<sup>3)</sup> レーザー励起の特徴、すなわち、2光子励起による反応も Donohue の

表1 ランタニドイオン ( $\text{Ln}^{n+}$ ) の酸化状態  $\text{Ln}^{3+}$ が主<sup>1,2)</sup>

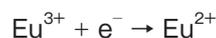
元 素	+2	+3	+4
La		+	
Ce	(+)	+	+
Pr		+	(+)
Nd	+	+	(+)
Pm		+	
Sm	+	+	
Eu	+	+	
Gd		+	
Tb		+	(+)
Dy	+	+	(+)
Ho		+	
Er		+	
Tm	+	+	
Yb	+	+	
Lu		+	

+ : 溶液中で観測される, (+) : 固体中

■ は本研究を含め  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  反応が観測できている系

提案に始まる。<sup>4)</sup> 「 $\text{Ln}^{n+}$ の光酸化還元反応を利用すれば、 $\text{Ln}$ の精製に利用でき、また放射性廃棄物の低減化技術につながる。」として、2光子励起による  $\text{Ln}^{n+} \rightarrow \text{Ln}^{m+}$  ( $m=n \mp 1$ )の研究を提唱した。UV励起、すなわち、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ においてはそれらの電荷移動(CT)状態に励起すれば  $\text{Ln}^{n+} \rightarrow \text{Ln}^{m+}$  ( $m=n \mp 1$ )が起きる。 $\text{Ln}^{3+}$ は可視部中心に  $4f \leftarrow 4f$ 電子遷移を示す。吸収線幅は数-数十ナノメートルと狭く、選択励起が可能であるが、 $4f$ 電子励起状態は酸化還元反応を示さない。そこで、エネルギーの高いCT状態にまで  $4f$ 電子励起状態を経て段階的に励起すれば、酸化還元反応が起きるのではないか、という提案であった。簡単な実験のように思えた。結局、提案から15年を経て筆者らが最初に成功した。<sup>5)</sup>  $\text{Eu}^{3+}$ の394 nmの  $4f \leftarrow 4f$ 遷移に色素レーザー光(パルス幅20 ns, 数mJ/パルス)を照射、照射後、 $\text{Eu}^{2+}$ の生成をその蛍光で観測することができた。その後、2 psパルス励起では反応効率が0.3に達することを示した。<sup>6)</sup> 柳らは  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ の反応を394 nmのフェムト秒パルス励起し、より詳細に解析した。<sup>7)</sup> 筆者らは2番目の多光子  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 反応例として  $\text{Sm}^{3+}$ 系での多光子還元反応を発表した。<sup>8)</sup> フェムト秒パルス励起の実験を進

めている際に偶然に見つかったことであるが、レーザーにより溶媒がイオン化し、次のように、溶媒和電子による還元反応が起きることが分かった。<sup>9)</sup> フェムト秒レーザーによるメタノールのイオン化は詳しく調べられている。<sup>10)</sup>



溶媒和電子と  $\text{Eu}^{3+}$ の反応は放射線化学で知られている。<sup>11,12)</sup> すなわち、溶媒に放射線を照射すると溶媒和電子を発生し、 $\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ が起きる。フェムトレーザー励起の場合はこれと同様の機構であろう。 $\text{Sm}^{3+}$ 系でもフェムト秒パルス励起により  $\text{Sm}^{2+}$ の生成を観測できた。<sup>8)</sup>

$\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ についての光酸化還元反応は三種類の励起方法によって達成できる。<sup>8)</sup> 本研究では  $\text{Yb}^{3+}$ について調べたが、同様に三種類の励起方法による光反応がおきることが分かってきた。<sup>13)</sup> 三種類の励起方法とは I. UVレーザーによるCTの励起, II. フェムト秒パルスによる溶媒和電子の生成, それに続く反応, III.  $4f$ 電子励起状態を経る多光子反応である。

## 2.2 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応に展開する理由

今後明らかにしたいことの第一は  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ で見られたものと同様の光反応が  $\text{Ln}^{n+}$ でどこまで広げられるか、を調べることである。第二に励起方法のIII, 多光子励起反応、の詳細を調べることである。最終的にはそれぞれの  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$  または  $\text{Ln}^{4+}$ の反応効率を決め、この反応を利用する場合の指針としたい。

光励起による酸化還元反応が起きるかどうかは生成したイオンが安定に溶媒中で存在できることが必要条件である。価数が増えたイオンが強力な還元力、または酸化力を持つイオンに変換されると溶媒との間で酸化還元反応を起こし、結果としてその価数が増えたイオンは溶液中で安定に存在し得ない。溶媒中で安定なランタニドイオンはすでに明らかである。(表1) 酸化還元電位の点からみても  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  (-1.15 eV) は  $\text{Eu}^{3+}$ 系 (-0.35 eV)、 $\text{Sm}^{3+}$ 系 (-0.35 eV) の中間であるから、生

表2  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 光反応: I, II, III

		I	II	III	
反応 (酸化還元電位/eV)	原子番号	UVレーザーによるCT励起の反応 効率(波長nm)	fsパルスによる溶媒和電子 $\text{Ln}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ , (波長nm)	$4f$ 電子励起状態を経る 多光子反応(波長nm)	代表文献
$\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ (-1.55)	62	0.34 (248)	fs (800)	fs (403)	[8]
$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ (-0.35)	63	0.62 (248), 0.97 (308)	trap 効率0.2と推定 fs (800)	ns (393) ps (393)	[6]
$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ (-1.15)	70	未定 (248, 266)	fs (800, 980, 1930)	ns (975+355)	[13]

$\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ については本報告での議論、酸化還元電位<sup>14)</sup>

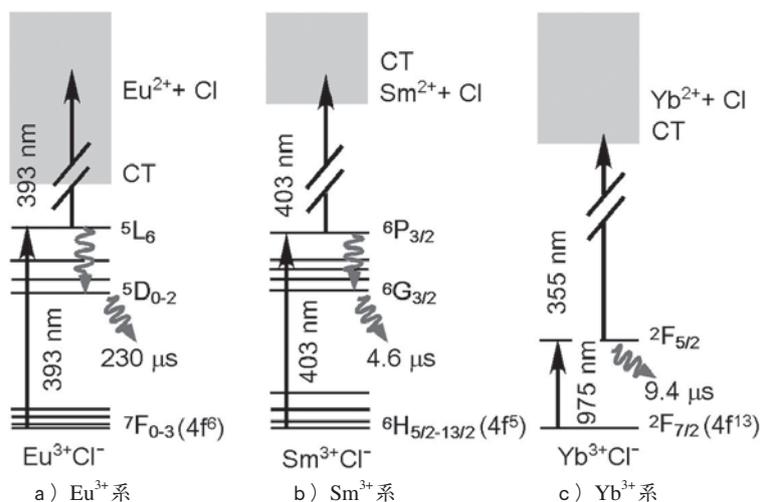


図1  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  のエネルギー単位図.

$\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系の多段階反応, 反応スキーム III, は実現されている. (本文参照)  $\text{Yb}^{3+}$  系が今回実現した系. 発光寿命は  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系は MeOH 溶媒,<sup>15)</sup>  $\text{Yb}^{3+}$  系は DMSO 溶媒での値.<sup>16)</sup>

成した  $\text{Yb}^{2+}$  は溶媒中である程度安定であると考えられる. これが Yb 系を調べようと考えた一つの理由である. 実際, UV 光による CT 励起の反応, 励起方法 I, および, フェムト秒パルス励起 (溶媒和電子による還元反応), 励起方法 II, 多段階励起による反応, 励起方法 III について,  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  反応が起きることを明らかにすることができた.

$\text{Yb}^{3+}$  系の際立った特徴は 4f 電子構造の単純さである. 近赤外から可視部に存在する励起状態は  $^2\text{F}_{5/2}$  だけであるため, 4f 電子励起状態間の緩和を考慮する必要がない. 多段階励起反応の中間電子励起状態はこの単位において他にない.  $\text{Yb}^{3+}$  系について反応機構の解明, 反応収量の評価を行えば,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系の反応機構の解釈を深めることができるであろう.

図1には  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  と今回提案している系 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) のエネルギー単位図を示した.  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  で低い 4f 電子励起状態からの発光寿命は数マイクロ秒, ないしそれ以上である. 最低発光状態を中間状態にできれば, 励起光はマイクロ秒のパルスで充分のはずである.  $\text{Eu}^{3+}$  系ではピコ秒パルス励起で反応効率が 0.3 に達した

が, ナノ秒パルス励起では極めて低かった.<sup>5)</sup> それを, Eu 系で f 電子励起中間状態を発光レベル  $^5\text{D}_0$  としないで,  $^5\text{L}_6$  にしている理由であるが, 確定に至っていない.  $\text{Yb}^{3+}$  で励起方法 III (f 電子励起準位を経る多光子励起) について詳しく調べれば, 中間状態, f 電子励起準位, の役割を明らかにできるであろう. 今回は共鳴励起多光子反応の励起励起波長依存性を調べることににより, 中間状態が f 電子励起状態であることを明確にできた.

### 3. 実 験

#### 3.1 ナノ秒レーザー励起系

励起ナノ秒レーザーパルスは Continuum NY81-10 (Nd:YAG レーザー, 基本波 1064 nm, 900 mJ, 10 Hz, 8 ns) をベースとし, 励起パルスは以下のように波長変換して得た. 3 倍波 (355 nm) からパラメトリック発振器 Surelite OPO PLUS で波長 920–1000 nm パルス (数 mJ/パルス, スペクトル幅 4 nm) を得た. 3 倍波 (0.5 mJ/パルス) はパラメトリック発振の励起パルスの一部を利用した. 試料励起の光学系を図2に示す. 尚, 励起レーザー波長のモニターには Ocean Photonics USB4000

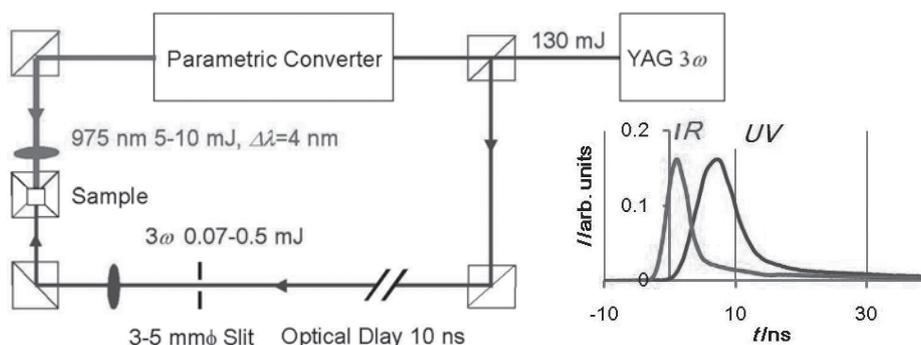


図2 照射光学系, 励起パルス (IR: 920–1000 nm, UV: 355 nm) の波形とタイミング

を用いた。

励起パルスのタイミングは重要である。まず、IRパルスが先に試料に照射され、遅れてUVパルスが照射されるように光学遅延を10 nsとした。実際の遅延はパラメトリック発振の際の時間遅れにより、図2右下に示すように、数ナノ秒先にIRパルスが試料に照射されることになった。IR、UVパルス間でまだ若干の重なりが残っているように見える。このときの検出器はNew Focus model 1621 (フェムト秒パルスはこの検出器で立ち上がり1 ns,  $1/e^2$ のパルス幅は3 nsと計測される。)でTektronix TDS3032B (300 MHz) に表示した。レーザーパルスエネルギーは直接あるいはビームスプリッターで分枝し、Gentec QE8SP-1-MT-USBおよびTPM-310で常時モニターした。集光レンズはIRパルス側が焦点距離35 mm, UVパルス側は100 mmを用いた。焦点の焼き付けパターンの大きさは0.3 mmの直径であった。光学系は試料と透過位置で0.5 mmのスリットを透過するように二つのビームの位置合わせを行った。試料セルの厚さの2 mmの方向で照射し、照射後、分光光度計(島津3600)での $\text{Yb}^{2+}$ の濃度の測定では4 mmの方向で測定した。1分以上同じ場所に照射しないよう、位置をずらした。

$\text{Yb}^{3+}$ のCT吸収を1光子で直接励起し $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ を誘起するため、紫外ナノ秒レーザーパルスを利用した。上述のNd:YAGレーザーから266 nmパルス(4倍波, 数mJ/パルス), KrFエキシマーレーザー(Lambda Physik COMPex 102)から248 nmパルス(100 mJ/パルス, 20 ns)を得た。試料セルは石英製、図3右に示すように、そのサイズは2(幅)×4(奥行)×20(高さ)mm<sup>3</sup>であった。セルの体積は0.16 cm<sup>3</sup>に相当するが、ナノ秒パルス励起の場合は溶液の高さを4–5 mm, すなわち、溶液の体積を0.036 cm<sup>3</sup>程度とした。照射後、 $\text{Yb}^{2+}$ は吸収スペクトルからその濃度を評価した。 $\text{Yb}^{2+}$ の吸収スペクトル、モル分子吸光係数は若干溶媒の種

類、 $\text{Cl}^-$ イオンの濃度などに依存するが、EtOH溶媒でのモル分子吸光係数の文献値,<sup>2)</sup> 最長波長のピーク(367 nm)で500 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>とした。吸収スペクトルの測定には紫外可視分光光度計島津3600を用いた。

### 3.2 フェムト秒レーザー励起系

チタンサファイヤフェムト秒レーザーから直線偏光の中心波長800 nmのパルスを得た(Thales, Alpha 100/XS)。繰り返しは100 Hz, パルス幅は43 fsである。パルス幅はシングルショットオートコリレーター(Thales, TAIGA), パルスエネルギーはパワーメーター(Gentec eo, PS-310B)で測定した。中心波長970, 1930 nmの赤外パルスは800 nmの基本波をパラメトリック発振, 増幅器(Quantronix, TOPAS)から得た。それぞれのスペクトル幅は40 nm(970 nmパルス), 80 nm(1930 nm)であった。パルス幅はパラメトリック変換された波長が1400 nmのとき, 130 fs(APE, PulseCheck オートコリレーターで測定)であったので, 970 nm, 1930 nmの場合もパルスの時間幅は1400 nmの場合程度に広がっていると推定した。これらのパルスビームを焦点距離50 mmの平凸で集光し, 試料に照射した。焦点におけるレーザー強度はメタノール中でのフィラメント生成の閾値( $1.0 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ )<sup>10)</sup>の約10倍と推定した。試料セルは上記のナノ秒の照射実験の場合と同じである。吸収スペクトルの測定には紫外可視分光光度計U-3500(HITACHI)を用いた。

$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.998%), メタノール(Nacalai, スペクトル級), 15-クラウン-5-エーテル(15C5), (Tokyo Kasei, >97%)はそのまま使用した。溶液は $\text{Yb}^{2+}$ の溶存酸素による酸化( $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ )を抑えるため脱ガスした。ナノ秒UV照射, 2波長2段励起では $\text{Yb}^{3+}$ 濃度は0.6–0.7 M, 試料溶液の高さ0.5 cm(ナノ秒UV), 0.4 cm(2波長2段励起)15C5濃度はその3倍等量, フェムト秒パルス励起では0.10 M(試料溶液の

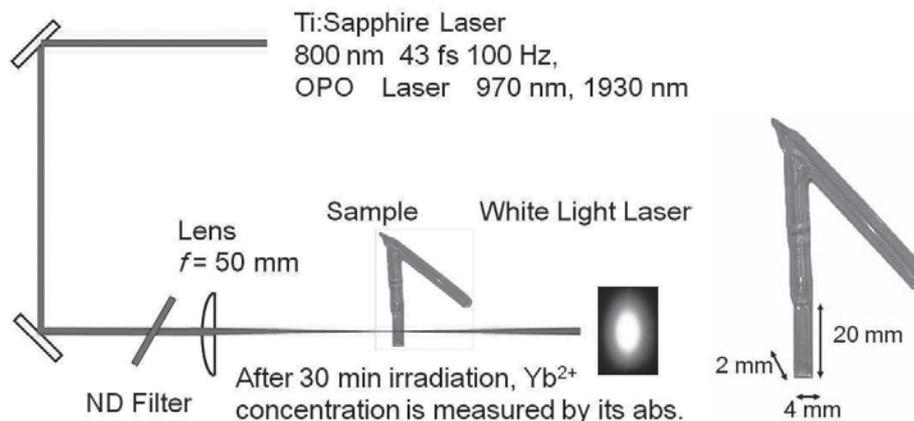


図3 フェムト秒パルス照射系(左)とサンプルセルの拡大図(右)

高さ0.5 cm), 15C5濃度はその5倍等量とした。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 ナノ秒UVレーザーパルス励起 (反応スキーム I)

図4には $\text{Yb}^{3+}$ 系のエネルギー準位と利用したレーザー波長の関係を示す。800, 970, 1970 nmは後述するフェムト秒レーザーパルスの波長と975 nmの $f-f$ 遷移との関係を示す。紫外部の幅の広い吸収はCT吸収または $f-d$ 遷移と呼ばれており、270 nmから始まりピークは243 nmである (図5および表3)。表3には参考のため、 $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) とハロゲンイオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) 間のCT状態のピーク波長を示した。酸化還元電位と明確な相関がある。

$\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ 系ではこれらのCT励起 $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 反応はすでに知られていた。(表2, および文献<sup>18, 19, 20, 21</sup>) 表2の酸化還元電位の順番から $\text{Yb}^{3+}$ 系は $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ 系の間であるから、当然 $\text{Yb}^{3+}$ 系でも同様の反応が期待され、実際、本実験で実現できた。248 nm (KrFレーザー), あるいは、266 nm (YAG 4倍波) のレーザー光1光子

でCT状態に到達でき、照射後 $\text{Yb}^{2+}$ の吸収を観測できた。これは三つの反応スキームのIである (表2)。

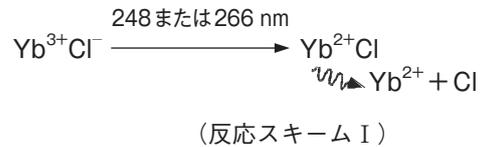


図6-8には266 nmレーザーパルスの照射前後の吸収スペクトル, それらの差スペクトルを示す。このスペクトルの帰属により,  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応が起き,  $\text{Yb}^{2+}$ を生じた, と結論している。図6のスペクトル (実線) は266 nm 4 mJ/パルス, 600ショット照射した結果である。励起後 $\text{Yb}^{2+}$ に帰属できる吸収が370 nm付近に出現し, それを励起前後の差スペクトルとして図7に示した。

図7aのスペクトルは報告されているエタノール中の $\text{Yb}^{2+}$ スペクトル<sup>2)</sup>とほぼ一致し,  $\text{Yb}^{2+}$ によるものと結論できる。 $\text{Yb}^{2+}$ のUVスペクトルは溶媒等により異なる。本実験では15C5を3倍等量加えているがピークは367 nm, 18-クラウン-6-エーテルを加えた場合は353 nm, 文献ではエタノール中で365 nm, THF溶媒で391 nmとの報告がある。<sup>2)</sup> このように $\text{Ln}^{2+}$ の吸収スペクトル (あるいは蛍光スペクトル) が溶媒により異なることは $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ でも見られることであり,<sup>8, 22)</sup>  $5d \leftarrow 4f$ 遷移の特長である。尚,  $\text{Yb}^{2+}$ の蛍光は結晶中, 低温で報告はあるが,<sup>23, 24)</sup> 室温, 脱ガスした試料の本実験条件では $\text{Yb}^{2+}$ の蛍光は検出限界以下で, 観測できなかった。一方,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ではそれらの蛍光を容易に観測でき, 反応追

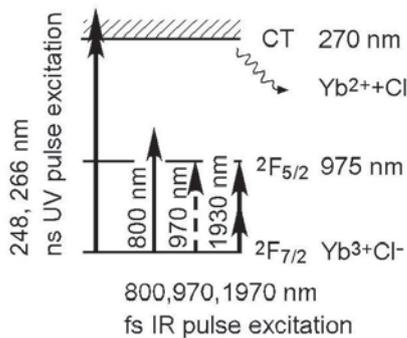


図4  $\text{YbCl}_3$ -メタノール溶媒系のエネルギー準位とナノ秒UV, フェムト秒赤外パルスのレーザー波長。

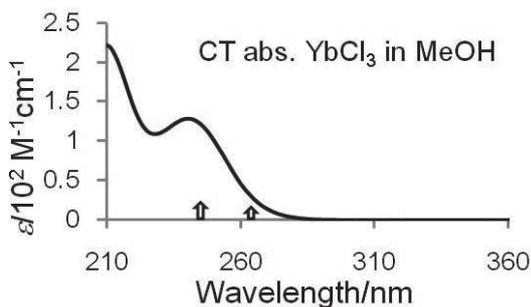


図5  $\text{YbCl}_3$ -メタノール溶媒系の電荷移動 (CT) 吸収と励起レーザー波長 (248 nm (KrFレーザー), 266 nm (YAG4倍波)) の位置 (↑)。

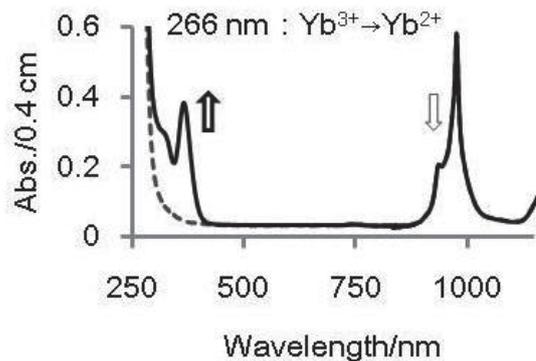


図6 266 nm励起 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応。600ショット照射, 266 nm 4 mJ/パルス,  $\text{Yb}^{3+}$ 濃度0.6 M, 15C5は1.8 M, メタノール溶媒。370 nm付近に $\text{Yb}^{2+}$ の吸収が現れ, 975 nmの $\text{Yb}^{3+}$ の吸収は僅かに減少する。(図7に拡大)

表3  $\text{Ln}^{3+}$ の電荷移動 (CT) 吸収帯のピーク (nm), 溶媒はメタノール,<sup>17)</sup> および, 酸化還元電位 (eV)<sup>14)</sup>

カウンターイオン	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
$\text{Cl}^-$	272	220	243
$\text{Br}^-$	303	245	270
$\text{Ln}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$	-0.34 eV	-1.55 eV	-1.15 eV

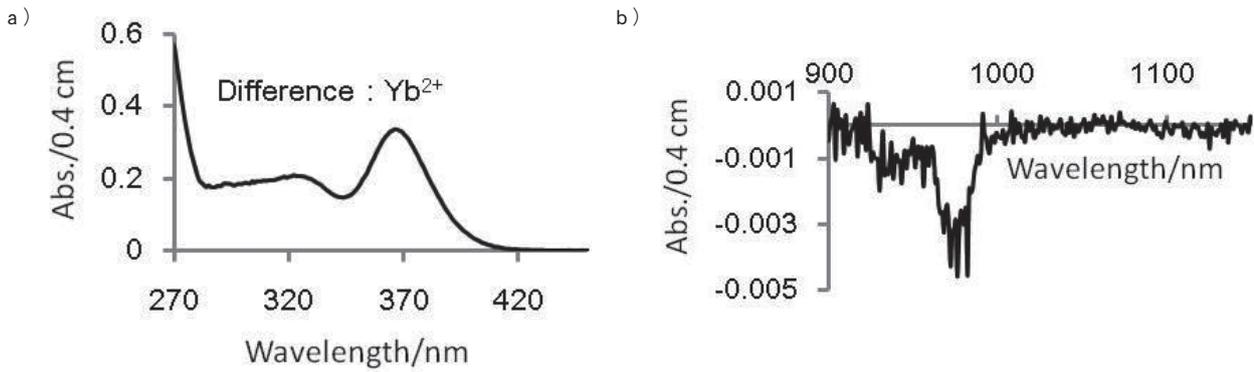


図7 a) 照射前後(図6)の差スペクトルUV領域に  $\text{Yb}^{2+}$  の吸収スペクトルが出現,  
b) IR領域は  $\text{Yb}^{3+}$  の消費に相当.

跡に利用してきた. 近赤外, 975 nm付近の吸収は図1, 4のエネルギー準位図に示した  $\text{Yb}^{3+}$  の4f電子間の  $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$  遷移である. 差スペクトルは  $\text{Yb}^{3+}$  の減少を示している.  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  ならば  $[\text{Yb}^{2+}] = -[\text{Yb}^{3+}]$  となるべきである. 975 nmでの  $\text{Yb}^{3+}$  のモル分子吸光係数は  $2.56 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 367 nmでの  $\text{Yb}^{2+}$  のモル分子吸光係数は  $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である. セル長0.4 cmを考慮すると  $\text{Yb}^{3+}$  の減少量は  $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  であるが,  $\text{Yb}^{2+}$  の生成量はそれより小さく  $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  とグラフから読み取れ,  $[\text{Yb}^{3+}]$  の減少量の約50%である. 結局これは  $\text{Yb}^{2+}$  生成し, それが後に続く266 nm励起により, 逆反応  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  が起きるためと解釈している. 紫外線励起による反応,  $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ , ここでは生成した2価の逆反応に相当するが,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  アルコール系で知られており, 水素の発生を伴う.<sup>25)</sup>  $\text{Yb}^{3+}$  系でも起きていると考えられる. 実際, 266 nmレーザー照射中には活発な泡の発生が認められた. また, 紫外線による反応  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  はYAGレーザーの3倍波355 nm励起によっても起きた. 266 nmレーザーにより生成した  $\text{Yb}^{2+}$  に355 nm, 1.5 mJ/パルス, 10 Hzで1.5分照射すると, 初期  $\text{Yb}^{2+}$  の吸光度が

0.35から0.15に減少した. 試料の体積は  $40 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$  であったので, 逆反応  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  の量子効率を0.2を超すと推定した. 248 nm, KrFレーザー励起でも  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  反応が起きることを確かめている. ナノ秒レーザーホトリシスによりこの反応率を求める予備的実験を行った.  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  系で観測される  $\text{Ln}^{2+}$  の過渡吸収の強度と比較できる  $\text{Yb}^{2+}$  の過渡吸収の強度が得られている. 反応収量は  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  で0.62,<sup>19)</sup>  $\text{Sm}^{3+}$  系では0.34<sup>21)</sup>であったから,  $\text{Yb}^{3+}$  系でも同程度の効率と推定できる.

逆反応の存在は長時間照射することにより, より明確になった. 266 nm 4 mJ/パルスを更に照射し, 40分後(24000ショット), 図6aの照射前とのIR領域の差のスペクトルを図8aに示した. 尚, この間  $\text{Yb}^{2+}$  の紫外部の吸光度は図6, 7の場合の1.5倍に増大したが, 比例的な増大ではなく, 生成と分解の光定常状態に近くなった状態と思われる. 差IR領域の差スペクトルは(図8)は微分曲線の様相を示している. 原料の  $\text{Yb}^{3+}$  の成分が消費(図8bの向下きの点線スペクトル)され,  $\text{Yb}^{2+}$  を生成, 次に, 逆反応  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  により2 nm長波長側にず

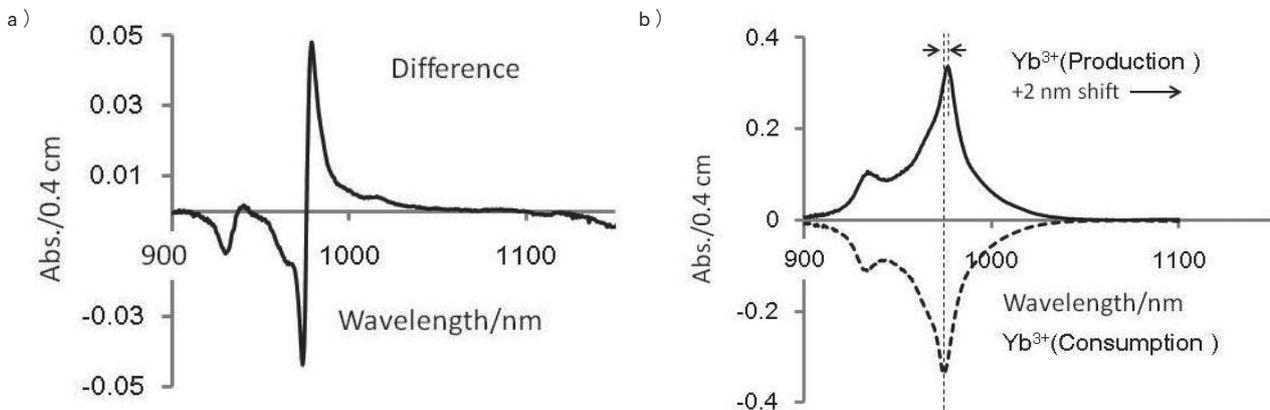


図8 a) 照射前後の差スペクトル, 266 nm 4 mJ/パルス, 10 Hzを40分照射

b)  $\text{Yb}^{3+}$  の消費(下向き点線)に逆反応  $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  により2 nm長波長側にずれた  $\text{Yb}^{3+}$  の出現(上向き実線)を重ねると, a) のスペクトルを再現できる.

れた  $\text{Yb}^{3+}$  (図8bの上向きの実線のスペクトル) が出現するとして、この差スペクトルを説明できる。逆反応で  $\text{Yb}^{3+}$  を生成する際に、 $\text{Yb}^{2+}$  に配位していたメタノールあるいは15C5エーテルを還元すると考えられる。結果として生成した  $\text{Yb}^{3+}$  は照射前と異なる環境下に存在するようになった、と推定できる。実際図8aの差スペクトルにおいて長波長部 (>1100 nm) で吸収の減少が見られたが、この領域にメタノール、15C5の赤外振動の倍音、結合音の吸収が現れる。吸収の減少は溶媒の消費を示している。

#### 4.2 フェムト秒IRレーザーパルス励起 (反応スキームII)

パラメトリック発振で970 nm, 1930 nmのフェムト秒IRレーザーパルスを発生させ、照射した。 ${}^2F_{5/2} \leftarrow {}^2F_{7/2}$  吸収 (図4, 6) は920から990 nmまでにわたる幅約70 nmあり、フェムト秒パルスは40 nm程度のスペクトル幅があるから、中心波長970 nmのフェムト秒パルスは ${}^2F_{5/2}$  レベルに励起できる。また、IRパルス1930 nmはこの準位に2光子吸収で到達可能ではある。パルス幅は1400 nmで評価し、130 fsであった。チタンサファイヤレーザーの基本波波長800 nm (パルス幅43 fs) は  $\text{Yb}^{3+}$  の準位にマッチしていないが、励起パルスとした。

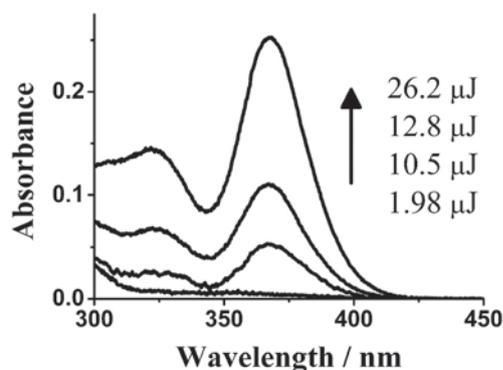


図9 溶媒中の  $\text{Yb}^{2+}$  の吸収スペクトル (367 nm付近にピーク) が現れる。800 nm (43 fsパルス幅) パルスを  $1.8 \times 10^4$  ショット照射。照射パルスエネルギーは図中に表示した。試料はタノールを溶媒とし、0.1 Mの  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 Mの15C5を含む。

800 nm (43 fsのパルス幅) パルスを  $1.8 \times 10^4$  ショット照射した結果を図8に、800 nmを970 nmパルスに変えて行った結果を図9に示す。

3  $\mu\text{J}$  以下では  $\text{Yb}^{2+}$  の生成は見られなかったがこれは3種の励起波長で共通していた。試料の後ろに白い紙を置くと、白色光が発生していること目視できた。その閾値も3  $\mu\text{J}$  であった。この閾値は有機分子の多光子吸収の実験の際に観測されたものと同じであった。<sup>26)</sup> 800 nm

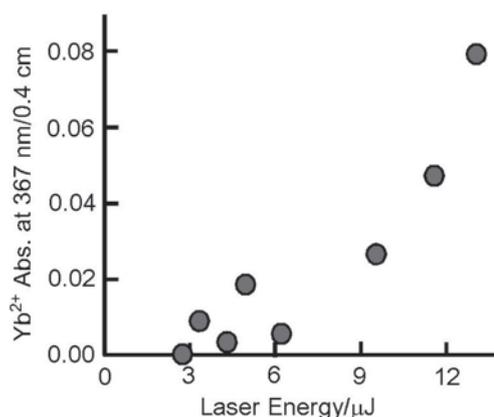


図10  $\text{Yb}^{2+}$  の生成の照射パルスエネルギー依存性。970 nm (130 fsパルス幅) パルスを  $1.8 \times 10^4$  ショット照射。縦軸は367 nmにおける  $\text{Yb}^{2+}$  の吸光度 (セル長0.4 cm方向で観測)。  $\text{Yb}^{3+}$  試料の濃度等は図9の場合と同じ。

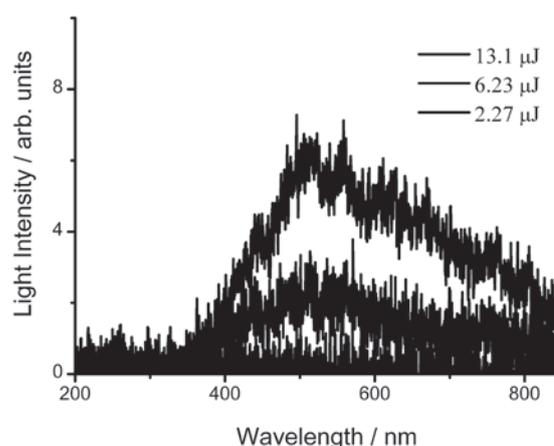
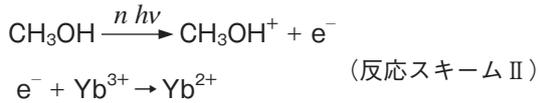


図11 970nm照射、試料セルを透過後のスペクトル。白色光発生 の閾値は3  $\mu\text{J}$ /パルス。

パルス励起の場合の白色光のスペクトルは、有機分子の多光子吸収の場合に観測されたものと同じであった。970 nm励起の場合、図11にはセルを透過後のスペクトル示しているが、500 nm付近に山が見えた。

以上のから赤外フェムト秒パルス励起で、1光子共鳴 (970 nm)、2光子共鳴 (1930 nm、非共鳴 (800 nm) 励起で白色光の発生とともに  $\text{Yb}^{2+}$  が観測されたことになる。これは白色光発生を伴い、還元反応が起きた例、 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ <sup>8,9)</sup> と同様の現象が起きていると考えられる。白色光の発生は非線形屈折率の時間変化に原因があるが、メタノール溶媒の場合、自己収束→メタノールのイオン化→フィラメントの生成の一連の現象が考えられ<sup>10,27)</sup> そのフィラメントの中で非線形屈折率の時間変化が顕著になり、IRレーザー光は可視の白色光に変換されると考えられる。すなわち、メタノールは多光子吸収でイオン化されていると考える。

フェムト秒レーザーパルス励起の  $\text{Yb}^{2+}$  生成反応は次のように書ける。



フェムト秒パルスレーザー励起の結論として、CT状態には多光子吸収により、到達していない、と考えられる。3光子の800 nmパルス、970 nmパルスによる1光子共鳴、それに続く3光子吸収でCT状態へはエネルギー的には到達し得る。しかし、結果としてはこのような量子力学的多光子吸収が起きる効率は低く、白色光発生（溶媒のイオン化）の効率の方が高いということを示している。Sm<sup>3+</sup>系でも同様、CT状態への低い多光子吸収の効率が推定されたので、<sup>8)</sup> Ln<sup>3+</sup> → Ln<sup>2+</sup> 反応で共通の現象である。もっとも、Ln<sup>3+</sup>の4f ← 4f 2光子励起、発光の観測の報告はある。<sup>28)</sup> 5d ← 4f (CT) の多光子吸収は溶媒の多光子イオン化に比べ効率が低い、ということを示している。

### 4.3 ナノ秒2波長2段階励起 (反応スキーム III)

反応は次に示すように2段階機構で説明することができる。CTレベルにはナノ秒YAGレーザーのパラメトリック変換による975 nm (6 mJ, スペクトル幅~4 nm) と3倍波 (355 nm, 0.3 mJ) の2光子で到達できる。YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 15C5のメタノール溶媒を3ないし18分間 (レーザーの繰り返しは10 Hz, 1800–10800 ショット)

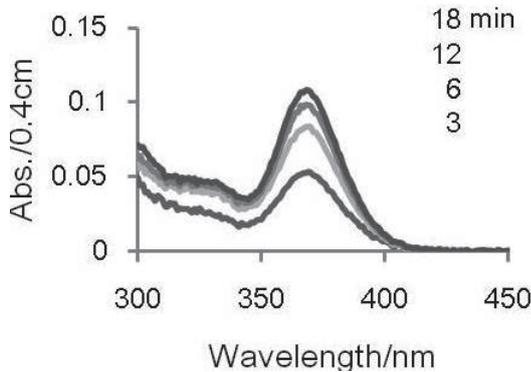


図12 ナノ秒2波長2段階励起による  $\text{Yb}^{2+}$  の生成。  
IRパルス (975 nm, 6 mJ), UVパルス (355 nm, 0.3 mJ) (10 Hz) 3–18分照射。

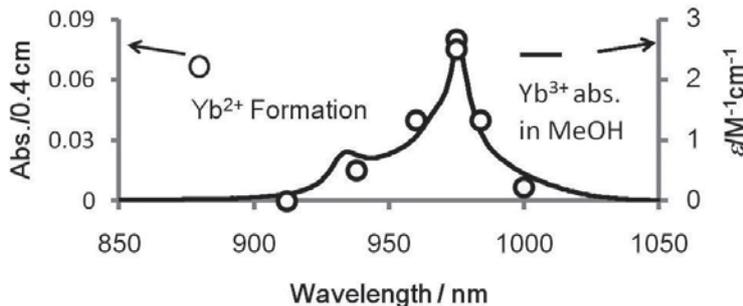
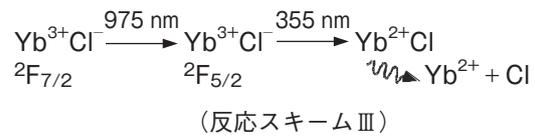


図13 生成した  $\text{Yb}^{2+}$  の吸収スペクトルのピークの吸光度 (○, 367 nm) を縦軸 (左縦軸), 実線 (—) は  $\text{Yb}^{3+}$  の  ${}^2\text{F}_{5/2} \leftarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  吸収スペクトルで右縦軸目盛はモル分子吸光係数。  $\text{Yb}^{2+}$  の濃度は励起波長に依存し,  $\text{Yb}^{3+}$  の吸収スペクトル上にプロットできている。  $\text{Yb}^{2+}$  の濃度は975 nm励起の結果で規格化している。 IRパルス (920–1000 nm, 6 mJ), UVパルス (355 nm, 0.3 mJ) を3分 (10 Hz) 照射。

ト) 照射した。尚, 赤外 (先), 紫外パルスの時間差は数ナノである。(図2) 照射後30分以内で  $\text{Yb}^{2+}$  の生成をその吸収スペクトル (ピーク367 nm) で測定した。尚, 975 nm (6 mJ), 355 nm (1.8 mJ) パルスをそれぞれ単独で同じ光学系で10分照射したが, 全く  $\text{Yb}^{2+}$  の生成は観測されなかった。

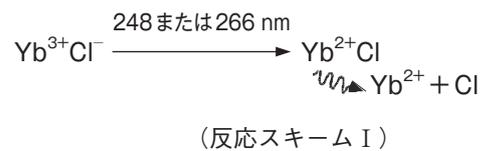
図12は3–18分照射後の差スペクトルを示す。6分後にはすでに飽和傾向が始まっている。4.1節で議論したように2段階目の励起光の355 nmが効率の良い逆反応を引き起こすと考えられる。18分後にはほぼ飽和し, 一定値に近づいている。ナノ秒UV励起との結果とも合せると, 反応スキーム III が起きていることを示している。

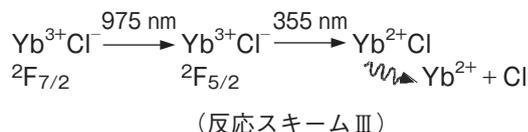
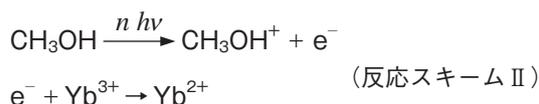


反応機構を明確にする目的で  $\text{Yb}^{2+}$  の生成量を何点かの励起波長で測定した。その結果を図13に示した。  $\text{Yb}^{2+}$  濃度 (○印) は  $\text{Yb}^{3+}$  の4f–4f吸収スペクトル (実線) 上にプロットできた。このことは, 反応は中間体4f電子励起状態を経ることを明確に示している。本実験では  $\text{Yb}^{2+}$  の生成の飽和領域達しないと考えられる時間 (3分照射) での結果をプロットしている。赤外, 紫外パルスの時間遅延効果, それぞれの励起強度依存性, 反応効率については今後の課題である。

## 5. ま と め

$\text{Yb}^{3+}$  系について  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$  の還元反応が次の三つのスキームで起きることを見出した。





$\text{Yb}^{3+}$ 系の際立った特徴は4f電子構造の単純さである。近赤外から可視部に存在するレベルは ${}^2\text{F}_{5/2}$ だけであるため、4f電子励起状態間の緩和を考慮する必要がない。今回は共鳴励起多光子反応の励起波長依存性を調べることで、中間状態がf電子励起状態であることを明確にできた。多段階励起反応の中間電子励起状態はこの準位において他にない。今後、 $\text{Yb}^{3+}$ 系について反応機構の解明、反応収量の評価さらに詳細に行えば、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 系の反応機構の解釈をも深めることができるであろう。最低発光状態を中間状態にできるならば、励起光はマイクロ秒のパルスで充分のはずである。 $\text{Eu}^{3+}$ 系でナノ秒パルス励起では極めて低かったが、再考する必要がある可能性がある。

溶液中のランタニドイオンの光酸化還元反応はこれらの元素イオンの分離精製に利用できる可能性が以前から指摘されている。 $\text{Ln}^{n+}$ 、 $\text{Ac}^{n+}$ は外郭にf電子を有しており、 $\text{Ln}^{n+}$ の4f電子に関係した光化学反応は5f電子を有する $\text{Ac}^{n+}$ にも適用できると思われる。従って、 $\text{Ac}^{n+}$ の分離、すなわち、核燃料の再処理での応用にも展開できる可能性がある。レーザーによる遠隔照射によりAmイオン、Npイオンなどの価数を変化させ、それらのイオンを抽出分離すれば、試薬の量を最小限に、かつ、安全に処理できるであろう。

**謝辞** 本研究は筆者の大阪市大時代から開始し、フェムト秒レーザーの実験は伊藤綾香氏(卒業実験、大阪市大、2009年度)、248 nm(KrF)レーザーの実験は安塚隆氏(卒業実験、大阪市大、2009年度)が行った。大阪市大、八ッ橋知幸教授とは本研究の初期から共同で研究を進めている。ナノ秒YAGレーザーの実験では(株)豊田中央研究所、稲垣特別研究室ナノ空間利用材料グループ・研究員の山中健一氏の協力を得た。23年度から科学研究費助成事業(基盤研究(C))(課題番号23550030)の配分を受けた。記して謝意を表す。

### 参考文献

- [1] Moeller, T. *J. Chem. Educ.* **1970**, 47, 417.
- [2] Kamenskaya, A.N. *Russian J. Inorg. Chem.* **1984**, 29, 251.
- [3] Donohue, T. In *Chemical and Biological Applications of Lasers*, Moore, C.B., Ed.; Academic Press: New York, 1980; Vol.5, pp 239-273.
- [4] Donohue, T. *Opt. Eng.* **1979**, 18, 181.
- [5] Kusaba, M.; Nakashima, N.; Izawa, Y.; Yamanaka, C.; Kawamura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 221, 407.
- [6] Nakashima, N.; Nakamura, S.; Sakabe, S.; Schillinger, H.; Hamanaka, Y.; Yamanaka, C.; Kusaba, K.; Ishihara, N.; Izawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 3910.
- [7] 柳 彰典, 沖野友哉, 山内 薫, 2008, 分子科学討論会 4P053; 柳 彰典, 徐 淮良, 沖野友哉, 2009, 日本化学会 2E6-19.
- [8] Nishida, D.; Yamade, E.; Kusaba, M.; Yatsushashi, T.; Nakashima, N. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 5648.
- [9] Nishida, D.; Kusaba, M.; Yatsushashi, T.; Nakashima, N. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 465, 238.
- [10] Chin, S.L.; Hosseini, S.A.; Liu, W.; Luo, Q.; Théberge, F.; Aközbeke, N.; Becker, A.; Kandidov, V.P.; Kosareva, O.G.; Schröder, H. *Can. J. Phys.* **2005**, 83, 863.
- [11] Ishida, A.; Takamuku, S. *Chem. Lett.* **1988**, 1988, 1497.
- [12] Selin, D.L.; Tarasova, N.P.; Malkov, A.V.; Poskrebyshev, G.A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1989**, 39, 273.
- [13] 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 3P308; 中島信昭, 山中健一, 八ッ橋知幸 **2011**, 光化学討論会 2P036; *idem*, **2012**, 第92春季日本化学会年会 3A3-50.
- [14] Morss, L.R. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827.
- [15] Kimura, T.; Nagaiishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z. *Radiochim. Acta.* **2001**, 89, 125.
- [16] Klink, S.I.; Grave, L.; Reinhoudt, D.N.; van Veggel, F.C.J.M.; Werts, M.H.V.; Geurts, F.A.J.; Hofstraat, J.W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5457.
- [17] Keller, B.; Bukietyńska, K.; Jeżowska-Trzeiatowska, B. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **1976**, 24, 763.
- [18] Kusaba, M.; Nakashima, N.; Kawamura, W.; Izawa, Y.; Yamanaka, C. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 136.
- [19] Kusaba, M.; Nakashima, N.; Kawamura, W.; Izawa, Y.; Yamanaka, C. *J. Alloys Comp.* **1993**, 192, 284.
- [20] Donohue, T. *Rare Earth Mod. Sci. Technol.* **1982**, 3, 223.
- [21] Kusaba, M.; Tsunawaki, Y.; Nakashima, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 104, 35.
- [22] Jiang, J.; Higashiyama, N.; Machida, K.; Adachi, G. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 1.
- [23] Lizzo, L.; Meijerink, A.; Dirksen, G.J.; Blasse, G. *J. Lumin.* **1995**, 63, 233.
- [24] Starynowicz, P.; Gatner, K.Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 722.
- [25] Tennakone, K.; Ketipearachchi, U.S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 524.
- [26] Yatsushashi, T.; Nakahagi, Y.; Okamoto, H.; Nakashima, N. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10475.

- 
- [27] Liu, W.; Chin, S.L.; Kosareva, O.G.; Golubtsov, I.S.; Kandidov, V.P. *Opt. Commun.* **2003**, 225, 193.
- [28] Lakowicz, J.R.; Piszczek, G.; Maliwal, B.P.; Gryczynski, I. *ChemPhysChem.* **2001**, 2, 247.

## Estimation of site charge distribution in organic conductors, $\alpha$ - and $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ , under hydrostatic pressure (BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

Kyuya YAKUSHI,<sup>a,b\*</sup> R. WOJCIECHOWSKI,<sup>b</sup> Kaoru YAMAMOTO,<sup>b</sup>  
Toshihiro HIEJIMA,<sup>c</sup> and Atsushi KAWAMOTO<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Toyota Physical and Chemical Research Institute, 41-1, Yokomichi, Nagakute, Aichi, 480-1192, Japan

<sup>b</sup>Institute for Molecular Science, 38 Nishigonaka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585 Japan

<sup>c</sup>Department of Nanochemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi 243-0297, Japan

<sup>d</sup>Department of Physics, Hokkaido University, Kita-Ku, Sapporo, 060-0810 Japan

### Abstract

We present the assignment of the C=C stretching modes,  $\nu_2$  and  $\nu_3$  of  $\alpha$ - and  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  and  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  with the aid of  $^{13}\text{C}$ - and deuterium-substituted compounds. To estimate the site charge at around 0.5, we present an empirical relation between the frequency of  $\nu_2$  mode and site charge. The relationship was examined by applying it to  $\alpha$ - and  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  and  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  in a metallic phase at ambient pressure. Based on the assignment and empirical relation, we estimated the site-charge distribution of  $\alpha$ - and  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  under hydrostatic pressure. On increasing pressure, the site-charge distribution of  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  tends to approach uniform distribution, while  $\theta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  keeps the uniform site-charge distribution up to 3.1 GPa.

### Introduction

More than 200 charge-transfer salts have been synthesized combining BEDT-TTF and various counter anions. Among the various known organic conductors,<sup>[1,2]</sup>  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene, abbreviated as ET hereafter) shows various electronic properties such as charge ordering<sup>[3]</sup>, super-conductivity<sup>[4]</sup>, a zero-gap state (ZGS)<sup>[5,6]</sup>, photo-induced phase transition<sup>[7]</sup>, and non-linear optical response<sup>[8]</sup>.  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  exhibits a first-order metal-insulator (MI) phase transition at  $T_{\text{MI}} = 135$  K.<sup>[9]</sup> Based on theoretical<sup>[10,11,12]</sup>,  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>[13,14]</sup>, Raman<sup>[15]</sup>, infrared<sup>[16]</sup>, and x-ray<sup>[17]</sup> studies, the insulating phase is regarded as a charge-ordered (CO) state. The crystal structure of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  consists of alternating anion and donor layers.<sup>[9]</sup> The donor layer has a herringbone arrangement of ET molecules. The unit cell accommodates two holes (plus charges), they are allocated to four ET molecules named A, A', B, and C. The hole number allocated to each site corresponds to the valence of molecule or fractional site charge. In the metallic phase, A and A' are connected by inversion symmetry, and B and C are located on the inversion center. In the CO phase, on the other hand, the holes are redistributed so as to reduce the intersite Coulomb energy, and they are split into two charge-rich and two charge-poor sites, which breaks inversion

symmetry.<sup>[8]</sup> It has been reported in  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  that the site-charge distribution is non-uniform even in the metallic phase,<sup>[15,16,17]</sup> although the average hole number per a site is 0.5 in the case of uniform distribution.

The non-uniform site charge has been interpreted from the tight-binding<sup>[15]</sup> and extended Hubbard models<sup>[18]</sup>. The fractional charge at  $j$ th site,  $\rho_j$ , is calculated by the equation  $\rho_j = \sum_{ka} \sum_m \langle km | n_j | km \rangle f(\epsilon)$  where  $|km\rangle$  is the Bloch function of the  $m$ th band,  $n_j$  is the number operator at the  $j$ th site, and  $f(\epsilon)$  is the Fermi distribution function for a hole. The equation (1) implies that the site charge reflects the overall band structure, which is described by a transfer integral  $t$  and Coulomb energy  $U$  and  $V$ . Therefore, the site charge verifies the quality of the band calculation. However, the site charge, especially under high pressure, has not been reliably examined experimentally. Raman spectroscopy is a powerful method to estimate the site charge,  $\rho_j$ , if we carefully analyze the charge-sensitive mode ( $\nu_2$  mode in ET). In addition the Raman experiment under high pressure is easier than infrared experiment.

The MI transition of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  is suppressed by hydrostatic pressure. It has been recognized that the transport properties such as Hall coefficient and magnetoresistance above 1.5 GPa are interpreted by ZGS with a Dirac cone dispersion.<sup>[5,6]</sup> The crystal structure of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  also consists of a herringbone arrangement of ET molecules. The unit cell consists of two

conducting layer of ET separated by I $_3^-$  layer. The arrangement of ET in a single conducting layer resembles that of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , while the four ET molecules are practically equivalent to each other.<sup>[19]</sup> Application of hydrostatic pressure induces metal-to-ZGS phase transition.<sup>[20,21]</sup> Raman spectroscopic study of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  as well as  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  will give some insight into the electronic state under high pressure. To interpret the high-pressure Raman spectrum of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , we conduct reliable assignment for the C=C stretching vibration of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  with the aid of  $^{13}\text{C}$ - and deuterium-substituted compounds. Isostructural  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  is also examined, for the reason that the Raman bands of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  is very broadened and unresolved due to the fluctuation of charge order.<sup>[16]</sup> Based on the assignment, we estimate the site hole number of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ ,  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , and  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  in a metallic phase. Finally, we present the pressure dependent site hole numbers of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  and  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ .

### Experimental techniques

Single crystals of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  were grown by a standard electrochemical method in a tetrahydrofuran solution of ET ( $^{13}\text{C}$ -substituted ET, and deuterium-substituted ET) and tetrabutylammonium triiodide ( $(t\text{-Bu})_4\text{N-I}_3$ ). In  $^{13}\text{C}$ -substituted ET, the carbon atoms at the central C=C bridge were substituted by  $^{13}\text{C}$ . In deuterium-substituted ET, all hydrogen atoms in ethylene end groups were substituted by deuterium. In the following discussion, the charge-transfer salt of  $^{13}\text{C}$  (deuterium)-substituted ET is denoted as  $\alpha$ -( $^{13}\text{C}$ -ET) $_2$ X $_3$  ( $\alpha$ -(d $_8$ -ET) $_2$ X $_3$ ). In the process of electrochemical crystallization, the single crystals of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  was harvested on a rare occasion. The single crystal of  $\alpha$ -(ET) $_2$ -NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  was obtained following the electrochemical crystallization method described in ref. [22]. The crystal face and axes were determined by x-ray diffraction using a Rigaku Mercury CCD diffractometer.

Raman spectra were obtained using a Renishaw RamanScope System-1000 in backscattering geometry. Lasers for excitation were focused on an area *ca.* 50  $\mu\text{m}$  in diameter at powers in the range 100–80  $\mu\text{W}$ . An analyzer was not used for the scattered light. Details of the low-temperature experiment including the high-pressure technique were described elsewhere.<sup>[23]</sup> A polarized reflection spectrum was obtained using a Nicolet Nexus 870 FT-IR spectrometer combined with a microscope (Spectratech IR-Plan). For the low-temperature experiment, a small goniometer head was attached to the cold head of the cryostat (Oxford CF1104s), which was fixed to an XYZ stage. The details of the experimental methods have been described previously.<sup>[24]</sup>

## Results and Discussion

### Assignment of the C=C stretching modes of $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ in a chargeorder

Figure 1 shows infrared and Raman spectra of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ ,  $\alpha$ -(d $_8$ -ET) $_2$ I $_3$ , and  $\alpha$ -( $^{13}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$ , all in the CO state. In this spectral region, ET has three C=C stretching modes:  $\nu_2$ : the in-phase ring C=C stretching is mixed with bridge C=C stretching in an out-of-phase fashion,  $\nu_3$ : the bridge C=C stretching is mixed with in-phase ring C=C stretching in an in-phase fashion, and  $\nu_{27}$ : the out-of-phase ring C=C stretching. The  $\nu_{27}$  mode is perturbed by site charges, the  $\nu_2$  mode is perturbed mainly by site charges, and the  $\nu_3$  mode is mainly perturbed by intersite transfer interactions.<sup>[25]</sup> Through interaction with the electronic state, these vibrational and vibronic modes are split into four, as the unit cell contains four BEDT-TTF molecules. The notations  $\nu_{jP}^i$  and  $\nu_{jR}^i$  ( $j=2, 27; i=1, 2$ ) were respectively defined as the  $i$ -th  $\nu_j$  mode at charge-poor and charge-rich sites, and  $\nu_3^i$  ( $i=1-4$ ) was defined as the  $i$ -th  $\nu_3$  mode.

We followed the assignments of ref. [15], except for the Raman bands at 1476  $\text{cm}^{-1}$  and 1462  $\text{cm}^{-1}$ , which had been assigned to  $\nu_3^1$  and  $\nu_{2R}^2$ , respectively. Since the isotope shift of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  became closer to each other within each mode,

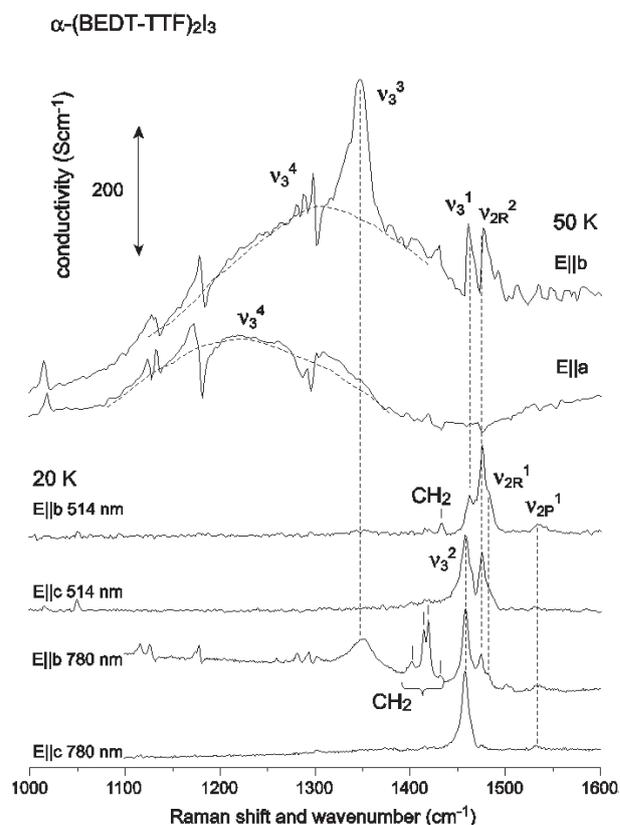


Fig. 1a Optical conductivity polarized along the  $b$  and  $a$  directions and Raman spectra of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ .

