

## 工学研究所所報第 37 号目次

### 巻 頭 言

国際社会の変化に対応できる融合型工学教育・研究	林 憲玉	1
-------------------------	------	---

### 総 説

スマート社会と機械学習	秋吉 政徳	2
極限的超短パルスレーザー光を利用する遷移状態分光法	岩倉いずみ	6
統計物理におけるモンテカルロ法	佐々木志剛	10
一般異方性円筒殻の座屈	高野 敦	20
$\Delta$ -パラコンパクト性と近傍フィルターの性質	平田 康史	28
3M&I 多様系序論：個体アプローチ，企業素粒子論とバランス論	松井 正之	36

### 共同研究

小型電気自動車のための CFRP ボディと車両制御の融合技術開発		
・ 林 憲玉、竹村 兼一、山崎 徹、中村 弘毅、加藤木 秀章、高山 英一		44
ドライバーの心理・生理機能と車輻の協調による次世代交通システムの構築		
・ 森 みどり、中易 秀敏、松浦 春樹、三好 哲也		51
超伝導ジョセフソン接合と超伝導量子干渉計の電流電圧特性の 2 次元磁界変調		
・ 中山 明芳、阿部 晋、穴田 哲夫		57
環境調和型物質変換及び新エネルギープロセス創出の基盤となるナノ構造触媒の開発		
・ 引地 史郎、内藤 周式、吉田 暁弘、中澤 順		66
カーボンナノチューブに内包された水の構造物性		
・ 松田 和之、八尋 瞳、相澤 啓仁、真庭 豊		76
次世代空気電池開発のための電極触媒および電解質膜の合成と電池性能		
・ 松本 太、田中 学、南部 典稔、岸岡 真也		86

### 随 想

触媒主義で行こう	上田 渉	94
追憶 -神奈川大学における研究と教育-	櫻井 忠光	97
ほんとうのことをいうと	成田 清正	101
神奈川大学での 8 年間	渡邊 靖志	105
不思議の国の見聞録	渡辺 良男	109

年次報告		113
神奈川大学工学研究所所報執筆規程		121
編集後記		125

# CONTENTS

## Preface

Integrated Engineering Education and Research Capable of Coping with Changes of the Global Society	Hun-Ok LIM	1
--	------------	---

## Review

Smart Society and Machine Learning	Masanori AKIYOSHI	2
Direct Observation of Transition State using Ultrafast Spectroscopy	Izumi IWAKURA	6
Monte-Carlo Methods in Statistical Physics	Munetaka SASAKI	10
Buckling and Static Strength of Anisotropic Cylinders	Atsushi TAKANO	20
$\Delta$ -paracompactness and Neighborhood Properties	Yasushi HIRATA	28
The 3M&I-Variety: Body-approach, Enterprise-Particle and Balancing Issues	Masayuki MATSUI	36

## Joint Research

Development of Vehicle Control and CFRP Chassis for Micro Electric Vehicles	Hun-Ok LIM Kenichi TAKEMURA Toru YAMAZAKI Hiroki NAKAMURA Hideaki KATOI Eiichi TAKAYAMA	44
Experimental Study of the Cooperative Relation between Driver's Psychophysiological Function and Vehicle Behavior Aiming for Application to Next-Generation Transportation System	Midori MORI Hidetoshi NAKAYASU Haruki MATSUURA Tetsuya MIYOSHI	51
Two-dimensional Magnetic Field Modulation of Current-voltage Characteristics of Superconducting Josephson Junctions and Superconducting Quantum Interference Devices	Akiyoshi NAKAYAMA Susumu ABE Tetsuo ANADA	57
Development of Nano-scale Fine Structure Catalysts for Green Chemistry and Novel Energy Processes	Shiro HIKICHI Shuichi NAITO Akihiro YOSHIDA Jun NAKAZAWA	66
Structural properties of Water Encapsulated in Carbon Nanotubes	Kazuyuki MATSUDA Hitomi YAHIRO Hirohito AIZAWA Yutaka MANIWA	76
Synthesis and Battery Performance of Electrocatalysts and Polymer Electrolyte Membrane for Next Generation Air-Battery	Futoshi MATSUMOTO Manabu TANAKA Noritoshi NANBU Shin-ya KISHIOKA	86

## Essay

Let's Go in Catalytic Principles	Wataru UEDA	94
Memories of the Research and Education at Kanagawa University	Tadamitsu SAKURAI	97
To tell the truth	Kiyomasa NARITA	101
Eight Years at Kanagawa University	Yasushi WATANABE	105
Life in a Wonderland	Yoshio WATANABE	109

Annual Reports of the Institute	113
---------------------------------	-----

Manuscript Submission Instruction	121
-----------------------------------	-----

Letters from the Editors	125
--------------------------	-----

## 巻頭言

# 国際社会の変化に対応できる 融合型工学教育・研究

林 憲玉\*

## Integrated Engineering Education and Research Capable of Coping with Changes of the Global Society

Hum-ok Lim\*

21世紀に入り知識基盤社会化、高度情報化、グローバル化が急速に進んできている状況にも関わらず、大学は学力低下、受験生の減少、就職率の低下などさまざまな問題に直面し、工学を担う役割が発揮できていない。これまでの工学教育は、専門技術に特化した縦割り型の教育システムをもとに、学科単位での学修プログラムの作成、人材育成を目標としてきた。しかし、この縦割り型の教育システムでは、社会環境の変化に柔軟に対応、適応することが難しいことから、多くの大学が人文学、社会学、芸術学など多様な学問分野を融合したり、産業界と連携しインターンシップ、共同研究などを行ったりすることで、教育・研究の融合および実務レベルでの融合に強い関心を示し始めている。

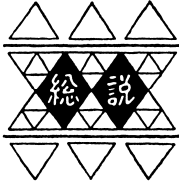
産業強化を目指す我が国において、社会に必要とされる融合型・実務型の人材を育成することは喫緊の問題であり、そのための教育システムの開発が極めて重要である。融合型人材の育成は、特に、工学分野を軸として、人文や社会科学的観点を融合させることが重要である。これにより、工学分野で高い専門性を有しつつ、多様で革新的かつ創造的な思考能力を持つ人材が育成できる。また、実務型の人材は、工学分野の知識と技術を実際の現場で適用し、業務を効果的かつ効率的に遂行できる人材と言える。そのため、実務型人材の育成も、融合型人材の育成と同様に、一つの工学分野の高度な専門性を有しつつ、近い分野はもとより幅広い分野の基本理論およびその理解が欠かせない。以上のように、今後ますます求められる人材として融合型人材と実務型人材があるが、これらの人材育成は共通し、工学教育を根幹に、人文や

社会科学の考え方などを実践的に身に付けることのできる教育システムが必要である。

このような人材育成のための教育システムは、すでにアメリカでNSF（アメリカ国立科学財団）を中心に、理工学部の教育体系革新として進められてきている。理工学分野と異分野を融合した教育プログラムや学際間連携プログラムの開発、高度技術者のための教育の強化などがあり、革新的で柔軟な思考力をもつ人材育成を目指している。MIT Media Lab（マサチューセッツ工科大学メディアアラボ）でも、世界有数の企業70社以上からの支援によって、学際的に融合した教育・研究プロジェクトが運営されている。特に工学と芸術を融合したプロジェクトが多い。また、フィンランドのアルト大学で実施しているIDBM（国際的なデザイン・ビジネス・経営）プログラムは、デザイン、マーケティング、工学分野間の融合教育に力を注いでいる。興味深い点は、それぞれが自身の専門を維持しつつ、チームワークで行うことに教育の重点を置いており、かつての高度成長期の日本の会社を連想させる。

以上のように、融合型・実務型人材の育成の重要性が認識される中、神奈川大学工学部では共通認識されておらず、そのための動きも見られない。まずは縦割りの学科の枠の意識を払拭し、工学部として神奈川大学としての融合型・実務型人材育成プログラムの議論、開発を精力的に推進していく必要があると思われる。特に、神奈川大学は神奈川に根差した大学として、地域企業との交流なども盛んになってきた現在、産業界を巻き込んだ形での、融合型・実務型人材の育成機関になっていきたいと思う。

\* 工学部長  
Dean of the Faculty of Engineering



# スマート社会と機械学習

秋吉 政徳\*

## Smart Society and Machine Learning

Masanori AKIYOSHI\*

### 1. はじめに

最近の情報処理技術の進展はめまぐるしいものがあり、我々の日常の周辺には情報機器があふれているとともに、情報通信システムが社会のすみずみまで浸透している。

このような社会は、はやくから科学者や SF 作家が予言してきたことであり、その中で述べられたいくつかは実現段階を迎えている。特に、1990年代に始まったインターネット上での WWW(World Wide Web)の普及は、社会の情報流通の仕組みを大きく変え、大規模のさまざまなインターネット企業を生み出しつづけ、社会を常に新たな方向へと向かわせている。

一方、情報を含めてボーダーレスな国際社会が直面している問題の一つにエネルギー問題があり、「低炭素社会」、「省エネ社会」の実現に向けての取り組みも加速する中で、最近「スマート社会」という言葉をメディア上で目にする機会が増えている。

本稿では、「スマート社会」について、これまで同様にメディア上で語られてきた図1に示す「アンビエント情報社会」、「知識社会」、「サービス社会」との関連を ICT(Information and Communication Technology)がもたらした側面とともに整理し、その上でこれからの社会の仕組みを変えていくコア技術の一つと考える“機械学習”について述べる。

### 2. スマート社会の様相

#### 2.1 “スマート”の台頭

メディア上で「スマート社会」という言葉が語られる際には、まずは「スマートシティ」や「スマートコミュニティ」としての論点がこれまでは多く見られる。この

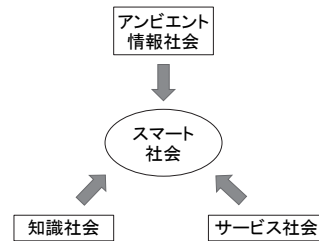


図1 スマート社会及び関連する社会

背景には、1節で示したように“エネルギー問題”を解決する方策としての構想や技術が中心となってきたからである。

そもそも電力消費の増大の一因は、連続運転を前提としたデータセンターの構成要素である各種サーバ、通信機器といった ICT の発展とともにあり、その技術を牽引してきた米国で 2009 年 2 月に「米国再生・再投資法」の一部として、「スマートグリッド」への投資による解決を図る動きがおこった。「スマートグリッド」は、電力網を ICT によりこれまで以上に柔軟かつ効率的に運用し、地球環境負荷への低減を目指している。さらに、それが組み込まれた「スマートシティ」では、電気・ガス・水道などのライフライン・エネルギー基盤、通信、建物、道路、交通、流通といった生活基盤、行政、医療、教育などのサービス基盤といった社会インフラが垂直統合されて機能する形態となることが目されている<sup>1)</sup>。

“スマート(smart)”という言葉は、形容詞として“having or showing a quick-witted intelligence”という意味があり、“intelligent”とは異なる意味合いを有している。日本語では、「賢明な、小気味よい、機敏な」という意味合いを含む“スマート”には、社会環境に溶け込んで知らず知

\*教授 情報システム創成学科  
Professor, Dept. of Information Systems Creation



らずのうちに「賢い判断」を提供する性質をさすニューア  
 ンスがあると考えてもよさそうである。

以下、ICT 機器が「我々の社会に溶け込んでゆく」、「賢  
 い判断を提供する」ということについて、これまでに来る  
 べき社会として語られてきた図 1 に示される各論をも  
 とに整理してみる。

## 2. 2 アンビエント情報社会

デジタル計算機の処理の高速化、記憶容量の増大化、  
 情報通信ネットワークの拡大により、それまでの計算機  
 室の壁を越えた「ユビキタス・コンピューティング」と  
 という概念が提唱され、それらが実現されてきた。D. A.  
 Norman は、“The Invisible Computer”<sup>(2)</sup>の中で、PC(Personal  
 Computer)を中心に利用する社会から次第に情報アプ  
 ライアンスが席巻する社会を予言しており、日本におい  
 ても政府主導の「e-Japan」や「u-Japan」の構想の下に、ICT  
 利活用が推進されてきた。

ポストユビキタス社会として、最近言われているのが  
 「アンビエント情報社会」である。ユビキタス社会が目  
 指したのは、“いつでも、どこでも、誰でも”といった情  
 報サービスを享受できる社会の実現であったが、アンビ  
 エント情報社会は環境の方からユーザに働きかけて、“今  
 だから、ここだから、あなただから”と随時適切な情報  
 サービスをさりげなく自動的に提供する社会である<sup>(3)(4)</sup>  
<sup>(5)</sup>。このような考え方は、環境に埋め込まれた知性  
 “ambient intelligence”として 1998 年にすでに提唱されて  
 いる。

このアンビエント情報社会を構築する鍵は、多様な技  
 術の連携であり、例えば「センサネットワーク、モバイル  
 コンピューティング、ウェアラブルコンピューティング、  
 ヒューマンロボットインタラクション」といった技  
 術が想定されている。実際、モバイルコンピュータは成  
 熟しつつあり、屋内での温度・湿度や照度、屋外での自  
 動車の交通流のセンサなどを始めとしたセンサについて  
 も産業分野では実用化の域に達しているものも多くあり、  
 最近ではウェアラブルコンピュータ機器も製品化が加速  
 している。「環境の方からユーザに働きかける」という点  
 では、状況認識技術、特にユーザの行動パターンの抽出  
 や行動予測などの人工知能技術の高度化が必須となるが、  
 このようなソフトウェア（あるいはアルゴリズム）の研究  
 開発も目覚ましい進展が見られる。

つまり、「ICT 機器が我々の社会に溶け込んでゆく」と  
 というパラダイムシフトは、現実化しつつある。

## 2. 3 知識社会

労働集約型社会から知識集約型社会への転換は、企業  
 経営の立場から P. F. Drucker により早くから予言され、

「知識社会」<sup>(6)</sup>の到来が言われ続けてきた。知識あるい  
 は知が価値創出の源泉であるという考え方は、企業経営  
 にとどまらず、社会が持続発展するために必要不可欠な  
 ものである。この際に対象となる「知識あるいは知」と  
 しては、次のようなものが考えられる。

- ・ 個人の「知」(individual intelligence)
- ・ 集団/コミュニティの「知」(group/community intelligence)
- ・ 組織の「知」(organizational intelligence)
- ・ 社会の「知」(social intelligence)

「個人の知」については、人工知能研究の開始時から  
 そもそも「知の解明」として「記憶や推論」のメカニズ  
 ムとして形式化に取り組み、多くの成果を残してきて  
 いる。一方、「個人の知」以外については、その形成や伝  
 播といった側面も重要となるが、前述した WWW による  
 情報流通は、同様に知の流通も含めて進展してきている。  
 ICT の視点からは、個人の「知」を支えた PC に代表さ  
 れるパーソナルメディアに始まり、集団/コミュニティ、  
 あるいは組織の「知」を支えたグループウェアへと広が  
 り、社会の「知」を提供するソーシャルメディアに技術  
 が変容してきている。

最近では、問題解決の場面に遭遇した際に、“ぐーぐる”  
 という言葉に示されるように、インターネット上の書き  
 込みを検索することで、有用な知識を見つけ、事なきを  
 得ることも多くある。このような検索アルゴリズムの高  
 度化と膨大なデータの蓄積を背景に、スマートフォンに  
 代表される携帯情報端末機器を用いて、有用な知識がま  
 すます社会に流通する傾向が生まれている。

さらに、データマイニング技術やテキストマイニング  
 技術によって、このような知の発掘が計算機でなされる  
 ようになり、「賢い判断を提供する」という側面の一翼を  
 計算機が担うことになりつつあり、従来の「知識社会」  
 を超えたものとなってきている。

## 2. 4 サービス社会<sup>(7)(8)(9)(10)</sup>

我々の社会においては、これまでもサービスは提供さ  
 れており、例えば予約サービス、配達サービスといった  
 ものを既に十分用いている。しかし、ICT 機器を活用し  
 たサービスは、IBM が“サービス・サイエンス”をもと  
 にしたサービス・ビジネスを展開し始めてからは、ビジ  
 ネスモデルとして新しいものが生まれ、よりサービスに  
 価値の重きをおく社会となってきている。

サービスは元来「無形」のものであるがゆえに、同じ  
 サービスと考えられているものも、受ける側によってそ  
 の価値が変わり、サービス提供側も画一的な対価を得る

ものではなくってきている。すなわち、サービス価値には上限がなく、提供者と利用者の合意による価格設定が成立している。無形性を含むサービスの特徴は、以下のように考えられている。

- ・ 無形性(intangible)：提供者の活動がサービスであり、目に見えない
- ・ 同時性(simultaneous)：生産と消費が時間的・空間的に同時に起こる
- ・ 異質性(heterogeneous)：提供者における違い、提供者・受容者間での違い
- ・ 消滅性(perishable)：在庫が不可能

このようなサービスの特徴を踏まえて、以下の3つの視点でさらに整理してみよう<sup>(11)</sup>。

#### 2. 4. 1 ものづくりの視点

世界的に類を見ない「ものづくり」が我が国の中心産業として発展してきた中で、産業技術総合研究所にサービス工学研究センターという組織が設置されている。その狙いは、サービス生産性向上のための科学的・工学的手法を確立することであり、ここには「生産性」という我が国の「ものづくり」に対する切り口が脈々と受けつがれている。それゆえに、「サービス工学」という言葉で語られるように、「工学」としての推進が図られている。

#### 2. 4. 2 ビジネスモデルの視点

ビジネスモデルにおいては、バリューチェーンがひとつの重要な視点であり、情報産業においては特にこれまでのソフトウェアのパッケージ開発やシステム開発などでの販売型ビジネスや運用・保守型サービスから、サービス提供型ビジネスへとシフトしている。Web 技術をサービスに展開した情報基盤技術としての Web サービスにより、SOA(Service Oriented Architecture)という用語とともにさまざまな技術開発が推進され、SaaS(Software as a Service)という言葉とともに定着してきている。

しかし、このような情報技術基盤をもとに、いかにビジネスモデルとしてのこれまでとは異なるバリューチェーンが築けるかどうかの方法論としては、まだまだ確立に至っていないのが現状である。MOT(Management of Technology)に加えて、MOS(Management of Service)という新しい言葉も生まれてきており、経営学、工学、情報科学に加えて、社会科学といった分野横断的な議論がますます活発化している。

#### 2. 4. 3 サービス・サイエンスの視点

「サイエンス」という言葉が表すように、工学的問題解決というよりは、“そもそも論”としてサービスを科学するとは何かということから出発し、サービス社会に対

する洞察をえようとしている。その上で、サービス価値やサービス創造をどうやって生み出してくるかに関して、設計方法や構成論が必要との考えのもと、サービスの受容者である消費者視点やサービスプロセスを含めたこれらの新しい展開を探ろうとする動きがある。また、サービスを創造するというのは、組織・人・システムに関わるモデル化手法が求められており、「サービス・サイエンス」という旗印の下に多くが議論されている。

サービス社会は、情報基盤技術をもとにした「賢い判断が提供される」機会とともに、「賢い判断が創造される」社会構造であり、必然的に「スマート社会」につながっていくものと位置づけられる。

### 3. 機械学習技術のインパクト

2 節での「スマート社会の様相」に含まれるコア技術の一つとして、個人や社会の「知識」を活用するための情報処理技術があげられる。1956 年のダートマス会議(The Dartmouth Summer Research Project on Artificial Intelligence)にて、人工知能という分野が確立されることとなり、初期の「チェスのプログラム研究」などを経て、1970 年代に始まる専門家の知識を活用した「エキスパートシステム」という言葉に代表される知識工学の隆盛があり、その後の ICT の発展と歩みをもとにして進展してきている。そこで、まずは「知識情報処理」を概観し、その中でますます重要度をおびてきている“機械学習”について述べる。

#### 3. 1 知識情報処理の概要<sup>(12)</sup>

我々が用いる“知識”を計算機で処理するには、そもそも我々の脳と異なるハードウェアである計算機上に適合した形式化が必要であり、「知識表現」という面でいろいろな取り組みがなされた。もちろん、形式化されたものをもとに、推論や学習がなされることによって問題解決が図られるわけで、専門家の知識を形式化して問題解決を図ろうとするエキスパートシステムを構築する際には、「If-Then ルール」と呼ばれる知識表現を中心に用い、その上で“曖昧さ”や“不確実さ”に関する知識表現や推論の導入が試みられた。

しかし、2 節で議論している「スマート社会」では、必ずしも専門家の知識だけを対象にするわけではなく、非形式化の自然言語により表現されたデータやセンサから得られる実データそのものを蓄積し、その中から状況に応じて必要な「知識」を抽出したり、組み合わせたりすることで、「賢い判断を提供する」ということを知識情報処理が担うようになってきている。この際に、“機械学

習”と呼ばれる技術が重要な役割を果たしている。

### 3. 2 機械学習

“機械学習”はその字義通りに、「計算機が入力される情報（データ）をもとに、処理アルゴリズムや蓄積する情報（データ）を学習により変容させていく」こととなる。我々が「学習能力」を有するのと同様に、計算機にも「学習能力」を付与していこうとすることであり、そのためにはデータ集合に対して解析を行い、判断基準、決定ルール、特徴などを導き出したり、処理アルゴリズムを発展させたりする。少数のデータから学習することも可能であるが、最近ではセンサネットワークや大規模データベースからの非常に多くのデータを用いることが主流となりつつある。このことはインターネット上の検索がスケールアップしたのと同じであり、「ビッグデータ」という言葉で示されるデータ集合を用いた機械学習も現実味を帯びてきている。

#### 3. 2. 1 機械学習の種類

我々の学習と同様に、機械学習は“教師あり学習”、“教師なし学習”、“強化学習”に大別される。“教師あり学習”では、サンプルとなるデータ集合に対しては正解がわかっている状態で学習を進め、未知のデータが入力された際にも答えを出せるようにする。“教師なし学習”では、正解や学習目的そのものもはっきりしない状況下で、入力されたデータ集合に潜む特徴を抽出したり、加工したりする。“強化学習”では、正解がはっきりとはわからないが、処理を進めるたびに正解につながる評価が与えられ、この評価が高まるように学習が進められる。それぞれの学習メカニズムの代表的なものを表1に示す。

表1 機械学習の種類

	学習メカニズム
教師あり学習	決定木学習, ニューラルネットワーク, サポートベクターマシン
教師なし学習	相関ルールマイニング, クラスタリング, 自己組織化マップ
強化学習	TD 学習, Q 学習

しかしながら、上記の学習メカニズムをどのように適用していくかは、まだ人の手に委ねられている。

#### 3. 2. 2 機械学習への期待

計算機が数値処理や記号処理を高速にこなし、また無尽蔵な記憶容量が提供される時代になる中で、“機械学習”はそのような計算機基盤の上で、状況や利用者に合わせて解の提供を担うことが期待される。「スマート社会」は、2.1節で述べた「スマートシティ」という社会インフラの中で暮らす我々が活動する中で、“スマート”と

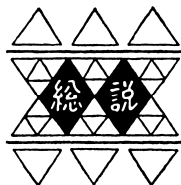
いう性質をさまざまに享受できる社会であり、例えば都市空間を移動する際に混雑を回避するだけでなく、利用者が「快適さ」や「楽しみ」を感じる経路を教えてくれるサービス、コミュニティでの活動中に新しい「ひらめき」を促すようなサービス、といったことの実現に、“機械学習”が寄与すると期待される。

### 4. おわりに

昨今、「スマート社会」という言葉がメディア上で頻出することを背景に、その意義と内容についてこれまで語られてきた「アンビエント情報社会」、「知識社会」、「サービス社会」との関連を ICT とともに整理した。その上で、「スマート社会」の特質の一つである「賢い判断を提供する」という点からコア技術となる「機械学習」について概説した。今後、「スマート社会」での“機械学習”の実展開の一つは、ロボティクスにおいても起こり始めており、「スマート・ロボット」という言葉がメディア上を賑わし始めている。

#### 参考文献

- (1) 芹澤善積, “スマート社会と ICT”, 電気学会誌, 133 号 (2013-12), pp.796-799.
- (2) D. A. Norman, “The Invisible Computer”, The MIT Press, (1998).
- (3) 清川清, 栗原聡, “特集「アンビエント情報基盤」にあたって”, 人工知能学会誌, 28 号 (2013-2), pp.184-185.
- (4) 竹村治雄, “アンビエントインタフェース技術の動向”, 人工知能学会誌, 28 号 (2013-2), pp.186-193.
- (5) 村田正幸, “アンビエント情報ネットワーク技術の動向”, 人工知能学会誌, 28 号 (2013-2), pp.193-200.
- (6) P. F. Drucker (上田博生 訳), “ネクスト・ソサエティ”, ダイアモンド社, (2002-5).
- (7) “小特集 サービス・サイエンスの出現”, 情報処理学会誌, 47 号 (2006-5), pp.457-472.
- (8) “特集: サービスサイエンス”, 情報処理学会デジタルプラクティス, 1 号 (2010-1), pp.1-54.
- (9) “特集: サービスエンジニアリング”, 電気学会 C 部門誌, 128 号 (2008-4), pp.525-568.
- (10) “新サービス創造に向けたサービス工学の取り組み特集号”, システム/制御/情報学会誌, 53 号 (2009-9), pp.1-46.
- (11) 秋吉政徳, “サービスエンジニアリングの動向”, 電子情報通信学会 ソフトウェアインタプライズモデリング研究会, (2011-2), pp.29-31.
- (12) S.J.Russell, P.Norvig (古川康一 訳), “エージェントアプローチ人工知能 第2版”, 共立出版, (2008-7).



# 極限的超短パルスレーザー光を利用する 遷移状態分光法

岩倉 いずみ\*

## Direct Observation of Transition State using Ultrafast Spectroscopy

Izumi IWAKURA\*

### 1. 緒言

マイクロ秒のストロボ光源（閃光パルスレーザー）を用いるポンプ・プローブ測定が、1949年にNorishとPorterにより報告<sup>1)</sup>されて以来、化学反応過程を光を用いて“みよう”とする研究は、急速に発達した。また、高速分光学の世界では、チタン・サファイヤレーザーの開発技術が最先端技術の発展につながり、1988年から立て続けに最短パルス幅が更新されてきた。2002年には、可視領域の光計測において利用できるほど安定なパルス光としては最も短い、極限的超短パルスレーザー光（3.9-fsパルス光）が報告された<sup>2)</sup>。電子状態の瞬時瞬時の光計測から化学反応過程を解析するマイクロ秒～サブ・ピコ秒領域の研究とは異なり、フェムト秒領域の研究では分子振動の瞬時瞬時の周波数計測から化学反応を解析できるようになった。

分子振動周期よりも十分に短い閃光時間をもつパルス光を照射すると、電子状態の一光子励起に伴う振電相互作用を通して分子振動も励起される。そのため、電子励起状態における分子振動の瞬時周波数計測が可能である。その結果、瞬時瞬時の分子構造が解析でき、光反応に伴い結合が生成・解離する瞬間が“みえる”ようになった。

### 2. 極限的超短パルスレーザー光照射による熱反応誘起

前述したように、フェムト秒領域のパルスレーザー光を用いれば、光反応に伴う分子構造の変化が“みえる”ようになった。一方、熱反応に伴う結合生成・解離の様子は、光を用いて瞬時に熱反応を誘起することはできないため不可能であると考えられてきた。しかし、以下に示す3条件を満たす可視極限的超短パルスレーザー光を

用いれば、誘導ラマン過程により電子基底状態において分子振動を励起することが可能であると考えた。

- (1) 分子振動周期よりも十分に閃光時間の短いパルス光
- (2) 光電場の振動周期で1-2周期のパルス光
- (3) 電子状態を励起する最低遷移エネルギーよりも低い光子エネルギーのパルス光

例えば、525 ~ 725 nmに広がった可視極限的超短パルスレーザー光の場合、約5200 cm<sup>-1</sup>のバンド幅を有しており、分子振動を7500 Kの熱励起と同程度の準位にまで励起することができる。また、誘導ラマン過程の対称性選択則と相対断面積から、いくつかの振動モードのみが励起され、その他の振動モードは室温中での低い振動量子数に留まる。反応に関与する分子振動が励起されると、光照射により瞬時（数百フェムト秒以内）に電子基底状態における反応が誘起される。特に、ペリ環状反応にこの手法を適応すれば、フロンティア軌道により反応性が決まるため、電子励起状態において進行する光反応ではなく、電子基底状態において進行する熱反応が、光照射により誘起できると考えられる。

### 3. 熱クライゼン転位反応の光計測<sup>3)</sup>

1912年にClaisenによりアリルアリアルエーテルの[3,3]-シグマトロピー転位反応が報告<sup>4)</sup>されて以来、様々なクライゼン転位反応が開発されてきた。また、1938年にはPollackらにより、アリルビニルエーテルを255度に加熱すると、アリルアセトアルデヒドへと変換されることが報告された<sup>5)</sup>。クライゼン転位反応は、Woodward-Hoffmann則<sup>6)</sup>から、スプラースプラ型の六員環遷移状態を経由して進行すると考えられる。また、実験結果の立体選択性や理論計算からイス型遷移状態を経由すると考えられてきた。しかし、詳細な反応機構（協奏的または段階的）に関しては、用いる計算手法により

\*准教授 化学教室  
Associate Professor, Department of Chemistry

推定される経路が異なるため、詳細は不明であった。そこで、可視極限的超短パルスレーザー光を用いて、反応に伴う分子構造の変化を分子振動の瞬時瞬時の周波数変化として直接観測することで、反応機構を明らかにすることを試みた。

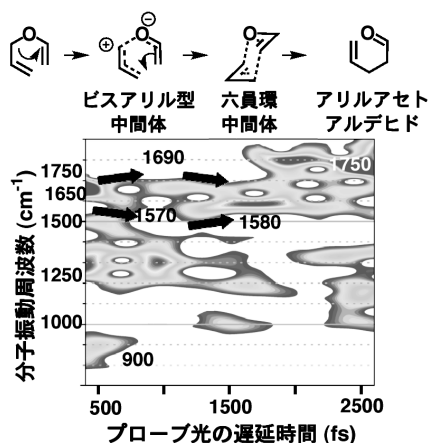


図1. アリルビニルエーテルのクライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化<sup>(3)</sup>