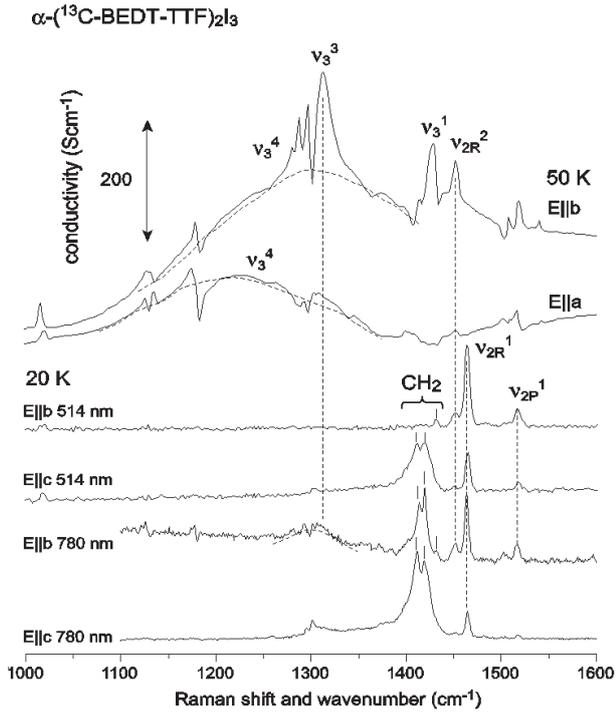


Fig. 1b Optical conductivity polarized along the  $b$  and  $a$  directions and Raman spectra of  $\alpha$ -( $^{13}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$ .

we interchanged the assignment as shown in Table 1. Since  $\nu_{2R}^1$  and  $\nu_{2R}^2$  are close to  $\nu_3^1$ , they are mixed with each other. Therefore, the  $\nu_{2R}^1$  and  $\nu_{2R}^2$  cannot be used for estimating site hole number of charge rich sites. The vibronic modes in the conducting plane were assigned with the aid of isotope shift and comparison with the Raman spectrum. The vibronic modes  $\nu_{2R}^2$ ,  $\nu_3^1$ , and  $\nu_3^3$  in the optical conductivity spectra were unambiguously assigned as shown in Figs. 1a and 1b. The very broad band, in which the peak was different between the E|| $a$  and E|| $b$  spectra, was assigned to  $\nu_3^4$ , since the fre-

quency of the vibronic mode depended upon the electronic excitation spectrum. If the unit cell has inversion symmetry, the Raman-active band cannot be observed in infrared spectrum and *vice versa*. As shown in Table 1,  $\nu_{2R}^2$ ,  $\nu_3^1$ , and  $\nu_3^3$  are found in both the Raman and infrared spectra, which violate the mutual exclusion rule. This observation provides clear evidence for the breaking of center of symmetry.

#### Assignment of the C=C stretching modes of metallic $\alpha$ - and $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ and $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$

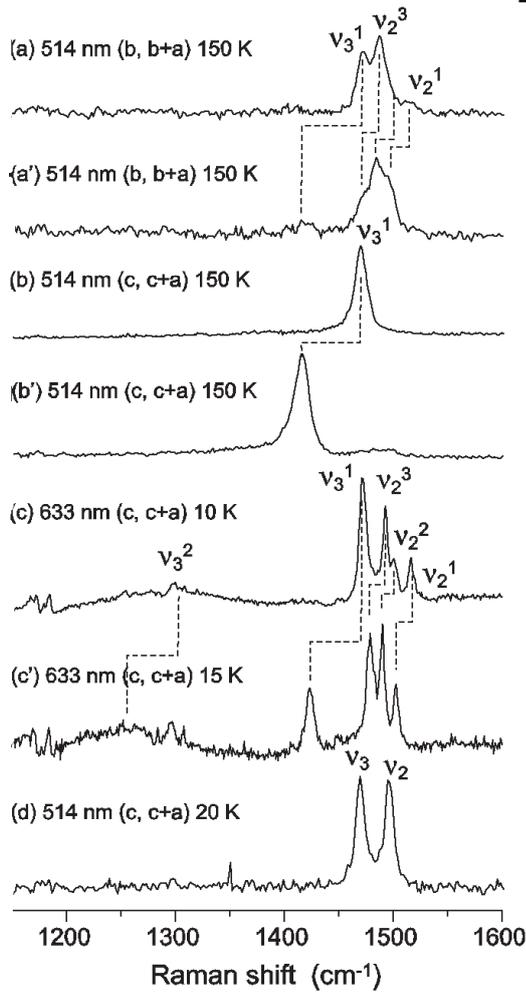
Figure 2 shows the Raman spectra of metallic  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , metallic  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , and  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ . The former two compounds are isostructural to each other.  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  is semi-metallic above 135 K, while  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  is metallic down to a low temperature, and shows superconductivity at 1 K.<sup>[26]</sup> As well as  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , the unit cell of  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  with space group  $P\bar{1}$  involves four ET molecules (see Fig. 1 of ref. [22] for the definition of A, A', B, and C). For the same reason described in the previous subsection, three modes of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  are Raman active, and one of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  is infrared active. In the case of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , two  $\nu_2$  modes were observed, whereas three  $\nu_2$  were observed in  $^{13}\text{C}$ -substituted compound as shown in Figs. 2a, 2a', 2b, and 2b'. From the isotope shift, we can safely assign three bands to  $\nu_2^1$ ,  $\nu_2^3$ , and  $\nu_3^1$  modes, and,  $\nu_2^2$  is missing from Fig. 2a. In the case of  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , three  $\nu_2$  and two  $\nu_3$  modes were observed and they were unambiguously assigned through the isotope shift shown in Figs. 2c and 2c'. However, another Raman-active  $\nu_3$  mode was missing from the Raman spectrum.

$\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  is metallic down to low temperature and undergoes superconducting transition at 3.6 K.<sup>[27]</sup> The crystal belong to monoclinic system with space group of  $P2_1/c$ , and

Table 1. Assignment of the infrared and Raman modes of  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ .

	Raman (20K)		infrared (50K)	
	$\alpha$ -( $^{12}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$	$\alpha$ -( $^{13}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$	$\alpha$ -( $^{12}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$	$\alpha$ -( $^{13}\text{C}$ -ET) $_2$ I $_3$
$\nu_{2P}^1$	1536	1517 [19]		(1518?)
$\nu_{2P}^2$				(1508?)
$\nu_{2R}^1$	1483	1465 [18]		
$\nu_{2R}^2$	1476	1452 [24]	1477	1454 [23]
$\nu_3^1$	1462		1462	1431 [31]
$\nu_3^2$	1458			
$\nu_3^3$	1349	1315 [34]	1346	1315 [31]
$\nu_3^4$			~1300 (E   $b$ ) ~1230 (E   $a$ )	~1300 (E   $b$ ) ~1230 (E   $a$ )
CH $_2$ -Bending	{ 1431 1419 1414 1402	{ 1431 1420 1414 1402		

<sup>a)</sup> The numerical value in parenthesis shows the isotope shift,  $\Delta\nu_j = \nu_j^{12} - \nu_j^{13}$ .



**Fig. 2** Raman spectra of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  and  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , and the  $^{13}$ C-substituted compound, in which two carbon atoms of the central C=C bond of BEDT-TTF were substituted by  $^{13}$ C. (a) and (b)  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , (a') and (b')  $\alpha$ -( $^{13}$ C-ET) $_2$ I $_3$ , (c)  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , (c')  $\alpha$ -( $^{13}$ C-ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , and (d)  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ .

the unit cell contains 4 ET molecules. However, the arrangement of ET molecules is actually described by orthorhombic system with space group  $Pnma$  with the unit cell of crystallographically equivalent two ET molecules.<sup>[28]</sup> Due to the high symmetry of the unit cell, the Raman spectrum shown in Fig. 2d is very simple. Two peaks are unambiguously

assigned to  $\nu_2$  and  $\nu_3$  as shown in Fig. 3d. The frequencies of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  modes of these compounds were shown in Table 2.

### Relation between frequency and site hole number

The relationship between frequency of the  $\nu_2$  mode of ET and the valence of ET, which corresponds to the site hole number,  $\rho$ , was examined in ref. [25]. They assumed a linear relationship in the range of  $0 \leq \rho \leq 0.8$ .<sup>[29]</sup> The  $\rho$  dependence of the frequency of  $\nu_2$  mode is ascribed to  $\rho$  dependent force constant  $F(\rho)$ . That is, the linear relationship requires  $(dF/d\rho)_{\rho=0} = (dF/d\rho)_{\rho=1}$ .<sup>[30]</sup> However, the frequency of ET $^{0.5+}$  is significantly deviated from the linear relationship toward low-frequency side, which means that  $|(dF/d\rho)_{\rho=0}| > |(dF/d\rho)_{\rho=1}|$ . To estimate the site charge more reliably at around  $\rho = 0.5$ , we propose the following empirical equation,  $\nu_2(\rho) = 1570 - 180\rho + 57\rho^2$  ( $\rho \sim 0.5$ ), where  $\nu_2(0) = 1570$  cm $^{-1}$  for the calculated frequency of flat neutral ET molecule,  $\nu_2(0.5) = 1494$  cm $^{-1}$ , 1494 cm $^{-1}$ , 1495 cm $^{-1}$  respectively for  $\beta$ -(ET) $_2$ ICl $_2$ ,  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ CN $_3$ , and  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl at room temperature, and  $\nu_2(1) = 1447$  cm $^{-1}$  for (ET)ClO $_4$  and (ET)AuBr $_2$ Cl $_2$  at room temperature.<sup>[31]</sup> All of the compound with  $\rho = 0.5$  shows blue shift by about 6 cm $^{-1}$  from room temperature to 10K, due to the hardening of crystal lattice. The temperature dependence is described by the following empirical equation  $\nu_2(0.5, T) = A / \cosh(T/B)$  ( $0 < T < 300$ K). The example for the  $\nu_2$  mode of  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ] $_2$  is displayed in Fig. 3.

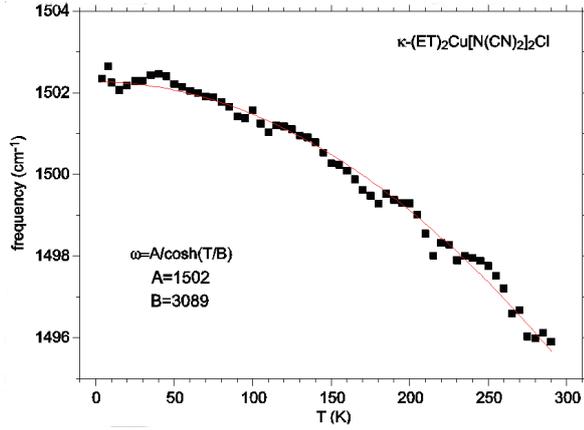
If we assume  $\nu_2(0)$  and  $\nu_2(1)$  also show the same temperature dependence, the quadratic expression can be corrected as

$$\nu_2(\rho) = 1576 / \cosh(T / 3500) - 180\rho + 57\rho^2 \quad (1)$$

for  $T < 300$  K. However, the temperature dependence of molecular vibration is not simple but depends upon the compound. For example, the  $\nu_2$  mode of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  shifts less than 3 cm $^{-1}$  at 10K. We therefore estimate the ambiguity of the site hole number as  $6/123 \approx 0.05$ .

**Table 2.** Assignment of the Raman modes of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ ,  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ , and  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$

	$\alpha$ -( $^{12}$ C-ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$	$\alpha$ -( $^{13}$ C-ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$	isotope shift	$\alpha$ -( $^{12}$ C-ET) $_2$ I $_3$	$\alpha$ -( $^{13}$ C-ET) $_2$ I $_3$	isotope shift	$\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$
	Raman (10K)	Raman (15K)	$\Delta\nu = \nu^{12} - \nu^{13}$	Raman (150K)	Raman (150K)	$\Delta\nu = \nu^{12} - \nu^{13}$	Raman (20K)
$\nu_2^1$	1515	1503	13	1516	1496	-20	
$\nu_2^2$	1500	1490	10	—	~1484	—	1496
$\nu_2^3$	1492	1479	14	1487	1470	17	
$\nu_3^1$	1471	1423	48	1471	~1415	56	
$\nu_3^2$	—	—	—	—	—	—	1469
$\nu_3^3$	~1300	~1250	~50	—	—	—	
$\nu_3^4$	—	—	—	—	—	—	



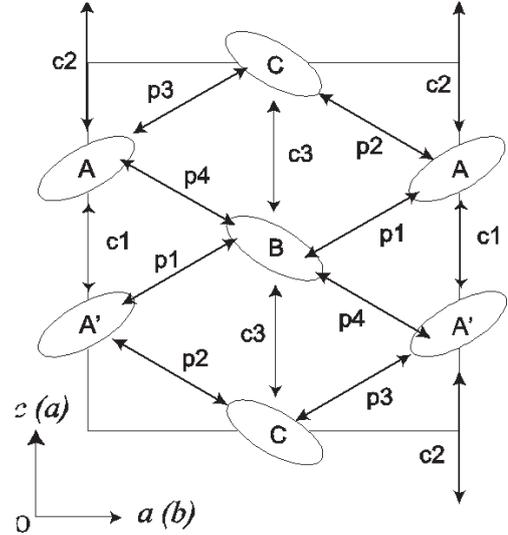
**Fig. 3** Temperature dependence of the frequency of  $\nu_2$  of  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ] $_2$ Cl. The solid line is the best fit equation,  $\omega = A/\cosh(T/B)$ .

### Site charges of metallic $\alpha$ - and $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ , $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ at ambient pressure

Using the equation (1), we estimated the site charge (hole number) of the metallic state of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  from the frequency of  $\nu_2$  listed in Table 2. The site charges at 150 K are 0.60 and 0.37. According to the x-ray diffraction study, the site charge follows the order,  $\rho_B > \rho_A = \rho_{A'} > \rho_C$ , in the metallic state.<sup>[17]</sup> If we assume that 0.60 and 0.37 corresponds to the hole numbers of the sites B and C, respectively, the hole number of site A = A' is estimated to be 0.52. This assumption is consistent with the above order for the site hole number, and the assignment that  $\nu_2^2$  is missing in  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  (See Fig. 2(a) and 2(a')). The non-uniform site charge is significantly smaller than the CO amplitude of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  in the CO state<sup>[16]</sup>. The origin of the site-charge distribution in CO state is different from that in metallic state. In the former state, the site-charge distribution is ruled by intersite Coulomb interaction, whereas in the latter it is mainly by non-equivalent transfer integrals around the site. The anion potential may contribute to make non-uniform site charges. On this point, Katayama *et al.* showed that anion potential gives a small influence on the site charge.<sup>[32]</sup> Kobayashi *et al.* calculated the temperature dependence of the site hole number within the mean-field approximation for extended Hubbard model.<sup>[18]</sup> Ishibashi *et al.* made Mulliken charge analyses in their *ab initio* calculation of the band structure of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ .<sup>[33]</sup> In Table 3, their results are compared

with our experimental result along with the estimation from the molecular geometry determined by x-ray diffraction experiment.<sup>[17]</sup> The mean-field calculation overestimates the site-charge difference between the site B and site C. In the case of mean-field approximation, the Coulomb energy parameter,  $U$ ,  $V_c$ , and  $V_p$ , enhances the difference in the hole number.<sup>[18]</sup> Therefore, the Coulomb interaction seems to be more screened in a metallic phase.

Using the equation (1), the site charge of metallic  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  at 10 K are estimated to be 0.57, 0.50, and 0.39, which are very similar to those of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . As the site charges of  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  has not been discussed, we calculated the site hole numbers using the mean-field approximation taking the transfer integrals shown in the figure caption of Fig. 4 and Coulomb interaction parameters<sup>[18]</sup>,  $U = 0.4$ ,  $V_c = 0.17$ ,  $V_p = 0.05$  eV. The site charge distribution at 10 K was calculated as  $\rho_{A(A')} = 0.51$ ,  $\rho_B = 0.47$ ,  $\rho_C = 0.50$ , which underestimates the non-uniformity among site charges. As we use the Coulomb interaction parameters same as those for the mean-field calculation of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ , this difference is attributed to the transfer integrals. As shown



**Fig. 4** Transfer integrals of  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ <sup>[22]</sup> and  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ <sup>[18]</sup>. The crystal axes in parentheses correspond to those of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . The parameters are  $p_1 = 0.100$  (−0.062),  $p_2 = 0.097$  (−0.025),  $p_3 = -0.133$  (0.123),  $p_4 = -0.132$  (0.140),  $c_1 = 0.019$  (−0.020),  $c_2 = -0.068$  (0.048), and  $c_3 = 0.013$  (−0.028) eV. The numerical values in parentheses correspond to the transfer integrals of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ .

**Table 3.** Site hole density of metallic  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$

	Raman <sup>a)</sup>	x-ray <sup>[17]</sup>	mean-field theory <sup>[18]</sup>	ab initio <sup>[33]</sup>	
	(150K)	(150K)	(150K)	(298K)	(8K)
$n_A = n_{A'}$	$0.52 \pm 0.03$	$0.59 \pm 0.03$	0.52	0.53	0.54
$n_B$	$0.60 \pm 0.03$	$0.67 \pm 0.02$	0.71	0.55	0.57
$n_C$	$0.37 \pm 0.03$	$0.42 \pm 0.02$	0.25	0.40	0.37

<sup>a)</sup>This work, the error comes from the ambiguity of the empirical equation for estimating site charge.

in Fig. 3, the B (C) site is surrounded by six sites, two A' and two C (B), with transfer integrals,  $p_1$  ( $p_2$ ),  $p_4$  ( $p_3$ ), and  $c_3$ . The A(A') site is surrounded by two A' (A), two B, and two C sites with transfer integrals,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $c_1$ , and  $c_2$ . As shown in the figure caption of Fig. 3, the nearly uniform site charge distribution calculated above comes from the very close set of six transfer integrals around each site. In addition, when the set of transfer integrals is close to each other, Coulomb interaction parameter does enhance the inhomogeneity within the mean-field approximation.<sup>[32]</sup> Therefore, the nearly uniform site charges calculated by mean-field approximation is attributed to the transfer integral,  $p_1 \approx p_2 \approx p_3 \approx p_4$  in  $\alpha$ -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ . The estimation of the transfer integrals, especially  $p_1$  and  $p_2$ , should be further examined so as to reproduce more inhomogeneous site-charge distribution.

From the symmetry of the unit cell of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$ , every site is approximately equivalent. Therefore, the site hole number should be 0.5. Applying the empirical equation, the hole number is calculated to be 0.51 at 298 K (1493  $\text{cm}^{-1}$ ) and 0.54 (1496  $\text{cm}^{-1}$ ) at 20K. The deviation from 0.5 at 20K comes from the temperature dependence of the  $\nu_2$  mode different from  $\kappa$ -type ET salts which are used to obtain the first term of equation (1).

#### Site hole numbers of $\theta$ - and $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ under hydrostatic pressure

$\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  undergoes a first order phase transition at around 0.5GPa. The electrical resistance under 1GPa behaves similarly to that of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  at the same pressure. In addition, the Hall coefficient shows the same temperature dependence as that of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  at the same pressure. These two electrical properties suggest a zero-gap state (ZGS) in  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  as well as in  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . The behavior of the spin shift and spin-lattice relaxation rate in  $^{13}\text{C}$  NMR study is also consistent with ZGS.<sup>[34]</sup> Figure 5 shows the pressure dependence of the Raman spectrum of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  measured at 50K. The Raman spectrum shows a significant blue shift under hydrostatic pressure. However, no distinct change was observed. This result suggests that high symmetry of the unit cell of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  is preserved at least approximately up to 3.1 GPa. If this compound is in ZGS above 0.5GPa, there should be a contact point at the Fermi level in band structure which is quite different from that of  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ . The conservation of the pseudo-symmetry provides a restriction when we speculate the crystal and band structure under hydrostatic pressure. The  $^{13}\text{C}$  NMR study suggests a structural transformation to  $\alpha$ -type structure at 0.5GPa.<sup>[34]</sup> We speculate that the structural change is very small even if the unit cell symmetry is lowered.

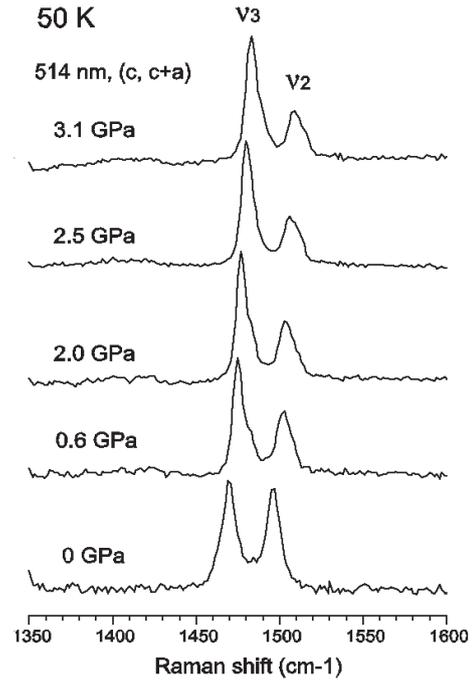


Fig. 5 Pressure dependence of the Raman spectrum of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  measured at 50K.

When the hydrostatic pressure is applied, the molecular vibration shows a blue shift ( $\omega + \Delta\omega$ ). As well as the lattice mode, the frequency shift against pressure is described by  $\Delta\omega/\Delta P = \omega\gamma\kappa$ , where  $\gamma$  and  $\kappa$  are Gruneisen constant and compressibility, respectively. Therefore, pressure dependent frequency is given by the following equation,

$$\omega(P) = \omega(1 + \gamma\kappa P) \quad (2).$$

We analyzed the pressure dependence of  $\nu_2$  at 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300K under the pressure between 0 to 3.2GPa. Since the hydrostatic pressure induces no structural change, we estimated the parameter  $\gamma\kappa$ . We found that  $\gamma\kappa \approx 3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  is approximately temperature independent within the error of 10% in this temperature range as shown in Fig. 6.

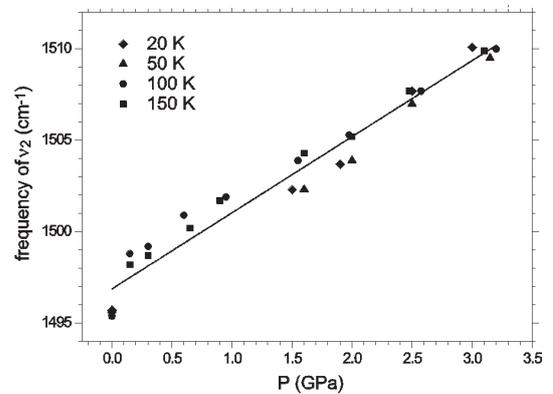


Fig. 6 Pressure dependence of the  $\nu_2$  mode of  $\theta$ -(ET) $_2$ I $_3$  at 20K, 50K, 100K, and 150K.

Figure 7 shows the pressure dependence of the Raman spectrum of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> at 150K, 100K, and 20K. At 150K, the compound is metallic at ambient pressure. On increasing pressure, the Raman spectrum does not show drastic change. At 100K and 20K, the compound is in a CO phase at ambient pressure. In this case, remarkable spectral changes were found between 0.1 GPa and 0.45 GPa at 100K and between 1.2 GPa and 1.5 GPa at 20K. These spectral changes correspond to the phase transition from CO phase to metallic phase. In the metallic phase,  $\nu_2^1$  and  $\nu_2^2$  modes do not show parallel shift, but they tend to merge on increasing pressure. This trend is much more remarkable in the CO phase as shown in Fig. 6c. Hydrostatic pressure not only hardens the lattice but also non-uniformly modulate the transfer integrals, which change the site-charge distribution. Assuming  $\gamma\kappa \approx 3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  for  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, we estimated the lattice hardening effect on the frequency with the use of equation (2). After eliminating the lattice hardening effect, we estimated the site charge using equation (1). The results are shown in the bottom panel of each figure. In a CO phase, the amplitude of charge order decreases on increasing pressure.<sup>[35]</sup> This trend is probably associated with the increase of transfer integrals under hydrostatic pressure. In a metallic phase, the site charges approach uniform charge distribution like  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> due to a non-uniform increase of transfer integrals on increasing hydrostatic pressure. This result suggests that the crystal structure of zero-gap state of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> is slightly modulated so as to equalize the site B and C.

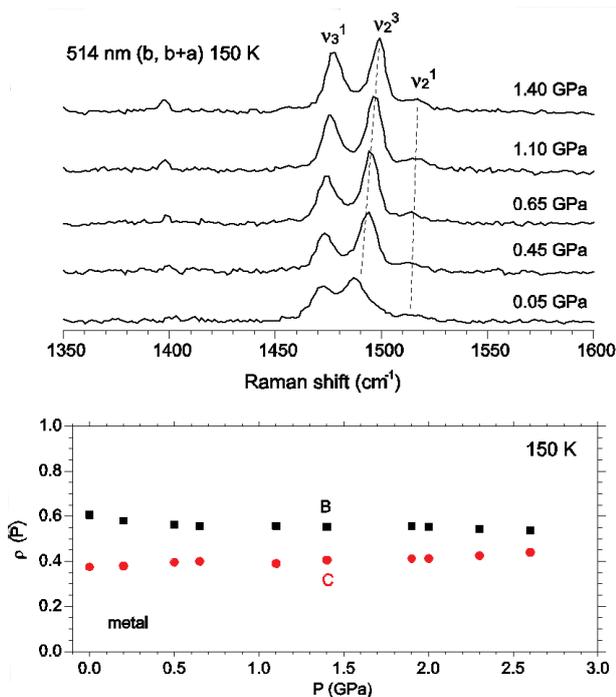


Fig. 7a Pressure dependence of the Raman spectra and hole numbers of  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> analyzed at 150K

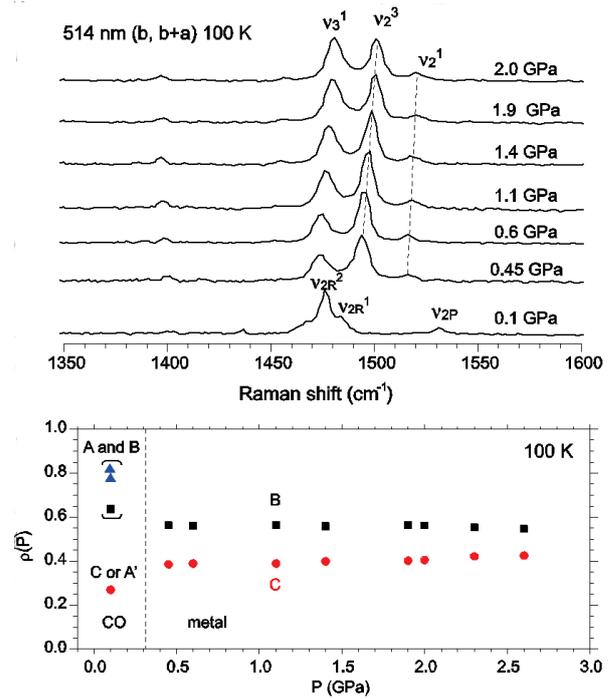


Fig. 7b Pressure dependence of the Raman spectra and hole numbers of  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> analyzed at 100K. Ambiguity of the hole numbers at charge-rich site is very large, because  $\nu_{2R}$  is mixed with  $\nu_3$  in the CO state. The symbols,  $\blacktriangle$  and  $\blacksquare$ , in parentheses show the formal hole numbers calculated by equation (1).

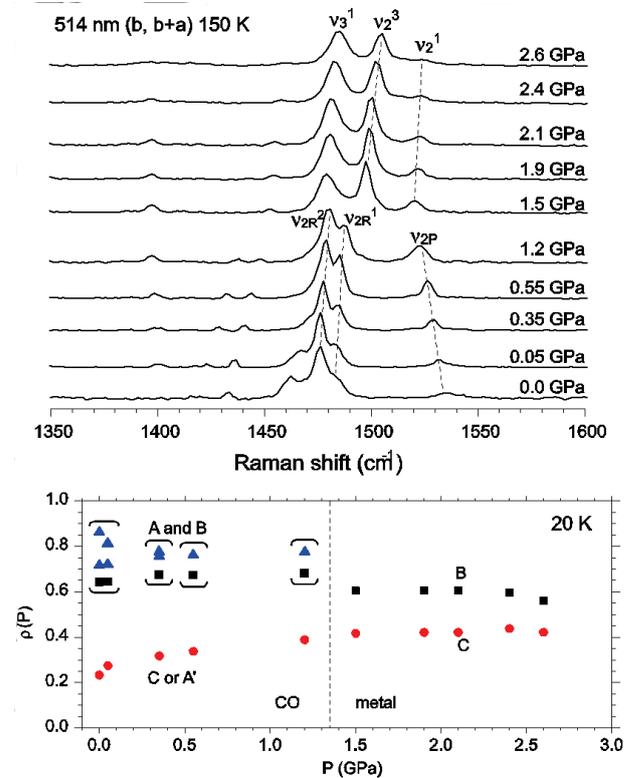


Fig. 7c Pressure dependence of the Raman spectra and hole numbers of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> analyzed at 20K. Ambiguity of the hole numbers at charge-rich site is very large, because  $\nu_{2R}$  is mixed with  $\nu_3$  in the CO state. The symbols,  $\blacktriangle$  and  $\blacksquare$ , in parentheses show the formal hole numbers calculated by equation (1).

## Conclusion

The Raman bands in the frequency range of C=C stretching modes were assigned with the aid of <sup>13</sup>C- and deuterium substituted compounds. The empirical non-linear relationship between  $\nu_2$  and site charge was presented taking the temperature dependence into account. Combining the reliable assignment and empirical relation, we estimated the site charges of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>, and  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. The non-uniform site-charge distribution of former two compounds in a metallic state resembles each other, whereas the last compound has a uniform site-charge distribution. Hydrostatic pressure seems to show no drastic structural change in  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> keeping uniform site-charge distribution, whereas the site-charge distribution of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> in a CO state is remarkably changed by hydrostatic pressure. The site charge distribution of metallic  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> tends to approach a uniform site charge on increasing pressure.

## Acknowledgment

We thank Dr. M. Uruichi of Institute for Molecular Science for assisting us in determining the crystal axes by x-ray diffraction technique. This work was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (No.19350074) from MEXT, Japan.

## References

- <sup>1</sup> *Molecular Conductors: Thematic issue, Chem. Rev.* **104**, 4887 (2004).
- <sup>2</sup> J. Wosnitza, "Fermi surfaces of low-dimensional organic metals and superconductors", Springer (1996).
- <sup>3</sup> Y. Takano, K. Hiraki, H.M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *Synth. Met.* **120**, 1081 (2001).
- <sup>4</sup> N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1832 (2002).
- <sup>5</sup> N. Tajima and K. Kajita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, **10**, 024308.
- <sup>6</sup> A. Kobayashi, S. Katayama, and Y. Suzumura, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, **10**, 024309.
- <sup>7</sup> S. Iwai, K. Yamamoto, K. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 097402 (2007).
- <sup>8</sup> K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (2008).
- <sup>9</sup> K. Bender, I. Henning, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres and H.J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 359 (1984).
- <sup>10</sup> H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1877 (1995).
- <sup>11</sup> H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2158 (1996).
- <sup>12</sup> H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 805 (2000).
- <sup>13</sup> Y. Takano, K. Hiraki, H.M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *Synth. Met.* **120**, 1081 (2001).
- <sup>14</sup> T. Takahashi, K. Hiraki, S. Moroto, N. Tajima, Y. Takano, Y. Kubo, H. Satsukawa, R. Chiba, H.M. Yamamoto, R. Kato, and T. Naito, *J. Phys. IV France* **114**, 339 (2004).
- <sup>15</sup> R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, *Phys. Rev.* **B 67**, 224105 (2003).
- <sup>16</sup> Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, C. Nakano, K. Yakushi, S. Yamada, T. Hiejima, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **82**, 075134 (2010).
- <sup>17</sup> T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).
- <sup>18</sup> A. Kobayashi, S. Katayama, Y. Suzumura, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034711 (2007).
- <sup>19</sup> A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* 2017 (1986).
- <sup>20</sup> M. Tamura, F. Matsuzaki, N. Tajima, Y. Nishio, and K. Kajita, *Synth. Met.* **86**, 2007 (1997).
- <sup>21</sup> N. Tajima, A. Tajima, M. Tamura, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. IV France* **114**, 263 (2004).
- <sup>22</sup> H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2183 (1990).
- <sup>23</sup> M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura, and H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (2008).
- <sup>24</sup> K. Yakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2643 (2000).
- <sup>25</sup> T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, and H. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **109**, 15226 (2005).
- <sup>26</sup> H. Mori, S. Tanaka, K. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi, *Synth. Met.* **41-43**, 2013 (1991).
- <sup>27</sup> K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, W. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Solid State Commun.* **64**, 1279 (1987).
- <sup>28</sup> A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chem. Lett.* 2017 (1986).
- <sup>29</sup> See ref. [25] about the reason why this equation is applicable in the range of  $0 \leq \rho \leq 0.8$ .
- <sup>30</sup> Although frequency is proportional to the square root of force constant, the frequency practically linearly depends upon the force constant in a narrow frequency range,  $\Delta\omega = \omega(0) - \omega(1)$ .
- <sup>31</sup> The  $\kappa$ - and  $\beta'$ -ET salts with  $\rho=0.5$  have a dimer unit with large transfer integral. However, the blue shift of  $\nu_2$  is not attributed to the emv (electron-molecular-vibration) coupling, because similar blue shift is found in non-dimeric  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> which will be shown in the next subsection.
- <sup>32</sup> S. Kayatama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, *J. Phys. Conf. Series* **132**, 012003 (2008).
- <sup>33</sup> S. Ishibashi, T. Tamura, M. Kohyama, and K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 015005 (2006).
- <sup>34</sup> K. Miyagawa, M. Hirayama, M. Tamura, and K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 063703 (2010).
- <sup>35</sup> The hole numbers shown in the CO state shown in Figs.5b and 5c are inaccurate, because  $\nu_{2R}$  is mixed with  $\nu_3^1$ .

# 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

渡邊高志\*, 三浦尚人\*\*\*, 新田和樹\*\*

## Development of FES Rehabilitation System for Motor Relearning of Paralyzed Patients

Takashi WATANABE\*, Naoto MIURA\*\*\*, Kazuki NITTA\*\*

This study focused on realizing rehabilitation system using functional electrical stimulation (FES). Wearable sensing technique of lower limb movements was studied and a prototype FES rehabilitation system was developed. Wearable movement sensing using wireless inertial sensors was found to measure lower limb joint angles and stride length during walking of able-bodied subjects with good accuracy. Then, the developed prototype FES rehabilitation system was tested in FES control of ankle dorsiflexion during gait of a hemiplegic subject. Measured angles showed differences in movements between paralyzed and nonparalyzed sides, and between with and without FES control, which suggested the developed system would be applicable to movement evaluation in FES rehabilitation.

### 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）がある。運動リハビリテーションに FES を併用することで訓練効果が向上し、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<sup>1)</sup>。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。

運動機能麻痺者の自立に重要な下肢動作を対象とし、最初に、簡便に下肢の機能評価を行うための無線型慣性センサシステムを用いたウェアラブルセンシング技術の開発を行った。次に、無線型慣性センサシステムと、昨年度に開発した小型表面電気刺激装置とを統合し、プロトタイプ FES リハビリシステムを構築した。そして、片麻痺者を対象に、足関節背屈の FES 制御の有無による歩行の変化について開発したプロトタイプシステムにより検討を行い、FES リハビリシステムへ展開するための臨床的検討を行った。

### 2. 下肢動作のウェアラブルセンシング技術の開発

#### 2.1 計測システム

下肢動作を計測するためのウェアラブルセンサシステムを、7 個の無線センサ（WAA-006, Wireless Technologies）とポータブル PC で構成した（図 1）。無線センサは 3 軸の加速度と角速度を計測でき、両下肢の足部、下腿部、大腿部および腰部に装着する。各センサの信号は、100Hz でサンプリングされ、Bluetooth 接続で PC に送信されて保存される。

関節角度の算出は、対象の関節を構成する 2 つの部位に装着したセンサの出力を利用する。例えば膝関節角度の場合、大腿部と下腿部のセンサの角速度信号から(1)式により求める。

$$\theta_{knee} = \int (\omega_{thigh} - \omega_{shank}) dt + \theta_0 \quad (1)$$

このとき、初期値  $\theta_0$  は加速度センサの出力から決定する。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

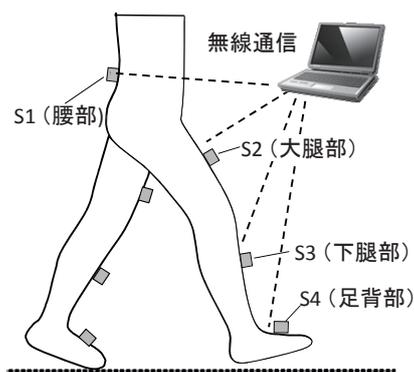


図 1 ウェアラブルセンサシステムの構成

2012年2月1日 受理

\* 豊田理化学研究所研究嘱託（東北大学大学院医工学研究科）

\*\* 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

生じるので、加速度センサの出力を低域通過フィルタで処理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  $\theta_a$  を求め、カルマンフィルタを適用して補正した<sup>2)</sup>。

次に、このシステムでのストライド長計測法を構築した。ストライド長は、足部に装着したセンサを用いて1歩毎に算出した。すなわち、踵離地から足底接地までをストライド区間  $T$  とし、その間の加速度を積分することでストライド長を算出した。踵離地と足底接地は、足部センサの加速度信号の閾値処理により検出した。また、足部は移動に伴い傾斜角度が変化するため、ジャイロスコープの出力から座標軸周りの回転行列を求め、加速度センサの出力  $\mathbf{a}$  を基準座標系での加速度に変換した (図 2)。ここで、基準座標系は各積分開始時点に決定し、その  $XZ$  平面がセンサの  $xz$  平面と一致し、 $Z$  軸が床面と鉛直になるように設定した。そして、変換後の加速度から重力加速度  $\mathbf{g}$  を減算することで、運動加速度  $\mathbf{a}_m$  を次式により算出した。

$$\mathbf{a}_m(t) = \mathbf{R}_z(\theta_z)\mathbf{R}_y(\theta_y)\mathbf{R}_x(\theta_x) - \mathbf{g} \quad (2)$$

座標軸周りの回転行列は、ジャイロスコープの出力  $\boldsymbol{\omega}$  から次式により算出した。

$$\boldsymbol{\theta}(t) = \int_0^t \boldsymbol{\omega}(\tau) d\tau + \boldsymbol{\theta}_{init} \quad (3)$$

ここで、 $x$  軸と  $y$  軸周りの初期傾斜角度  $\boldsymbol{\theta}_{init}$  は、加速度の重力成分から求め、積分開始時より前の6時刻分の平均値を用いて決定した。また、 $z$  軸周りの初期傾斜角度は重力加速度から求められないため、 $0^\circ$  とした。

運動速度の算出においては、足底接地時における足部は静止していると仮定し、初期速度を  $0 \text{ m/s}$  とし、次式により算出した。

$$\mathbf{v}(t) = \int_0^t \mathbf{a}_m(\tau) d\tau \quad (4)$$

また、積分終了時の足底接地においても速度が  $0 \text{ m/s}$  と仮定し、積分誤差の線形近似によって速度の補正を行い、運動速度  $\mathbf{v}_m$  を算出した。そして、補正された運動速度  $\mathbf{v}_m$  を積分するこ

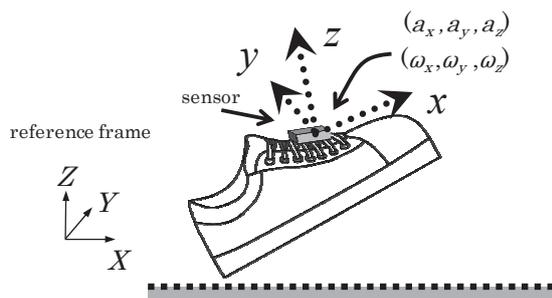


図2 ストライド長計測の座標系

とで変位を算出し、各軸の変位を合成してストライド長  $L$  を算出した。

$$L = \sqrt{\left( \int_0^T \mathbf{v}_m(t) dt \right)^2} \quad (5)$$

## 2.2. 関節角度及びストライド長計測の評価

### 2.2.1. 実験方法

健康男性3名(23歳)で、歩行中の足関節・膝関節・股関節の角度、ならびに、ストライド長を、ウェアラブルセンサシステムと3次元動作解析装置(OPTOTRAK, Northern Digital Inc.)で同時計測し、評価を行った。センサは、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、5.5mの歩行路での短距離歩行(計測範囲約3.5m)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、関節角度についてはRMSE(Root Mean Square Error)と相関係数  $\rho$  を求めて評価し、ストライド長については誤差を求めて評価した。

### 2.2.2. 結果及び考察

3名の被験者で計測した関節角度について、算出したRMSEと相関係数  $\rho$  をまとめた結果を図3に示す。概ね3~4deg程度のRMSEで計測できており、相関係数についても、足関節で0.9程度と小さめではあるが、全体的に良好であるといえる。しかし、歩行が速くなると誤差が増加する傾向があり、運動加速度の影響を受けることが考えられる。

センサで計測されたストライド長は、3名の被験者の合計で120歩であり、109歩が自動検出された。自動検出されなかった11歩を除外してストライド長の計測精度を評価した結果、参照信号に対する平均誤差は  $-4.5 \pm 5.0\%$ 、絶対誤差は  $5.5 \pm 4.0\%$  となり、比較的良い精度であった。図4は、算出したストライド長と参照ストライド長との関係である。1歩目のストライド長が2歩目以降のストライド長より短い場合が多かったため、分布が2つに分かれた結果となった。この結果では、回帰直線の傾きは0.954程度となり、計測値はやや短くなる傾向があったが、相関係数は0.985と高い値が得られている。

以上のように、関節角度、ストライド長ともに、概ね良好な精度で計測できることを確認した。被験者数を増やすことや、臨床で行われている10m歩行に対応する計測での評価、センサシステムを運動機能障害者に応用する際の

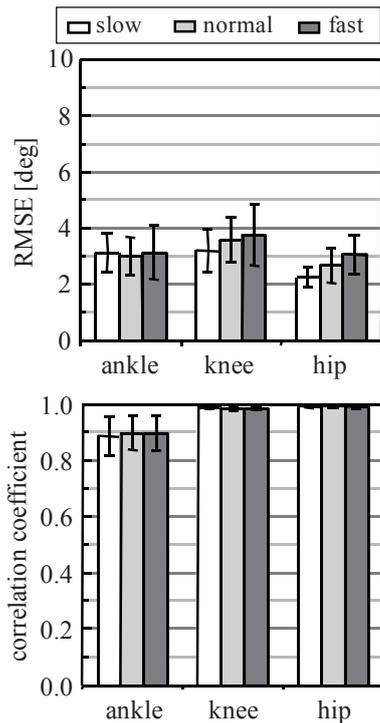


図 3 ウェアラブルセンサシステムによる下肢関節角度計測の評価結果

課題の検証など、実用化へ向けた検証を進めていくことが望まれる。また、計測用 PC と被験者との距離が離れた場合でも安定な無線通信が可能なセンサモジュールを開発することも、今後必要になる。

### 3. プロトタイプ FES リハビリシステムの構築

#### 3.1 システム構成

片麻痺者の遊脚期の足関節背屈動作に着目し、FES による背屈制御と下肢動作計測を可能にしたプロトタイプ FES リハビリシステムを構築した。無線型慣性センサ (WAA-006, Wireless Technologies) を体幹, 両下肢の大腿部, 下腿部, 足部に装着して下肢動作を計測し, 麻痺側下腿部のセンサ信号を利用して麻痺側の遊脚期に背屈制御の電気刺激を印加する (図 5)。計測結果については, 関節角度に加え, 各部位の傾斜角も算出できるようにした。

#### 3.2 片麻痺者での評価

##### 3.2.1 方法

右片麻痺者 1 名 (52 歳, 男性) で, 開発したシステムを用いて, FES による足関節背屈制御の歩行への効果を検証した。平地での直進歩行 (15m) において, FES 制御の有無で, 計測した角度を比較した。電気刺激は, 総腓骨神経または前脛骨筋に与えた。

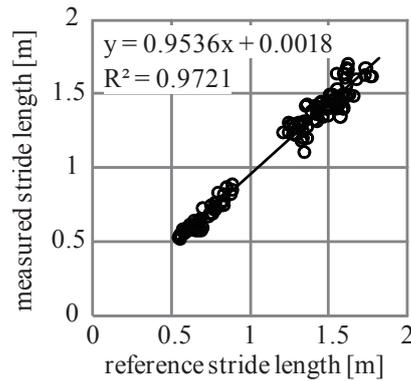


図 4 ウェアラブルセンサによる 1 歩毎のストライド長計測の評価結果. 3 次元動作解析装置での計測結果との比較で示す。

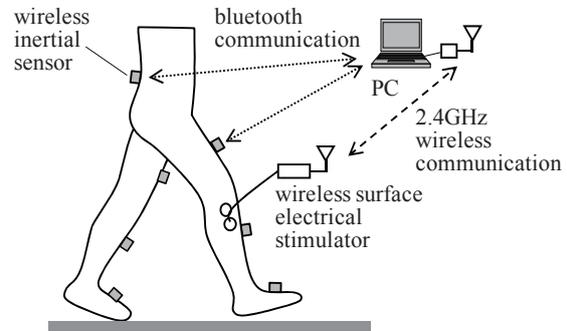


図 5 プロトタイプ FES リハビリシステムの概略

##### 3.2.2 結果及び考察

図6は, FES制御を行わない場合の関節角度の計測結果の一例を示す。非麻痺側に比べて麻痺側では, 足関節の離床直後の最大底屈が大きく, 遊脚期の最大背屈が小さくなっていること, 股関節の角度変化が小さいこと, 膝関節の遊脚期の最大屈曲角度が小さく, さらに振動的になっていることがわかる。

図7は, FES制御を行った場合と行わなかった場合について, 足関節角度と足部傾斜角度の計測結果の一例を示す。FES制御が無い場合には, 足関節最大背屈付近では, 非麻痺側の足部の傾斜角は約10degであったが, 麻痺側では約-10degとなっていた。また, 足部の着床時には, 非麻痺側の足部の傾斜角は20deg程度であったが, 麻痺側の傾斜角は0deg程度であった。FES制御を行った場合については, 電気刺激を与えない場合と, 歩数や歩行速度に特に違いは見られなかった。しかし, FES制御を行った場合には, 足関節最大背屈付近での足関節角度が0deg以上になり, 足部傾斜角も0deg程度に増加した。

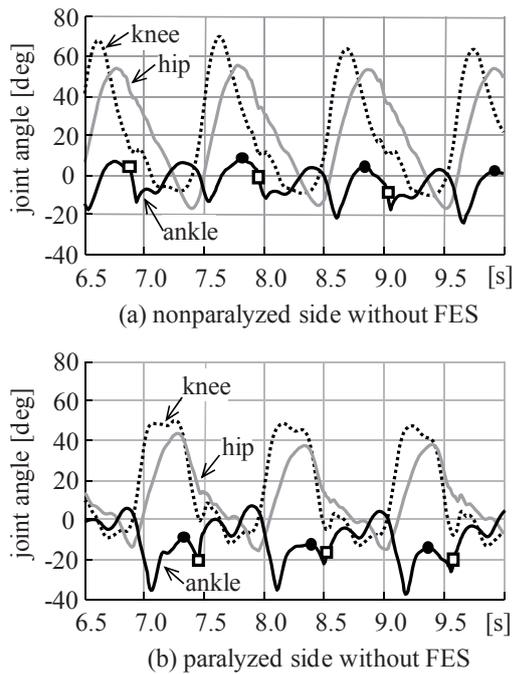


図 6 FES 制御の無い場合の下肢関節角度の計測結果の一例. 正の角度は屈曲または背屈, 負の角度は伸展または底屈を示す. □: 足部の着床付近, ●: 遊脚期の最大背屈.

また, 着床前の足部の最大傾斜角も FES により 10~20deg 程度まで増加し, 非麻痺側での値に近づいた.

以上のように, 麻痺側と非麻痺側の動作の違いや, FES 制御の有無による歩行動作の違いについて, 計測結果から評価可能であることを確認した. 開発したシステムは, FES リハビリテーションへの応用が期待されるが, リハビリに適した FES 制御方法, リハビリ効果の評価方法などの確立が, 実用化に向けて望まれる.

#### 4. まとめ

本研究では, FES リハビリへの応用を目的として, 下肢動作のウェアラブルセンシング技術の開発とプロトタイプ FES リハビリシステムの構築を行った. 無線型慣性センサを用いた運動計測では, 健常者の歩行中の下肢関節角度, ならびにストライド長を, 概ね良好な精度で計測できることを確認した. また, 開発したプロトタイプ FES リハビリシステムは, 片麻痺者の歩行の左右の違いや, 歩行中の足関節背屈の FES 制御による動作の変化を計測することができ, 開発したシステムがリハビリテーションにおける運動評価に応用可能であることを確認した.

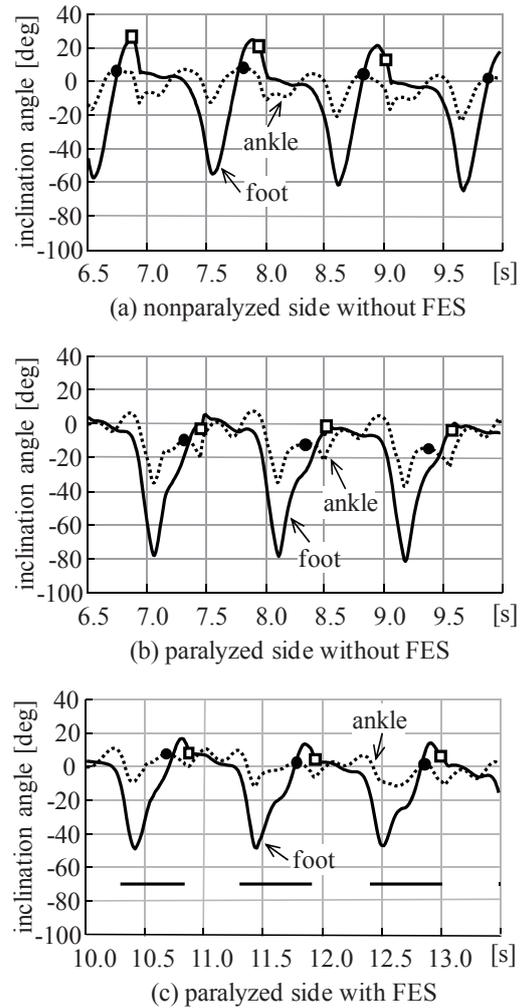


図 7 足関節角度及び足部傾斜角の計測結果の一例. FES 制御を行った場合(c)の電気刺激印加区間はプロットの下直線で示す. □: 足部の着床付近, ●: 遊脚期の最大背屈.

#### 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.
- 2) H. Saito and T. Watanabe: "Kalman-filtering-based Joint Angle Measurement with Wireless Wearable Sensor System for Simplified Gait Analysis", *IEICE Transactions on Information and Systems*, vol.E94-D, no.8, 2011, pp.1716-1720.

# 大気圧プラズマ流と生体の干渉機構

佐藤 岳彦\*

## Biological Interference Mechanism of an Atmospheric Plasma Flow

Takehiko SATO\*

Atmospheric cold plasma was generated between a water surface and a Pt pin electrode placed above the surface. The flows formed in the air and in the water were investigated. It was observed that an air flow of 15 m/s was induced from the electrode toward the water surface by the discharge. This air flow induced a circulating flow in the water from the discharge point at the surface. The Schlieren method and PIV method were used to measure the flow patterns.

### 1. はじめに

新型インフルエンザの感染爆発や抗生物質耐性菌による院内感染、食中毒などは、国民の健康を脅かす重大な社会問題となっている。これらの感染リスクの低減に向け、安全かつ簡便に取り扱えるプラズマ滅菌・消毒技術の研究が精力的に進められている<sup>1)–5)</sup>。2009年にプラズマ医療の世界的なコミュニティとして「プラズマ医療国際学会 (ISPM)」が設立されるなど、プラズマ滅菌・消毒から発展した「プラズマ医療」の研究が世界的に始まっている。例えば、動物細胞への応用は、アイントホーフェン工科大学 (オランダ) が先導的に進めてきた。また、治療法の研究は、マックスプランク地球圏外物理研究所 (ドイツ) による皮膚病治療の臨床試験、ドレクセル大学 (米国) の動物実験などにより進められてきた。また、グライフスバルト大学 (ドイツ) では、組織細胞を用いた治療法の研究が進められている。現在、殺菌機構は一部解明されつつあるが、治癒機構は極めて複雑であり、プラズマ流と生体の相互作用の解明が、本分野の今後の発展に向けて不可欠な要素である。

プラズマ医療の基盤となるプラズマ流と生体の相互作用は、プラズマ現象、輸送現象、生体反応現象を重畳した複雑な現象を対象としている。プラズマ現象では、力学的、電気的、光学的、化学的、熱的な物理刺激が形成される。輸送現象では、生成された物理刺激が運動量、熱、物質として生体まで輸送される。生体反応現象では、変形、運動、分化、縮小・膨張、成長、不活化、アポトーシス、ネクローシスなどが起こる。このように、プラズマ流と生体の相互作用では、多様な現象が重畳し

ているため、個々の物理現象を解明し、その相互作用を体系的に明らかにしていくことが重要である。特に、生体を対象とする場合は、生体表面の液体とプラズマ流の相互作用が重要な役割を担うため、その基礎現象の解明はプラズマ医療分野の発展には不可欠である。

プラズマ流と液体の相互作用については、放電加工の分野で油中を対象とした放電研究が多数報告されている。近年では、気液界面を含む放電現象を利用する事で、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いるため、水中を対象とした研究が急速な発展を見せている<sup>6)–9)</sup>。

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<sup>10)–16)</sup>、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<sup>17)–20)</sup>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、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っている。Kawamotoら<sup>21)</sup>は、印加電圧がコロナ開始電圧以下のときは、静電的な力によって水面が数 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ へこむことを見出した。

また、パルスパワー技術やマイクロ波を利用した水中プラズマ研究も進められている<sup>22)</sup>。水中プラズマには、高

2012年2月8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

電圧を水中に置かれた電極間に印加してプラズマを生成する方式と、水中にアルゴンやヘリウム、空気等の気体を導き、その気体内にプラズマを生成する方法がある<sup>23)</sup>、<sup>24)</sup>。前者の場合、電極と気体を直接接触させる方式と電極に接触していない水中の気泡内に高周波電源を用いてプラズマを生成させる方式とがある。後者の場合、高電界発生のため、電極形状として針対平板電極や線対平板電極等が用いられる。これらの電極に高電圧を印加することにより水分子の絶縁破壊を起こし、正負電荷が混ざり合ったプラズマの柱を形成する。これはストリーマと呼ばれ、このような放電現象をストリーマ放電プラズマと言う。

ストリーマの進展に伴い、衝撃波の生成、水分子の解離、再結合反応による化学種の生成、紫外線の生成、気泡の生成が確認されている<sup>25)–27)</sup>。化学種についてはスペクトル解析からOH, HO<sub>2</sub>, O, H等の高化学活性粒子の生成、更にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>の生成も確認されており、水中有機化合物の分解などの化学プロセス<sup>28)</sup>、殺菌や遺伝子活性などのバイオプロセスが報告されている<sup>29)</sup>。これらは水中プラズマ中に発生するラジカルによる化学反応や電極近傍の高温領域、衝撃波を利用したものであり、ラジカルの生成機構や輸送機構、気液界面での相互作用、気泡の生成メカニズムなど水中プラズマの物理的、化学的な理解が進むことで今後幅広い分野に応用されていくことが期待されている。

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。そこで本研究では、針電極と水面との間に放電を発生させた場合と平板電極を水面上に発生させた場合の気液中における流動現象の解析を目的として、気中および液中に誘起される熱流動場の可視化を実験並びに数値解析により行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

図1に本研究で用いた実験装置の概略を示す。実験装置は主に、電源部、放電部、光学系で構成されている。電源部は、ファンクションジェネレータ（NF回路設計ブロック, WF1976）および高電圧電力増幅器（Trek, PD05034）から成る。印加する電圧は、 $V = +7.5 \text{ kV}_{\text{op}}$ ,  $f = 5 \text{ kHz}$ , duty比50%の正および負の方形波とした。放電部は、白金線電極、ガラスセル、アルミ平板製の接地電極で構成される。白金線電極の線径は $\phi = 0.3 \text{ mm}$ であり、放電が安定するように電極の先端をヤスリで研磨して平滑にした後、角を落として使用した。ガラスセル（藤原製作所, SG-20）内部のサイズは幅20 mm, 高さ8 mm, 光路長10 mmであり、壁面厚さは2 mmである。実験時には、接地電極上にガラスセルを置き、内部

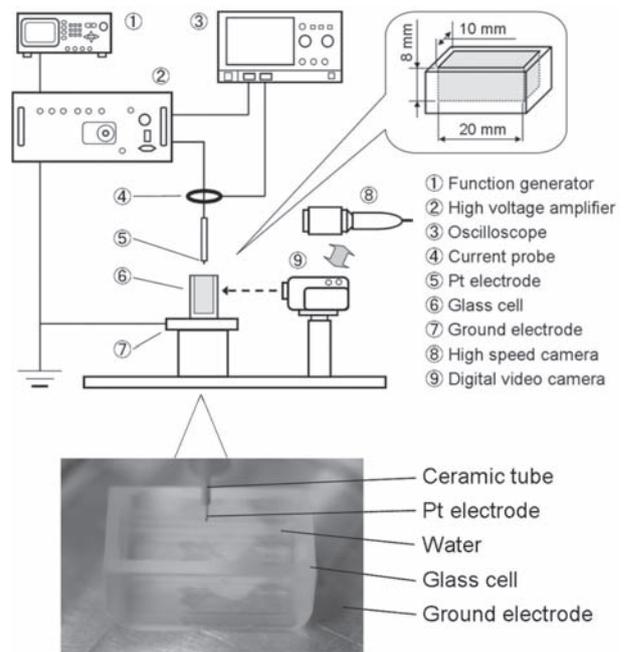


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

に純水を1.6 ml注いだ後、水面上方に設置した白金線電極に高電圧を印加することによって白金線電極先端と水面との間に誘電体バリア放電を発生させた。光学系は、光源、コリメータ、ナイフエッジ、カメラで構成される。

### 2.2 計測方法

放電電流と印加電圧の測定は、デジタルオシロスコープ（LeCroy, WaveSurfer 104MXs）を用いた。放電電圧の測定は、アンプに備え付けられている電圧計測用端子からの信号をオシロスコープに出力させることにより行った。放電電流は、電圧印加用の高電圧ケーブルに電流プローブ（PEASON, Model 6585）を用いた。放電部に投入される電力を算出するために、 $Q$ - $V$ リサージュ法による投入電力の算出を行った。本実験では、容量 $C = 1 \mu\text{F}$ のコンデンサを使用し、 $V_c$ は電圧プローブ（LeCroy, PP007-WS）を用いて計測した。放電時に形成される熱流動場を解析するために、シュリーレン法を用いて空気中および水中の熱流動場を可視化した。空気中における可視化には高速度ビデオカメラ（SHIMADZU, Hyper-Vision HPV-2A）を使用し、撮影時のフレームレートは125 kfpsとした。水中における可視化には高速度カメラ（KEYENCE, VW-5000）を使用し、撮影時のフレームレートおよびシャッタースピードをそれぞれ60 fps, 100 msとした。

また、シュリーレン写真に現れる濃淡と水温との関係について解析するために、放電終了直後の水温を測定した。測定には線径 $\phi = 0.08 \text{ mm}$ のE型熱電対（石川産

業, T/T-E-40-1) およびデジタル調節計 (OMRON, E5CN-H) を用いた. 測定点は白金線電極の延長線上の, 水面下約 1 mm と 7 mm の 2 点とした. 測定は各条件に対して 3 回行い, その平均値を測定値とした.

流動場の速度分布を求めるために, PIV (Particle Image Velocimetry) による流動場解析を行った. レーザー光源に PIV Laser (カトウ光研, G50) を, 解析用画像の撮影には高速度カメラ (KEYENCE, VW-5000) を用いた. トレーサにはテクポリマー (積水化成工業, SSX-105) を使用した. 材質は架橋ポリメタクリル酸メチルであり, 平均粒子系は  $5\mu\text{m}$ , 比重は 1.20 の単分散粒子である. 得られた画像の解析には株式会社ディテクトの 2 次元流体解析ソフト Dipp-flow を使用した.