光計測により得られた実時間吸光度変化を、半値全幅 240 fs のブラックマン窓関数を用いて時間周波数解析した。その結果を図1に示す。横軸が可視極限的超短パルスレーザー光照射後の反応時間、縦軸がその瞬時瞬時の分子振動周波数を示す。光照射直後には、原料であるアリルビニルエーテルのラマン振動が現れた。光照射直後に 900 cm<sup>-1</sup> に現れるエーテル部位の対称伸縮振動 ( $\nu_{C-O-C}$ )、および、1500 cm<sup>-1</sup> に現れるメチレン部位の変角振動 ( $\delta_{CH_2}$ ) が光照射後 800 fs に消滅することから、まず炭素-酸素結合が、解離、もしくは、弱まると考えられる。これは、炭素-炭素二重結合伸縮振動 ( $\nu_{C=C}$ ) の変化からも示唆される。光照射直後には、アリル位とビニル位の炭素-炭素二重結合は等価であり 1650 cm<sup>-1</sup> に現れる。まず、炭素-酸素結合が弱まるにつれ、アリル位からビニル位に電子が流れ込むため、アリル位側では電子密度が低下し  $\nu_{C=C}$  は低波数 (1570 cm<sup>-1</sup>) に、ビニル位側では電子密度が高まり  $\nu_{C=C}$  は高波数 (1690 cm<sup>-1</sup>) にシフトする。次に、光照射後 1000 ~ 1500 fs にかけては、逆にビニル位からアリル位に電子が流れ込むことにより、弱い炭素-炭素結合が生成する。その結果、アリル位側では電子密度が高まり  $\nu_{C=C}$  は高波数にシフトし、ビニル位側では電子密度が低下し  $\nu_{C=C}$  は低波数にシフトする。そして、光照射後 1500 fs には弱い炭素-炭素結合が生成

に伴い、再びこれらの炭素-炭素二重結合は等価となり、 $\nu_{C=C}$  の信号は 1 本になり、1580 cm<sup>-1</sup> に現れる。通常、ベンゼン環の  $\nu_{C=C}$  が 1585 cm<sup>-1</sup> に現れることから、芳香族性をもつ六員環構造が形成されていると考えられる。その後、光照射後 2000 fs に 1750 cm<sup>-1</sup> に炭素-酸素二重結合伸縮振動 ( $\nu_{C=O}$ ) が現れる。この結果は、炭素-酸素結合開裂、および、炭素-炭素結合生成が同時におこり、光照射後 2000 fs にアリルアセトアルデヒドの生成することを示している。

従来、熱クライゼン転位反応は、炭素-酸素結合開裂から反応が進行するビスアリル型遷移状態、炭素-炭素結合生成から反応が進行する 1,4-ジイル型遷移状態、炭素-酸素結合開裂と炭素-炭素結合生成が同時に進行する六員環遷移状態のいずれかを經由すると考えられてきた (図2-点線)。しかし、本測定により、最初に炭素-酸素結合が弱まってビスアリル型中間体が生成し、次に弱い炭素-炭素結合が生成することにより芳香族性を有する六員環構造が形成され、最後に炭素-酸素結合開裂および、炭素-炭素結合生成が同時におこりアリルアセトアルデヒドが生成する3段階反応であることが明らかになった (図2-直線)。

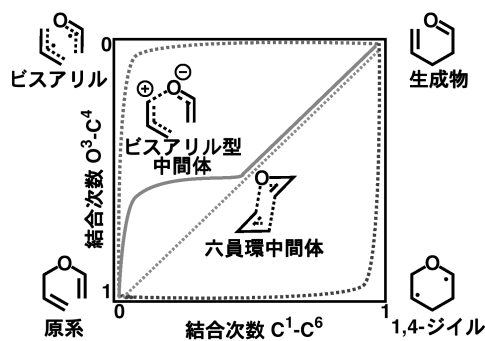


図2. クライゼン転位反応の反応機構 (点線：従来の3種類の仮説。実線：本測定結果)

#### 4. 光クライゼン転位反応と熱クライゼン転位反応の選択的な誘起<sup>(7)</sup>

前述のように、クライゼン転位反応は Woodward-Hoffmann 則より、熱的には対称許容な反応であるが、光照射には対称禁制な反応である。光照射には対称禁制である反応であっても、可視極限的超短パルスレーザー光の照射により誘起可能であることを示すために、アリルフェニルエーテルのクライゼン転位反応に着目した。アリルフェニルエーテルに紫外光を照射すると、ラジカル活性種を經由して光クライゼン転位反応が進行する<sup>(8)</sup>。



一方、アリルフェニルエーテルを加熱すると、[3,3]-シグマトロピー転位反応が進行してケト体が生成するが、ケト体は不安定であり、ケト-エノール互変異性によりオルトフェノールが生成する。そこで、アリルフェニルエーテルを一光子励起することが可能な紫外極限的超短パルスレーザー光 (360 ~ 440 nm) とアリルフェニルエーテルを一光子励起することが不可能な可視極限的超短パルスレーザー光 (525 ~ 725 nm) とを用いて、光クライゼン転位反応と熱クライゼン転位反応とを、各々を選択的に誘起することを試みた (図 3)。

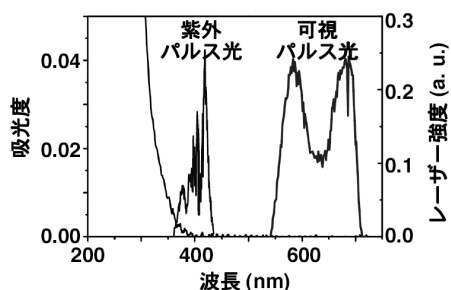


図 3. アリルフェニルエーテルの吸収スペクトルと紫外及び可視極限的超短パルスレーザー光スペクトル

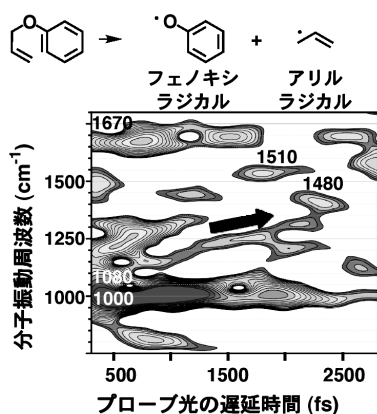


図 4. アリルフェニルエーテルの光クライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化<sup>(7)</sup>

紫外極限的超短パルスレーザー光を照射することで得られた実時間吸光度変化を、先と同様に半値全幅 240 fs のブラックマン窓関数を用いて時間周波数解析した。その結果を図 4 に示す。最も強度が強い 1000  $\text{cm}^{-1}$  に現れるベンゼン環の対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{ph}}$ ) は照射後 2000 fs まで変化しない。照射直後に 1670  $\text{cm}^{-1}$  に現れる炭素-炭

素二重結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) が照射後 1800 fs に消滅すると同時に、1510  $\text{cm}^{-1}$  に新たなピークが現れる。この 1510  $\text{cm}^{-1}$  の新たなピークは炭素-炭素ラジカル結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}-\text{C}\cdot}$ ) に帰属でき、アリルラジカルの生成が示唆される。また、照射直後に 1080  $\text{cm}^{-1}$  に現れるエーテル部位の対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ ) は、照射後 2000 fs まで徐々に高波数シフトする。新たに現れる 1480  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、炭素-酸素ラジカル結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}\cdot}$ ) に帰属できる。この結果は、フェノキシラジカルが照射後約 2000 fs で生成していることを示している。以上の結果より、紫外極限的超短パルスレーザーを用いた場合には、従来通りのラジカル反応、“光クライゼン転位反応”が進行していることが示された。

一方、可視極限的超短パルスレーザー光を照射した場合には、図 5 に示すように、照射直後 1000  $\text{cm}^{-1}$  に現れるベンゼン環の対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{ph}}$ ) は、照射後 700 fs には消滅する。これは、芳香族性を有する六員環構造が形成されるためである。また、照射直後に 1650  $\text{cm}^{-1}$  に現れる炭素-炭素二重結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ) が、照射後 700 fs に 1580  $\text{cm}^{-1}$  に低波数シフトすることからも、芳香族性を有する六員環構造の生成が示唆される。また、照射後 1000 fs には新たに 1750  $\text{cm}^{-1}$  に炭素-酸素二重結合伸縮振動 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) が現れることから、ケト体の生成が示されるが、ケト体は不安定であり、エノール体へと異性化し、照射後 2000 fs には炭素-酸素二重結合伸縮振動が消滅する。これらの結果は、可視極限的超短パルスレーザー照射により、[3,3]-シグマトロピー転位反応が進行していることを示している。

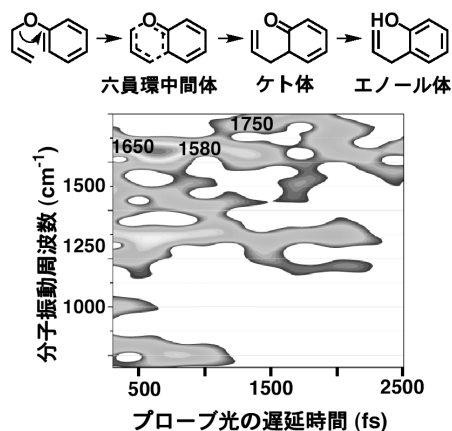


図 5. アリルフェニルエーテルの熱クライゼン転位反応に伴う分子振動周波数の実時間変化<sup>(9)</sup>

以上のように、2章に示した3条件を満たすパルスレーザー光を用いれば、光照射により、瞬時に電子基底状態の反応を誘起できることが示された。

## 5. まとめ

可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態の反応には、以下のような特徴がある。

- (1) 通常の熱反応では全分子振動がインコヒーレントに励起されるが、この反応では特定の分子振動のみがコヒーレントに励起される。
- (2) 通常、超短パルスレーザー光によりコヒーレントに励起された分子振動は分子内で分子振動エネルギーを再分配することで速やかに緩和するが、本手法で誘起された電子基底状態の反応は、分子振動エネルギーが再分配されるよりもさらに速く進行している。

このように、可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態の反応は、熱反応と同じである可能性と、熱反応とは異なる“第3の反応”である可能性がある。可視極限的超短パルスレーザー光照射により誘起される電子基底状態反応の駆動機構の解明は、今後の大きな課題である。しかし、可視極限的超短パルスレーザー光を利用する遷移状態分光法は、反応分子の瞬時瞬時の構造を直接観察できるため、反応機構解析の

ツールとして極めて優れており、今後幅広い分野に適用され、応用されていくことが期待される<sup>(10)</sup>。

## 謝辞

科学技術振興機構 さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域の皆様、台湾国立交通大学の藪下篤史 副教授、電気通信大学の小林孝嘉教授にこの場をかりて感謝申し上げます。

## 参考文献

- (1) R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature*, **164**, 658 (1949).
- (2) A. Baltuska, T. Fuji, T. Kobayashi, *Opt. Lett.*, **27**, 306 (2002).
- (3) I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **39**, 374 (2010).
- (4) L. Claisen, *Chem. Ber.* **453**, 157 (1912).
- (5) C. D. Hurd, M. A. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1905 (1938).
- (6) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *Acc. Chem. Res.* **1** 17 (1968).
- (7) I. Iwakura, A. Yabushita, J. Liu, K. Okamura, T. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9696 (2012).
- (8) M.S. Kharasch, G. Stampa, W. Nudenberg, *Science* **116** 309 (1952).
- (9) I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 567 (2011).
- (10) I. Iwakura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5546 (2011). I. Iwakura, A. Yabushita, J. Liu, K. Okamura, S. Kezuka, T. Kobayashi, *Pure and appl. Chem.*, **85**, 1991-2004 (2013).



## 統計物理におけるモンテカルロ法

佐々木 志剛\*

### Monte-Carlo Methods in Statistical Physics

Munetaka SASAKI\*

#### 1. はじめに

世界に初めて電気機械式計算機（コンピュータ）が現れたのは 1940 年代前半であるが、それ以来コンピュータの性能は、まさに指数関数的な進化を遂げてきた。例えば、集積回路上のトランジスタの数は、1960 年代から今日に至るまで、1.5~2 年ごとに 2 倍のペースで増加し続けている。この経験則は「ムーアの法則」と呼ばれる。また、1946 年にアメリカで開発された ENIAC は毎秒約 5,000 回の加減算が可能であったが<sup>(1)</sup>、現在の一般的な家庭向けコンピュータは毎秒  $10^{11}$  回程度の浮動小数点数演算<sup>(2)</sup>を行うことができる。さらに、日本最速のスーパーコンピュータ「京」は、その名が示す通り、毎秒  $10^{16}$  回の浮動小数点数演算が可能である。

このようなコンピュータの爆発的な発展に伴い、コンピュータによる数値シミュレーションは、科学における重要な研究手段の 1 つとして成長を遂げてきたわけだが、その発展に欠かせなかったのが数値計算手法（アルゴリズム）の開発である。そして実際に、20 世紀には様々なアルゴリズムが開発されたのだが、2000 年に SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics) は、その中のトップ 10 を発表した<sup>(3)</sup>。このリストには、高速フーリエ変換やクイックソートなど、非常に有名なアルゴリズムの名前がずらっと並んでいるが、それらの中で、最も古いアルゴリズムとして最初に紹介されているのが、本稿で紹介するモンテカルロ法である。

元々モンテカルロ法は、中性子が物質内を動き回る様子を探るために開発された、乱数を用いた数値計算法である。命名者は開発者の一人であるフォン・ノイマンであり、カジノで有名なモナコ公国のモンテカルロ (Monte

Carlo) がその名の由来となっている。一般にモンテカルロ法は、乱数を用いたシミュレーション手法の総称であり、例えば一様乱数を用いた円周率  $\pi$  の計算<sup>(4)</sup>なども、モンテカルロ法の一例である。しかし統計物理の分野では、単にモンテカルロ法というとはほとんど場合、マルコフ連鎖モンテカルロ法のことを指す。これはマルコフ連鎖であらわされるダイナミクスを利用して、与えられた確率分布からのサンプリングを得る方法である。統計物理では多くの場合、その確率分布をボルツマン分布とする。このように、マルコフ連鎖モンテカルロ法はモンテカルロ法の一つであるが、任意の確率分布からのサンプリングを可能とする極めて汎用性の高い手法であり、その応用範囲は物理のみならず、工学・数学・生物学・金融工学など非常に多岐に渡る。

本解説では統計物理におけるモンテカルロ法について紹介をする。本稿の構成は以下の通りである。まず第 2 節では、今日標準的に用いられている疑似乱数生成法である Mersenne Twister 法について紹介する。そして第 3 節ではマルコフ連鎖モンテカルロ法について、第 4 節では代表的なモンテカルロ法である Metropolis アルゴリズムについて紹介する。第 5 節でモンテカルロ法の効率と緩和時間の関係について述べ、以降の第 6~9 節では近年開発された効率的なモンテカルロ法である、クラスターアルゴリズム、拡張アンサンブルモンテカルロ法、確率的カットオフ法について紹介する。特に筆者らが開発した確率的カットオフ法については、第 8 節と第 9 節で詳しく紹介する。第 10 節で本稿のまとめを述べる。

#### 2. Mersenne Twister 法

モンテカルロ法によるコンピュータ・シミュレーションでは乱数を用いるが、コンピュータは本当の意味での

\*准教授 物理学教室  
Associate Professor, Institute of Physics



乱数を作ることができないため、ほとんどの場合、そのかわりに疑似乱数を用いる。疑似乱数とは一見乱数のように見えるが、実際には何らかのルールに従って確定的に生成される、数列の数のことである。例えば、最も簡単な疑似乱数生成法である線形合同法では、次のルールに従って疑似乱数列  $\{X_n\}$  を生成する：

$$X_{n+1} = (a \times X_n + b) \bmod m, \quad (1)$$

ここで  $p \bmod q$  は整数  $p$  を整数  $q$  で割った時の余りである。  $a, b, m$  の組み合わせについては幾つかの提案があるが、適切なものを選べば、数列  $\{X_n\}$  は 0 から  $2^{31} - 1$  の間の整数をほぼ均等に取るので、  $X_n$  を  $2^{31}$  で割れば 0 から 1 の間の疑似一様乱数を作ることができる。しかし線形合同法は「周期が短い（最大でも  $m$ ）」、「乱数の質が悪い」などの欠点を持つため、現在ではまず使われない。

それに対し、本節の表題にある Mersenne Twister 法<sup>(5,6)</sup> は、周期が

$$2^{19937} - 1 \approx 10^{6002}, \quad (2)$$

と非常に長く、しかも高速に質の良い乱数を作ることができるため、現在ではこの方法が標準的に使われている。ちなみに、  $2^n - 1$  ( $n$  は整数) の形の自然数は Mersenne 数、その中で素数のものは Mersenne 素数と呼ばれるのだが、式 (2) 左辺の数は Mersenne 素数であり、このことが “Mersenne Twister” という名前の由来となっている。

### 3. マルコフ連鎖モンテカルロ法

1 節で述べたように、マルコフ連鎖モンテカルロ法とはモンテカルロ法の一つであるが、統計物理の分野では、単にモンテカルロ法というとほとんど場合、マルコフ連鎖モンテカルロ法のことを指す。以下、「マルコフ連鎖モンテカルロ法」のことを「モンテカルロ法」と記すこととする。本節ではこの（マルコフ連鎖）モンテカルロ法について簡単に紹介する。

一般に、  $M$  個の状態から成る系について考える。物理の場合、これらの状態は微視的であり、例えばスピン系の場合、個々のスピンがある特定の方向を向いた状態を表す。この状態を  $\alpha$  と表す。モンテカルロ法の目的は、これら  $M$  個の状態を、ある目標確率分布  $\{\pi_\alpha\}$  に従って生成することである。  $\{\pi_\alpha\}$  は任意に選ぶことができるが、物理においてモンテカルロ法を用いる場合、それをボルツマン分布に選ぶ場合がほとんどである。その時  $\{\pi_\alpha\}$  は次式で与えられる。

$$\pi_\alpha = \exp(-E_\alpha/k_B T)/Z, \quad (3)$$

ここで、  $E_\alpha$  は状態  $\alpha$  のエネルギー、  $k_B$  はボルツマン定数、  $T$  は温度、  $Z$  は分配関数である。以下、特に断らない場合、目標確率分布  $\{\pi_\alpha\}$  はボルツマン分布とする。

この目的のためモンテカルロ法では、現在の状態  $\alpha$  から次のステップでの状態  $\beta$  を、遷移確率  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  に従って確率的に決めるというを行う。  $\alpha$  と  $\beta$  の取りえる値はそれぞれ  $M$  個あるので、  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  は  $M \times M$  の行列である。系は現在の状態から、必ずいずれかの状態に遷移するため、  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  は次の保存則を満たす：

$$\sum_\beta W_{\alpha \rightarrow \beta} = 1. \quad (4)$$

この遷移確率行列により、  $n$  ステップ目と  $n+1$  ステップ目の確率分布は次式で関係づけられる。

$$p_\alpha(n+1) = \sum_\gamma W_{\gamma \rightarrow \alpha} p_\gamma(n), \quad (5)$$

ここで  $p_\gamma(n)$  は、  $n$  ステップ目の状態が  $\gamma$  である確率を表す。

この確率過程の大きな特徴は、次のステップでどの状態に遷移するかは現在の状態のみに依存し、過去には依存しないことである。言い換えると、現在の状態  $\alpha$  から次ステップで状態  $\beta$  に遷移する確率は、単純に行列要素  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  で書き表され、これまでどのような履歴をたどって状態  $\alpha$  に到達したかに全く依存していない。このように、未来での挙動が現在の状態のみに依存し、過去に全く依存しない確率過程のことをマルコフ過程、その中で状態と時間が離散的なものをマルコフ連鎖という。このマルコフ連鎖を用いていることが、「マルコフ連鎖モンテカルロ法」という名前の由来となっている。

確率分布  $\{p_\alpha(n)\}$  がどのように時間発展するかは遷移確率行列  $\{W_{\alpha \rightarrow \beta}\}$  の与え方に依存するわけだが、一般にモンテカルロ法では、この遷移確率に以下の 2 つの条件を課す：

(i) **エルゴード性**：任意の状態からスタートしても、状態遷移を繰り返すことにより、系は全ての状態にたどり着くことが可能である。

(ii) **釣り合い条件**：任意の状態  $\alpha$  に対し、次の等式が成り立つ：

$$\sum_\gamma \pi_\gamma W_{\gamma \rightarrow \alpha} = \sum_\gamma \pi_\alpha W_{\alpha \rightarrow \gamma} = \pi_\alpha, \quad (6)$$

ここで、第 2 式から第 3 式を導く際に式 (4) を用いた。この式は、目標分布  $\{\pi_\alpha\}$  では、任意の状態  $\alpha$  において、流入する確率と流出する確率が釣り合うことを表している。

この 2 つの条件が満たされる時、任意の初期分布  $\{p_\alpha(0)\}$  に対し、無限ステップ後の確率分布が  $\{\pi_\alpha\}$  に収束すること、つまり式

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_\alpha(n) = \pi_\alpha, \quad (7)$$

が成り立つことが数学的に厳密に示されている<sup>7)</sup>。これをエルゴード定理という。

このように、遷移確率が目標分布  $\{\pi_\alpha\}$  に収束するためには釣り合い条件が満たされれば良いのだが、式 (6) は制約があまりに緩く、また両辺に多数の遷移確率を含むため、この式を満たす一般的な遷移確率を考えることはかなり困難である。そのためモンテカルロ法では、遷移確率を構成する際に、次の詳細釣り合い条件を課すことが多い。

- (ii) 詳細釣り合い条件：任意の 2 つの状態  $\alpha, \gamma$  に対し、次の等式が成り立つ：

$$\pi_\gamma W_{\gamma \rightarrow \alpha} = \pi_\alpha W_{\alpha \rightarrow \gamma}. \quad (8)$$

この式は式 (6) 両辺の各項において等式が成り立つことを表している。このことから明らかなように、詳細釣り合い条件は釣り合い条件の十分条件である。これまでモンテカルロ法は、主に詳細釣り合い条件の枠組み内で開発されてきたが、最近釣り合い条件のみを満たすモンテカルロ法が幾つか開発されており、しかも多くの場合でこれらの手法は、従来の詳細釣り合い条件を満たすモンテカルロ法よりシミュレーション効率が良いことが明らかとなっている<sup>8~14)</sup>。しかし、以下で本稿では、詳細釣り合い条件を満たすモンテカルロ法についてのみ紹介する。

#### 4. Metropolis アルゴリズム

一般に、詳細釣り合いの条件式 (8) と確率保存の式 (4) からは遷移確率は一意に定まらず、遷移確率の与え方は無数に存在するが、その中でもっとも有名なのが Metropolis アルゴリズム<sup>15)</sup> である。このアルゴリズムは次の 2 つのステップから成り立つ：

- (1) 現在の状態  $\alpha$  から遷移先の状態  $\beta$  を、確率  $G_{\alpha \rightarrow \beta}$  に従って生成する。この確率は  $\alpha$  と  $\beta$  に対して対称であり、 $G_{\alpha \rightarrow \beta} = G_{\beta \rightarrow \alpha}$  を満たす。
- (2)  $\alpha$  から  $\beta$  への遷移を次の確率で受理する：

$$A_{\alpha \rightarrow \beta} = \min \left[ 1, \frac{\pi_\beta}{\pi_\alpha} \right] \\ = \min \left[ 1, \exp \left\{ -\frac{E_\beta - E_\alpha}{k_B T} \right\} \right], \quad (9)$$

ここで 2 つ目の等式を導く際に式 (3) を用いた。

この時遷移確率  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  は、 $G_{\alpha \rightarrow \beta}$  と  $A_{\alpha \rightarrow \beta}$  を用いて、次のように表される：

$$W_{\alpha \rightarrow \beta} = \begin{cases} G_{\alpha \rightarrow \beta} A_{\alpha \rightarrow \beta} & (\alpha \neq \beta), \\ 1 - \sum_{\gamma \neq \alpha} G_{\alpha \rightarrow \gamma} A_{\alpha \rightarrow \gamma} & (\alpha = \beta). \end{cases} \quad (10)$$

$G_{\alpha \rightarrow \beta}$  の対称性および式 (9) より、式 (10) の遷移確率が詳細釣り合いの条件 (8) を満たすことは容易に確かめられる。

ここで、受理確率の式 (9) の解釈について、少し説明する。いま  $G_{\alpha \rightarrow \beta} = G_{\beta \rightarrow \alpha}$  なので、受理確率は詳細釣り合い条件と同様の式、つまり

$$\pi_\beta A_{\beta \rightarrow \alpha} = \pi_\alpha A_{\alpha \rightarrow \beta}, \quad (11)$$

を満たす必要がある。そのため、例えば  $\pi_\alpha > \pi_\beta$  の時、 $A_{\alpha \rightarrow \beta} < A_{\beta \rightarrow \alpha}$  であるが、大きい方の受理確率  $A_{\beta \rightarrow \alpha}$  に確率の上限値 1 を与え、小さい方の受理確率  $A_{\alpha \rightarrow \beta}$  に詳細釣り合いの条件から決まる値  $\pi_\beta / \pi_\alpha$  を与えたのが式 (9) の受理確率である。従ってこの受理確率は、詳細釣り合い条件の枠組みの中で、その値を最大にしたものであると言える。受理確率をさらに上げるためには、詳細釣り合い条件の枠組みを破る必要がある<sup>9)</sup>。

次に式 (9) について、第 3 式に分配関数  $Z$  が含まれていない点に注目して頂きたい。式 (3) からわかるように、目標分布  $\{\pi_\alpha\}$  には分配関数  $Z$  が含まれているが、式 (9) の第 2 式には比  $\pi_\beta / \pi_\alpha$  しか現れないため、分子・分母の分配関数が互いにキャンセルし、第 3 式では  $Z$  が消えている。細かい話ではあるが、このことはモンテカルロ法を実装する上で、極めて重要なことである<sup>16)</sup>。

#### 5. モンテカルロ法の効率と緩和時間

このようにモンテカルロ法を用いると、分配関数を計算することなく、ボルツマン分布に従って状態を生成することが可能となるが、その一方でモンテカルロ法には、生成される状態に相関が生じるという問題がある。例えばスピン系において、各ステップでスピンの向きを 1 つずつ更新する、1 スピンフリップのモンテカルロを行うと、当然ながら、あるステップの状態とその 1 ステップ後の状態は非常に似ている。つまり相関が強い。一般に、ある時刻 (ステップ)  $t_1$  における状態と、別の時刻  $t_2$  における状態は、その時間差  $|t_2 - t_1|$  が大きくなるにつれて相関が弱まるが、この相関がほぼ無くなるために必要な時間のことを緩和時間と言う。

次に、この状態間の相関が持つ意味について考える。例えば、モンテカルロ法において状態遷移を  $K$  ステップ分行うと、その途中で  $K$  個の状態が作られる。そしてモ

ンテカルロ法では、これらの状態に対して平均を取ることで、様々な物理量の、ボルツマン分布における熱平均値を評価する。しかし、上で述べたように、モンテカルロ法で作られる状態には強い相関があるため、これら全ての状態は互いに独立ではなく、独立な状態の数は  $K/\tau$  程度しかない。ここで  $\tau$  は緩和時間。そして、データの平均値の統計誤差は、独立なデータ数の  $1/2$  乗に比例する。従って、緩和時間はモンテカルロ法の効率を表すパラメータであり、緩和時間が短いほど効率が良いことがわかる<sup>(17)</sup>。

## 6. クラスタールゴリズム

前節において、緩和時間はモンテカルロ法の効率を表すパラメータであると述べたが、一般に緩和時間は転移温度近傍において増加する傾向がある。例えば強磁性体の場合、高温から転移温度に近づくと次第にスピン相関が発達し、スピンの同じ方向を向いた領域（クラスター）が大きくなる。そしてクラスターは、一度できるとなかなか反転しないため、緩和時間が長くなる。そして系のサイズが無限大の場合、転移温度においてクラスターサイズは無限大となるため、緩和時間も無限大に発散してしまう。これは相転移を示す系全般で観測される現象であり、critical slowing down と呼ばれる<sup>(18)</sup>。実際のシミュレーションはサイズが有限の系で行うため、緩和時間が発散することはないが、転移温度近傍で緩和時間が急激に増大することには変わりはなく、そのため通常のモンテカルロ法では、転移温度近傍でのシミュレーション効率が大幅に低下してしまう。

この問題を解決する最善の方法は、明らかに、クラスター内のスピンを一度にまとめて反転することであるが、強磁性イジングスピンモデルではそのような方法が実在する<sup>(19,20)</sup>。以降、スピンや粒子などの状態変数を一度にまとめて更新する手法をクラスタールゴリズム、その中で文献(19, 20)で提案された方法を Swendsen-Wang アルゴリズムと呼ぶ。1969年に Fortuin と Kasteleyn は、強磁性  $q$  状態ポツモデル<sup>(21)</sup>の分配関数が、ある種のパーコレーションの問題に map できることを示しており<sup>(22,23)</sup>、これは Fortuin-Kasteleyn 定理と呼ばれているが、Swendsen-Wang アルゴリズムはこの定理に基づいて設計されたモンテカルロ法である。このアルゴリズムを適用することにより、強磁性イジングモデルの critical slowing down の問題は、完全ではないが劇的に軽減できることが示されている。また Swendsen-Wang アルゴリズムは、ちょっとした工夫をすることで<sup>(20)</sup>、強磁性の XY モデルやハイゼンベルクモデルに対しても適用可能

となる。その他にクラスタールゴリズムは、量子スピン系<sup>(24~26)</sup>や粒子系<sup>(8,27)</sup>でも提案されており、その適用によりシミュレーション効率が大幅に向上することが確かめられている。

モンテカルロ法の効率改善の観点からいうと、クラスタールゴリズムは最善の手であると述べても過言ではないが、残念ながら現状では、クラスタールゴリズムが使える系はごく限られている。例えば Swendsen-Wang アルゴリズムは、スピングラス（ランダム磁性体）<sup>(28)</sup>のようなフラストレーションがある系に適用しても全くうまく働かないことが知られている。スピングラスにおいても有効なクラスタールゴリズムの開発はこれまでに幾つか行われているが<sup>(29~31)</sup>、シミュレーション効率の大幅な向上に成功した例はほとんどない。例外として、2次元イジングスピングラスにおけるクラスタールゴリズムが挙げられるが<sup>(29)</sup>、同モデルは有限温度でスピングラス転移を示さないため、スピングラス相で有効性が示された訳ではない。スピングラスに限らず、フラストレーションがある系でも有効なクラスタールゴリズムは、(少なくとも筆者が知る限りでは)現時点で存在しない。

## 7. 拡張アンサンブルモンテカルロ法

一般に、スピングラスのようにフラストレーションがある系では、エネルギー平面上に数多くのローカルミニマムがあるため、低温での緩和が非常に遅くなる。しかも、前節の最後に述べたように、これらの系では有効なクラスタールゴリズムが存在しない。この、フラストレーションがある系での遅い緩和の問題を解決するために提案されたのが、以下に紹介する拡張アンサンブルモンテカルロ法である。

拡張アンサンブルモンテカルロ法の基本的アイデアは、サンプリングする状態空間を広げることで緩和を促進する、というものである。物理の問題において通常我々が興味を持つのは、転移温度近傍や、それより低温での系の振舞いだが、これらの温度で通常のモンテカルロシミュレーションを行うと、すぐローカルミニマムに捉われて緩和が遅くなってしまいます。そこで拡張アンサンブルモンテカルロ法では、目標分布  $\{\pi_\alpha\}$  を修正したり、系の状態変数を人為的に拡張することにより、低温での状態だけでなく、高温での状態もサンプリングするようにしてやる。こうすることで、系が一度ローカルミニマムに捉われても、高温での状態に遷移することで、そこから抜け出すことができる。つまり、「急がば回れ」の精神である。しかも、低温での状態もサンプリングするため、我々の興味の対象である、低温における系の振舞いも知

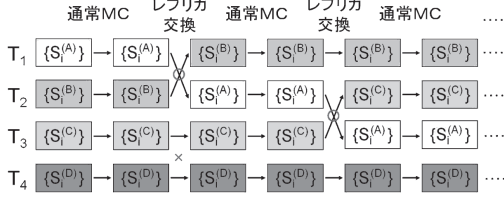


図 1 レプリカ交換法の概略図.  $M = 4$ . 温度  $T_i$  での通常のモンテカルロ (図中の「通常 MC」) とレプリカ交換を繰り返し行う. レプリカ交換により, 各レプリカの温度が時間と共に変化している.