また, 放電によって発生する気流の可視化を行った. トレーサには, スモークマシン (SM400, STAGE EVOLUTION) を用いて発生させた煙を使用した. 煙は, 管を通して放電部へと導いた. 可視化画像の撮影には高速度カメラを使用し, 撮影時のフレームレートは 60 fps, 露光時間は 4 ms とした.

### 3. 実験結果と考察

図 2 に  $Q$ - $V$  リサージュ曲線を示す. これより, 1 周期あたりの投入エネルギーは 2.3 mJ, 投入電力は 11 W であることが明らかになった. 図 3 は, 電圧印加時の電極間のシュリーレン写真である. 白金電極の先端から水面へ移動する三日月型の濃淡領域が存在することが確認できる. この濃淡は約  $100\mu\text{s}$  毎に発生しており, 放電の発生を示す電流パルスが現れる間隔に等しく, また電流パルスの半値幅が 20 ns 程度でありストリーマの生成時間は十分に短いと考えられることから, 放電によって熱せられた中性ガスの流れだと考えられる. この流れは, 電界によって駆動されたイオンが中性粒子に衝突し, イオン-中性粒子の間で運動量交換が行われたために誘起されたと考えられる. 図から気流の速度を計算したとこ

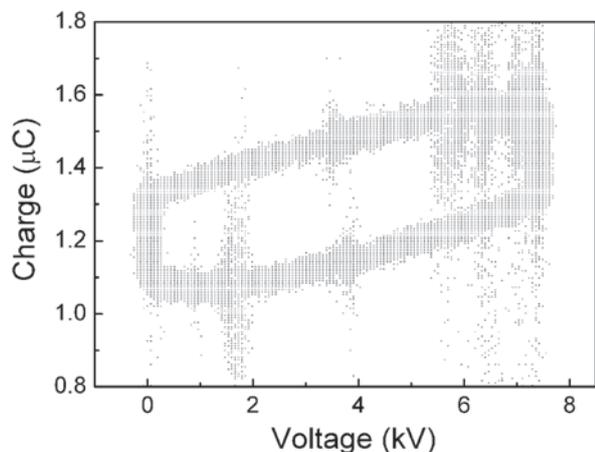


Fig. 2 Lissajou's figure for the discharge.

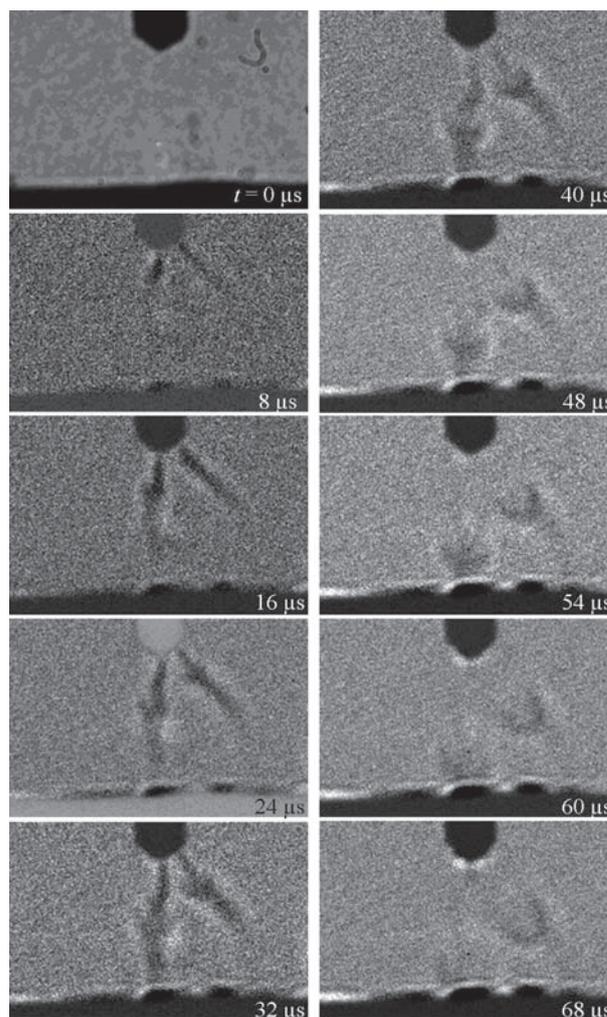


Fig. 3 Schlieren images of the induced plasma flow in air.

ろ, 流速は約 15 m/s となった.

図 4 は, 放電時に発生する水面上の気流の可視化画像である. 電極近傍に渦状の流れが観察されることより, 図 3 に示すプラズマで誘起された流れが, 水面上で放電点から外側に拡がることで, 流動場が形成されていることが示された.



Fig. 4 Flow pattern induced by the plasma flow in the air near the water surface.

図 5 は水中の等速度線図である. 放電が発生すると, 水と放電との接触点を起点として水中に流れが誘起される. 流動する領域は, 放電開始直後は接触点近傍のみであるが, 放電時間の経過とともに次第に壁面方向へと拡がっていき, 放電開始から約 5 秒後にはガラスセル内の全域にわたって渦状の流れが形成される. 流速について

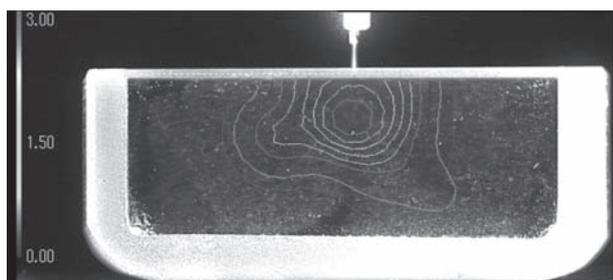


Fig.5 Contour of the flow velocity in the water.

は、壁面近傍では数mm/sであったのに対し、水面近傍では上向きに最大で3cm/s程度となった。この流動パターンは、図6に示されるシュリーレン写真の濃淡分布と定性的に一致する。図6は、ガラスセル上に(a)ブロックを設置した場合と、(b)設置しない場合のシュリーレン写真であり、ブロックのない側では、ブロックを設置しない場合と同様な渦状の流れが誘起されているのに対して、ブロックのある側では流れは誘起されなかった。この水中の流れの有無は、ブロックにより気流が遮られるか否かによると考えられる。このことから水中の流れは、放電によって発生する気流によって誘起されることが明らかとなった。気液界面において、気流と水面との間で摩擦による運動量交換が行われたと考えられる<sup>30),31)</sup>。

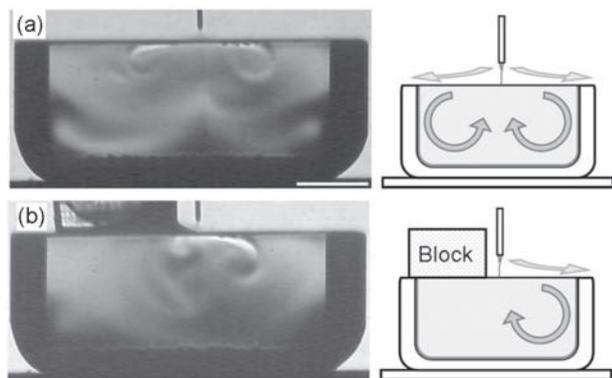


Fig. 6 Schlieren photograph of the flow pattern in the water without the block (a) and with the block (b).

#### 4. ま と め

本研究では、水面上に形成するプラズマ流の流動場の実験的解析を行った。水面上に直接放電をさせることで、放電部にイオン風が形成され、電極先端から水面に向かう流れが形成されることが明らかになった。また、この流れが水面上に広がることで、水面との運動量交換により水中に流れが形成されることが明らかになった。

**謝辞** 本研究の遂行において、マックスプランク地球圏外物理研究所・Gregor Morfill教授、清水鉄司博士研究

員、東北大学大学院工学研究科・岩淵豊君の協力を得た。

#### 引用文献

- 1) T. Sato, T. Miyahara, A. Doi, S. Ochiai, T. Urayama and T. Nakatani, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 073902.
- 2) T. Sato, O. Furuya, K. Ikeda and T. Nakatani, *Plasma Process. Polym.* **5** (2008), 606.
- 3) T. Miyahara, S. Ochiai and T. Sato, *Euro. Phys. Lett.* **86** (2009), 45001.
- 4) T. Sato, M. Yokoyama and K. Johkura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011), 372001.
- 5) T. Shimizu, T. Nosenko, G. Morfill, T. Sato, H-U. Schmidt and T. Urayama, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010), 288-293.
- 6) M.A. Malik, A. Ghaffar and S.A. Malik, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10** (2001), 82-91.
- 7) K.R. Stalder and J. Woloszko, *Contrib. Plasma Phys.*, **47** (2007), 64-71.
- 8) 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.
- 12) 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.
- 15) M. Laroussi, X. Lu and C.M. Malott, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **12** (2003), 53-56.
- 16) 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.
- 18) P. Bruggeman, J.L. Walsh, D.C. Schram, C. Leys and M.G. Kong, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18** (2009), 045023.
- 19) P. Bruggeman, L. Graham, J. Degroote, J. Vierendeels and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007), 4779-4786.
- 20) P. Bruggeman, J. Liu, J. Degroote, M.G. Kong, J. Vierendeels and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (2008), 215201.
- 21) H. Kawamoto and S. Umezu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38** (2005), 887-894.

- 
- 22) H. Akiyama. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, **7** (2000), 646-653.
  - 23) T. Ishijima, H. Hotta and H. Sugai, *Applied physics letters*, **91** (2007), 121501.
  - 24) A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce and W.C. Finney, *Journal hazardous materials*, **41** (1995), 3-30.
  - 25) W. An, K. Baumung and H. Bluhm, *Journal of applied physics*, **101** (2007), 053302.
  - 26) M.J. Kirkpatrick and B.R. Locke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005), 4243-4248.
  - 27) F. Pereira, M. Farhat and F. Avellan, Bubble dynamics and interface phenomena, *Kluwer Academic Publishers*, (1994), 227-240.
  - 28) B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.-S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006), 8882-995.
  - 29) H. Hayamizu, T. Tenna and A. Mizuno, *Proc. Inst. Electrostat. Jpn.*, **13** (1989), 375.
  - 30) T. Shimizu, Y. Iwafuchi, G. Morfill and T. Sato, *J. Photopolm. Sci. Tec.*, **24** (2011), 421-427.
  - 31) T. Shimizu, Y. Iwafuchi, G. Morfill and T. Sato, *New J. Phys.*, **13** (2011), 053025.

# 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, that is capable of extending system features through human instruction. In this paper, we describe the system to employ “clean up the table” task. The key technologies are multi-touch interface for human-robot interaction and high-level task planning system that is able to perform even if there are unknown object.

### 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。

H23年度は人と共存する環境で、その場で人からの指示を受けたり、あるいは人と対話的にタスクに関する認識行動計画知識を獲得していくシステムの構成法に取り組んだ。これにより、ロボットは認識・行動・計画の機能要素が統合された高次の自律性を前提としつつも、時には人からの指示に従い、時には人に教えてもらいながら目的のタスクを遂行するシステムの構成法を明らかにする計画とした。

### 2. ユーザへの動作候補提示を特徴とするマルチタッチインターフェース

#### 2.1 マルチタッチインターフェースイベントからのユーザ指示の解釈

本節ではマルチタッチインターフェースのタッチイベントの動きから、図1の押す、掴む、引く、回す動作の4つの基本動作のうちのユーザがどの動作をロボットに指示させたいかを判定するアルゴリズムを提案する。マルチタッチインターフェースからは、現在何本の指が触れているか(M)とそれぞれの指のマルチタッチスク



図1 基本動作の種類とマルチタッチ動作

リーン座標(x,y)を時刻毎(0...N)に知ることが出来る。例えば最初に触れた指の情報はP(0,0)からP(0,N)として保持される。

- (1) 押し動作：Mが1に等しく、1本の指が触れている状態で小刻みに2回同じスクリーン点が触れた場合、ユーザの動作は”押す”と解釈する。システムはそのスクリーン点P(0,0)を目標点として送信する。
- (2) 掴み動作：Mが2に等しく、2本の指が触れている状態で、現在の2本の指の間の距離(P(0,N)とP(1,N)の距離)が最初に2本触れた時の間の距離(P(0,0)とP(1,0)の距離)よりも短ければ、ユーザの動作は”掴む”と解釈する。システムは最終的に触れた2本の指のスクリーン点の平均(P(0,N)とP(1,N)の平均)を目標点として送信する。
- (3) 引き動作：Mが3に等しく、2本の指が触れている状態で3本目の指が触れ、かつ、3本目の指がまっすぐ線を引いている場合、ユーザの動作は”引く”と解釈する。これは、 $L1=P(2,0)-P(2,N/2)$ ,  $L2=P$

2012年2月8日 受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託

(東京大学大学院《The University of Tokyo》)

( $2, N/2$ )- $P(2, N)$ としたとき、 $\arccos(L1 \cdot L2) / (|L1| |L2|) > \pi/4$ である場合に相当する。引き動作をする際の取っ手の位置は $P(0, N)$ と $P(1, N)$ の平均となる。

- (4) 回し動作：Mが3に等しく、2本の指が触れている状態で3本目の指が触れ、かつ、3本目の指がカーブを描くように線を引いている場合、ユーザの動作は”回す”と解釈する。これは、 $\arccos(L1 \cdot L2) / (|L1| |L2|) < \pi/4$ の場合に相当する。

回し動作対象の回転軸は線分 $P(0, N)$ ,  $P(1, N)$ , 取っ手は $P(2, N)$ とする。

## 2.2 タッチスクリーンイベントに基づくユーザ操作意図の推定法

ロボットの視野画像はインターフェースを通してリアルタイムでユーザに提示され、ユーザが選んだスクリーン画像上の2次元座標がロボット側に送られる。ここから、ロボットがその認識処理計算や動作生成計算に使うためには3次元の位置姿勢が必要になる。本節ではユーザが指示したスクリーン上の2次元画像点からロボットの3次元座標を推測する手法を述べる。ここでは基準座標が異なる2つセンサ、すなわちユーザが指示する二次元の画像情報が得られるセンサと、環境の三次元情報が得られるセンサの間での情報変換が課題となっている。

図2にシステムの全体像を示す。ロボットは3次元センサからスキャンしたデータを蓄え3次元点群を作る。また、ここでロボットの幾何情報と現在の位置姿勢を用いてロボットの体の3次元点をフィルタリングして取り除く。次に画像センサの視点（基準座標）においての距離画像の各点に対して、距離センサから得られた3次元点群の中で画像センサに近い点を選択し、画像センサの視点からえた仮想的な距離画像を生成する。この時、最終的に得られる距離画像よりサイズの小さい点を用いて視点変換処理を行うことで欠損の少ない画像を生成できる。

この様にして画像と3次元点群から、カメラの2次元画像の1ピクセルごとに3次元点を当てはめた、RGBに深度を持たせた画像を作る。作られた深さ付き画像をリアルタイムで生成することで、ユーザが意図した視野画像中の場所を瞬時に推測することが可能になる。視野画像上のスクリーン点から入力された時は、ロボット側は常に更新されている深さ画像のスクリーン点のピクセルに対応した3次元点を読み取るだけでよい。

またカメラの基準座標情報並びに内部校正を用いて点群をカメラ画像にマッピングしているため、カメラや3次元センサを変えても、カメラ情報を切り替えるだけで同様に使うことができる。図3に3次元センサにレーザ

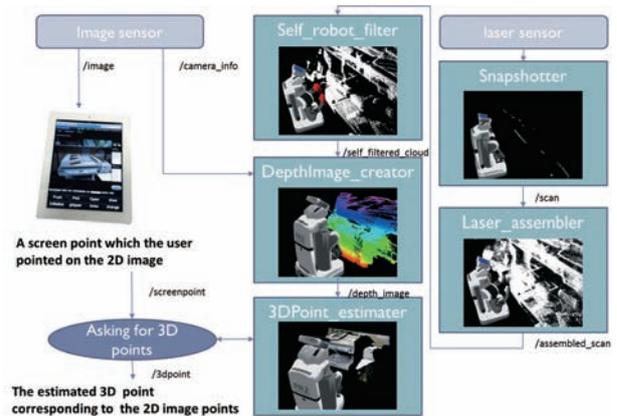
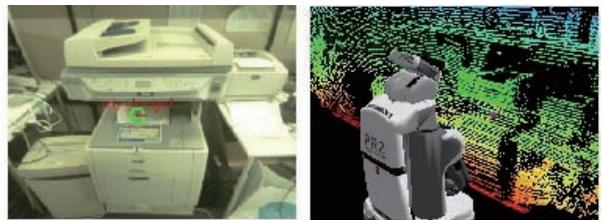


図2 仮想距離画像を用いた三次元情報の推測



An example of using a monocular camera as camera sensor, a laser range finder as three-dimensional sensor.



An example of using kinect as camera sensor and three-dimensional sensor.

図3 異なるセンサを用いた三次元情報推測例

レンジファインダ、カメラに単眼カメラを用いた例、3次元センサ、カメラともにKinectを用いた例を載せる。ともに2次元座標上の印刷機の紙取り出し口を指定すると、3次元座標上の点を正確に推測できていることがわかる。

## 2.3 タッチスクリーン上の目標情報から三次元実世界での動作候補の生成と提示

前節の処理でユーザが視野画像上で指し示した対象を三次元世界で推測することができるようになった。次に、この情報からユーザに提示するロボットの動作候補を生成する例を回す、引くのそれぞれで示す。

図4に回し動作の指示に基づく動作候補の提示例を示す。

- ユーザはインターフェース上に2本指を載せ、2点を結んだ線が対象物体の回転軸と一致するようにする。インターフェースからは、回転軸を構成する2

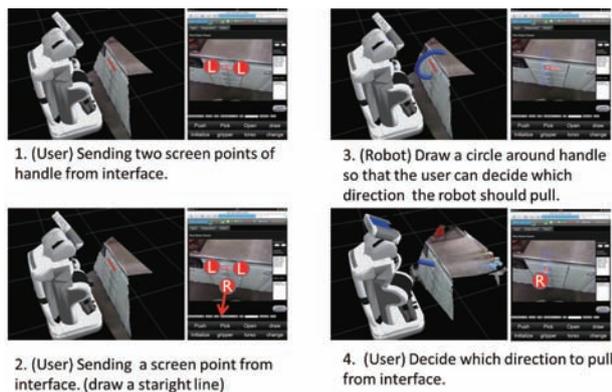


図4 引き動作の指示と提示の例

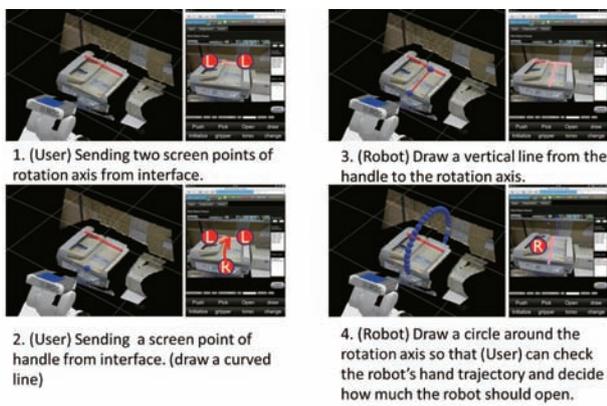


図5 回し動作の指示と提示の例

つのスクリーン上の点が送られる。

- ・ユーザは3本目の指を対象物体の取っ手上に置き、カーブした線を描くように指を動かす。これによりインターフェース側で回す動作であることが決定される。
- ・システムはスクリーン点から推測した3次元点を用いて、取っ手から回転軸に垂直な線引き、回転軸まわりで円を描くように軌道を作り、インターフェース上の視野画像上に重畳表示する。
- ・ユーザはこのロボットの手先座標の軌道となる円軌道を確認し、指をインターフェース上に再度載る。すると、円の中心から触れたところに線分が引かれるので、ユーザはロボットに開けてもらいたい位置まで指をドラッグして放し、実行を承認する

図5に引き動作の指示に基づく動作候補の提示例を示す。

- ・ユーザはインターフェース上に2本指を載せ、2点を結んだ線が対象物体の取っ手と一致するようにする。インターフェースからは、回転軸を構成する2つのスクリーン点が送られる。
- ・ユーザは3本目の指を対象物体の取っ手上に置き、まっすぐ線を描くように指を動かす。これによりイ

ンターフェース側で引く動作であることが決定される。また、指を動かし距離がロボットが引く距離に反映される。

- ・システムはスクリーン点から推測した3次元点を用いて、取っ手の中心から軌道を作り、インターフェース上の視野画像上に重畳表示する。
- ・そして、ユーザは軌道を確認し、指をインターフェース上に再度載せ、ロボットに引いてほしい方向までドラッグして放し、実行を承認する。

### 3. オンサイト行動学習のための認識行動プランニングシステム

ロボットの行動をタスクプランナで利用するためには、各動作についてそれを行うための前提条件、動作に与える引数、実行した後の状態の変化をドメインとして定義する。例えば、テーブルなどを拭く動作を定義すると、前提条件は”対象の上に何も無いこと”になり、引数は”対象とどちらの腕を使うか”状態の変化は”対象がきれいになる”と記述する。また、シンボリックに定義した各動作に対して、力制御を行う、障害物回避する、物を持つ、などしてロボットが実際に行う動作の実装はより下位のレイヤで記述される。

一方で、実世界で活動するロボットでは、対象物のシンボルは未知の場合が多い。例えば机の上を片付けるタスクの場合、机の上の物体一般に対して片付けるという動作を実行するが、それがコップなのか箱なのかは実際に机の前までいき観測するまで不明である。そこで、本研究では一般の物体を対象とした抽象度の高いプランから状態遷移図の形式で動作記述を生成し、そのなかで、例えば実際に机の前で観測し得られたシンボルを用いて一般物体を現すシンボルとのバインディングを生成し、片付けるといった動作を実行する形式とすることで、あらかじめ全ての物体に関する記述がなくとも、行動可能なプランニングシステムの構成法を提案する。また、このような構成を採用することで、その物体の片付け方法がシステムにとり不明の場合、携帯情報端末を用いてオンサイトでその片付け場所を教示することが出来るようになる。

### 4. 日常生活支援ロボットによるオンサイト行動学習実験

図6は、机の上をきれいにするという目標の記述から、それを実現する一連の手続きを生成し、さらに途中で未知の物体が存在した場合にそれを情報端末インターフェースにより支持する例を示している。

### 5. おわりに

人からの意図や指示を感じながら、ロボットがその場

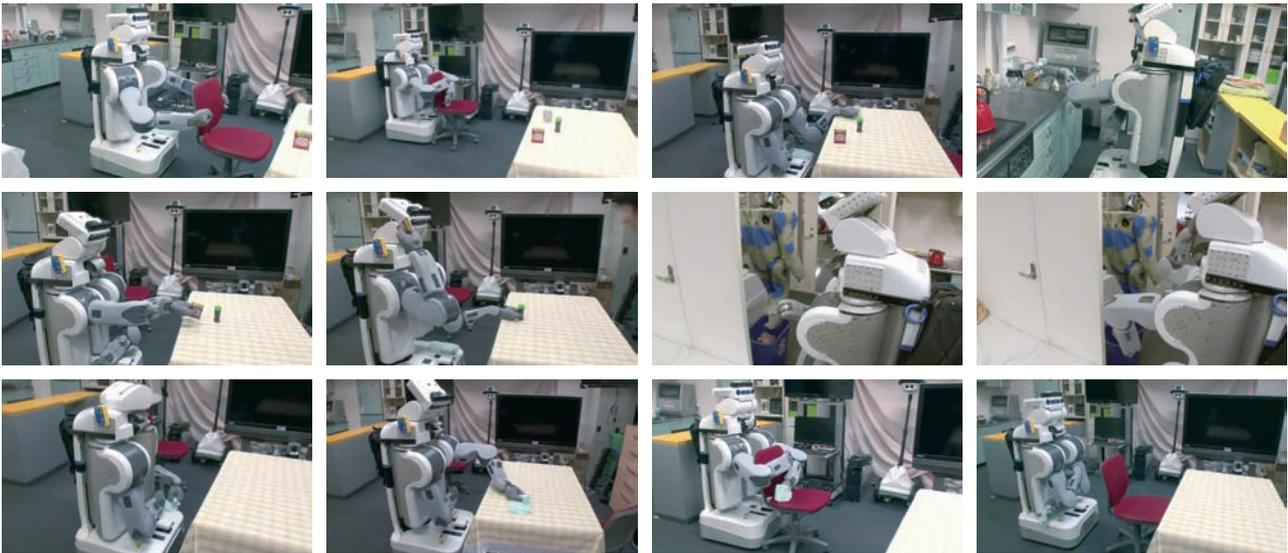


図6 片付けタスクの例

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として，近年急速に普及しているマルチタッチインターフェースを用いたマニピュレーションタスクの指示インターフェースの構成法を提案した．日常環境に存在する家具，道具の解析から押す，掴む，引く，回すの基本動作を抽出し，これが複数の指を用いたタッチジェスチャを利用することで実現可能なことを示した．また，このシステムは人の動作に応じて推論した動作候補を提示することでユーザとロボットが共通の意図を有する関係であることを確認しつつタスクを遂行することが出来る．本システムは高次のタスク推論動作システムに統合されている．すなわち，「机の上を片付ける」といった高いレベルの指示に対して，これを実現するための動作と認識のシーケンスを自動的に実現するタスク推論動作システムにおいて，未知の動作や物品が出現した場合に，マルチタッチインターフェースを用いて指示を行い，その場で行動を修正獲得できるようになっており，様々な想定外の状況が生じることが予想される日常生活支援タスクシステムにおける基盤技術として位置づけることができる．

H23年度は人と共存する環境で，その場で人からの指示を受けたり，あるいは人と対話的にタスクに関する認識行動計画知識を獲得していくシステムの構成法に取り組んだ．これにより，ロボットは認識・行動・計画の機能要素が統合された高次の自律性を前提としつつも，時には人からの指示に従い，時には人に教えてもらいながら目的のタスクを遂行するシステムの構成法を明らかにする計画とした．

片付けタスクを通じて，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，より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，より複雑な日常生活動作への展開を計る予定である．

### 参考文献

- [1] 東 馳，齊藤 学，伊藤 司，岡田 慧，稲葉雅幸：マニピュレーションロボットによる可変構造環境，計測自動制御学会論文集，Vol.48, No.2, (採録決定)，2012.
- [2] Manabu Saito, Haseru Chen, Kei Okada, Masayuki Inaba, Lars Kunze, Michael Beetz: Semantic Object Search in Large-scale Indoor Environments, in IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), Workshop on Active Semantic Perception and Object Search in the Real World, 2011.
- [3] Haseru Chen, Manabu Saito, Riankov Rosen, Kei Okada, Masayuki Inaba: View-based Multi-touch Gesture Interface for Furniture Manipulation Robots. In IEEE Workshop on Advanced Robotics and Its Social Impacts, 2011.
- [4] 三喜田浩行，東 馳，齊藤 学，岡田 慧，稲葉雅幸，片付け掃除を行うモバイルマニピュレーションロボットの認識行動計画統合システム，第12回SICEシステムインテグレーション部門講演会講演概要集，2011.

# 関節軟骨の熱伝導率特性に基づくポータブル診断プローブの開発

杉田直彦\*, 木崎通\*\*, 光石衛\*\*

## Portable Diagnostic Probe Based on Characteristics of Thermal Conductivity of Joint Cartilage

Naohiko SUGITA\*, Tohru KIZAKI\*\*, Mamoru MITSUISHI\*\*

Tissue engineering has been increasingly applied to treat joint diseases that affect components such as the cartilage and ligaments. These components do not contain blood vessels and nerves; therefore, the risk of rejection during tissue transplantation is less than that for other organs. However, treatment of the cartilage and ligaments requires highly skilled surgeons, and it is necessary to establish a quantitative evaluation method to serve as a surgical aid. It is difficult to measure the mechanical properties of the cartilage because of its viscoelasticity. Therefore, a sensing technology that enables a uniform qualitative evaluation is desired. In this study, a diagnostic probe was developed, and the thermal conductivity of cartilage was measured quantitatively over a short period of time. The probe was designed, and the thermal conductivity and water content of various samples, such as silicone rubber and bovine meniscus, were measured, and the accuracy of the developed probe was evaluated.

### 1 緒言

近年、軟骨や靭帯といった関節を構成する組織の病気において、再生医療が試みられている。軟骨や靭帯には血管や神経などの組織がないため、再生移植をした際の拒絶反応が他の臓器に比べて少ない。しかしながら、軟骨や靭帯の扱いは熟練した医師の感覚に依存しており、定量的な評価が必要とされている。軟骨は粘弾性特性を有することからその機械特性を測定することが難しい。そのため、医師が臨床で使えるようなセンシング器具は未だ研究段階であり、医師が軟骨を評価する際の共通の定量的指標を与えるセンシング技術の開発が望まれている。

膝関節は Fig.1 に示すように滑膜、半月板、関節包、軟骨、腱、靭帯で構成される。軟骨はその約7割が水分で占められ、残りの2割をコラーゲン線維、プロテオグリカン凝集体や細胞成分が占める。軟骨は、骨同士の摩擦を軽減するとともに骨にかかる荷重を軽減する。しかしながら、軟骨の摩耗や特性変化によって関節症を引き起こし、関節痛などの症状となって現れる。変形性関節症がその代表的な疾患であり、歩行などの日常生活に影響が及ぶ。

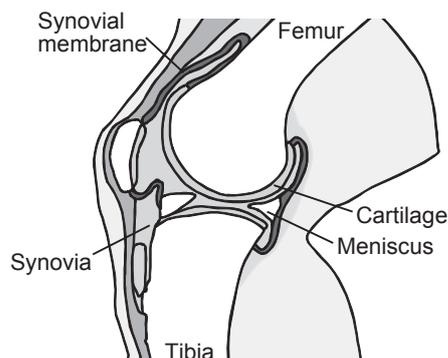


Figure 1. 膝関節の構造

治療法として、薬物による保存療法と手術による治療があるが、手術では膝部に $\phi 10$ 程度の創を数箇所あけ、内視鏡による低侵襲手術が主流である。現在医師はこの創から患部の状態を押し込み棒で押し込み軟骨の状態を把握している。そのため、変性度合いを定量的に評価する方法の確立が求められている。軟骨においては、含水率や粘弾性が定量的評価の指標となることが知られており[1]、病変部位では、含水率は高く、粘弾性は低くなるとされている。

以上を背景として、従来から関節構成体のセンシングを機械的に行う研究が行われてきた。解析の面から軟骨の機械的性質を解明しようとする試みは様々に行われている。例えば、軟骨を固液二相の物質とモデル化し、その粘弾性特性を解析した Mow による研究や[2][3][4][5]、軟骨の押し込み変形をバネマスモデルで解析した研究[6]などが挙げられる。また、関節軟骨の解析を数理的に行うための生体定数を示した研究[7]などがある。特に、Mow の固液二相理論は複雑な軟骨の含水性をモデリングしておりその精度は高い。また、軟骨の生体内での硬さを超音波によって行うなどの研究も行われてきた[8][9]。この研究では軟骨に超音波を照射し、超音波の反射エコーの強度を観察することで、軟骨の厚みや硬さを測定している。超音波による測定は軟骨厚さの測定を可能とするため有効性が高いが、軟骨の粘弾性特性や含まれる水分による特性変化などを的確にセンシングすることが課題となっている。

本研究は、関節鏡下手術において軟骨の含水率を定量的かつ簡便に計測可能とするセンシングプローブを開発することを目的とする。そこで熱電対を用いたセンシングプローブを製作し、ゴム試料やアガロースゲルの熱伝導率および含水率を測定することによってその性能を評価した。関節鏡手術時の使用における要求項目として、機器を手で保持しての測定、短時間での測定(数 s 程度)、関節軟骨への非侵襲性、関節鏡手術時の開切領域に挿入可能な機器先端部径(最大直径 10 mm)、滅菌性が挙げられる。

2012年2月7日 受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託 (東京大学大学院工学系研究科)

\*\*東京大学大学院工学系研究科

## 2 熱伝導率を用いた関節軟骨評価法の提案

### 2.1 提案概要

関節軟骨の“粘弾性”，“含水率”，“厚さ”という3つの物理的特性が関節軟骨の変性度合いの評価に利用可能と考えられる。粘弾性を用いる場合，一般に関節軟骨表面に負荷をかけ，その抗力と変位を測定するが，in vivo における測定では医師の振戦の影響を排除する工夫が必要となる。これは in vitro における測定ならば据え置き型かつ剛性の高い装置を用いることにより容易に解決可能だが，in vivo における測定では困難を伴う。また，関節軟骨の厚さのみを用いて評価する手法は現在臨床において CT を用いて行われている。しかし，関節軟骨の厚さの変化は関節軟骨が変性した結果，変形しやすさが増し，そこに体重などの負荷が加わって引き起こされる2次的な症状である。よって，厚さのみを用いた関節軟骨の評価には無理が伴う。以上から，本研究では物理的特性として関節軟骨の変性に伴う含水率の変化を用いて，関節軟骨を評価する手法を提案することとした。

含水率は物質の熱伝導率を測定することにより決定できると考えた。測定物質の水以外の物質の熱伝導率と水の熱伝導率が大きく異なる場合，わずかな含水率の変化でも大きく熱伝導率が変化するため精度良く測定可能である。機器を手で保持しての測定という要求項目に着目し，非定常熱線比較法を採用した。

### 2.2 非定常熱線比較法原理

非定常熱線法は短時間(数 s~100 s 程度)での測定が可能なることを特徴とする。同じ材質からなる2つの試料間に線熱源として電熱線を挟み，その電熱線上にスポット溶接してある熱電対により通電中の電熱線の温度を測定する。電熱線への通電開始からの経過時間と電熱線の温度上昇間の関係から，測定物質の熱伝導率が次式で算出される。

$$\lambda = \frac{q}{2\pi} \cdot \frac{d \ln t}{d\theta} - \lambda_{known} \quad (1)$$

ただし， $\lambda$ は試料の熱伝導率 W/mK， $q$ は電熱線単位長さ当たりの発熱量 W/m， $t$ は経過時間 s， $\theta$ は電熱線の上昇温度 K， $\lambda_{known}$ は比較物質の熱伝導率 W/mK である。

### 2.3 熱伝導率測定機器のシステム概要

Fig.2 に製作した機器を，Fig.3 に先端部を示す。測定中において，電熱線へは定電圧安定化電源より電力を供給するが，安定化電源は電圧を一定に保つことしかできず，電熱線の発熱量に等しい消費電力を一定に保つには電熱線の抵抗率が温度上昇によって変化しないことが必要である。そのため電熱線の材質として，抵抗値の温度特性が  $2 \times 10 \Omega\text{m/K}$  と非常に低い直径  $25 \mu\text{m}$  のコンスタンタンを用いることとした。

熱電対は K 型熱電対を用いた。起電力 - 温度特性がほぼ直線に近く，起電力の温度への変換が容易であり，耐食性が高いという特徴を持つためである。また，熱電対が有する熱容量が電熱線へ与える影響を最小限に

するため，電熱線線径と比較し，できるだけ線径の小さな熱電対を用いる必要がある。そこで，線径を  $13 \mu\text{m}$  とした。

比較物質には，柔らかくある程度の変形が容易な物質を用いる必要があることから，発泡断熱材(ダウ化工株式会社製)を用いた。

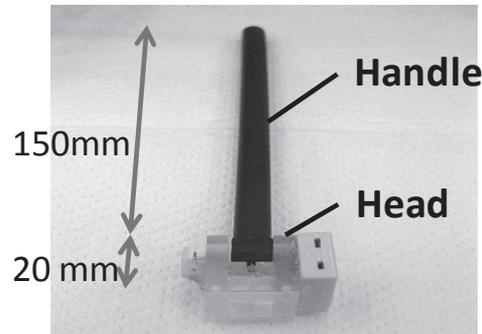


Figure 1. 熱伝導率測定機器外観

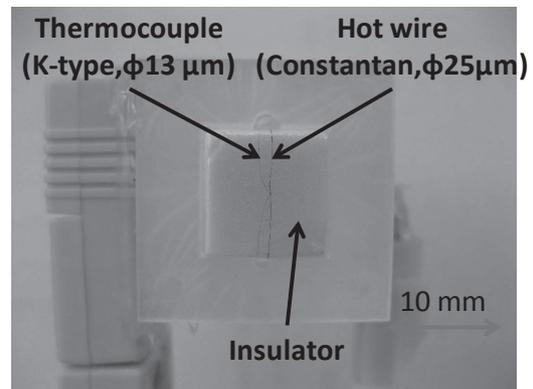


Figure 2. 熱伝導率測定機器先端部

## 3 発泡断熱材およびシリコンゴムの熱伝導率測定実験

### 3.1 実験方法

試料としてシリコンゴム(入間川ゴム株式会社)，および発泡断熱材(ダウ化工，スタイロフォーム TMIB)を用いた。用いたシリコンゴムは Hs 硬度が  $60^\circ$ ， $70^\circ$  の2種類で，直径  $40 \text{ mm}$ ，厚さ  $1 \text{ mm}$  のシート状の形状を有する。また発泡断熱材は  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  の形状である。

Fig.3a に試料として用いた発泡断熱材およびシリコンゴムを示す。また，Fig.3b は実験風景を示す。製作した機器を用いて，これらシリコンゴムおよび発泡断熱材の熱伝導率を測定した。一方，シリコンゴム試料の熱伝導率測定を JFCC (Japan Fine Ceramics Center) に依頼し，シリコンゴム試料の熱伝導率の真値を得た。JFCC における熱伝導率測定法はレーザーフラッシュ法である。発泡断熱材に関してはその熱伝導率が公表されており，その値を真値として用いた。

### 3.2 実験結果

それぞれの試料について5回測定し，その平均を本提案機器での測定結果とした。表1にこれらの結果を示す。発泡断熱材の熱伝導率は建材試験センターにおける測定結果が公表されており， $0.0368 \text{ W/mK}$  である。2種類のシ

リコンゴムについて、JFCC へ依頼して行った熱伝導率の測定結果はそれぞれ、0.24 W/mk, 0.30 W/mk であった。本測定実験においては、これらを真値とした。Fig.4 に以上の測定結果をまとめたグラフを示す。

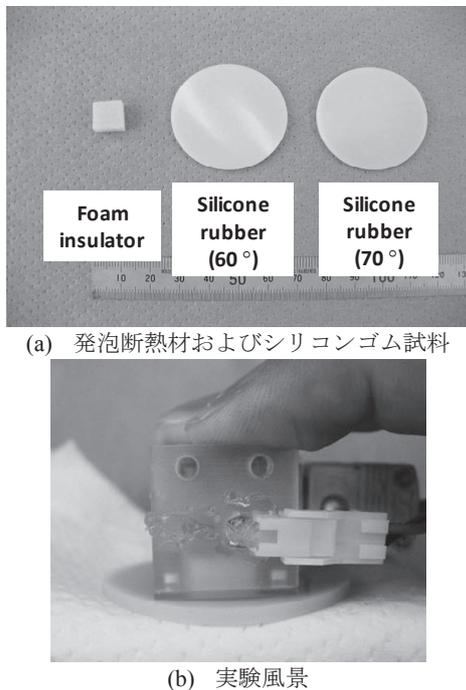


Figure 3. 実験試料および実験風景

Table 13 発泡断熱材およびシリコンゴムの熱伝導率

	熱伝導率 [W/mK]	標準偏差
発泡断熱材	0.0376	0.00188
シリコンゴム(Hs 60°)	0.547	0.0324
シリコンゴム(Hs 70°)	0.662	0.0604

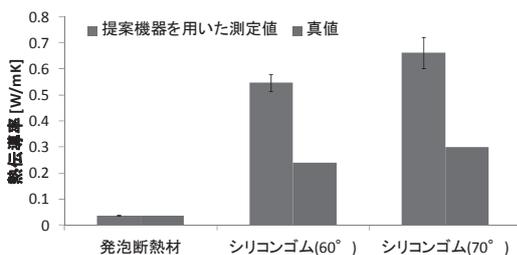


Figure 4. 発泡断熱材およびシリコンゴムの熱伝導率

### 3.3 考察

提案機器を用いた測定結果について、発泡断熱材については公表されている熱伝導率の値と非常に近い値が得られた。シリコンゴムについては、レーザーフラッシュ法の結果との間で誤差が見られたものの、オーダーは合っていた。さらに測定値のオーダーは真値と合っており、ばらつきに関しても変動係数が全て 10 %以下に収まった。以上の結果から、提案機器を用いて試料の熱伝導率を少なくとも相対的に測定可能なことが示された。本機器の目標は試

料の熱伝導率を正確に測定することではなく、熱伝導率から含水率を決定することである。一方、測定した熱伝導率から含水率を決定するためにはあらかじめ検量線を作製しておく必要がある。相対的に熱伝導率が測定可能であれば、検量線を作製可能であるため、本機器は十分な能力を有すると判断した。

測定開始からの経過時間の自然対数と電熱線上昇温度間の関係は、発泡断熱材の場合非常にノイズの少ない直線になっているのに対し、シリコンゴムは 2 種類とも直線にはなっているもののノイズが多かった。このノイズはシリコンゴムの弾性の大きさに関係していると考えられる。発泡断熱材は体積の大部分を気泡が占めているため非常に変形しやすく弾性が小さい。そのため、機器を押しつけた時比較物質及び電熱線に良く密着する。一方、シリコンゴムの場合ある程度変形するものの弾性が大きく、発泡断熱材と比較すると変形しにくい。そのため、機器を押しつけた時の密着性が悪く、測定データにノイズがのったと考えられる。関節軟骨は今回用いた硬度のシリコンゴムと比較して変形しやすいため、関節軟骨測定時にはここまでのノイズはのらないと予想できる。またシリコンゴムの測定結果は真値との誤差が大きかった。これは電熱線両端から逃げる熱量および、熱電対に逃げる熱量が存在することによると考えられる。

## 4 アガロースゲルの熱伝導率測定実験

### 4.1 実験方法

次に、アガロースゲルの熱伝導率測定実験を行った。実験目的は、ゲル試料の含水率変化に伴う熱伝導率変化に関して、提案機器を用いて測定可能であることの検証である。Fig.5 に試料として用いたアガロースゲルおよび実験風景を示す。関節軟骨は Type-II コラーゲン線維により支持されている。一方、アガロースゲルは主にアガロース線維により支持されている。関節軟骨とアガロースゲルではこのように成分は異なるが、構造が非常に類似している。そのためアガロースゲルを試料として用いた。

まず、アガロースゲルを作製し 25 mm×25 mm×5 mm 程の大きさに切り出した。本提案機器を用いて測定し、その後 37 度に保たれたインキュベータ中で乾燥させるというサイクルを一定時間ごとに繰り返した。1 サイクルでの測定は 5 回行い、平均をその時点での試料の熱伝導率とした。また、それぞれの測定サイクルごとに電子天秤を用いてアガロースゲル試料の重量を測定した。測定が終了したのち、アガロースゲルを完全に乾燥させ、その時の重量(乾燥重量)も測定した。この乾燥重量をもとに、各サイクルでの含水率を算出した。

### 4.2 実験結果

Fig.6 に提案機器により測定した含水率と熱伝導率の関係を示す。含水率変化に伴う熱伝導率の変化を測定可能であった。しかし、熱伝導率変化が見られるのは熱伝導率が 50 %以下の時であった。70 %程度の高い含水率を有する関節軟骨の測定可能性に関してはさらなる検証を必要とする。

本提案機器を用いた測定結果はいずれもばらつきが小さく収まり、変動係数は 20 %以下であることから、熱伝導率は測定可能であることが示された。また、図に示したように含水率が低下するに伴い、熱伝導率の低下する傾向

が示された。

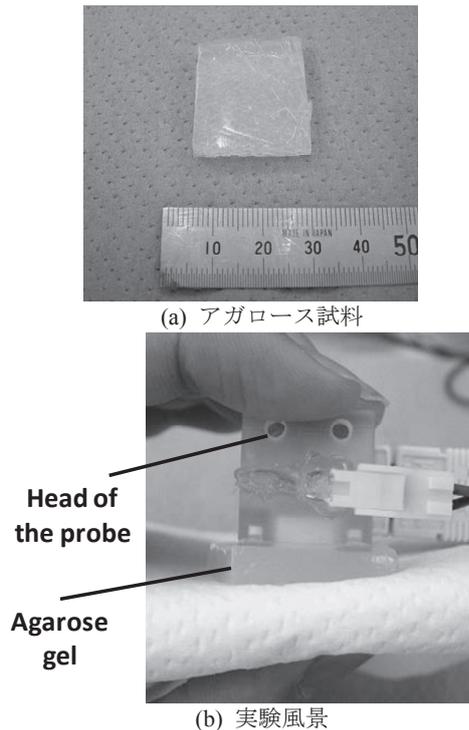


Figure 5. アガロース試料および実験風景

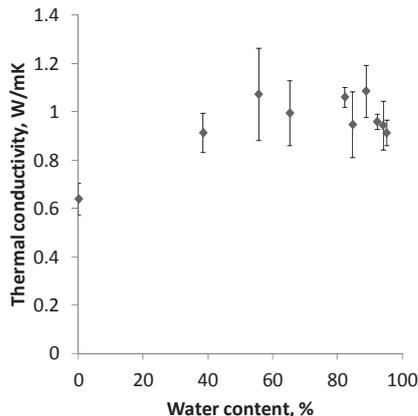


Figure 6. 含水率と熱伝導率の関係

#### 4.3 考察

以上より、本測定機器を用いてアガロースゲルの含水率変化に伴う熱伝導率変化を測定可能なことが実証できた。しかし、含水率の低下に伴って熱伝導率は一様に低下していない。試料の含水率が50%以下の時、熱伝導率は低下傾向を示したが、50%以上の時はほぼ一定である。一方、実際の関節軟骨の含水率は約70%であることが分かっている[10]。関節軟骨の変性が進行しても含水率が60%以下になることはないと考えられる。このことより、実際に熱伝導率を用いて関節軟骨の含水率変化を測定できるのかについては検討を続ける必要がある。構造的に類似しているとはいえ、今回試料に用いたゲルの主成分であるアガロースはコラーゲンとは異なる。今回の実験で観察された現象が、アガロースゲル固有のものか、関節軟骨にもあてはまるのかに関して、今後検討する必要がある。また、測定

時の問題として、高含水率ゲルの乾燥質量が非常に小さいことが挙げられる。試料を乾燥させる過程で、含水率が50%~0%である時間はごく短い。そのため、低含水率の領域を密に測定することは困難であるため、より素早く測定する方法を開発する必要がある。

#### 5 結言

関節鏡手術時に使用可能な関節軟骨評価手法として、関節軟骨の熱伝導率を用いた手法を提案した。結論は以下の通りである。

- ・ 非定常熱線比較法を原理として試料表面に押しつけるだけで熱伝導率が測定可能なプローブ型機器を製作した。
- ・ 本提案機器により発泡断熱材及びシリコンゴム（硬度 60°, 70°）の熱伝導率を測定し、それぞれ別の方法で測定した真値と比較した結果、熱伝導率の測定が可能なが実証できた。
- ・ 本提案機器によりアガロースゲルの含水率変化に伴う熱伝導率の変化を測定できた。しかし、熱伝導率が変化したのは含水率が約50%以下の時であった。70%程度の含水率を有する関節軟骨の測定が可能性については、今後の詳細な検討を要する。

#### 参考文献

- 1) A.J. Bollet, J.L. Nance, "Biochemical Findings in Normal and Osteoarthritic Articular Cartilage. II. Chondroitin Sulfate Concentration and Chain Length, Water, and Ash Content," *Journal of Clinical Investigation*, vol. 45, no. 7, pp. 1170-1177, 1966.
- 2) G.A. Ateshian, W.H. Warden, J.J. Kim, R.P. Grelsamer, V.C. Mow, "Finite Deformation Biphasic Material Properties of Bovine Articular Cartilage from Confined Compression Experiments," *Journal of Biomechanics*, vol.30, no.11/12, pp.1157-1164, 1997.
- 3) A.F. Mak, W.M. Lai, V.C. Mow, "Biphasic Indentation of Articular cartilage - I. Theoretical Analysis," *Journal of Biomechanics*, Vol.20, No.7, pp.703-714, 1987.
- 4) V.C.Mow, M.C.Gibbs, W.M.Lai, W.B.Zhu, K.A.Athanasios, "Biphasic Indentation of Articular Cartilage - II. A Numerical Algorithm and an Experimental Study," *Journal of Biomechanics*, Vol.22, No.8/9, pp. 853-861, 1989.
- 5) Ch.C-B. Wang, C.T. Hung, V.C. Mow, "An Analysis of the Effects of Depth-dependent Aggregate Modulus on Articular Cartilage Stress-relaxation Behavior in Compression," *Journal of Biomechanics*, Vol.34, pp.75-84, 2001.
- 6) 田中信行, 東森充, 金子真, "Analysis of Inverse Problem for Estimating Parameters of Tissues 生体組織パラメータ推定のための逆問題解析," 日本機械学会 2007 年度年次大会講演論文集 (5), pp.515-516, 2007.
- 7) 森田真史, "関節軟骨部モデル化のための生体定数," *バイオメカニズム学会誌*, vol.17, no.4, pp.209-215, 1993.
- 8) K. Hattori, K. Mori, T. Habata, Y. Takakura, K. Ikeuchi, "Measurement of the Mechanical Condition of Articular Cartilage with an Ultrasonic Probe: Quantitative Evaluation Using Wavelet Transformation," *Clinical Biomechanics*, vol.18, pp.553-557, 2003.
- 9) 竹中慎, 大橋徹夫, 名嘉マルコ寛, 服部耕治, 幅田孝, 高倉義典, 池内健, "超音波反射波を用いた関節軟骨変性の評価法," 日本機械学会第16回バイオエンジニアリング講演会講演論文集, pp.381-382, 2004.
- 10) 濱田一成, "近赤外線水分計を用いた関節軟骨含水率の定量評価に関する基礎的研究," 新潟大学工学部研究報告, Vol.58, p.5-6, 2009.

# 軸対称噴流熱拡散場での瞬間速度・瞬間温度計測のための 複合プローブ開発に関する研究

長 田 孝 二\*, 酒 井 康 彦\*\*

**On the development of a composite probe for simultaneous measurement of instantaneous velocity and temperature for measurements of heat transfer in an axisymmetric thermal jet**

Kouji NAGATA\*, Yasuhiko SAKAI\*\*

The composite probe for simultaneous measurement of instantaneous velocity and temperature in an axisymmetric turbulent jet is designed and its measurement accuracy is evaluated. The probe consists of a hot-wire and a cold-wire probes which measure the instantaneous velocity and temperature, respectively. The cold-wire probe is placed upstream of the hot-wire probe, and the cold-wire and the hot-wire are connected to a constant-current circuit and a constant-temperature anemometer, respectively. The influence of the aspect ratio (i.e., the ratio of the diameter and the length) of the cold-wire and the streamwise gap between the wires on the measurement accuracy is evaluated. The results show that thinner cold-wire and larger aspect ratio makes a frequency response of temperature measurement by the cold-wire better in high- and low-frequency range, respectively. Furthermore, the simultaneous measurement of the velocity and temperature is realized when the streamwise gap between the two wires is 1.5 mm.

## 1. 緒 言

噴流は混合・拡散・化学反応などの工業的な場面で多用されており、省エネルギー化・地球温暖化防止の観点から効率的な利用が求められている。このため、噴流の制御に関する研究が数多く行われ<sup>1)~5)</sup>、制御の効果や制御時の噴流場に関して考察が進められている。しかし、噴流中における混合・拡散・反応の効率の評価に必要な物理量であるスカラ量（物質の濃度や温度など）と速度場の同時測定による結合統計量の評価はこれまでほとんど行われておらず、より効率的な制御手法の構築や制御効果の高精度な評価・予測に向け、スカラ量と速度の同時測定結果を用いた結合統計量の評価や各種乱流モデルとの比較が求められている。

そこで本研究では、噴流中の速度と温度の同時測定を行うに先立ち、まず定電流回路を利用した温度計を製作し、温度検知に使用する細金属線（タンゲステン線）の線径や線径と細線長さの比、すなわちアスペクト比が温度の測定結果に及ぼす影響を調べた。次に、その結果に基づき、噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定による結合統計量の評価を目的に、速度測定用の熱線と温度測

定用の冷線で構成された速度・温度同時測定用複合プローブを製作し、熱線プローブ、冷線プローブ単独での測定結果と比較することにより、同時測定の精度を評価した。なお、熱線と冷線を近接配置した場合、熱線や冷線で誘起される速度擾乱や温度擾乱により測定精度が低下し、同時測定が実現しない恐れがあるため、熱線と冷線の配置の適正化も合わせて検討した。

## 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40mm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8mm下流のポテンシャルコア領域に直径 $d=30\text{mm}$ の真鍮製のスキマー（排除部）を設置した。噴流と周囲流体との間に温度差を作り、温度拡散場を形成するため、送風機の空気取込口にヒーター（発熱量：1kW）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500mm×500mm、中心軸方向の長さが800mm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。

2012年2月1日 受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託（名古屋大学大学院機械理工学専攻）

\*\*名古屋大学大学院機械理工学専攻

《Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University》

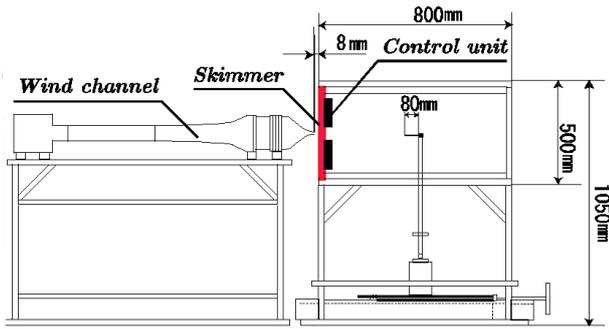


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

## 2.2 測定装置

本研究では定電流回路を利用した冷線温度計を自作し計測を行った。これは、冷線温度計は比較的時定数が小さく、軸対称噴流中の温度分布のように温度の時間変化が激しい場における測定に適しているためである。冷線温度計の回路は定電圧回路、ホイートストブリッジ回路、インストルメンテーションアンプ回路から構成されており、定電圧回路でホイートストブリッジ回路に一定微小電流を印加し、インストルメンテーションアンプ回路で増幅を行った。このとき、ホイートストブリッジの一辺を細金属線（タングステン線）とすると、タングステン線の抵抗が流体の温度に応じて変化し、温度検知部とすることができる。速度の測定には自作の定温型熱線流速計を用いた。回路は流速の検知部となる金属細線（タングステン線）を一辺にもつホイートストブリッジと差動増幅器を組合せて構成されており、加熱電流により金属細線の温度が一定に保たれるようになっている。

図2に速度・温度同時測定用複合プローブの概略を示す。複合プローブは速度測定用の熱線プローブと温度測定用の冷線プローブで構成されており、熱線プローブは冷線プローブに対して下流側に設置されている。

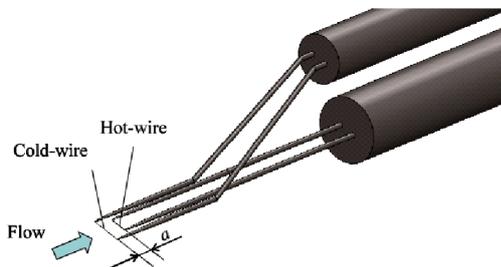


Fig. 2 Schematic of the composite probe

## 2.3 実験条件

### 2.3.1 冷線の線径とアスペクト比の影響に関する検討実験

本研究では温度検知部として使用するタングステン線の長さ $l$ と線径 $d$ の比（アスペクト比）が測定結果に及

ぼす影響を調べるため表1に示す条件で測定を行い、結果の比較を行った。噴流出口部におけるレイノルズ数  $Re_j (= U_j d / \nu, U_j: \text{出口流速}, \nu: \text{動粘度})$  を約10,000とし、測定位置を  $x/d=7.5, y/d=0.0, z/d=0.0$  の位置とした。また、測定時のサンプリング周波数を20kHz、サンプリング時間を約13.1秒とした。冷線温度計の出力電圧はAD変換器（NI, USB-9215）によりパソコンのハードディスクに保存された。なお、温度場は噴流の出口温度が噴流の周囲流体に対して7.5K高くなるように設定された。このとき、温度差に起因する浮力の影響が無視できることを予備実験により予め確認している。

Table 1 Experiment conditions of cold wire

No.	Diameter $d$ ( $\mu\text{m}$ )	Length $l$ (mm)	Aspect ratio $l/d$
1	5	1.5	300
2	5	2.0	400
3	5	2.5	500
4	3	0.9	300
5	3	1.2	400
6	3	1.5	500

### 2.3.2 複合プローブの適正配置に関する検討実験

熱線プローブと冷線プローブの流れ方向距離（図2中のa）が測定結果に及ぼす影響を調べるため、aを0.5mm, 1.0mm, 1.5mmと変化させた場合における複合プローブの測定精度を評価した。なお、熱線と冷線の垂直（y）方向（流れに対して垂直な方向）距離は0.0mmである。熱線は線径 $5.0\mu\text{m}$ のタングステン線、冷線は線径 $3.0\mu\text{m}$ のタングステン線とし、それぞれの長さは1.0mm, 1.8mmとした。測定は噴流中心軸上、あるいは噴流半値幅位置（ $y/b=1.0, z/b=0.0$ ）において行った。ここで $b$ は半値幅である。レイノルズ数や温度条件、測定時のサンプリング周波数などの条件は2.3.1節で述べたものと同一である。

## 3. 結果および考察

### 3.1 冷線の線径とアスペクト比の影響に関する検討実験結果

図3に  $x/d=7.5, y/d=0.0, z/d=0.0$  で測定した温度変動のパワースペクトルを示す。各図の横軸は周波数（Hz）、縦軸はパワースペクトルを表している。また、図中の直線は $-5/3$ の傾きの直線を表している。図3(a), (b)より、100Hz以下の周波数帯域の測定結果に相違が見られ、アスペクト比が300の場合（No.1およびNo.4）の測定結果は、アスペクト比が400, 500の測定結果（Nos.2,3,5,6）に比べて利得が小さくなっていることがわかる。図3(c)より、同一のアスペクト比（=500）で線径が異なる（ $3\mu\text{m}, 5\mu\text{m}$ ）プローブを用い

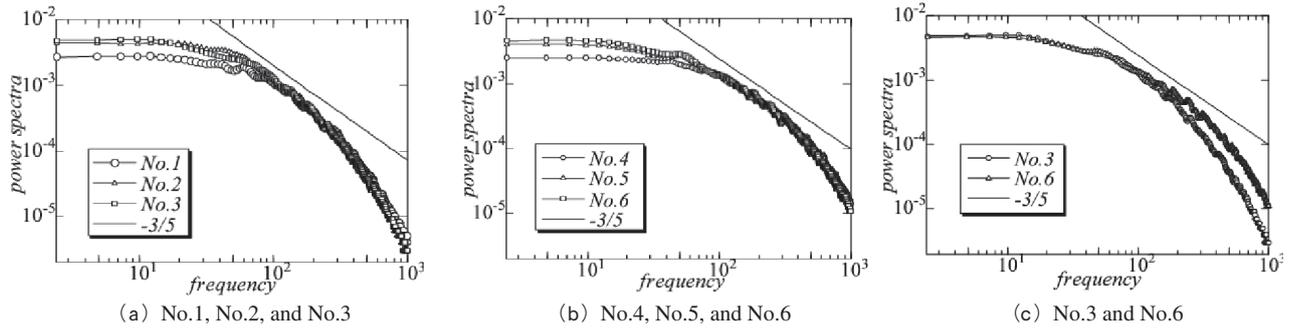


Fig. 3 Power spectra of temperature fluctuations

た場合、特に高周波数帯域（100Hz以上）の測定結果に差異が見られる。すなわち、線径が $3\mu\text{m}$ のプローブの測定結果は $5\mu\text{m}$ のプローブに比べてより高い周波数域まで $-5/3$ の直線に沿っており、乱流中の温度変動のワースペクトルの特徴である $-5/3$ 乗則を、より高い周波数まで捉えられていることがわかる。これより、線径を細くしアスペクト比を大きくすることで精度の高い温度計測ができることが明らかとなった。

3.2 複合プローブの適正配置に関する検討実験結果

図4(a)に $x/d=7.5$ での噴流中心 ( $y/b=z/b=0.0$ ) において複合プローブで測定した速度変動のワースペクトルを示す。実線は熱線プローブ単独で測定した結果を表

している。図より、 $a$ の値に関わらず測定結果が熱線プローブ単独での測定結果とよく一致していることがわかる。なお、このときの速度変動のrms値は、熱線プローブ単独では $0.68\text{m/s}$ 、 $a=0.5\text{mm}$ 、 $1.0\text{mm}$ 、 $1.5\text{mm}$ ではそれぞれ $0.64$ 、 $0.65$ 、 $0.68\text{m/s}$ であった。図4(b)に $x/d=7.5$ での噴流半値幅位置 ( $y/b=1.0, z/b=0.0$ ) において複合プローブで測定した速度変動のワースペクトルを示す。図より、 $a$ を $1.5\text{mm}$ とすることで測定結果が熱線プローブ単独の測定結果とよく一致していることがわかる。なお、このときの速度変動のrms値は熱線プローブ単独では $0.78\text{m/s}$ 、 $a=1.5\text{mm}$ では $0.79\text{m/s}$ であった。

図5(a)に $x/d=7.5$ での噴流中心 ( $y/b=z/b=0.0$ ) において複合プローブで測定した温度変動のワースペクトル

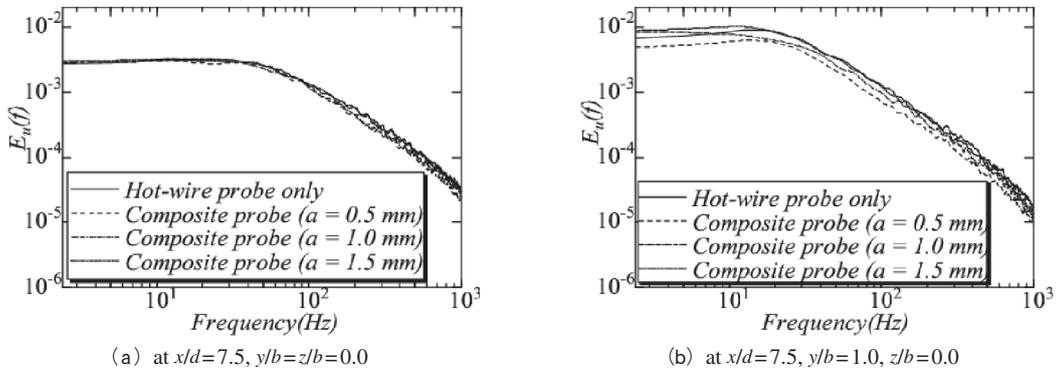


Fig. 4 Power spectra of velocity fluctuations

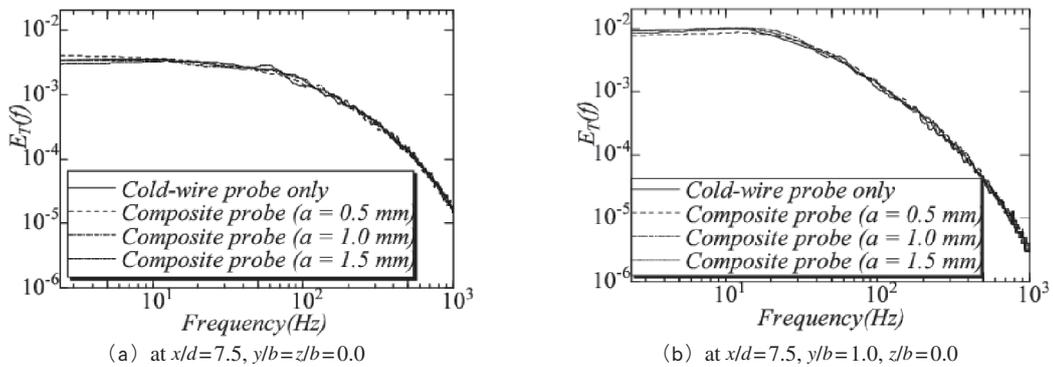


Fig. 5 Power spectra of temperature fluctuations

ルを示す。実線は冷線プローブ単独で測定した結果を表している。図より、 $a$ の相違による測定結果の差異は非常に小さいことがわかる。なお、このときの温度変動のrms値は、冷線プローブ単独では0.71K、 $a=0.5\text{mm}$ 、 $1.0\text{mm}$ 、 $1.5\text{mm}$ ではいずれも0.70Kであった。図5(b)に $x/d=7.5$ での噴流半値幅位置 ( $y/b=1.0$ ,  $z/b=0.0$ )において複合プローブで測定した温度変動のパワースペクトルを示す。図より、この場合も $a$ の値に関係なく測定結果が冷線プローブ単独の測定結果とほぼ一致していることがわかる。なお、このときの温度変動のrms値は冷線プローブ単独では0.77K、 $a=1.5\text{mm}$ では0.79Kであった。

紙面の都合上図を省略するが、噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定を行い、得られた乱流統計量を速度及び温度の単独測定結果と比較することにより測定精度の妥当性について評価した。その結果、同時測定用プローブの熱線プローブと冷線プローブの流れ方向距離を $1.5\text{mm}$ とすることで噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定が実現できることが確認された。

#### 4. 結 論

噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定を行うに先立ち、定電流回路を利用した温度計を製作し、温度検知に使用する細金属線（タンゲステン線）の線径や線径と細線長さの比、すなわちアスペクト比が温度の測定結果に及ぼす影響を調べた。その結果、アスペクト比は特にスペクトルの低周波数域の測定結果に影響を与え、線径は

特にスペクトルの高周波数域の測定結果に影響を与えることがわかった。これより、精度の高い温度測定を行うためには、線径を細くしアスペクト比を大きくする必要があることが明らかとなった。続いて、得られた知見を基に、速度—温度同時測定用のプローブを製作し、噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定を行い、速度及び温度の単独測定結果と比較することにより、測定精度の妥当性について評価した。その結果、同時測定用プローブの熱線プローブと冷線プローブの流れ方向距離を $1.5\text{mm}$ とすることで噴流中の瞬間速度と瞬間温度の同時測定が実現できる可能性が示された。

**謝辞** 本研究を遂行するにあたり、寺島修氏（名古屋大学）、安藤祐斗氏（名古屋大学）および三浦健介氏（名古屋大学）の協力を得た。記して謝意を表す。

#### 参考文献

- (1) Zaman, K.B.M.Q., *J. Fluid Mech.*, Vol.383 (1999), pp. 197-228.
- (2) Zaman, K.B.M.Q., Reeder, M.F. and Samimy, M., *Phys. Fluids*, Vol.6, No.2 (1994), pp.778-793.
- (3) Mi, J. and Nathan, G.J., *Int. J. Heat and Mass Trans.*, Vol.42 (1999), pp.3919-3926.
- (4) Suzuki, H., Kasagi, N. and Suzuki, Y., *Experiments in Fluids*, Vol.36 (2004), pp.498-509.
- (5) Nagata, K., Sakai, Y., Shirokawa, M. and Kubo, T., *J. Fluid Science and Technology*, Vol.3, No.2 (2008), pp. 292-302.