ることができる.

拡張アンサンブルモンテカルロ法は大きく分けると,

- (a) エネルギー空間上のランダムウォークを実現する方法.
- (b) 温度空間上のランダムウォークを実現する方法.

の 2 つに分けられる. (a) に属する方法としてマルチカノニカル法<sup>(32,33)</sup> や Wang-Landau 法<sup>(34,35)</sup> があるが, これらの方法では目標分布  $\{\pi_\alpha\}$  を次のように選ぶ:

$$\pi_\alpha = \frac{C}{\Omega(E_\alpha)}, \quad (12)$$

ここで  $C$  は規格化因子. また  $\Omega(E)$  はエネルギー状態密度であり, 次式で定義される:

$$\Omega(E) \equiv \sum_\gamma \delta(E - E_\gamma). \quad (13)$$

こうするとエネルギーが  $E$  の状態がサンプリングされる確率  $P(E)$  は

$$P(E) \equiv \sum_\alpha \pi_\alpha \delta(E - E_\alpha) = C, \quad (14)$$

となり, 全てのエネルギー準位が等確率でサンプリングされることとなる. 一般に  $\Omega(E)$  は未知であるが, 最初は適当な関数からスタートして, シミュレーションによってある種の学習をすることにより, 近似的に評価する. マルチカノニカル法と Wang-Landau 法は, 本質的には同じ手法であるが,  $\Omega(E)$  の学習方法が異なっている. Wang-Landau 法で提案された学習方法は非常に簡便で, しかも学習効率が良いため, 現在では Wang-Landau 法が用いられることが多い.

次に (b) に属する方法として, simulated annealing 法<sup>(36,37)</sup> やレプリカ交換法<sup>(38)</sup> がある. これら 2 つの方法は, 温度空間上のランダムウォークを実現する点は共通だが, 前者が 1 つのレプリカのみを扱うのに対し, 後者

は複数のレプリカを扱う点異なる. 以下ではレプリカ交換法について紹介する. この手法の概略を示したのが図 1 である. レプリカ交換法では最初に, オリジナルの系と全く同じハミルトニアンを持つコピー (レプリカ) を  $M$  個用意する. それと同時に,  $M$  個の異なる温度も用意する. この温度セット  $\{T_i\} (i = 1, 2, \dots, M)$  は, データを取りたい低温側と, 緩和が速くローカルミニマムから容易に脱出できる高温側, さらにこれらをつなぐ中間温度領域が含まれるように選ぶ. そして, 各レプリカはそれぞれ独立に, 異なる温度の熱浴と接しているのだが, 時々隣り合う温度のレプリカを交換する. この交換は, 詳細釣り合い条件を満たす, ある適当な確率に従って行う. その結果, 各レプリカの温度は時間と共に刻一刻と変化をする. そのため, 仮にあるレプリカが低温でローカルミニマムに捉われても, 高温になった時にそこから脱出することができる. 温度セット  $\{T_i\}$  は, レプリカ交換の受理確率の平均値が, 温度によらず一定になるように選ばれることが多い. 具体的には, 文献 (38) で提案されている方法などを用いて, 各温度の値を逐次的に修正することにより, そのような温度セットを用意することができる. また近年, レプリカの温度空間上の運動の拡散率を測り, ボトルネックになっているところにより多くの温度を配置することで, 温度セットを最適化する方法も提案されている<sup>(39)</sup>.

## 8. 確率的カットオフ法

一般に長距離相互作用系は, 数多くの相互作用を扱わなければならないため, 数値シミュレーションを行うのが困難である. 例えば, クロン相互作用や磁気双極子相互作用などの 2 体の長距離相互作用は, 系のサイズ (粒子数やスピン数など) を  $N$  とすると, 相互作用の数は  ${}_N C_2 \approx O(N^2)$  だけある. それに対し, 近くの粒子やスピンとしか相互作用しない近距離相互作用の場合, 相互作用の数はたかだか  $O(N)$  である. そのため, 特に何の工夫もせずにモンテカルロを行うと, 長距離相互作用系での計算時間は近距離相互作用系でのその  $O(N)$  倍になってしまう. この問題を克服するため, ツリー法<sup>(40,41)</sup> や高速多重展開法<sup>(42~45)</sup> などの手法が開発されているが, これらの方法ではエネルギーの近似評価をしているため, 近似を含む手法となっている. また高速フーリエ変換を利用した手法も開発されているが<sup>(46)</sup>, この手法では, 1 スピン更新を行うたびに毎回エネルギーを評価するということはせず, それを間引いて行っているため, やはり近似を含む手法となっている. 長距離相互作用系において, 近似なしで計算時間の大幅な削減に成功した手法と

して Luijten と Blöte の手法<sup>(47)</sup>があるが、この方法は強磁性イジングモデルにしか適用できないという欠点がある。それに対して本節で紹介する確率的カットオフ法<sup>(48)</sup>は、一般の長距離相互作用系に適用可能で、かつモンテカルロ法として近似を含まない手法となっている。確率的カットオフ法とほぼ同時期に、これと似た特徴を持つ手法が福井・藤堂により開発されているので<sup>(49)</sup>、興味のある方はそちらも御参照頂きたい。

ここで確率的カットオフ法の説明をする前に、同手法で用いている Stochastic Potential Switching (SPS) アルゴリズムについて説明する<sup>(50,51)</sup>。最初に、ハミルトニアンは多数の相互作用（ポテンシャル）の和で表されると仮定する。例えば 2 体の長距離相互作用の場合、ハミルトニアンは次のように表される：

$$\mathcal{H} = \sum_{i<j} V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j), \quad (15)$$

ここで  $\mathbf{S}_i$  は、スピンや粒子位置など、系の状態を表す微視的変数である。SPS アルゴリズムでは、ポテンシャルを確率  $P_{ij}$  で  $\tilde{V}_{ij}$  に、 $1 - P_{ij}$  で  $\bar{V}_{ij}$  に切り替えるというを行う。ここで確率  $P_{ij}$  は式

$$P_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) = \exp[\beta(\Delta V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) - \Delta V_{ij}^*)], \quad (16)$$

で与えられる。 $\beta \equiv 1/k_B T$  は逆温度、

$$\Delta V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) \equiv V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) - \tilde{V}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j), \quad (17)$$

$\Delta V_{ij}^*$  は、 $\Delta V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$  の最大値と等しいか、あるいはそれより大きい定数である。ポテンシャル  $\tilde{V}_{ij}$  は任意に選ぶことができるが、もう片方のポテンシャル  $\bar{V}_{ij}$  は確率  $P_{ij}$  を用いて次のように表される：

$$\bar{V}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) = V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) - \beta^{-1} \log[1 - P_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)]. \quad (18)$$

そして SPS アルゴリズムでは、以下の手順を繰り返すことにより、系の微視的状態  $\{\mathbf{S}_i\}$  を更新する：

(A) ポテンシャル  $V_{ij}$  を確率  $P_{ij}$  で  $\tilde{V}_{ij}$  に、 $1 - P_{ij}$  で  $\bar{V}_{ij}$  に切り替える。

(B) 切り替えられたハミルトニアン

$$\mathcal{H}' = \sum' \tilde{V}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) + \sum'' \bar{V}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j), \quad (19)$$

を用いて通常のモンテカルロを行う。ここで  $\sum'$  は  $\tilde{V}$  で切り替えられたポテンシャルに対する和を、 $\sum''$  は  $\bar{V}$  で切り替えられたポテンシャルに対する和を表す。

(C) (A) へ戻る。

この SPS アルゴリズムは、オリジナルのハミルトニアン  $\mathcal{H}$  に関する詳細釣り合い条件を満たすことが厳密に示されている<sup>(50,51)</sup>。

そして確率的カットオフ法では、任意に選ぶことができるポテンシャル  $\tilde{V}_{ij}$  を 0 にすることで、切り替えられたハミルトニアン  $\mathcal{H}'$  の計算時間を削減する、ということを行う。切り替えの結果  $\tilde{V}_{ij}$  として残るポテンシャルの数は、ポテンシャルの距離に対する減衰の速さと空間次元に依存するのだが<sup>(48)</sup>、例えば 2 次元磁気双極子系の場合は  $O(N)$  となる。2 体の長距離相互作用の場合、元々のポテンシャルの数は  $O(N^2)$  なので、大半のポテンシャルが  $\tilde{V}_{ij} = 0$  に切り替えられることによりカットオフされていることがわかる。一方、手順 (A) におけるポテンシャル切り替えは、ポテンシャルの数が  $O(N^2)$  であるため、普通に行くとこれと同じオーダーの計算時間がかかってしまう。しかしこれは、切り替えの手順を工夫することにより、 $\tilde{V}_{ij}$  として生き残るポテンシャル数と同じオーダーまで計算時間を削減することができる<sup>(48)</sup>。その結果、例えば 2 次元磁気双極子系の場合、確率的カットオフ法の適用により、1 モンテカルロステップ<sup>(52)</sup> 当たりの計算時間は  $O(N^2)$  から  $O(N)$  へ削減される。

ここで、この一見奇妙な SPS アルゴリズムをより良く理解するため、文献 (53) における SPS アルゴリズムの再形式化について紹介する。そのために最初に、次式で定義されるグラフ変数  $\{g_{ij}\}$  を導入する：

$$g_{ij} = \begin{cases} 0 & V_{ij} \text{ が } \tilde{V}_{ij} \text{ に切り替えられた場合,} \\ 1 & V_{ij} \text{ が } \bar{V}_{ij} \text{ に切り替えられた場合.} \end{cases} \quad (20)$$

次に、式

$$\omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij}) \equiv \begin{cases} e^{-\beta(V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j) + \Delta V_{ij}^*)} & (g_{ij} = 0), \\ e^{-\beta\bar{V}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)} & (g_{ij} = 1), \end{cases} \quad (21)$$

で定義される重みを導入する。これは、Swendsen-Wang アルゴリズム<sup>(19)</sup>を再形式化する際に、Edwards と Sokal が導入した重み<sup>(54)</sup>と類似のものである。

そして、実は SPS アルゴリズムは、拡張された状態空間  $(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\})$  において、式

$$P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\}) \equiv Z_{\text{SPS}}^{-1} \prod_{i<j} \omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij}), \quad (22)$$

で定義される平衡分布を実現するモンテカルロ法となっている。ここで、

$$Z_{\text{SPS}} \equiv \text{Tr}_{\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\}} \prod_{i<j} \omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij}). \quad (23)$$



そして、ステップ (A) は状態変数  $\{\mathbf{S}_i\}$  を固定しながらグラフ変数  $\{g_{ij}\}$  だけを更新するプロセスに、ステップ (B) はグラフ変数  $\{g_{ij}\}$  を固定しながら状態変数  $\{\mathbf{S}_i\}$  だけを更新するプロセスに対応している。実際に、ステップ (A) の遷移確率を  $W_A(\{g_{ij}\} \rightarrow \{g'_{ij}\}|\{\mathbf{S}_i\})$ 、ステップ (B) の遷移確率を  $W_B(\{\mathbf{S}_i\} \rightarrow \{\mathbf{S}'_i\}|\{g_{ij}\})$  とすると、これらは次の詳細釣り合い条件を満たすことが示される<sup>(53)</sup>：

$$\begin{aligned} P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\})W_A(\{g_{ij}\} \rightarrow \{g'_{ij}\}|\{\mathbf{S}_i\}) \\ = P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}_i\}, \{g'_{ij}\})W_A(\{g'_{ij}\} \rightarrow \{g_{ij}\}|\{\mathbf{S}_i\}), \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\})W_B(\{\mathbf{S}_i\} \rightarrow \{\mathbf{S}'_i\}|\{g_{ij}\}) \\ = P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}'_i\}, \{g_{ij}\})W_B(\{\mathbf{S}'_i\} \rightarrow \{\mathbf{S}_i\}|\{g_{ij}\}). \end{aligned} \quad (25)$$

このことは、SPS アルゴリズムの平衡分布が式 (22) で与えられることを示している。

次に、SPS アルゴリズムの平衡分布が式 (22) であることの意味について説明する。式 (16), (17), (18), (21) から容易に示せるように、重み  $\omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij})$  は次の性質を満たす：

$$\text{Tr}_{g_{ij}=0,1} \omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij}) = \exp[-\beta V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)]. \quad (26)$$

この式から、分配関数  $Z(\beta)$  に対する、次の新しい表式を得る：

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= Z_{\text{SPS}}(\beta) \\ &= \text{Tr}_{\{g_{ij}\}, \{\mathbf{S}_i\}} \prod_{i<j} \omega_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j; g_{ij}). \end{aligned} \quad (27)$$

また式 (26) は、SPS アルゴリズムにおいてある状態  $\{\mathbf{S}_i\}$  が実現する確率は、式

$$P(\{\mathbf{S}_i\}) = \text{Tr}_{\{g_{ij}\}} P_{\text{SPS}}(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\}) = P_B(\{\mathbf{S}_i\}), \quad (28)$$

で与えられることを意味する。ここで  $P_B$  は、式

$$P_B(\{\mathbf{S}_i\}) = Z(\beta)^{-1} \exp\left[-\beta \sum_{i<j} V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)\right], \quad (29)$$

で定義されるボルツマン分布である。これが、SPS アルゴリズムによってボルツマン分布に従った状態サンプリングが可能なる理由である。

このように、元々の状態変数  $\{\mathbf{S}_i\}$  にグラフ変数  $\{g_{ij}\}$  を加えた、拡張された状態空間  $(\{\mathbf{S}_i\}, \{g_{ij}\})$  において、状態変数とグラフ変数を交互に更新するモンテカルロ法のことを、dual モンテカルロ法と言う<sup>(55,56)</sup>。前述の強磁性イジングスピンモデルにおけるクラスターアルゴリズム<sup>(19,20)</sup>

や量子モンテカルロ法における loop アルゴリズム<sup>(24)</sup> なども、dual モンテカルロ法の一種である。

次に式 (27) による分配関数の表現について説明する。これは、強磁性ポッツモデルの分配関数の Fourtuin-Kasteleyn 表現<sup>(22,23)</sup> の一般化となっている。実際、式 (27) を強磁性ポッツモデルに適用することにより、元々の Fourtuin-Kasteleyn 表現を導出できる<sup>(53)</sup>。式 (27) による表現は、元々の Fourtuin-Kasteleyn 表現と比べて、以下の 2 点においてより一般的である：

- 1) 式 (27) による表現ではポテンシャル  $\tilde{V}_{ij}$  を任意に選ぶことができる。他方、元々の Fourtuin-Kasteleyn 表現は  $\tilde{V}_{ij} = 0$  という特別な場合に相当している。
- 2) 元々の Fourtuin-Kasteleyn 表現は強磁性ポッツモデルでのみ有効な表現なのに対し、式 (27) による表現は任意のポテンシャル  $V_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$  に対し適用可能である。

この一般化された Fourtuin-Kasteleyn 表現を用いることで、確率的カットオフ法で利用可能な、幾つかの有益な表式を得ることができる。式 (27) の分配関数を (逆) 温度で微分することにより、熱平均エネルギーや比熱に対する表式が得られるが<sup>(53)</sup>、これらの表式は  $\tilde{V}_{ij}$  として生き残った項に対する和の形で書き表される。そして、確率的カットオフ法におけるポテンシャル切り替えを行うと、大部分の項は  $\tilde{V}_{ij} = 0$  に切り替えることによりカットオフされるので、熱平均エネルギーや比熱を評価するための計算時間を大幅に削減することができる。また文献 (53) では、レプリカ交換法の交換確率に対する表式も導出しているのだが、それを用いることにより、交換確率の計算時間を大幅に削減することができる。

## 9. 確率的カットオフ法の適用例

最初に、確率的カットオフ法の 2 次元磁気双極子系への適用結果<sup>(48)</sup> を紹介する。この系のハミルトニアンは式

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ &+ D \sum_{i<j} \left[ \frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \end{aligned} \quad (30)$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{S}_i$  は大きさ 1 の古典ハイゼンベルクスピンを、 $\mathbf{r}_{ij}$  は格子点  $i$  から格子点  $j$  へ向かうベクトルを、 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  はその大きさを表す。格子は 2 次元正方格子である。右辺の第 1 項は強磁性的交換相互作用を、第 2 項は磁気双極子相互作用を表す。また、係数  $C, D$  は

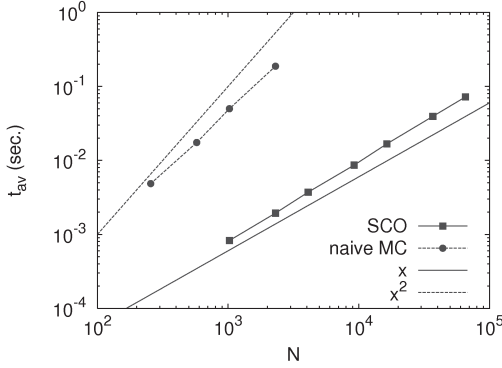


図2 2次元磁気双極子系における1モンテカルロステップ当たりの計算時間のサイズ依存性<sup>(48)</sup>。横軸  $N$  はスピンの数。四角が確率的カットオフ法の、丸が通常のモンテカルロ法の結果。

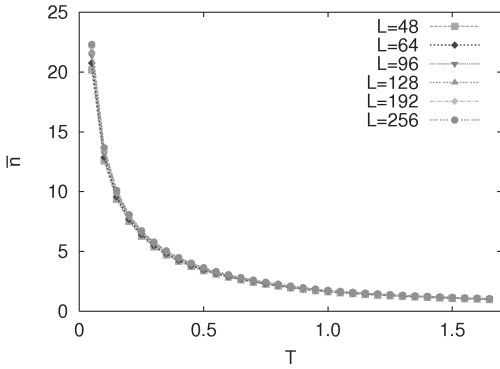


図3 確率的カットオフ法において  $\bar{V}_{ij}$  として生き残った、1サイト当たりのポテンシャル数の温度依存性<sup>(48)</sup>。

それぞれの相互作用の強さを表しており、 $D/J = 0.1$  としている。

図2は1モンテカルロステップ当たりの計算時間のサイズ依存性を示している。四角が確率的カットオフ法の、丸が通常のモンテカルロ法の結果である。通常のモンテカルロ法では計算時間がスピンの数  $N$  の2乗に比例しているのに対し、確率的カットオフ法では  $N$  に比例しており、計算時間が大幅に短縮されている。次に、確率的カットオフ法において  $\bar{V}_{ij}$  として生き残った、1サイト当たりのポテンシャル数の温度依存性を示したのが図3である。確率的カットオフ法は磁気双極子相互作用に対してのみ適用している。一般に確率的カットオフ法では、低温ほど  $\bar{V}_{ij}$  として生き残るポテンシャルの数が増える傾向があるのだが、図3からもその傾向が読み取れる。また、サイズが増えるとポテンシャルの数もわずかに増えている。しかし、どの温度・サイズにおいても、ポテン

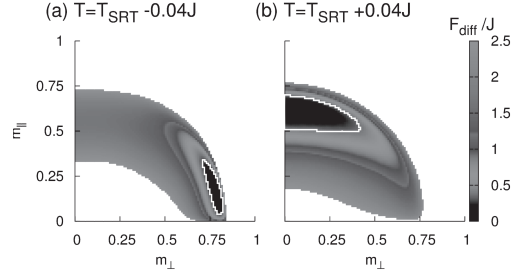


図4 薄膜磁性体における、2つの磁化の関数としての自由エネルギー  $F(m_{\perp}, m_{\parallel})$  の測定結果<sup>(57)</sup>。スピン再配列転移温度  $T_{\text{SRT}}$  は  $0.33 J$ 、ここで  $J$  は交換相互作用エネルギー。左は  $T < T_{\text{SRT}}$ 、右は  $T > T_{\text{SRT}}$  の結果。カラープロットしている量は  $F_{\text{diff}} \equiv F - F_{\text{min}}$ 、ここで  $F_{\text{min}} \equiv \min_{(m_{\perp}, m_{\parallel})} F(m_{\perp}, m_{\parallel})$ 。実線は  $F_{\text{diff}} \leq T$  を満たす低自由エネルギー領域を示す。

シャル数はたかだか25程度である。それに対し、例えば  $L = 256$  ( $L$  は1辺当たりの格子点の数) の場合、元々のポテンシャル数は1サイト当たり  $256^2 - 1 = 65,535$  であり、このことはポテンシャル切り替えにより大部分の相互作用がカットオフされていることを示している。

次に、強磁性薄膜の研究に確率的カットオフ法を適用した結果について紹介する<sup>(57)</sup>。垂直磁気異方性を有する強磁性薄膜では、垂直磁気異方性と磁気双極子相互作用の競合により、温度の低下と共に磁化の向きが面内方向から面直方向に変化する、スピン再配列転移がしばしば観測される<sup>(58,59)</sup>。図4は、その強磁性薄膜における、2つの磁化の関数としての自由エネルギー  $F(m_{\perp}, m_{\parallel})$  の測定結果である<sup>(57)</sup>。ここで  $m_{\perp}$  は磁化の面直成分、 $m_{\parallel}$  は面内成分である。我々は、自由エネルギーに関するマルチカノニカル法<sup>(60)</sup>と確率的カットオフ法を組み合わせることで、長距離相互作用系において自由エネルギーを効率的に測定する手法を開発しているのだが<sup>(61)</sup>、本測定ではこの手法を用いている。自由エネルギーが低い磁化ほど実現確率が高いのだが、図より、 $T > T_{\text{SRT}}$  ( $T_{\text{SRT}}$  はスピン再配列転移温度) では  $(m_{\perp}, m_{\parallel}) \approx (0, 0.6)$ 、 $T < T_{\text{SRT}}$  では  $(m_{\perp}, m_{\parallel}) \approx (0.75, 0.15)$  に自由エネルギーの最小点があり、転移温度を境に最小点の位置が不連続に変化している様子が見て取れる。

## 10. まとめ

以上駆け足であったが、統計物理におけるモンテカルロ法について概説した。本稿で紹介したのはモンテカルロ法の一部であり、他にも量子系におけるモンテカルロ法、粒子系におけるモンテカルロ法、イベントドリブン型モンテカルロ法など、紙面の関係上説明を割愛した手

法が数多くある。モンテカルロ法についてより詳しく知りたい方は、文献 (62, 63) などを参考にして頂きたい。

第 1 節でも述べたように、モンテカルロ法は任意の確率分布での状態生成を可能とする極めて汎用的なアルゴリズムであり、その適用範囲は物理・工学・数学・生物学・金融工学など、非常に多岐に渡る。もし本稿によりモンテカルロ法に興味を持って頂けたなら、筆者として幸甚の至りである。

## 謝辞

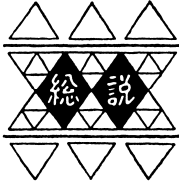
本稿の研究成果の一部は JSPS 科研費若手研究 (B) 21740279 の助成を受けたものです。

## 参考文献

- (1) 乗算の計算速度は毎秒 385 回、除算のそれは 40 回であり、加減算と比べてかなり遅くなる。それでも当時の電気機械式計算機と比べて約千倍の計算速度を誇り、報道では「Giant Brain」と称された。
- (2) 小数点の位置が固定されない浮動小数点数を用いて行う四則演算。
- (3) SIAM News **33**, No. 4 (2000).
- (4) 0 から 1 の間に分布する 2 つの一樣乱数  $(x, y)$  を生成し、 $r = \sqrt{x^2 + y^2} \leq 1$  を満たす点の割合  $P_{pi}$  を測定すると、 $4P_{pi}$  が  $\pi$  の近似値となる。
- (5) M. Matsumoto and T. Nishimura: ACM Trans. on Modeling and Computer Simulation **8**, 3 (1998).
- (6) <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/~m-mat/MT/mt.html>
- (7) 羽鳥裕久, 森俊夫: “有限マルコフ連鎖”, 培風館 (1982).
- (8) E. P. Bernard, W. Krauth, and D. B. Wilson: Phys. Rev. E **80**, 056704 (2009).
- (9) H. Suwa and S. Todo: Phys. Rev. Lett. **105**, 120603 (2010).
- (10) 諏訪秀麿, 藤堂真治: “詳細つりあいを満たさないモンテカルロ法”, 日本物理学会誌 **66**, 370 (2011).
- (11) K. S. Turitsyn, M. Chertkov, and M. Vucelja: Physica D **240**, 410 (2011).
- (12) Y. Sakai and K. Hukushima: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 064003 (2013).
- (13) K. Hukushima and Y. Sakai: J. Phys. Conf. Ser. **473**, 012012 (2013).
- (14) S. G. Itoh and H. Okumura: J. Chem. Theory Comput. **9**, 570 (2013).
- (15) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller: J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- (16) シミュレーションを行う際に、分配関数の計算は要求されるべきでない。そもそも分配関数の和を計算できるのであれば、それと同程度の計算時間で任意の物理量の熱平均値を評価できるのだから、シミュレーションを行わず直接熱平均値の計算をすれば良い。
- (17) 正確に言うと、ここでの  $\tau$  はステップ数ではなく、CPU 時間で測られた緩和時間ではなくてはならない。言いかえると、いくらステップ数でみた緩和時間が短くても、その分 1 ステップを実行するために必要な CPU 時間が長ければ、意味がない。
- (18) J. J. Binnney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. J. Newman: “The Theory of Critical Phenomena” Chapter 4, Oxford Science Publications (1992).
- (19) R. H. Swendsen and J.-S. Wang: Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987).
- (20) U. Wolff: Phys. Rev. Lett. **62**, 361 (1989).
- (21) 強磁性  $q$  状態ボツモデルは  $q = 2$  の場合、強磁性イジングモデルと等価になる。
- (22) P. W. Kasteleyn and C. M. Fortuin: J. Phys. Soc. Japan Suppl. **26s**, 11 (1969).
- (23) C. M. Fortuin and P. W. Kasteleyn: Physica **57**, 536 (1972).
- (24) H. G. Evertz, G. Lana, and M. Marcu: Phys. Rev. Lett. **70**, 875 (1993).
- (25) N. V. Prokov'ev, B. V. Svistunov, and I. S. Tupitsyn: Sov. Phys. JETP **87**, 310 (1998).
- (26) N. V. Prokov'ev, B. V. Svistunov, and I. S. Tupitsyn: Phys. Lett. A **238**, 253 (1998).
- (27) J. Liu and E. Luijten: Phys. Rev. E **71**, 066701 (2005).
- (28) 高山一: “パリティ物理学コース スピンガラス”, 丸善 (1991).
- (29) J. Houdayer: Eur. Phys. J. B **22**, 479 (2001).
- (30) T. Jorg: Prog. Theor. Phys. Suppl. **157**, 349 (2005).
- (31) J. Machta, C. M. Newman, and D. L. Stein: J. Stat. Phys. **130**, 113 (2008).
- (32) B. Berg and T. Neuhaus: Phys. Lett. B **267**, 249 (1991).
- (33) B. Berg and T. Neuhaus: Phys. Rev. Lett. **68**, 9 (1992).
- (34) F. Wang and D. P. Landau: Phys. Rev. Lett. **86**, 2050 (2001).
- (35) F. Wang and D. P. Landau: Phys. Rev. E **64**, 056101 (2001).
- (36) W. Kerler and P. Rehberg: Phys. Rev. E **50**, 4220 (1994).
- (37) B. Coluzzi: J. Phys. A **28**, 747 (1995).
- (38) K. Hukushima and K. Nemoto: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1604 (1996).
- (39) H. G. Katzgraber, S. Trebst, D. A. Huse and M. Troyer: J. Stat. Mech. P03018 (2006).
- (40) A. W. Appel: SIAM J. Sci. Comput. **6**, 85 (1985).
- (41) J. Barnes and P. Hut: Nature **324**, 446 (1986).
- (42) L. Greengard: “The Rapid Evolution of Potential Fields in Particle Systems”, MIT Press (1988).
- (43) J. Carrier, L. Greengard, and V. Rokhlin: SIAM J. Sci. Comput. **9**, 669 (1988).
- (44) M. Saito: Mol. Simulation **8**, 321 (1992).
- (45) H.-Q. Ding, N. Karasawa, and W. A. Goddard III: J. Chem. Phys. **97**, 4309 (1992).
- (46) J. Sasaki and F. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2138 (1997).
- (47) E. Luijten and H. W. J. Blöte: Int. J. Mod. Phys. C **6**, 359 (1995).
- (48) M. Sasaki and F. Matsubara: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 024004 (2008).
- (49) K. Fukui and S. Todo: J. Comput. Phys. **228**, 2629 (2009).
- (50) C. H. Mak: J. Chem. Phys. **122**, 214110 (2005).
- (51) C. H. Mak and A. K. Sharma: Phys. Rev. Lett. **98**, 180602 (2007).
- (52) 全ての変数 (スピン系であれば全スピン) に対して 1 度ずつ



- 状態更新を試行することを「1 モンテカルロステップ」という。普通モンテカルロ法では、これを単位ステップとする。
- (53) M. Sasaki: *Phys. Rev. E* **82**, 031118 (2010).
- (54) R. G. Edwards and A. D. Sokal: *Phys. Rev. D* **38**, 2009 (1988).
- (55) D. Kandel and E. Domany: *Phys. Rev. B* **43**, 8539 (1991).
- (56) N. Kawashima and J. E. Gubernatis: *J. Stat. Phys.* **80**, 169 (1995).
- (57) Y. Norizuki and M. Sasaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 044706 (2013).
- (58) D. P. Pappas, K.-P. Kämper, and H. Hopster: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3179 (1990).
- (59) K. De'Bell, A. B. Maclsaac, and J. P. Whitehead: *Rev. Mod. Phys.* **72**, 225 (2000).
- (60) B. A. Berg, U. Hansmann, and T. Neuhaus: *Phys. Rev. B* **47**, 497 (1993).
- (61) K. Watanabe and M. Sasaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 093001 (2011).
- (62) D. P. Landau and K. Binder: "A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics" 3rd Edition, Cambridge University Press (2009).
- (63) M. E. J. Newman and G. T. Barkema: "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", Oxford University Press (1999).