# 配置問題に対する実用的アルゴリズムの設計と解析

今 堀 慎 治\*

## Practical algorithms for cutting and packing problems

Shinji IMAHORI\*

In this research, practical algorithms for cutting and packing problems are studied. Most of cutting and packing problems are known to be NP-hard, and heuristic algorithms have been proposed in these decades. For the rectangle packing problem, the best-fit algorithm was proposed in 2004 and is a representative heuristic algorithm nowadays. We proposed an efficient implementation of the best-fit algorithm and analyzed its theoretical approximation ratio. We also proposed an efficient algorithm that enumerates all the bottom-left stable positions for a layout with overlap. In this report, we introduce the best-fit heuristic for the three-dimensional packing problem and give an efficient implementation. We also study the best-fit heuristic for the rectilinear block packing problem.

### 1. はじめに

配置問題とは、いくつかの対象物を互いに重ならないように与えられた領域内に配置する問題であり、多くの分野に応用を持つ生産計画問題の1つである。この問題は、対象物や領域の次元、形状、配置制約、目的関数等により非常に多くの種類があることが知られている。代表的な問題に長方形詰め込み問題があり、幾何学や組合せ最適化の分野で古くから研究されてきた。この問題はNP困難であり、実用的な規模の問題例に対して厳密な最適解を求めることは難しいため、様々な近似解法が提案されてきた。その代表的なものにbest-fit法[1]がある。best-fit法とは、注目している隙間を最大限に利用できる長方形を詰め込むことを繰り返す解法である。この解法はデータ構造を工夫することで、 $n$ 個の長方形を $O(n \log n)$ 時間[3]で配置することができる。また、best-fit法を含む多くの近似解法は、長方形を下にも左にも移動できない位置に配置するが、そのような点を効率的に求める手法が著者らによって提案された[2]。

本研究では、実用上重要である2つの配置問題（3次元ストリップパッキング問題、レクタリニア図形配置問題）に対して、best-fit法を拡張した手法を提案し、文献[2]の結果を用いた効率的実現法を提案する。また、提案手法の実問題に対する性能を検証するため、数値実験を通して既存手法との比較を行う。紙数の都合上、本稿では3次元箱詰め問題に対する研究の概略を紹介するに留める。詳細は文献[5]を参照されたい。

### 2. 3次元配置問題

3次元配置問題は、配置制約や目的関数の異なる複数の問題の総称である。本稿では、3次元ストリップパッキング問題と呼ばれる問題を考えるが、提案するアルゴリズムのアイデアは、他の問題にも自然に適用することができる。3次元ストリップパッキング問題の入力は、直方体の容器の幅 $W$ と高さ $H$ 及び直方体集合 $I = \{1, 2, \dots, n\}$ に含まれる各直方体 $i \in I$ の幅 $w_i$ 、高さ $h_i$ 、奥行き $d_i$ である。各直方体は $t (\leq n)$ 種類の形状集合 $K = \{1, 2, \dots, t\}$ のいずれかを形状として持つものとする（すなわち直方体 $i$ と $j$ の形状がともに $k \in K$ であれば、 $w_i = w_j$ 、 $h_i = h_j$ かつ $d_i = d_j$ が成り立つ）。問題の目的は、各直方体を重ならないように容器に詰め込み、容器の可変長の奥行き $D$ を最小化することである。なお、本稿では直方体の回転を許さない問題を考えるが、本稿で提案するアルゴリズムは回転を許す問題にも自然に拡張できる。座標のX軸、Y軸、Z軸はそれぞれ直方体又は容器の幅、高さ、奥行き方向に対応し、右（同様に上、手前）に行くほどX（同様にY、Z）座標は大きくなるものとする。直方体 $i$ を配置したとき、 $i$ の最も奥かつ下かつ左の頂点の座標を $(x_i, y_i, z_i)$ と表し、これを単に直方体 $i$ の座標（あるいは参照点の座標）と呼ぶ。直方体の回転を許さないため、各直方体の配置を座標を用いて一意に定めることができる。この問題を定式化すると次式ようになる：

$$\text{目的関数} \quad D \rightarrow \text{最小化}$$

$$\text{制約条件} \quad 0 \leq x_i \leq W - w_i, \quad \forall i \in I, \quad (1)$$

$$0 \leq y_i \leq H - h_i, \quad \forall i \in I, \quad (2)$$

$$0 \leq z_i \leq D - d_i, \quad \forall i \in I, \quad (3)$$

任意の相異なる直方体対 (4)

$i, j \in I$  が次の6つの不等式の  
少なくとも1つを満たす:

$$\begin{aligned} x_i + w_i &\leq x_j, & x_j + w_j &\leq x_i, \\ y_i + h_i &\leq y_j, & y_j + h_j &\leq y_i, \\ z_i + d_i &\leq z_j, & z_j + d_j &\leq z_i. \end{aligned}$$

制約条件(1)–(3)は各直方体  $i \in I$  が容器の中に配置されていることを、制約条件(4)は直方体が互いに重ならないことを表す。

### 3. アルゴリズム

本研究では、文献[2]で提案した2次元上のBL点を発見するアルゴリズム Find2D-BL を用いて、best-fit法による3次元の箱詰めを行うアルゴリズムを提案する。3.1節で一般的に多角形の重なり判定に用いられる no-fit polygon の説明を行い、3.2節で Find2D-BL の説明を行う。3.3節で3次元箱詰めの解法について説明する。

#### 3.1 no-fit polygon

no-fit polygon (NFP) とは、平面上で多角形の重なりを判定する方法である。多角形  $P$  と  $Q$  が与えられ、 $P$  の配置が固定されているとする。このとき、 $P$  と  $Q$  が重なりを持つような  $Q$  の参照点の座標の集合を  $P$  に対する  $Q$  の NFP と呼び、 $NFP(P, Q)$  と表す。 $P$  と  $Q$  がともに長方形の場合、 $NFP(P, Q)$  は  $Q$  を  $P$  と接するように平行移動させたときの  $Q$  の座標 (本稿では左下の頂点の座標) の軌跡の内部領域である。

同様の考え方を3次元に拡張することにより、直方体の重なりを判定する NFP を作成することができる。具体的には、位置  $(x_j, y_j, z_j)$  に配置されている直方体  $j$  に対する直方体  $i$  の NFP は、

$$\begin{aligned} NFP(j, i) = \{(x, y, z) \mid &x_j - w_i < x < x_j + w_j, \\ &y_j - h_i < y < y_j + h_j, \\ &z_j - d_i < z < z_j + d_j\} \end{aligned}$$

である。以後、3次元に拡張した NFP のことも単に NFP と呼ぶ。

#### 3.2 2次元上のBL点発見法

既配置の長方形がいくつかあり、新たに長方形  $i$  を配置しようとするとき、2次元上のBL点とは、長方形  $i$  を既配置の長方形に重なりなく配置できる位置の中で、Y座標が最も小さく、Y座標が同じときはX座標が最も小さい位置である。Find2D-BLは、NFPを用いて2次元上のBL点を発見するアルゴリズムである。

既配置の長方形全てに対し長方形  $i$  の NFP を作成すると、 $i$  の座標がそれら NFP のいずれの内部にも含まれないならば、既配置の長方形のいずれとも重なることなく  $i$  をその位置に置くことができる。また、容器内部に配置するという制約も容器に対する NFP を用いて表現できる。Find2D-BLは、走査線 (sweep-line) を用いてこのような点を発見するという考え方に基づいている。X軸に平行な走査線を考え、これを容器の底からY軸の上方向に向かって動かす。このとき、走査線上の任意の点における NFP の重複の数が分かるようなデータ構造を維持しておく。走査線上で NFP の重複数が0になる位置が初めて現れたとき、走査線上のそのような位置の中でX座標の値が最も小さい位置がBL点となる。図1の左の図はいくつかの既配置の長方形 ( $a$  と  $b$ ) とこれから置こうとする長方形  $i$  を表し、右の図は既配置の長方形に対する  $i$  の NFP と容器に対する  $i$  の NFP (太線が NFP の境界)、及び BL 点 (中央の黒丸) を示している。

既配置の長方形の数を  $m$  とすると、Find2D-BL は  $O(m \log m)$  時間で BL 点を見つけることができる。

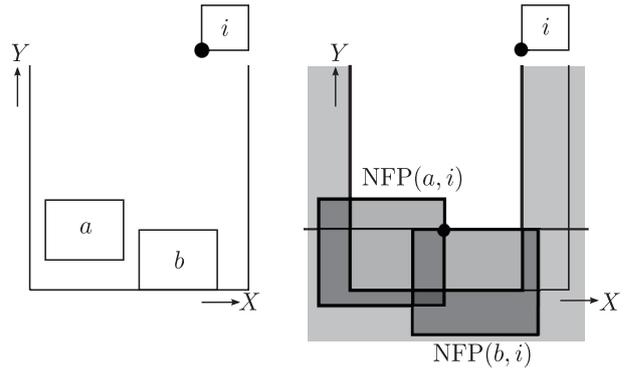


図1：2次元のBL点の例

#### 3.3 3次元におけるbest-fit法

本節では、3次元におけるBL点の定義を説明した後、Find2D-BLを用いた3次元におけるbest-fit法のアルゴリズムを提案する。はじめにこれから使用する用語を定義する。直方体の6面の中でX-Y平面に平行な2つの面のうち、Z座標の大きい方をその直方体の前面、もう一方を背面と呼ぶ。一般性を失うことなく、Z座標が0のX-Y平面を容器の最も奥とし、容器の背面と呼ぶ。

次に3次元上のBL点について説明する。任意の2点  $P_i = (x_i, y_i, z_i)$  と  $P_j = (x_j, y_j, z_j)$  に対して、

$$\begin{aligned} (z_i < z_j) \vee (z_i = z_j \wedge y_i < y_j) \\ \vee (z_i = z_j \wedge y_i = y_j \wedge x_i \leq x_j) \end{aligned}$$

が成り立つ時、 $P_i \preceq_{BL} P_j$  と記すことにする。この順序関係をBL順序と呼ぶ。既配置の直方体がいくつかあり、

新たに直方体 $i$ を配置しようとするとき、3次元上のBL点とは、直方体 $i$ を既配置の直方体に重なりなく配置可能な位置の中で、BL順序の最も小さい位置である。以後、3次元上のBL点のことを、3次元におけるBL点または単にBL点と呼ぶことにする。

3次元のbest-fit法を説明する前に、まず2次元におけるbest-fit法を説明する[1]。これは長方形を一つずつ配置する構築型解法である。まず、長方形間に幅の降順などの優先順位を定めておく（その他の順位付けルールについては文献[1]を参照）。既配置の長方形 $j$ の上辺（Y座標が $y_j + h_j$ の辺）と容器の底辺をY座標の昇順に並べ、この順に従って各辺上で以下のことを行う。現在注目している辺からX軸に平行に両側に線を伸ばし、容器の壁または既配置の長方形に遮られた位置までの線分を考える。この線分を、lowest available gapを略してLAGと呼ぶ。LAG上に配置可能な未配置の長方形の中から優先順位の最も高いものを選び、LAG上のX座標の最も小さい位置に長方形の左下の頂点を配置する（文献[1]では配置位置について他の方法も提案されている）。LAGから配置した長方形の底辺と重なる部分を削除した残りの線分を新たなLAGとして同様の操作を繰り返す。LAG上に未配置のいずれの長方形も置けなくなったら、次の辺に移動し同様の操作を繰り返す。このようにLAGのY座標はアルゴリズムの実行全体を通して単調非減少であり、新たな長方形 $i$ を配置するとき、既配置の長方形はそれ以前の時点でのLAG上にその底辺が置かれている。その結果、 $i$ を配置する時点では、配置済みの長方形でその底辺が現在のLAGより上にあるものは存在しない。したがって、新たな長方形 $i$ をLAG上に配置する際、 $i$ の幅がLAGの長さ以下であれば、 $i$ の高さにかかわらず既配置のどの長方形とも重複しない。

さて、以下では、best-fit法の異なる解釈を考える。前述のBL順序は2次元においても同様に定義できる。未配置の長方形全てに対してBL点を求める。その中でBL順序の最も小さい位置は、上述のアルゴリズムが注目するLAG上のX座標の最も小さい位置に相当する。よって、2次元におけるbest-fit法は以下のように言い換えられる。未配置の長方形全てに対してBL点を求める。その中でBL順序の最も小さい位置に、この位置をBL点として持つ長方形の中から優先順位の最も高いものを配置する。これを未配置の長方形がなくなるまで繰り返す。このルールは自然に3次元に拡張することができ、その結果3次元におけるbest-fit法が得られる。

3次元におけるbest-fit法は、未配置の直方体が1つ以上配置可能な位置の中でBL順序の最も小さい位置に、配置可能な直方体の中で最も優先順位が高いものを配置する操作を、未配置の直方体なくなるまで繰り返す方法である。そのような配置位置およびそこに配置できる

直方体集合は、たとえば未配置の直方体全てに対して3次元におけるBL点を計算することで得られるが、以下ではこの計算を高速に行う方法を考える。

ある直方体 $i$ をBL点に配置するとき、 $i$ の背面は他の直方体の前面または容器の背面と接する。以上より、既配置の直方体の前面と容器の背面の座標の値に $z_i$ の候補を絞って探索すればよいことが分かる。

これらの候補の各値 $z'$ （例えば直方体 $j$ の前面であれば $z' = z_j + d_j$ ）におけるX-Y平面を $z'$ の昇順に並べ、この順に従って以下の操作を行う。現在注目している値 $z'$ におけるX-Y平面と重複をもつ既配置の直方体のおのおのをこの平面で切断したときの切断面を既配置の長方形とする。なお、このとき、直方体の前面（背面）のZ軸の値が $z'$ と等しい場合は、この平面との重複を持たない（持つ）ものとする。次に、未配置の直方体の背面のおのおのに対して、それを新たに置く長方形として2次元のBL点を探索する。1つ以上の直方体に対してBL点が見つかった場合は、BL順序の意味で最も小さいBL点に、そこに配置可能な未配置の直方体の中で最も優先順位の高いものを配置する。（既配置の直方体全てについて、それらの背面のZ軸の値は $z'$ 以下であるため、2次元平面上に重なりなく置くことが出来れば3次元空間上でも重複のないことが保障できる。）そして、次の直方体の配置位置の探索を同じ面から始める。一方、全ての未配置の直方体に対してBL点が見つからなかった場合は、現在の面に配置可能な直方体は存在しないため、次の面の探索に移行する。

直方体の形状が $t$ 種類あるような合計 $n$ 個の直方体を与えられたとき（ $t \leq n$ ）、これらをbest-fit法で配置するのに要する計算時間を考える。いくつかの直方体が配置されているとき、未配置の直方体の背面のおのおのに対して現在のX-Y平面上でFind2D-BLを用いてBL点を探索する。ただし、背面の形状が同じものについては、その中の1つについてFind2D-BLを呼び出せばよく、背面の形状の数は直方体の形状の種類数以下なので、Find2D-BLの呼び出し回数は $O(t)$ 回である。したがって、以上の操作にかかる計算時間は $O(m \log n)$ である。また、配置可能なものが1つ以上見つかったとき、それらの中から優先順位の最も高いものを選ぶ操作は $O(n)$ 時間で可能である。以上の計算を行う度に、1つの直方体の配置が決定するか、あるいは探索中のX-Y平面に配置できる未配置の直方体が存在しないことが結論できる。そのいずれも高々 $n$ 回しか起こり得ない。よって、 $t$ 種類、 $n$ 個の直方体の配置は $O(m^2 \log n)$ の計算時間で可能である。

#### 4. 計算実験

計算実験により、文献[4]で提案されている3次元のbottom-left法との解の質と計算時間の比較を行った。計

算実験はDell Precision 470 (Xeon 3GHz, 1MB cache, 1GB memory) 上で行った. 実験には, 文献[4]で用いられている問題例を使用した. これらの問題例は, 最適値が知られており, 全ての直方体が相異なる形のため,  $t=n$ となる. よって, 実験に用いた問題例に対する提案手法の最悪計算量は $O(n^3 \log n)$ 時間となる. 3次元のbottom-left法との比較を表1に示す. 表1に結果を示した実験では, 直方体の数 $n$ が1000, 2000, ..., 10000の10通りの場合それぞれに対して5問の問題例を準備し, 計50問を使用した. 表中, VU (%)とtime (sec)は, それぞれ充填率と計算時間(秒)の平均値である. VU (%)は次の式で与えられる:

$$\text{VU} = \frac{\sum_{j \in I} w_j h_j d_j}{WHD} \times 100.$$

3次元のbottom-left法は, 直方体の順列が与えられ, その順列に従って各直方体をそのBL点に配置することを繰り返す方法である. この手法は, 詰め込み順序が解の精度に影響を与える. 本実験では, 詰め込み順序は文献[4]中で最も良い結果を示している直方体の奥行き $d_i$ の降順を用いた. 文献[4]で提案されたアルゴリズムの最悪計算量は $O(n^3 \log n)$ 時間である.

表1より, bottom-left法に比べて提案手法は約2倍の計算時間がかかることが分かる. しかし, 直方体数1000を除く問題例に対して提案手法は3次元のbottom-left法より解の精度は良い. 提案手法は直方体数が多いほど充填率が高いことが観測できる.

## 5. ま と め

2次元の長方形詰め込み問題に対する代表的な構築型解法であるbest-fit法は, 3次元箱詰め問題に拡張できる. 本研究では, この解法を $O(m^2 \log n)$ の計算時間で実現するアルゴリズムを提案した. また, 本稿では省略したが, 提案した $O(m^2 \log n)$ 時間のアルゴリズムに, 不要な探索を省略するアイデアを導入することによってさらなる効率化を図った.

直方体数最大10000の問題例に対して計算実験を行った結果, 大規模な問題例に対しても数百秒程度と実用的

表1: 提案手法とbottom-left法[4]との比較

$n$	best-fit法		bottom-left法	
	VU (%)	time (sec)	VU (%)	time (sec)
1000	78.2	2.2	81.6	1.5
2000	83.9	8.7	83.5	4.8
3000	86.9	19.2	85.0	10.5
4000	88.8	31.2	85.5	20.0
5000	90.4	63.6	86.3	30.1
6000	89.9	74.2	86.3	39.6
7000	91.2	118.1	87.2	53.8
8000	91.6	144.2	86.3	67.1
9000	92.2	206.6	87.0	93.8
10000	92.6	221.9	87.0	108.0

な時間で解を構築できることを確認できた. 直方体数が小さい問題例に対して得られた充填率は8割程度であり, まだ改善の余地がある. best-fit法は得られた配置の前半部分は充填率が高いが, 後半部分は低いという特徴がある. 今後は, 提案手法で得られた解の後半部分をbottom-left法等を用いて改善していくことにより, 解の精度の向上を目指していきたい.

## 参考文献

- [1] E.K. Burke, G. Kendall, G. Whitwell: A new placement heuristic for the orthogonal stock-cutting problem, *Operations Research*, **52** (2004), 655-671.
- [2] S. Imahori, Y. Chien, Y. Tanaka, M. Yagiura: Enumerating bottom-left stable positions for rectangles with overlap, 第9回情報科学技術フォーラム (FIT 2010), 講演論文集 (第1分冊), pp.25-30.
- [3] S. Imahori, M. Yagiura: The best-fit heuristic for the rectangular strip packing problem: an efficient implementation and the worst-case approximation ratio, *Computers & Operations Research*, **37** (2010), 325-333.
- [4] 川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦陸憲: 3次元箱詰め問題に対する構築型解法の効率的実現法, 第9回情報科学技術フォーラム (FIT 2010), 講演論文集 (第1分冊), pp.31-38.
- [5] 川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦陸憲: 3次元パッキング問題に対するbest-fit法の効率的実現法, 第10回情報科学技術フォーラム (FIT 2011), 講演論文集 (第1分冊), pp.29-36.

# ステンレス鋼へのショットピーニングに伴う特異相変態挙動

佐藤 尚\*      難波 亜衣\*\*  
西浦 孝幸\*\*\*      渡辺 義見\*\*\*\*

## Anomalous Phase Transformation Behavior Induced — by Shot-Peening Method for Stainless Steel

Hisashi SATO\*, Ai NAMBA\*\*, Takayuki NISHIURA\*\*\* and Yoshimi WATANABE\*\*\*\*

Phase transformation behavior induced by shot-peening for austenitic stainless-steel has been investigated. The stainless-steel used in this study contains a lot of stress-induced martensite phase ( $\alpha'$ ) formed by cold rolling. When the stainless-steels with large amount of  $\alpha'$  are shot-peened under room temperature, volume fraction of austenite phase ( $\gamma$ ) around shot-peened surface is a little bit increased. This means reverse transformation is occurred by the shot-peening. In addition, the reverse transformation is enhanced by the shot-peening under higher temperature. As well as the temperature of shot-peening, volume fraction of  $\gamma$  is increased with increasing the pressure of shot blast. It is considered that this reverse transformation is caused by the huge shear strain due to shot-peening and the frictional heat between the blast particles and the peened-surface of specimen. From the obtained results, it can be concluded that the phase transformation behavior on the surface of specimen can be controlled by the blast pressure and the temperature during shot-peening.

### 1. 緒 言

金属材料にショットピーニングを施すと、その加工表面近傍にナノ結晶粒を有する加工変質層が観察される<sup>1),2)</sup>。この加工変質層は、加工表面に生じた巨大なせん断ひずみによって生成する<sup>1),2)</sup>。このような加工変質層は、摩擦摩耗やドリル加工などによっても発生する<sup>1)-9)</sup>。

過去の研究において、著者らは、Fe-30mass%Ni合金に摩擦摩耗を施すと摩擦表面近傍に加工変質層が形成することを報告した<sup>8)</sup>。同時に、摩擦摩耗によって形成した加工変質層の組織は、初期組織がオーステナイト( $\gamma$ )相単相である試料あるいはマルテンサイト( $\alpha'$ )相を多く有する試料に関わらず $\gamma$ 相単相になることも報告している。つまり、 $\alpha'$ 相を多く有する試料では摩擦摩耗によって $\gamma$ 相への逆変態が生じることを意味する。しかし、Fe-30mass%Ni合金における $\alpha'$ 相から $\gamma$ 相への逆変態開始温度( $A_s$ 点)は390℃である<sup>8)</sup>。そのため、摩擦熱が約230℃のFe-30mass%Ni合金への摩擦摩耗において、摩擦熱のみでの逆変態の発生は困難である<sup>8)</sup>。その結果、著者らは、この特異な相変態挙動が摩擦摩耗によ

る巨大なせん断ひずみに起因した $A_s$ 点低下および摩擦熱によって生じることを報告した<sup>8)</sup>。

さらに、著者らは、Fe-33mass%Ni合金へショットピーニングを施した際に加工表面近傍に生じる相変態挙動についても調べた<sup>7),9)</sup>。初期組織が $\gamma$ 相単相の試料では応力誘起マルテンサイト変態が発生する。一方、 $\alpha'$ 相を多く有する試料では $\gamma$ 相への逆変態が生じることを見出した。このとき、ショットピーニング中における加工表面の最高温度は38℃であった。しかし、Fe-33mass%Ni合金の $A_s$ 点は200℃である<sup>8)</sup>。この結果から、ショットピーニングにおいても、摩擦摩耗と同様に巨大なせん断ひずみに起因した特異な相変態挙動が生じる<sup>7)-9)</sup>。

この摩擦摩耗やショットピーニングによって生じる特異な相変態挙動はFe-Ni合金のみにおいて報告されている<sup>7)-9)</sup>。しかし、ステンレス鋼など他のFe合金に対するこの特異な現象は、著者が知る限り報告されていない。もし、この特異な相変態挙動がFe-Ni合金以外において発生すれば、この現象は鉄鋼材料表面の機能および機械的特性の制御技術につながるであろう。

本研究では、SUS304ステンレス鋼へショットピーニングを施し、そのときに生じる相変態挙動について調査を行った。SUS304ステンレス鋼へのショットピーニングにおいて $\gamma$ 相から $\alpha'$ 相への応力マルテンサイト変態は

2012年2月6日 受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託

(名古屋工業大学大学院工学研究科おもひ領域)

\*\*名古屋工業大学工学部機械工学科

\*\*\*名古屋工業大学大学院工学研究科機能工学専攻

\*\*\*\*名古屋工業大学大学院工学研究科おもひ領域

良く知られているが、逆変態挙動については不明な点が多い。そのため、本研究では圧延によって $\alpha'$ 相を多く有するSUS304ステンレス鋼を作製し、その試料に対するショットピーニングにて生じる相変態挙動について調査を行った。

## 2. 実験方法

本研究では、供試材として厚さ3mmのSUS304板材を用いた。このSUS304板材に対し、1.8mmまで冷間圧延を施した(圧延率40%)。その後、圧延材より幅15mm×長さ15mm×厚さ1.8mmの寸法を有するショットピーニング試験用の試料を切り出した。

作製したSUS304圧延試料を用いてショットピーニング試験を行った。ショットピーニングは、直径 $210\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ のジルコン製投射材( $H_v=650\sim 800$ )を用いて行った。ショットピーニングにおける噴射圧力および噴射時間は、それぞれ0.2, 0.4, 0.6MPaおよび60s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。さらに、本研究ではショットピーニングにおける試料温度が逆変態挙動に及ぼす影響を調査するため、ホットプレートにて加熱した試料にショットピーニングを施した。図1は、ショットピーニング試験時における試料およびホットプレートの配置を示す模式図である。ショットピーニング開始時における試料の加工表面温度は $100^\circ\text{C}$ とした。

さらに、本研究では、比較材として $\gamma$ 相を多く有する未圧延のSUS304試料に対し、室温にてショットピーニングを施した。同様に、比較材として前述のSUS304圧延材に対し、室温にてショットピーニングを施した。ショットピーニングにおける噴射圧力および噴射時間は、それぞれ0.6MPaおよび60sである。

ショットピーニングを施した後、X線回折装置(XRD)による5ピーク法にて加工表面近傍の $\gamma$ 相体積分率を測定した。このとき、XRDにて用いたX線源は $\text{CuK}\alpha$ で

ある。さらに、加工表面近傍の断面組織における結晶方位分布を電子線後方散乱回折法(EBSD)にて観察した。このとき、EBSD観察条件は、加速電圧15kVおよびステップサイズ $0.3\mu\text{m}$ とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1. ショットピーニング中の相変態挙動に及ぼす試料加熱温度の影響

未圧延のSUS304は $\gamma$ 相を主な組織として有する。本研究では、比較材としてSUS304未圧延材にショットピーニングを施した場合における相変態挙動を調査した。本研究で用いたSUS304未圧延試料における $\gamma$ 相体積分率は85vol.%であった。この試料に対し、室温にてショットピーニングを施したところ、ショットピーニング後における $\gamma$ 相体積分率は24vol.%であった。 $\gamma$ 相を多く有するSUS304未圧延試料へのショットピーニングでは、応力誘起マルテンサイト変態が生じている。この現象は過去の研究における報告と一致している<sup>2)</sup>。

本研究では、前で述べたように初期組織に $\alpha'$ 相を多く有するSUS304圧延試料を冷間圧延により作製した。ショットピーニング前におけるSUS304圧延試料の $\gamma$ 相平均体積分率は9vol.%であった。図2は、ショットピーニング開始時の加工表面温度が室温および $100^\circ\text{C}$ であるSUS304圧延試料への加工前後における $\gamma$ 相体積分率変化を示している。加工表面温度が室温でショットピーニングを施した場合は $\gamma$ 相体積分率変化が約2vol.%増加した。また、ショットピーニング開始時に加工表面を $100^\circ\text{C}$ まで加熱してショットピーニングを施した試料では、加工表面近傍の $\gamma$ 相体積分率が9vol.%から16vol.%まで増加している。つまり、初期組織に $\alpha'$ 相を多く有するSUS304圧延試料では、ショットピーニングによって加工表面で逆変態が発生し、かつ加工表面における温度が高いほど逆変態量は増加する。図3は、ショットピーニングにおける噴射圧力と $\gamma$ 相体積分率の

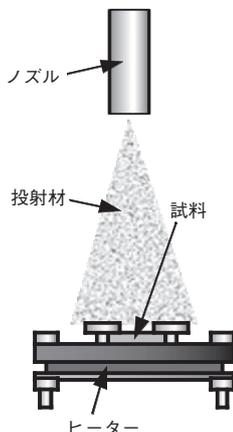


図1 ショットピーニング試験における試料およびホットプレートの配置図。

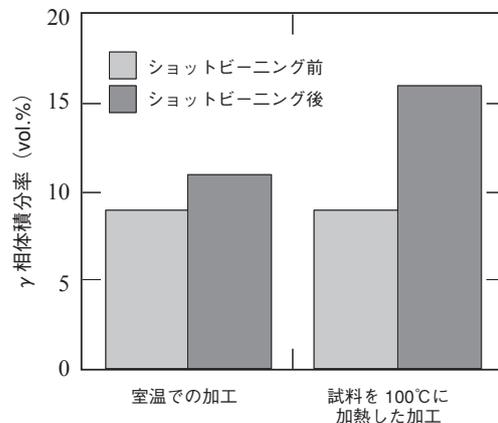


図2 ショットピーニング開始時の加工表面温度が室温および $100^\circ\text{C}$ である試料の加工前後における $\gamma$ 相体積分率。

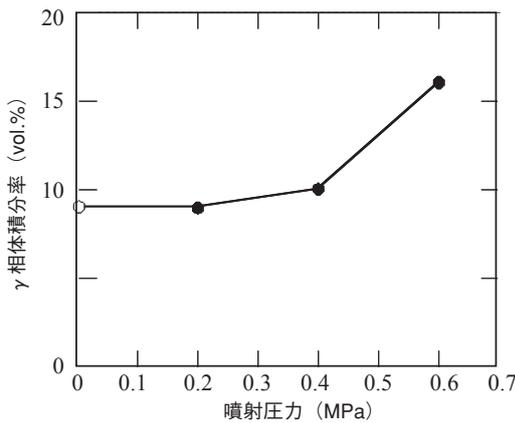


図3 ショットピーニングにおける噴射圧力と $\gamma$ 相体積分率の関係。白丸は未圧延材における $\gamma$ 相体積分率を示す。

関係を示している。この結果は、加工表面を100℃まで加熱してショットピーニングを行うことによって得た結果である。ショットピーニングの噴射圧力が高くなるほど $\gamma$ 相体積分率は増加した。すなわち、噴射圧力が高いほど加工表面近傍において逆変態が生じやすい。以上の結果をまとめると、 $\alpha'$ 相を多く有するSUS304圧延試料の加工表面では、ショットピーニングにおける加熱温度および噴射圧力が高いほど $\alpha'$ 相から $\gamma$ 相への逆変態が発生しやすいことが分かる。

しかしながら、1100℃で30分間のオーステナイト化処理後に圧下率50%の冷間圧延を施したSUS304の $A_s$ 点は400℃であることが報告されている<sup>10)</sup>。この $A_s$ 点は、ショットピーニング開始時における加工表面の加熱温度よりも高い。また、ショットピーニング中における加工表面温度は、投射材の噴射で用いるエアのため、加工直前における表面温度に比べて低い。つまり、この逆変態は加工表面が $A_s$ 点である400℃を超えることによって生じる現象と異なる。本研究で生じたSUS304の逆変態はショットピーニングによって生じた特異な相変態挙動であるといえる。

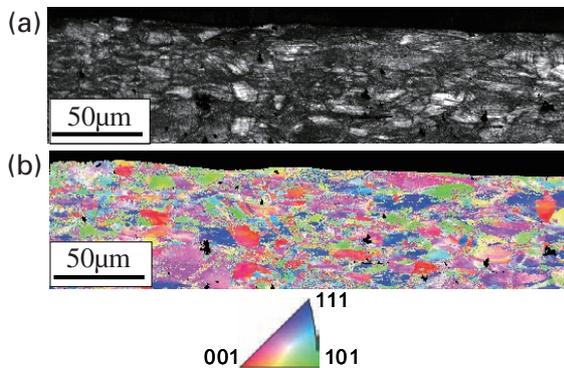


図4 噴射圧力0.2MPaおよび温度100℃でショットピーニングを施した試料における加工表面近傍の微細組織：(a) IQマップ、(b) IPFマップ。

### 3.2. ショットピーニングによって形成する加工表面近傍の微細組織

図4は、噴射圧力0.2MPaで加工を施した試料における加工表面近傍の微細組織をEBSDにて観察した結果を示している。図4(a)のイメージオリティーマップ(IQマップ)から、加工表面近傍には多くのすべり線が生じていることが分かる。また、図4(b)の逆極点図マップ(IPFマップ)から観察されるように、加工表面近傍における旧 $\gamma$ 結晶粒は比較的等軸状に近い形状を有する。この結果より、噴射圧力を0.2MPaとしたショットピーニングではSUS304試料表面に大きなひずみが生じていない。一方、0.6MPaの噴射圧力でショットピーニングを施した試料におけるEBSD観察結果を図5に示す。図5(a)のIQマップ中の矢印で示すように、0.6MPaでショットピーニングを行った試料の加工表面近傍にはせん断帯が生じていた。それゆえ、この試料の加工表面には巨大なせん断変形が生じていることが見出されている。しかし、図5(b)に示すIPFマップから分かるように、加工表面近傍の旧 $\gamma$ 結晶粒は扁平状に変形しているが結晶粒微細化まで至っていなかった。これは、ショットピーニングによって巨大なせん断変形が生じているが、結晶粒微細化を引き起こすまでのせん断ひずみ量が導入されていないことを意味する。その結果、本研究で作製した試料には明確な加工変質層が形成していない。

### 3.3. SUS304へのショットピーニングによる特異相変態の発現要因

LiらはSUS304へ高圧ねじり加工(HPT)にて巨大ひずみ加工を施したときの相変態挙動について報告している<sup>11)</sup>。この報告によると、公称相当ひずみが $\epsilon_{eq}=3$ に到達するまで、応力誘起マルテンサイト変態によって $\gamma$ 相の体積分率はひずみの増加に伴い減少する。一方、公称相当ひずみが $\epsilon_{eq}=3$ を超えると逆変態が発生し、 $\gamma$ 相の体積分率はひずみの増加に伴い増加する。同時に、加工

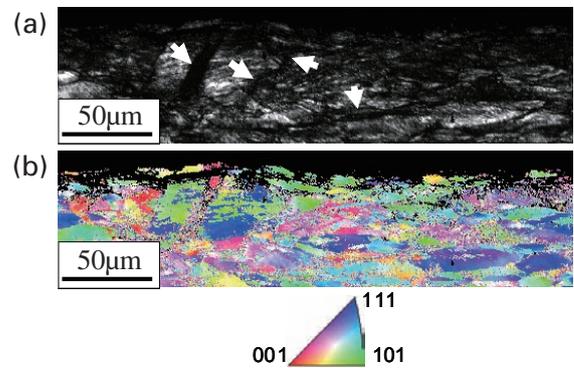


図5 噴射圧力0.6MPaおよび温度100℃でショットピーニングを施した試料における加工表面近傍の微細組織。白矢印はせん断帯を示す：(a) IQマップ、(b) IPFマップ。

試料の微細組織は巨大ひずみによって微細化されている。Liらは、この現象をDynamic phase transformation (DPT)と呼び、その発現要因が加工発熱と巨大ひずみに起因することを説明している。本研究におけるSUS304圧延試料では、HPTに比べて小さいが、ショットピーニング前において材料内部に圧延で導入されたひずみが存在している。そのため、ショットピーニング開始時には、応力誘起マルテンサイト変態でなく逆変態が生じる可能性が考えられる。さらに、PatelとCohenは金属材料に圧縮の静水圧応力が作用するとマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ 点) や  $A_s$ 点のような相変態温度が低下することを報告している<sup>12)</sup>。ショットピーニングは、静水圧応力がかかった状態での加工であり<sup>1)</sup>、かつ加工表面近傍に圧縮残留応力が生じる。そのため、加工表面近傍の相変態温度は低下するであろう。以上の結果より、SUS304へのショットピーニングによって生じる特異相変態挙動は、ショットピーニングに起因する巨大なひずみと加工熱に起因する。

#### 4. 結 論

本研究では、SUS304にショットピーニングを施すことで生じる特異相変態挙動について調べた。応力誘起マルテンサイト変態で生じた $\alpha'$ 相を有するSUS304に対してショットピーニングを施すと $\alpha'$ 相から $\gamma$ 相への逆変態が発生する。この逆変態はショットピーニング開始時の加工表面温度が高いほど生じやすい。同様に、噴射圧力

が高いほど逆変態にて生成する $\gamma$ 相の体積分率は高くなる。よって、ショットピーニングによる加工表面の相変態挙動は、加工時の試料温度および噴射圧力に依存する。

#### 参考文献

- 1) 梅本 実：ナノメタルの最新技術と応用開発，CMC出版，(2003) 219-223.
- 2) Y. Todaka, M. Umamoto, Y. Watanabe, A. Yamazaki, C. Wang and K. Tsuchiya: *ISIJ Int.*, **47** (2007) 157-162.
- 3) Y. Watanabe, N. Yamanaka and Y. Fukui: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999) 3253-3261.
- 4) Y. Todaka, M. Umamoto, S. Tanaka and K. Tsuchiya: *Mater. Trans.*, **45** (2004) 2209-2213.
- 5) 江田 弘：材料加工層，養賢堂，(2007) 1-5.
- 6) H. Sato, T. Murase, T. Fujii, S. Onaka, Y. Watanabe and M. Kato: *Acta Mater.*, **56** (2008) 4549-4558.
- 7) 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.
- 8) 佐藤 尚，三浦永理，渡辺義見：まてりあ，**50** (2011) 331-338.
- 9) 佐藤 尚，西浦孝幸，窪田優一，三浦永理，渡辺義見：豊田研究報告，**64** (2011) 173-176.
- 10) 齊藤利生：鉄と鋼，**54** (1968) 99-112.
- 11) J.G. Li, M. Umamoto, Y. Todaka, K. Fujisaku and K. Tsuchiya: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **18** (2008) 577-582.
- 12) J.R. Patel and M. Cohen: *Acta Metall.*, **1** (1953) 531-538.

# 統計多様体の共形射影構造と一般化指数型分布族の幾何学

松 添 博\*

## Conformal-projective structures on statistical manifolds and geometry of generalized exponential families

Hiroshi MATSUZOE\*

Generalized conformal structures on statistical manifolds were introduced in the 1990s, and they have been developing in affine differential geometry. On the other hand, generalized exponential families were also introduced in the 1990s, and it is known that these modified exponential families are useful in the study of complex systems. In this paper, geometric structures of  $q$ -exponential families are studied from the viewpoint of conformal differential geometry.

For a  $q$ -exponential family, two different types of statistical manifold structures are defined naturally; the one is invariant and the other is flat. In this paper, it is showed that these two statistical manifolds are 1-conformally equivalent.

### 1. はじめに

冪型の確率分布は大規模ネットワークにおける結合数や地震の発生頻度など、多くの現象に現れる。冪型確率分布はスケール・フリー性など有用な性質を持つが、エントロピー最大化の原理から特徴付けを行うことができない。これを解決するために導入されたものが、一般化指数型分布である。しかしながら、冪型、一般化指数型の確率分布は裾における確率の減衰が遅いことも多く、平均や分散などの統計量が存在しないことがある。

そもそも、平均や分散などの代表的な統計量は、指数型の確率分布に即した概念であり、冪型分布をはじめとする非指数型確率分布の表現には適さない。確率分布の関数形に応じた適切な代表値が必要である。

そこで本論文では、非指数型の確率分布族の1つである  $q$ -指数型分布族を、微分幾何学的な側面から考察する。統計学と幾何学は密接な関係があることが知られており<sup>1)</sup>、確率分布族の幾何学構造の解明は統計学にも有用である。実際、幾何学構造から統計量を構成することも可能である。著者による昨年度の研究報告にも、この方面における統計的推論の幾何学構造の解説がある<sup>2)</sup>。特に本論文では、 $q$ -指数型分布族に構成される、統計多様体の一般化した共形構造を解説する。

### 2. 統計多様体と一般化した共形構造

初めに、統計多様体の幾何学についてまとめる。微分幾何学、および情報幾何学の基礎は仮定する。詳しくは参考文献を参照されたい<sup>1)-3)</sup>。

$M$ を多様体、 $h$ を  $M$ 上の Riemann 計量、 $\nabla$ を  $M$ 上の捩れないアファイン接続とする。いま共変微分  $\nabla h$ が対称な  $(0,3)$ -テンソル場になるとき、 $(M, \nabla, h)$ を**統計多様体**とよぶ。また  $X, Y, Z$ などを  $M$ 上の任意のベクトル場として、次の式でアファイン接続  $\nabla^*$ を定義する。

$$Xh(Y, Z) = h(\nabla_X Y, Z) + h(Y, \nabla_X^* Z)$$

この  $\nabla^*$ を  $\nabla$ の  $h$ に関する**双対接続**という。  $\nabla^*$ も捩れないアファイン接続となり  $(M, \nabla^*, h)$ も**統計多様体**となる。これを  $(M, \nabla, h)$ の**双対統計多様体**とよぶ。次に

$$C(X, Y, Z) = (\nabla_X h)(Y, Z), \\ K_X Y = \nabla_X Y - \nabla_X^{(0)} Y$$

によって  $(0,3)$ -テンソル場  $C$ 、および  $(1,2)$ -テンソル場  $K$ を定義する。ただし  $\nabla^{(0)}$ は  $h$ の Levi-Civita 接続である。  $C, K$ をそれぞれ**3次形式**および**差テンソル場**とよぶ。ここまで統計多様体から自然に  $(0,3)$ -テンソル場が定義できることを示したが、この逆も成り立つ。

[命題 1]  $(M, h)$ を Riemann 多様体、 $C$ を対称な  $(0,3)$ -テンソル場とする。任意の実数  $\alpha$ に対し

$$h(\nabla_X^{(\alpha)} Y, Z) = h(\nabla_X^{(0)} Y, Z) - \frac{\alpha}{2} C(X, Y, Z) \\ h(\nabla_X^{(-\alpha)} Y, Z) = h(\nabla_X^{(0)} Y, Z) + \frac{\alpha}{2} C(X, Y, Z)$$

2012年2月1日 受理

\*豊田理化学研究所研究嘱託 (名古屋工業大学大学院工学研究科・情報工学専攻/工学教育総合センター)

によって  $\nabla^{(\alpha)}$  および  $\nabla^{(-\alpha)}$  を定義する. これらは  $h$  に関して双対的な捩れのないアフィン接続となり,  $(M, \nabla, h)$  および  $(M, \nabla^*, h)$  も双対的な統計多様体となる.  $\square$

アフィン接続  $\nabla$  は捩れがないので, 曲率テンソル

$$R(X, Y)Z = \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{[X, Y]} Z$$

が消えれば,  $\nabla$  は平坦である. アフィン接続  $\nabla$  が平坦であるとき,  $(M, \nabla, h)$  を平坦統計多様体 (または Hesse 多様体) とよぶ.

[命題 2]  $(M, \nabla, h)$  を平坦統計多様体,  $C$  をその 3 次形式とする. また  $\{\theta^1, \theta^2, \dots, \theta^r\}$  を  $\nabla$  に関するアフィン座標系とする. このとき  $M$  上の狭義凸関数  $\psi$  が存在して

$$h_{ij}(\theta) = \frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^i \partial \theta^j},$$

$$C_{ijk}(\theta) = \frac{\partial^3 \psi(\theta)}{\partial \theta^i \partial \theta^j \partial \theta^k}$$

が成り立つ.  $\square$

より一般には Legendre 変換などの双対性も成り立つが, ここでは省略する.

次に統計多様体に対して拡張した共形構造を定義する. まず一般的に 2 つの Riemann 多様体  $(M, g)$ ,  $(M, \tilde{g})$  が共形同値であるとは,  $M$  上の関数  $\psi$  が存在して  $\tilde{g} = e^{2\psi} g$  となることであった. これに対して統計多様体の共形同値関係は次のように定義される.

**定義 1.** 2 つの統計多様体  $(M, \nabla, h)$ ,  $(M, \tilde{\nabla}, \tilde{h})$  が共形射影同値<sup>4)</sup> であるとは,  $M$  上の関数  $\psi, \phi$  が存在して

$$\tilde{h}(X, Y) = e^{\psi+\phi} h(X, Y),$$

$$\tilde{\nabla}_X Y = \nabla_X Y - h(X, Y) \text{grad}_h \psi + d\phi(Y)X + d\phi(X)Y$$

が成り立つことである. ここで  $\text{grad}_h \psi$  は Riemann 計量  $h$  に関する  $\psi$  の勾配ベクトル場である.

特に  $\phi$  が定数関数のとき, すなわち

$$\tilde{h}(X, Y) = e^\psi h(X, Y),$$

$$\tilde{\nabla}_X Y = \nabla_X Y - h(X, Y) \text{grad}_h \psi$$

が成り立つとき, 2 つの統計多様体  $(M, \nabla, h)$ ,  $(M, \tilde{\nabla}, \tilde{h})$  が 1-共形同値<sup>5)</sup> といふ,  $\psi$  が定数関数のとき, すなわち

$$\tilde{h}(X, Y) = e^\psi h(X, Y),$$

$$\tilde{\nabla}_X Y = \nabla_X Y + d\phi(Y)X + d\phi(X)Y$$

が成り立つとき (-1)-共形同値<sup>5)</sup> といふ.

上述の他にも統計多様体にさまざまな同値関係を定義することができるが, ここでは省略する<sup>3)</sup>.

統計多様体  $(M, \nabla, h)$  の (-1)-共形変形において, アフィン接続  $\nabla$  に関する準測地線 (1 次元自己平行部分多様体) は不変に保たれる. 1-共形変形であれば, 双対準測地線 (法方向を平行に保つ 1 次元部分多様体) が不変に保たれる. より一般の共形射影同値であれば, 臍点が不変に保たれる<sup>5)</sup>.

**定義 2.** 統計多様体  $(M, \nabla, h)$  が共形射影平坦 (1-共形平坦, または (-1)-共形平坦) であるとは, 局所的に平坦な統計多様体に共形射影同値 (1-共形同値, または (-1)-共形同値) になることをいう.

次章で見るように, 統計多様体の一般化した共形構造は,  $q$ -指数型分布族の幾何学において重要な役割を果たす.

### 3. $q$ -指数型分布族の共形幾何

この章では指数型分布族を拡張した  $q$ -指数型分布族に対し, その分布族の持つ共形幾何構造を考える.

まず  $q$ -指数関数と  $q$ -指数型分布族の定義から始める. 正の定数  $q$  を固定する.  $1 + (1 - q)x > 0$  として

$$\exp_q x = \begin{cases} (1 + (1 - q)x)^{\frac{1}{1-q}}, & (q \neq 0) \\ \exp x, & (q = 0) \end{cases}$$

を  $q$ -指数関数<sup>6)</sup> といふ, その逆関数

$$\log_q x = \begin{cases} \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q}, & (q \neq 0) \\ \log x, & (q = 0) \end{cases}$$

を  $q$ -対数関数<sup>6)</sup> といふ.  $q \rightarrow 1$  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.

統計モデルが  $q$ -指数関数に関して指数型分布族と同じ表示式を持つもの, すなわち

$$S_q = \left\{ p(x; \theta) \mid p(x; \theta) = \exp_q \left( \sum_{i=1}^n F_i(x) \theta^i - \psi(\theta) \right) \right\}$$

を  $q$ -指数型分布族<sup>6)</sup> といふ.

$q \rightarrow 1$  の極限を考えると, これは通常の指数型分布族である. 標本空間が有限離散集合の場合には, その上の確率密度関数族は  $q$ -指数型分布族であることが知られている. また Student の  $t$ -分布も  $q$ -指数型分布であり, 特に  $q$ -正規分布である.  $t$ -分布は自由度  $n \rightarrow \infty$  のとき正規分布に収束するが, これは  $q \rightarrow 1$  の極限操作に対応している.

以下  $q$ -指数型分布族の共形構造を議論するため、2 次までのモーメントの有界性を仮定する。すなわち、通常の意味で確率変数の平均や分散が存在する状況を考える。なおこれらの有界性を仮定しなくても、期待値の代替物を用いることにより、幾何構造自体の議論は可能ではある。

$q$ -指数型分布族  $S_q = \{p(x; \theta)\}$  の 2 次までのモーメントが有界であるので、 $S_q$  には通常の情報幾何学構造が導入される。すなわち

$$\begin{aligned} g_{ij}^F &= E_\theta \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \theta^i} \log p(x; \theta) \right) \left( \frac{\partial}{\partial \theta^j} \log p(x; \theta) \right) \right] \\ &= E_\theta \left[ (\partial_i l_\theta) (\partial_j l_\theta) \right] \end{aligned}$$

によって Fisher 計量  $g$ 、また

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij,k}^{(\alpha)} &= E_\theta \left[ \left( (\partial_i \partial_j l_\theta) + \frac{1-\alpha}{2} (\partial_i l_\theta) (\partial_j l_\theta) \right) (\partial_k l_\theta) \right], \\ C_{ijk}^F &= E_\theta \left[ (\partial_i l_\theta) (\partial_j l_\theta) (\partial_k l_\theta) \right] \end{aligned}$$

によって  $\alpha$ -接続  $\nabla^{(\alpha)}$ 、および 3 次形式  $C^F$  が  $S_q$  上に定義される。その結果  $(S_q, \nabla^{(\alpha)}, g^F)$  は統計多様体である。この統計多様体は標本空間の確率測度の変換に対して不変であることが知られている<sup>1)</sup>。

一方、 $q$ -指数型分布族は指数型分布族と同様な表示式を持つので、平坦統計多様体の構造を誘導する。実際  $q$ -指数型分布族  $S_q = \{p(x; \theta)\}$  に対し、そのポテンシャル関数を  $\psi(\theta)$  とすると

$$\begin{aligned} g_{ij}^q(\theta) &= \frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^i \partial \theta^j}, \\ C_{ijk}^q(\theta) &= \frac{\partial^3 \psi(\theta)}{\partial \theta^i \partial \theta^j \partial \theta^k} \end{aligned}$$

によって Riemann 計量  $g^q$ 、および 3 次形式  $C^q$  が定義できる。さらに、命題 1 を用いて  $S_q$  上に平坦接続  $\nabla^{q(e)}$  が定義される。 $g^q$  を  $q$ -Fisher 計量、 $C^q$  を  $q$ -3 次形式、および  $\nabla^{q(e)}$  を  $q$ -指数型接続とよぶことにする。この結果  $(S_q, \nabla^{q(e)}, g^q)$  は平坦統計多様体である。

ここまでの議論から、 $q$ -指数型分布族には 2 種類の自然な統計多様体の構造が分かった、これらの統計多様体の関連を明確に示したのが、次の定理である。

**定理 1.**  $q$ -指数型分布族  $S_q = \{p(x; \theta)\}$  に対し、パラメータを  $\alpha = 2q - 1$  と固定する。（ $\alpha$ -接続の中で  $\nabla^{(2q-1)}$  を考える。）不変統計多様体を  $(S_q, \nabla^{(2q-1)}, g^F)$  とし、平坦統計多様体を  $(S_q, \nabla^{q(e)}, g^q)$  とする。このとき、これら 2 つの統計多様体は 1-共形同値である。

特に Fisher 計量と  $q$ -Fisher 計量は次の関係を満たす

$$g^q(X, Y) = \frac{q}{Z_q} g^F(X, Y).$$

ここで  $Z_q$  は規格化定数（分配関数などとも呼ばれる）である。□

証明は直接計算によって少々煩雑であるが与えることができる。共形ダイバージェンスの議論を用いると見出し良く計算ができる<sup>6)</sup>。定理 1 と共形平坦性の定義、双対統計多様体の定義などから、次の結果も直ちに得られる。

**系 1.**  $q$ -指数型分布族  $S_q$  に対し、不変統計多様体  $(S_q, \nabla^{(2q-1)}, g^F)$  は 1-共形平坦である。双対統計多様体  $(S_q, \nabla^{(1-2q)}, g^q)$  は (-1)-共形平坦である。□

$q$ -指数型分布族に限らず、一般化指数型分布族にはさまざま基準に応じて Riemann 計量を自然な形で定義できる。これらの議論は近年出版された解説書に詳しくまとめられている<sup>7)</sup>。

## おわりに

ここまで簡単に、 $q$ -指数型分布族に定まる 2 つの自然な幾何学構造を紹介した。統計モデルのパラメータ推定においては、平坦統計多様体の構造が有用であることを昨年度の研究報告において紹介している<sup>2)</sup>。一方、統計モデルの体積密度分布が必要となる問題もあり、その状況では不変統計多様体の構造が有用である。

通常の場合にはこれらの構造は一致していたが、非指数型の場合には目的に応じて幾何構造、または統計量などを選択する必要がある。

## 参考文献

- 1) S. Amari and H. Nagaoka, *Methods of information geometry*, Amer. Math. Soc., Providence, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- 2) 松添 博, 複雑系科学における統計的推論の幾何学, 豊田研究報告, **64** (2011), 177-180.
- 3) H. Matsuzoe, *Statistical manifolds and affine differential geometry*, Adv. Stud. Pure Math., **57** (2010), 303-321.
- 4) H. Matsuzoe, *On realization of conformally-projectively flat statistical manifolds and the divergences*, Hokkaido Math. J., **27** (1998), 409-421.
- 5) T. Kurose, *Conformal-projective geometry of statistical manifolds*, Interdiscip. Inform. Sci., **8** (2002), 89-100.
- 6) H. Matsuzoe and A. Ohara, *Geometry for  $q$ -exponential families*, Recent Progress in Differential Geometry and Its Related Fields, World Sci. Publ., (2011), 55-71.
- 7) J. Naudts, *Generalised thermostatistics*, Springer, 2011.

# ユーザ嗜好の時間変化を考慮した高精度な 情報推薦システムの研究

小山 聡\*

**Study on Accurate Information Recommendation by Considering  
the Temporal Evolution of User Preferences**

Satoshi Oyama\*

Predicting links across time is a fundamental problem in recommendation under the temporal evolution of user preferences. In dynamic environments, the features of data change over time, making it difficult to identify cross-temporal links by directly comparing observed data. We adopt a dimension reduction approach to cross-temporal link prediction; that is, data objects in different time frames are mapped into a common low dimensional latent feature space, and the links are identified on the basis of the distance between the data objects. The proposed method uses different low-dimensional feature projections in different time frames, enabling it to adapt to changes in the latent features over time. Using multi-task learning, it jointly learns a set of feature projection matrices from the training data, given the assumption of temporal smoothness of the projections. The optimal solutions are obtained by solving a single generalized eigenvalue problem. Experiments using a real-world data set showed that our Cross-temporal Locality Preserving Projections (CT-LPP) method outperformed the baseline method.

## 1. はじめに

現在、情報推薦はインターネット上の様々な活動において不可欠なものになってきている。例えば、ニュースやブログの読者に関連する記事を推薦したり、研究者に関連論文を紹介したり、といったサービスが提供されている。精度の良い推薦を行うことには困難が伴うが、その原因の一つとして、ユーザの嗜好が不安定で、しばしば時間とともに変化する点がある。

情報推薦の問題は、ユーザやアイテムをノード、関係をリンクとみなすことで、リンク予測問題の一例と考えることができる。これまで、リンクがあるか無いか既知のデータのペアを訓練集合として、未知なデータ間のリンクを予測するモデルを学習する方式が、様々な機械学習研究者によって提案されてきた。従来は、データは定常的であると仮定して、リンク予測が行われてきた。時間変化するデータに対してリンク予測を行う試みにおいても、同一の時点におけるデータ間のみリンクが許されていた。一方、本研究では、2つの異なる時点におけるデータの間の時間横断的(cross-temporal)なリンクも予測の対象として扱う。これにより、例えばユーザの過去の情報に基づいて、最新のアイテムを精度良く推薦するといったことが可能となる。このようなリンクの予測は、従来のリンク予測の研究では扱われておらず、新しい種類の問題を提案しているといえる。

我々は、Vert and Yamanishi (1) によって提案された次元削減に基づくリンク予測の方式を時間を考慮した場合に拡張した(2)。リンク予測に有効な特徴が時間に依存して変化するという状況に対応するため、時間区間毎に別々の射影行列を導入した。また、モデルが時間とともに滑らかに変化するようにするために、マルチタスク学習の考え方を導入した。隣接する時間区間での射影行列に共通性を持たせることで、各時間区間での事例数が少ない場合でも効果的な学習を可能としている。実データを用いて実験を行い、時間に依存した射影行列を用いることで、予測精度が向上することを示した。

## 2. 次元削減を用いたリンク予測

高次元のデータから、機械学習によってリンクの予測に有効な少数の特徴を抽出し、それらの特徴だけからなる比較的低次元の特徴空間においてデータ間の距離を測ることで、精度の良いリンク予測を行うことが期待できる。(1)によって提案された方法では、既にリンクが存在することが分かっているデータのペアを訓練集合として用い、それらのデータ間の距離が射影先で近くなるような低次元射影を学習する。リンクを予測する際には、リンクがあるか不明な2つのデータを学習によって得られた射影行列を用いて低次元空間に射影し、それらのデータが射影先で十分に近ければリンクがある、そうでなければリンクがないと判定する。射影行列の学習は、最適化問題として定式化され、最終的には一つの一般化固有値問題を解くことに帰着される。

## 3. 時間変化するデータに対するリンク予測

時間変化するデータを扱う場合、リンク予測に有効な特徴も時間とともに変化すると考えられる。ここで、時刻が複数の時間区間に分けられているとする。そして、各時間区間で異なる射影行列を用いて、異なる時間区間のデータを共通の低次元空間に射影する。学習の際にはリンクのあるデータ同士は元の特徴空間での距離や時間的な距離にかかわらず、埋め込み先では距離が近くなるようにする。

上記の方法では、複数の時間区間にデータ集合を分割するため、各時間区間ではデータが少なくなり、オーバーフィッティングの可能性が大きくなるという問題が存在する。また、データが全くない区間では射影行列の学習ができないという問題も生じる。一方、予測に有効な特

徴は、隣接する区間では大きく変化しないことが想定される。

そこで、隣接する時間区間の射影行列は似ているようにすると

いう要求を学習の際に課すことにする。この最適化問題も、一つの一般化固有値問題に帰着することができ、それを解くだけで、全ての射影行列を一度に求めることができる。この提案手法を時間横断的局所性保存射影 (Cross-temporal Locality Preserving Projections, CT-LPP) と呼ぶ。

図1に Enron データセットにおける実験結果を示す。射影先の特徴空間の次元数を変化させているが、いずれの次元数においても、ベースライン (Tucker 分解を用いた手法) に比べて、提案手法 (CT-LPP) が AUC (予測性能の良さを表す指標) で優っていることが示されている。

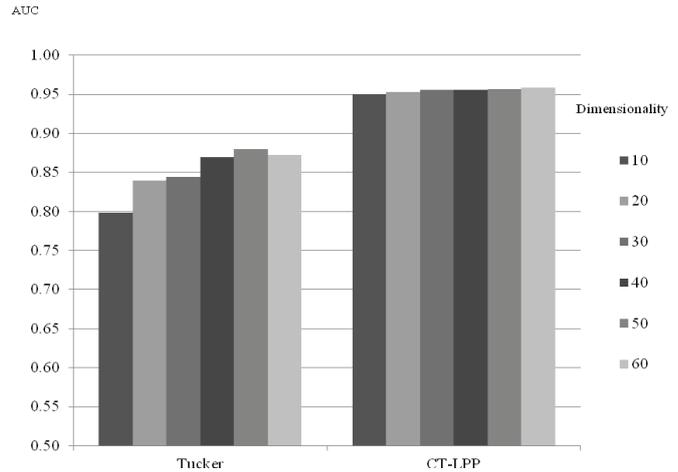


図 1. Enron データセットにおける実験結果

## 4. おわりに

情報推薦はリンク予測問題の一例として定式化することができる。ユーザの嗜好などが変化する場合、推薦される情報もそれに応じて変化させる必要がある。本研究では、時間変化するデータの間のリンクを予測する問題を時間横断的リンク予測問題として新たに提案した。次元削減に基づくリンク予測の方法を拡張し、時間に依存した射影行列を学習することで、時間横断的リンク予測問題を精度良く解く方式を提案した。提案手法ではマルチタスク学習の考えを用いて、複数の時間区間の射影行列を少ない訓練データから効果的に学習する。また、提案方式は従来の次元削減に基づく方式と同様に一般化固有値問題に帰着できるという望ましい性質を持つ。

今後もソーシャルネットワークや電子商取引などの様々な分野で長期間に渡ってユーザやアイテムに関するデータの蓄積が進むことが想定される。そこでは、本研究で提案したような時間横断的リンク予測の方式を用いて、時間変化を考慮した情報推薦を行うことの有効性も大きくなると考えられる。

## REFERENCES

- (1) J.P. Vert and Y. Yamaniishi, "Supervised graph inference," Advances in Neural Information Processing Systems 17 (NIPS), pp. 1433-1440, 2005.
- (2) S. Oyama, K. Hayashi, and H. Kashima, "Cross-temporal link prediction," Proceedings of the 11th IEEE International Conference on Data Mining (ICDM 2011), pp. 1188-1193, 2011.

# キラリティーを持つ液晶性高分子エラストマーを用いたソフトアクチュエータの応答特性

羅 亮皓\*

Electric response of chiral liquid-crystal elastomer as a soft actuator

Yang Ho Na\*

The mechanical response to electrical stimulation was investigated in a chiral smectic elastomer. The displacement in an elastomer film was precisely measured by tracking fluorescent beads dispersed on the film with accuracy of 20 nm. From the displacements of the beads, all the components of the two-dimensional strain tensor were calculated. Shear deformation in the film was clearly observed when an electric field was applied perpendicular to the film surface. This shear deformation depended on the polarity of the applied electric field. The temperature dependence of the strain tensor was also investigated, and it was also concluded that the contribution of the phase mode, that is, the coupling of the azimuthal rotation to the applied electric field, primarily caused the electrically induced deformation whose magnitude increased with decreasing temperature. It indicates that the origin of the electric-field-induced shear strain in the chiral smectic C phase was mainly attributed to the Goldstone mode.

## 1. はじめに

液晶エラストマーは、液晶の異方性とポリマーネットワークの力学的性質を併せ持つ材料である。1980年代、高分子ネットワークに棒状の液晶基を導入することで液晶相をもち、ゴム弾性を示す物質がはじめて合成された。それ以来、液晶エラストマーは新しい材料として注目を集めており、その一つがキラルスメクチックエラストマーである。キラルスメクチックエラストマーは電場と自発分極の結合により、配向変化に起因するマクロな変形を示し、圧電素子として応用が期待されている。液晶エラストマーではダイレクターの配向変化とポリマーネットワークの変形が連動する。キラルスメクチックエラストマーの場合、電場によりダイレクターの配向変化が生じて圧電効果を示す。キラルスメクチック相においてはいくつかの配向モードが存在するが、どのモードによりこのような電場誘起変形が起こるかはまだ明らかではない。電場によるエラストマーの変形と液晶の配向モードとの相関を明らかにすることが本研究の目的である。今回、電場印加によるエラストマーの変形を観測し、それを解析することで、電場誘起ひずみテンソルを定量的に求めた。また、そのひずみテンソルの温度依存性に基づいてキラルスメクチックエラストマーの電場誘起変形の起源について調べた。

## 2. 実験

ポリシロキサン的高分子主鎖に不斉炭素を持つメソゲン基と架橋剤を導入し、トルエン溶媒中で白金触媒を用いて合成した。その後、ゲル状サンプルに1軸応力を印加しながら架橋反応することにより、均一に配向したキラルスメクチックエラストマーが得られた<sup>1)</sup>。相系列は  $g-6 \text{ SmX}^* 32 \text{ SmC}^* 80 \text{ SmA}^* 115 \text{ Iso}$  (°C)である。実験系を図1に示す。エラストマーの両面に導電性グリスを塗り、電場をかけた。上側のグリスの上に、蛍光ビーズを分散させたエタノール(直径  $1.0 \mu\text{m}$ )を滴下し、均等に拡散させた。上側のグリス上の蛍光ビーズはエラストマーの動きに合わせて動く。蛍光ビーズを

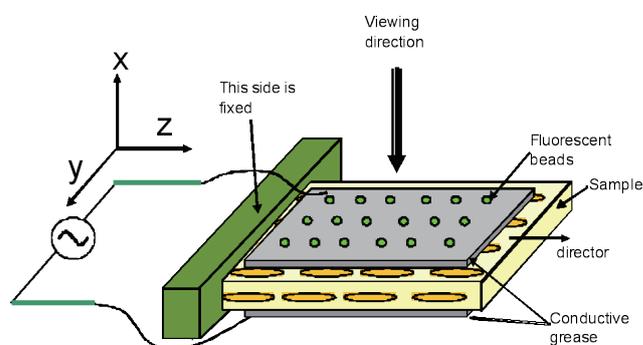


図1. 電場誘起変形を観測するに制作した実験系の概略図

用いることで直接的に電場印加部分の変形を測定できた。今回、蛍光顕微鏡で観察しながら電場(正弦波)を印加したところ、電場応答によるエラストマーの変位が見られた。この様子を撮影して蛍光ビーズの変位の時間依存を解析した。z方向は層法線方向で、y方向は層面方向である。変位のy成分とz成分を同時に測定できた。電場はx軸方向に印加した。

### 3. 結果と考察

一つのビーズのy、z方向の変位の時間依存を図2に示す。図2から、電場の周期に従ってz方向の変位は約 $0.2 \mu\text{m}$ 、y方向の変位は約 $1.0 \mu\text{m}$ の振幅を持って振動することがわかる。電場の周期と同じことから、この電場に対する応答は主にキラルスメクチック液晶の自発分極に起因したものであると思われる。10個の蛍光ビーズの変位データから、最小二乗法を用いて二次元のひずみテンソルを求めた。図3は、図2と同一実験条件で得られたひずみテンソルの時間依存を示す。 $S_{zz}$ 、 $S_{yy}$ の対角成分はほとんど出ないが $S_{yz}$ の非対角成分が主に出ていることから、この温度ではせん断ひずみが支配的であることが分かった。図4は得られたひずみテンソル成分の温度依存性(40–90 °C)を表す。 $S_{yz}$ 成分が温度増加に伴って小さくなり、ほかの成分の変化がほとんどない。 $S_{yz}$ 成分の温度依存性は、温度増加によりティルト角が減少して自発分極が小さくなるためだと思われる。この温度依存性の傾向は、エラストマーの電場誘起変形においてGoldstoneモードが支配的であることを示唆している<sup>1,2)</sup>。また、ひずみの大きさ( $10^{-4}$ オーダー)が液晶分子のティルト角( $10^{-1}$ オーダー)より非常に小さいことや電場除去時に元の形に戻る復元力が存在することからキラルスメクチックLCEの電場応答は、液晶分子の回転だけの‘soft deformation’ではなく、ある安定状態の周辺での微小変形であると考えられる<sup>1)</sup>。

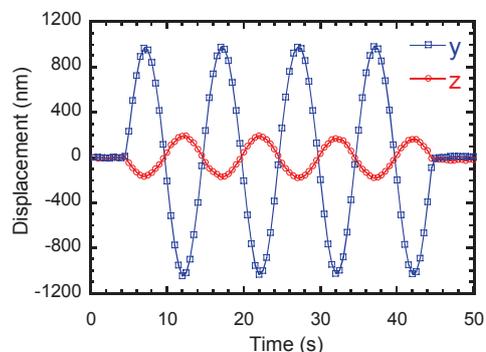


図 2. 40°Cにおける変位の時間依存性。印加した正弦電場の周期は10秒、振幅は $1.25 \text{ V}/\mu\text{m}$ であり、4サイクル印加した。0–5、45–50秒での電場は0である。

### 4. まとめ

電場応答によるエラストマーのx、y成分の変位をナノスケールで測定できた。変位が電場と同じ周期を持って振動することから、この電場応答は主にキラルスメクチック液晶の自発分極に起因したことがわかった。2次元のひずみテンソルが得られ、せん断ひずみが支配的であることが示された。また、ひずみテンソルの温度依存性の結果からSmC\*相での変形がGoldstoneモードに起因することがわかった。

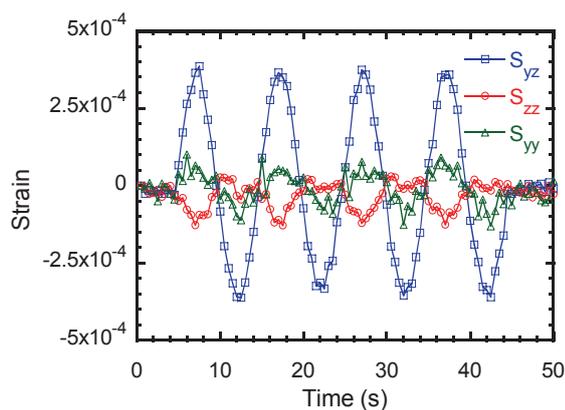


図 3. 40°Cにおけるひずみテンソルの時間依存性。印加した電場は図2と同様である。

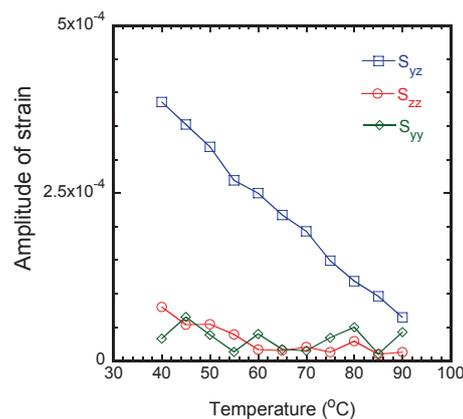


図 4. ひずみテンソルの温度依存性。印加した電場は図2と同様である。

### REFERENCES

- (1) Y. H. Na, Y. Aburaya, H. Orihara, and K. Hiraoka, Phys. Rev. E 83, 06709 (2011).
- (2) Y. Aburaya, Y. H. Na, H. Orihara, and K. Hiraoka, Korea-Australia Rheol. J., accepted (2012).

# 第一原理に基づいた結晶材料の熱伝導 デザインツールの開発

塩見淳一郎\*

Development of Heat Conduction Design Tools for Crystal Materials based on First Principles

Shiomi Junichiro\*

We have developed tools to accurately and microscopically characterize the heat conduction in crystal materials. The thermal conductivity calculations of pure crystal based on first principles has been extended for more complex and heavier systems such as half Heusler compounds and lead telluride, and the obtained thermal conductivities agree with the experimentally measured values in a wide temperature range. Anharmonic lattice dynamics calculations reveal transport properties of each phonon mode, which may be useful for material design to engineer phonons. In addition, molecular dynamics methods have been developed to characterize phonon transport properties in alloyed crystals.

## 1. はじめに

近年のナノテクノロジーの発展によって、多種多様な新しいナノ材料の合成が可能となり、低次元効果や表面/界面効果を利用した様々な機能発現が実現されている。材料探索のコンセプトが、既存の材料の組み合わせによる「材料改良」から、分子構造の設計に基づいた「材料創造」に移るに伴って、デザインツールとしての計算科学の役割が拡大している。これと呼応するように、近年、計算科学の技術が目覚ましく発展しており、静的物性に留まらず、輸送物性に関しても現実系における第一原理的解析が可能になって来ている。しかし、対象とするキャリア（電子、光、熱）によって研究の進展度合いが異なっており、その量・質ともに熱伝導に関する研究が劣っていることが、総合的なデザインツールとしての計算科学的手法の有用性を限定的に留めている。例えば、熱と電気が密接に絡む半導体熱電変換材料の探索においては、市販のソフトを用いて電気伝導や熱起電力を第一原理的に計算することが専門家でなくともできるようになっているが、フォノン（格子振動）に関しては、まだ発展途上であるのが現状である。そこで、本研究では、第一原理に立脚して結晶材料の熱伝導率を正確に計算する方法論の開発を進めた。具体的には、密度汎関数法を用いた正確な原子間非調和力定数（又はポテンシャル）計算方法、及び非調和格子動力学法又は分子動力学法を用いた熱伝導率の計算方法に関する研究を行った。さらに、これらの手法と連成が可能な合金結晶系の計算方法の開発も進めることで、分子スケールの非均一径構造のフォノン輸送への影響を表現する理論的枠組みの構築への指針を示した。加えて、計算精度を検証するために、フォノン物性を計測する実験装置の構築も進めた。

## 2. 第一原理に基づいた純結晶の熱伝導計算

まず、密度汎関数法計算を用いて原子間非調和力定数を計算する手法を従来よりも複雑又は重い結晶に適応し、その有用性を示した。対象としては、従来よりも複雑な材料としてハーフヘイスラー化合物（図1）[1]を、また重い元素から構成される材料として鉛テルル（図2）[2]を対象として計算を行った。以下に手法の原理を説明する。基底状態の結晶において  $i$  番目の原子に働く  $\alpha$  方向の力は、IFC 及び平衡位置からの変位  $u$  を用いて以下のように記述できる。

$$F_i^\alpha = -\sum_{j,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta - \frac{1}{2!} \sum_{jk,\beta\gamma} \Psi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_j^\beta u_k^\gamma + \dots \quad (1)$$

ここで、 $\Phi$  と  $\Psi$  はそれぞれ 2 次（調和）及び 3 次の IFC である。本研究では、Esfarjani らによって開発された直接法に習って、まずスーパーセル内の原子に変位を与え、様々な  $u$  に対して各原子に生じるヘルマン・フェインマン力の第一原理計算を行った。ここで、第一原理計算は擬ポテンシャルを用いた密度汎関数法によって行ったが、鉛テルルの計算を行う際は相対論効果が無視できずスピン軌道相互作用を考慮する必要があった。次に、結晶の対称性を考慮しながら得られたデータを式(1)によってフィッティングし、3 次までの IFC を求めた。3 次の IFC を求めることで、3-フォノン散乱過程

によるフォノンの緩和時間( $\tau$ )の計算が可能となる。本研究ではフェルミ黄金律に基づきフォノンの生成及び消滅の確率を通じてフォノンの緩和時間を計算した。加えて、格子動力学法を用いてフォノンの分散関係や群速度を求めることで、フォノン気体モデルに基づき熱伝導率を計算した。フォノン気体モデルの運動論においては、熱伝導率を緩和時間近似のもとで以下のように求められる。

$$\kappa = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}s} C_{\mathbf{k}s} |v_{\mathbf{k}s}|^2 \tau_{\mathbf{k}s} \quad (2)$$

ここで、 $C$ はボーズアインシュタイン統計に基づくフォノンモード(波数 $k$ , 分岐 $s$ )あたりの熱容量、 $v$ はフォノンの群速度、 $V$ は結晶の体積である。これらによって得られた熱伝導率及びその温度依存性は、いずれの材料においても実験における測定値を比較的良く一致した。これによってフォノン輸送の素過程に基づいた熱伝導の正確な評価が可能になったことで、材料設計への有用な知見がいくつか得られた。例えば、鉛テルルは対称性が良いにも関わらず非常に小さい熱伝導率(室温で $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度)を有するが、本研究によりこれが特定のフォノンモードの強い非調和性に起因することが明らかになり、今後の材料設計への応用が期待される。

### 3. 非均一結晶系のフォノン輸送解析

分子動力学法に基づいてシリコングermanium合金のフォノン輸送計算を行った。まずは、分子動力学シミュレーションで得られる位相空間情報からフォノン輸送特性を抽出する方法論を確立するために、シリコン純結晶(図3)に対して計算を行った。なお、本研究の計算は経験ポテンシャルである Stillinger Weberポテンシャルを用いて行ったが、ここで用いる方法論は上述の第一原理計算から導かれるポテンシャル関数にも容易に適用できる。まず、シリコン純結晶のフォノンの緩和時間の計算を Normal Mode Projection を用いた方法で行い、フォノンの緩和時間の周波数依存性を得た。加えて、Spectral Energy Density を用いた方法でも緩和時間を計算し、Normal Mode Projectionによって得られた結果とよく一致することを確認した。さらに、これらの緩和時間をはじめとするフォノン輸送特性から式(2)を用いて熱伝導率を計算した結果、グリーン久保公式によって計算したものと一致し、これによってフォノン輸送計算法の妥当性を示した[3]。

次に、シリコン純結晶で検証した手法をシリコングermanium合金結晶に適用し、フォノンの緩和時間を得た。その結果、合金化により周波数に依存してフォノンの緩和時間が低下すること、熱伝導率の低減効果が実験値を再現することを確認した。さらに、フォノンの平均自由行程と熱伝導率への寄与の関係を求め、ナノ構造を形成した際に界面によって生じ得る潜在的な熱伝導低減効果を見積もった。

### 4. フォノン輸送物性の計測に向けた実験系の構築

上述のフォノン輸送物性の計算手法の開発を進めるとともに、その精度の検証又は予測の実証のために、時間依存サーモフレクタンクス装置の構築にも取り組んだ。時間依存サーモフレクタンクス法は、材料の反射率の温度依存性を用いてポンププローブ法によって材料表面近傍での温度緩和を計測する方法である。これを、フェムト秒パルスレーザを用いて行うことで、非常に高い時空間解像度を達成し、ナノスケール材料の熱伝導率やフォノンの平均自由行程に依存した熱伝導物性に関する知見を得ることができる。フォノン輸送物性計算をこのような実験系で補いながら行うことで、より信頼性及び汎用性に優れた熱伝導デザインツールへの発展が期待できる。

## REFERENCES

- (1) Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Gang Chen, "Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first principles calculations", *Physical Review B*, 84, 104302, (2011).
- (2) Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Jie Ma, Olivier Delaire, Tomasz Radzynski, Andrzej Lusakovski, Keivan Esfarjani, and Gang Chen, "Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride", *Physical Review B*, 85, 155203 (2012).
- (3) 堀琢磨, 志賀拓磨, 丸山茂夫, 塩見淳一郎, 「分子動力学法によるシリコン結晶のモード依存フォノン輸送解析」, 日本機械学会論文集(B編), 78(786), 328-336 (2012).

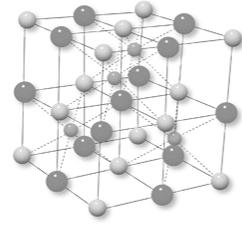


図 1. ハーフヘイスラー化合物

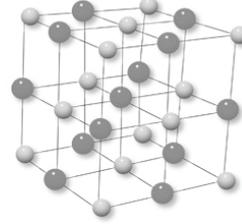


図 2. 鉛テルル

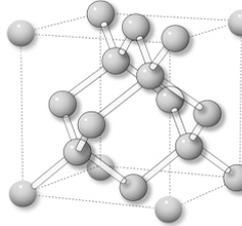


図 3. シリコン

# リアルタイムエンジン制御アルゴリズムへの 素反応数値解析の応用

山崎 由大\*

## Application of calculations with elementary reactions to a real time engine control algorithm

Yamasaki Yudai\*

Internal combustion engines are required to use various fuels. A conventional MAP based engine control system is not suitable for achieving stable operation and high thermal efficient operation for various fuels. Author has been developing the engine control algorithm to realize fuel flexibility by employing experimental rules and a closed loop control using in-cylinder gas pressure. In this study, in order to improve fuel flexibility of the engine control algorithm and to confirm the experimental rules, availability of calculation results with elementary reactions for the algorithm is investigated. Instant crank shaft torque is also investigated for its availability for a feedback sensor. The result shows that the modified engine control system can keep stable operation when fuel lower heating value varies during engine operation.

### 1. はじめに

石油資源依存からの脱却、環境問題の観点から、モビリティの動力源は、エンジンから電気エネルギーを利用したモーター駆動システムへと移行しつつある。しかし、蓄電池のエネルギー密度はエンジンで使用される液体燃料の1/100～1/50程度であることや、給油に比べて充電に時間を要する等の問題が残る。現状では、エンジンを発電機として、蓄電池と併用することが最適と考えられるが、石油資源への依存度の観点では、蓄電池のみを用いる場合に比べてマイナス効果ともなりえる。ここで、燃料にバイオマス資源を利用することは有効であるが、現行のエンジンに適用するためには、十分な精製が必要であり、そこでのエネルギー消費を考慮すると使用メリットは期待できない。十分な精製を行わない場合、燃料の組成は様々なものとなり、事前の実験で構築した制御MAPを利用する従来のエンジン制御では対応することは難しく、エンジン運転中にその燃料に応じて最適な運転条件を導出し制御するといった新たな手法が必要になる。

そこで、本研究では、火花点火機関を対象に、素反応数値計算とリアルタイムセンシングによる燃焼状態把握を組み合わせたエンジン制御システムの構築を目指す。具体的には、著者らがこれまでに構築してきた実験データと筒内圧力を用いるエンジン制御システム<sup>(1)</sup>を元に、実験で求めたパラメーターについて素反応数値計算による導出の検討、またフィードバック信号として用いていた筒内圧力をクランク軸瞬時トルクへ代替した新たな制御システムの有効性を検討する。

### 2. 計算手法および実験装置

本研究では、火花点火機関で用いられ、組成変動が生じる燃料<sup>(2)</sup>の一例としてバイオマスをガス化した燃料の組成を模擬したガス燃料を用いることとした。

#### 2.1 素反応数値計算

組成が様々となるバイオマスガスの燃焼特性を把握するため、素反応数値計算に基づく燃焼シミュレーションを行った。計算にはCHEMKIN-PROを用い、制御側の構築に利用する層流燃焼速度の導出はPREMIXによって行った。なお素反応スキームにはGRI-Mech3を用いた。

#### 2.2 実験装置

図1に実験システムの概要を示す。供試機関には普通乗用車のV型6気筒ガソリン機関(排気量:3456cc, 圧縮比:10.8, ボア×ストローク:94×83mm)を用いた。ガス燃料を用いた

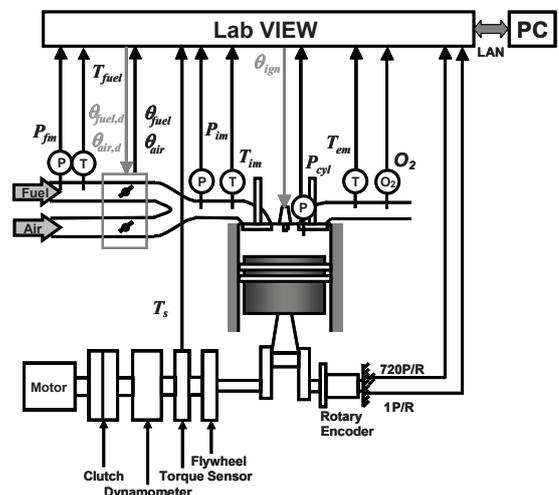


図 1. 実験システム

めに燃料流量も空気流量と同様にスロットルバルブで制御するように改造してある。エンジンの出力軸に高応答のトルクセンサを、シリンダヘッドに筒内圧力計測用のピエゾ式圧力センサを取り付けてある。燃料は、バイオマスから作られるガス燃料の主要な成分であるメタン ( $\text{CH}_4$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) および都市ガス 13A を任意の割合で混合し供給した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 素反応数値計算の利用

先に構築した自動運転制御システム<sup>(1)</sup>では、当量比制御に関するアルゴリズムの一部に実験から得られた当量比と燃焼期間の関係式を用いている。ここでは、主に3種類の組成の異なるガス燃料の実験結果を用いてその関係を一般化して制御システムを構築したが、実際の燃料組成は様々で3種類程度のガス種の実験結果から導き出した一般性を確認する上でも素反応計算を利用することは有効であると考えられる。そこで、素反応数値計算によってガス組成を変化させた場合について、層流燃焼速度の当量比依存性を求めた。各燃料、各当量比の層流燃焼速度を、各燃料の当量比1.0の層流燃焼速度で除することで、実験での当量比と燃焼期間の関係と同様に、燃料組成に依存せず無次元化された層流燃焼速度と当量比は一時線形の関係があることが確認された。さらに、先のアルゴリズムに適用するには、層流燃焼速度と燃焼期間の関係を求める必要があるが、この点に関しては現在のところ実験での燃焼期間と計算での層流燃焼速度の関係から得られる係数を用いざるを得ず、すべてを数値計算結果で代替することはできなかった。ただし、実験での燃焼期間と計算での層流燃焼速度の関係も一次線形であることが確認され、今後制御アルゴリズムを改良することで実験データを用いず計算で得られる層流燃焼速度を直接利用できる可能性もある。なお、以降では実験に基づく関係式を用いた。

#### 3.2 瞬時軸トルクによる燃焼状態把握

これまででは筒内圧力、そこからサイクル毎に求めた熱発生率から燃焼状態を把握し、フィードバック制御を行っていたのに対し、クランク軸に取り付けたトルクセンサの出力を使ったフィードバック制御を試みた。筒内圧力の場合は容易に熱発生率を求められるが、軸トルクはピストンクランク系を通じて伝わった燃焼圧の他にクランク軸のダイナミクスおよび他の気筒の燃焼状態の影響も受けることから、先に構築したアルゴリズムに適用するには、適切な信号処理を行い圧力および熱発生率履歴を求める必要がある。そこで、実験によって得られた軸トルクと筒内圧力との関係を整理した。筒内圧力最大値とトルク最大値、またトルクの積分値を最大トルクで除した値の1/2の値と圧力から求めた熱発生率履歴で定義される燃焼期間、さらに投入熱量と筒内圧力最大値のいずれも一次関数で表現でき、これらの関係を定数一定としたWiebe関数に代入することで熱発生率を求め、先に構築したアルゴリズムによって当量比および点火時期の目標値を導出することとした。

#### 3.3 自動運転

トルクセンサをフィードバック信号とする制御系を用いて自動運転を行い、先に構築した筒内圧力をフィードバック信号に用いた制御系と制御性能を比較した。負荷一定でエンジン運転中に供給する燃料の組成をステップ状に変化させることで低位発熱量が15%程変化した場合の運転結果を図2に示す。下図に示すように振動はあるが制御系がLHVの変化を捉えており、また上図からトルクセンサベースの制御系も、先の制御系と同様に安定した運転が可能であることが示された。

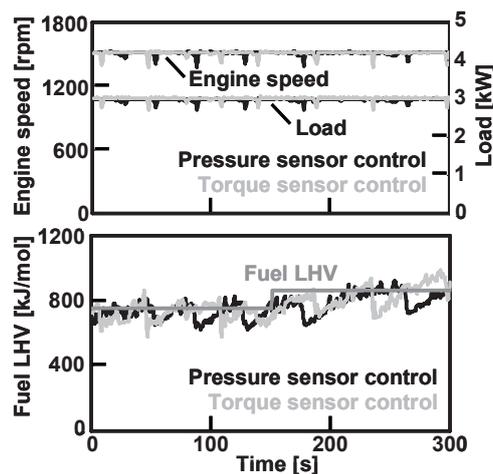


図 2. 自動運転結果

### 4. まとめ

素反応数値計算および瞬時軸トルクからリアルタイムに燃焼状態を把握し、燃料の燃焼特性に応じた当量比および点火時期を導出することで、燃料の組成が変化した場合も安定した運転が可能であることを示した。層流燃焼速度のような基本的な燃焼特性を制御に利用できることが示され、また軸トルクの利用は気筒毎のパラつき制御等への応用も期待できる。

### REFERENCES

- (1) Y. Yamasaki, G. Tomatsu, Y. Nagata and S. Kaneko, "Operation Control of a Biomass Gas Engine with Real-Time Analysis of In-Cylinder Gas Pressure", Journal of System Design and Dynamics, Vol. 2 (2008), No. 6, pp. 1284-1295.
- (2) 工藤周三, 松村章二郎, 河野政康, 福田智行 "熱分解ガスを燃料としたガスエンジンコージェネレーション", クリーンエネルギー, Vol. 12, (2003), No. 9, pp. 32-36.

# 単一光子検出に向けたコラムナ量子ドットによる ナノ細線電流チャネルの形成と評価

大森 雅登\*, Pavel Vitushinskiy\*\*, 榎 裕之\*\*

## Growth and Properties of Nanowire Current channels Made of Columnar Quantum Dots for Single-Photon detection

Ohmori Masato\*, Pavel Vitushinskiy\*\*, Hiroyuki Sakaki\*\*

We have characterized structural, optical and transport properties of InAs/AlGaAs columnar quantum dots (CQDs) formed by depositing a short-period AlGaAs/GaAs/InAs superlattice (SL) on a 1.8 Monolayer (ML) of InAs seed QDs layer. Photoluminescence measurements reveal that the SL region surrounding the CQDs acts as a potential barrier at the interface between the GaAs layer while the CQDs acts as a potential well. Using an n-i-n structure containing a layer of CQDs in the intrinsic region and a layer of  $n^+$ -GaAs in the n-type region, we demonstrated that the CQDs form a conductive channel by blocking the current through the SL region. This result indicates that the CQDs can function as a kind of nanowire and provide potential applications for electronic devices such as a single-photon detector.

### 1. はじめに

電子や正孔を量子的に閉じ込める機能を持つ「量子ドット」は、その特性を活かした高性能なレーザや高効率太陽電池の研究をはじめ、単一光子発生器や単一光子検出器など極限的な機能を持った次世代デバイスの研究が盛んに行われている。これらのデバイスを実現するために、結晶成長技術を駆使した量子ドットのサイズや密度制御の研究が精力的に進められており、様々な新しい成長技術が開発されている。近年では、量子ドットを薄いスペーサ層で近接させて積層することで成長方向に長く円筒状になるコラムナ量子ドット (Columnar Quantum Dots: CQDs) が注目されており、レーザや光増幅器の偏光制御に役立てられている [1, 2]。このコラムナ量子ドットは積層数を増やすことで成長方向の長さを 100nm 以上にすることもでき、ナノ細線状の構造を形成することが可能である。

我々は、コラムナ量子ドットと Type-II バンド構造をとる材料の量子ドットと組み合わせることでフォトトランジスタを構成し、単一光子レベルの微弱光でも感度を持つ超高感度光検出器への応用を検討している。この光検出器はベースとなる部分が量子ドットであるため、1 個の電荷蓄積に対しても大きな障壁低下効果を生じ大きなエミッターコレクタ間電流が得られると期待できる。本研究では、この単一光子検出器を実現するための基幹素子となるコラムナ量子ドットによるナノ細線電流チャネルについて、その結晶成長と基礎特性評価および電気伝導測定による電流チャネルとしての動作実証を行った。

### 2. コラムナ量子ドットの結晶成長と評価

一般的な InAs/GaAs 系材料のコラムナ量子ドットでは、CQD とその周辺の超格子層ともに GaAs の伝導帯バンド端よりエネルギーが低くなるため、CQD 中だけに電流を流すことは不可能である。そこで、AlGaAs 系材料をスペーサ層として CQD を作製することで、超格子層は GaAs に対してポテンシャル障壁となり、In 組成比が高く超格子層と比べてエネルギー障壁が低くなる CQD 中に集中して電流を流すことが可能となる。

試料は分線エピタキシー法 (MBE) により GaAs (100) 基板上に作製した。CQD の成長方法としては、基板温度 580°C で GaAs パッファ層成長後、基板温度を 510°C に下げ、InAs 種量子ドットを堆積量 1.8 Monolayer (ML) で成長した後、基板温度を 530°C に昇温し、 $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$  8ML、GaAs 2ML、InAs 1ML の超格子を 30 周期成長した。超格子の界面を平坦にするために、各 GaAs

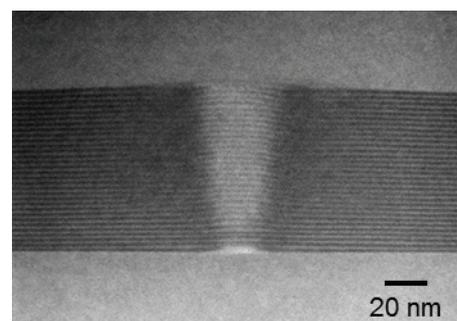


図 1. InAs/AlGaAs コラムナ量子ドット試料の断面 STEM 像

2012年3月29日 受理

\*豊田理研スカラー (豊田工業大学工学研究科電子情報分野  
ナノ電子工学研究室)

\*\*豊田工業大学工学研究科電子情報分野ナノ電子工学研究室

層成長後は60sの成長中断を設けた。SLの成長中には、反射高速電子回折(RHEED)によりストリークとスポッティパターンが交互に現れ、量子ドットが正常に積層されていることを確認している。CQD成長後はその上に200nmのGaAsを成長した。

図1に作製した試料のScanning Transmission Electron Microscopy (STEM)による断面観察結果を示す。中心に円筒状に白く表れている部分がCQDで、転位もなく良質な結晶が得られていることが分かる。下部から上部に向かって直径が約20nmから40nmに大きくなっている形状をしており、コントラストの様子から最下部の種量子ドット部分が最もIn組成が高くなっていることが分かる。

成長した試料の室温における蛍光測定の結果を図2に示す。低エネルギー側のピークはCQDからの発光で、高エネルギー側のピークはAlGaAs/GaAs/InAs超格子層からの発光である。この結果から、GaAsのバンド間エネルギー1.42eVに対してCQDはエネルギーが低いいためポテンシャル井戸となり、超格子層はエネルギーが高いためポテンシャル障壁となることが分かる。したがって、GaAs層からCQD層に電子を流そうとした場合、ポテンシャル障壁となっているCQD周辺の超格子層には電子は流れず、ポテンシャル井戸となっているCQD中に電子が集中して流れることが予想される。

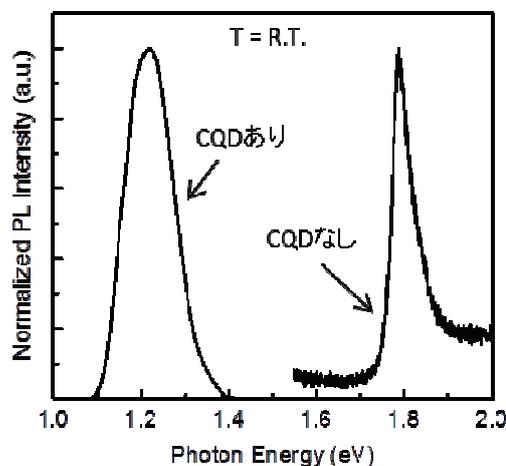


図2. コラムナ量子ドットを含む試料と含まない試料の室温における蛍光スペクトル

### 3. n-i-n ダイオードによるナノ細線電流チャネルの動作実証

次に、CQD中に電流が流れるかどうかを確認するために、CQD層を $n^+$ -GaAs層で挟んだn-i-nダイオードを作製し、その電流電圧特性を測定した。試料は、 $n^+$ -GaAs(100)基板上に $n^+$ -GaAsバッファを300nm成長したのち、積層数20層で前述と同じ成長条件でノンドープのCQD層を成長させ、300nmの $n^+$ -GaAsキャップ層を成長した。試料はフォトリソグラフィーで $20\mu\text{m}$ 角のメサに加工し、基板側と表面にオーミック電極を形成した。メサ中には約40,000個のCQDが含まれており、チャンネル面積の割合はメサに対して約10%である。参照用試料として、CQDを含まない超格子障壁のみの試料も作製した。図3に3.8Kにおける二つの試料の電流電圧特性を示す。図からCQDを含まない超格子層だけの試料はポテンシャル障壁の影響による指数関数的な電流増加を示し低電圧領域では電流はほとんど流れていないのに対し、CQDを含む試料はほぼ線形な特性で電流量も参照用試料と比べて100倍以上大きいことが分かる。これはCQD中に電流が流れていることを明瞭に示している結果であり、さらに線形な特性からCQD中にはポテンシャル障壁が存在していないことを示唆している。

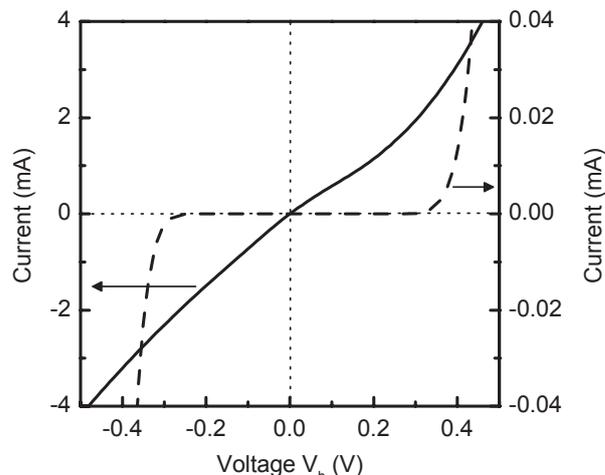


図3. n-i-nダイオード試料の3.8Kにおける電流電圧特性。実線はCQDを含む試料で破線はCQDを含まない超格子障壁のみの参照用試料。

### 4. まとめ

本研究では、新しい検出機構を持った単一光子検出器に関し、基幹素子であるナノ細線電流チャネルを実現するためにこれまでにないコラムナ量子ドットを用いた形成を試み、その結晶成長と評価を行った。その結果、サイズや形状、エネルギー状態が理想的なナノ細線構造を得ることができた。また、n-i-nダイオードを用いてナノ細線の電気伝導性を確認し、電流チャネルとしての動作を実証した。本研究の成果は、単一光子検出器への応用に加え単一電子トランジスタなどの他のナノ細線デバイスへの応用可能性も期待できる。

### REFERENCES

- (1) T. Kita, N. Tamura, O. Wada, M. Sugawara, Y. Nakata, H. Ebe, Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. 88, 211106 (2006)
- (2) L. H. Li, M. Mexis, P. Ridha, M. Bozkurt, G. Patriarche, P. M. Smowton, P. Blood, P. M. Koenraad, and A. Fiore, Appl. Phys. Lett. 95, 221116 (2009)

# 時間分解赤外分光法を用いた可視光型光触媒の光励起 キャリアーダイナミクス

山 方 啓\*

**Dynamics of photogenerated charge carriers in visible light driven photocatalysts studied by  
time-resolved IR absorption spectroscopy**

Akira Yamakata\*

Dynamics of photogenerated charge carriers in visible-light-driven photocatalysts has been studied by time-resolved IR absorption spectroscopy. We synthesized visible-light-driven photocatalysts by doping Ni and Ta in SrTiO<sub>3</sub>. We found that the lifetime of photogenerated electrons in Ni-doped SrTiO<sub>3</sub> is longer than that in non-doped SrTiO<sub>3</sub>. Co-doping of Ni with Ta further elongated the lifetime of photogenerated electrons. An energy dependence of the pump-pulse energy are observed in the lifetime of photogenerated electron, where the lifetime of visible-light excited electrons was longer than that excited by uv-light. These results suggest that visible-light could be more efficiently used than uv-light.

## 1. はじめに

エネルギー問題や環境問題を解決する材料として、太陽光を用いて水を水素に分解し、汚染物質を分解して無害化できる光触媒が注目されている。水素は CO<sub>2</sub> を排出せず、水から製造できるため、持続可能な社会を担う次世代エネルギーとして期待されている。酸化チタンをはじめとする従来の光触媒は紫外光にしか応答しなかった。しかし、酸化チタンに窒素<sup>1)</sup>や硫黄<sup>2)</sup>、金属イオン<sup>3)</sup>をドーピングするとバンドギャップが狭帯化し可視光応答性を示すことが報告されて以来、様々な紫外光応答型光触媒にドーピング法を用いて可視光応答型光触媒を開発する研究が活発化している。

ペロブスカイト構造をもつチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)は紫外光応答型光触媒としてよく知られている。SrTiO<sub>3</sub>はドーピング法を用いて物性を容易に制御できるため、様々な電子デバイスに用いられてきた。そして、光触媒としての光学特性もドーピング法で制御することができる<sup>4)</sup>。しかし、一般に光触媒に不純物をドーピングすると、これらが電子と正孔の再結合中心となるため光励起キャリアの寿命は短くなると考えられている。そこで本研究では、SrTiO<sub>3</sub>に様々な遷移金属をドーピングすると、光励起キャリアの再結合速度や反応分子への電荷移動速度がどのように変化するか、ということ、時間分解赤外分光法を用いて調べた。

## 2. 実験方法

実験に用いた SrTiO<sub>3</sub> は以下のようにして合成した。原料には TiO<sub>2</sub> 粉末(JRC-TIO-4) と炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>) を用い、これにドーパントとして NiO や Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した。これらの原料をアルミナ乳鉢の中で、エタノールを少量加えて混練し、乾燥後、空气中 1420 K で 20 時間焼成して合成した。

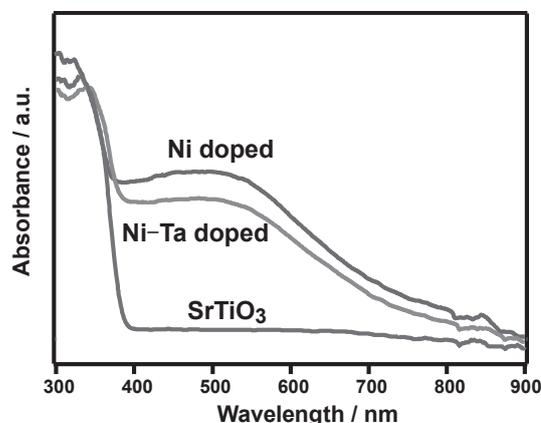


図 1. 合成した SrTiO<sub>3</sub> の拡散反射スペクトル. Ni を 1% ドープした試料と、Ni 1% および Ta 2% を共ドーピングした試料。

2012年3月24日 受理

\*豊田理研スカラー (豊田工業大学大学院工学研究科物質工学  
分野量子界面物性研究室)

### 3. 結果と考察

図1に合成した SrTiO<sub>3</sub> の拡散反射スペクトルを示す。SrTiO<sub>3</sub> に Ni を 1 % ドープすると約 400 nm にあった吸収端が 800 nm の長波長までシフトした。Ni をドープした SrTiO<sub>3</sub> が可視光を吸収するようになった原因は、Ni の 3d 軌道がバンドギャップ内にドナー準位を形成したためであると考えられる<sup>4)</sup>。Ni(1%)に Ta(2%)を共ドープした試料でも Ni のみの場合とほぼ同じ形状の吸収スペクトルが観測された。

次に、合成した SrTiO<sub>3</sub> に UV パルス(355 nm, 6 ns, 10 Hz)を照射して 2000 cm<sup>-1</sup>における過渡吸収の時間変化を測定した(図2)。UV パルスで伝導帯に励起された光励起電子は、中赤外全域に構造を持たないブロードな吸収を与える<sup>5)</sup>。したがって、この過渡吸収の時間変化は伝導帯に励起された電子の減衰過程を示している。図2より、SrTiO<sub>3</sub> に Ni<sup>2+</sup> をドープすると、50 μs 以降に残存する光励起電子の数が増加した。これは、Ti<sup>4+</sup>(半径 0.75 Å) が Ni<sup>2+</sup>(半径 0.83 Å) に置換されると、イオン半径の違いにより結晶格子に歪みが生じ、局所的な電場勾配が増強した結果、電荷分離が促進されたためであると考えられる。さらに Ni と Ta を共ドープすると、Ni のみの場合よりもマイクロ秒領域に残存する光励起電子の数が増加した。SrTiO<sub>3</sub> に Ni をドープすると、Ti<sup>4+</sup> が Ni<sup>2+</sup> に置換され、1つの酸素欠陥ができる。しかし、Ni の 2 倍量の Ta<sup>5+</sup> を共ドープすると結晶内でトータルの電荷が補償され、再結合中心となりうる酸素欠陥の生成が抑制される。さらに、電荷の大きな Ta<sup>5+</sup> により局所的な電場勾配も増強される。これらの理由から、Ni と Ta を共ドープした試料は Ni のみの場合よりも、キャリアの寿命が延びたと考えられる。

次に、Ni-Ta を共ドープした SrTiO<sub>3</sub> の可視光応答を調べた(図3)。その結果、430–470 nm の可視光でも過渡吸収が観測され、光励起電子が生成することがわかった。そして、励起波長が 355 nm の場合に比べて 430, 450, 470 nm と長波長の光で励起した方が光励起電子の寿命が長くなる、という現象が観測された。この結果は、紫外光より可視光の方がより有効に利用できる可能性が有ることを示唆している。

### REFERENCES

- (1) R. Asahi *et al.*: *Science* **293** (2001) 269.
- (2) T. Ohno *et al.*: *Appl. Catal. A* **265** (2004) 115.
- (3) 加藤秀樹・工藤昭彦: *表面科学* **24** (2003) 31.
- (4) H. Kato and A. Kudo: *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5029.
- (5) A. Yamakata *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 7258.

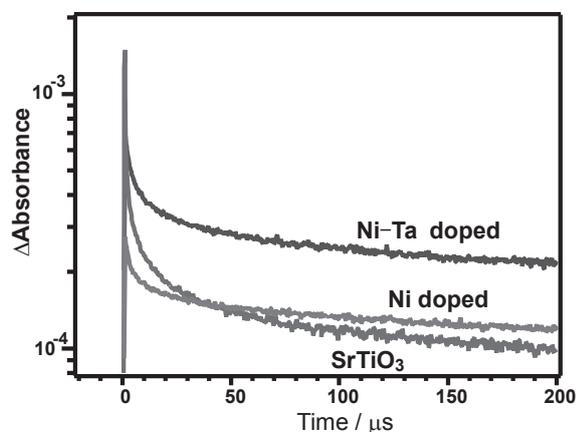


図2. Ni をドープした SrTiO<sub>3</sub> に UV パルスを照射して生成した光励起電子による赤外吸収強度の時間変化。2000 cm<sup>-1</sup>における変化を測定した。

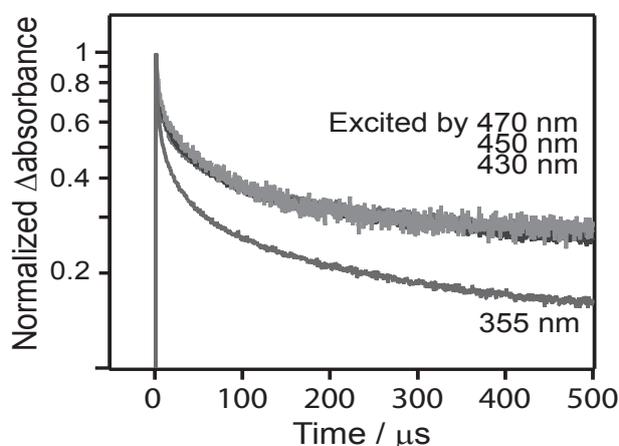


図3. Ni-Ta を共ドープした SrTiO<sub>3</sub> における光励起電子の再結合速度の励起波長依存性。

# 緩和測定による高粘性電解液の輸送物性発現機構の解析法の開発

山口 毅\*

## Analysis of transport mechanisms of viscous liquid electrolytes by means of relaxation measurement

Yamaguchi Tsuyoshi\*

Frequency-dependent shear viscosity and electric conductivity of lithium ion electrolytes and ionic liquids were measured with shear impedance spectroscopy (5 - 205 MHz) and dielectric spectroscopy (300 kHz - 20 GHz), respectively. The spectra were analyzed by means of frequency-shift analysis, and they were compared based on the frequency-dependent extension of the Walden law. In the case of propylene carbonate solution of lithium perchlorate, the increase in shear viscosity with salt concentration was ascribed to the relaxation time, and a relaxation of conductivity was slower than that of shear viscosity.