## 一般異方性円筒殻の座屈

高野 敦\*

### Buckling and Static Strength of Anisotropic Cylinders

Atsushi TAKANO\*

#### 1. 緒言

衛星のセントラルシリンダやストラット、航空機の胴体など、薄肉またはやや厚肉の円筒殻は重要な構造部材である。これらの構造物は年々大型化しており、それに伴い主構造として使用される円筒殻も長大化している。円筒殻の表皮としては、複合材を用いた積層円筒殻や、複合材料表皮を有するハニカムサンドイッチ円筒殻等が用いられている。これらの円筒殻は軽量化のため薄肉となるが、その場合、圧縮・せん断などの荷重による座屈と呼ばれる不安定現象での崩壊が起こりやすくなり、強度設計上重要なパラメータとなる。図 1 に、半径  $r$ 、長さ  $l$  の円筒殻の両端に一樣圧縮荷重  $P$ 、ねじりトルクによる一樣剪断荷重  $T$  が負荷された状況を示す。

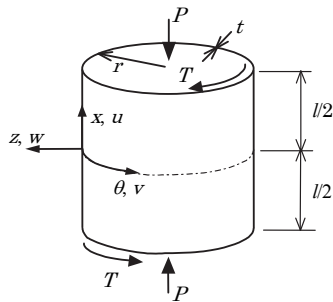


図 1 円筒殻の座標軸及び記号

座屈とは、材料力学で学んだ長柱の座屈のように、細長い 1 次元部材が面内圧縮(ねじり)の場合はせん断荷重を受けて軸外にたわむことや、板や円筒殻などのシェルなどの 2 次元部材が、面内圧縮・せん断荷重により面外にたわむことにより、ある一定以上の荷重を支えられな

くなる現象である。図 2 に、金属円筒殻での座屈実験における座屈後の様子を示す<sup>(1)</sup>。

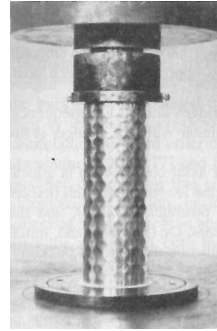


図 2 典型的な座屈波形

円筒殻の場合は、図 2 のような、座屈後は“ダイヤモンドパターン”と呼ばれる菱形状の特徴的なたわみ波形を示す。

過去何十年か間に、多くの積層円筒殻または異方性円筒殻の座屈解析<sup>(2)-(10)</sup>が発表されている。その中でも、設計に用い易い、解が陽に与えられる閉じた形の式としては、NASA の Design Criteria<sup>(8)</sup>や小林、世古および広瀬の式<sup>(9)</sup>があるが、対象が直交異方性に限定されているので、カップリング剛性が存在する場合には適用できない。最近、Wong と Weaver<sup>(10)</sup>によって一般異方性円筒殻に対する、非常にシンプルな解が得られているが、面外剪断変形を考慮していないので、きわめて薄肉の円筒殻にしか適用できない。さらに言うと、これらの解析<sup>(2)-(10)</sup>は Donnell<sup>(11)</sup>の理論に基づいているため、長いセントラルシリンダやストラットなど長い円筒殻に対しては適用できない。Donnell の理論は、Shallow Shell の近似に基づくため、円筒殻の半径に対し、全長が長い場合は適用範囲外となり、Deep Shell 理論に基づいた解析が必要とな

\*准教授 機械工学科  
Professor, Dept. of Mechanical Engineering

る。

Donnell の理論によらない、Deep-Shell の理論に基づく解析としては、Cheng と Ho<sup>(12),(13)</sup>によって、Deep Shell 理論のひとつである Flügge<sup>(14)</sup>の座屈解析理論を引張り一剪断カップリング剛性、面内一面外カップリング剛性および曲げ—ねじりカップリング剛性のすべてを含む一般対称積層円筒殻に関して拡張されたものがある。さらに、Bert および Kim<sup>(15)</sup>は Cheng と Ho の理論を、細いシャフトのねじり座屈解析に適用している。しかし、Cheng と Ho の理論はシェルの面外剪断変形を無視した古典積層理論に基づいているため、その理論を面外剪断変形が無視できない樹脂をマトリックスとする複合材料積層円筒殻やハニカムサンドイッチ積層円筒殻に用いた場合、座屈荷重を高目（危険側）に予測してしまう可能性がある。さらに付け加えると、Ho と Cheng<sup>(13)</sup>、Lei と Cheng<sup>(16)</sup>および Wu<sup>(17)</sup>は Cheng と Ho の理論を用いてある特定の積層についての数値計算は実施しているが、カップリング剛性及び長さが座屈荷重に対する影響についての系統的な調査は行っていない。

Stein と Mayers<sup>(18)</sup>は、面外剪断変形を考慮した直交異方性円筒殻の軸圧縮座屈に関する簡潔な解を得ている。ただし、その理論もやはり Donnell の理論に基づいているため、長い円筒殻には適用できない。

また、Geier と Singh<sup>(19)</sup>および Resse と Bert<sup>(20)</sup>は、面外剪断変形を考慮しかつ Deep Shell 理論に基づいた積層円筒殻の座屈解析を示した。Kardomateas と Philobos<sup>(21)</sup>は三次元弾性論に基づく直交異方性円筒殻の軸圧縮および外圧による座屈の解析を行っている。しかしそれら解析では、積層は対称積層に限られ、かつ曲げ—ねじりカップリングを無視している。

このように、長さによらず適用できる Deep Shell 理論に基づき、かつ面外剪断剛性とカップリング剛性のすべてを考慮した座屈解析法ははまだ確立されていない。さらに、円筒殻の座屈に関して、長さ、面外剪断剛性とカップリング剛性の影響およびそれらの相互作用を系統的に明らかにした研究は行われていない。

また一方で、円筒殻の座屈、特に軸圧縮座屈に於いては、初期不整等の影響により、解析結果と実験値にかなりの差があることが知られている。この実験値と解析結果の比は、いわゆる knockdown factor として整理されることが多い。図 3 に、複合材料円筒殻の軸圧縮座屈についての knockdown factor を示す。図中の点は過去の実験値と理論値<sup>(30)</sup>の比率であり、100%が実験値と理論値が一致した場合、100%以下は実験が理論を下回ったことを示す。それ以外の破線、実線については後述する。図

3 のより、解析結果に対し実験結果はかなり低く、かつばらつきも大きいことが分かる。

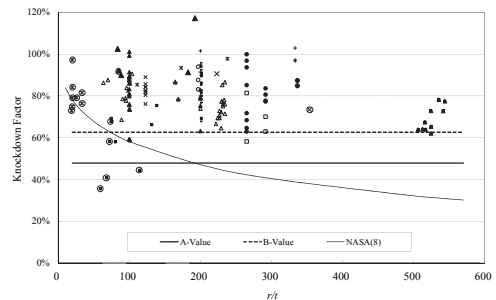


図3 複合材料円筒殻の軸圧縮座屈についての knockdown factor

この knockdown factor を考慮した一般異方性円筒殻の座屈評価方法については、依然として定まった方法は無い。初期不整等を有する現実の円筒殻の座屈荷重の評価方法としては、線形の座屈解析を実施し、それにその解析結果と実験結果の差異、すなわち knockdown factor を考慮する方法と、初期不整などを考慮した、非線形解析を実施する方法の二つに大別される。初期不整などを考慮した非線形解析は、非線形有限要素法を用いて実施されることが多いが、Bisagni<sup>(22)</sup>が行った実験と非線形有限要素解析による荷重変位線図の比較に示されているとおり、いまだ十分に精度良い予測が出来ているとは言いがたい。また、Hilburger<sup>(23)</sup>が行った、実測した形状の初期不整のみならず、弾性率、板厚、積層角などのばらつきを考慮した、非常に精密な非線形有限要素解析と実験結果の比較においても、依然として 5-10%の差異が残ることが示されている。また、初期不整を考慮した非線形解析を行う場合、事前に初期不整についての情報が必要であり、設計の段階では初期不整の情報がある場合は少ないこと、またこの初期不整を有限要素モデルに反映する際の時間的コストがかかることを考慮すれば、設計の段階においてこの手法の適用は困難である。

一方、knockdown factor と、それに対応する線形座屈評価式についても情報は少ない。Bruhn<sup>(24)</sup>は、実験結果に基づく統計的な処理をした knockdown factor を、信頼性限界値とともにチャートの形で示したが、等方性円筒殻の実験結果に基づいているため一般異方性円筒殻には適用できない。Weingarten 他<sup>(25)</sup>によって、過去に行われた実験結果の下限値としての knockdown factor が簡単な計算式で示されているが、これも等方性円筒殻を対象としている。NASA の Design Criteria<sup>(8)</sup>には、直交異方性円筒殻を対象として、先に言及した Donnell の式に基づく

線形座屈評価式とともに、knockdown factor が示されているが、Weingarten 他<sup>(25)</sup>によって提案された等方性円筒殻の knockdown factor をそのまま直交異方性の場合に当てはめると過ぎない。座屈一般について、各種解析法やチャートを集めたハンドブック<sup>(26), (27)</sup>や、各種の座屈の試験結果を収集・整理した書籍<sup>(1)</sup>も存在するが、それらにも直ちに設計に適用できるような、knockdown factor を考慮した一般異方性円筒殻の座屈評価方法は示されていない。

このように、一般異方性円筒殻の座屈の予測には定まった方法が無く、したがって設計の際には極端に安全側の評価を行って用いるしかないのが現状である。そこで、統計的手法に基づき信頼度が明示された knockdown factor の導出が求められる。

## 2. 統計的評価について

統計的手法は、大きく 2 種類に分けられる。1 つ目は Elishakoff<sup>(28)</sup>などに代表される手法である。この手法の概念的説明を図 4 に示す。この手法は、対象とする円筒殻の座屈荷重に影響を与えると思われる各種初期不整（形状、境界条件、弾性定数、荷重、厚さなど）の平均と分散などを把握し、これを確率的な解析入力とし、確率的な解析手法（たとえば First-Order Second-Moment methods またはモンテカルロ法など）を用いて、確率的な座屈荷重（座屈荷重の平均および分散、または座屈荷重についての信頼度関数）を得るものである。

2 つ目は著者による方法である<sup>(29)(30)</sup>。この手法の概念的説明を図 5 に示す。この方法は、解析においては対象とする円筒殻のノミナル情報（形状、境界条件、弾性定数、荷重、厚さなど）を用い、解析も確定論的手法を用い、得られた座屈荷重に対して推測統計学により得られた無限母集団に対する確率的な knockdown factor を乗じることで確率的な座屈荷重を得ようとする手法である。この確率的な knockdown factor は、従

来の実験結果と確定論的解析結果の比率から、推測統計学を用いて、無限母集団に対する knockdown factor として得られている。

1 つ目の Elishakoff<sup>(28)</sup>の手法は、対象とする円筒殻の初期不整に対する統計的情報が正確かつ十分多しサンプルについて集められれば、得られた結果の精度は極めて高いことが予想される。ただし、設計者の立場から考えると、設計の初期段階でこれらの情報が得られることはきわめてまれである。これらの情報が得られる場面としては、実際に円筒殻が多数製造され、形状測定や、弾性定数の測定などが完了していることを意味する。この状況は、円筒殻としての設計が完了し、量産段階に移行していることを意味する。したがって、この手法は設計のための予測としては適用しがたいことを意味する。また、この手法では後述するようにサンプルと母集団の区別を行っていない、すなわち、記述統計の手法に基づいている。したがって、解析に用いる統計データのサンプル数が十分多し、すなわちサンプルと母集団が同一視できるほどのサンプル数がないと、新たに製造する円筒殻の座屈荷重の精度が保証できないことを意味する。

2 つ目の著者による方法においては、このような問題は無く、設計者は確定論的な解析入力情報、すなわちノミナル情報を用いて確定論的な解析を行い、得られた結果に対して推計統計学から得られた knockdown factor 単に乗じればよい。この knockdown factor は、推計統計学に基づく。すなわち、母集団とサンプルを区別し、過去の実験データをサンプルとして取り扱ってそのサンプルが属している母集団の knockdown factor となっている。この場合の制約条件としては、新たに設計した円筒殻が、knockdown factor を求めるための実験に用いた円筒殻と同じ母集団に属していることが必要となる。概念的には、新たに設計した円筒殻のばらつきが、knockdown factor を求めるための実験に用いた円筒殻のばらつきの範囲に収まっていることが要求されるといえる。

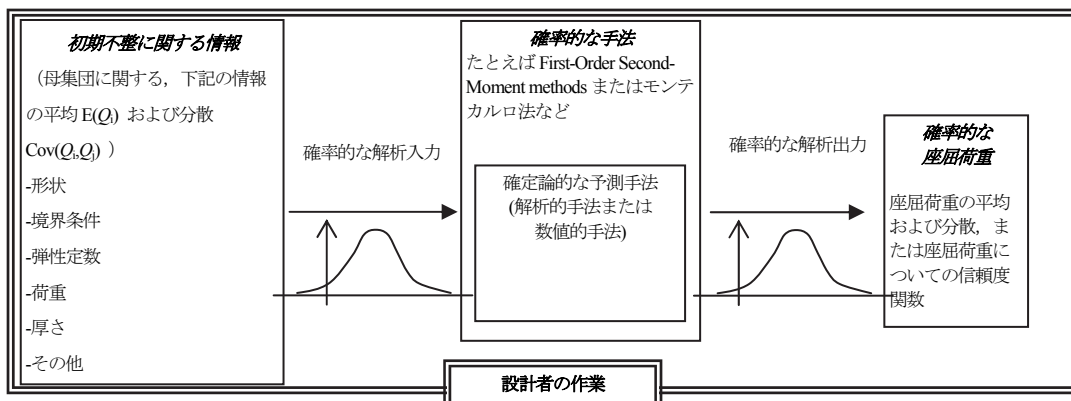


図 4 解析入力に対して確率的取り扱いをする方法<sup>(28)</sup>

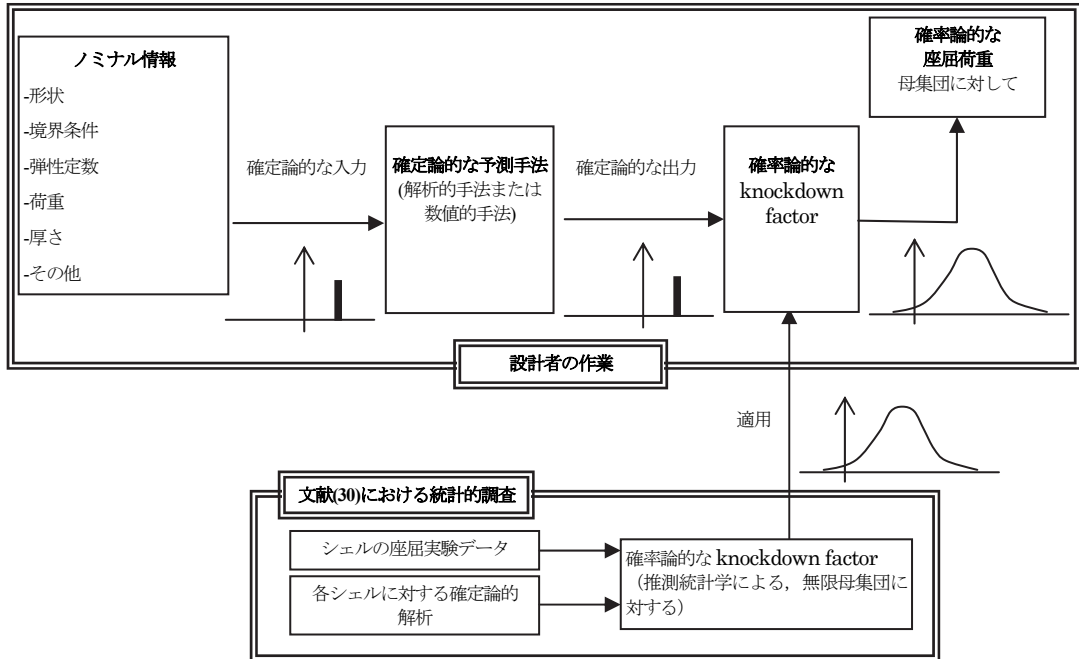


図 5 解析結果に対して確率論的評価を適用する方法<sup>30)</sup>

### 3. 著者の取り組み

上述した背景と先行の研究の調査に基づき、著者は文献<sup>29)</sup>(<sup>33)</sup>において、以下の様な取り組みを行った。

- 1) 長さによらず適用できるよう、Deep Shell 理論に基づき、かつ面外剪断変形を考慮した一般異方性円筒殻の軸圧縮およびねじり、さらにそれらの複合荷重下における座屈基礎式を導出し、その解析法を示した<sup>29)</sup>(<sup>32)</sup>。
- 2) 上述の解析法を用いて、軸圧縮およびねじり、さらにそれらの複合荷重下における座屈に対する、円筒殻の長さ、面外剪断剛性および、一般異方性すなわちカップリング剛性の影響を系統的に調査し、その振舞いの全貌を明らかにした<sup>29)</sup>(<sup>32)</sup>。特に、円筒殻の長さ及びカップリング剛性の影響は、Cheng 及び Ho<sup>12)</sup>の解析法で扱えたが、系統的な調査は行われていなかったため、文献<sup>29)</sup>(<sup>33)</sup>の中で明らかにした。
- 3) 特に実験結果との差異が大きいと言われている軸圧縮座屈について、実験結果と解析の比較をし、設計に用いることの出来る knockdown factor を求めた<sup>29)</sup>(<sup>30)</sup>。
- 4) 同時に、実験結果と本論文での解析法による結果及び従来の解析法による結果を比較し、本論文による解析結果が最も精度良く実験結果を予測できることを示した<sup>29)</sup>(<sup>30)</sup>。
- 5) 設計に使いやすいよう、解が陽な形で与えられる、閉

じた形の解を求めた<sup>29)</sup>(<sup>31)</sup>。

特に、一口に Deep Shell 理論と言っても、Love<sup>34)</sup>、Timoshenko<sup>35)</sup>、Sanders<sup>36)</sup>および Flügge<sup>14)</sup>など、さまざまな種類があるため、それらの優劣を論じた後に最も妥当と思われる理論を選定するのが望ましいが、その作業はきわめて煩雑になることが予想される。

そこで著者は、文献<sup>29)</sup>(<sup>32)</sup>において、従来伝統的に幾何学的非線形性を考慮する際に用いられてきた Green-Lagrange の歪<sup>37)</sup>(<sup>42)</sup>から出発し、変分原理を用いて、面外剪断変形を考慮した Deep-Shell 理論に基づく座屈に関する基礎式を導出した<sup>29)</sup>(<sup>32)</sup>。また、その基礎式において、面外剪断変形の項を無視すれば、Cheng および Ho<sup>12)</sup>によって一般異方性に拡張された Flügge の基礎式と一致することを示した。これによって、幾何学的非線形を考慮する歪の定義として、Green-Lagrange の歪を受け入れるのであれば、結果的に Flügge の基礎式が理論上正確であると言えることを示した<sup>29)</sup>(<sup>32)</sup>。

しかしながら、近年、Green-Lagrange の歪について理論的な不備が指摘されており、その不備を克服した Jaumann の歪および応力が提案されている<sup>43)</sup>。それによれば、大変形時には、Green-Lagrange の歪と仕事に関して共役である第二 Piola-Kirchhoff 応力を結び付ける構成式に用いる弾性率は歪に関して定数となりえず、その構

式に工学歪および工学応力から算出された弾性率を用いると、大変形時に差異が大きくなることが示されている。文献<sup>(43)</sup>に提案されている Jaumann の歪および応力は、工学歪および応力から算出された弾性率が適用できるように考慮されており、大変形時にも問題が無いことが示されている。

ここで、著者は、Jaumann の歪と Green-Lagrange の歪の統一的な表記から出発し、再度座屈に関する基礎式を導出する。同時に、Green-Lagrange の歪を受け入れるのであれば、Flügge の基礎式に一致することを再度確認した<sup>(29)(31)</sup>。

さらに、従来伝統的に幾何学的非線形性を考慮する際には Green-Lagrange の歪が用いられて来たことを踏まえて、前述の基礎式のうち、Green-Lagrange の歪に基づく基礎式を用いて実際に数値計算を実施し、基礎式及び解析法の妥当性を確認し、さらに長さ、面外剪断変形及びカップリング剛性の影響が適切に考慮されていることを確認した<sup>(29)(32)</sup>。同時に、軸圧縮、ねじり、および軸圧縮とねじりの複合荷重における一般異方性円筒殻の座屈に対する、長さ、面外剪断剛性及びカップリング剛性の影響を系統的に調査し、その全貌を明らかにした<sup>(29)(33)</sup>。

加えて、Jaumann の歪に基づく基礎式から軸圧縮座屈についての閉じた解を導出するための準備として、Jaumann の歪と Green-Lagrange の歪のそれぞれに基づく基礎式を用いて一般異方性円筒殻の軸圧縮座屈についての数値解をいくつか示し、どちらの歪の定義から出発しても解析結果にはほとんど影響がない事を示した。

また、Jaumann の歪に基づく基礎式から出発し、境界条件を近似的に満足することによって、設計に使いやすいよう、閉じた解を導出した<sup>(29)(31)</sup>。この解  $q_2 = P/A_{22}$  を式(1)に示す。

$$q_2 = \frac{1}{2\tilde{k}_{11}\lambda^2} \left\{ \begin{array}{l} -(\tilde{k}_{12}^2 - \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{22} + \tilde{k}_{13}^2 - \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{33}) \\ \pm \sqrt{(\tilde{k}_{12}^2 - \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{22} + \tilde{k}_{13}^2 - \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{33})^2} \\ - 4\tilde{k}_{11}(-\tilde{k}_{13}^2\tilde{k}_{22} - \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{23}^2 - \tilde{k}_{12}^2\tilde{k}_{33} \\ + 2\tilde{k}_{12}\tilde{k}_{13}\tilde{k}_{23} + \tilde{k}_{11}\tilde{k}_{22}\tilde{k}_{33})} \end{array} \right\} \quad (1)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \tilde{k}_{11} &= k_{11} - (k_{15}^2 k_{44} - 2k_{14}k_{15}k_{45} + k_{14}^2 k_{55})/\Delta \\ \tilde{k}_{12} &= k_{12} + (-k_{15}k_{25}k_{44} + k_{15}k_{24}k_{45} + k_{14}k_{25}k_{45} - k_{14}k_{24}k_{55})/\Delta \\ \tilde{k}_{13} &= k_{13} + (-k_{15}k_{35}k_{44} + k_{15}k_{34}k_{45} + k_{14}k_{35}k_{45} - k_{14}k_{34}k_{55})/\Delta \\ \tilde{k}_{22} &= k_{22} - (k_{25}^2 k_{44} - 2k_{24}k_{25}k_{45} + k_{24}^2 k_{55})/\Delta \\ \tilde{k}_{23} &= k_{23} + (-k_{25}k_{35}k_{44} + k_{25}k_{34}k_{45} + k_{24}k_{35}k_{45} - k_{24}k_{34}k_{55})/\Delta \\ \tilde{k}_{33} &= k_{33} - (k_{35}^2 k_{44} - 2k_{34}k_{35}k_{45} + k_{34}^2 k_{55})/\Delta \\ \Delta &= k_{44}k_{55} - k_{45}^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{11} &= (a_{11} + b_{11})\lambda^2 + 2na_{16}\lambda + n^2(a_{66} - b_{66} + d_{66}) \\ k_{12} &= (a_{16} + 2b_{16} + d_{16})\lambda^2 + n(a_{12} + a_{66} + b_{12} + b_{66})\lambda + n^2 a_{26} \\ k_{13} &= (b_{11} + d_{11})\lambda^3 + n(3b_{16} + d_{16})\lambda^2 \\ &\quad + [n^2(b_{12} + 2b_{66} - d_{66}) + a_{12}]\lambda + n^3(b_{26} - d_{26}) \\ &\quad + n(a_{26} - b_{26} + d_{26}) \\ k_{14} &= (b_{11} + d_{11})\lambda^2 + 2nb_{16}\lambda + n^2(b_{66} - d_{66}) \\ k_{15} &= (b_{16} + d_{16})\lambda^2 + n(b_{12} + b_{66})\lambda + n^2(b_{26} - d_{26}) \\ k_{22} &= (a_{66} + 3b_{66} + 3d_{66})\lambda^2 + 2n(a_{26} + 2b_{26} + d_{26})\lambda \\ &\quad + n^2(1 + b_{22}) \\ k_{23} &= (b_{16} + 2d_{16})\lambda^3 + n(b_{12} + 2b_{66} + d_{12} + 3d_{66})\lambda^2 \\ &\quad + [n^2(3b_{26} + 2d_{26}) + a_{26} + b_{26}]\lambda + n^3 b_{22} + n \\ k_{24} &= (b_{16} + 2d_{16})\lambda^2 + n(b_{12} + b_{66} + d_{12} + d_{66})\lambda + n^2 b_{26} \\ k_{25} &= (b_{66} + 2d_{66})\lambda^2 + 2n(b_{26} + d_{26})\lambda + n^2 b_{22} \\ k_{33} &= d_{11}\lambda^4 + 4nd_{16}\lambda^3 + 2[n^2(d_{12} + 2d_{66}) + b_{12}]\lambda^2 \\ &\quad + 2n(2n^2 d_{26} + 2b_{26} - d_{26})\lambda + (n^2 - 1)^2 d_{22} + (2n^2 - 1)b_{22} + 1 \\ k_{34} &= d_{11}\lambda^3 + 3nd_{16}\lambda^2 + [n^2(d_{12} + 2d_{66}) + b_{12}]\lambda \\ &\quad + n[b_{26} + (n^2 - 1)d_{26}] \\ k_{35} &= d_{16}\lambda^3 + n(d_{12} + 2d_{66})\lambda^2 + (b_{26} + 3n^2 d_{26})\lambda \\ &\quad + n[b_{22} + (n^2 - 1)d_{22}] \\ k_{44} &= d_{11}\lambda^2 + 2nd_{16}\lambda + n^2 d_{66} + s_{11} \\ k_{45} &= d_{16}\lambda^2 + n(d_{12} + d_{66})\lambda + n^2 d_{26} + s_{12} \\ k_{55} &= d_{66}\lambda^2 + 2nd_{26}\lambda + n^2 d_{22} + s_{22} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{a_{ij}, b_{ij}, d_{ij}\} &= (1/A_{22})\{A_{ij}, B_{ij}/r, D_{ij}/r^2\} \quad i, j = 1, 2, 6 \\ s_{ij} &= (1/A_{22})c_{ij}S_{ij} \quad i, j = 1, 2 \end{aligned}$$

$$\{A_{ij}, B_{ij}, D_{ij}\} = \int_{-l/2}^{l/2} \bar{Q}_{ij} \{1, z, z^2\} dz \quad i, j = 1, 2, 6$$

$$c_{ij}S_{ij} = c_{ij} \int_{-l/2}^{l/2} \bar{Q}_{i+3, j+3} dz \quad i, j = 1, 2.$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_\theta \\ \tau_{x\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_\theta \\ \gamma_{x\theta} \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} \tau_{xz} \\ \tau_{\theta z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{44} & \bar{Q}_{45} \\ \bar{Q}_{45} & \bar{Q}_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \gamma_{xz} \\ \gamma_{\theta z} \end{bmatrix}.$$

であり、 $\bar{Q}_{ij}$  は積層板の弾性定数である。

Jaumann の歪に基づく基礎式を選択した理由は、軸圧縮座屈を考えた場合、最終的に得られる座屈荷重計算式が荷重係数に対し 2 次式となり、解きやすくなる利点があるためである。

さらに、一般異方性円筒殻のうち、積層円筒殻について実験データを収集し、その結果と本論文で導出した解析法を比較し、knockdown factor として整理し、同時に推計統計学の手法を用いて信頼度が明示された knockdown factor の値を導出した<sup>(29)(30)</sup>。その値は図 3 中



の“A 値”および“B 値”として示されている。A 値および B 値とは、母集団に属する 99%あるいは 90%のものが、この値を超えるという推定が 95%の確からしきで判定された値である。母集団とサンプルを区別し、サンプルのデータから母集団について推定を行うので、このような表現となる。合わせて、前述のとおり、図 3 中の曲線は NASA の Design Criteria<sup>(8)</sup>に示された knockdown factor であるが、半径対板厚比  $ri$  の大きい領域では、NASA の Design Criteria<sup>(8)</sup>は過度に安全側になっていることもわかる。