### 1. 概要

電解液中のイオン易動度は、Walden 則 ( $\sigma_0/c \propto \eta_0$ ,  $\sigma_0$ : 直流電気伝導度、 $c$ : モル濃度、 $\eta_0$ : 定常粘度) を用いて、液体の巨視的な粘性の観点から議論されることが多い。また、電気化学デバイスへの応用に際しては、液漏れ防止などの安全性に関連して、粘度自体も重要な物性値である。しかし、流体力学理論に基づく Walden 則が、小さなイオンの運動に対して何故適用可能であるのか、また、粘度自体がどのように決まっているのかについては、未だ明らかではない。

液体の粘性に関する実験的手法は、従来は定常粘度の温度・圧力依存性の測定に限られており、このことが粘度の機構の解明を妨げてきた一因であった。しかし、近年開発された、水晶振動子を用いたインピーダンス法により、MHz 領域での粘性を測定することが可能となった。我々はこの手法により、種々のリチウムイオン電解液やイオン液体の粘性を決定する緩和過程が実験的に測定可能であることを示している<sup>(1,2)</sup>。本研究では、典型的なリチウムイオン電解液である過塩素酸リチウム/プロピレンカーボネート ( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ) 溶液および種々のイオン液体について、周波数依存の粘性係数 (粘性緩和スペクトル、 $\eta(\nu)$ ) を測定し、粘性緩和スペクトルから粘性変化の機構や粘度と伝導度の関係を解析する手法の検討を行った。

### 2. $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 溶液

図 1 に濃度の異なる  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  溶液の粘性緩和スペクトルを示す。温度はすべて 25°C である。濃度の増加と共に粘度が増加し、緩和が低周波シフトしていることが分かる。100 MHz 以下の  $\eta(\nu)$  についてはこれまでの研究で報告しているが<sup>(1)</sup>、本研究費で購入した恒温槽を含む装置の改良によって、データの質を向上させることに成功した。

液体の粘度は、近似的には、高周波ずり弾性率  $G_\infty$  と緩和時間  $\tau$  の積で与えられる。粘度の変化が  $G_\infty$  に起因する場合には、規格化した粘性緩和スペクトル  $\eta(\nu)/\eta(0)$  を周波数  $\nu$  に対し、粘度の変化が  $\tau$  に起因する場合には、 $\eta_0\nu$  に対してプロットすると全てのスペクトルが同一のマスターカーブに帰着することが知られている<sup>(2)</sup>。図 2 に示すように、 $\eta_0\nu$

に対するプロットが一つの曲線に帰着することから、 $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  系でリチウム塩濃度の増加に伴う粘度の増加は、緩和時間の増大が原因であることが明らかとなった。また、図 2 に示すように、粘性緩和スペクトルは、Cole-Davidson 関数

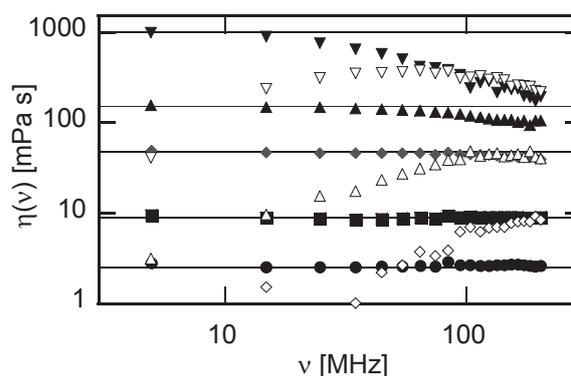


図 1.  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  系の粘性緩和スペクトル  
濃度は 0M (丸)、1M (四角)、2M (菱形)、3M (上三角)、4M (下三角) であり、黒、白印はそれぞれ実部、虚部である。横線は対応する濃度の定常粘度である。

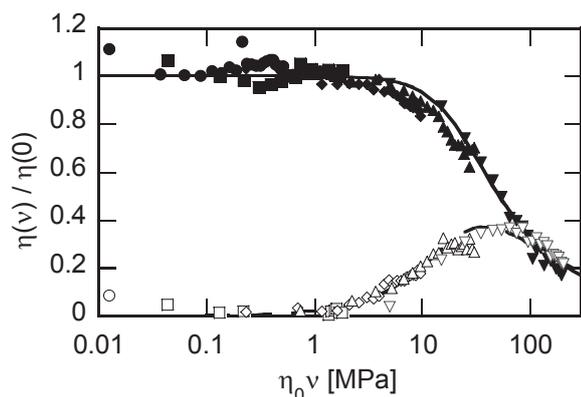


図 2. LiClO<sub>4</sub>/PC 系の規格化した粘性緩和スペクトル  
記号の意味は図 1 と同じである。実線、破線は Cole-Davidson 関数を用いて計算されたスペクトルのそれぞれ実部、虚部である。

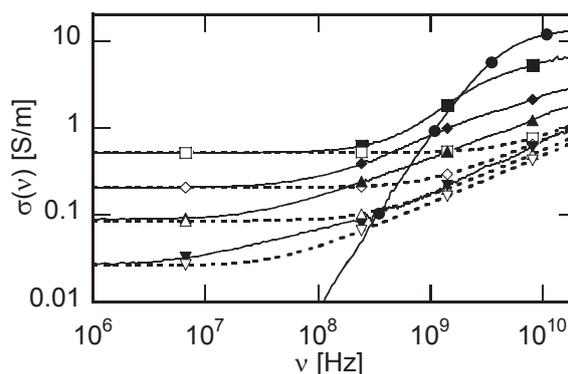


図 3. LiClO<sub>4</sub>/PC 系の交流電気伝導度スペクトル  
実線は実測、点線は η(v) からの計算値であり、記号と濃度の対応は図 1 と同様である。

$\eta(v) = \eta_0 / [1 + (2\pi\eta_0 v i / G_\infty)]^\beta$  でよく記述された。ここで用いたパラメータは、 $\beta = 0.55$ 、 $G_\infty = 150$  MPa である。

図 3 に同一試料の交流電気伝導度スペクトル  $\sigma(v)$  を示す。 $\sigma(v)$  は、誘電分光法で測定された複素誘電率の虚部  $\epsilon''(v)$  から、 $\sigma(v) = 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon''(v)$  の関係を用いて求めた。ここで  $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。GHz 領域では、溶媒である PC の回転に起因する緩和が観測され、1MHz 以下の低周波数域では、伝導度ブリッジ法によって得られた直流電気伝導度に収束している。その中間領域である 10~100MHz 域において、イオンの運動に起因すると考えられる緩和が観測されており、その緩和周波数は、濃度の増加と共に減少している。我々のこれまでの研究では測定周波数域が限られていたために、高濃度試料でこの MHz 域の緩和の全貌を捉えることができなかったが<sup>(1)</sup>、測定周波数帯を拡張した本研究では緩和の高濃度試料でも緩和を低周波数側の裾まで測定することが可能となった。

Walden 則  $\sigma_0/c \propto \eta_0$  は、イオンの周りの溶媒の運動を連続粘性流体として近似することが可能である場合、あるいは、液体の粘性を与える機構とイオンの移動に対する摩擦を与える機構とが同一である場合に成り立つと考えられる。両者の場合共に、周波数領域に拡張された Walden 則  $\sigma(v) \propto 1/\eta(v)$  が成立することが期待される。本研究によって測定された  $\sigma(v)$  と  $\eta(v)$  を用いることによって、拡張 Walden 則  $\sigma(v) \propto 1/\eta(v)$  を実験的に検証することが可能である。

図 3 の点線は、各濃度における  $\sigma_0\eta_0/\eta(v)$  である。拡張 Walden 則が成立する場合には、 $\sigma(v) = \sigma_0\eta_0/\eta(v)$  となるはずであるが、全ての濃度で  $\sigma(v) > \sigma_0\eta_0/\eta(v)$  という結果が得られた。低濃度域での両者のずれの原因は溶媒の再配向緩和の寄与であるが、10~100MHz に明瞭に緩和が観測される 4M の溶液でのずれは、溶媒の再配向緩和では説明できない。LiClO<sub>4</sub>/PC 系は、直流伝導度と定常粘度に対しては、Walden 則が比較的よく成り立つことが知られているが、拡張 Walden 則は成立していないことから、Walden 則  $\sigma_0/c \propto \eta_0$  が成り立つ原因については慎重に検討する必要がある。

### 3. イオン液体

イオン液体 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate の  $\sigma(v)$  と  $\eta(v)$  を 25°C で測定し、LiClO<sub>4</sub>/PC 系と同様に、拡張 Walden 則に基づいて比較を行ったところ、LiClO<sub>4</sub>/PC 系とは異なり、 $\sigma(v)$  の緩和は  $\eta(v)$  のものよりも 2 倍程度速いという結果が得られた。また、中性子準弾性散乱から得られる中間散乱関数と比較すると、 $\sigma(v)$  の緩和は荷電基間の相関の緩和とよい一致を示した。上記の結果は過冷却液体一般に見られる傾向と同一であり、イオン液体の輸送物性は、過冷却液体一般と同様の文脈で理解される可能性が示唆された。

アンモニウム系およびホスホニウム系イオン液体について、アルキル鎖のオキシエチレン鎖への置換による低粘度化の機構を、粘性緩和スペクトルの観点から検討した<sup>(3,4)</sup>。規格化した緩和スペクトルは、 $\eta_0v$  に対するプロットでマスターカーブに帰着し、アルキル鎖へのエーテル基の導入による低粘度化は緩和時間の効果で説明することができた。炭化水素液体とポリエチレングリコールジメチルエーテルとの粘度の違いも同様に緩和時間で説明されたことから、イオン液体のオキシエチレン鎖による低粘度化は、非イオン性液体と同様に、鎖の柔軟性に起因することが考えられる。

### REFERENCES

- (1) T. Yamaguchi, M. Hayakawa, T. Matsuoka, S. Koda, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 11988 (2009).
- (2) T. Yamaguchi, S. Miyake, S. Koda, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 8126 (2010).
- (3) T. Yamaguchi, K. Mikawa, S. Koda, H. Fukazawa, H. Shirota, *Chem. Phys. Lett.*, **521**, 69 (2012).
- (4) 三河 健一、山口 毅、香田 忍、深澤 宏紀、城田 秀明、第 5 回分子科学討論会、2011 年、3P022

# 分子線によるグラファイト表面における散乱機構の解明

山口 浩 樹\*

## Investigation on Scattering Mechanism from Graphite Surface by Molecular Beam

Hiroki Yamaguchi\*

The gas-surface interaction on a graphite surface has been investigated. The apparatus for the molecular beam scattering experiment was reassembled with some modification in the measurement system. The time of flight distributions of the direct beam of helium, nitrogen, and argon were measured, showing the reasonable speed of the gas molecules. However, the temperature of the beam should be improved for the scattering experiment. The scattering processes of noble gas molecules were simulated by the classical Molecular Dynamics (MD) simulation. The scattering angular flux distributions showed similar tendency except helium.

### 1. はじめに

ノーベル物理学賞にグラファイトの単層構造であるグラフェンに関する研究が選ばれたように、グラフェンやその派生としてのカーボンナノチューブ、フラーレンなどが物理学的に注目を集めている。さらには産業上でも注目を集めてきており、様々な応用が特にマイクロ・ナノテクノロジーにおいて期待されている。マイクロ・ナノスケールにおいては表面が体積に比べて重要となるため、雰囲気の流れと利用されている物質との相互作用がデバイスの性能に大きな影響を与えることが想定される。そのため、分子の固体表面における散乱機構の知見が、マイクロ・ナノテクノロジーへの応用においては非常に重要となる。しかし、グラフェン類は金属や半導体などと結晶構造が大きく異なっており、その特性に対しては従来の金属や半導体に対する知見が応用できない。さらに実験による報告も十分とは言えない。

そこで、本研究では分子線と呼ばれる指向性が高く特定の速さを持つ分子群をグラファイト表面に照射し、そこから散乱する分子を計測する分子線散乱実験を実施することにより、グラファイト表面における散乱機構について解明することを目的とする。また、単原子分子である希ガス類や空気の主要元素である窒素を用いて比較することにより、分子の大きさ、質量などによる影響についても検討する。また、分子動力学法による数値解析結果と比較することで散乱機構の検証を行う。

### 2. 分子線散乱実験

分子線散乱実験装置<sup>(1)</sup>全体の概略図を図1に示す。貯気室内の気体分子は、オリフィスを介して低圧の分子線源室において圧力差によって断熱膨張し、超音速自由噴流を形成する。この噴流中心軸上に円錐状のスキマーおよびコリメーターを配置することによって、速さと向き揃った強い指向性を持つ分子群である分子線を抽出する。この分子線はサンプル室に設置された固体試料に照射され、散乱した分子は検出器室に設置した四重極質量分析計によって検出される。本研究の分子線散乱実験装置は、固体試料と検出器が別々に回転することによって様々な入射及び散乱角度において計測を可能としている。さらに、飛行時間法を用いることにより速度分布計測が可能であるが、検出器である四重極質量分析計の四重極部を通過した分子をイオン化し、もう一度四重極部を反転して通過させて検出する構造をとることにより非常に長い飛行距離を実現し、速度分布を算出する際の分解能を飛躍的に高めている。

この分子線散乱実験装置において、主室、サンプル室、および検出器室などで、 $10^{-7}$  Pa 程度の超高真空環境を維持できることを確認した。なお、四重極質量分析計のコントローラや飛行時間分布を取得するために検出した散乱分子の積算する MCS (Multi Channel Scalar) については装置の換装を実施した。

まず、分子線散乱実験装置の精度を検証するため、分子線を固体試料に照射せず、そのまま直接検出して入射分子線の特性を明らかにすることを試みた。試料気体としてはヘリウム、窒素、アルゴンを用いた。得られた飛行時間分布を図2に示す。質量が軽いほど速くなっており、分子線の速さとしても定量的に従来の結果と良く一致することを確認した。ま

2012年3月26日 受理

\*豊田理研スカラー (名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻)

た単色性を有する分子線が得られているものの、散乱実験を行うためには十分と言えないため、さらに装置の改良や修繕が必要である。

### 3. 分子動力学法による数値解析

既に構築してある古典的な分子動力学法のコードを用いて数値解析を行い、散乱機構について解析した。ここでは、特に質量の効果に着目するため、単原子分子である希ガスの散乱過程を解析した。気体分子と固体表面間のポテンシャル関数としては、グラファイト表面における吸着ポテンシャル井戸の深さ  $D$  および吸着平衡高さ  $z_m$ <sup>(2)</sup> が一致するように site-to-site Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルを用いて表現した。グラフェン内の炭素原子間は Brenner ポテンシャル<sup>(3)</sup> を用い、グラフェン間には site-to-site Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルを用いて van der Waals 力を表現した。平面内に対し周期境界条件を課し、表面温度  $T_s=300\text{K}$ 、入射角  $\theta_i=35^\circ$ 、入射エネルギー  $E_i=1.5\text{eV}$  とした。分子は 10,000 回入射し、散乱する分子に対して散乱角度を  $5^\circ$  刻みで分割して各区間で積算し、散乱角度流束強度分布を取得した。

得られた散乱角度流束強度を図 3 に示す。流束強度は最大値で規格化してある。ヘリウムは若干異なるものの、散乱ピーク角度や分布の広がりについて大きな差は見られないことが分かる。この散乱ピーク角度は、分子線散乱実験を実施する際の一つの目安となることが期待できる。

### 4. おわりに

本研究ではグラファイト表面からの気体分子の散乱機構を明らかにするために分子線散乱実験装置を構築した。従来の装置の一部を換装し、入射分子線の速度分布を計測した。その結果、従来と同等の速さが得られているものの、単色性に関してはさらなる改善が必要であることが明らかとなった。

分子動力学法による解析の結果、単原子分子である希ガスの散乱角度流束強度分布を取得した。散乱ピーク角度は分子線散乱実験に対して有効な知見となることが期待できる。

今後、実験により散乱角度流束強度分布を取得し、数値解析結果と比較することにより、詳細な散乱機構について検証することが期待できる。

### REFERENCES

- (1) H. Yoshikawa, H. Ohashi, K. Tabayashi, M. Suzui, T. Horigome, K. Hayakawa, S. Kato, K. Shobatake, K. Ito, T. Fujimoto, Modification of a high vacuum, crossed molecular beam scattering system to perform angle-resolved, gas-surface scattering studies under ultrahigh vacuum conditions, *Review of Scientific Instruments*, **70**(3), pp.1806-1815 (1999).
- (2) M. W. Cole, J. R. Klein, The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite, *Surface Science*, **124**, pp.547-554 (1983).
- (3) D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Physical Review B*, **42**(15), pp.9458-9471 (1990).

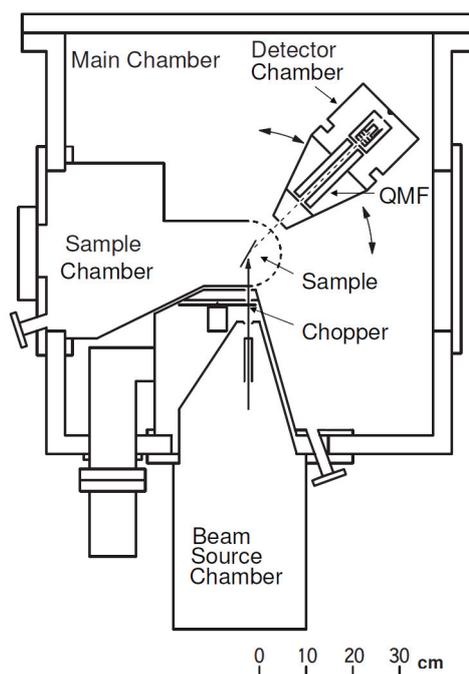


図 1. 分子線散乱実験装置

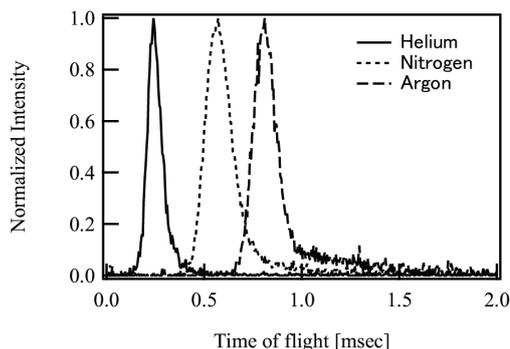


図 2. 直接分子線の飛行時間分布

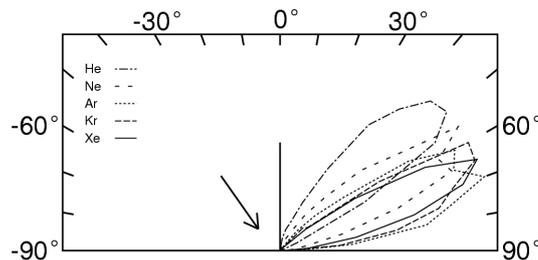


図 3. 分子動力学法による散乱角度流束強度分布

# ナノメッシュを利用した金属ナノドットの創製と構造評価

柚原 淳 司\*

## Formation of metal nanodots in (4x4) vanadium oxide nanomesh on Pd(111)

Yuhara Junji\*

The fabrication of surface nanotemplates that are artificially or naturally patterned has been recently studied for the purpose of preferential adsorption of molecules, atoms, and nano-clusters. Using the nanotemplates, nanodots can be fabricated periodically at the nanoscale in a self-assembly process. A vanadium surface oxide on Pd(111) has been found to form a (4×4) nanomesh structure. In the present study, the size and structure of the Group 14 elements nanodots on the vanadium oxide nanomesh have been investigated by STM, LEED, and DFT calculations.

### 1. 背景

半導体デバイス産業は、トップダウン方式の技術により小型化・高集積化・高速化を行ってきたが、近い将来、微細化の限界に達すると言われている。近年、原理的・革新的なブレークスルーを目指したアプローチがなされており、原子や分子、ナノスケールの材料を組み上げて構造化するボトムアップ方式の技術が注目されてきている。ナノテンプレートを用いたナノドットの自己形成技術は、大きさのそろった金属ナノドットを規則正しく高密度で配置することができるため大いに期待されている。最近、我々はPd(111)表面上に作製された酸化バナジウムナノメッシュに着目し、ビスマスや銀のナノドットが規則正しく自己形成されることを見いだした[1, 2]。

本稿では、酸化バナジウムナノメッシュに14族元素のふるまいを系統的に調べ、どのようなナノドットが得られるのかを紹介する。具体的には、ナノドットは真空蒸着により自己形成させ、その後、空間分布や構成原子数を走査型トンネル顕微鏡 (STM)、低速電子回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES) を用いて評価し、また、ナノドットの構造を密度汎関数理論に基づく第一原理計算、STMシミュレーション等の複合解析をすることにより明らかにする。

### 2. 実験および計算機シミュレーション

本実験はすべて試料準備チャンバーと分析チェンバーからなる超高真空チャンバー内で行われた (Fig. 1)。試料準備チャンバーでは、試料のスパッタリング、アニーリング処理、金属・半導体材料の蒸着、バナジウム薄膜の酸化等を行い、分析チャンバーでは、試料のSTM観察、LEED観察、AES測定を行った。

Pd(111)単結晶の清浄化は、試料準備チャンバー内にて、表面のスパッタリング処理後、背面からの電子衝撃加熱により700°Cに加熱をし、その後表面上の水素を取り除くために酸素分圧 $2 \times 10^{-8}$  Torrの雰囲気下にて500°Cでアニーリングすることにより清浄化を行った。試料表面の清浄度は、LEEDで1×1スポットのみが見えることとAESで酸素や炭素の不純物が検出限界以下であることによって確認した。その後、室温にてバナジウムを0.3 ML真空蒸着した後、酸素分圧 $2 \times 10^{-7}$  Torr、加熱温度250°Cで加熱することにより4×4構造を持つ酸化バナジウムナノメッシュを作製した。最後に、第14族元素であるシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛を酸化バナジウムナノメッシュ表面に室温にて蒸着後、STM観察、LEED観察、及びAES測定を行い、ナノドットの空間分布、組成評価を行った。

ナノドットの構造最適化計算は、密度汎関数理論に基づく第一原理



Fig.1 A photograph of the sample preparation and analysis chambers on active vibration isolation system.

2012年3月13日 受理

\*豊田理研スカラー (名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻量子エネルギー工学分野)

計算を Vienna *ab initio* simulation package (VASP) を用いて行った [3]。イオン・電子相互作用における内核電子の取扱いは、Projector-augmented-wave (PAW) 法を用いた。平面波カットオフエネルギーは 250 eV、交換相関ポテンシャルは GGA-PW、構造最適化収束条件は 0.02 eV/Å とした。STM シミュレーション像は、半経験的な計算理論である拡張ヒュッケル法を用いたソフトウェア Nt\_STM を用いて計算した [4]。探針材料はタングステンとし、方位は (100) の探針を用いた。空間分解能は 0.04 nm として、フェルミエネルギー、原子軌道間の相互作用のカットオフ距離、k 点サンプリングのグリッドにおける最小距離の逆数は、それぞれデフォルト値である -10 eV、0.9 nm、3 nm として計算を行った。

### 3. 結果及び考察

Pd(111) 表面上の酸化バナジウムナノメッシュにシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛をそれぞれ 0.001 ML 蒸着後の STM 像とそれぞれの構造最適化モデル及びシミュレーション像を Fig. 2 に示す。シリコン原子はナノメッシュのナノホール部に入り込むことなく、酸化バナジウムナノメッシュ上に吸着することがわかった。シリコン原子がある場所での STM 像は、シミュレーション像と比べて狭い範囲で輝点が観察された。このため、シリコン原子が持つダングリングボンドは真空中の残留ガスによって終端され、輝点が小さく観察されている可能性が高いと思われる。

ゲルマニウム原子は、主にナノメッシュ中央の hcp サイトにナノドットを形成することが判明した。ただし、一部のゲルマニウム原子は、シリコンと同様にナノメッシュ上に吸着することが STM 観察により判明している。STM 像とシミュレーション像はよく一致しており、ゲルマニウム原子単独でナノホール中央に存在していることがわかった。

スズ原子は、ナノメッシュ中央近傍の fcc サイトにナノドットを形成した。なお、一部のスズ原子は、シリコン、ゲルマニウムと同様にナノメッシュ上にクラスターを形成した。鉛原子は、第一原理計算では中央の hcp サイトが最安定との結論を得たが、STM 像はナノホール全体がほぼ一様な高さとして観測された。鉛原子はビスマス原子と同様に、ナノホール内を動きまわっていると思われる。貴金属系においても、銅原子はナノドットを形成しなかったことも考慮すると、軽い元素ほどナノドットよりもクラスターを形成しやすい傾向にあることがわかった。

### 4. まとめ

酸化バナジウムナノメッシュナノメッシュを用いて、原子スケールのナノドットを自己形成されることができると紹介した。これまでのビスマスや銀原子の結果と同様に、鉛、錫、ゲルマニウム原子もナノドットをナノホール中に作製可能なことがわかった。そのため、ナノホールのサイズ効果や規則性により、大きさのそろったナノドットを規則的に高密度で作製できる可能性があることがわかった。ただし、シリコン原子はナノホールの中ではなく、ナノメッシュそのものに吸着した。このため、ナノドットのサイズや大きさの制御は困難と思われる。国内では、ナノメッシュを利用してナノドットを自己形成させる研究はほとんどなされておらず、今後、数多くの研究者がナノドット・ナノメッシュの研究に取り組み、本材料開発手法が進展することを期待したい。

### REFERENCES

- [1] C. Klein *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 235416 (2003)
- [2] S. Hayazaki *et al.*, Surf. Sci. **602**, 2025 (2008)
- [3] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [4] J. Cerda, M.A. Van Hove, P. Sautet, and M. Salmeron, Phys. Rev. B **56**, 15885 (1997)

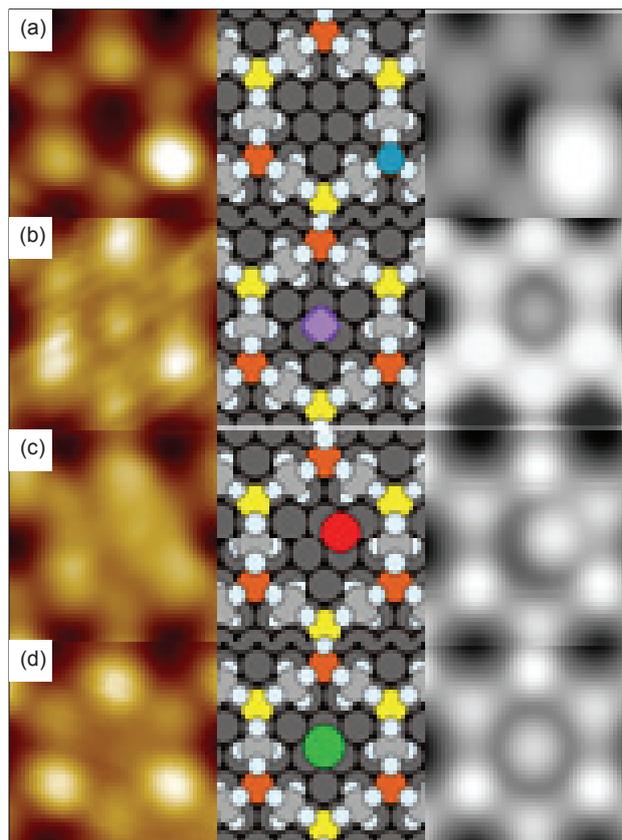


Fig.2 STM image (left), structure optimized model (middle), and simulated image (right) of the nanodots in vanadium oxide nanomesh on Pd(111) : (a) Si, (b) Ge, (c) Sn, and (d) Pb.

# 細菌の負の走光性をもたらす光受容タンパク質のメカニズムの研究

井上圭一\*

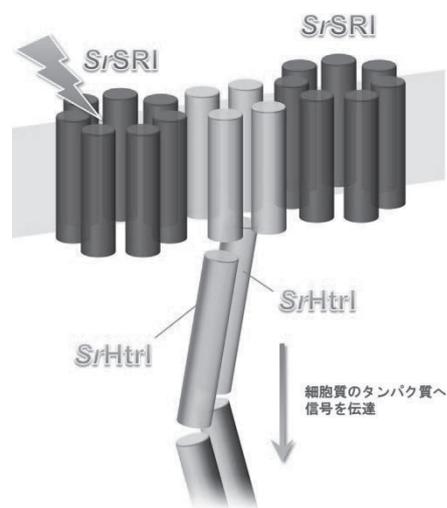
Study on the mechanism of photo-receptor proteins for negative phototaxis of bacteria

Keiichi Inoue\*

Microbial rhodopsins are the photo-receptor proteins found in the various species of microorganism such as archaea, eubacteria and a part of eukaryotes, and they have seven transmembrane helices encompassing chromophore retinal. A wide variety of functions of microbial rhodopsins are known: outward proton and inward chloride pumps generating the chemical potential for ATP-synthesis, light-gated cation channel, the photo-sensors for positive- and negative-phototaxis, photochromatic control of photosynthetic gene expression and so on. In the current study, the molecular mechanism of sensory rhodopsin I, a dual photo-sensor for the positive phototaxis toward green-orange light and the negative phototaxis avoiding harmful near-UV light, was studied by time-resolved spectroscopy.

## 1. Sensory Rhodopsin I について

古細菌や真正細菌、真核生物にわたるまで様々な微生物はロドプシン（微生物型ロドプシン）と呼ばれる光受容型膜タンパク質を持っている。この微生物型ロドプシンは全て7回膜貫通型ヘリックス構造を持ち、共通の発色団として *all-trans* レチナールを持っている。そして微生物のロドプシンはレチナールが吸収する光のエネルギーを使って様々な生理機能を発現する。それらの機能は非常に多岐にわたり、細胞の外側へプロトンをくみ出して ATP 合成のためのエネルギーを作り出す光駆動型プロトンポンプや、光で開閉が制御されるカチオンチャンネルの他に、光にตอบสนองして光合成遺伝子の発現を制御するロドプシンも知られている。そしてそれらとは異なり、微生物型ロドプシンの一種であるセンサリーロドプシン I は光に対して細胞が誘引されたり、忌避応答を示す走光性と呼ばれる行動に関わる光センサーであることが知られている。このセンサリーロドプシン I は 1980 年代に古細菌 *Halobacterium salinarum* において初めてその働きが明らかになったが、近年古細菌だけでなく真正細菌 *Salinibacter ruber* も同様のタンパク質 (*SrSRI*) を持つことが明らかになった。この *SrSRI* は細胞膜中でトランスデューサータンパク質 (*SrHtrI*) と複合体を形成し、*SrSRI* からの信号を *SrHtrI* が仲介する形で、細胞内部に伝達すると考えられている (図 1) がその分子論的なメカニズムはほとんど明らかにされていない。そこで本研究ではタンパク質の時間的な構造変化を過渡吸収法および過渡回折格子法 (TG 法) といった、2つの異なる時間分解分光法で調べることで詳細な光反応メカニズムについての研究を行った。

図 1. *SrSRI-SrHtrI* 複合体

## 2. *Salinibacter ruber* Sensory Rhodopsin I の隠された反応中間体

まず大腸菌を用いて大量発現した *SrSRI* を単離・精製し、界面活性剤に可溶化した試料について過渡吸収測定を行ったところ、光励起直後に吸収が長波長シフトした中間体 (K 中間体) が現れたのち、20  $\mu$ s 程度で短波長シフトした中間体 (M 中間体) へと変化し、最終的に 100 ms 程度で始状態へと戻ってくる光反応サイクル反応を行うことを示す結果が得られた。これに対して TG 測定を行ったところ (図 2)、M 中間体の生成後も分子体積変化を示す信号が観測され、ここから分子の吸収スペクトルは同一であるが、M 中間体には M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub> の 3つのサブ状態があることが明らかになった。これは分子体積変化を観測することができる TG 法を適用することで初めて明らかになったものであり、従来からよく用

2012年3月30日 受理

\*豊田理研スカラー (名古屋工業大学大学院工学研究科  
未来材料創成工学専攻)

いられてきた過渡吸収法による発色団周辺をモニターするだけのダイナミクス研究だけでは、複雑なタンパク質分子の反応過程を理解するには不十分であることを示唆している。そして我々は最も減衰の寿命が長い  $M_3$  が細胞内で信号伝達を行う活性中間体であると考えている。

さらに光励起後の各中間体のエンタルピー変化を TG 法によるカロリメトリーによって決定することに成功した。(図 3) それによると光励起直後から中間体を経るに従って、分子は段階的に熱エネルギーを放出しながら元へ戻ることが明らかとなった。そして *SrSRI* は通常塩化物イオン ( $Cl^-$ ) を分子内に結合しているが、この  $Cl^-$  を取り除くと各中間体のエンタルピーが大幅に減少する結果となった。これまでに  $Cl^-$  が結合すると分子の吸収波長が変化することが知られていたが、今回の結果はそれ以外にも分子の反応エネルギー表面の調整にも  $Cl^-$  イオンが関与していることを示唆している。そして以上の本研究の結果については昨年 *The Journal of Physical Chemistry B* 誌に発表した。(参考文献 1)

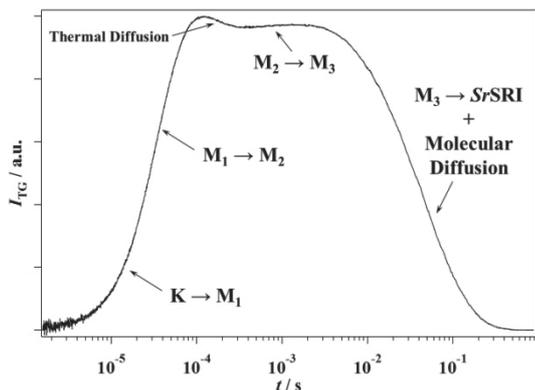


図 2. *SrSRI* の TG 信号

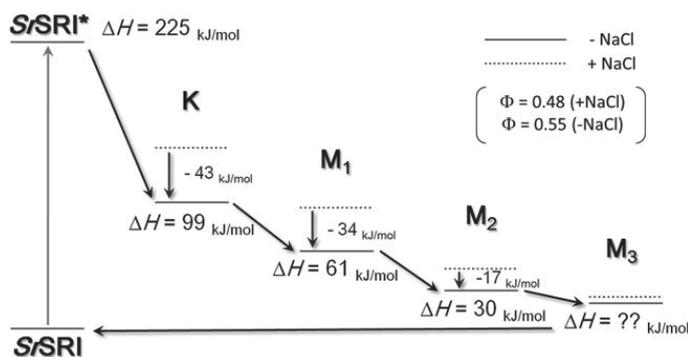


図 3. TG 法で明らかになった *SrSRI* の反応ダイアグラム

### 3. *Haloarcula vallismortis* Sensory Rhodopsin I

今回の研究で我々は *SrSRI* において、反応サイクル中に分子がこれまで知られていたものとは大きく異なる挙動を示す事を明らかにしたが、これらの知見がさらに古細菌型のセンサリーロドプシン I についてもあてはまるのかどうかを明らかにするため、現在古細菌 *Haloarcula vallismortis* 由来のセンサリーロドプシン I (*HvSRI*) についても研究を行っている。その結果 *HvSRI* においても吸収変化を伴わない中間体の生成が観測されたが、*SrSRI* の場合は活性中間体の生成過程において分子体積の膨張が見られたのに対し、*HvSRI* ではその変化の符号が逆であり、収縮が起こることを示唆する結果が得られた。このことは同じ細胞の走光性に関わる分子であっても真正細菌型と古細菌型のセンサリーロドプシン I では信号伝達時における構造変化に差があることを示唆している。

### 4. 今後の展望

本研究ではこれまで光受容タンパク質の研究に広く用いられてきた過渡吸収法に加えて、新たに TG 法を用いた時間分解分光研究を行うことで、隠された中間体の同定や体積膨張・収縮を伴う構造変化の検出、反応中間体のエンタルピー変化などを明らかにすることができた。かつて 2000 年頃までは微生物型ロドプシンは数十種程度しか知られておらず、生物界においては比較的マイナーな存在であると考えられてきたが、現在メタゲノム解析研究の進歩により、一万種におよぶ微生物型ロドプシンが同定されつつある。またチャネル型のロドプシンの発見により、光で動物の神経細胞の興奮を制御するオプトジェネティクス分野の発展も相まって、現在微生物型ロドプシンの反応メカニズムの解明は基礎研究・応用研究の両面からその重要性を大きく増している。実際我々のグループでも他の微生物型ロドプシンについての分光研究(参考文献 2) やオプトジェネティクス分野への展開を念頭に置いた研究(参考文献 3) を行っており、分光法を用いた物理化学的な知見をベースとして、多様な微生物型ロドプシンの機能発現メカニズムの解明とそれに基づいた応用研究に今後目指していく。

### REFERENCES

- (1) K. Inoue, Y. Sudo, M. Homma, H. Kandori (2011) *J. Phys. Chem. B*, **112**, pp. 2542-2547.
- (2) T. K. Maiti, K. Yamada, K. Inoue, H. Kandori *Biochemistry, in press.*
- (3) A. Nakatsuma, T. Yamashita, K. Sasaki, A. Kawanabe, K. Inoue, Y. Furutani, Y. Shichida, H. Kandori (2011) *Biophys. J.*, **100**, pp. 1874-1882.

# フッ素の特性を利用した電子欠乏性 $\pi$ 空間の創出と分子フラスコ材料への展開

柴田 哲 男\*

Creation of electron deficient  $\pi$  space for molecule flask based on fluorine chemistry

Shibata Norio\*

Subphthalocyanines, which can be regarded as phthalocyanine analogues, are nonplanar cone-shaped aromatic macrocycles composed of three diimino-isoindoline units. Its pi space is originally electron-rich; however, an introduction of fluoro-containing groups which act as strong electron withdrawing groups can decrease the electron density. The pi space of subphthalocyanine with electronic deficiency can capture electron-rich aromatic compounds and it behaves as a molecule flask material. Herein, we report synthesis of the fluoro-containing subphthalocyanines and its characteristic as a molecule flask.

## 1. 電子欠乏性 $\pi$ 空間を持つサブフタロシアニンの創出

フタロシアニンの類縁体であるサブフタロシアニンは、3つのイソインドールユニットから成るお椀型の芳香族分子である。広い  $\pi$  空間を持つこれらの分子は機能性色素として知られ、その電子共役系を利用した色素増感太陽電池 (DSSC) や光線力学的治療等 (PDT) への応用が期待されている。このように本来電子豊富な  $\pi$  空間を持つサブフタロシアニンであるが、我々は強力な電子吸引性基である含フッ素置換基を施すことにより、中心部の電子が欠乏し、通常とは異なる挙動をとることを見出している。電子欠乏性  $\pi$  空間を持つサブフタロシアニンは、電子豊富な芳香族分子を内部に取り込み、分子フラスコとしての性質を示す。当研究報告書では電子欠乏性  $\pi$  空間を持つ含フッ素サブフタロシアニンの創出とその分子フラスコとしての特性について報告する。

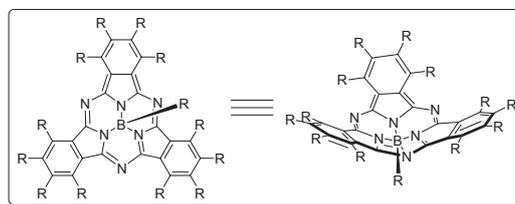


図 1. サブフタロシアニン

## 2. 含フッ素サブフタロシアニン誘導体の合成

まず分子フラスコとなるフッ素置換基を有するサブフタロシアニンの合成を行った。含フッ素置換基としてはトリフルオロエトキシ基 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$ )、パーフルオロイソプロピル基 ( $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ )、ペンタフルオロスルファニル基 ( $\text{SF}_5-$ ) をターゲットとした。トリフルオロエトキシ化サブフタロシアニンの合成については以前に我々が報告をしている<sup>1</sup>。パーフルオロイソプロピル化サブフタロシアニンの合成に関しては、反応温度・等量数等を検討したが、目的とする化合物を得ることはできなかった。ペンタフルオロスルファニル化サブフタロシアニンは、 $\text{SF}_5$ 基をサブフタロシアニンに直接置換基を取り付けたものを合成するのは困難であると判断したため、ベンゼン環を介した  $\text{SF}_5$ -フタロニトリルを合成した。 $\text{SF}_5$ 基は非常に嵩高く、複数の置換基を取り付けるのは不可能であったため、部分置換されたフタロニトリルを用いてサブフタロシアニンの合成を行ったところ、 $\alpha$ 位、 $\beta$ 位に置換基をもつサブフタロシアニンを、それぞれ15%、7%で得ることに成功した。

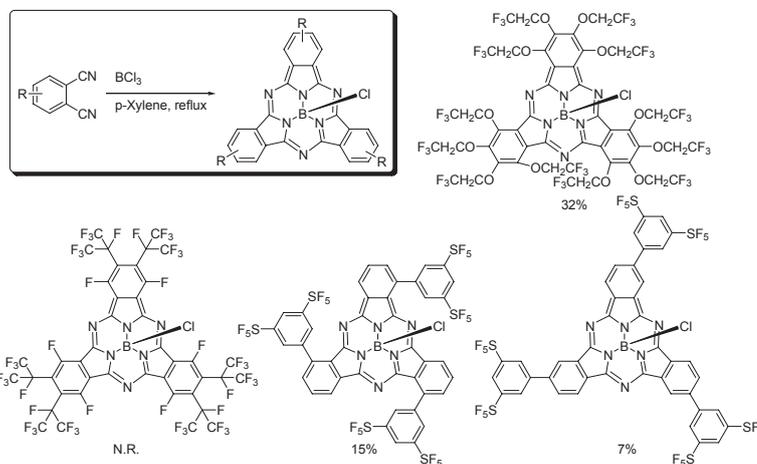


図 2. 含フッ素サブフタロシアニンの合成

2012年3月13日 受理

\*豊田理研スカラー (名古屋工業大学大学院工学研究科)

### 3. 環拡張型サブフタロシアニンの合成

サブフタロシアニンの巨大分子フラスコへの展開として、ベンゼン縮環型サブフタロシアニンダイマーの合成を検討した。1,2,4,5-テトラシアノベンゼンに対しトリフルオロエトキシ化フタロニトリルを過剰量加え、サブフタロシアニン合成反応を行ったところ、分子量が同じ2種類の化合物が得られた。縮環型サブフタロシアニンダイマーはサブフタロシアニンの立体的構造により、 ${}^5$  *syn* 体と *anti* 体が生成することが報告されており<sup>2</sup>、本化合物もそれと同様異性体が生成したものと推察される。合成した2つの化合物の立体構造はまだ確定していないが、今後X線結晶構造解析を試みることにより2つの異性体構造を決定する予定である。尚、得られた目的物は、*syn/anti* 混合状態で収率0.735%、そのうち異性体の混合比は0.235/0.477 (0.477/0.235)であった。

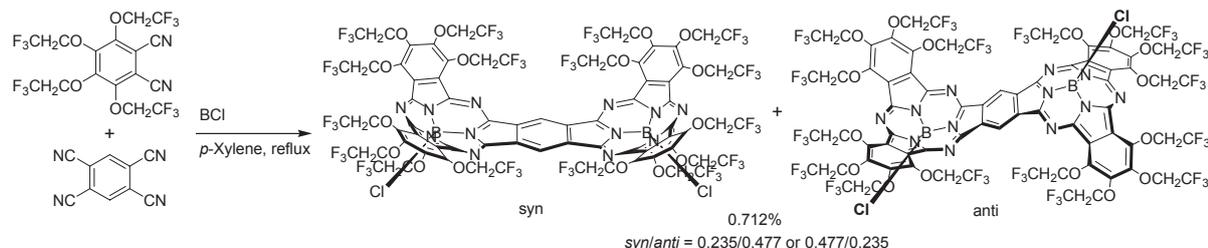


図 3. ベンゼン縮環型サブフタロシアニンダイマーの合成

### 4. 含フッ素サブフタロシアニンの分子フラスコ特性

含フッ素サブフタロシアニン誘導体の分子フラスコとしての性質を調べるため、芳香族溶媒中でサブフタロシアニン誘導体を結晶化させ、内部に芳香族分子が取り込まれているかをX線結晶構造解析により分析した。使用したサブフタロシアニンは比較的合成が簡便なトリフルオロエトキシ化サブフタロシアニンを用いた。ベンゼン、及びトルエン溶媒を用いて結晶化を行い、X線結晶解析を行ったところ、サブフタロシアニン内部に芳香族分子が取り込まれていることが確認された。またサブフタロシアニンの軸位をヒドロキノンによって架橋し、ダイマー構造の化合物を合成し、同様に結晶操作を試みたところ、トルエン分子を二つ内包している様子を捉えることに成功した。これによりトリフルオロエトキシ化サブフタロシアニンが分子キャプチャー性を有し、分子フラスコとしての特性があることを示した。

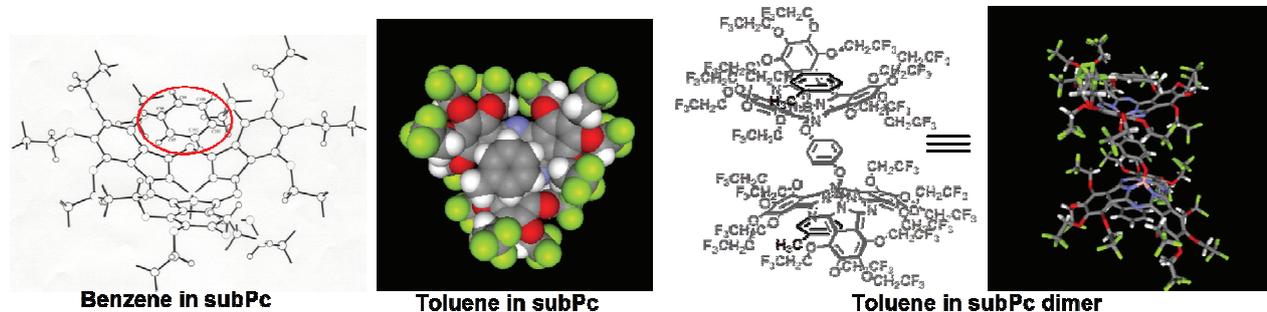


図 4. サブフタロシアニンのX線結晶構造解析

### 5. トリフルオロメチル化反応剤としての展開

我々は以前、電子欠乏性 $\pi$ 空間をもつサブフタロシアニンは、軸位の化学種が活性化され置換反応が起こりやすくなっていることを報告した<sup>1</sup>。そこでサブフタロシアニンを分子フラスコだけでなく、化学反応種として用いることを考え検討を行った。サブフタロシアニンの軸位をトリフルオロメチル基で置換し、さらに他の化学種と反応させることにより、トリフルオロメチル化反応の反応剤となるのではないかと考えた。サブフタロシアニンの軸位をトリフルオロメチル化するため、求電子的トリフルオロメチル化剤として知られるYagpol'skii試薬<sup>3</sup>と金属銅を加え反応を行ったが、目的とする化合物は得られなかった。今後求電子的トリフルオロメチル化試薬や反応条件等の詳細な検討を行う予定である。

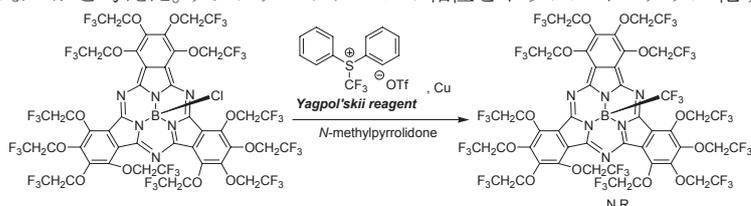


図 5. サブフタロシアニン軸位のトリフルオロメチル化反応

## REFERENCES

- (1) N. Shibata, B. Das, E. Tokunaga, M. Shiro, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7554 - 7562.
- (2) C. G. Claessens, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2561-2565.
- (3) L. M. Yagupolskii, A. V. Matsnev, R. K. Orlova, B. G. Deryabkin, Y. L. Yagupolskii, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 131-136.

# 脳波を利用した脇見運転に先立つ眼球運動の 予測システムの構築を目指して

船 瀬 新 王\*

## Fundamental Research on prediction system on eye movements by the EEG signals to develop inattentive-driving alert system

Arao Funase\*

Recently, many researchers have been studying brain computer interfaces (BCIs) by EEG signals. In previous studies, many researchers do not focus on EEG signals but also focus on a classifier. In other words, BCIs classify EEG signals not related to target one. We focus on features of EEG signals to use on a BCI system. Especially, we have been studying relationship between brain functions and EEG signals in the case of saccadic eye movements. In this paper, we recorded saccade-related EEG signals in the case of free-movements and cued-movements and analyze EEG signals related to free-will of saccadic eye movements.

### 1. 背景

近年、信号処理の発展と計算機の計算能力の向上から微小信号である脳波を用いたインタフェースの研究・開発が盛んに行われている。脳波を用いたインタフェースは、Brain Computer Interface(BCI)、Brain Machine Interface(BMI)と呼ばれる脳から発生する生体信号を利用したインタフェースの一種である。

一般的な脳波インタフェースの研究においては、入力速度に重点を置いた研究となっており、使用している脳波に対する考察をおろそかにしている。特に、入力信号としている脳波の性質からの脳波を分類するのではなく、機械学習の分類性能に頼って脳波を分類するものが大半である。

そこで我々は、脳波インタフェースを構築するにあたって、使用する脳波の性質を明らかにすることに重点を置いて研究を行ってきている。入力信号とする脳波は眼球運動に関連した脳波であり、この脳波から眼球運動を予測するシステムの構築を目指している。

対象とする脳波を眼球運動に関連した脳波とするのは、眼球運動はこれまでの脳神経科学において多くの知見が存在しその知見を利用し脳波の性質を考察することが可能であると考えたためである。

構築を目指している眼球運動を予測するシステムは、工学的応用としては脇見運転防止システムに応用することを見据えている。

### 2. 目的

我々はこれまで、眼球運動予測システムの構築のために、眼球運動に関連した脳波を加算平均法によって明らかにし[1]、眼球運動に関連した脳波が単一試行時にも観測することができること[2]を明らかにした。

加算平均法を用いた結果、眼球運動直前に急激な変動を見せる脳波を観測することができた。この脳波は、後頭葉で観測された。また、眼球運動方向との関連性を見ることができ、右へ眼球運動を行った際には右後頭葉で、左に眼球運動した際には左後頭葉で観測することができた。しかしながら、この脳波は眼球運動前 10[ms]前に変動を持ち、脳波インタフェースの入力信号としては眼球運動直前過ぎるという問題点を持っている。

そこで本研究においては、眼球運動直前に観測されていた従来の眼球運動関連の脳波以外に眼球運動に関連する脳波を観測することができないかを再検討する。また、Free-movementの眼球運動時とCued-movementの眼球運動時の脳波の差を明らかにすることも目的とする。

これは、運動にはヒトの自由意志によって行う運動(Free-movement)と運動開始のタイミングを刺激によって提示することによって行う運動(Cued-movement)が存在するためであり、眼球運動を予測するシステムを構築するにはこの2種類の眼球運動を脳波から分類する必要があるためである。

### 3. 実験課題及び結果

本実験においては、提示された視覚刺激に対して眼球運動を行う実験(Cued-movements)と常に提示されている視覚刺激に対して自由なタイミングで眼球運動を行う実験(Free-movement)を行った。

本実験課題中の脳波を測定した結果を図1, 2に示す。図1はCued-movement実験時、図2はFree-movement実験時の脳波である。測定した電極位置はP4と呼ばれる位置である。この電極は、右後頭葉に位置する。本実験結果は共に眼球運動の開始時刻をon-setとして加算平均を行った際のデータである。横軸の0[ms]は眼球運動の開始時刻を示しており縦軸は脳電位を[uV]を単位として示している。

Cued-movement実験時の脳波に着目すると大きく3つの成分が存在することが分かる。1. 眼球運動開始時刻より2000[ms]前から1000[ms]前にかけての上昇成分、2. 眼球運動開始前1000[ms]から300[ms]にかけての下降成分、3. 眼球運動前300[ms]前から眼球運動開始時刻までの大きな山を持ったピークの3つの成分である。視覚刺激提示時刻から眼球運動までの平均潜時は340[ms]であることより、3つめの成分は視覚刺激を処理し眼球運動そのものに関連する脳波成分であると予測される。

Free-movement実験時の脳波に着目すると大きく分類すると2成分に分類できると考えられる。1. 眼球運動前2000[ms]から400[ms]までの上昇成分、2. 眼球運動前400[ms]から眼球運動までの2峰を持つ成分に分類可能である。

Cued-movement時の実験とFree-movement時の実験を比較する。第1に、Free-movement実験時にはCued-movement実験の第2成分が存在しないということが明らかである。つまり、Cued-movement実験時の第2成分はCueの予測に関連する脳波である可能性がある。第2に、Cued-movement時には第3成分は1峰性の成分であったが、Free-movement時には第2成分が2峰性の成分であるという違いが存在する。現時点においてこの違いが何を示しているかを解析することは難しい。この違いを明らかにすることは今後の課題となる。

### 4. 結論

本研究においては、Free-movement時の眼球運動に関連する脳波とCued-movement時の眼球運動に関連する脳波について計測を行った。その結果、眼球運動の1000[ms]前から400~300[ms]前の成分において大きな差を見ることができた。

今後は、眼球運動前の400~300[ms]前から眼球運動までの脳波の性質を明らかにすることを行う必要がある。このことが明らかになった時点で、次に信号処理によってそれぞれの成分を分離することが可能であるかの検討と、その成分分離を使用してFree-movement時とCued-movement時の眼球運動を予測するシステムと構築する必要がある。

### REFERENCES

- (1) 船瀬新王, 八木透, 久野悦章, 大熊繁: 衝動性眼球運動における眼球運動前の脳波解析, 電気学会論文誌C, 123巻, 1号, 93/99 (2003)
- (2) A. K. Barros, A. Chicocki, 大熊繁, 八木透: 衝動性眼球運動(サックード)関連脳波に対する独立成分解析, 生体医工学, 41巻, 4号, 342/351 (2003)

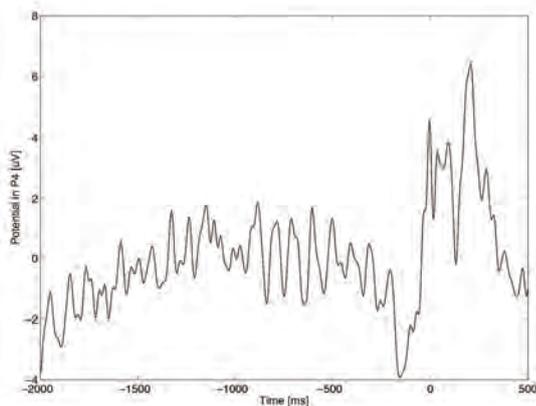


図 1. Cued-movement 時の脳波(電極: P4)

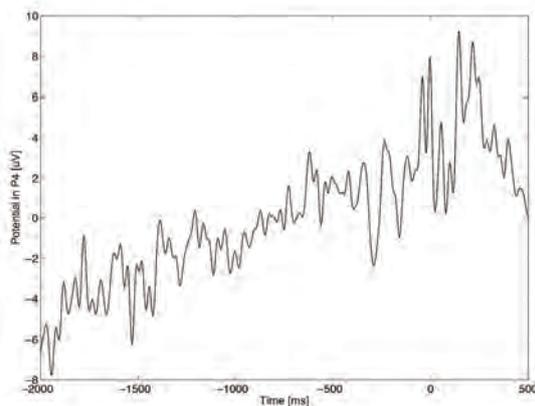


図 2. Free-movement 時の脳波(電極: P4)

# ジルコニウム系金属バイオマテリアルの創製と骨融合性評価

赤堀 俊和\*

## Evaluation of bone-contactability and development of Zr system metallic biomaterials

Akahori Toshikazu\*

Zr-5mass%Nb, Zr-10mass%Nb, and Zr-20mass%Nb alloys subjected to solution treatment (ST) are consisted of  $\alpha'$ ,  $\omega$ , and  $\beta$  phases while Zr-30mass%Nb alloy subjected to ST has single  $\beta$  phase. Young's modulus of Zr-20mass%Nb alloy is the lowest value of 63 GPa in the others. Bone-bonding characteristics of Zr-Nb alloys are improved with increasing Nb content. Therefore, it is considered that Zr-Nb alloys have relatively high biocompatibility and belong to non-toxic metallic biomaterial.

### 1. はじめに

現在まで、実用されている金属系バイオマテリアルのほとんどが構造用として既に応用されている材料を生体用として転用したことが多い。近年、上記材料を硬組織（骨）代替材料として体内に埋入した患者において、繰り返し負荷等による破断および骨とバイオマテリアルとのヤング率の相違による骨吸収あるいは骨の薄化などの不具合が報告され<sup>1,2)</sup>、最悪の場合では、再手術を余儀なくされる。このように、バイオマテリアルには高力学機能性および生体親和性が強く要求される。そこで、本研究では、Ti と同等の生体親和性を示すと共に、ヤング率が Ti よりさらに数 GPa 程度低い Zr に着目し、合金設計を行うことで、力学的特性のバランスに優れ、高生体親和性を有する新規な金属系ベースバイオマテリアル（基盤生体材料）の創出を目的としている。

### 2. Zr-Nb 系合金のミクロ組織

溶体化処理を施した Zr-5~30mass%Nb 合金（以下、Nb 含有量にて呼称：ex. Zr-5mass%Nb⇒5Nb）の全てミクロ組織では、加工熱処理に伴う再結晶組織が観察され、等軸状の結晶粒（等軸相）を呈していた。5Nb および 10Nb では、等軸相の内部に多数の針状相が観察された。ミクロ組織観察および XRD 解析の結果から、等軸相は  $\beta$  相、その内部の針状相は  $\alpha'$  相さらに  $\omega$  相の存在が示唆された。また、20Nb においても、等軸  $\beta$  相内に針状  $\alpha'$  相が部分的に観察された。一方、30Nb では、等軸  $\beta$  相単相を呈していた。

### 3. Zr-Nb 系合金の機械的性質

図 1 に、ビッカース硬さ試験および自由共振法により測定された Zr-5~30Nb 合金におけるビッカース硬さおよびヤング率を示す。

Nb 含有量が 10mass%までの範囲では、同含有量が増加するに伴い、各供試材におけるビッカース硬さおよびヤング率は一様に増加する。しかし、Nb 含有量が 10mass%から 20mass%の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。さらに Nb 含有量が 20mass%以上である Zr-Nb 系合金では、同含有量が増加するのに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する。Nb 含有量の変化に伴う各供試材の硬さおよびヤング率は、Ti-(Nb, V) 系合金の傾向と一致する<sup>3)</sup>。Nb 含有量が 30mass%

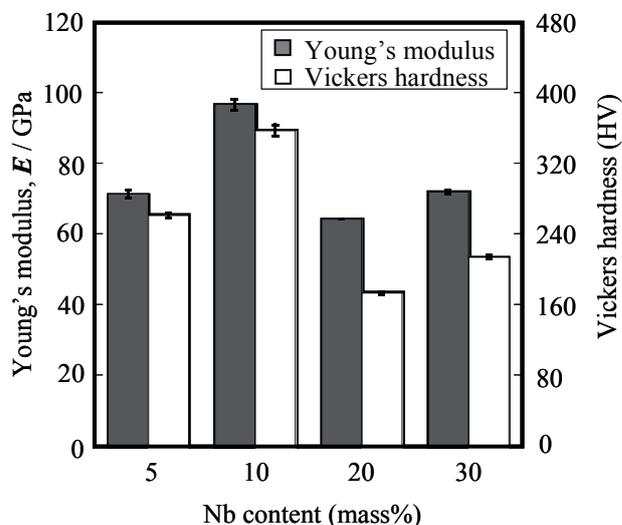


図 1. Zr-XNb (X:5-30mass%) のヤング率と硬さの変化

から 40mass% の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Ti-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。これは、Ti に対し  $\beta$  相安定化元素である Nb の含有量が増加したことにより、 $\beta$  相の安定度が高くなり、焼入れ時に誘起する  $\omega$  相が減少したことおよびマルテンサイト変態開始温度が室温あるいはその温度付近に変化したことに起因する。さらに Nb 含有量が 40mass% 以上である Ti-Nb 系合金では、同含有量が増加するに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する<sup>3)</sup>。これは、Nb の Ti に対する固溶強化に起因する。以上、Zr は Ti と同様の結晶構造を有するため、Zr-Nb 系合金においても、上述した Ti-(Nb, V) 系合金と同様の傾向を示すと考えられる。

#### 4. Zr-Nb 系合金の骨融合性

図 2 に、術後 24 および 48 週間後の日本白色家兔の大腿骨外側顆部近傍における 5Nb および 20Nb の CMR 像を示す。

5Nb では、術後 24 週は骨組織と試料との直接的な接触領域が僅かであるのがわかる。しかし、術後 48 週になると、術後 24 週の試料と比べ試料と骨組織との接触領域が非常に多くなることがわかる。20Nb では、埋入後 24 および 48 週のいずれの週においても、骨組織との接触領域に大きな差異は認められず、骨組織が試料の全集を取り巻いており、直接的な接触領域が最も多く、また比較的長く断続的に観察される。

一般に材料の生体親和性は、移植された試料による刺激の有無、刺激の程度により、生体側に引き起こされる反応の相違によって、生体許容性、生体無害性および生体活性の 3 段階に評価される。生体許容性に属するものは、僅かに刺激性があるため、移植した試料の周囲に生体内から刺激性を隔離するため線維性被膜が形成され、骨組織との接触は生じない。生体無害性に属するものは、刺激性がないため、試料に対する骨組織の直接的な接触が生じる。生体活性に属するものは、骨組織との間に組織の分化を伴う積極的な相互作用を生ずるので、試料と骨組織との結合も生じる。この基準に従うと、5Nb および 20Nb は骨組織との接触が観察されたため、生体無害性であると判断される。また、今回の移植実験の結果、5Nb は、24 および 48 週のいずれの週においても試料と骨組織との直接的な接触が認められ、生体親和性は良好と判断できる。さらに、Nb 含有量の多い 20Nb は、いずれの週においても試料と骨組織との接触が最も多いことが認められ、生体親和性は 5Nb に比べ良好と判断できる。本実験では、20Nb および 5Nb の順に骨組織との接触が良好であると判断できることから、Zr-Nb 系合金では、Nb 含有量の増加に伴い、生体親和性は高くなると予想され、同量の制御により、骨との接触性を制御できると考えられる。

以上のことから、ヤング率が最も低く、比較的良好な強度・延性バランスを示すとともに、骨に対する融合性が高い 20Nb が、生体用金属材料として適当であることが示唆される。

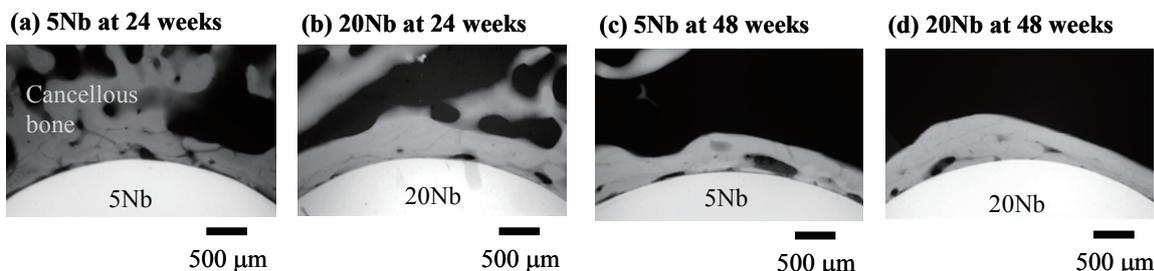


図 2. インプラント後、24 および 48 週における 5Nb および 20Nb の CMR 像

#### 5. まとめ

5Nb、10Nb および 20Nb の構成相は、いずれも  $\alpha$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相であり、30Nb のそれはほぼ単相と考えられる。Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は、Nb 含有量が 10mass% までの範囲では、同含有量が増加するに伴い、一様に増加する。しかし、Nb 含有量が 10mass% から 20mass% の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。さらに Nb 含有量が 20mass% 以上有する Zr-Nb 系合金では、同含有量が増加するに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する。Nb 含有量の増加に伴い、Zr-Nb 系合金の細胞増殖数および骨接触性は向上する。

このことから、本研究で用いた Zr-Nb 系合金は生体無害性材料と判断でき、今後の生体内応用が期待される。

#### REFERENCES

- (1) M. Niinomi: Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, (2002), 477-486.
- (2) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa K, et al.: Materials Transactions, 43, 2970-2977(2002).
- (3) T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada: Materials Transaction, 45 (2004), 2776-2779.