加えて、上述の閉じた解を用いた軸圧縮座屈荷重の見積もり方法も示した<sup>(29)(30)</sup>。さらに、本論文の解析法に基づく軸圧縮座屈解析の予測がもっとも正確であると判断できることを示すために、従来の解析法を基準とした knockdown factor のばらつき具合および本論文で導出した解析法を基準とする knockdown factor のばらつき具合とを変動係数で評価した<sup>(29)(30)</sup>。結果を表 1 に示す。 $\bar{x}$  および  $s$  は knockdown factor の平均および分散である。変動係数は、分散  $s$  を平均  $\bar{x}$  で正規化したものであり、相対的なばらつきを表し、精度の指標として用いられる。この変動係数が小さいほど、予測が正確であると言える。

表 1 各種解析法の比較

	NASA <sup>(8)</sup>			Proposed <sup>(29)(32)</sup>
	Orthotropy	Special Anisotropy	Weaver <sup>(10)</sup>	
Average, $\bar{x}$	73.3 %	79.8 %	87.1 %	82.9 %
Standard deviation, $s$	18.0 %	14.3 %	14.5 %	10.9 %
CV, $s/\bar{x}$	24.6 %	17.9 %	16.6 %	13.2 %

表 1 を見ると、右に行くほど変動係数  $s/\bar{x}$  は小さくなっている。これは当然のことで、一番左から右に行くにつれ、順に近似の度合いが少なくなるように配列してあるためである。

表 2 に、従来の研究法と、著者の方法との比較のまとめを示す。表 2 よりからもわかるとおり、著者の方法は、理論上の近似が最も少なく、かつ統計的に処理された knockdown factor も備えており、現段階で最も信頼できるものと考えられる。

### 8. 結言

きわめて長い間、構造設計技術者は、knockdown factor に関する不十分な情報と、十分とはいえない解析手法の中で複合材料を用いた積層円筒殻の軸圧縮座屈設計を強いられてきた。その結果、必ずしも、複合材料の高強度、高弾性特性を十分に活かし切っていたとは言い

がたい。ここにおいてはじめて、一定の信頼のおける評価手法を得たと言え、それに伴い複合材料の高強度、高弾性特性を十分に発揮させた設計が出来るようになったと考える。

表 2 従来の研究・解析法と著者の方法

	等方性	直交異方性を考慮	一般異方性を考慮	長さの効果	面外弾性剛性を考慮	境界条件を考慮	閉じた解	knockdown factor の有無
Donnell <sup>(11)</sup>	○	×	×	×	×	○	○	×
Bruh <sup>(24)</sup>	○	×	×	×	×	○	○	○
Weingarten 他 <sup>(25)</sup>	○	×	×	×	×	○	○	○
Love <sup>(34)</sup>	○	×	×	×	×	○	○	×
Timoshenko <sup>(35)</sup>	○	×	×	○	×	○	○	×
Sanders <sup>(36)</sup>	○	×	×	○	×	○	○	×
Flügge <sup>(14)</sup>	○	×	×	○	×	○	○	×
NASA の Design Criteria <sup>(8)</sup>	○	○	×	×	×	○	○	○
小林, 世古および 広瀬の式 <sup>(9)</sup>	○	○	△	×	×	△	○	×
Wong と Weaver <sup>(10)</sup>	○	○	○	×	×	×	○	×
Kardomateas と Philobos <sup>(21)</sup>	○	○	×	×	×	×	×	×
Geier と Singh <sup>(19)</sup>	○	○	×	×	×	×	○	×
Resse と Bert <sup>(20)</sup>	○	○	×	×	○	×	×	×
Stein と Mayers <sup>(18)</sup>	○	○	×	×	×	×	○	×
Cheng と Ho <sup>(12),(13)</sup> (文献 12 の式 45)	○	○	○	○	×	○	×	×
Cheng と Ho <sup>(12),(13)</sup> (文献 12 の式 19)	○	○	○	○	×	×	○	×
高野の厳密解 <sup>(29)(32)</sup>	○	○	○	○	○	○	×	○
高野の閉じた解 <sup>(29)(31)</sup>	○	○	○	○	○	○	△	○

○：考慮（または適合）、△：近似的に考慮、×：考慮せず（または非適合）

### 参考文献

- (1) J. Singer, J. Arbocz, T. Weller, *Buckling Experiments, Experimental Methods in Buckling of Thin-Walled Structures, Volume 2, Shells, Built-up Structures, Composites and Additional Topics*, John Wiley & Sons, August 2002
- (2) Hedgepeth, J. M., and Hall, D. B., “Stability of Stiffened Cylinders,” *AIAA Journal*, Vol. 3, No. 12, 1965, pp. 2275–2287.
- (3) Tasi, J., “Effect of Heterogeneity on the Stability of Composite Cylindrical Shells under Axial Compression,” *AIAA Journal*, Vol. 4, No. 6, 1966, pp. 1058–1062.
- (4) Jones, R. M., “Buckling of Circular Cylindrical Shells with Multiple Orthotropic Layers and Eccentric Stiffeners,” *AIAA Journal*, Vol. 6, No. 12, 1968, pp. 2301–2305.
- (5) Soong, T. C., “Buckling of Cylindrical Shells with Eccentric Spiral-Type Stiffeners,” *AIAA Journal*, Vol. 7, No. 1, 1969, pp. 5–72.

- (6) Onoda, J., "Optimal Laminate Configurations of Cylindrical Shells for Axial Buckling," *AIAA Journal*, Vol. 23, No. 7, 1985, pp. 1093–1098.
- (7) Weaver, P. M., "Anisotropy-Induced Spiral Buckling in Compression-Loaded Cylindrical Shells," *AIAA Journal*, Vol. 40, No. 5, 2002, pp. 1001–1007.
- (8) "Buckling of Thin-Walled Circular Cylinders," NASA SP-8007, Revised, (August 1968).
- (9) 小林, 世古, 広瀬: CFRP円筒殻の圧縮座屈 II.最適積層構成, 日本航空宇宙学会誌第32巻, 第362号, 1984
- (10) Wong, K. F. W., and Weaver, P. M., "Approximate Solution for the Compression Buckling of Fully Anisotropic Cylindrical Shells," *AIAA Journal*, Vol. 43, No. 12, 2005, pp. 2639–2645.
- (11) Donnell, L.H., "Stability of Thin-Walled Tube under Torsion," NACA Report 479, 1933, pp. 95–116.
- (12) Cheng, S., and Ho, B. P. C., "Stability of Heterogeneous Aeolotropic Cylindrical Shells under Combined Loading," *AIAA Journal*, Vol. 1, No. 4, 1963, pp. 892–898.
- (13) Ho, B. P. C., and Cheng, S., "Some Problems in Stability Heterogeneous Aeolotropic Cylindrical Shells under Combined Loading," *AIAA Journal*, Vol. 1, No. 7, 1963, pp. 1603–1607.
- (14) Flügge, W., *Stresses in Shells*, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1973, Chap. 8.
- (15) Bert, C. W., and Kim, C. D., "Analysis of Buckling of Hollow Laminated Composite Drive Shafts," *Composites Science and Technology*, No. 53, 1995, pp. 343–351.
- (16) Lei, M. M., and Cheng, S., "Buckling of Composite and Homogeneous Isotropic Cylindrical Shells under Axial and Radial Loading," *Journal of Applied Mechanics*, Transactions of the ASME, 1969, pp. 791–798.
- (17) Wu, C. H., "Buckling of Anisotropic Circular cylindrical Shells," Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University, June, 1971.
- (18) Stein, M., and Mayers, J., "Compressive Buckling of Simply Supported Curved Plates and Cylindrical Shells of Sandwich Construction," NACA TN 2601, Jan. 1952.
- (19) Geier, B., and Singh, G., "Some Simple Solutions for Buckling Loads of Thin and Moderately Thick Cylindrical Shells and Panels Made of Laminated Composite Material," *Aerospace Science and Technology*, 1997, No. 1, pp. 47–63.
- (20) Resse, C. D., and Bert, C. W., "Buckling of Orthotropic Sandwich Cylinders Under Axial Compression and Bending," *Journal of Aircraft*, Vol. 11, No. 4, 1974, pp. 207–212.
- (21) Kardomateas, G. A., and Philobos, M. S., "Buckling of Thick Orthotropic Cylindrical Shells Under Combined External Pressure and Axial Compression," *AIAA Journal*, Vol. 33, No. 10, 1995, pp. 1946–1953.
- (22) Bisagni, C., "Numerical analysis and experimental correlation of composite shell buckling and post-buckling," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 31, No. 8, 2000, pp. 655–667
- (23) Hilburger, M. W., Nemeth, M. P., and Starnes, J. H., Jr., "Shell Buckling Design Criteria Based on Manufacturing Imperfection Signatures," *AIAA Journal*, Vol. 44, No. 3, 2006, pp. 654–663.
- (24) Bruhn, E. F., *Analysis and Design of Flight Vehicle Structures*, Jacobs Pub, Indianapolis, IN, 1973, Chap. 8.
- (25) Weingarten, V. I., Morgan, E. J., and Seide, P., "Elastic Stability of Thin - Walled Cylindrical and Conical Shells under Axial Compression," *AIAA Journal*, Vol. 3, No. 3, 1965, pp. 500–505.
- (26) 長柱研究委員会, 弾性安定要覧 改訂増補, コロナ社, 昭和42年
- (27) Column Research Committee of Japan (Edited by), *Handbook of Structural Stability*, Corona Publishing Company, Tokyo, 1971, Part. 3, p. 73.
- (28) Elishakoff, I., "Probabilistic resolution of the twentieth century conundrum in elastic stability," *Thin-Walled Structures*, Vol. 59, 2012, pp.35-57.
- (29) 高野敦, 一般異方性円筒殻の座屈に関する研究, 2009年11月, 東京大学, 第17263号
- (30) Takano, A., Statistical Knockdown Factors of Buckling Anisotropic Cylinders under Axial Compression, *ASME Journal of Applied Mechanics* Vol. 79, 2012, 051004
- (31) Takano, A., Simple Closed-Form Solution for the Buckling of Moderately Thick Anisotropic Cylinders, *Aerospace Technology of Japan* Vol. 10, 2012, pp.17-26, 日本航空宇宙学会
- (32) Takano, A., Improvement of Flügge's Equations for Buckling of Moderately Thick Anisotropic Cylindrical Shells, *AIAA Journal*, Vol. 46, No. 4, 2008, pp. 903–911.
- (33) Takano, A., Buckling of thin and moderately thick anisotropic cylinders under combined torsion and axial compression, *Thin-Walled Structures*, Vol. 49, Issue 2, February 2011, Pages 304–316
- (34) Love, A. E. H., *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, 4th ed., Dover Publications, New York, 1944, Chaps. XXIV and XXIV<sub>A</sub>.
- (35) Timoshenko, S., and Gere, J. M., *Theory of Elastic Stability*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, 1961, Chap. 11.
- (36) Sanders, J. L., "An Improved First-Approximation Theory for Thin Shells," NASA TR-R-24, June 1959.
- (37) Green, A. E., and Zerna, W., *Theoretical Elasticity*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1992, Chap. 2.
- (38) Washizu, K., *Variational Methods in Elasticity & Plasticity*, 3rd ed., Pergamon Press, New York, 1982, Chaps. 3 and 4.



- 
- (39) Flügge, W., *Tensor Analysis and Continuum Mechanics*, Springer-Verlag, 1972 (後藤学 訳, テンソル解析と連続体力学, プレイン図書出版, 1979)
- (40) Palazotto, A. N., and Dennis, S. T., *Nonlinear Analysis of Shell Structures*, AIAA, Reston, VA, 1992.
- (41) Fung, Y. C., and Tong, P., *Classical and Computational Solid Mechanics*, World Scientific Singapore, 2007.
- (42) 久田, 野口, 非線形有限要素法の基礎と応用, 丸善, 1995
- (43) Pai, P. F., *Highly Flexible Structures: Modeling, Computation, and Experimentations*, AIAA, Reston, VA, 2007.



## $\Delta$ -パラコンパクト性と近傍フィルターの性質

平田 康史\*

### $\Delta$ -paracompactness and Neighborhood Properties

Yasushi HIRATA\*

#### 1. はじめに

本稿では、集合族の一般化として、擬フィルター付き集合系の概念を定義する。次に、擬イデアル $\mathbb{J}$ に対し、擬フィルター付き集合系間の二項関係 $\leq_{\mathbb{J}}$ を定義する。この $\leq_{\mathbb{J}}$ を使うことで、集合族間の(部分)細分の一般化である(部分) $\mathbb{J}$ -細分の概念を定義して、そこから自然に、空間の性質としての $\mathbb{J}$ -パラコンパクトの概念が定義される。 $\mathbb{J}$ -パラコンパクト性は、擬イデアル $\mathbb{J}$ を適宜入れ替えることで、通常のパラコンパクト、Buzyakova<sup>(1)</sup>によって定義された $\Delta$ -パラコンパクト、さらに、その一般化である $\Delta^{\mu}$ -パラコンパクトや $\Delta^{\omega}$ -パラコンパクト<sup>(3)</sup>などの、被覆の細分に関する条件を表現することができる。

また、 $\leq_{\mathbb{J}}$ を使って、フィルターが擬イデアル $\mathbb{J}$ を $\kappa$ -保持するという概念を定義する。この $\kappa$ -保持性もまた、擬イデアル $\mathbb{J}$ を適宜入れ替えることで、空間の点における近傍フィルターの性質であるところのorthocaliber $\kappa$ 性<sup>(7)</sup>、 $\kappa$ -dop性<sup>(5)</sup>、 $\kappa$ -nbd $\Delta$ 性<sup>(6)</sup>などを表現できる。これらの近傍フィルターの性質は、単調正規空間と、パラコンパクトでDC-likeな空間の積の位相的性質を特徴づけるのに重要な役割をはたすものであり、その概要を述べることも本稿の意図するところである。

以下、特に断らない限り、空間は正則な $T_1$ -位相空間を表すものとする。

#### 2. $\Delta^{\nu}$ -パラコンパクト性と $\kappa$ -nbd $\Delta^{\nu}$ -性の定義

定義1.  $\mathbb{V}$ はすべての集合からなるクラスとする。

集合族は、それそのものが集合であり、その各元もまた集合であるもの(つまり、 $\mathcal{G} \in \mathbb{V}$ 、かつ、 $\mathcal{G} \subseteq \mathbb{V}$ となるような $\mathcal{G}$ )である。また、写像 $\varphi$ で、その定義域 $\Xi$ の

各元 $\xi$ に対して、値 $\varphi(\xi)$ が集合であるようなもの(つまり、写像 $\varphi: \Xi \rightarrow \mathbb{V}$ )のことを集合系とよぶ。

例1. 集合 $\Xi$ の各元 $\xi$ に対して集合 $V_{\xi}$ が与えられたとする。 $\{V_{\xi} : \xi \in \Xi\}$ は集合族であるが、これを、各 $\xi \in \Xi$ に対して $V_{\xi}$ を対応させる集合系とみなすとき、それを強調して $\langle V_{\xi} : \xi \in \Xi \rangle$ と書く。特に、集合族 $\mathcal{G}$ に対して、 $\langle G : G \in \mathcal{G} \rangle$ は、各 $G \in \mathcal{G}$ に対して、 $G$ そのものを対応させる集合系( $\mathcal{G}$ 上の恒等写像)を表す。

定義2. 集合 $\Xi$ の部分集合の全体からなる集合族を $\Xi$ のべき集合といい、 $\mathcal{P}(\Xi)$ で表す。

$$\mathcal{P}(\Xi) = \{J \in \mathbb{V} : J \subseteq \Xi\}$$

$\mathcal{M}$ が集合 $\Xi$ 上の擬フィルターとは、それが $\mathcal{P}(\Xi)$ の部分族で、 $M \in \mathcal{M}$ 、 $M \subseteq M' \subseteq \Xi$ ならば、 $M' \in \mathcal{M}$ となることとする。

集合 $\Xi$ 、その上の擬フィルター $\mathcal{M}$ 、集合系 $\varphi: \Xi \rightarrow \mathbb{V}$ の3つ組 $\langle \Xi, \mathcal{M}, \varphi \rangle$ を擬フィルター付き集合系とよぶ。

例2. ここでは主に次の擬フィルターを扱う。

- (1) 集合 $\Xi$ の空でない部分集合の全体 $\mathcal{P}(\Xi) \setminus \{\emptyset\}$ を $\text{NE}_{\Xi}$ で表すことにする。これは $\Xi$ 上の擬フィルターである。
- (2) 正則基数 $\kappa$ の、有界な部分集合の全体の族を $\text{Bd}_{\kappa}$ で表すと、 $\text{Bd}_{\kappa}^+ = \mathcal{P}(\kappa) \setminus \text{Bd}_{\kappa}$ は $\kappa$ の非有界な部分集合全体の族であり、これは $\kappa$ 上の擬フィルターである。

また、主に次の擬フィルター付き集合系を扱う。

- (1)  $\kappa$ が正則基数で $\langle F_{\xi} : \xi \in \kappa \rangle$ が集合系するとき、 $\langle \kappa, \text{Bd}_{\kappa}^+, \langle F_{\xi} : \xi \in \kappa \rangle \rangle$ は擬フィルター付き集合系である。

\*特任准教授 工学部数学教室

Associate Professor, Dept. of Mathematics

- (2) 集合族  $\mathcal{G}$  に対して、擬フィルター付き集合系  $[\mathcal{G}]$  を次のように定義する：

$$[\mathcal{G}] = \langle \mathcal{G}, \text{NE}_{\mathcal{G}}, \langle G : G \in \mathcal{G} \rangle \rangle.$$

- (3) 特に、任意の集合  $F$  に対して、擬フィルター付き集合系  $[\{F\}]$  が定義される。

**定義 3.** 集合  $J$  と擬フィルター付き集合系  $\langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  に対して、 $J \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  によって、

$$\{\xi \in \mathfrak{E} : J \subseteq \varphi(\xi)\} \in \mathcal{M}$$

という関係を表すこととする。

**例 3.**  $J$  は集合とする。

- (1) 正則基数  $\kappa$  と、集合系  $\langle F_{\xi} : \xi \in \kappa \rangle$  について、 $J \triangleleft \langle \kappa, \text{Bd}_{\kappa}^+, \langle F_{\xi} : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  は、 $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_{\xi}\}$  が  $\kappa$  上非有界であること。
- (2) 集合族  $\mathcal{G}$  について、 $J \triangleleft [\mathcal{G}]$  は、 $J \subset G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在すること。
- (3) 集合  $F$  について、 $J \triangleleft [\{F\}]$  は、 $J \subseteq F$  であること。

**定義 4.**  $\mathbb{V}$  の部分クラス  $\mathbb{J}$  が擬イデアルとは、 $J \in \mathbb{J}, J' \subseteq J$  ならば、 $J' \in \mathbb{J}$  となることとする。

**例 4.** 基数  $\nu$  に対して、

$$\mathbb{J}_{\leq \nu} = \{J \in \mathbb{V} : |J| \leq \nu\}, \mathbb{J}_{< \nu} = \{J \in \mathbb{V} : |J| < \nu\}$$

とする。また、 $\mathbb{J}_{< \infty}$  は  $\mathbb{V}$  のこととする。

$\mathbb{J}_{\leq \nu}, \mathbb{J}_{< \nu}, \mathbb{J}_{< \infty}$  は明らかに擬イデアルである。

以下、 $\mathbb{J}_{\leq \nu}$  と書いたら  $\nu$  は基数を表しているものとする。また、 $\mathbb{J}_{< \nu}$  と書いたら  $\nu$  は基数または  $\infty$  を表しているものとする。

**定義 5.**  $\mathbb{J}$  は擬イデアル、 $\langle \Gamma, \mathcal{N}, \psi \rangle$  と  $\langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  は擬フィルター付き集合系とする。 $\langle \Gamma, \mathcal{N}, \psi \rangle \triangleleft_{\mathbb{J}} \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  によって、

$$\begin{aligned} & \text{任意の } J \in \mathbb{J} \text{ に対して,} \\ & J \triangleleft \langle \Gamma, \mathcal{N}, \psi \rangle \text{ ならば } J \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle \end{aligned}$$

という関係を表すこととする。

**例 5.**  $\mathbb{J}$  は擬イデアル、 $\langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  は擬フィルター付き集合系とする。

- (1) 集合族  $\mathcal{U}$  について、 $[\mathcal{U}] \triangleleft_{\mathbb{J}} \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  は次のことを意味する：

各  $U \in \mathcal{U}$  と、 $\mathbb{J}$  に属す  $U$  の任意の部分集合  $J$  に対して、 $J \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$ 。

- (2) 集合  $F$  について、 $[\{F\}] \triangleleft_{\mathbb{J}} \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  は次のことを意味する：

$\mathbb{J}$  に属す  $F$  の任意の部分集合  $J$  に対して、 $J \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$ 。

**定義 6.**  $\mathbb{J}$  は擬イデアルとする。集合族  $\mathcal{U}, \mathcal{G}$  について、 $[\mathcal{U}] \triangleleft_{\mathbb{J}} [\mathcal{G}]$  が成り立つとき、 $\mathcal{U}$  は  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}$ -細分であるということとする。

これは、任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその部分集合  $J$  について、 $J \in \mathbb{J}$  ならば、 $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在する、ということである。

**定義 7.**  $X$  は位相空間、 $\mathcal{U}, \mathcal{G}$  はその部分集合族で、 $\mathbb{J}$  は擬イデアルとする。 $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}$ -細分で、 $\mathcal{U}$  が空間  $X$  を被覆するとき、 $\mathcal{U}$  は  $\mathcal{G}$  の  $\mathbb{J}$ -細分であるという。 $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の (部分)  $\mathbb{J}$ -細分で、 $\mathcal{U}$  の各元が開集合であるとき、 $\mathcal{U}$  は  $\mathcal{G}$  の (部分) 開  $\mathbb{J}$ -細分であるという。

**定義 8.**  $X$  は位相空間、 $\mathcal{U}$  は開集合族とする。

- $\mathcal{U}$  が局所有限であるとは、 $X$  の各点  $x$  に対して、その近傍  $V$  で、

$$|\{U \in \mathcal{U} : U \cap V \neq \emptyset\}| < \omega$$

となるものが存在すること。

- $\mathcal{U}$  が点有限であるとは、 $X$  の各点  $x$  に対して、 $|\{U \in \mathcal{U} : x \in U\}| < \omega$  となること。
- $\mathcal{U}$  が内部保存であるとは、 $\mathcal{U}$  の任意の部分族  $\mathcal{U}'$  に対して、共通部分  $\bigcap \mathcal{U}'$  が開になること。

**定義 9.**  $X$  は位相空間、 $\mathbb{J}$  は擬イデアルとする。

- (1)  $X$  の任意の開被覆が、局所有限な開  $\mathbb{J}$ -細分をもつとき、 $X$  は  $\mathbb{J}$ -パラコンパクトであるという。
- (2)  $X$  の任意の開被覆が、点有限な開  $\mathbb{J}$ -細分をもつとき、 $X$  は  $\mathbb{J}$ -メタコンパクトであるという。
- (3)  $X$  の任意の開被覆が、内部保存な開  $\mathbb{J}$ -細分をもつとき、 $X$  は  $\mathbb{J}$ -オーソコンパクトであるという。

**定義 10.** 空間  $X$  が  $\mathbb{J}_{\leq \nu}$ -パラコンパクト ( $\mathbb{J}_{< \nu}$ -パラコンパクト) であるとき、 $X$  は  $\mathcal{J}^{\nu}$ -パラコンパクト ( $\mathcal{J}^{< \nu}$ -パラコンパクト) であるという。

定義 11.  $M$  は集合  $\Xi$  上の擬フィルターとする. 集合  $A$  上の擬フィルター  $\mathcal{F}$  が擬イデアル  $\mathbb{J}$  を  $\langle \Xi, M \rangle$ -保持するとは, 任意の写像  $\varphi: \Xi \rightarrow \mathcal{F}$  に対して,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して,  $\llbracket \{F\} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  となることとする.

定義 12. 正則基数  $\kappa$  について, 集合  $A$  上の擬フィルター  $\mathcal{F}$  が擬イデアル  $\mathbb{J}$  を  $\langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+ \rangle$ -保持することを,  $\mathcal{F}$  は  $\mathbb{J}$  を  $\kappa$ -保持するというにすることする.

これは, 各  $\xi \in \kappa$  に対して  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が与えられると,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して,  $\mathbb{J}$  に属す  $F$  の任意の部分集合  $J$  に対して,  $\{\xi \in \kappa: J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であるということである.

定義 13. 集合  $A$  上の擬フィルター  $\mathcal{F}$  が擬イデアル  $\mathbb{J}_{\leq \nu}$  ( $\mathbb{J}_{< \nu}$ ) を  $\kappa$ -保持することを,  $\mathcal{F}$  は  $\kappa$ - $\text{nbdd}^\nu$  性 ( $\kappa$ - $\text{nbdd}^{< \nu}$  性) をもつということとする.

定義 14. 位相空間  $Y$  の点  $q$  における近傍フィルターが  $\kappa$ - $\text{nbdd}^\nu$  性 ( $\kappa$ - $\text{nbdd}^{< \nu}$  性) をもつことを, 空間  $Y$  は点  $q$  において  $\kappa$ - $\text{nbdd}^\nu$  性 ( $\kappa$ - $\text{nbdd}^{< \nu}$  性) をもつという. 「点  $q$  において」を省略した場合は,  $Y$  のすべての点においてその性質をもつことを表すものとする.

### 3. 既知の概念との関係

例 6. 次が成り立つ.

- (1)  $\mathbb{J}_{\leq 0} = \{\emptyset\}$ .
- (2)  $n$  が自然数ならば,  

$$\mathbb{J}_{\leq n} = \{\emptyset\} \cup \{\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} : z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in \bigcup \mathbb{V}\}.$$
- (3)  $\mathbb{J}_{< \omega}$  は有限集合の全体のクラス.

例 7.  $\langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は擬フィルター付き集合系とする.

- (1)  $\emptyset \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は  $\Xi \in M$  と同値.
- (2)  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in \bigcup \mathbb{V}$  について,  
 $\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は  

$$\{\xi \in \Xi: z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in \varphi(\xi)\} \in M$$
と同値.

例 8. 空集合  $\emptyset$  について, 次が成り立つ.

- (1) 正則基数  $\kappa$  と集合系  $\langle F_\xi: \xi \in \kappa \rangle$  に対し,  $\emptyset \leq \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi: \xi \in \kappa \rangle \rangle$  は常に成り立つ.
- (2) 集合族  $\mathcal{G}$  について,  $\emptyset \leq \llbracket \mathcal{G} \rrbracket$  と  $\mathcal{G} \neq \emptyset$  は同値.
- (3) 集合  $F$  について,  $\emptyset \leq \llbracket \{F\} \rrbracket$  は常に成り立つ.

例 9.  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in \bigcup \mathbb{V}$  とする.

- (1) 正則基数  $\kappa$  と, 集合系  $\langle F_\xi: \xi \in \kappa \rangle$  について,  

$$\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} \leq \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi: \xi \in \kappa \rangle \rangle$$

は,  $\{\xi \in \Xi: z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることを意味する.

- (2) 集合族  $\mathcal{G}$  について,  
 $\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} \leq \llbracket \mathcal{G} \rrbracket$  は,  
 $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することを意味する. 特に,  $\{z_0\} \leq \llbracket \mathcal{G} \rrbracket$  は,  $z_0 \in \bigcup \mathcal{G}$  のことである.
- (3) 集合  $F$  について,  
 $\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} \leq \llbracket \{F\} \rrbracket$  は,  
 $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in F$  となることを意味する.

例 10.  $\mathcal{U}$  は集合族,  $\langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は擬フィルター付き集合系とする.

- (0) 空集合  $\emptyset$  を集合族とみなせば, 任意の擬イデアル  $\mathbb{J}$  に対して,  $\llbracket \emptyset \rrbracket \leq_{\mathbb{J}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は常に成り立つ.
- (1) 基数  $\nu$  に対して,  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq \nu}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその部分集合  $J$  について,  $|J| \leq \nu$  ならば,  $J \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  が成り立つという意味である.
- (2) 基数  $\nu$  に対して,  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{< \nu}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  は, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその部分集合  $J$  について,  $|J| < \nu$  ならば,  $J \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  が成り立つという意味である.
- (3)  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 0}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であるためには,  $\mathcal{U} = \emptyset$  か, または  $\emptyset \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.
- (4)  $0 < n < \omega$  とする.  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq n}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であるためには,  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 0}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であり, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in U$  に対して,  $\{z_0, z_1, \dots, z_{n-1}\} \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.
- (5)  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 1}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であるためには,  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 0}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であり, 任意の  $z \in \bigcup \mathcal{U}$  に対して,  $\{z\} \leq \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.
- (6)  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 2}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であるためには,  $\llbracket \mathcal{U} \rrbracket \leq_{\mathbb{J}_{\leq 0}} \langle \Xi, M, \varphi \rangle$  であり, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と

$z_0, z_1 \in U$  に対して,  $\{z_0, z_1\} \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.

- (7)  $\lceil \mathcal{U} \rceil_{\leq I_\omega} \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の有限部分集合  $J$  に対して,  $J \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.
- (8)  $\lceil \mathcal{U} \rceil_{\leq I_\omega} \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  に対して,  $U \triangleleft \langle \mathfrak{E}, \mathcal{M}, \varphi \rangle$  であることが必要十分である.

例 11.  $\mathcal{U}, \mathcal{G}$  は集合族とする.

- (0) 任意の擬イデアル  $\mathbb{J}$  に対して,  $\emptyset$  は  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}$ -細分である.
- (1) 基数  $\nu$  に対して,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq \lambda}$ -細分であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の部分集合  $J$  に対して,  $|J| \leq \lambda$  ならば,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (2) 基数  $\nu$  に対して,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{< \lambda}$ -細分であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の部分集合  $J$  に対して,  $|J| < \lambda$  ならば,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (3)  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 0}$ -細分であるためには,  $\mathcal{U} = \emptyset$  か, または  $\mathcal{G} \neq \emptyset$  であることが必要十分である.
- (4)  $0 < n < \omega$  とする.  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq n}$ -細分であるためには,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 0}$ -細分であり, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in U$  に対して,  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (5)  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 1}$ -細分であるためには,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 0}$ -細分であり,  $\bigcup U \subseteq \bigcup G$  であることが必要十分である.
- (6)  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 2}$ -細分であるためには,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{\leq 0}$ -細分であり, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と  $z_0, z_1 \in U$  に対して,  $z_0, z_1 \in G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (7)  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{< \omega}$ -細分であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の有限部分集合  $J$  に対して,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (8)  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分  $\mathbb{J}_{< \infty}$ -細分であるためには, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  に対して,  $U \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である. これは, 通常の意味で,  $\mathcal{U}$  が  $\mathcal{G}$  の部分細分であるということである.

例 12.  $X$  は位相空間とする.

- (0) 空な空間  $\emptyset$  は任意の擬イデアル  $\mathbb{J}$  に対して,  $\mathbb{J}$ -パラコンパクトである.
- (1) 基数  $\nu$  に対して,  $X$  が  $\Delta^\nu$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の部分集合  $J$  に対して,  $|J| \leq \lambda$  ならば,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (2) 基数  $\nu$  に対して,  $X$  が  $\Delta^{\nu}$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の部分集合  $J$  に対して,  $|J| < \lambda$  ならば,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (3)  $X$  は  $\Delta^0$ -パラコンパクトである.
- (4)  $0 < n < \omega$  とする.  $X$  が  $\Delta^n$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in U$  に対して,  $z_0, z_1, \dots, z_{n-1} \in G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (5)  $X$  は  $\Delta^1$ -パラコンパクトである.
- (6)  $X$  が  $\Delta^2$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  と  $z_0, z_1 \in U$  に対して,  $z_0, z_1 \in G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (7)  $X$  が  $\Delta^{< \omega}$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  とその任意の有限部分集合  $J$  に対して,  $J \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である.
- (8)  $X$  が  $\Delta^{< \infty}$ -パラコンパクトであるためには,  $X$  の任意の開被覆  $\mathcal{G}$  に対して,  $X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  が存在して, 任意の  $U \in \mathcal{U}$  に対して,  $U \subseteq G$  となる  $G \in \mathcal{G}$  が存在することが必要十分である. これは, 通常の意味で,  $X$  がパラコンパクトであるということである.

同様に,  $\Delta^{< \omega}$ -メタコンパクト性,  $\Delta^{< \infty}$ -オーソコンパクト性は, 通常の意味でのメタコンパクト性, オーソコンパクト性と一致する.

事実 13. 位相空間  $X$  と  $n \in \omega$  について,  $X$  が  $\Delta^n$ -パラコンパクトであることと, 次の条件は同値である.

$X^n$  の閉集合  $C$  が, 対角線集合

$$\Delta^n = \{\langle x, x, \dots, x \rangle \in X^n : x \in X\}$$

と交わらなければ,

$X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  で,

$$\bigcup \{U^n : U \in \mathcal{U}\}$$

が  $C$  と交わらないものが存在する.

特に,  $X$  が  $\Delta^2$ -パラコンパクトであることと, 次の条件は同値である.

$X \times X$  の閉集合  $C$  が, 対角線集合

$$\Delta = \{\langle x, x \rangle : x \in X\}$$

と交わらなければ,

$X$  の局所有限な開被覆  $\mathcal{U}$  で,

$$\bigcup \{U \times U : U \in \mathcal{U}\}$$

が  $C$  と交わらないものが存在する.

よって,  $\Delta^2$ -パラコンパクト性は Buzyakova<sup>(1)</sup> が定義した  $\Delta$ -パラコンパクト性と一致し,  $\Delta^n$ -パラコンパクト性や  $\Delta^{<\omega}$ -パラコンパクト性も, <sup>(2)</sup> において定義したものと一致する.

例 14.  $\kappa$  は正則基数,  $F$  は集合,  $\langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle$  は集合系とする.

(1) 基数  $\nu$  に対して,

$$[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{\leq \nu}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle \text{ は,}$$

$F$  の任意の部分集合  $J$  について,  $|J| \leq \nu$  ならば,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であるという意味である.

(2) 基数  $\nu$  に対して,

$$[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{< \nu}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle \text{ は,}$$

$F$  の任意の部分集合  $J$  について,  $|J| < \nu$  ならば,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であるという意味である.

(3)  $[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{\leq 0}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  は常に成り立つ.

(4)  $0 < n < \omega$  とする.

$$[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{\leq 0}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle \text{ であるため}$$

には, 任意の  $y_0, y_1, \dots, y_{n-1} \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y_0, y_1, \dots, y_{n-1} \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(5)  $[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{\leq 1}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  であるためには, 任意の  $y \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(6)  $[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{\leq 2}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  であるためには, 任意の  $y_0, y_1 \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y_0, y_1 \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(7)  $[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{< \omega}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  であるためには,  $F$  の任意の有限部分集合  $J$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(8)  $[\{F\}] \leq_{\mathcal{I}_{< \infty}} \langle \kappa, \text{Bd}_\kappa^+, \langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle \rangle$  であるためには,  $\{\xi \in \kappa : F \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

例 15.  $\kappa$  は正則基数,  $\mathcal{F}$  は集合  $A$  上の擬フィルターとする.

(1) 基数  $\nu$  に対して,  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\Delta^\nu$  性をもつとは,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, その任意の部分集合  $J$  について,  $|J| \leq \nu$  ならば,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であるという意味である.

(2) 基数  $\nu$  に対して,  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\Delta^{< \nu}$  性をもつとは,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, その任意の部分集合  $J$  について,  $|J| < \nu$  ならば,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であるという意味である.

(3)  $\mathcal{F}$  は  $\kappa\text{-nbd}\Delta^0$  性をもつ.

(4)  $0 < n < \omega$  とする.  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\Delta^n$  性をもつためには,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, 任意の  $y_0, y_1, \dots, y_{n-1} \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y_0, y_1, \dots, y_{n-1} \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(5)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\Delta^1$  性をもつためには,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, 任意の  $y \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y \in F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である.

(6)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\Delta^2$  性をもつためには,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, 任意の  $y_0, y_1 \in F$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : y_0, y_1 \in F_\xi\}$

が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である。

- (7)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^{<\omega}$  性をもつためには,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して, その任意の有限部分集合  $J$  に対して,  $\{\xi \in \kappa : J \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である。
- (8)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^{<\infty}$  性をもつためには,  $F_\xi \in \mathcal{F}$  が各  $\xi \in \kappa$  に対して与えられたら,  $F \in \mathcal{F}$  が存在して,  $\{\xi \in \kappa : F \subseteq F_\xi\}$  が  $\kappa$  において非有界であることが必要十分である。

**事実 16.**  $\kappa$  は正則基数で,  $\mathcal{F}$  は集合  $A$  上の擬フィルターとする。

- (1)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^1$  性をもつためには,  $\langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle : \kappa \rightarrow \mathcal{F}$  が減少列ならば,  $\bigcap_{\xi \in \kappa} F_\xi \in \mathcal{F}$  となることが必要十分である。  
尚,  $\langle F_\xi : \xi \in \kappa \rangle$  が減少列であるとは, 各  $\zeta, \xi \in \kappa$  について,  $\zeta < \xi < \kappa$  ならば  $F_\zeta \supseteq F_\xi$  となることである。
- (2)  $n \in \omega$  について,  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^n$  性をもつためには,  $A^n$  上の積擬フィルター  $\mathcal{F}^n = \{F' \subseteq X^n : F' \subseteq F \text{ for some } F \in \mathcal{F}\}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^1$  性をもつことが必要十分である。
- (3)  $\mathcal{F}$  が  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^{<\infty}$  性をもつためには,  $\mathcal{F}$  の部分族  $\mathcal{F}'$  が  $|\mathcal{F}'| = \kappa$  ならば, その部分族  $\mathcal{F}''$  で,  $|\mathcal{F}''| = \kappa$ , かつ,  $\bigcap \mathcal{F}'' \in \mathcal{F}$  となるものが存在することが必要十分である。

このことから, 次のことがわかる。

- 文献 (7) の中で, 空間  $Y$  が点  $q$  において  $\text{orthocaliber } \kappa$  をもつ, と表現されている性質と,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^{<\infty}$  性は一致する。
- 文献 (5) の中で, 空間  $Y$  が点  $q$  において  $\kappa\text{-dop}$  性をもつ, と表現されている性質と,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^1$  性は一致する。
- 文献 (6) の中で, 空間  $Y$  が点  $q$  において  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^2$  性をもつ, と表現されている性質と,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^2$  性は一致する。

それらの用語を近傍フィルター以外にも流用して, 集合  $A$  上の擬フィルター  $\mathcal{F}$  が,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^{<\infty}$  性,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^1$  性,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}^2$  性をもつことをそれぞれ,  $\text{orthocaliber } \kappa$  をもつ,  $\kappa\text{-dop}$  性をもつ,  $\kappa\text{-nbd}\mathcal{A}$  性をもつ, ということにする。

#### 4. 積空間の位相的性質と近傍フィルターの関係

**定義 15.** 全順序集合に开区間の全体の族を開基とする位相を入れたものを **全順序位相空間** という。全順序位相空間の部分位相空間と同相な空間のことを **GO 空間** という。

位相空間  $X$  の交わらない閉集合  $F_0, F_1$  に対して, 交わらない開集合  $U_0, U_1$  があって,  $F_0 \subseteq U_0, F_1 \subseteq U_1$  となるとき,  $X$  は **正規** であるという。GO-空間はオーソコンパクトであり, 正規よりもさらに強い単調正規とよばれる性質をもつことがよく知られている。

**例 17.** 距離空間  $(X, d)$  の点  $x \in X$  と実数  $\epsilon > 0$  に対して,  $x$  の  $\epsilon$ -近傍を  $B(x, \epsilon)$  とする。

$$B(x, \epsilon) = \{x' \in X : d(x, x') < \epsilon\}.$$

各点  $x \in X$  とその各近傍  $V$  に対して,  $B(x, \epsilon) \subseteq V$  となるような  $\epsilon > 0$  を一つとり,  $H(x, V) = B(x, \epsilon/2)$  とおけば, 次の条件が成り立つ。

(MN) 点  $x_0, x_1 \in X$  とそれぞれの近傍  $V_0, V_1$  について,  $H(x_0, V_0) \cap H(x_1, V_1) \neq \emptyset$  ならば,  $x_0 \in V_1$  か  $x_1 \in V_0$  のいずれかが成り立つ。

**定義 16.** 位相空間  $X$  の各点  $x$  とその各近傍  $V$  に対して,  $x$  の近傍  $H(x, V)$  をうまく割り当てて, 例 17 の条件 (MN) が成り立つようにできるとき,  $X$  は **単調正規** であるという。

Buzyakova は次の定理を示した。

**定理 18** <sup>(1)</sup>. GO 空間は  $\Delta$ -パラコンパクトである。

Hirata と Yajima はこの定理を一般化した。

**定理 19** <sup>(6)</sup>. オーソコンパクトな単調正規空間は  $\Delta$ -パラコンパクトである。

この証明をみれば, 更に次のように一般化できる。

**系 20** <sup>(3)</sup>. オーソコンパクトな単調正規空間は  $\mathcal{A}^{<\omega}$ -パラコンパクトである。

一方で,  $\mathcal{A}^{<\omega}$ -パラコンパクトな単調正規空間で, オーソコンパクトでないものは存在する。 <sup>(4)</sup>

**問題 1.**  $\Delta$ -パラコンパクトだが,  $\mathcal{A}^3$ -パラコンパクトでない空間は存在するか?

これについては, 次のことがわかっている。



定理 21<sup>(3)</sup>. 正規でオーソコンパクトな空間  $X$  が  $\Delta$ -パラコンパクトならば, 任意の  $n \in \omega$  に対して,  $X$  は  $\Delta^n$ -パラコンパクトである.

Hirata, Kemoto, Yajima は, ある種の積空間の位相的性質を近傍フィルターの性質に帰着させるいくつかの結果を得た.

補題 22<sup>(5~7)</sup>.  $S$  は正則非可算基数  $\kappa$  の定常集合で,  $Y$  は位相空間とする.

- (1)  $S \times Y$  がオーソコンパクトならば,  $Y$  は orthocaliber  $\kappa$  をもつ.
- (2)  $S \times Y$  が  $\Delta$ -パラコンパクトならば,  $Y$  は  $\kappa$ -nnd $\Delta$  性をもつ.
- (3)  $S \times Y$  が正規, かつ, 長方形的積空間ならば,  $Y$  は  $\kappa$ -dop 性をもつ.

ここで,  $S$  が  $\kappa$  の定常集合とは,  $S$  が  $\kappa$  の任意の非有界閉集合と交わるということである.

定義 17<sup>(2,8)</sup>. 空間  $Y$  の各閉集合  $F$  に対して, コンパクト部分空間からなる疎な族で被覆できる  $F$  の閉部分集合  $s(F)$  を対応させて, 次の条件を満たすようにできるとき,  $Y$  は DC-like であるという.

$Y$  の閉集合の減少列  $\{F_n : n \in \omega\}$  について,  
 $F_0 = Y$ , かつ, すべての  $n \in \omega$  に対して  $F_{n+1} \cap s(F_n) = \emptyset$  ならば,  $\bigcap_{n \in \omega} F_n = \emptyset$ .

定理 23<sup>(5,6)</sup>.  $X$  はオーソコンパクトな単調正規空間,  $Y$  はパラコンパクトな DC-like 空間とする.

- (1)  $X \times Y$  がオーソコンパクトであるためには, 任意の  $\kappa \in \mathcal{S}^*(X)$  に対して,  $Y$  が orthocaliber  $\kappa$  をもつことが必要十分である.
- (2)  $X \times Y$  が  $\Delta$ -パラコンパクトであるためには, 任意の  $\kappa \in \mathcal{S}^*(X)$  に対して,  $Y$  が  $\kappa$ -nnd $\Delta$  性をもつことが必要十分である.
- (3)  $X \times Y$  が正規, かつ, 長方形的積空間であるためには, 任意の  $\kappa \in \mathcal{S}^*(X)$  に対して,  $Y$  が  $\kappa$ -dop 性をもつことが必要十分である.

ここで,  $\mathcal{S}^*(X)$  は,  $X$  の閉集合と同相な定常部分集合をもつような正則非可算基数  $\kappa$  全体の集合.

定義 18. 空間が非孤立点を高々 1 つしかもたないときほとんど離散であるという. 唯一の非孤立点  $q$  を明示して,  $(Y, q)$  はほとんど離散な空間である, などともいう.

コンパクト空間や, ほとんど離散な空間は, 明らかにパラコンパクトで DC-like である. また, 正則非可算基数  $\kappa$  は全順序位相空間, 特に GO 空間なので, オーソコンパクトな単調正規空間であり,  $\mathcal{S}^*(\kappa) = \{\kappa\}$  である. よって, 上の定理から次の系が得られる.

系 24<sup>(5,6)</sup>.  $\kappa$  は正則非可算基数で,  $(Y, q)$  はほとんど離散な空間とする.

- (1)  $\kappa \times Y$  がオーソコンパクトであるためには,  $Y$  が点  $q$  において orthocaliber  $\kappa$  をもつことが必要十分である.
- (2)  $\kappa \times Y$  が  $\Delta$ -パラコンパクトであるためには,  $Y$  が点  $q$  において  $\kappa$ -nbd $\Delta$  性をもつことが必要十分である.
- (3)  $\kappa \times Y$  が (正規, かつ) 長方形的積空間であるためには,  $Y$  が点  $q$  において  $\kappa$ -dop 性をもつことが必要十分である.

問題 2 (nbd $\Delta^n$ -問題).  $\kappa$  は正則基数,  $2 \leq n < \omega$  とする. ほとんど離散な空間  $(Y, q)$  で,  $Y$  が  $q$  において,  $\kappa$ -nbd $\Delta^{n-1}$  性をもつが,  $\kappa$ -nbd $\Delta^n$  性をもたないものは存在するか?

定義 19. 集合  $D$  上のフィルター  $\mathcal{F}$  で, 各  $d \in D$  に対して,  $D \setminus \{d\} \in \mathcal{F}$  となるものを,  $T_1$ -フィルターとよぶことにする.

ほとんど離散な  $(T_1)$ -空間を考えることは, 任意の集合上の  $(T_1)$ -フィルターを考えることと概ね同じことなので, 上記の nbd $\Delta^n$ -問題は, 次のように, フィルターに関する問題に書き換えられる.

問題 3 (nbd $\Delta^n$ -問題).  $\kappa$  は正則基数,  $2 \leq n < \omega$  とする. ある集合上の  $T_1$ -フィルターで,  $\kappa$ -nbd $\Delta^{n-1}$  性をもつが,  $\kappa$ -nbd $\Delta^n$  性をもたないものは存在するか?

補題 25. 正則非可算基数  $\kappa$  と  $n \in \omega$  に対して, 次は同値である.

- (a) ほとんど離散な空間  $Y$  で,  $\kappa \times Y$  が長方形的積空間であるが,  $\Delta$ -パラコンパクトでないようなものが存在する.
- (b) ほとんど離散な空間  $(Y, q)$  で,  $Y$  が  $q$  において  $\kappa$ -dop 性をもつが,  $\kappa$ -nbd $\Delta$  性をもたないものが存在する.
- (c) ある集合  $D$  上の  $T_1$ -フィルター  $\mathcal{F}$  で,  $\kappa$ -dop 性をもつが,  $\kappa$ -nbd $\Delta$  性をもたないものが存在する.



(d)  $\kappa$  に対して  $\text{nb}\delta\Delta^2$ -問題が肯定的な答えをもつ.

系 26. オーソコンパクトな単調正規空間  $X$  とパラコンパクトな DC-like 空間  $Y$  の積  $X \times Y$  で、長方形的積空間であるが、 $\Delta$ -パラコンパクトでないようなものが存在するためには、ある正則非可算基数  $\kappa$  に対して、 $\text{nb}\delta\Delta^2$ -問題が肯定的な答えをもつことが必要十分である.

定理 27<sup>(4)</sup>.  $\theta$  が正則基数で  $\kappa = \theta^+ = 2^\theta$  ならば、 $\kappa$  に対して  $\text{nb}\delta\Delta^2$ -問題は肯定的. 特に、連続体仮説の下では、 $\omega_1$  に対して  $\text{nb}\delta\Delta^2$ -問題は肯定的.

問題 4. ZFC のみから、 $\text{nb}\delta\Delta^2$ -問題が肯定的となる正則非可算基数  $\kappa$  の存在を導くことはできるか?

補題 28. 正則非可算基数  $\kappa$  と  $n \in \omega$  に対して、次は同値である.

- (a) ほとんど離散な空間  $Y$  で、 $\kappa \times Y$  が  $\Delta$ -パラコンパクトであるが、 $\Delta^3$ -パラコンパクトでないようなものが存在する.
- (b) ほとんど離散な空間  $(Y, q)$  で、 $Y$  が  $q$  において  $\kappa\text{-nb}\delta\Delta$  性をもつが、 $\kappa\text{-nb}\delta\Delta^3$  性をもたないものが存在する.
- (c) ある集合  $D$  上の  $T_1$  フィルター  $\mathcal{F}$  で、 $\kappa\text{-nb}\delta\Delta$  性をもつが、 $\kappa\text{-nb}\delta\Delta^3$  性をもたないものが存在する.
- (d)  $\kappa$  に対して  $\text{nb}\delta\Delta^3$ -問題が肯定的な答えをもつ.

系 29. オーソコンパクトな単調正規空間  $X$  とパラコンパクトな DC-like 空間  $Y$  の積  $X \times Y$  が  $\Delta$ -パラコンパクトであるが、 $\Delta^3$ -パラコンパクトでないようなものが存在するためには、ある正則非可算基数  $\kappa$  に対して、 $\text{nb}\delta\Delta^3$ -問題が肯定的な答えをもつことが必要十分である.

事実 30. ある正則非可算基数  $\kappa$  に対して  $\text{nb}\delta\Delta^3$ -問題が肯定的な答えをもつならば、単調正規空間  $M$  で、 $\Delta$ -パラコンパクトであるが、 $\Delta^3$ -パラコンパクトでないものが存在する.

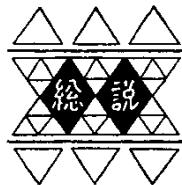
問題 5. ZFC に、 $\text{nb}\delta\Delta^3$ -問題が肯定的となる正則非可算基数  $\kappa$  の存在を追加した公理系は無矛盾か?

謝辞

本稿、特に 4 節の多くの部分において、家本宣幸氏、矢島幸信氏との共同研究の内容をもとにさせていただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- (1) R. Z. Buzyakova, Separation of a diagonal, *Topology and Appl.* **157** (2010), 352–358.
- (2) F. Galvin and R. Telgársky, Stationary strategies in topological games, *Topology and Appl.* **22** (1986), 51–69.
- (3) Y. Hirata, Orthocompactness implies  $\Delta$ -paracompactness for the product of a  $\Delta$ -paracompact normal space and a compact space, preprint.
- (4) Y. Hirata, Dividing  $\Delta$ -properties on monotonically normal spaces, preprint.
- (5) Y. Hirata, N. Kemoto and Y. Yajima, Products of monotonically normal spaces with various special factors, *Topology and Appl.* **164** (2014), 45–86.
- (6) Y. Hirata and Y. Yajima, Separation of diagonal in monotonically normal spaces and their products, *Topology and Appl.*, to appear.
- (7) N. Kemoto and Y. Yajima, Orthocompactness and normality of products with a cardinal factor, *Topology and Appl.* **49** (1993), 141–148.
- (8) R. Telgársky, Spaces defined by topological games, *Fund. Math.* **88** (1975), 193–223.
- (9) Y. Yajima, Products of monotonically normal spaces with factors defined by topological games, *Topology and Appl.* **159** (2012), 1223–1235.



## 3M&I 多様系序論：個体アプローチ， 企業素粒子論とバランシング論

松井 正之\*

### The 3M&I-Variety: Body-approach, Enterprise-Particle and Balancing Issues

Masayuki MATSUI\*

#### 1. はじめに

一般に、森を見るのに、システム中心的アプローチと、個体中心的アプローチがある。前者は、各木を要素(点)と見て森を考えるのに対して(要素還元主義)，後者は各木を分解できない自律ある個体と見て森全体の関係を考えている。その原型であるステーション中心的アプローチは、最初に CSPS 研究<sup>①</sup>で試みられ、体系化がなされている<sup>②</sup>。

個体として企業を考えた例として、企業 3M&I 系である ERP/SCM 系が、この個体中心的アプローチによる多センター問題として取り上げられる。これは、企業ネットワーク上での直列(SCM)対並列(ERP)の問題でもあり、利益/コスト・バランシング問題として数値的に考察がなされている。

本総説では、上記の議論によって、3M&I(ヒト,モノ,カネと情報)からなる多様系への、個体中心的アプローチについて多センター論と、そのバランシング試論をまとめている。この問題のタイプは、また物理学における素粒子論の世界から、天文学にわたって、その原型が見られる(サービス体も含めて<sup>③</sup>)。

これが、本論の着眼視点であり、最初に企業素粒子論を提示している。すなわち、物理学(素粒子)の<4 状態>は、企業(3M&I)の<4 極態>と符合する。

他方では、F. W. テイラーは約 100 年前に、すでに<マネジメントは術(art)である>と指摘している<sup>④</sup>。この点で、3M&I からなる企業のマネジメントは、3M&I 多様系の術であると考えられ<sup>⑤⑥</sup>、その知識とワザ(技)の体系からなることが求められる。N. ウィーナーのサイバ

ネティクス<sup>⑦</sup>では、これら<通信と制御に関する理論>類に相当するだろう。

#### 2. 3M&I 多様系問題

##### 2. 1 必要多様性と拘束

多様系として、ここでは一般に Man ヒト(人), Material&Machine モノ(物), Money カネ(金)と, Information 情報(方法)からなる、3M&I システム(図 1)を想定する。このとき、最初の 3M は資源を表し、次の I は資源に関する情報(方法)を表しており、取りうる可能な状態の数は、多様性(variety)の空間をなしている。

この多様性を規定(拘束)する尺度として、情報理論より冗長度(redundancy)を導入して標準化の程度を表すことができる。標準化は、個性化と統合化をその両端にもち、この範囲内を変動している。最近の社会でみると、グローバルゼーションは異文明の標準化に向かっており、グローカリゼーションは、個性化との共存を模索している。

この 3M&I 系が現存するには、必要多様度の法則(law of requisite variety)<sup>⑧</sup>が成立していることが求められる。この法則は、端的にいえば、多様度だけが多様度を破壊することができるか、情報なしには選択できないということである。他方、すべての自然法則は一つの拘束であり、拘束(冗長度)があるときにはいつも利得が得られる。

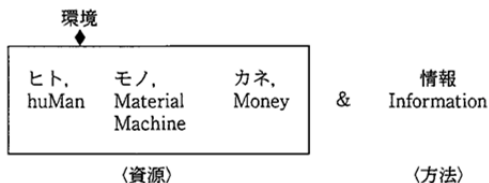


図 1. 3M&I システム

##### 2. 2 企業 3M&I 多様系

企業は、3M&I システム(図 1)から観ることができ、図

\*教授 情報システム創成学科  
Professor, Dept. of Information Systems Creation

2のように表される<sup>6)</sup>。図2は、企業が生産(モノ)を中心に、人事(ヒト)、財務(カネ)の各部門からなり、これらが時間とともに行動するプロセスからなる。このプロセスを規定(組合せ/連結)するのが、方法(情報/品質)であり、戦略ともなり、マーケティング活動をえて製品/サービスを販売する。

特に、単発的な3M&Iシステムがプロジェクトと呼ばれるのに対して、(生産)企業は反復的な3M&Iシステムであるのが普通である。反復的なシステムは、3M資源の構造的な次元とともに、動的な時間的次元として、情報による計画、スケジューリング問題の部類や、戦略プロセスをもっている。

マネジメントは、経営資源を一つのトータルシステムの結合する過程であり、そこにはある種の組み合わせに関する方法、戦略等の多様性問題がある。システム的には、これは多様性の術であると考えられる。この多様性の増大を防止するためには、構造(拘束)として、規制、制度などの制約が存在して、その範囲下での利益の最大化等が図られる<sup>6)</sup>。

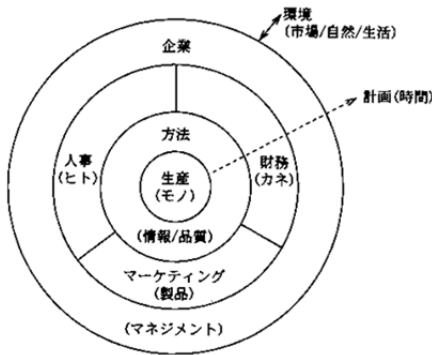


図2. 企業の3M&Iシステム

### 3. 3M&Iと企業素粒子論

#### 3. 1 バランス・ソリューション

企業のバランス・ソリューション法の代表は、最近のバランス・スコアカード(BSC)<sup>10)</sup>であろう。これは、企業を単なる利益目的と考えないで、エコロジカルに生存するための価値バランスを重視するときに有効である。このアプローチをベースに、種々の理論の符合合わせを行い、整理したのが図3である。

図3は、一つはBSCの理論、経営戦略論<sup>11)</sup>と楢円交叉理論<sup>9)12)</sup>を符合させて、戦略パターンを加え合わせしたものである。また、これらの3理論と、ビジネス・コンセプト4要素の組み合わせによって、製品×企業のサステイナビリティ下での経済性(利益軸)と、信頼性(時間軸)の動的バランス・ソリューション法の体系化<sup>13)</sup>を可能にしている。

この図3の特徴は、楢円交叉理論を基底にすることで、戦略ソリューションが点ではなく、面で与えられていることである。その意味で、図3は経営者の戦略マップとして、利益/コスト・バランスングに有効と考えられる。

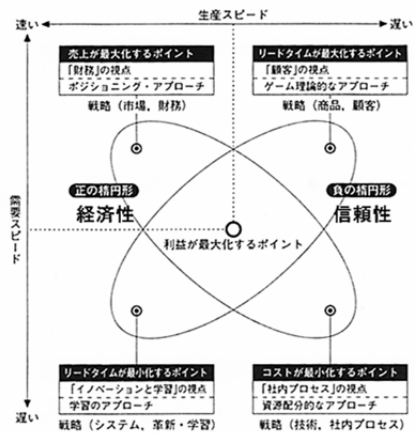
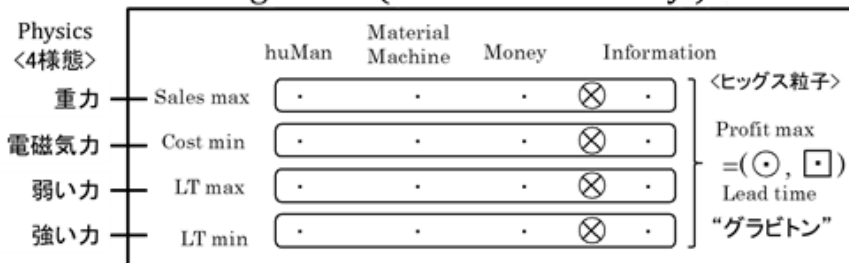


図3. バランス・ソリューション概要

### Management (⇔An Art of Variety) :



$$\Rightarrow \left( \begin{array}{l} \text{Cycle : } Z(\text{sales}) = X(\text{cost}) + D(\text{profit}), \\ L(\text{LT}) : \text{Lead time} \rightarrow W(\text{power}) = Z \times L \end{array} \right)$$

図4. 個体の3M&I系:エレメンタリー・ビュー

### 3. 2 試論：企業素粒子論の概要

企業は、一般に 3M&I 要素からなっている目的システムといわれる。ここで 3M とは、ヒト、モノ、カネ(物質粒子)であり、I とは情報(力を伝える粒子)である。ここでは、この視点から企業という個体(人工体)を取り上げて、物質の素粒子論と対比させて論じる<sup>(13)</sup>。

この 3M&I という 4 要素(粒子)は、企業のとりうる極(ポジション)によって、<異なる 4 様態(場)>を呈する。4 様態(4 つの力の相互作用)とは、松井理論(図 4, 5)でいう楕円交叉マップの 4 極態(収益最大、費用最小、LT 最大、LT 最小の場)である。さらに企業は、経済性(利益)Z と信頼性(ラグ)L を目的(ひも)にもっている。

これらから、企業の 16 要素と、物質の 16 粒子が対応をみる。17 番目の、物質に重さを与える粒子である“ヒッグス”は、企業の“利益”(=収益-費用)に相当する。また、そうすると重力を伝える“グラビトン”は、企業の“信頼生”(タイムラグ)に相当するだろう。