# シアノバクテリアにおけるアルカリフォスファターゼ PhoD の Tat pathway 依存的分泌機構

景山 伯春\*

## Molecular Analysis for the Secretory Mechanism of cyanobacterial Alkaline Phosphatase, PhoD, by the Tat pathway

Hakuto Kageyama\*

Alkaline phosphatases (APases) are important enzymes for phosphorus assimilation. At present, at least three bacterial APase families, PhoA, PhoX, and PhoD, are known. In this study, we investigated the PhoD protein in halotolerant cyanobacterium *Aphanothece halophytica* at molecular level. The PhoD protein of *Bacillus subtilis* is known as a secretory APase which is thought to take part in phosphorus assimilation by release free phosphate from extracellular organic compounds. We cloned the *phoD* gene from *A. halophytica*, and found that the PhoD protein contains consensus motifs which could be recognized by one of the secretion mechanism called Tat pathway as the case in *B. subtilis*. We expressed this PhoD protein in cyanobacterium *Synechococcus elongatus* PCC7942, and confirmed its secretion ability. This is the first report of secretory APase in cyanobacteria. Moreover, RT-PCR analysis revealed the upregulation of the *phoD* gene expression in *A. halophytica* cells by salinity stress. Our results suggest that *A. halophytica* cells possess the secretory PhoD protein that participates in the assimilation of P under salinity stress.

### 1. 背景

生物は、無機遊離リン酸の形態としてのみリンを栄養素として利用可能であるが、地球環境中のリンはその多くが複雑な有機化合物として存在している。このことから、リンは地球上の全ての生物にとって必須の栄養素であるが、陸上・海洋・淡水など環境を問わず生態系にとって制限要素になる場合が多い。そのため、微生物はアルカリフォスファターゼを利用して細胞外のリン含有有機化合物から無機リン酸を遊離させる（図1）。

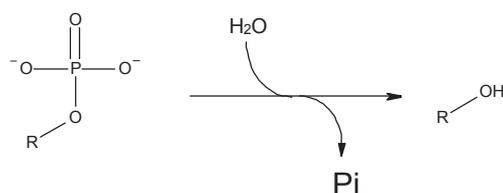


図 1. アルカリフォスファターゼによる無機リン酸 (Pi) 遊離反応

微生物のアルカリフォスファターゼは、PhoA, PhoD, PhoX に分類されており、これまでに PhoA について比較的多くの研究報告が存在する。近年では、PhoX に関する研究も増えつつあるが、PhoD については過去に枯草菌をもちいた解析の報告がいくつか存在するのみである。しかしながら、最近のメタゲノミック解析の結果から、海洋性の微生物は PhoA や PhoX よりも PhoD を保有している種が多いことが示された。このことから、海洋性微生物において PhoD はリンの同化にとって大きな役割を担っていることが予想できる。

### 2. 耐塩性シアノバクテリア PhoD 蛋白質の細胞外分泌機構

本研究では、耐塩性シアノバクテリア *Aphanothece halophytica* (以下 *A. halophytica*) の PhoD に着目し、その分

子機構を調査した。まず、*A. halophytica* のゲノム配列情報から合計 4 種のアルカリフォスファターゼ遺伝子を抽出し、その中から枯草菌の *phoD* 遺伝子と相同性が高い遺伝子を見出した。これを *phoD<sub>AP</sub>* 遺伝子と名付けた。PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質のアミノ酸配列を確認すると、Tat pathway とよばれる蛋白質輸送経路に認識されるモチーフが N 末端領域に存在していた。また、コンピューターシミュレーションにより、認識モチーフを含む N 末端領域の一部は、枯草菌の PhoD と同様に輸送時に切断されるシグナルペプチドである可能性が高いという結果が示された。次に、我々はヒスチジンタグを融合させた PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質をシアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC 7942 の細胞内で過剰発現させ、細胞外分泌能を調査した。ウエスタン解析により、細胞外培地でも PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質が検出されたことから、この蛋白質が細胞外に分泌されている可能性が示された。また、細胞外に検出された PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質のサイズは、細胞質画分で検出されたものよりも小さかった為、輸送時にシグナルペプチドが切断されたと考えられた。これらの結果から、PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質はシアノバクテリア細胞内で Tat pathway によって細胞外へ輸送されていることが示唆された。シアノバクテリアにおいて細胞外分泌性のアルカリフォスファターゼを同定したのは本研究が世界初である。さらに、我々は PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質を大腸菌細胞内で発現・精製し、基本的な生化学的特性を調査した。その結果、PhoD<sub>AP</sub> 蛋白質が枯草菌の PhoD 蛋白質と同様にアルカリフォスファターゼ活性とアルカリフォスフォジエステラーゼ活性を保持し、これらがカルシウムイオンによって活性化されることを確認した。

### 3. シアノバクテリアにおけるアルカリフォスファターゼ遺伝子の発現調節

過去に我々は *Anabaena* 属のシアノバクテリアにおいて塩ストレス処理を行うことで、細胞内のリン含量が欠乏する現象を見出している。そこで、*A. halophytica* に塩ストレス処理を行い、細胞内の *phoD<sub>AP</sub>* 遺伝子発現を RT-PCR によって調査したところ、*phoD<sub>AP</sub>* 遺伝子発現の著しい上昇が確認された。このことから、シアノバクテリアは塩ストレス環境に伴う細胞内のリン欠乏状態に応答するかたちで *phoD<sub>AP</sub>* 遺伝子発現を誘導し、リンの同化を促進している可能性が示唆された。

### 4. 平成 23 年度の研究成果

上述したシアノバクテリアのアルカリフォスファターゼ PhoD に関する研究 (1)、オイルパームの適合溶質トランスポーターに関する研究 (2)、およびシアノバクテリアのナトリウム依存性 F<sub>1</sub>F<sub>0</sub>-ATP Synthase に関する研究 (3) について論文として発表した。また、学会会議において 3 件 (国際会議 2 件、国内学会 1 件) の発表を行った (4~6)。

## REFERENCES

- (1) **Kageyama H**, Tripathi K, Rai AK, Cha-um S, Waditee-Sirisattha R, Takabe T: Alkaline Phosphatase/Phosphodiesterase PhoD from a Halotolerant Cyanobacterium *Aphanothece halophytica* is Induced by Salt Stress and Secreted Out of the Cells. *Appl. Environ. Microbiol.* 77 (15): 5178-5183 (2011)
- (2) Yamada N, Cha-Um S, **Kageyama H**, Promden W, Tanaka Y, Kirdmanee C, and Takabe T: Isolation and characterization of proline/betaine transporter gene from oil palm. *Tree Physiol.* 31(4):462-8 (2011)
- (3) Soontharapirakkul K, Promden W, Yamada N, **Kageyama H**, Incharoensakdi A, Iwamoto-Kihara A, and Takabe T: Halotolerant Cyanobacterium *Aphanothece halophytica* Contains a Na<sup>+</sup>-Dependent F<sub>1</sub>F<sub>0</sub>-ATP Synthase with Potential Role in Salt-Stress Tolerance. *J. Biol. Chem.* 286 (12): 10169-10176 (2011)
- (4) **Kageyama H**, Waditee-Sirisattha R, Rai AK, Takabe T: Role of the secretory alkaline phosphatase for phosphorus assimilation in halotolerant cyanobacteria. *International Conference on Plant Biotechnology for Food Security: New Frontiers* (2012) New Delhi, India
- (5) **Kageyama H**: Role of Alkaline Phosphatase for Salt Tolerance in Cynaobacteria. *International Symposium on Green Biotechnology* (2011) Nagoya, Japan
- (6) **景山 伯春**, Rungaroon Waditee-Sirisattha, Ashwani K. Rai, 高倍 昭洋: Salinity stress induces the secretory alkaline phosphatase PhoD for P assimilation in cyanobacteria. 第 53 回日本植物生理学会年会 (2012) 京都

# カチオン性ポルフィリン金属錯体を用いた 革新的触媒反応の開発

倉橋拓也\*

Studies on cationic metalloporphyrin complexes for organic synthesis

Takuya Kurahashi\*

クロスカップリング反応や不斉水素化反応に代表される遷移金属触媒反応は、高選択的有機合成反応として実験室レベルでの精密合成だけでなく、有機機能性材料や医薬中間体の工業的生産などにも多用されるなど、現代の有機合成を支える必要不可欠な反応である。この様に極めて有用な合成反応ではあるが、より高い効率と選択性の優れた触媒反応の開発を目的とした研究が国内外で精力的に行われている。しかし、触媒反応に使用されている金属は、専ら貴金属元素・希少金属元素が多い。このような状況に鑑み、申請者はカチオン性金属ポルフィリン錯体が、優れた触媒作用・機能を潜在的に有している可能性に着目して、従前の触媒反応を凌駕する鉄やマンガンなどの卑金属を触媒に用いた新規反応の開発を検討した。

## 1. カチオン性ポルフィリン

様々な生体内でポルフィリン金属錯体が中心金属の原子価とスピン状態に応じて機能を多様に変化させている。申請者はこの事実に着目し、これを遷移金属触媒反応に用いることを計画した。例えば、ポルフィリン鉄錯体はポルフィリン環の立体配座や軸配位子を調整することにより、高スピン( $S=5/2$ )と低スピン( $S=1/2$ )、中間スピン( $S=3/2$ )の三つのスピン状態、あるいは、スピントスオーバーによる熱的平衡状態を作り出すことが可能である。申請者は、特に配位力の弱い配位子( $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ など)が配位したカチオン性ポルフィリン鉄(III)錯体は高スピンと低スピンの熱的平衡状態をとり易いことに着目し、これをルイス酸触媒に用いた新規触媒反応への応用を考えた(図1)。反応系中でカチオン性ポルフィリン鉄(III)錯体の鉄原子上のスピン状態によって、そのルイス酸性が変化することを利用して、金属中心への基質の配位・活性化と反応生成物の解離、触媒活性の再生などを動的に制御できれば、既存の触媒とは異なる反応性・選択性を有する革新的な触媒になると考えた。つまり、カチオン性ポルフィリン金属(III)錯体をルイス酸触媒として用いることにより、従前の有機合成反応にはない新しい分子変換反応を開発できる可能性が高いと期待した。さらに、ポルフィリン配位子を利用すれば、白金やパラジウム、金、ロジウムなどの貴金属・希少金属が有する触媒機能を、鉄やマンガンなどの卑金属に付与することが実現可能になると考え研究に着手した。以下、新たに見出したカチオン性ポルフィリン錯体を用いた触媒反応に関して以下に詳細を述べる。

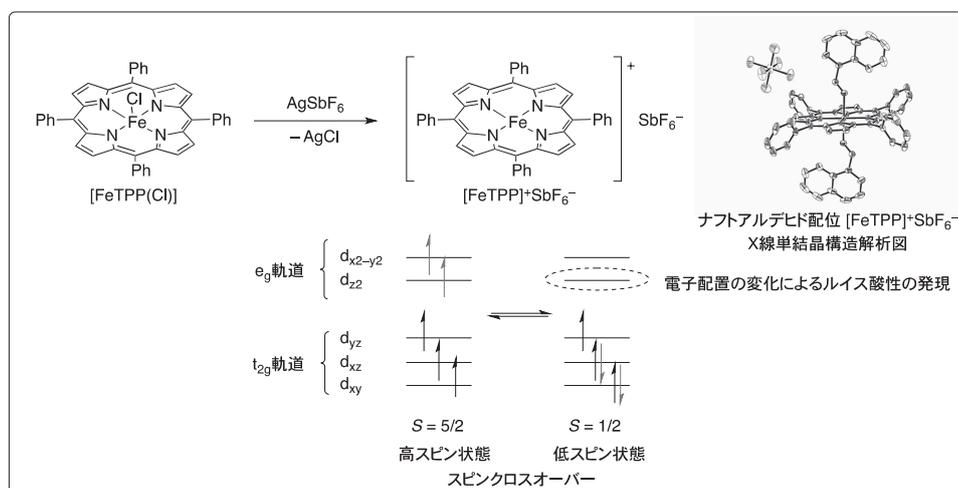


図1. カチオン性ポルフィリン鉄錯体

2012年3月29日 受理

\*豊田理研スカラー (京都大学大学院工学研究科材料化学専攻)

## 2. カチオン性鉄ポルフィリン触媒によるヘテロディールスアルダー反応

遷移金属触媒を用いた環化付加反応は、複数の結合が一挙にできる点、位置、立体の各選択性に関して高いレベルでの制御ができる点において極めて強力な合成手法である。様々な形式の環化付加反応が次々に開発されており、従来法では合成が不可能であった環式化合物の精密合成にも応用されている。一方、ヘテロ原子を含む複素環化合物の遷移金属触媒を用いた環化付加反応は反応形式も限られており、その重要性に比べれば十分に研究されてきたとは言えない。このような現状に鑑みて、申請者は脱炭酸や脱カルボニルなどを利用した新しい型式の複素環新規合成法の開発を行ってきた (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6058. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17226. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1350. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7494. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13194. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11066.). この様な複素環新規合成法の研究を通じて申請者は、遷移金属をルイス酸触媒として用いた複素環新規合成法の開発が必要不可欠であるとの考えに至った。例えば、ルイス酸触媒を用いたアルデヒドとジエンのヘテロディールス・アルダー反応は極めて有用な複素環構築反応ではあるが、実用的な見地から今一度眺めると未だ解決すべき多くの課題を残している。つまり、有機合成反応として実用的な収率でジヒドロピラン化合物を得るためには、グリオキシル酸エステルのような反応性の高いアルデヒド、そしてダニシェフスキージエンのような反応性の高いジエンの使用が必須である。そこで申請者は、通常は合成困難なカチオン性鉄(III)錯体が、ポルフィリンを配位子として用いれば簡便に合成できることに着目し、これをルイス酸触媒として用いることを考えた。実際に触媒反応を検討した結果、既存の方法では達成不可能であった形式のヘテロディールス・アルダー反応が、高い収率・位置選択性で進行することを明らかにした (図2: *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5512.). さらに、カチオン性ポルフィリンコバルト(III)触媒を用いれば、これまでは反応に用いることができなかった不活性イミンと不活性ジエンのヘテロディールス・アルダー反応が、穏和な条件にて進行してピペリジン環化合物が得られることを見出した (図3: 論文投稿中).

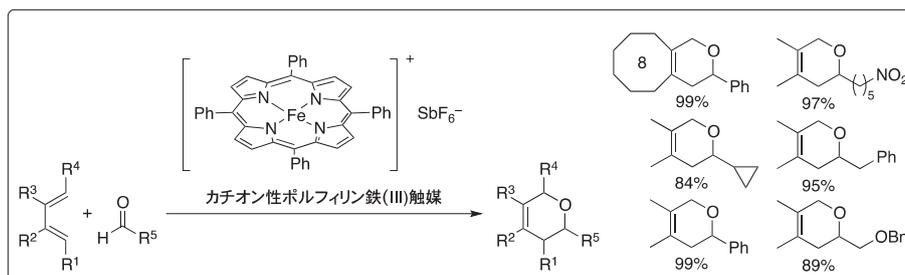


図2. ヘテロ・ディールス・アルダー反応によるジヒドロピラン環合成

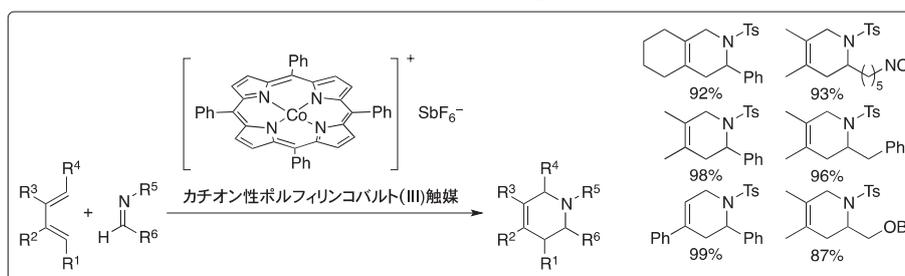


図3. ヘテロ・ディールス・アルダー反応によるピペリジン環合成

## 3. カチオン性マンガンポルフィリン触媒による環化異性化反応

環化異性化反応は炭素ユニットの喪失を伴わずに炭素環または複素環を構築できることから、原子効率の高い優れた反応である。希少金属である金やロジウム、ルテニウムなどの後周期遷移金属触媒を用いることにより、高い収率と高度な位置・立体制御が達成されている。そこで、前周期遷移金属元素であるマンガンの経済性、環境調和性、さらに特有の反応性に注目して、これを触媒とした環化異性化反応を開発した。カチオン性ポルフィリンマンガン(III)触媒を用いることにより、1,6-エンインの環化異性化反応が進行して、ピペリジン環化合物またはピロリジン環化合物が収率良く得られることを見つけた。この反応では、カチオン性マンガン触媒の対アニオンを変えることにより、優先して生成する環化体を選択できることを明らかにした。

## REFERENCES

- (1) Kyohei Fujiwara, Takuya Kurahashi, and Seiji Matsubara *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5512.
- (2) Ryota Wakabayashi, Takuya Kurahashi, and Seiji Matsubara 論文投稿中.
- (3) Takuya Ozawa, Takuya Kurahashi, and Seiji Matsubara 論文投稿中.

# スピン非制限 TDDFT 法に基づく量子動力学法による開殻分子系の光学スペクトルについての理論研究

岸 亮 平\*

Theoretical study on the optical spectra of open-shell molecules by the quantum dynamics method based on the spin-unrestricted TDDFT method

Ryohei Kishi\*

In this study, we calculate the dynamic polarizability (related to the linear absorption) spectra of several open-shell singlet systems by a novel method for electron dynamics based on the spin-unrestricted TDDFT and the quantum master equation. We investigate the spatial distributions of dynamic polarizability density and the contribution of each orbital to total polarizability. On the basis of these results, we discuss in detail the diradical character dependence of the peak position and intensity.

## 1. 研究の背景とねらい

分子内に二つの不対電子を有するジラジカル化合物は、化学反応の中間体や分子磁性などの観点から、古くから研究対象とされてきた化合物である。通常ジラジカル化合物といえば、三重項状態のものを指すことが多いが、一重項状態でもジラジカル的な電子構造を有するものが存在することが知られている。水素分子の解離過程を例にとると、系の一重項状態は安定結合（閉殻）状態から解離（完全開殻）状態まで変化すると考えられ、この間には中間の開殻性をとる状態がある。この開殻の程度は、基底状態波動関数における二電子励起配置の寄与として表すことができ、対応する 0（閉殻）から 1（完全開殻）までを取る値をジラジカル因子  $y$  と定義できる[1]。この二電子励起配置は、励起状態においても重要な寄与を持ち、基底状態における開殻性は励起状態の波動関数とも関係がある。このことは系の光学応答特性が分子の開殻性により制御されうることを示唆している。このような観点から、我々は以前に、二サイトモデルに基づく valence bond/valence CI 法により、各状態間の電子遷移特性の  $y$  依存性に関する解析的表現を得た[2]。その結果に基づき、 $y$  を通じて線形および二光子吸収など（非）線形光学物性と開殻性との関係を解析することで、新たな構造-特性相関を見出した。例えば、同程度の分子サイズを持つ系と比較すると、線形吸収の第一ピークでは、 $y$  の増加に伴い励起エネルギーは減少した後増大、ピーク強度は単調減少する結果が得られた [2]。

一方実在系に関しても現在いくつかの熱的安定な開殻一重項分子が合成されている。中でも構造有機化学の進歩に伴う、ナノグラフェンをはじめとする様々な開殻一重項多環式芳香族炭化水素（PAH）の合成、単離に関する最近の進展は目覚しく、開殻 PAH 系の物質科学は将来の光エレクトロニクス、スピントロニクスなどの観点から非常に大きな注目を集めている[3]。分子の電子構造を知るための最も基礎的な実験は電子スペクトルであるが、これら実在開殻系の電子スペクトルの研究において、前述のような  $y$  依存性を解析するような詳細な研究は全く行われていなかった。しかし、閉殻分子系において電子構造の理解と物質科学の進展が密接に関係していたように、開殻分子系の物質科学の今後の発展のためには、特に理論化学の電子状態理論に基づく電子構造の理解が不可欠となると考えられる。そこで本研究では、このような開殻分子系の物質科学における理論化学の取り組みの一つとして、Tamm-Dancoff 近似でのスピン非制限 TDDFT (TDA-UDFT) 法と量子マスター方程式 (QME) 法を組み合わせ、開殻分子系の光学応答を扱う新しい量子動力学法 (BS-DFTQME 法) を開発し[4]、一重項ジラジカル化合物の動的な分極率の虚部 ( $\text{Im}[\alpha]$ ; 吸収スペクトルに対応) を算出する新たなスキームを開発した。方法の適用性を検討するためモデル分子として中心原子団 X により系の開殻性が変化する 1,3-dipole 系 (図 1) を対象とし、ピーク位置や高さなどスペクトル形状の  $y$  依存性について議論した。

## 2. 理論・計算

図 1 の分子種に対して、交換相関汎関数として UBHandHLYP を用いた TDA-UDFT 計算により励起状態を算出した。その結果をもとに、分子長軸方向に振動する交流電場  $F(t) = 4\alpha(\omega)\cos\omega t$  存在下での分極の時間発展  $p(t)$  を QME 法により求め、Fourier 変換により  $p(\omega)$  とした。 $p(\omega)$  と電場  $\alpha(\omega)$  から動的な分極率  $\alpha(-\omega, \omega) = p(\omega)/2\alpha(\omega)$  の虚部を算出した。スペクトルの半値全幅は 0.2 eV とした。一方、BS-DFTQME 法では、系の 1 電子縮約密度行列の時間発展  $\rho(\mathbf{r}, t)$  を Kohn-Sham 軌道の空間分布で表現する。この時間成

分をフーリエ変換することで、周波数領域での1電子縮約密度  $\rho(\mathbf{r}, \omega)$  を算出する。 $\alpha(-\omega, \omega)$  は電場  $\mathcal{E}(\omega)$  の1次に比例する電荷密度の変化のうち周波数  $\omega$  で振動する成分により発生する分極成分と関係するので、以下のように動的  $\alpha$  密度  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega, \omega)$  を定義する[5]。

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega; \omega) = \rho(\mathbf{r}, \omega) / 2\mathcal{E}(\omega), \quad \alpha(-\omega; \omega) = -\int r \rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega; \omega) d\mathbf{r} \quad (1)$$

この  $\rho^{(1)}$  の空間分布は正負の値を持ち、それぞれ外部電場により誘起される電荷密度の増減を表す。すなわちこの虚部からは、光吸収過程の起源となる電荷密度の変化を解析できる。 $y$  は UHF 自然軌道の占有数より算出した。すべての計算には 6-31G\*\* 基底関数系を用い、NWChem5.1 プログラムパッケージと自作プログラムにより行った。

### 3. 結果・考察

TDA-UDFT 計算により求めた各分子での基底状態と一光子許容な第一励起状態のみを考慮した QME 法による  $\text{Im}[\alpha]$  スペクトルの計算結果を図2に示す。これより  $y$  の増大に伴い、ピーク位置は減少した後増大、ピーク強度は単調減少する結果を得た。これらの  $y$  依存性は最初に述べた valence bond / valence CI 理論による解析解での結果[2]と一致する。以上の吸収スペクトルの強度の  $y$  依存性を詳細に考察するため、動的  $\alpha$  密度解析を行った。図3

に各分子のスペクトルのピーク位置  $\omega_1$  における、動的  $\alpha$  密度  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega, \omega)$  を可視化した結果を示す。 $y$  の小さな分子では、外部電場により誘起される電荷密度の増減(分極)は、分子全体に広がっており、それは  $\pi$  軌道による寄与が大きいことが確認できる。この分極の効果は  $y$  が大きくなるにつれて減少し、 $y$  が1に近い分子では殆ど見られなくなった。これは、図1の共鳴構造において、双性イオン型では、 $\pi$  共役が形成されており、 $\pi$  電子は C-X-C 間で非局在化するため、分子全体に渡った分極が誘起される。一方、ジラジカル型では、二電子は互いに両端の C 原子上に局在化する傾向にある。この場合電場誘起の電荷移動の範囲は各両端の C 原子の範囲内にとどまる。これにより、 $y$  の増大に伴い分極率  $\alpha$  が減少すると考察され、開殻性の電子構造とスペクトル強度の関係が明らかになった。

### 4. 結論・展望

以上の 1,3-dipole 分子における結果から、BS-DFTQME 法に基づく動的  $\alpha$  密度解析が開殻一重項分子系の光学スペクトルと電子構造との関係を明らかにする強力な手法となる可能性が示された。一方で、背景で述べたような開殻一重項 PAH はより複雑な電子構造をもっており、これら実在系の励起状態に対する TDA-UDFT 法の適用性について、多参照摂動法など高精度励起状態法との比較を含めた詳細な議論が必要である。また、ここではふれなかったが、本課題では QME 法に基づく二次非線形光学スペクトルの解析スキームも開発している[6]。さらに基底状態の開殻性と密接な関係にある禁制な二電子励起状態に対する分光法である二光子吸収についても同様の解析スキームを開発し、様々な系に適用することで、PAH を含む開殻分子系の励起状態に関するより深い理解が得られるものと期待される。

### REFERENCES

- 1) A. T. Hayes et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2090 (1971); L. Salem et al.: *Angew. Chem. Int Ed.* 11, 92 (1972); K. Yamaguchi: *Chem. Phys. Lett.* 33, 330 (1975).
- 2) M. Nakano, R. Kishi et al.: *Phys. Rev. Lett.*, 99, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* 131, 114316 (2009); *AIP conference proceedings*, in press.
- 3) Z. Sun and J. Wu: *Open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons*, *J. Mater. Chem.*, 22, 4151 (2012).
- 4) R. Kishi and M. Nakano: Quantum Master Equation Method Based on the Broken-Symmetry Time-Dependent Density Functional Theory: Application to Dynamic Polarizability of Open-Shell Molecular Systems, *J. Phys. Chem. A*, 115, 3565-3575 (2011).
- 5) M. Nakano et al.: *J. Chem. Phys.* 102, 2986 (1995).
- 6) R. Kishi et al.: *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp301213z.

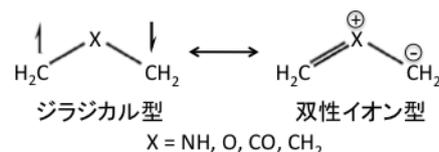


図1 1,3-dipole 分子の共鳴構造

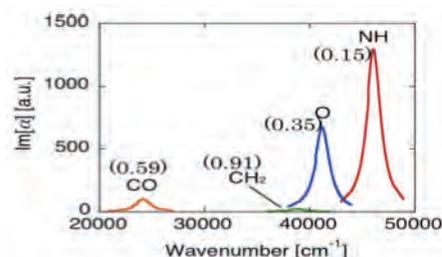


図2 第一吸収ピークに関する  $\text{Im}[\alpha]$  スペクトル

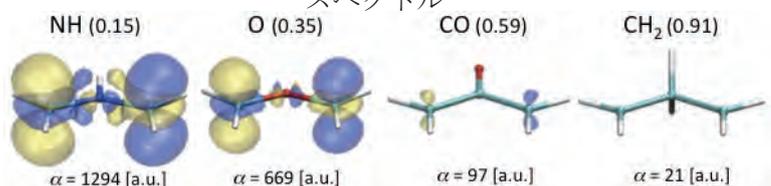


図3 各分子のピーク位置における動的  $\alpha$  密度  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega, \omega)$  の虚部 (淡/濃:  $\pm 2$  au の等値面) 括弧内はジラジカル因子

# 損傷 DNA による転写阻害機構の解析および多重免疫染色法による新規転写阻害剤の検出系の開発

倉岡 功\*

**A new method for detecting genetic toxicity using the RNA synthesis response to DNA damage.**

Isao Kuraoka\*

Here, we show simple, non-isotopic method for determining the toxicity of chemical agents by visualizing transcription in a mammalian cell system. The method is based on RNA synthesis inhibition induced by the stalling of RNA polymerases at DNA lesions on the transcribed DNA strand, which triggers transcription-coupled nucleotide excision repair. When we tested chemical agents (camptothecin, etoposide, 4-nitroquinoline-1-oxide, mitomycin C, methyl methanesulfonate, and cisplatin) in HeLa cells by the method, this assay indicative of transcriptio toxicity was observed in the nucleoli of the tested cells. This procedure provides the following advantages: 1) it uses common, affordable mammalian cells rather than genetically modified microorganisms; 2) it can be completed within about 8 hours after the cells are prepared because RNA polymerase responses during transcription-coupled nucleotide excision repair are faster than other DNA damage responses (e.g. replication, recombination, and apoptosis); and 3) it is safe because it uses non-radioactive bromouridine and antibodies to detect RNA synthesis on undamaged transcribed DNA strands. In this study, we used multiple immunostaining methods and genetic modified cells to improve the sensitivity and accuracy.

## 1. はじめに

生命の設計図である DNA は、生命機能を維持するために多くの情報を担っている重要な分子であり、安定的に存在することが必要である。しかし、この DNA は、環境に存在する紫外線、放射線および多くの化学物質により、損傷を受ける。そして、この損傷は生命機能に障害を与え、突然変異および細胞死、ひいては癌や老化の原因となりうる。ヒトを含めた全ての生物はこれらの損傷 DNA を修復することのできる多様な DNA 修復機構をもっている。

ヌクレオチド除去修復 (NER) は、紫外線、化学物質などによって生じる多様な損傷 DNA を除去することのできる重要な DNA 修復機構の一つである。この NER の中でも転写機構とカップリングして損傷 DNA の認識が行われる「転写と共役した NER」(TC-NER) の分子機構が明らかになってきた。本研究は、このような DNA 修復機構を用いて、損傷 DNA に遭遇したときの転写機構の構造的変化を細胞学的に解析し、さらに応用として新規の転写阻害剤の検出系を開発した。

## 2. 実験目的および方法

この検出系において重要なことは、細胞の存在、転写反応の観察およびその反応に関わる蛋白質のモニタリングを同時に行う必要がある。各反応を解析するため、それぞれの反応を異なる以下の検出系で、細胞を DNA 損傷剤 (抗がん剤: カンプトテシン) で処理した後、観察し、最適化を行うことである。

結果的に用いる細胞を DNA 修復欠損細胞である色素性乾皮症 XP の A 群細胞 (XP20S: XPA(-)) を用いた。この細胞は通常の細胞と比較した場合 DNA 損傷剤に対して高感受性を示す。従ってより高感度に検出が可能となると考えられた。さらにこの細胞に XPA 遺伝子を導入し、完全に修復能が回復した細胞 (XP20S/XPA: XPA(+)) を準備した。この細胞はコントロール細胞ということになり、この細胞により転写産物が観察されているときに、XPA (-) 細胞において転写産物が観察されないときに、この系が成立していることになる。検定するために、スライドグラス上にこれらの細胞を 10  $\mu$ M のカンプトテシンで処理し、16 時間後 BrU

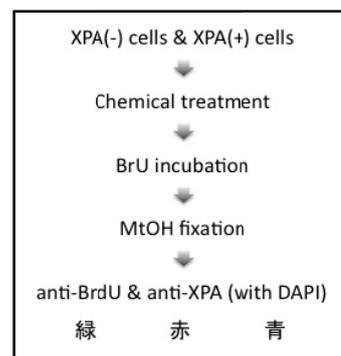


図 1. 本実験の実験方法の流れ

2012年3月27日 受理

\*豊田理研スカラー (大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻機能物質化学領域)

(プロモウリジン：転写産物の基質類次体)で90分処理し、細胞に取り込ませた。メタノール固定を行い、BrdU 抗体（2次抗体アレクサ488：緑）およびXPA 抗体（2次抗体アレクサ568：赤）で多重染色し、さらにDAPI（4',6-Diamidino-2-phenylindole dihydrochloride：青）で染色し、スライドガラス上で細胞を固定し、蛍光顕微鏡で観察を行った。

### 3. 実験結果および考察

カンプトテシンにより生じた DNA 損傷は、転写反応を阻害することが知られている。我々は転写産物のモニタリングを BrdU の取り込みによって検出していた。この場合は取り込まれた BrdU を BrdU 抗体さらにその2次抗体を添加することにより検出している。実際に行った所、完全に交差はないものやはり2次抗体同志で、検出感度が低下していた。このため転写産物の検出を2次抗体ではなく、クリックケミストリー反応を用いることにした。この抗体の干渉のために、BrdUに代わるものとして5-ethynyl uridine (EU) を細胞に取り込ませることにした。それぞれの結果を右の図（図2）に示す。

カンプトテシンを処理した XP20S/XPA（XPA 蛋白発現 XPA 細胞：正常細胞と同等な DNA 修復能を有する。）の場合は、XPA タンパク質を XPA タンパク質ポリクロナール抗体により検出し、赤色で可視化、さらに損傷の指標としての転写反応は EU の取り込みにより確認し、クリック反応により緑色に可視化できた。また細胞の核は DAPI 染色（青色）することで確認した。このことは転写反応がカンプトテシンにより DNA 損傷が生じているにも関わらず、正常に行なわれていることを示唆している。

一方、XP20S（XPA タンパク質欠損細胞：DNA 修復を欠損している。）の場合は、XPA タンパク質は、その抗体により検出されず、また転写反応も検出されなかった。したがって、XPA タンパク質が存在しないとこれらの反応が停止していることが示唆されている。

これらの結果は、期待したようにカンプトテシンの DNA 損傷をこのそれぞれの XPA 細胞の組み合わせを使うことで検出できることを示唆している。しかしながら、細胞のコンディションがそれぞれの細胞で異なる。このことを考え、我々は2つの細胞を同時にスライドガラス上で培養し、また同時に同じカンプトテシン濃度で処理し、同一視野の中でこの検出系が機能するかを調べた。その結果を右の図（図3）に示す。

修復の存在を XPA タンパク質抗体により可視化（図3の右下）、この細胞に転写反応が検出された（図3の右下の3つのドット：核小体）。同じ視野上（左上）に DAPI 染色により細胞が検出されるが、XPA タンパク質も転写反応もどちらも観察されない。これらのことは、今回開発した転写阻害検出系が DNA 修復に依存した転写反応を観察していることを示唆している。

この方法は従来の方法と異なり一つの蛍光顕微鏡の視野の中で、性質の異なる細胞を同じ条件で処理することができ、さらに生じるであろう DNA 損傷を検出できる点にある。同じ条件下で検出できるので、サンプル間での誤差が生じにくくなっている。また、一つの視野上でコントロールと試験細胞（この場合は、XPA 細胞と XPA 細胞に XPA タンパク質を発現した細胞）との比較ができているので、サンプル数も半分に減っているのでコストパフォーマンスも良くなっている。

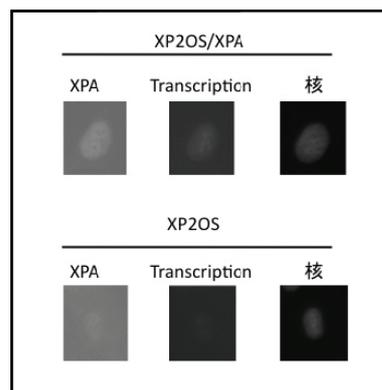


図 2. 本実験の実験結果

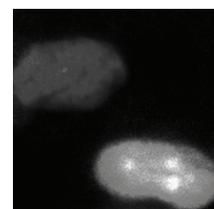


図 3. 同一視野上の異なる細胞における転写阻害検出系

### 4. 結論

我々は、同一視野内で2つ DNA 修復能の異なる細胞を用いて、DNA 損傷剤である転写阻害剤を検出する方法を抗体とクリックケミストリーならびに核染色を組み合わせた多重染色により構築した。この方法は従来の方法より修復遺伝子の機能を用いているので、より正確でまたより安価に行なうことができると考えられる。しかしながら、多くの DNA 損傷剤を用いてさらに検証していくことが重要であると考えている。

### REFERENCES

- (1) Hasegawa M, Iwai S, Kuraoka I. A non-isotopic assay uses bromouridine and RNA synthesis to detect DNA damage responses, *Mutat Res.* 2010 Jun 17;699(1-2):62-6.
- (2) Morita Y, Iwai S, Kuraoka I. A method for detecting genetic toxicity using the RNA synthesis response to DNA damage. *J Toxicol Sci.* 2011 Oct;36(5):515-21.

# 人工多能性幹細胞の分化制御を可能とする 三次元培養場の創成

境 慎司\*

**Fabrication of three-dimensional culture space for controlling differentiation of human iPS cells**

Shinji Sakai\*

Development of the methods of differentiation induction to desired cells is an essential for pervasive application of induced pluripotent stem (iPS) cells to clinical field. In this project, we try to control the differentiation of human iPS cells by controlling the morphology of them by the stimuli given from surfaces of surrounding substrates using cell-enclosing microcapsules. The aim of this study is to investigate the possibilities of proliferation of human iPS cells and control of morphology of cells encapsulated in microcapsules. We encapsulated human iPS cells in two kinds of microcapsules, having non-cell adhesive inner surface made from unmodified alginate and cell-adhesive inner surface made from the mixture of alginate derivative and gelatin derivative. The cells in the former microcapsules formed aggregates and grew. In contrast, the cells in the latter microcapsules adhered on the inner surface and grew without forming aggregates. The morphological difference and growth of the cells in the microcapsules indicate the possibility of using our microcapsules for investigating the effect of controlling morphology of cells on differentiation of human iPS cells.

## 1. はじめに

人工多能性幹細胞 (iPS 細胞) の再生医療分野への普及を図る上で、効率的な分化制御技術の確立は不可欠である。一般には、細胞培養培地へのサイトカインや薬剤などの添加、すなわち溶液からのシグナル付与によって分化の誘導が行われている。これに対して、本研究では、培養培地への薬剤等の添加を伴わずに細胞形態を制御することによるヒト iPS 細胞の心筋細胞への分化制御技術の開発を目標としている。この細胞形態制御による分化制御に関しては、これまでに所属研究室において、二次元的培養面からの幹細胞への分化誘導シグナル付与を行い、これにより間葉系幹細胞が集塊を形成した後に心筋細胞への分化を開始することを見出していた[1]。しかし、同時に二次元的シグナル付与ではその強度が不十分であり、拍動するまでの成熟した心筋細胞に分化させることができないことも明らかになっていた。

そこで本研究では、三次元的にシグナル付与することで強度を高めることが期待できると同時に細胞塊を形成しやすい微小中空カプセルを使用し、安定かつ大量に分化誘導を達成するための培養場を創成することを目指している (図 1)。平成 23 年度は、マイクロカプセル内でのヒト iPS 細胞培養手技の確立とリガンド提示培養面の作製に関する検討を行った。

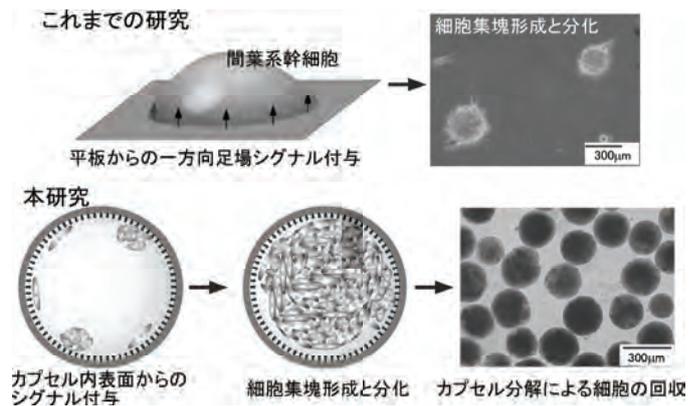


図 1. これまでの研究をふまえた本研究の戦略

## 2. 実験方法

マイトマイシン処理したマウス繊維芽細胞 (STO 細胞) をフィーダー細胞として培養したヒト iPS 細胞 (201B7 株[2], 理研セルバンク) コロニーを酵素処理により細胞培養ディッシュより剥離した後、単一細胞にした。この iPS 細胞を、7.5 wt% のゼラチン水溶液に  $1.5 \times 10^7$  cells/mL となるように分散させた後、既報の同心二重管ノズル[3]を用いて直径約 250  $\mu\text{m}$  の細胞包括ゼラチンゲルビーズを作製した。このゲルビーズをアルギン酸ナトリウム (2.0 wt%) 水溶液もしくは、フェノール性水酸基導入アルギン酸誘導体 (2.0 wt%, Alg-Ph) とフェノール性水酸基導入ゼラチン誘導体 (3.0 wt%, Gelatin-Ph) の混合溶液に分散させた。ストロンチウムイオンで架橋したアルギン酸ゲル (Sr-Alg) カプセルへのヒト iPS 細胞包括ゼラチンゲルビーズの封入は、ゲルビーズ分散溶液を 100 mM 塩化ストロンチウム水溶液 (pH7.4) に静

2012年3月24日 受理

\*豊田理研スカラー (大阪大学大学院基礎工学研究科  
物質創成専攻化学工学領域)

電微粒化法[4]により滴下することで行った。Alg-Ph/Gelatin-Ph ゲルカプセルへのゼラチンゲルビーズの封入は、既報の方法[5]により西洋ワサビ由来ペルオキシダーゼの酵素反応により行った。その後、それらのカプセルを 37 度で培養することにより、内部のゼラチンゲルを溶解し細胞を含有する中空構造を構築した。

リガンド提示培養面の作製に関しては、細胞表面のグルコーストランスポーターとグルタミン酸トランスポーターをターゲットとして細胞形態の制御を行うことを目指し、マイクロカプセルの壁材料となるアルギン酸に対して D-グルコースと L-アラニル-L-グルタミンの修飾を行った材料を作製した。これらアルギン酸誘導体からゲルシートを作製し、その上にヒト iPS 細胞の播種を行った。

### 3. 結果と考察

図 2 に Sr-Alg ゲルカプセルおよび Alg-Ph/Gelatin-Ph ゲルカプセルに包括されたヒト iPS 細胞の培養時間の経過に伴う形態変化を示す。前者においては細胞同士が集まり小さな集合体を形成していった。培養開始 7 日目程度までは細胞塊のゆっくりとした肥大化が確認されたが、その後はさらに大きくなることはなかった。一方で、後者のカプセル壁にゼラチン誘導体を導入した条件では、細胞のカプセル壁への接着が確認され、Sr-Alg ゲルカプセルの場合と比較してより大きな組織体を形成した。しかし、さらにカプセルの中空部分を満たすほどにまで成長することはなかった。以上、いずれのカプセルを用いた場合においてもカプセル内部で細胞を増殖させることが可能であることが明らかとなり、また、細胞が接触するカプセル壁材料の特性を制御することでカプセル内部のヒト iPS 細胞の形態を制御可能であることが明らかとなった。なお、さらに増殖させることを目的として STO フィーダー細胞とのカプセル内への共包括を行ったが、優れた増殖を達成することはできなかった。

上記の検討結果にもとづいて、アルギン酸を修飾したカプセル壁材料の開発を行った。アルギン酸に対して D-グルコースと L-アラニル-L-グルタミンの修飾を行った材料から作製したゲルシートにヒト iPS 細胞の播種を行ったところ、どちらのゲルシートに対しても細胞が接着・伸展することはなかった。この結果は、導入された細胞表面トランスポーターターゲット分子の量が少なかったことが原因と考えられる。今後は、D-グルコースおよび L-アラニル-L-グルタミン修飾時の架橋剤濃度などを操作することにより、さらにそれらの分子の導入量を増大させてトランスポーターを介した接着を誘導できるヒドロゲル材料を開発していく必要がある。

### 4. まとめ

平成 23 年度には、内表面にさまざまなリガンドやタンパクを提示可能な中空カプセル内でヒト iPS 細胞が増殖できることを確認するとともに、カプセル壁の特性を操作することによって細胞形態の制御を行うことが可能であることを明らかにした。今後は、リガンド提示カプセル壁材料の開発を進め、カプセル内表面からのシグナル付与にもとづく形態制御により、心筋細胞への分化を達成することを目指す。

### REFERENCES

- (1) Kim MH, Kino-oka M, Saito A, Sawa Y, Taya M: Myogenic induction of human mesenchymal stem cells by culture on dendrimer-immobilized surface with D-glucose display, *J Biosci Bioeng* 109: 55 (2010).
- (2) Takahashi K, Tanabe K, Ohnuki M, Narita M, Ichisaka T, Tomoda K, Yamanaka S: Induction of pluripotent stem cells from adult human fibroblasts by defined factors, *Cell* 131: 861 (2007).
- (3) Sakai S, Ito S, Ogushi Y, Hashimoto I, Hosoda N, Sawae Y, Kawakami K: Enzymatically fabricated and degradable microcapsules for production of multicellular spheroids with well-defined diameters of less than 150  $\mu\text{m}$ , *Biomaterials* 30: 5937 (2009).
- (4) Sakai S, Ito S, Kawakami K: Calcium alginate microcapsules with spherical liquid cores templated by gelatin microparticles for mass production of multicellular spheroids, *Acta Biomaterialia* 6: 3132 (2010).
- (5) Sakai S, Matsuyama T, Hirose K, Kawakami K: In situ simultaneous protein-polysaccharide bioconjugation and hydrogelation using horseradish peroxidase, *11: 1370* (2010).

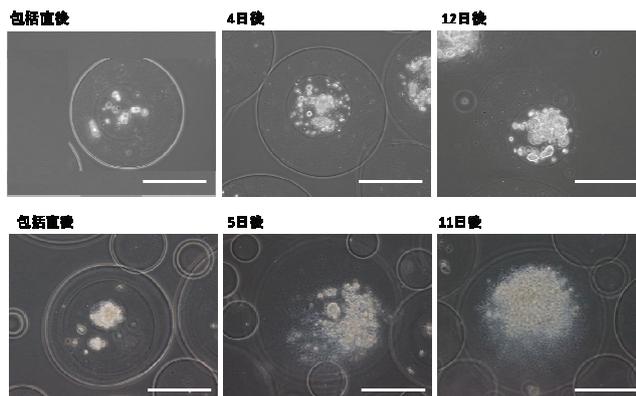


図 2. (上段) Sr-Alg ゲルカプセルおよび (下段) Alg-Ph/Gelatin-Ph ゲルカプセルに包括されたヒト iPS 細胞の形態変化. Bar: 200  $\mu\text{m}$ .

# シェアリング技術を用いた 低コスト LSI チップ製造技術の確立

兼本 大輔\*

## An implementation of low-cost LSIs by sharing techniques

Daisuke Kanemoto\*

It is well known that cost of LSI depends on silicon die area size and opamps occupy large area of silicon chips. Therefore reducing number of implemented opamps is required in order to cut down chip cost. This report presents that two LSIs, for audio and wireless applications, can be implemented by using opamp sharing technique. These reports show opamp sharing technique is suitable for low cost implementation of LSI.

### 1. はじめに

チップ製造コストは LSI の占有面積と関係がある。なぜならば、面積の小さな回路ほど、1枚のウエハからより多くのチップを製造することが可能になるからである。そこで研究代表者は、大きな占有面積を必要とするオペアンプを各回路ブロック間で共有することで、オペアンプ実装数を削減し、低コストで LSI を製造可能にする技術の開発に従事している。本研究報告書では、オーディオ規格に準拠したループフィルタ(1)と、W-CDAM(Wideband Code Division Multiple Access)規格に準拠したデルタシグマ変調器(2,3)の、オペアンプ実装数を大幅に削減した事例に関して、本年度の発表論文等を基にまとめた。

### 2. オーディオ規格に準拠したループフィルタ

オーディオ規格に準拠したループフィルタの設計に、シェアリング技術を適応し、オペアンプ実装数を削減可能にした例を示す。(1)は、研究代表者が世界で初めて 100dB 以上の SN 比を有したループフィルタを、シェアリング技術を用いて試作し、得られた成果を発表した論文である。オーディオ規格では、狭帯域(20kHz)・高精度(100dB 程度)の性能が求められる事がある。理論計算の結果、目的のスペックを満たす為には、3つのオペアンプを実装する必要があった。しかし本論文で発表している LSI は、制御スイッチを利用する事で、1つのオペアンプを効率よく各段でシェアし、実装数の削減を実現している。また各積分器に求められるスペックを基に、最適なオペアンプ接続時間を算出し、利用する事で、精度劣化を避けることが出来た。

図1は、その高精度ループフィルタのチップ写真である。チップ写真で示すように、3つのキャパシタのステージに対して、1つのオペアンプのみで実現出来ている。つまり本結果から、オーディオ規格に準拠した LSI にシェアリング技術を適応する事で、要求スペックを満たしつつもオペアンプ数を 1/3 に抑えられる事が明らかとなった。

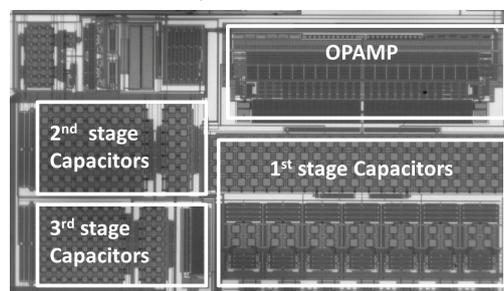


図 1: オーディオ規格に準拠した LSI

### 3. 無線通信規格に準拠したデルタシグマ変調器

W-CDMA 無線通信規格に準拠したデルタシグマ変調器を、シェアリング技術を適応し、試作した例を示す。W-CDMA 無線通信規格は、現在の携帯電話通信で最も利用されている方式の1つであり、前述のオーディオ規格に比べ広帯域(2MHz)・中精度(~60dB)が求められる。デルタシグマ変調器ではオーバーサンプリング技術を利用する為、演算一周期に利用出

2012年3月31日 受理

\*豊田理研スカラー (九州大学大学院システム情報科学研究院  
集積電子システム講座)

来る時間が短くなる。そのため、シェア段数の増加は、各積分器に割り当てられる演算時間の短縮を招き、他の回路部の負担が大きくなる可能性がある事が判明した。これは、LSI の回路面積が増加することを示唆している。

そこで本研究では、回路全体の特性を考慮した上で、シェアリング数の最適値を見積もり、W-CDMA 規格に準拠した LSI を設計した。図 2 は LSI チップレイアウト図である。本試作では初段と 2 段目でオペアンプをシェアし、3 段目は通常のオペアンプを使用した。初段と 2 段目のオペアンプは大面積を必要とする為、シェアすることで LSI の占有面積を大幅に削減することが実現出来た。また 3 段目は通常のオペアンプを利用する事で、後段に配置された量子化器の判定時間を十分確保でき、量子化器の面積増加を防ぐことが可能となった。

本研究では、シェアリング技術を採用する際に考慮すべき問題に触れ、他の回路に負荷がかからないシェアリング技術の適応手法に関して考察し、論文発表(2,3)を行った。

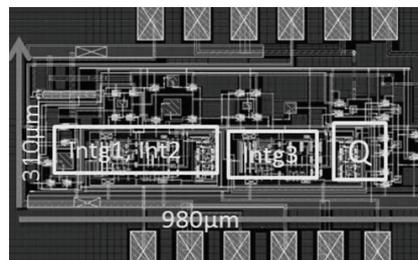


図 2. W-CDMA 規格に準拠した LSI

#### 4. まとめ

シェアリング技術を応用する事で、オペアンプの実装数を削減する技術に関する研究を行った。例として、オーディオ規格を想定したループフィルタならびに W-CDMA 通信方式を想定したデルタシグマ変調器を取り扱った。発表論文の結果から、用途の異なる LSI にもシェアリング技術が利用出来る事が明らかとなり、LSI 低コスト実装技術の可能性を示すことが出来た。

#### REFERENCES

- (1) **Daisuke Kanemoto**, et. al. ,” A 7.5mW 101dB SNR Low-Power High-Performance Audio Delta-Sigma Modulator Utilizing Opamp Sharing Technique,” IEEE proceedings of International SoC Design Conference 2011 (ISOCC2011) pp.66-69, Nov 2011.
- (2) Ghazal Fahmy, **Daisuke Kanemoto**, et.al,” A third order Delta-Sigma Modulator employing Shared Opamp technique for WCDMA on 0.18um CMOS,” IEICE Electron. Express, Vol. 8, No. 15, pp.1204-1209, (2011) .
- (3) Ghazal Fahmy, **Daisuke Kanemoto**, et. al, “A Third Order Delta-Sigma Modulator with Shared Opamp Technique for Wireless Applications,” Proceedings of The 17th Workshop on Synthesis And System Integration of Mixed Information Technologies (SASIMI 2012), pp466-467. Mar. 2012

# 極端な変形下でも数値的に安定な柔軟体実時間シミュレーション技術の開発

菊 植 亮\*

Numerically Stable Realtime Simulation of Extremely Deformable Soft Objects

Ryo Kikuuwe\*

It has been known that the implicit Euler scheme based on linear approximation is effective for realtime simulation of elastic objects. It however causes unrealistic impulsive behavior of simulated models under extreme and fast deformations. In this research, we have shown that the stability of realtime simulation can be improved by appropriate modifications of the linearization and position-update schemes, and by a new method that approximately compensates the linearization errors.

## 1. はじめに

実時間シミュレーション技術は、図1のように、計算機内でシミュレートされる物理現象に対して、ユーザーが入出力装置（マウス、キーボード、力覚提示装置など）を介して相互作用することを可能にする技術である。この技術は内視鏡手術の訓練、コンピュータゲーム、3次元物体の形状設計ソフト、コンピュータグラフィックスの編集ソフトなどへの応用が期待できる。

一般にシミュレーションでは離散化の誤差に起因する計算の破綻（あるいは計算結果の発散）が問題となる。通常の数値解析では、時間の刻み幅（ステップ時間）を適宜調節しながらこの問題を回避できる。しかし実時間シミュレーションでは1ステップ時間における計算時間に制限（典型的には20~50[ms]）があるためそれが不可能である。このため実時間シミュレーションにおいては、正確さのある程度犠牲にしながらか挙動の安定性を重視した計算技術が不可欠である。

著者らは近年、弾性体の非線形有限要素法の新たな計算手法を考案し（1, 2）、図1のような実時間シミュレータを開発してきた。この技術によって、極端な変形の下でも発散しない弾性体シミュレーションが実現できる。しかし、図2のように、極端な変形のもとで瞬間的にパルス状の変形を示すという問題が残っていた。本研究ではこの異常挙動を防止するための数値計算技術の改善に取り組んだ。

## 2. 成果A：線形化手法と節点位置更新手法の修正

非線形有限要素法では、弾性力は節点位置の非線形関数として表される。陰的オイラー法に基づく実時間シミュレーションでは、その非線形関数を含む非線形方程式を一ステップ毎に数値的に解くことによって節点速度を算出し、その節点速度にもとづいて節点位置を更新する。非線形方程式をそのまま数値的に解くのは困難であるので、従来の多くの研究では、非線形関数を、一ステップ前の節点位置を基準としてテイラー展開し、線形近似していた。また、節点速度から節点位置を更新する手法も、単純な後退オイラー近似が用いられてきた。

本研究の一つめの成果は、テイラー展開の基準点と、節点位置の更新方法を修正することによって、モデルの挙動がどのように変化するかを明らかにしたことである。詳細は発表文献（3）を参照されたい。

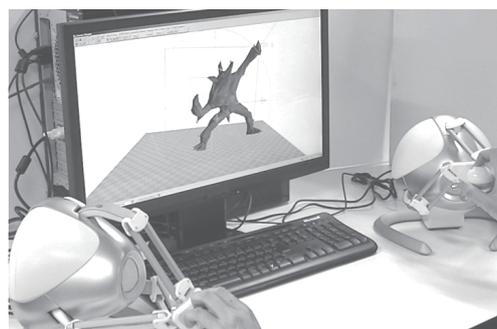


図1. 力覚提示装置を入力装置とする実時間シミュレーション

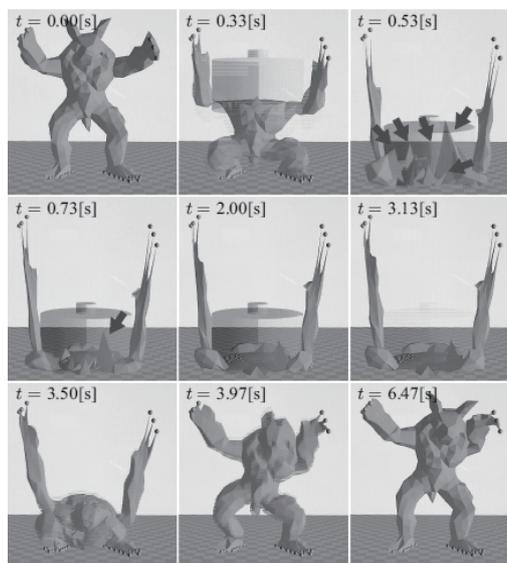


図2. 既報（1, 2）の従来技術による実時間シミュレーションの結果。激しい変形の際にパルス状の異常変形（ $t=0.53[s] \sim 0.73[s]$ の矢印部）が生じている。

2012年3月29日 受理

\*豊田理研スカラー（九州大学大学院工学研究院機械工学部門）

この成果は、弾性体モデルに極端な引っ張りや圧縮を自動的に加え、異常挙動を示す節点数を自動的にカウントするプログラムを開発することにより得られた。このプログラムを用いた実験によって、様々な設定の元でのモデルの安定性を定量的に評価できた。テ일러展開の基準点に関しては、当初は、次ステップの節点位置のより正確な推定値を用いることが安定性向上のために望ましいと考えられた。しかし、実験によってこの予想は否定された。現在の節点位置を信頼せずに半ステップほど過去の節点位置をテ일러展開の基準点として用いることが、シミュレーションの安定性に寄与するということが分かった。

一方で、節点位置の更新方法については、後退オイラー近似よりも正確な近似である台形積分法が、より安定性に寄与すると当初は予想された。しかし、これも予想と反する結果が実験によって得られた。算出された節点速度を0.5倍ほど過大評価した上で節点位置の更新に用いることによって、シミュレーションをより安定化できるということが分かった。

### 3. 成果B：線形化近似誤差の修正アルゴリズムの確立

本研究の二つ目の成果は、線形化によって起因する誤差を、毎ステップの計算後に近似的に修正するアルゴリズムを確立したということである。詳細は発表文献(4)を参照されたい。このアルゴリズムによって、シミュレーションの安定性は大きく改善した。図3は成果Bの技術を実装して得られた結果である。弾性体モデルを押しつぶした状態でさらに剪断力を加え、激しく変形させているが、異常な挙動は生じていない。また、荷重を取り除くともとの形状が復元される。

### 4. おわりに

本研究では安定な実時間シミュレーションを実現するために、上述の二つの手法を考案し、その効果を実験的に確かめた。成果Bの手法は計算量が無視できないため、将来的には成果Aの手法と適切に組み合わせて用いられるべきであると考えられる。具体的にこれらの手法を組み合わせる技術の確立は、今後の課題として残されている。

## REFERENCES

- (1) Ryo Kikuuwe, Hiroaki Tabuchi and Motoji Yamamoto. "An Edge-based Computationally Efficient Formulation of Saint Venant-Kirchhoff Tetrahedral Finite Elements." ACM Transactions on Graphics, 28(1):8:1-8:13, 2009.
- (2) 菊植亮. "陰解法ベース実時間シミュレーションのための線型方程式ソルバの選定", 第15回日本バーチャルリアリティ学会大会論文集, 3C1-1, 2010.
- (3) 岡文香, 菊植亮, 山本元司. "線形化手法と離散時間手法の修正による実時間弾性体シミュレーションの挙動改善", 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2012 (2012年5月)において発表予定。(発表者: 岡文香)
- (4) 菊植亮, 岡文香, 山本元司. "極端な変形下でも安定な実時間非線形有限要素シミュレーション", 第17回計算工学講演会 (2012年5月)において発表予定。(発表者: 菊植亮)

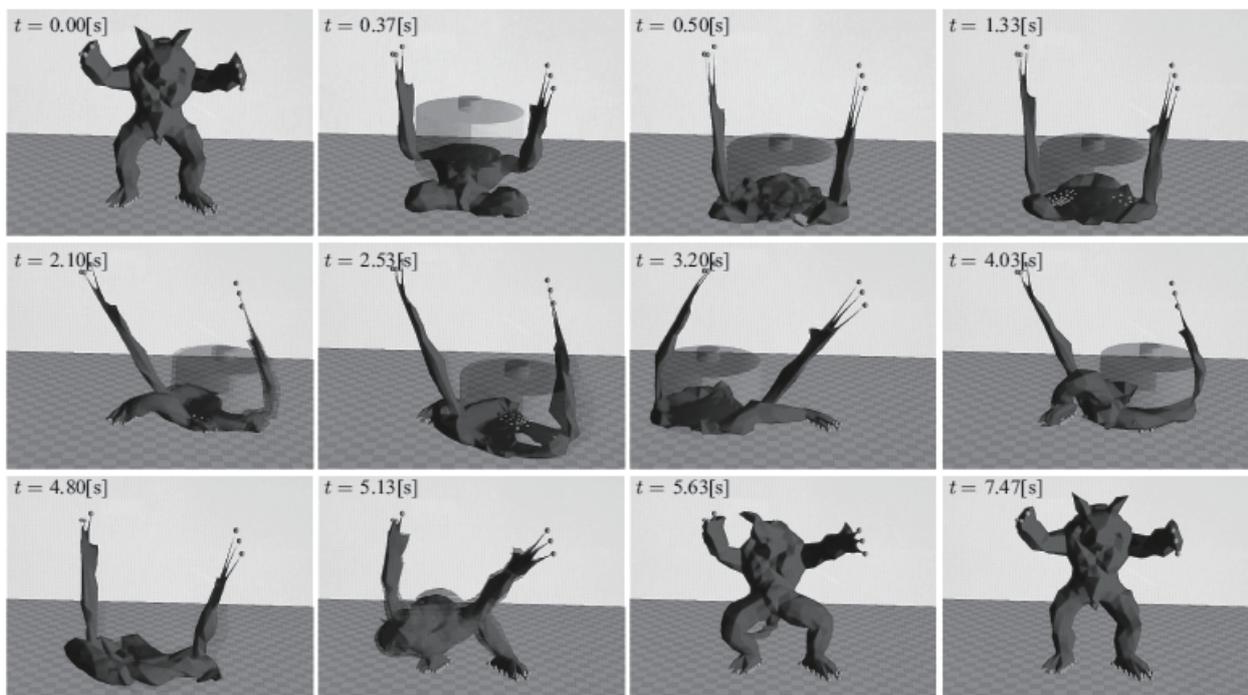


図3. 文献(4)で発表予定の新技術を用いた実時間シミュレーションの結果。激しい変形のもとでも異常変形が生じていない。

## 特定課題研究

# 「マイクロスケールの燃焼学： 小さな炎がもたらす超燃焼システムへのブレイクスルー」

中 村 祐 二

研究代表者： 中村 祐二（北海道大学大学院工学研究院・准教授）

コアメンバー： 井田 民男（近畿大学理工学部・准教授）

桑名 一徳（山形大学理工学部・准教授）

Kozo SAITO（ケンタッキー大学工学部・教授）

関本 孝三（セキモトSEエンジニアリング・代表）

平沢 太郎（中部大学工学部・准教授）

淵端 学（近畿大学理工学部・准教授）

### 第1回マイクロフレーム研究会（於 米沢市 平成23年7月16日）

第1回研究会では、日本のコアメンバー全員の出席による顔合わせができ、各々がマイクロフレームに関する話題提供を行った。講演途中での質疑応答を認め、細かな設定をせずに自由に議論しあうように心がけたところ議論は相当に白熱し、当初案のタイムテーブル（1件40分の発表+討議）とは大幅に異なる時間割での進行となった（一件当たり約2倍）。一旦会議を17:00に終了した後、全員で宿泊施設に移動したが、この際、プロジェクタやPCをそこに持ち込み、夕食をかねた懇親会後（21:00後）に第2部研究会を真夜中まで実施した。結果として、およそ12時間もの間、少人数で構成されるメンバ全員で同じトピックスについて議論することができ、コアメンバ全員の考えが整理されると共に、共通認識ならびに共通の問題点などが浮き彫りになった。

話題提供を通じて明確になったことは、主なキーワードとして「限界挙動をどう得るか」に集約にされることである。桑名准教授からはマイクロフレーム（拡散火炎）の限界を理論的に定める方法論が示された。そこでは有限の燃焼反応速度が消炎をもたらすというマクロな燃焼理論によってマイクロフレームの限界挙動を記述できるという事実を示している。中村による実験結果でもその理論と相違ない実験事実を示している。その一方で、淵端准教授からは予混合マイクロフレームを予熱することで燃焼させると伝播性を持たない燃焼領域が一部存在するという実験事実が示された。このとき、既に従来言われている「拡散火炎」「予混合火炎」という概念はなくなり、小さなスケールの分子混合のみで緩慢に燃焼する領域を実現することになる。ただし、この現象が予混合燃焼からしか派生しないことは物理的には考えにくい。拡散火炎でも「否応なしに燃焼させられる条件」を拡張することで、どこかで「消炎しづらい緩慢燃焼」へとスムーズに移行することがあるはずであろう。そのエビデンスさえ捉えることができれば、マイクロ燃焼の限界を統一的に表現できる可能性があるとし唆される。このような従来の燃焼形態の中間状態とも言える緩慢燃焼の概念を用いると、井田准教授から提案された空隙を持つ固体内部での燃焼制御へ一役買う

と期待される。また、平沢准教授から示されたマイクロフレームアレイバーナにより拡散燃焼との予混合燃焼が隣り合わせで起こる燃焼状態は、上記の中間状態の燃焼現象を理解するのに適する。このように個々人が個別に実施してきた研究テーマが深く関係つけられていることが明確になったことは何よりの成果である。

共通課題として「マイクロフレームのような小さなものをどのようにして観察（診断）するか」が大きな「枷」であるとの指摘がなされ、全員がこれに賛同した。この診断こそがマイクロ燃焼学の確立を導く大きな鍵となるため、今後引き続き検討することが了承された。また、マイクロフレームを技術展開する際の応用面に関して様々な意見が出された。これについては企業の方々からのレビューをもらうのがよい。メンバ各位のチャンネルを用いて積極的に会社側の意見を取り入れるよう協力を依頼した。

## 第2回マイクロフレーム研究会（於 札幌市 平成23年9月17日）

第2回会議では、第1回の会議でまとめられた「限界挙動」に関する知見を深めることを目的にして実施された。特に、マイクロスケールの特徴を把握するため、通常スケールの火炎の限界挙動についての話題提供をいただき、前回同様、自由な議論を行うよう設定した。

まず火炎基部に関する知見に関して、室蘭工大の廣田講師より話題提供をいただき、スケールに依存せずに火炎基部は同じ構造を示すことを示していただいた。基部に伝播性を持つか否かという問題に対して熱い議論が交わされた。最終的には、伝播する火炎があると見てもよいが、基本的に当量比が変化するガスがもたらす伝播速度と一様なものがもたらすそれと混同して考えることが問題という結論に至り、基部にはスケールに依存しない基部特有の構造があると理解するのがよいとの理解で落ち着いた。この知見は、マイクロフレームの安定性は基本的にマクロスケールのもと同様になることを示唆する。続いて松岡博士から燃料管内部に形成されるマイクロフレーム（逆拡散火炎）についての実例を紹介いただき、無次元数での整理についての結果を示していただいた。フルード数が小さな領域での依存性について興味深い議論がなされたが、いずれにせよ、マイクロフレーム領域ではレイノルズ数が火炎形状に対して一番の相関がある無次元数であることが確認された。これら2件の話題提供により、従来発展してきた理論を用いてマイクロフレームの限界挙動が記述できることが示唆されるため、古典理論に基づく考え方（例えば桑名准教授のBS理論とDa数の組み合わせによる消炎限界の概念など）が実験事実と合致することを支持する。ただし、逆に言えば、マイクロ燃焼の特徴が現れていないことになる。この点に関して話題提供の後に全体討論を行い、コアメンバ以外の参加者である香月（大阪大）名誉教授より、マイクロスケールになると従来のスケールでは想像しにくいことも起き得る可能性を指摘され、具体例を挙げてご説明いただいた。これを明らかにするには「限界挙動にあわせて火炎構造をきちんと調べるべきである」との見解をいただき、まさに前回の共通問題としてあげた「診断が困難」ということを是が非でも何とかしなければならぬ決意を新たにさせられた。また、香月名誉教授から「燃焼をエネルギー源以外として使うことを考えるべきである」という今後の見解を頂戴し、それがマイクロフレームの応用例になるであろうとの「期待」をいただいた。

まずはここまで問題となった「小さな火炎の火炎構造をきちんと診断する」ためにどのようにすればよいか、全員で考えてくることとし、これが共通課題としてまず先に取り組むべきものと位置づけ、次の会議ではここを重点的に議論することとした。

### 第3回マイクロフレーム研究会（於 東京 平成23年10月17日）

訪日中のケンタッキー大学斎藤教授の時間都合を取っていただき東京開催となった第3回研究会では、斎藤教授を含めたコアメンバ全員が参加した。コアメンバ以外の参加者として、燃焼炉設計を専門とするナニワ炉機研究所の村田専務に参加いただき、実用炉への展開の可能性について意見を求めるよう配慮した。また、豊田理化学研究所の井口所長にご同席いただき、井口所長による財団の概要説明と主旨説明をいただいてからの会議開催となった。まずは斎藤教授、村田専務、井口所長にこれまでの議論の内容、方針についてご説明させていただいた後、前回同様、自由討論をベースとした会議を始めた。

議論は「如何にして限界挙動を診断するか」「どのような計測法が適切か」ということを皮切りに行われた。計測法や手段に関しての議論が進む中、斎藤教授より「スケールモデルを使うことを検討してみてもどうだろう」との重要な提案があった。以後、もとより今回の議題に挙げていた「マイクロフレームに対してスケールモデルの概念を適用する」という議論がここから急激に展開されていった。具体的には、マイクロフレームが小さくて計測しにくければ、スケールモデルを適用して同じ現象を大きなスケールで再現させてやればよい、ということである。これにより微小領域での計測上の困難を一気に解決できる。現段階で燃焼場に適用される相似則では「反応帯は薄い」ということを前提にしており、反応帯構造が重要となる着火や消炎などの非線形現象、燃焼排出物の予測などには対応しない。マイクロスケールを拡大するということはすなわち、現状でも存在していない「(反応帯構造を含めた)燃焼場の相似則」を見出すということに他ならない。この学術的知見はマイクロフレームのみに適用されるものではなく、広く燃焼学の発展にも寄与し得る。マイクロフレームを切り口とした新しい燃焼学の発展を期待させる重要な提案であった。この提案がなされてから、会議での議論はこの内容一色に終始した。相似則の確認のための模型実験手法をどうするか、どのようなパラメータでそれを再現するか、などである。具体的にはすなわち圧力変化や酸素濃度変化によって実現可能になるのか否か、などのブレインストーミングの時間へと移行した。

相似則の素案については宿題として持ち帰ることとしたが、この議論をベースとして「マイクロフレームの相似則」という題目で10月末が提出締め切りであった科学研究費補助金の申請を行った（コアメンバ全員が共同・協力研究者として加入。申請者は中村が務める）。本報告書作成段階では結果は未定であるが、どのような結果になるにせよ、燃焼の相似則を見つけるという内容は、今後取り組むべき重点課題になったことは本年度の活動における最も大きな成果であったといえる。

### 第4回マイクロフレーム研究会（於 下呂市 平成24年3月5日）

本年度最後となる第4回研究会では、次年度の議論内容として位置づけていた固体燃料内部の微細空隙内部での燃焼の可能性について検討するためバイオ燃料の空隙率の異なる場合の燃焼特性に関して近畿大の水野氏に話題提供をいただくと共に、これまでの研究会を通じて重要課題として位置づけた相似則を検討するための模型実験に関する知識を深めるための勉強会を行った。水野氏の話題提供においては、空隙率が異なると燃焼特性が大きく異なる事例を紹介いただき、空隙内部での燃焼の可能性についてどのようにそれを検証すべきかという点について議論された。模型実験の勉強会では、コアメンバで模型実験専門家の関本氏を中心となり、模型実験の特色、あり方、方法論などについて実例を挙げて紹介いただいた。これらを受けて、次年度に向けて研究会で議論してゆくべき内容の整理がなされた。相似則については申請代表者である中村を中心として各自でやるべき内容に取り組むことを確認すると共に、今後の会議では

マイクロ燃焼学としての特色についてさらに追及してゆくことが確認された。

懇親会後に第2部として特にマイクロ燃焼学に関する自由討論とブレインストーミングが行われた。これまで微小な噴流火炎をマイクロフレームとして定義し、ガス燃焼の小型化に終始していたが、その概念を広げてゆくべきであるとの結論に至った。拡張性を損なわないような会議として今後展開してゆく予定である。また、相似則を確認するための模型実験に関する分科会をどこかの学協会の下で立ち上げてはどうかとの意見があり、いろいろと模索した結果、日本実験力学会に打診することで合意した。後日、コアメンバの井田准教授より取り計らっていただき、幸運にも分科会の設立を認めていただいた。具体的な活動は研究会の開催、啓蒙活動、国内外の会議でのOS設立などであるが、早速次年度（平成24年度）の年次大会（7月@豊橋）と国際会議（11月@台湾）にコアメンバの多くが参加・発表するよう手配中である。

#### 次年度の予定（今後の方針）

2年度である平成24年度では年3～4回の研究会を予定している。成果報告会では相似則確認のための模型実験手法、マイクロ燃焼学の拡張性について議論した内容を報告する予定であるが、それに関する内容を実際に展開してゆくことを目標としたい。具体的には相似則の確認のための模型実験手法に関する検討を具体的に始める。実験を通じて得られた新しい結果を研究会にて紹介することで情報共有し、皆で議論して次の方針について検討する。実験に要する消耗品の幾分かについては豊田理化学研究所の助成金を利用する可能性もあるが、多くの支出は別の予算にてまかなうこととする。模型実験手法については日本実験力学会の下で設けられる予定の分科会でも同時に議論してゆきたい。固体燃料内部の空隙における燃焼の有無については2年目の重要な検討課題として位置づける。これを踏まえてマイクロ燃焼学の拡張についてのブレインストーミングも継続して行い、毎回の研究会で時間をかけて議論してゆきたい。なお、産業界との連携については興味ある企業に相談しながら模索してゆく予定である。

#### その他、特筆すべき事項など

日本実験力学会の分科会を発足させた（継続的活動を展開するための措置として有効）

日本実験力学会の国内会議・国際会議でのOS設立予定

第7回スケールモデリング国際会議（ISSM7）で「燃焼の相似則」に関するOS設立を予定

全員共著となる論文を執筆検討（グループとしてのアウトカム、アウトリーチを意識）

大型研究費の獲得に向けたアクション実行済み（科学研究費補助金に申請中）

以上

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
Soichi Shirai, Suehiro Iwata, Takao Tani, and Shinji Inagak	J. Phys. Chem. A <b>115</b> (2011) 7687-7699	Ab initio Studies of Aromatic Excimers with Multiconfigurational Quasi-degenerated Perturbation Theory
Suehiro Iwata	J. Chem. Phys., <b>135</b> (2011) 094101	Dispersion Energy Evaluated by Using Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction
T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, H. Isobe, M. Okumura, K. Yamaguchi,	Theo.Chem.Acc. <b>130</b> (2011) 739-748.	Singlet-triplet energy gap for trimethylenemethane, oxyallyl diradical, and related species: single- and multireference computational results,
T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, H. Isobe, M. Okumura, K. Yamaguchi	Theo.Chem.Acc. <b>130</b> (2011) 749-763.	Symmetry and broken symmetry in molecular orbital description of unstable molecules IV: comparison between single- and multi-reference computational results for antiaromatic molecules
H. Isobe, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, J. Shimada	J. Phys. Chem. <b>B115</b> (2011) 10730-10738	Unique Structural and Electronic Features of Perferryl-Oxo Oxidant in Cytochrome P450
T. Saito, N. Yasuda, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	J. Phys. Chem. <b>A115</b> (2011) 5625-5631	Potential Energy Curve for Ring-Opening Reactions: Comparison Between Broken-Symmetry and Multireference Coupled Cluster Methods
Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Bull.Chem. Soc. Jpn. <b>84</b> (2011) 366-375.	Electron Conductivity in Modified Models of Artificial Metal-DNA Using Green's Function-Based Elastic Scattering Theory
K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, T. Kawakami, J-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. <b>506</b> (2011) 98-103.	Labile electronic and spin states of the CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> cluster in the PSII system refined to the 1.9Å X-ray resolution. UB3LYP computational results
S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, T. Kawakami, J-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. <b>511</b> (2011) 138-145.	Possible mechanisms for the O-O bond formation in oxygen evolution reaction at the CaMn <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> cluster of PSII refined to 1.9Å X-ray resolution

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Chem. Phys. Lett. <b>505</b> (2011) 11-15.	Broken-symmetry natural orbital (BSNO)-Mk-MRCC study on the exchange coupling in the binuclear copper (II) compounds
T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Supramol. Chem. <b>23</b> (2011) 22-28.	Theoretical studies on the structural and magnetic property of arginase active site
Y. Kataoka, Y. Miyazaki, K. Sato, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, W. Mori	Supramol. Chem. <b>23</b> (2011) 287-296.	Modification of MOF catalysts by manipulation of counterions: experimental and theoretical studies of photochemical hydrogen production from water over microporous diruthenium (II, III) coordination polymers
Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Sato, Y. Miyazaki, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi	Supramol. Chem. <b>23</b> (2011) 329-336	Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ in aqueous solution revisited
T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Supramol. Chem. <b>23</b> (2011) 83-87	Theoretical studies on the electronic structure of the synthetic complex of soluble methanemoneoxygenase intermediate Q
Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Saito, N. Yasuda, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi	Polyhedron, <b>30</b> (2011) 3116-3120.	Theoretical study of intra- and inter-chain magnetic interactions in $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$
K. Kinoshita, T. Saito, A. Ito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura	Polyhedron, <b>30</b> (2011) 3249-3255.	Theoretical study on singlet oxygen adsorption onto surface of graphene-like aromatic hydrocarbon molecules
K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Polyhedron, <b>30</b> (2011) 3249-3255.	Ab initio study of magnetic interactions of manganese-oxide clusters

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
M. Takenaka, T. Kawakami, A. Ito, K. Kinoshita, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura	Polyhedron, <b>30</b> (2011) 3284-3291.	Theoretical studies of d-d and d-pi-d magnetic interactions in (EDT-TTFVO) <sub>2</sub> FeBr <sub>4</sub> crystals
T. Kawakami, K. Kinoshita, A. Ito, Y. Kataoka, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura	Polyhedron, <b>30</b> (2011) 3292-3297	Theoretical studies of host-guest interaction in the cavity of the nanoporous [Rh <sub>2</sub> bza <sub>2</sub> pyz] <sub>n</sub> crystal
T.Saito, M. Shoji, K. Kanda, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. <b>112</b> (2012) 121-135	Theory of Chemical Bonds in Metalloenzymes. XVII. Symmetry Breaking in Manganese Cluster Structures and Chameleonic Mechanisms for the O-O Bond Formation of Water Splitting Reaction
T. Saito, S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. <b>112</b> (2012) 253-276.	Possible Mechanisms of Water Splitting Reaction Based on Proton and Electron Release Pathways Revealed for CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cluster of PSII Refined to 1.9Å X-ray Resolution
S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umeya, T. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi	Int. J. Quant. Chem. <b>112</b> (2012) 321-343	Structure and Reactivity of the Mixed-Valence CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> and CaMn <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Clusters at Oxygen Evolution Complex of Photosystems II. Hybrid DFT (UB3LYP and UBHandHLYP) Calculations
T. Ichino, K. Yamaguchi, Y. Yoshioka Takano	Chem. Lett. <b>41</b> (2012) 18-20	Effectiveness fo Optimized Geometry for CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cluster at 1.9Å resolved OEC and Proposal for Oxidation Mechanism from S0 to S3 States
Y. Takano, K. Yamaguchi, H. Nakamura	Biomimetic Based Application (A. George Ed., InTech, April, 2011) p183-p200	Chemical Indices of the Biomimetic Models of Oxyhemocyanin and Oxytyrosinase
山口 兆, 山中秀介	エネルギー科学における多 階層連結コンピューティン グ (国際高等研、2011) p155-205	計算化学における多階層連結コンピューティング
山 口 兆	化学のブレイクスルー (化 学同人編集部編) (2011) p177-182	Broken-Symmetry 法の発展
K. Ohno, S. Maeda	Mol. Sci. <b>5</b> [A0042] (2011) 1-16	Automated Exploration of Chemical Reaction Pathways

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
K. Ohno, Y. Osada	Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics, Springer, (2012) 381-394	Systematic Exploration of Chemical Structures and Reaction Pathways on the Quantum Chemical Potential Energy Surface by Means of the Anharmonic Downward Distortion Following Method
S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma	Advances in Physical Chemistry, <b>2012</b> , [268124] (2012) 1-13	Exploring Multiple Potential Energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds
大野 公一	豊田研究報告 <b>64</b> (2011) 53-66	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
Prashanta Dhoj Adhikari, Masaki Ujihara, Toyoko Imae, Po-Da Hong and Seiji Motojima	J. Nanosci. Nanotec. <b>11</b> , 1004-1012 (2011)	Reinforcement on Properties of Poly(vinyl alcohol) Films by Embedding Functionalized Carbon Micro Coils
Prashanta Dhoj Adhikari, Toyoko Imae, and Seiji Motojima	Chemical Engineering Journal, <b>174</b> , 693-698 (2011)	Selective immobilization of carbon micro coils on patterned substrates and their electrochemical behavior on ITO substrate
Carlos Rodriguez-Abreu, Neus Vilanova, Conxita Solans, Masaki Ujihara, Toyoko Imae, Arturo Lopez-Quintela and Seiji Motojima	Nanoscale Research Letters, <b>6</b> , 330 (2011)	A combination of hard and soft templating for the fabrication of silica hollow microcoils with nanostructured walls
元 島 栖 二	カーボンナノチューブ/グラフェンハンドブック (2011-12)	カーボンマイクロコイル (CMC) の特性と応用
元 島 栖 二	ごきそ (名古屋工業会誌), <b>444</b> , pp.1-6 (2011)	カーボンマイクロコイル [CMC] の開発と実用化
元 島 栖 二	Newton, <b>54</b> (2011-12)	炭素がつくるマイクロならせん
元 島 栖 二	ファイラー・複合材料開発秘話, pp.8-9 (2011-7)	発想の逆転から生まれた CMC の開発物語
元 島 栖 二	未来材料, pp.69-72 (2011-5)	カーボンマイクロコイル [CMC] の開発とその実用化
N. Mitsubayashi, T. Yatsuhashi, N. Nakashima	J. Photochem. Photobiol. A <b>219</b> (2011) 273-277.	Formation of Xylylene from p-Xylene by a Two-photon Process and Hexamethyl Dewar Benzene from Hexamethylbenzene by a One-photon Process at 193 nm
T. Yatsuhashi, E. Murakami, N. Nakashima	Phys. Chem. Chem. Phys. <b>13</b> (2011) 4234.	Fe <sup>z+</sup> (z = 1 - 6) Generation from Ferrocene
中島信昭, 三ツ林尚哉, ハッ橋知幸	豊田研究報告 <b>64</b> (2011) 83-90.	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
R. Swietlik, D. Jankowski, M. Fourmigue, K. Yakushi	Vib. Spectrosc. <b>55</b> (2011) 1965-200	Infrared and Raman studies of the anion ordering transitions in paramagnetic organometallic radical cation salts [Cp <sub>2</sub> Mo(dmit)]X (X=PF <sub>6</sub> , SbF <sub>6</sub> )

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
K. Yamamoto, A. A. Kowalska, Y. Yue, K. Yakushi	<i>Phys. Rev. B</i> <b>84</b> (2011) 064306 (13 pages)	Vibronic activation of molecular vibrational overtones in the infrared spectra of charge-ordered organic conductors
T. Yamamoto, M. Tamura, T. Fukunaga, A. Fukaya, R. Kato, K. Yakushi	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>80</b> (2011) 074717 (16 pages)	Vibrational spectra of [Pd(dmit) <sub>2</sub> ] dimer [dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate] —Methodology for examining charge, intermolecular interaction and orbital —
T. Kubo, Y. Katada, A. Shimizu, Y. Hirao, K. Sato, T. Takui, M. Uruichi, K. Yakushi, R. C. Haddon	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>133</b> (2011) 14240-14243	Synthesis, crystal structure and physical properties of sterically unprotected hydrocarbon radicals
T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, A. Nakao, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, A. Fukaya, R. Kato, K. Yakushi	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> <b>80</b> (2011) 123709	Intradimer charge disproportionation in <i>Triclinic</i> -EtMe <sub>3</sub> P [Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (dmit: 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)
H. Saito, T. Watanabe	IEICE Trans. Inf. Sys., <b>E94-D</b> [8] (2011) 1716-1720	Kalman-filtering-based Joint Angle Measurement with Wireless Wearable Sensor System for Simplified Gait Analysis
N. Miura, T. Watanabe, S. Sugimoto, K. Seki, H. Kanai	<i>J. Med. Eng. &amp; Technol.</i> , <b>35</b> [6-7] (2011) 314-321	Fuzzy FES Controller Using Cycle-to-Cycle Control for Repetitive Movement Training in Motor Rehabilitation: Experimental Tests with Wireless System
T. Watanabe, H. Saito, E. Koike, K. Nitta	Comput. Intell. Neurosci., Volume 2011 (2011) Article ID 975193, 12 pages, doi:10.1155/2011/975193	A Preliminary Test of Measurement of Joint Angles and Stride Length with Wireless Inertial Sensors for Wearable Gait Evaluation System
Tetsuji Shimizu, Yutaka Iwafuchi, Gregor E. Morfill, Takehiko Sato	<i>New Journal of Physics</i> <b>13</b> [5] (2011) 053025/1-053025/10	Formation of thermal flow fields and chemical transport in air and water by atmospheric plasma
Tetsuji Shimizu, Yutaka Iwafuchi, Gregor E. Morfill, Takehiko Sato	<i>Journal of Photopolymer Science and Technology</i> <b>24</b> [4] (2011) 421-427	Transport mechanism of chemical species in a pin-water atmospheric discharge driven by negative voltage
Takehiko Sato, Mayo Yokoyama, Kohei Johkura	<i>Journal of Physics D: Applied Physics</i> <b>44</b> [37] (2011) 372001/1-372001/5	A key inactivation factor of HeLa cell viability by a plasma flow
M. Inaba, K. Okada, T. Yoshikai, R. Hanai, K. Yamazaki, Y. Nakanish, H. Yaguchi, N. Hatao, J. Fujimoto, M. Kojima, S. Tokutsu, K. Yamamoto, Y. Kakiuchi, T. Maki, S. Nozawa, R. Ueda, I. Mizuuch	Cedric Pradalier and Roland Siegwart and Gerhard Hirzinger (Ed.): <i>Robotics Research: The 14th International Symposium ISRR</i> , pp.379-396, Springer, 2011	Enhanced Mother Environment with Humanoid Specialization in IRT Robot Systems

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
Shunichi Nozawa, Ryohei Ueda, Yohei Kakiuchi, Kei Okada, Masayuki Inaba	Journal of Robotics and Mechatronics, Vol.23, No.2, pp.239-248, 2011	Sensor-Based Integration of Full-Body Object Manipulation Based On Strategy Selection in a Life-Sized Humanoid Robot
垣内洋平, 岡田 慧, 稲葉雅幸	日本ロボット学会誌, Vol.29, No.8, pp.694- 701, 2011	色ヒストグラムを用いたカラー距離画像の高速位置合わせによる 未知物体のモデリングを伴う生活環境地図作成
Yohei Kakiuchi, Ryohei Ueda, Kei Okada, Masayuki Inaba	In Proceedings of The 2011 IEEE International Conference on Robotics and Automation, pp.305- 310, 2011	Creating Household Environment Map for Environment Manipulation Using Color Range Sensors on Environment and Robot
Shunichi Nozawa, Masaho Ishida, Ryohei Ueda, Yohei Kakiuchi, Kei Okada, Masayuki Inaba	Proceedings of the 2011 IEEE-RAS International Conference on Humanoid Robots (Humanoids 2011), pp.193-198, 2011	Full-Body Motion Control Integrated with Force Error Detection for Wheelchair Support
Wilma Bainbridge, Shunichi Nozawa, Ryohei Ueda, Kei Okada, Masayuki Inaba	Proceedings of the 2011 IEEE-RAS International Conference on Humanoid Robots (Humanoids 2011), pp.452-457, 2011	Robot Sensor Data as a Means to Measure Human Reactions to an Interaction
Atsushi Tsuda, Yohei Kakiuchi, Ryohei Ueda, Shunichi Nozawa, Kei Okada, Masayuki Inaba	In IEEE Workshop on Advanced Robotics and Its Social Impacts, 2011	Grasp, Motion, View Planning on Dual-arm Humanoid for Manipulating In-Hand Object
Haseru Chen, Manabu Saito, Riankov Rosen, Kei Okada, Masayuki Inaba	In IEEE Workshop on Advanced Robotics and Its Social Impacts, 2011	View-based Multi-touch Gesture Interface for Furniture Manipulation Robots
Ryohei Ueda, Yohei Kakiuchi, Shunichi Nozawa, Kei Okada, Masayuki Inaba	Proc. of the 15th International Conference on Advanced Robotics, TuII2.3, 2011	Anytime Error Recovery by Integrating Local and Global Feedback with Monitoring Task States
Manabu Saito, Haseru Chen, Kei Okada, Masayuki Inaba, Lars Kunze, Michael Beetz	In IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS), Workshop on Active Semantic Perception and Object Search in the Real World, 2011	Semantic Object Search in Large-scale Indoor Environments
杉田直彦, 渡部亭尚, 光石 衛	日本臨床バイオメカニクス 学会誌, 32 (2011) 57-64	微小加工特性に基づく生体適合型骨切除に関する研究
Sugita, N., Nakano, T., Abe, N., Fujiwara, K., Ozaki, T., Suzuki, M., Mitsuishi, M	CIRP Annals 60[1] (2011) 419-424	Toolpath Strategy Based on Geometric Model for Multi-axis Medical Machine Tool

## 論文リスト (平成23年度分)

発表者	掲載誌	題名
庄司裕一, 寺島 修, 酒井康彦, 長田孝二	実験力学 11 [3] (2012) 印刷中	計測精度の向上を目的とした速度・圧力同時計測用プローブの改良
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai	Journal of Visualization (2012) 印刷中	Quantitative Visualization of High-Schmidt-Number Turbulent Mixing in Grid Turbulence by means of PLIF
T. Kubo, Y. Fukumura, Y. Sakai, and K. Nagata	Journal of Fluid Science and Technology 7 [1] (2012) 25-38	Study on Turbulent Plane Jet with Chemical Reaction in Liquid
K. Nagata, Y. Sakai, S. Komori	Physics of Fluids 23 (2011) 065111	Effects of Small-Scale Freestream Turbulence on Turbulent Boundary Layers with and without Thermal Convection
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai, T. Hayase	Journal of Physics: Conference Series, 318 (2011) 032043	DNS on a Spatially Developing Grid Turbulence
川島大貴, 田中勇真, 今堀慎治, 柳浦陸憲	Proceedings of the 10th Forum on Information Technology 2011, pp. 29- 36	3次元パッキング問題に対するbest-fit法の効率的実現法
佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見	まてりあ, 第50巻, 2011 年, pp. 331-338	摩擦摩耗による特異ナノ構造層の形成挙動
Hisashi Sato, Takayuki Nishiura, Eri Miura-Fujiwara and Yoshimi Watanabe	Materials Science Forum, Vols. 706-709, (2012), pp.1996-2001	Phase Transformation in Fe Alloys Induced by Surface Treatment
M. Henmi, H. Matsuzoe	AIP Conference Proceedings Volume 1340, (2011) 32-41	Geometry of pre-contrast functions and non-conservative estimating functions
H. Matsuzoe, A. Ohara	Recent Progress in Differential Geometry and Its Related Fields, World Sci. Publ., (2011) 55-71.	Geometry for q-exponential families
D. Tanaya, M. Tanaka, H. Matsuzoe	Recent Progress in Differential Geometry and Its Related Fields, World Sci. Publ., (2011) 137-149.	Notes on geometry of q-normal distributions
Ghazal Fahmy, Daisuke Kanemoto, Haruichi Kanaya, Pamesh Pokharel, Keiji Yoshida and Awinash Anand	IEICE Electron. Express, Vol. 8, No. 15, pp.1204- 1209, (2011)	A third order Delta-Sigma Modulator employing Shared Opamp technique for WCDMA on 0.18um CMOS
Daisuke Kanemoto, Toru Ido and Kenji Taniguchi	IEICE. Trans. Electron (in press)	A High Dynamic Range and Low Power Consumption Audio Delta-Sigma Modulator with Opamp Sharing Technique among Three Integrators

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
岩田末廣	第14回理論化学討論会	局所射影分子軌道を用いた摂動計算と応用	2011-5
白井聡一, 岩田末廣	第14回理論化学討論会	MCQDPTによる芳香族エキシマーに関する理論的研究	2011-5
Suehiro Iwata	Ninth Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists WATOC	Dispersion Energy Evaluated by Using Locally Projected Occupied and Excited Molecular Orbitals for Molecular Interaction	2011-7
Sudhanshu Shanker, Pradipta Bandyopadhyay and Suehiro Iwata	7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP VII)	Low energy structures of (H <sub>4</sub> O) <sub>25</sub> studied with Basin Paving Monte Carlo simulation and with perturbation theory based on locally projected molecular orbital	2011-9
S. Iwata, S. Shanker, P. Bandyopadhyay	分子科学学会	Application of the Locally Projected Molecular Orbital Perturbation Theory with Dispersion Correction to the Large Water Clusters	2011-9
川崎夕美絵, 岩田末廣, 松澤秀則	分子科学学会	[Li <sub>n</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>m</sub> ] <sub>s</sub> , [Na <sub>n</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>m</sub> ] <sub>s</sub> の幾何構造と電子状態に関する理論研究	2011-9
Suehiro Iwata	Second Recent Advance of Many-Electron Theory (RAMET II)	The locally projected molecular orbitals for the perturbation expansion theory in studies of molecular clusters	2011-12
Suehiro Iwata	5th Asian and Pacific Computational and Theoretical Chemistry Conference (APCTCC5)	Application of the perturbation theory based on locally projected molecular orbital to water clusters and weak electron-donor complexes: Approximate BSSE-free Hartree-Fock with the dispersion correction	2011-12
岩田末廣	日本化学会第92春季年会	局所射影分子軌道摂動法による弱い電荷移動錯体の研究	2012-3
K. Yamaguchi	International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation	Electronic and Spin States of the CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cluster at OEC of PSII Refined to 1.9Å X-Ray	2011-07
K. Yamaguchi	The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII)	Development of Broken Symmetry Methods. Application to the CaMn <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cluster at OEC of PSII Refined to 1.9Å X-Ray Resolution	2011-9
大野公一, 長田有人, 前田理, 諸熊奎治	第14回理論化学討論会	化学反応経路自動探索プログラムGRRMの機能拡充と並列化	2011-5
K. Ohno	4th JCS Symposium	Automated Global Reaction Route Mapping on the Potential Energy Surface	2011-5
大野公一, 岩本武明, 長田有人	第27回化学反応討論会	Automated Exploration of Fragmentation Pathways for Designing Synthetic Reaction Routes	2011-6
K. Ohno, Y. Osada, T. Iwamoto, S. Maeda	WATOC-2011	Automated Web-Browser Visualization of the Whole Lists of Chemical Structures and Reaction Channels Explored by the Global Reaction Route Mapping Method	2011-7
K. Ohno, S. Maeda	ISTCP7	Automated Exploration of Global Reaction Route Maps on the Potential Energy Surface	2011-9

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
K. Ohno, Y. Osada	QSCP-XVI	Efficient Performance of the GRRM Method as an Explorer of Novel Reaction Channels and Chemical Structures	2011-9
大野 公一	第5回分子科学討論会	化学反応経路自動探索の効率化:GRRMプログラムのパフォーマンスの検討	2011-9
大野 公一	研究討論会「反応経路探索のニューフロンティア2011」	反応経路探索プログラムGRRM11とGUIの開発	2011-9
大野 公一	第2回CMSI研究会	化学反応経路の並列化による未踏化学領域の開拓	2012-1
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明	日本化学会第92春季年会	GRRM-GDSP法による立体反応過程の自動探索	2012-3
宮本開任, 旭 良司, 大野公一	電気化学会第79回大会	GRRM法による電解液添加剤VCの還元分解経路解析	2012-3
福永敬一, 幾原裕美, 元島栖二, 幾原雄一	電子顕微鏡学会	カーボンマイクロコイルの構造的特徴	2011-5
元 島 栖 二	南信州CMC活用研究会	CMCの最近の状況と今後の動向について	2011-8
元 島 栖 二	材料技術フォーラム	カーボンマイクロコイル(CMC)の特性と応用	2011-8
元 島 栖 二	名古屋工業会講演会	世界初の革新的新素材、カーボンマイクロコイル(CMC)の開発	2011-8
S. Motojima, X. Chen and S. Yang	Int. Symp. on Tech. against Cancer (ISTC2011)8	Inhibition effect of carbon microcoils (CMC) on the breeding of cancer cells	2011-9
幾原裕美, 福永敬一, 元島栖二, 幾原雄一	日本セラミックス協会秋季シンポジウム	カーボンマイクロコイルの微細構造解析	2011-9
元島栖二, 福永敬一, 幾原裕美, 幾原雄一	結晶成長国内会議(NCCG-41)	カーボンマイクロコイル(CMC)の成長メカニズム	2011-11
岡本久恵, 井高英一, 元島栖二	材料技術研究協会討論会	カーボンマイクロコイル(CMC)の表面改質による複合財への応用	2011-12
元 島 栖 二	(財)豊田理化学研究所フェロー研究報告会	カーボンマイクロコイル(CMC)の成長メカニズムの解明	2011-11
元 島 栖 二	日本ヘリカルサイエンス学会	カーボンマイクロコイル(CMC)とは?その基礎と応用	2011-12
N. Nakashima	EMRS 2011, Nice	Multiphoton Reduction of Lanthanide Ions	2011-5
N. Nakashima, T. Yatsushashi	20th International Laser Physics Workshop (LPHYS '11), Sarajevo	Highly Charged Ions from Large Molecules by Intense Femtosecond Laser Pulses	2011-7
中島信昭, 八ッ橋知幸, 山中健一	2011 光化学討論会, 宮崎	ランタニドイオンの共鳴多光子 $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ 反応: Ybの場合	2011-9
N. Nakashima	The 1st Annual World Congress of Nano-S&T Dalian China, October 23-26, 2011	Recent Progress in Formation of Highly Charged Ions and Multiphoton Reactions of Lanthanide Ions by Femtosecond Laser Pulses	2011-10
中 島 信 昭	日本原子力研究開発機構「強レーザー場反応制御研究」研究報告会	2波長2段階励起による $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ 反応	2012-3

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
中島信昭, 山中健一, 八ッ橋知幸	日本化学会第92回春季年会	2波長2段階光還元 ( $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ ) の機構	2012-3
薬師久彌	フェロー研究テーマ紹介	不均一な電荷分布をもつ電荷移動錯体のラマン分光法による研究	2011-4
薬師久彌	名古屋大学理学研究科第5回物質理学セミナー	$\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と(TTM-TTP)I $_3$ における電荷不均化とゆらぎ	2011-7
石川 学, 中野義明, 賣市幹大, 薬師久彌, 矢持秀起	第5回分子科学討論会	(CLEDO) $_3$ C(CN) $_3$ における電荷不均化と陰イオンの構造乱れ	2011-9
山本 貴, 中澤康浩, 田村雅史, 加藤礼三, 薬師久彌	第5回分子科学討論会	振動分光学的手法による [Pd(dmit) $_2$ ] 塩の分析法	2011-9
山本 薫, 河本充史, 松永悟明, 野村一成, 薬師久彌	日本物理学会秋季大会	(TMTTF) $_2$ SbF $_6$ 塩における光学SHGの圧力依存性	2011-9
T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Yakushi, R. Kato	ISCOM2011 (9 <sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnetics)	A rich variety in ground states of [Pd(dmit) $_2$ ] $_2$ salts, and methodology for analyzing intradimer interactions, inter-dimer interaction and MO levels	2011-9
A. Chernenkaya, R. Morgunov, A. Dmitriev, M. Kirman, K. Yamamoto, K. Yakushi, Y. Tanimoto	ISCOM2011 (9 <sup>th</sup> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Ferromagnetics)	Charge Order-Disorder Phase Transition Detected By ESR in $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$	2011-9
K. Yakushi	International Workshop on Organic / Hybrid Materials and Devices for Photonics and Energy	Charge order and electron ferroelectricity in charge-transfer salt, $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$	2011-10
薬師久彌	豊田理化学研究所分子科学セミナー	分子の価数変化を伴う相転移のラマン分光法による研究	2011-12
M. Sato, T. Watanabe, H. Takahashi, E. Itoi	第50回日本生体医工学会大会	A preliminary test of a quaternion-based upper limb position tracking system using inertial sensors	2011-4
K. Nitta, T. Watanabe, H. Saito, E. Koike, R. Takeda	第50回日本生体医工学会大会	A Basic Study on Stride Length Measurement of Hemiplegic Gait with Wearable Sensor System	2011-4
N. Miura, T. Watanabe, H. Saito, K. Akasaka, T. Suzuki	第50回日本生体医工学会大会	Development of Wireless FES Control System for the Ankle Joint and Its Clinical Test with a Hemiplegic Patient	2011-5
H. Saito, T. Watanabe, R. Takeda	第50回日本生体医工学会大会	A Study on Wireless Lower Limb Joint Angle Measurement System Using Inertial Sensors in Measurements of Hemiplegic Gait	2011-5
新田和樹, 渡邊高志	平成23年度電気関係学会東北支部連合大会	ウェアラブルセンサを用いたストライド長計測に関する基礎検討	2011-8
森 裕章, 渡邊高志	平成23年度電気関係学会東北支部連合大会	ウェアラブルセンサを用いた下肢モーメント計測の基礎検討	2011-8

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
N. Miura, T. Watanabe, K. Akasaka, T. Suzuki	33rd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society	A Clinical Trial of a Prototype of Wireless Surface FES Rehabilitation System in Foot Drop Correction	2011-9
T. Watanabe, H. Saito	33rd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society	Tests of Wireless Wearable Sensor System in Joint Angle Measurement of Lower Limbs	2011-9
森 裕章, 渡邊高志	第45回日本生体医工学会 東北支部大会	ウェアラブルセンサを用いた下肢モーメント計測 法に関する誤差の基礎検討	2011-10
大橋研斗, 渡邊高志	第45回日本生体医工学会 東北支部大会	慣性センサを用いた歩行中の下肢関節角度の3 次元的計測に関する基礎検討	2011-10
新田和樹, 渡邊高志, 三浦尚人, 赤坂清和	生活生命支援医療福祉工 学系学会連合大会2011	片麻痺者の足関節FES制御時の動作評価の検 討 -ウェアラブルセンサによるストライド長計 測-	2011-11
照山裕太, 渡邊高志, 遠藤 駿	MEとバイオサイバネティッ クス研究会	カルマンフィルタを用いた角度計測法に関する異 なる慣性センサによる計測での基礎的検討	2011-11
森 裕章, 渡邊高志	第32回バイオメカニズム学 術講演会	ウェアラブルセンサを用いた下肢モーメント計測 の検討	2011-11
新田和樹, 渡邊高志, 武田涼子	第32回バイオメカニズム学 術講演会	リハビリテーション評価のための慣性センサを用 いたストライド長計測に関する検討	2011-11
村上卓弥, 渡邊高志, 三浦尚人	第2回足漕ぎ車椅子研究会 年次学術集会	FESを用いた足こぎ車いすりハビリシステムの構 築に関する検討	2012-2
佐藤岳彦, 岩淵 豊, 清水鉄司, Gregor E. Morfill	第23回「電磁力関連のダイ ナミクス」シンポジウム	水面上に形成するプラズマ流による気液中の化 学輸送機構	2011-5
佐藤岳彦, 岩淵 豊, 清水鉄司, Gregor E. Morfill	第28回国際フォトポリマー コンファレンス	大気圧プラズマ流の気中・液中における化学輸 送機構	2011-6
佐藤岳彦, 岩淵 豊, 清水鉄司, Gregor E. Morfill	第21回環境工学総合シン ポジウム2011	大気圧プラズマ流の気液中における熱流動解析	2011-7
石田将之, 佐藤岳彦	第21回環境工学総合シン ポジウム2011	大気放電による滅菌法の開発	2011-6
Takehiko Sato, Mayo Yokoyama, Kohei Johkura	International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-20)	Inactivation process of HeLa cell by exposure to a plasma-treated medium	2011-7
佐藤岳彦, 横山茉代, 城倉浩平	第35回静電気学会全国大 会	プラズマ照射培地による細胞不活性化	2011-9
Takehiko Sato, Marc Tinguely, Masanobu Oizumi, Mohamed Farhat	11th International Symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI- 2011)	Effect of Neighboring Solid Wall on Genera- tion of Residual Microbubbles after Collapse of Laser-Induced Bubble	2011-11
Takehiko Sato, Takashi Miyahara, Tatsuyuki Nakatani	11th International Symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI- 2011)	Observation of Bubble Formation and Col- lapse Process by Generating a Plasma	2011-11

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
Takehiko Sato, Mayo Yokoyama, Kohei Johkura	8th International Conference on Flow Dynamics (ICFD-2011)	Effect of Chemical Species Generated by a Plasma Flow on Inactivation of HeLa Cell Viability	2011-11
Hidemasa Fujita, Seiji Kanazawa, Takehiko Sato	11th International Symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI- 2011)	Streamer Propagation Mechanism in Water	2011-11
Naoya Kishimoto, Tetsuji Shimizu, Gregor E. Morfill, Takehiko Sato	11th International Symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI- 2011)	Analysis of Plasma Flow at Gas-Liquid Inter- face for Biological Interaction	2011-11
Yoshihisa Nakano, Shigeru Fujimura, Takehiko Sato	11th International Symposium on Advanced Fluid Information and Transdisciplinary Fluid Integration (AFI/TFI- 2011)	Anti-bacterial Effect of a Dielectric Barrier Discharge Plasma against Biofilm-producing Gram Negative Bacilli	2011-11
佐藤岳彦, 横山茉代, 城倉浩平	プラズマコンファレンス 2011 (PLASMA2011)	プラズマ処理培地への暴露による細胞不活性化 における過酸化水素の役割	2011-11
Tetsuji Shimizu, Yutaka Iwafuchi, Gregor E. Morfill, Takehiko Sato	第21回日本MRS学術シン ポジウム	Plasma Induced Flow and Chemical Trans- port in a Plasma-Water System	2011-12
佐藤岳彦, 横山茉代, 城倉浩平	日本機械学会第24回バイ オエンジニアリング部門講 演会	プラズマ処理培地への暴露におけるHeLa細胞 不活性化因子	2012-1
Tetsuji Shimizu, Yutaka Iwafuchi Gregor E. Morfill, Takehiko Sato	The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2012)	Flow formation and chemical species trans- port in a pin-water surface atmospheric plasma	2012-1
齊藤 学, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティク ス・メカトロニクス講演会 '11 講演論文集, 2A1-H15	等身大ロボットの自律移動中における周辺人物 に不安感を与えないロボット行動	2011-5
野沢峻一, 石田正穂, 植田亮平, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティク ス・メカトロニクス講演会 '11 講演論文集, 2P2-J06, 2011.	関節負荷・可操作範囲に基づくヒューマノイドの 物体操作戦略選択法	2011-5
陳 騁, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティク ス・メカトロニクス講演会 '11 講演論文集, 2A1-H15, 2011.	移動マニピュレーションロボットにおける自律性 の安全動作を含む GUI	2011-5
津田敦史, 野沢峻一, 植田亮平, 垣内洋平, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティク ス・メカトロニクス講演会 '11 講演論文集, 2P2-J08, 201	ヒューマノイドにおける複雑形状物品の双腕物体 操作による見かけ認識モデル獲得	2011-5
植田亮平, 垣内洋平, 野沢峻一, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティク ス・メカトロニクス講演会 '11 講演論文集, 2P2-J04, 2011	3次元点群形状位置合わせによる視覚フィード バックのタスクレベル障害復帰システムへの統合	2011-5

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
垣内洋平, 植田亮平, 伊藤 司, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会'11 講演論文集, 2P2-J09, 2011	三次元視覚を用いた生活環境認識による生活支援行動フローの作成	2011-5
石田正穂, 野沢峻一, 植田亮平, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会'11 講演論文集, 2P2-J07, 2011	ヒューマノイドによる全身動作生成のための足配置計画および床上物体認識に関する研究	2011-5
野沢峻一, 垣内洋平, 岡田 慧, 稲葉雅幸	In第29回日本ロボット学会学術講演会講演論文集, 1J1-5, 2011	ヒューマノイドにおける手先反力制御に基づく重量物の回転対応押し操作の制御法	2011-9
陳 騁, 垣内洋平, 岡田 慧, 稲葉 雅幸	In第29回日本ロボット学会学術講演会講演論文集, 3G2-6, 2011	サービスロボットにおけるユーザへのフィードバックを含むGUIを用いた簡易・認識システム	2011-9
Wataru Nawata, Naohiko Sugita, Takeharu Kato, Mamoru Mitsuishi	The 5th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21)	Toolpath generator for multi-axis medical machine tool to optimize cutting tool posture and position before skin incision.	2011-10
Sugita, N., Watanabe, M., Sano, Y., Terashima, M. and Mitsuishi, M.	The 5th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21)	Cutting Tool for Bone Machining to Carry Out Roughing and Finishing in a Single Pass,	2011-10
横尾俊輔, 杉田直彦, 中島義和, 加藤文晴, 他	第20回日本コンピュータ外科学会	ロボット援用人工膝関節置換術における拡張現実感技術を用いた最小侵襲化支援インタフェースの開発	2011-11
杉田直彦, 渡部亨尚, 光石 衛, 佐野 裕, 寺島誠人	2011年度精密工学会秋季大会学術講演会	微小加工特性に基づく生体適合型骨切除工具に関する研究	2011-9
名和田航, 杉田直彦, 光石 衛	2011年度日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス部門講演会	多軸医用加工ロボットにおける術具経路を考慮した最適切口位置提示	2011-5
横山裕介, 阿部信寛, 藤原一夫, 尾崎敏文, 鈴木昌彦, 中島義和, 杉田直彦, 光石 衛, 藏本孝一, 中島義雄	第38回日本臨床バイオメカニクス学会	人工膝関節置換術における低侵襲ナビゲーションシステムの使用経験	2011-12
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai	11th Asian Symposium on Visualization	Quantitative Visualization of High-Schmidt-Number Scalar Mixing in Grid Turbulence	2011-6
T. Kawaguchi, Y. Sakai, K. Nagata, O. Terashima, S. Takaku	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	Characteristics of the Scalar Field in a Turbulent Liquid Jet, and a Fundamental Study on the Micro Scale Concentration Measurements by the Optical Fiber LIF Method	2011-7
T. Watanabe, T. Kubo, H. Yasuhara, Y. Sakai, K. Nagata, O. Terashima	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	Study on Conditional Statistics in Two-Dimensional Liquid Jet with the Reaction	2011-7
Y. Shoji, O. Terashima, Y. Sakai, K. Nagata	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	Effect of Pressure Fluctuation at Nozzle Exit on Flapping Phenomena in a Two-dimensional Jet	2011-7

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
K. Onishi, O. Terashima, Y. Sakai, K. Nagata	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	The Development of Extremely-Compact Static Pressure Probe for the Simultaneous Measurement of Pressure and Velocity in the Turbulent Flows	2011-7
O. Terashima, Y. Sakai, K. Nagata	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	Study on the Interfacial Layers between the Turbulent/Non Turbulent regions in Two- Dimensional Turbulent Jet	2011-7
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai, R. Ukai	ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011	An Experimental Study on Turbulent Mixing of High-Schmidt-Number Scalar in grid turbulence by means of PIV and PLIF	2011-7
O. Terashima, Y. Sakai, K. Nagata	7th International Symposium on Turbulence and Shear Flow Phenomena	The Statistical Analysis of Flapping Pheno- menon in a Two-Dimensional Turbulent Jet	2011-7
T. Watanabe, Y. Sakai, K. Nagata, O. Terashima	International Conference “Turbulent Mixing and Beyond”	Turbulent Mixing in the Plane Liquid Jet with the Second-Order Chemical Reaction	2011-8
H. Suzuki, Y. Sakai, K. Nagata	International Conference “Turbulent Mixing and Beyond”	PLIF Analysis on the Fractal Dimension of High-Schmidt Number Scalar Mixing in Fractal-Generated Turbulence	2011-8
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai, T. Hayase	13th European Turbulence Conference	DNS on a Spatially Developing Grid Turbu- lence	2011-9
H. Suzuki, K. Nagata, Y. Sakai, H. Suzuki, O. Terashima	8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference	Experimental Study on the Spatial Development of Multiscale/Fractal-Gener- ated Turbulence	2012-3
K. Onishi, O. Terashima, Y. Sakai, K. Nagata	8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference	Investigation of Turbulent Phenomenon by the Measurements of Fluctuating Pressure with a Small Microphone (Analysis of Eigen- modes by KL Expansion)	2012-3
Y. Shoji, H. Furuta, S. Ishiguro, Y. Sakai, K. Nagata, O. Terashima, M. Sakai	8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference	Experimental Study on the Separated Flow Region between on the Blades by the Tan- dem-Type Probe	2012-3
H. Kawashima, Y. Tanaka, S. Imahori, M. Yagiura	8th ESICUP Meeting	Two Efficient Construction Algorithms for the Three-Dimensional Strip Packing Problem	2011-5
Yannan Hu, Hideki Hashimoto, Shinji Imahori, Mutsunori Yagiura	冬のLAシンポジウム	Heuristic Algorithms for Rectilinear Block Packing Problem	2012-1
Hisashi Sato, Takayuki Nishiura, Eri Miura-Fujiwara and Yoshimi Watanabe	International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec' 2011), Canada	Phase Transformation in Fe Alloys Induced by Surface Treatment	2011-8
佐藤 尚, 伏屋勇輝, 三浦永理, 渡辺義見	日本金属学会秋期講演大 会, 沖縄	Fe-Ni 合金への摩擦摩耗に伴う摩耗変質層の形 成過程	2011-11
西浦孝幸, 佐藤 尚, 三浦永理, 渡辺義見	日本金属学会秋期講演大 会, 沖縄	Fe-Ni 合金へのショットピーニングに伴う特異相 変態挙動	2011-11
松 添 博	第58回幾何学シンポジウ ム	振れを許す統計多様体と非可積分推定関数の幾 何学	2011-08

## 講演リスト (平成23年度分)

発表者	学会	題名	発表年月
H. Matsuzoe	RIKEN Workshop on Information Geometry	Geometry of escort distributions	2011-08
H. Matsuzoe	Geometry Seminar, University of Michigan	Affine connections with torsion	2011-09
松添博	統計多様体の幾何学とその周辺 (3)	プレコントラスト関数の幾何学	2011-12
松添博	幾何統計小研究集会「データ解析における新規連携分野の調査」	統計多様体の一般化した共形構造とアファイン微分幾何学	2012-02
H. Matsuzoe	International Workshop on Anomalous Statistics, Generalized Entropies, and Information Geometry	1-conformal flatness of q-exponential families	2012-03
Daisuke Kanemoto, Toru Ido and Kenji Taniguchi	International SoC Design Conference 2011 (ISOCC2011)	A 7.5mW 101dB SNR Low-Power High-Performance Audio Delta-Sigma Modulator Utilizing Opamp Sharing Technique	2011-11
Ghazal Fahmy, Daisuke Kanemoto, Haruichi Kanaya, Ramesh Pokharel and Keiji Yoshida	The 17th Workshop on Synthesis And System Integration of Mixed Information Technologies (SASIMI 2012)	A Third Order Delta-Sigma Modulator with Shared Opamp Technique for Wireless Applications	2012-3

平成24年5月31日 印刷  
平成24年5月31日 発行

公益財団法人 豊田理化学研究所  
豊田章一郎

編輯兼  
発行者

〒480-1192  
愛知県長久手市横道41番地の1

発行所

公益財団法人 豊田理化学研究所  
電話 〈0561〉 63-6141 (直通)

印刷所

名古屋市千種区不老町  
名古屋大学生協印刷部