図 4 はこの企業素粒子論のまとめであり、図 5 の楕円交叉理論と対比することにより、符合対応していることがわかる。また、そのバックボーンとして、松井の式 ( $W=ZL$ ) の存在がみられる。

なお、上位における質点のニュートン力学と、個体の松井の式との関係は付録に示されている。

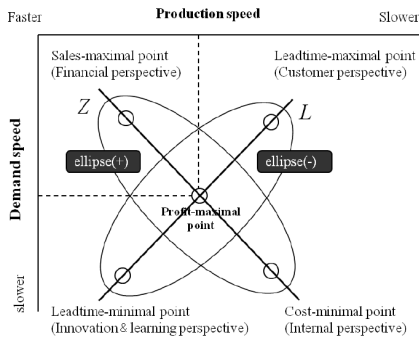


図 5. 楕円交叉理論と松井の式( $W=ZL$ )

## 4. 多センターの場合

### 4. 1 製販：直列対並列系

2 センター (MGM) では、サプライ・チェーンを販売企業と生産企業のマネジメント・ゲームモデル(MGM)の 2 連鎖させた企業系モデル (図 6) が考えられる<sup>(14)</sup>。この直列タイプで連鎖している SCM に対して、ERP のように販売と生産部門が同一企業内で連携するような並列モデルも考え、利益バランシング問題を取り上げる。

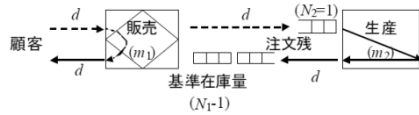


図 6. 2 センター(MGM)モデルの例

いま、図 7 のように販売 ( $i=0$ )、生産 ( $i=1$ ) の MGM を直列または並列に連鎖させたものを用いる。連鎖間では情報(需要スピード) $d$  を共有し、情報伝達遅れおよび製品等の配送時間はないものとする。

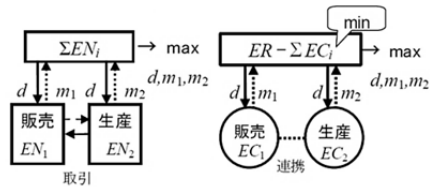


図 7. 直列モデル(左)と並列モデル(右)

ここで、直列(SCM)と並列(ERP)の違いは、前者は複数の企業体での利益(限界利益)の統合最適化を図るが、一方後者は、生産と販売をひとつの企業で連携する場合と考える。そのため、連鎖間取引は発生せず、それぞれの部門における運用費用のバランシングが注目される。

直列、並列とも、図 8, 9 から需要スピード(サイクルタイム)  $d$  に関して最大値を持つことがわかる。直列モデルでは、 $EN1 \doteq EN2$  のときに利益最大化になっている(図 8)。並列モデルでは、図 9 より  $EC1 \doteq EC2$  のとき利益最大化となり、図 8 と併せるとある種のサドル問題が発生している。

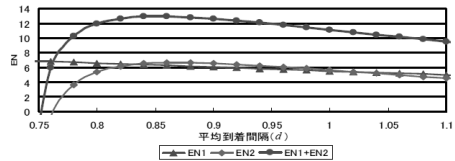


図 8. 直列モデルの利益最大化 ( $m_1=0.53, m_2=0.73$ )

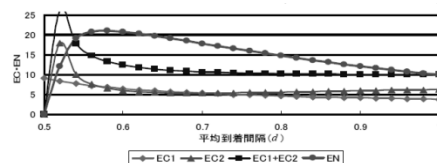


図 9. 並列モデルの利益最大化 ( $m_1=0.40, m_2=0.50$ )

表1 SCM バランシング表 ( $m_0, m_1$ )

表2 ERP 対 SCM 利益バランシング

SCM	$m_0$	$m_1$	$m_2$	ERP	$m_0$	$m_1$	$m_2$
	0.05	0.24	0.12		0.05	0.33	0.1
	EN0(販売)	EN1(組立)	EN2(加工)		EC0(販売)	EC1(組立)	EC2(加工)
	8.521562	8.78547338	9.119624		1.478438	5.511229	7.844724

4. 2 ERP 対 SCM タイプ

次に、この2センターからなるマネジメント・ゲームモデル (MGM) の3センター化モデル<sup>(4)</sup>を考える。同様に、ERP タイプとSCM タイプとの利益(限界利益)比較、考察を行い、その特徴を明らかにすることで、これからの企業連携戦略に役立てばと考える。

例として、販売( $=0$ )、組立( $=1$ )、加工( $=2$ )からなる3センターモデル(図10)を用いる。このとき、ERPモデルは組立と販売、加工をひとつの企業で連携し、企業内の費用最小化を目指す。一方、SCMモデルは複数の企業体での利益の統合最適化を目指す。

このデルタイプでは、VMI(バンダー在庫管理)方式を導入し、加工での待ちが基準在庫量を超える際は外注(確率  $PN_2$ )に出し、外部市場で部品を調達する。また、加工企業ではロット生産を行うものとし、連鎖間では情報を共有し情報の遅れおよび製品等の配送時間は無視できるものとする。

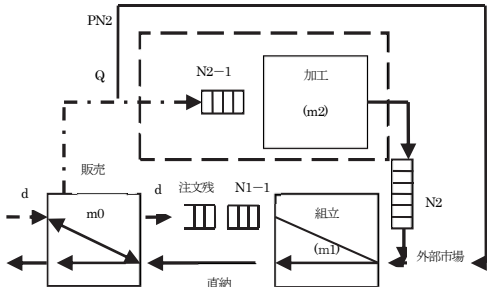


図10. デルタイプの製版モデル例

(a)利益バランシング

表1は、3センター問題を把握するために考案されたバランシング表である(双曲線タイプ)。  $m_0$ (販売)、  $m_1$ (組立)を軸にとり  $EN_0 \approx EN_1$  (誤差5%)の部分のセルと  $EN_0+EN_1$ が最大(誤差1%)の部分のセルを色付けしている。

このバランシング表を使い、3センターをそれぞれ組み合わせることによって利益最大となる各企業の処理時間を求める。その際、ERPモデルにおいては、各部門のECの割合を変えて利益最大化を行った結果が、表2で得られている。

表1, 2からSCMモデルにおいては利益バランシングと楕円理論<sup>(4)(10)</sup>が成立しているが、ERPモデルの利益最大化においては相対費用のバランシングと楕円理論(双曲線タイプ)<sup>(4)</sup>が見られる。

(b) EN と LT, BT の比較

次に、利益 EN を経済性の指標とし、リードタイム LT と稼働率 BT を信頼性の指標として比較を行っている。

図11と図12は平均到着間隔時間  $d$  を変化させたときの各モデルの EN と LT の変化を表したものである。

図11より、各需要  $d$  において経済性の面 EN に関して ERP モデルがより優れていることが分かる。また、BT に関しては、2つのモデルで差が見られなかったが、図12より各需要  $d$  において、もう一つの信頼性の面 LT に関して SCM モデルがより LT が短く、信頼性の面で優れていることが分かる。

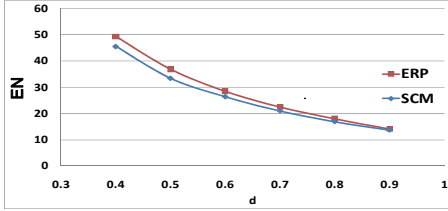


図 11. ERP と SCM の EN の比較

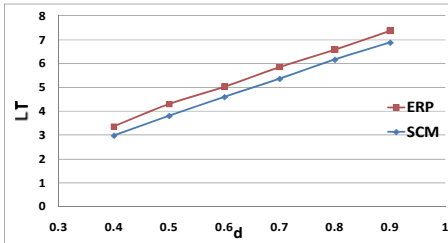


図 12. ERP と SCM の LT の比較

5. メジアン・バランシング法

5. 1 システム・バランシング問題

対象としているのは、離散系の個体ネットワーク、すなわち個体中心のアプローチ(BCA)によるネットワーク問題であり、従来のコンベヤ系へのステーション中心のアプローチ(SCA)<sup>(1)(2)</sup>の発展形である。ここでの個体とは、工程、工場、家計、企業などの人工体を示して、この問題におけるメジアン・コントロール法は、神大紀要<sup>(17)</sup>で解説されている。

ここでは、各個体がメジアン・コントロールされた場合のネットワーク系のバランシング問題を考えている<sup>(18)</sup>。最初に、前提となるバランシングの定義と仮説の要約を与えてから、経営工学分野における従来のライン・バランシング法との対応が指摘され、このメジアン・アプローチの位置づけがなされている。

最初に、コンベヤ系の BCA 研究に対するメジアン・バランシング法が示される。この問題のメジアンは、IE でのピッチタイムに相当すると考えられ、この簡易なサイクル・タイムの決定例が与えられている。従来の伝統的なピッチタイムの決め方は、経験的な試行錯誤法であった。

次に、この方法は企業系チェーンにおける限界利益(メジアン)のフローバランシング問題にも対応することから、この発展につながる試み(在庫ケース)が与えられている。これは、クラウド環境下で可能となる有用な世界と考えられ、さらにより大規模な社会・経済ネットワークの見えざるバランシング問題にも広げられる。

バランシングとは、ここでは「対象システムにおける集中化(bottlenecked)対分散化(balanced)の過渡的な非均衡化状態(umequilibrating)からの安定化調整である」とする<sup>(18)</sup>。他方、個体間においては、一般的に相加平均と相乗

平均の関係があると考えられ、サイクル・タイム下でもこの関係から、均衡点は各個体が平等であるという仮説が考えられる。

従来の MGM(個体)チェーンの研究から、この平等の意味は、直列系では各個体の利益追求で等しくなるサイクル・タイムのときに、チェーンの利益も最大になる win-win 関係である。このサイクル・タイムが、チェーンの需給スピードであり、見えざる手に相当する。並列系では、各個体コスト追求で等しくなるときにチェーンの利益も等しく、最大化する。

5. 2 伝統的対メジアン法

経営工学分野での伝統的なアプローチは、表 3 にまとめて要約をされている。最近のサイクル・タイムとバッファを同時に決められるアプローチ③(SALPS)は、システム的で実用的と考えられる。

また、ここで提案されるアプローチ④は、算術平均ではなく、メジアン(カメレオン基準)によるものである。このメジアンは、(正味)作業時間に余裕率を加えたピッチタイム(1)式に相当すると考えられる。

$$\begin{aligned} \text{ピッチタイム} &= \text{正味作業時間(算術平均)} \\ &+ \text{バランスロス(組余裕率)} \\ &+ \text{その他の余裕率} \quad (1) \end{aligned}$$

表 3. 伝統的対確率的アプローチ問題

種々のアプローチ	パラソキ	計算	方法	
伝統的	①平均時間	x	〇	組合わせ
	②生産率	Δ	x	解析的
確率的	③平均コスト	〇	x	2段階法
	④メジアン	〇	〇	新聞売り子

提案法の場合では、メジアン値(MI)は、新聞売り子モデルより、個体 i の確率分布 F(t)がカメレオン基準( $\bar{\beta}_i$ )を満たす次式として求められる。

$$F_i(MI_i) = \frac{\beta_3 - \beta_1}{\beta_2 + \beta_3} = \bar{\beta}_i \quad (0 < \bar{\beta}_i < 1), \quad i=1, 2, \dots, K \quad (2)$$

ただし、 $\beta_j(j=1,2,3)$ は、与えられたペナルティであり、K は個体の総数である。

以下では、複数の K 個体からなるネットワークのバランシング法を検討している。企業系のサプライ・チェーンの場合、その模式図は図 13 (K=4)で示される。ここで、次式になる。

$$\alpha_1 \bar{\beta}_1 + \alpha_2 \bar{\beta}_2 + \dots + \alpha_K \bar{\beta}_K \rightarrow \min_d \{ \bar{\beta}_i \} \quad i=1, 2, \dots, K \quad (3)$$



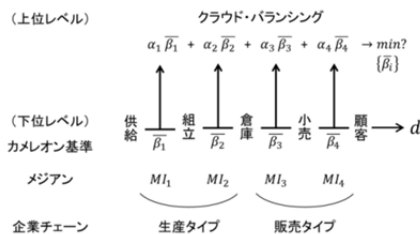


図 13. クラウド環境下のメジアン・バランシング問題(d:需給スピード)

バランシング解は $|\alpha_1\beta_1| = |\cdot| = \dots = |\alpha_k\beta_k|$ である。特に、 $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_k = d$  のとき、 $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k$  (完全バランシング状態)である。

### 6. 直列タイプのバランシング

#### 6. 1 組立ライン・バランシング問題

通常のコンベヤ系である ALS<sup>(9)(12)</sup>における確率コストアプローチとして、費用が遊休・遅れに比例しないか、あるいは時間に比例するかが異なる、ストッパーのあるモデルがある。この、ALS については新聞売り子問題の解法を用いることで、最適なサイクル・タイムを費用計数のみで決定することができる<sup>(19)</sup>。

定式化例は、目標サイクル・タイムに対して遊休・遅れが発生した場合、遊休時間・遅れ時間の長さに関係なく一定額のコストがかかるというモデルである。この評価式は、以下のとおりになる。

$$EC(d) = \sum_{i=1}^K (\beta_1 d + \beta_2 \int_0^d f_i(x) dx + \beta_3 \int_d^\infty f_i(x) dx) \tag{4}$$

ここで式(4)を d で微分し、= 0 とおくことで式(5)を得る。

$$\sum_{i=1}^K f_i(d) = \frac{\beta_1 K}{\beta_3 - \beta_2} \tag{5}$$

よって、式(4)を満たすようなサイクル・タイム d がこのモデルにおいてコストを最小にすることができる最適サイクル・タイムであると考えられる。これは、式(3)の代用とする。

組立ラインシステム(ALS)のシミュレータである SALPS が利用される。このときのシミュレーション結果は以下の表4で示す。提案法で求めたサイクル・タイムは  $d = 1.4$  のとき、SALPS でシミュレーションをして得られた最適サイクル・タイムは  $d = 1.3$  となり、両者にはサイクル・タイムで 0.1 の誤差はある結果となった。また、総費用にもあまり差が見られない。

この理由として、新法を適用するに当たり、2つのモデル間の費用係数の対応付けが完全にできていないことが挙げられる。他方、図 14 は、別のアプローチ③により求められた結果である。これらより、ボトルネック工程②、⑤は、表 4 の  $\beta_2$ 、 $\beta_5$  と対応していることがわかる。すなわち、メジアン・バランシング法である提案法の妥当性がわかる。

表 4 メジアン・バランシングの検証

d	総費用	$\bar{\beta}_1, \bar{\beta}_3, \bar{\beta}_4$	$\bar{\beta}_2$	$\bar{\beta}_5$	$\sum \bar{\beta}_i$
1.0	469.5706	0.8773	0.6608	0.8541	4.146
1.1	91.20302	0.7790	0.6818	0.7973	3.816
1.2	85.43137	0.6692	0.6804	0.7200	3.408
1.3	84.78923(SALPS)	0.5591	0.6604	0.6324	2.970
1.4	84.88829(新法)	0.4561	0.6260	0.5423	2.536
1.5	85.45898	0.3645	0.5813	0.4557	2.130
1.6	86.13179	0.2862	0.5330	0.3761	1.765

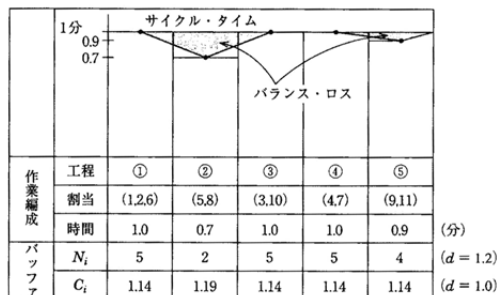


図 14. ピッチ・ダイアグラムとスタッフ例<sup>(9)</sup>

#### 6. 2 企業チェーン・バランシング例

あるフランチャイズ SCM のデータをもとに考える(図 15)<sup>(20)</sup>。いま、入荷量、出荷量、在庫量をそれぞれ、工場(倉庫)が商品を入荷した量、出荷した量、商品が保管されている量とする。工場(M 社)の t 期での出荷量は、倉庫(N 社)の t 期での入荷量となる。

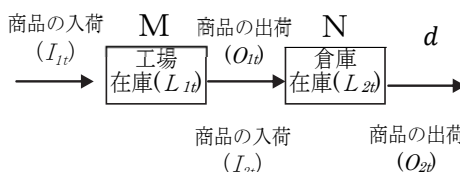


図 15. 2 企業チェーン・システムの例

このとき、このバランシング評価として次式を式(3)の代用と考える。

$$M \text{ 工場在庫} + N \text{ 倉庫在庫} \rightarrow \min\{\bar{\beta}_i\} \tag{6}$$

ただし、各在庫は各新聞売り子問題の解とし、総和の最小化を行うこととする。

この直列 SCM 系において、M 工場と N 倉庫からなる  $\beta_1 - \beta_2$  戦略図表が、取り上げられる。 $\beta_1 - \beta_2$  戦略図表は行や列に小売、倉庫の  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  をとり、入荷量や出荷量、在庫量など必要な情報をマトリックスの形で表示したものである。表中のバランスとは、在庫の変動が年間平均在庫量に比べ、どのくらい差があるのかを見るための指標の在庫量は各月の月末在庫量である。

つまり、表 5 は、小売の  $\beta_1$  や倉庫の  $\beta_2$  の値をいろいろ変化させて個別に入荷量や出荷量、在庫量等の値を求めた結果をマトリックス表の形でまとめたものである。表 5 から、各月の工場在庫と倉庫在庫の  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  値は、一部の月(7, 9, 4月)を除いて、ほぼ同じ傾向(値)が見られる点が注目される。

また、このときの年間平均在庫量は 5176 であり、実績在庫量 8074 に比べて少なく、メジアン・バランス法の効果性を示している。ただし、この結果は出荷量が制御できないものとし、入荷量で在庫を制御した場合である。

表 5  $\beta_1 - \beta_2$  戦略図表の例

	6月	7月	8月	9月	10月	11月
引継ぎ在庫	7000	5595	7874	6632	5624	8782
工場在庫( $\beta$ )	58(0.4)	907(0.5)	1010(0.6)	2314(0.7)	1418(0.5)	897(0.5)
倉庫在庫( $\beta$ )	278(0.4)	9(0)	2057(0.5)	1542(0.4)	1607(0.4)	866(0.4)
出荷量	7723	7318	14356	18485	9122	15245
入荷量	1059	2640	9549	15710	6522	8227
在庫量	336	916	3067	3857	3025	1763
バランス	78178	84974	54502	47241	58050	61907
品切れ	0	0	0	0	0	0
	12月	1月	2月	3月	4月	5月
引継ぎ在庫	6104	10636	5856	13343	12626	7510
工場在庫( $\beta$ )	1851(0.5)	254(0.5)	2577(0.5)	91(0.3)	2307(0.1)	2837(0.5)
倉庫在庫( $\beta$ )	1490(0.4)	1233(0.4)	883(0.4)	96(0.4)	1386(0.4)	2207(0.5)
出荷量	11201	19609	13748	23422	13055	9904
入荷量	8438	10460	11352	10266	4122	6911
在庫量	3341	1487	3480	187	3693	4517
バランス	23779	75988	35552	126559	83958	29870
品切れ	0	0	0	0	0	0

## 7. まとめと今後

大学に入学して間もなく、N. ウィーナーの「サイバネティクス」に出会い、その洗礼を受けた。これが、本総説の原点にあり、このささやかな仕事は、W. R. アシュビー<sup>(8)</sup>による「多様性」論や、また最近の IoT(internet of things)などの発展につながっていければ幸いである。

今後は、企業系だけでなく、経済系への個体中心のアプローチも展開してゆきたいと考えている。世界は、ますますグローバル化が進行しており、閉システム下(地球は1つ)でのワールドワイドな分業とバランス(効率対ムダ)の問題が生じてきつつある。全体対各個体の相対論的な存在が問われている。

## 参考文献

- (1) Matsui, M., CSPS Model: Look-Ahead Controls and Physics, International Journal of Production Research, Vol.43, No.10, pp.2001-2025 (2005)
- (2) Matsui, M., Conveyor-Like Network and Balancing, by Savares, A. B. (ed), Manufacturing Engineering, NOVA, pp.65-87 (2011)
- (3) Stamp, D., The Invisible Assembly Line Boosting White-Collar Productivity in the New Economy, Amacom, NY, 1995
- (4) F. W. テイラー著, 上野一郎訳編: 科学的管理法, 産業能率大学出版部, 1969年
- (5) 松井正之: 確率的マネジメントと設計序論(1)(2), 日本経営工学会秋季予稿集, pp.43-44, 62-63 (1977)
- (6) 松井正之・由良憲二: 基礎経営システム工学, 共立出版, 2002年
- (7) N. ウィーナー著, 池永・彌永・室賀・戸田共訳: サイバネティクス—動物と機械における制御と通信, 第2版, 岩波書店, 1962年
- (8) W. R. アシュビー著, 篠崎・山崎・銀林共訳: サイバネティクス入門, 宇野書店, 1967年
- (9) 松井正之: 生産企業のマネジメント—利益最大化と工場理学, 共立出版, 2005年
- (10) Kaplan, R. S. and Norton, D. P., The Balanced Scorecard: Measure that Drive Performance, HBR, Jan.-Feb., pp.71-79 (1992); 邦訳「新しい経営モデル バランス・スコアカード」, DHB, 2003年8月号
- (11) 加藤俊彦・青島矢一: 競争戦略論(1), 一橋ビジネスレビュー, SUM-AUT., pp.102-114 (2000)
- (12) Matsui, M., Manufacturing and Service Enterprise with Risks: A Stochastic Management Approach, Springer, 2008
- (13) Matsui, M., Manufacturing and Service Enterprise with Risks II: The Physics and Economics of Management, Springer, 2014
- (14) 古川淳悦: 2MGM モデルの利益バランス分析, 電気通信大学卒業論文予稿, 2008年
- (15) 堀川敏志: ERP モデル対 SCM モデルのバランスにおける利益比較と考察, 電気通信大学卒業論文予稿, 2010年
- (16) 片山俊宏・松井正之: 直並列 K センターモデルの利益バランス考察, 日本 OR 学会春季アブストラクト集, pp.142-143(2010)
- (17) 松井正之: 効率対ムダ世界におけるカメレオン基準とメジアン・コントロール法, 神奈川大学工学研究所

所報, No.36, pp.40-45 (2013)

- (18)松井正之：メジアン(カメレオン基準)・バランシング法—コンベヤ生産系から企業系チェーンに向けて，日本経営工学会春季予稿集，pp.16-21 (2014)
- (19)結城拓也：確率コストアプローチによるシステム・バランシング研究，電気通信大学修士論文予稿，2010年
- (20)福富浩太：ある企業連携チェーンにおける基準在庫分析，電気通信大学修士論文予稿，2011年

#### 付録：ニュートン力学(質点)対松井の式(個体)

ここでは，質点のニュートン力学と個体の松井の式との対比関係を示している。ただし，ここで以下とする。

速度( $v$ )  $\leftrightarrow$  Z：サイクル値(スピード間隔)

質量( $m$ )  $\leftrightarrow$  L：平均在庫量(位置ポテンシャル)

- ① 第1法則(慣性の法則)

慣性 $\leftrightarrow$ 定常性(松井ロジック)，

$$W = ZL \text{ (松井の式)}$$

$$\leftrightarrow W = mv : \text{運動量保存則}$$

(リードタイム)

- ② 第2法則(ニュートンの運動方程式)

力(F)： $\bar{W} = Z\bar{L}$  (松井の式)，ただし

$$\bar{L}(=W) : \text{リードタイム}$$

$$=Z(ZL) = L(Z)^2$$

$$\leftrightarrow F = mv^2 \text{ (=}ma, a: \text{加速度)}$$

- ③ 第3法則(作用・反作用の法則)

$$\vec{F}_{12}(\text{作用力}) = \vec{F}_{21}(\text{反作用力})$$

$$\leftrightarrow \vec{W} = \vec{W} : \text{(ケプラーの) 楕円理論}$$

(天体の軌道は，楕円，双曲線，放物線に分かれる。

— [14][15][16]参照)



## 小型電気自動車のための CFRP ボディと 車両制御の融合技術開発

林 憲玉\* 竹村 兼一\* 山崎 徹\*  
中村 弘毅\*\* 加藤木 秀章\*\* 高山 英一\*\*\*

### Development of Vehicle Control and CFRP Chassis for Micro Electric Vehicles

Hun-Ok LIM\* Kenichi TAKEMURA\* Toru YAMAZAKI\*  
Hiroyuki NAKAMURA\*\* Hideaki KATO\*\* Eiichi TAKAYAMA\*\*\*

#### 1. はじめに

近年、様々な電気自動車(Electric Vehicle: EV)が市場に普及しつつある。EV は内燃機関自動車と比較し、車両を構成する部品点数が少なく、排気ガスを車両から排出しないため環境負荷が小さい。また、電気モータはトルク応答が内燃機関に比べて速いため、発生したトルクを高速かつ正確に制御でき、自動運転などの車両制御技術が応用しやすい。しかし、航続距離は内燃機関自動車に劣り、充電にかかる時間が長いなどの課題があるため、一度の走行が短い都市交通への応用がより適していると考えられる。

このような背景から EV の中でも、近距離、短時間の使用に限定した 1 人から 2 人乗りの新しい移動手段として小型 EV(Micro Electric Vehicle: MEV)が注目されている。一般生活における車での一日当たりの移動距離は、約 6 割が半径 10km 圏内となっており、車両に搭乗する人数も 2 人以下が大半を占めている。また、国土交通省は軽自動車より小型で 1 人もしくは 2 人乗りの自動車の新たな車両規格の導入を決定<sup>1)</sup>している。

しかしながら、小型電気自動車普及を妨げる障害が数多く存在する。まず、軽自動車よりも小さな車体であるため、衝突に弱い。車体の小型軽量化と高剛性化を両立するためには複合材料などの新素材の利用が必要不可欠である。キャビンに比強度及び比剛性に優れた炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を用いることで、軽量かつ高い安全性を有する小型電気自動車を製作することが可能になると期待されて

いるが、キャビンに用いる CFRP と車体を構成するチューブラーフレーム構造の金属部材を接合することができる部材を開発する必要がある。

また、自動車は一般的にホイールベースやトレッドを長くすることで安定化し、短くすることで小回りが利く。そのため、小型自動車は都市部において小回りが利くといった利点がある一方で、姿勢が不安定になりやすく、ピッチングやローリング振動が発生しやすい。しかし、電気モータの即応性を利用した姿勢安定化制御によってこれらの振動を抑えることが期待できる。

さらに、車両を小型化することによって冗長性が少なくなり、利用範囲が限定されてしまうことも生産性の点からは問題となる。MEV の用途としては、手軽さを活かして主婦や高齢者の買い物や送迎や、省スペースで小回りが利くことを活かした配達など業務での使用、観光地での観光客の移動手段、カーシェアリングなどが想定される。これらの需要に対応するためにはベースのプラットフォームは共有しながら目的ごとにバリエーションが必要である。つまり、低コストで設計変更が容易な構造で小ロット多品種生産を実現することが望まれる。

現在市販されている電気自動車開発は、制御システム設計における明確なプラットフォームが存在しないため、開発の手法や手順は各企業の裁量に任されている。そのため、大学など外部の機関や一般人が制御システムに変更・改良を施すことは困難である。そこで、制御プログラムを一定の範囲に分けてモジュール化することにより、「複数の制御プログラムの統合・開発を容易にする「汎用制御プラットフォーム」を考案する。

このように、小型電気自動車が普及するにはクリアすべき課題がいくつかある。そこで、本研究では車両の定員 2

\*教授 機械工学科  
Professor, Dept. of Mechanical Engineering  
\*\*助手 機械工学科

Research associate, Dept. of Mechanical Engineering

\*\*\* 高山自動車

Takayama car

人まで、半径 10km 以内の短距離走行を想定した小型電気自動車の開発を目的とする。しかし、前述のようにクリアすべき課題がいくつかあるため、各研究室の特長を活かしてそれぞれの課題に取り組む。

本報では、小型電気自動車開発のための要素技術研究として以下の 5 点について報告する。

- 1)制御モジュール構築
- 2)車両ピッチング制御に関する検討
- 3)CFRP と金属部材を接合可能な部材の設計・製作・評価
- 4)小型自動車の試作プラットフォーム製作
- 5)学生フォーミュラ車両製作を通じた学生の実践的のものづくり能力の向上

はじめに、本姿勢安定化制御則を単一の制御用モジュールとして汎用制御プラットフォームの一部に組み込み、本プラットフォームの有用性を示す。そして、模型車両を用いた走行実験を行い、ピッチング振動の抑制効果について検討する。次に、CFRP を用いた MEV を開発するため、CFRP と車体を構成するチューブラーフレーム構造の金属部材を接合することができる部材を設計製作し、その性能について評価を行う。また、提案した需要に即した MEV の試作機を設計し、企業と連携してその製作を進める。

さらに、学生の実践的のものづくり能力向上のために行った、学生フォーミュラ車両製作に関する取り組みについて報告する。

## 2. 制御用モジュール構築

車両制御の統合・開発を容易にするための汎用制御プラットフォームを考案する。その汎用制御プラットフォームの概要を図 1 に示す。ハードウェア入出力に関連する部分とそうでない部分を切り分けることで、センサ等ハードウェアの交換・追加を容易にする。ハードウェア入出力に関連しない部分を役割に応じて 3 段階に分割する。

入出力に関連しない 3 つの制御モジュールの詳細を以下に述べる。一つ目は走行環境モジュールである。このモジュールでは、車両周辺の状況を考慮した上で車両の行動を決定するための役割を担う。ドライバーが運転する車両だけでなく、周囲を走行している別の車両や障害物に基づいた制御を行う。二つ目は車両全体の状態を制御するためのモジュールである。走行環境モジュールから出力された車両周辺の状態から、必要と判断した車両の推進力を実現しつつ車両を制御するのに必要なトルクを出力する。トラクション制御などはこれに該当する。三つ目はモータ・電動パワーステアリング・ブレーキなど機構のモデルに基づいた制御モジュールである。車両全体を制御するため、指示されたタイヤ軸

トルクを発生させるのに必要なモータトルクを機構のモデルベース制御により算出し、動力のモータに送る。

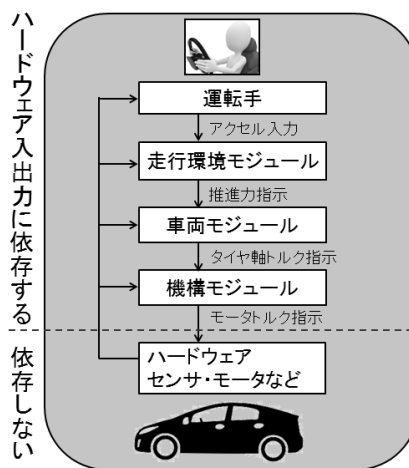


図 1 汎用制御プラットフォーム概要図

以上の三種類のモジュールで汎用制御プラットフォームが構成される。三種類のモジュールの中で、車両モジュールに姿勢安定化制御を組み込み、次節で詳しく説明する。

## 3. 車両のピッチング制御に関する検討

ここでは、ホイールベースの短い車両の問題点の一つであるピッチング振動について、駆動モータによる制御を行いその有効性を検討する。

### 3.1 車両姿勢安定化制御モデル

最適レギュレータを用いて走行中に発生するピッチング振動を抑制する。自動車を安定化させるために、図 2 のような自動車モデルを考え、状態空間方程式を組み立てる。モデルの状態方程式を式(1)と(2)に示す。式(1)の左辺は重心点の垂直方向の変位と速度、ピッチ軸周りの角度と角速度から構成される 4 次元の状態変数である。また入力はタイヤ軸でのトルク  $T$  を意味する。

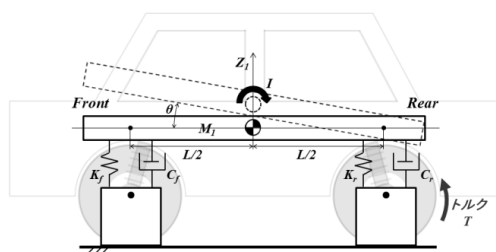


図 2 自動車モデル

$$\begin{bmatrix} \dot{z} \\ \dot{\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{K_f + K_r}{M} & -\frac{C_f + C_r}{M} \\ -L \frac{(K_f - K_r)}{I} & -L \frac{(C_f - C_r)}{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z \\ \theta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} T \quad (1)$$

$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{z} \\ \dot{\theta} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} T \quad (2)$$

これらを基に最適レギュレータを用いてコントローラを設計する。状態変数と入力との両者のバランスをとるために評価関数  $J$  を用い、状態変数と入力にかかるとる行列  $Q$  と  $R$  をそれぞれ調整する。行列  $Q$  は 4 次元の対角行列である。行列  $R$  は入力の次元と同様に 1 次元である。

$$J = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [x^T Q x + u^T R u] dt \quad (3)$$

制御システムはフィードバック制御を用いない、最適レギュレータのみを使用した開ループ型のフィードフォワード制御である。制御システムを図 3 に示す。そして走行中に発生した状態変数の変化に対応速度センサとジャイロセンサで検出し、評価に用いる、

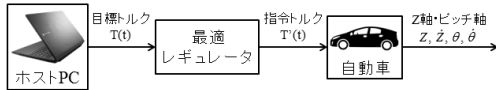


図 3 姿勢安定化制御システム

3.2 移動ロボットを用いた実験

ピッチング制御の有効性を示すためモータを動力とする移動ロボットを製作し実験を行った。移動ロボットの外観を図 4 に示す。

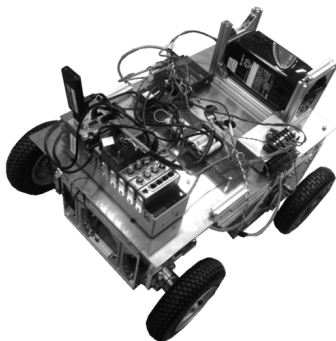


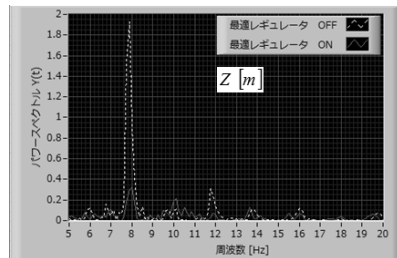
図 4 自走行ロボットの外観

機体はアルミフレームで構成されている。駆動には、左右の後輪一つずつ搭載しているブラシレス DC モータを使用している。ステアリングには、サーボモータを使用し、ラックとピニオンを介して前輪を操縦する。またサスペンションは適しているものが入りできなかったため、ばねとダンパーの両方の性質を持つ、サミニ社製の「防振ダンパー」を使用した。センサやコントローラ、バッテリーなどのハードウェアを搭載したアルミ板の四方に防振ダンパーを装着する事で、自動車のサスペンションの機能を再現している。この防振ダンパーを用いたサスペンションは、実際の自動車と構造が異なるが、モデル上は第 3.1 節で導出した自動車モデルと同様である。制御用ハードウェアには、実際の小型電気自動車にも搭載可能な、日本ナショナルインスツルメンツ社の CompactRIO と LabVIEW を使用する。パソコンにルータを接続し、CompactRIO に接続された無線 LAN 子機と無線通信を行って制御する。アクチュエータやセンサ等の入出力には CompactRIO に付随する A/D コンバータや D/A コンバータ、DIO 等を使用する。

姿勢安定化制御の有用性を検証するために、直線走行における姿勢安定化制御実験を行う。ステップ状の指令トルクを入力として与えた際、姿勢安定化制御を用いた時と用いない時に生じる振動の比較を行う。

3.3 姿勢安定化制御実験

実験では、状態変数を構成する Z 軸方向の変位と速度、ピッチ軸周りの角度と角速度を検出した。その値に高速フーリエ変換を施してパワースペクトルにまとめた。それぞれの状態変数のパワースペクトルを図 5(a)~(d) に示す。4 つの状態変数の変化が、最適レギュレータの効果によって抑えられているのがグラフから読み取れる。また、モデルから算出した状態変数のゲイン線図を図 6 に示す。4 つの状態変数のゲイン応答のピークが、大体 10[Hz] 付近に集中しているのがわかる。図 8 の状態変数のパワースペクトルと比較すると、実際の状態変数の変化も 8[Hz] 付近に集中しているため、おまじ意図通りの周波数帯の変位を最適レギュレータで抑制できている事が確認できる。



(1) Z 軸変位



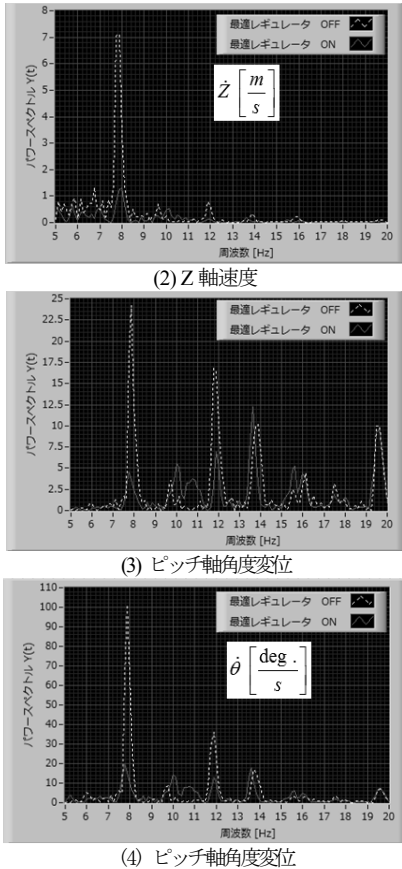


図5 状態変数のパワースペクトル

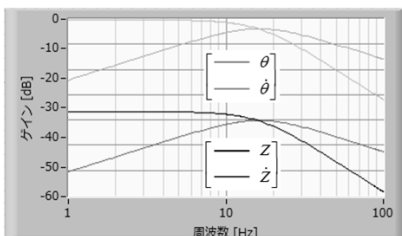


図6 状態変数xのゲイン線図

4. CFRP と金属材料を接合可能な部材の設計・評価

自動車などの機械製品に軽量高剛性な CFRP を利用する場合、金属材料と CFRP の接合方法、その強度が問題になる。提案する小型電気自動車用車体フレーム(図 7 参照)にも軽量化のため CFRP を活用し、また部品によっては金属材料が用いられる。そこで、接合部材の設計・製作・評価を行った。車体総重量は 750kg、前面部の接合箇所は 6 箇所を想定する。なお、設計には SolidWorks 2010 を用いた。設計した接合部材を図 8 に示す。丸パイプ(S45C)と接合部品(S50C)は溶接し、接合部品と角パイプ(CFRP)はボルト接

合する。

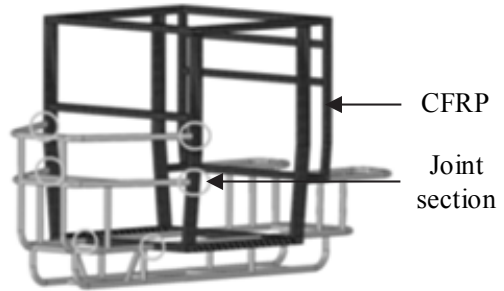


図7 EV 用車体フレーム

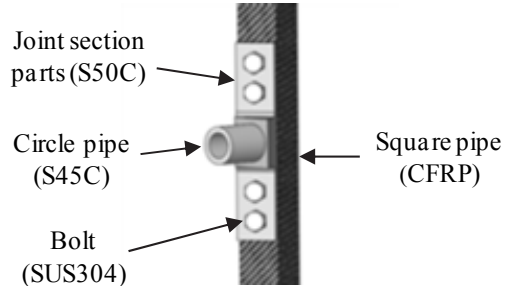


図8 接合箇所

4.1 接合部材の解析方法

4.1.1 使用要素及び物性値

本研究では、汎用有限要素法解析ソフト ANSYS 14.0 を用いて解析を行った。要素は 3 次元要素 Solid186(6 面体形状、20 節点)とした。節点数は 185584、要素数は 114420 である。接合部材に用いる材料の物性値を表 1<sup>(2),(3)</sup>に示す。繊維体積含有率は 45%とした。

表 1 CFRP 及び金属材料の物性値

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Shear modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Failure strain (%)
CFRP	$E_x$ 65.3	$\nu_{xy}$ 0.3	$G_{xy}$ 12.1	$\sigma_x$ 502	/	1.78
	$E_y$ 16	$\nu_{yz}$ 0.3	$G_{yz}$ 12.1	$\sigma_y$ 82.4		
	$E_z$ 65.3	$\nu_{xz}$ 0.1	$G_{xz}$ 49.5	$\sigma_z$ 502		
S45C	202	0.3	202	570	345	20
S50C	206	0.3	206	608	363	18
SUS304	197	0.3	197	480	255	40

4.1.2 境界条件

境界条件を図 9 に示す。拘束条件は角パイプ両端の断面を選択し、Z 軸を中心とした回転自由度以外すべて拘束した。荷重を算出する際、式(4)を用いた。荷重条件は丸パイプ断面に垂直な荷重を 8680N 負荷させた。

$$F = \frac{M \times V}{S \times N} \quad (4)$$

$F$ : 荷重,  $M$ : 質量 750kg,  $V$ : 衝突速度 50km/h,  
 $S$ : 衝突時間 0.2s,  $N$ : 接合箇所

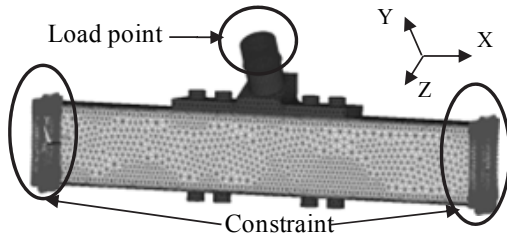


図9 境界条件

#### 4.2 解析結果

CFRP 製角パイプと金属部材をボルト接合させた部材の相当応力分布を図 10 に示す。接合部材の最大相当応力は 78.9MPa であり、構成材料である S50C の降伏応力の 22% 程度であった。

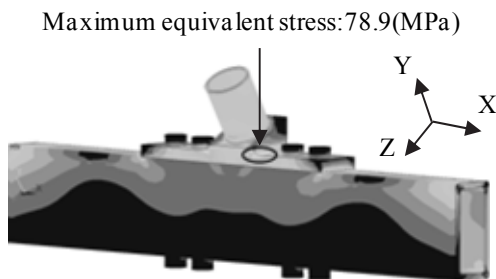


図10 相当応力分布

#### 4.3 接合部材の製作と荷重試験

CFRP 製角パイプを成形する際、型を用いてハンドレイアップ法により成形した。成形条件として、成形温度は 90℃、成形時間は 3hrs とした。CFRP 製角パイプの寸法は外径は縦 80mm、横 40mm、内径は縦 66mm、横 26mm、長さは 460mm とした。成形した CFRP の重量は 820g、繊維体積含有率は 41% であった。

CFRP 製角パイプと金属部材をボルト接合させた部材(図 11 参照)を用いて、荷重試験を行った。

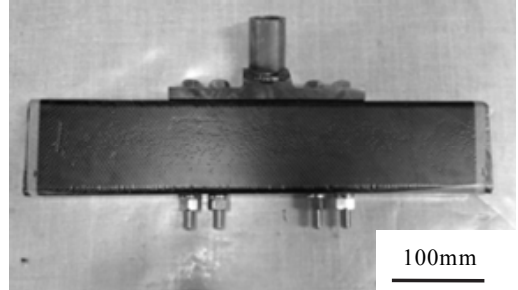


図11 接合部材

試験本数は 2 本とし、クロスヘッドスピードは 0.1mm/min、試験荷重は 8680N とした。また、試験荷重に到達後、1 分間荷重を保持した。作製した接合部材の荷重-変位線図を図 12 に示す。8680N を 1 分間負荷させた場合、接合部材は破壊せず、ボルト接合が可能な部材を作製することができた。

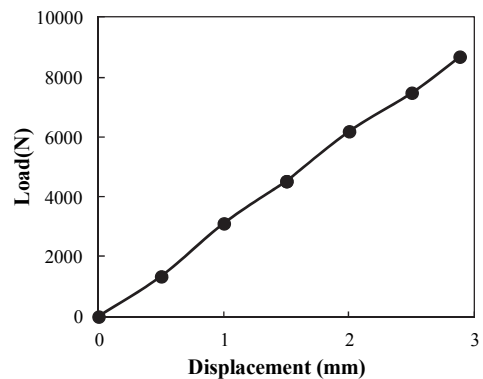


図12 荷重-変位線図

## 5. 小型電気自動車試作車 105 型の開発

### 5.1 試作車両概要

本研究において製作した小型電気自動車「105 型」の外観を図 13 に、仕様を表 2 に示す。



図13 小型電気自動車 (105 型)

シャシの設計方法には、製作が容易で安価かつ汎用性に優れたフレーム構造を採用した。動力には三相ブラシレス DC モータを使用する。駆動方式は、モータから出力された動力をディファレンシャルギアとドライブシャフトを介して後輪に伝達する方式を採用している。制御には、National Instruments 社の CompactRIO をハードウェアに、付随する同社のグラフィカル言語 LabVIEW をソフトウェアに使用する。

表 2 105 型の主な仕様

全長	2490[mm]	
幅	1290[mm]	
高さ	1680[mm]	
ホイールベース	1730[mm]	
車両重量	450[Kg]	
最高速度	60[km/h]	
駆動方式	MR 方式 (Mid-motor Rear-drive)	
サスペンション	ストラット式	
ブレーキ	前輪	ディスクブレーキ
	後輪	ドラムブレーキ
モータ	DC ブラシレスモータ	
バッテリー	鉛蓄電池 12V/42Ah×6 鉛蓄電池 12V/28Ah×1	

5.2 車体 (ボディ)

車体の構造は衝突に耐えることができ、小規模な工場での製作を考慮した結果、鋼管を組み合わせて車体を構成するチューブラーフレーム構造を採用した。溶接ロボットやプレス加工などが使えないため大量生産には向かないが、溶接機やパイプ加工機といった簡易な製造設備で製作でき、車体の軽量で高い剛性・強度を持たせることができる。

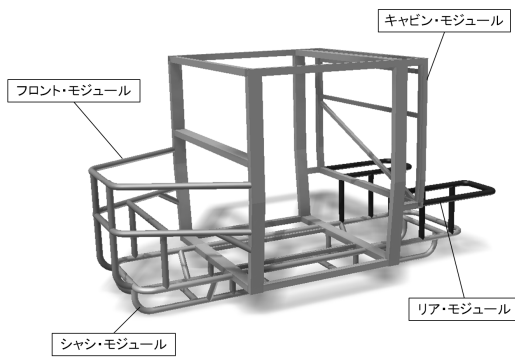


図 14 車体を構成するモジュール

また、少量多品種生産を容易にするためにモジュール毎に分割して設計を行える構成とした。この車両は図 14 のようにシャシフレーム・フロント・キャビン・リアの四つのモジュールに分けて設計を行っている。そのため、設計変更やモデルチェンジを行う際に変更が必要なモジュールのみを設計することで用途に応じた車両フレームの開発が可能となっている。

5.3 シャシ

シャシの構造を図 15 に示す。シャシはモータやバッテリーなどの駆動部品を収め、車両特性を決める重要な部分である。そのため、特に汎用性が求められる部分であり、シャシを共通化することでモデル展開を行う際、開発期間と製作期間の大幅な短縮や生産数の増加によるコストの低減が可能になる。

今回設計した小型電気自動車では、シャシ上部をフラットに保つことで、車種展開の際にキャビン・フロント・リアモジュール設計を制約しないように考慮した。また、重心を下げるために、モータやディファレンシャルギア、バッテリーなどの重量のある機器をシャシフレーム内に配置した。また、車両重量の半分近くを占めるモータとバッテリーを車体中央に配置することで、車体の安定性の向上を図った。

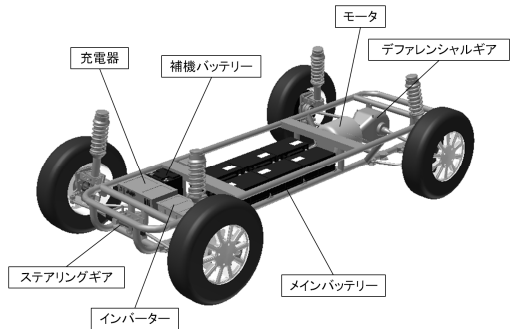


図 15 シャシの構造

6. 学生の実践的ものづくり能力の向上

本研究のような車両開発はアイデアだけでなくそれを実現する製作技術、あるいはその両者をつなぐ実践的な能力が必要不可欠である。しかし、最近の工学系大学では、実習や設計・製図などのカリキュラムが減少しており、欧米に比べ、ものづくりの機会が不足している。今回の研究においても試作車両は外注して製作しているが、車両の完成は業者に依存してしまい、また設計変更などを反映するには時間とコストがかかる。そこで、学生のものづくりの経験値を高めることで今後の研究を円滑に進めるべく、学生フォーミュラの EV 車両を題材とし、設計・製作を行った。

6.1 学生フォーミュラ大会概要

学生自らがチームを組み約 1 年間で 1 人乗り小型レーシングカーを開発・製作することによって、学生がものづくりの本質やそのプロセスを学び、ものづくりの厳しさ・おもしろさ・喜びを実

感することを目的としている。年に1度開催される全日本大会では、走行性能だけでなく、車両のマーケティング、企画・設計・製作、コスト等のものづくりにおける総合力を競う。米国ではものづくり実践教育の場として1981年から大会が開催され、日本でも米国「Formula SAE®」のルールに準拠し、2003年から全日本学生フォーミュラ大会を開催している<sup>4)</sup>。

#### 6.2 車両製作の概要

設計については鋼製パイプの溶接によるフレーム構造など、前章で提案した車両と共通点が多くあるため、ここでは主に加工について述べる。フレーム構造の溶接は専門の企業の方の指導を受けて行った(図16参照)。溶接のずれの発生しにくいトラスの組み方など、設計時点で考慮すべき点についても指導を受けた。



図16 フレーム製作の様子(溶接作業)

駆動系を含む電気系統の配線については、電気電子情報工学専攻の大学院生が主体となって設計製作を行った(図17参照)。電気自動車は高電圧・高電流を取り扱うため設計や作業中に留意すべき点が多く、Formula SAE®のルールに書かれた安全基準や、電気車検担当の審査員の指導に従って製作を進めた。

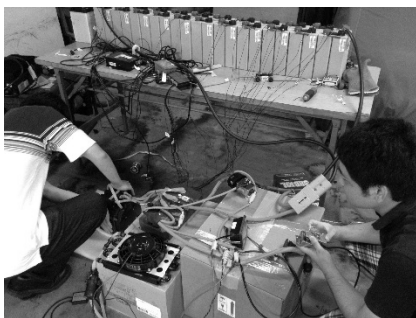


図17 駆動系配線確認

予定から大幅に遅れたものの完成した車両を図18に示す。設計・製作において多くのことを学んだ一方で、工程管理の拙さなど、改善すべき点も多く、それについては今後の活動で検討すべき課題である。学生フォーミュラの活動についてはテクノサークルとしても継続予定であり、本年度の課題については来年以降の活動で改善していく。



図18 完成車両外観

#### 7. まとめおよび今後の展望

車両制御の統合・開発を容易にするための汎用制御プラットフォームも開発し、そのプラットフォームには、姿勢安定化制御則を組み込んだ。モータを動力とする自律走行ロボットを利用した走行実験により、姿勢安定化則の有効性が確認できた。

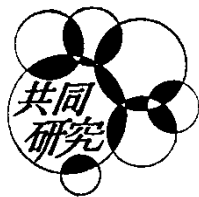
また、小型電気自動車のキャビンに用いるCFRP製角パイプと金属部材のボルト接合可能な部材を設計・評価し、接合部材の開発を行った。その結果、設計した部材の相当応力は構成材料であるS50Cの降伏応力の22%程度であった。また、作製した接合部材に8680Nを1分間負荷させた場合では破壊せず、ボルト接合が可能な部材を作製することができた。

1~2人乗りのMEV試作車両「105型」の設計開発を行った。外注部品製作の遅れにより現時点で車両は完成していないが、車両が納入され次第、走行実験を行う。

学生フォーミュラ大会仕様の車両設計・製作を通じて学生のものづくりに対する理解を深めることができた。工程管理など今後改善すべき課題があるものの、1台の電気自動車を走行可能な状態にまで自作したことで、設計から製作に至る過程で注意すべき点などに気づくことができ、今後の研究に役立てられることが期待できる。

#### 参考文献

- (1) 加藤敦宣, 社会イノベーション研究 Vol.7, (2012-2), p.29.
- (2) 足立廣正, 長谷川照夫, 日本複合材料学会誌 Vol.30, (2004-3), p.120.
- (3) 山部昌, 小森昌宏, 日本設計工学会北陸支部研究発表会論文集, (2007), p.21.
- (4) 全日本学生フォーミュラ大会ホームページ <http://www.jsae.or.jp/formula/jp/> (2014年10月16日アクセス)



## ドライバーの心理・生理機能と車輛の協調による 次世代交通システムの構築

森 みどり\* 中易 秀敏\*\* 松浦 春樹\*\* 三好 哲也\*\*\*

Experimental Study of the Cooperative Relation between Driver's Psychophysiological Function and Vehicle Behavior Aiming for Application to Next-Generation Transportation System

Midori MORI\* Hidetoshi NAKAYASU\*\* Haruki MATSUURA\*\* Tetsuya MIYOSHI\*\*\*

### 1. 緒言

自動車を安全に運転するために、ドライバーは常に視覚、聴覚などの感覚器で注意を喚起しなければならない。人間・機械系の信頼性・安全性確保には、生体の知覚と認知に関わる情報処理機構の解明と、運転の実際の場面での心理・生理データと車輛挙動に基づくリスク解析が必要不可欠である。これに対して著者らは、これまで運転作業時のドライバーの運転操作に関わる心理物理量や生理特性を様々な条件下で検討してきた<sup>(1)(2)(3)</sup>。本研究では、これまで進めてきた研究成果を活かし、運転作業中のドライバーの心理・生理機能を評価するとともに、ドライバーの運転挙動に影響される車輛の力学的挙動を同期解析して、様々な交通状況でのドライバーの運転が生み出すリスク評価法を提案し、安全で安心な次世代交通システムの構築に貢献することを目指している。すなわち、本研究の主な目的は、以下の通りである。

(1) ドライビングシミュレータを用いた一般道路の通常運転状況において、ドライバーの運転操作、心理物理量と生理信号をリアルタイム計測し、様々な交通状況における各種運転場面での車輛の力学的挙動も同時計測記録できる実験システムを構築する。

(2) 構築した実験システムを用いて各種の道路状況、交通状況におけるドライバーの心理状態・生理状態と車輛挙動の関連性を実験的に明らかにする。

(3) ドライバーの心理状態・生理状態の関連性から、ドライバーの運転操作を予測する運転モデルを提案する。これらの目的のうち、2013年度は、以下の通り実験システムの構築を推進する。

(1) ドライビングシミュレータを用いた一般道路の通常運転状況において、運転中の前方視界の視覚刺激に対するドライバーの知覚応答、認知応答などの反応である心理物理量が高精度サンプリング時間で計測できる実験システムを試作する。

(2) 各種計測装置の制御用PCネットワークとドライビングシミュレータのイントラネットワークを融合させて、高精度なサンプリング時間同期で記録解析できる実験計測用ネットワークを試作する。

### 2. 研究事例

本研究で構築する実験システムにより得られる研究成果の概要と意義を示すために、本研究と同様のドライビングシミュレータ実験装置・方法論を用いた、著者らの先行研究の一例<sup>(4)</sup>を紹介する。

同研究では、ドライビングシミュレータ実験において、運転者の生理信号の一つである眼球運動と車輛の力学的挙動の一つである車輛軌跡を同期記録し、運転者の視覚と認知が運転操作に及ぼす影響について検討した。

具体的には、通行規制の異なる日米市街地の右左折場

\*助教 経営工学科

Research associate, Dept. of Industrial Engineering and Management

\*\*教授 経営工学科

Professor, Dept. of Industrial Engineering and Management

\*\*\*教授 阪南大学

Professor, Hannan University

面の解析より、熟練者は視覚情報を均一に取得し円滑で安定した情報処理を行うのに対し、未熟練者は情報取得量にムラがあり注視点を均一にとれない傾向が明らかになった(図1,図2,図3)。さらに、慣習的な運転モデル

を形成した熟練者は不慣れな環境にもある程度適応できるが、未熟練者は適応困難でミステイク(車輪軌跡のずれ、米国内周り)などのヒューマンエラーを誘発し事故につながる危険性が高い<sup>(6)</sup>と示唆された(図1,図2)。

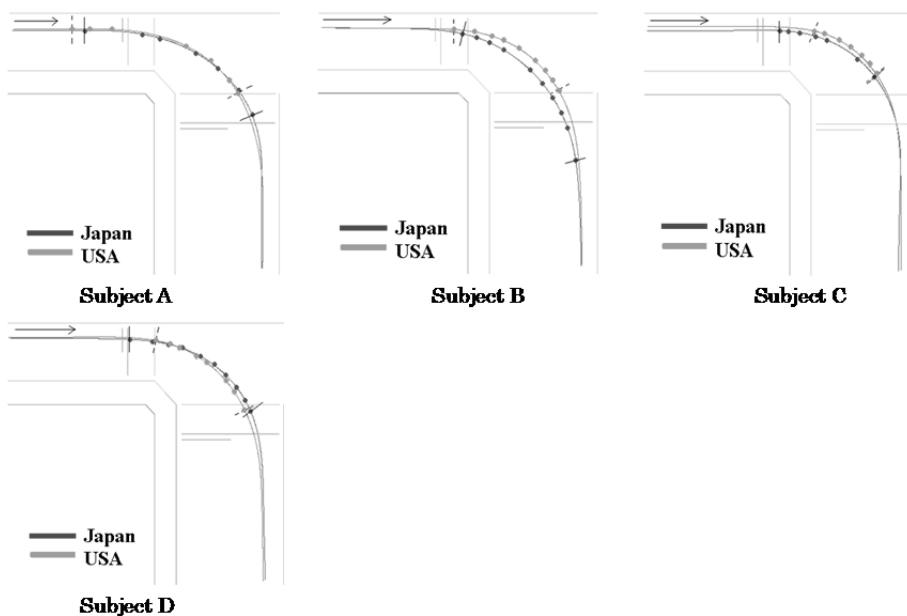


図1 右折(日本)/左折(米国)場面における車輪軌跡と注視点分布の比較(熟練者)<sup>(4)</sup>

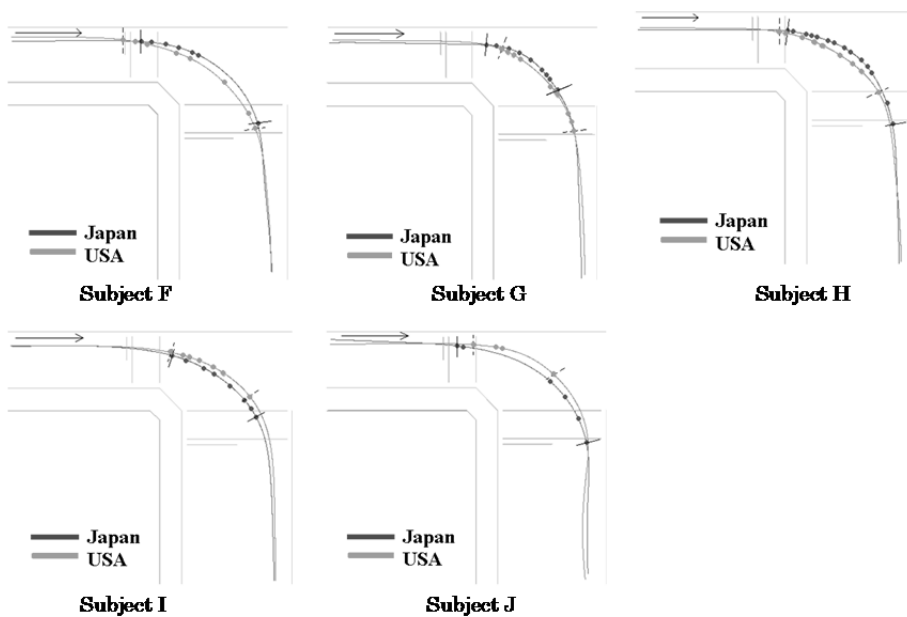


図2 右折(日本)/左折(米国)場面における車輪軌跡と注視点分布の比較(未熟練者)<sup>(4)</sup>



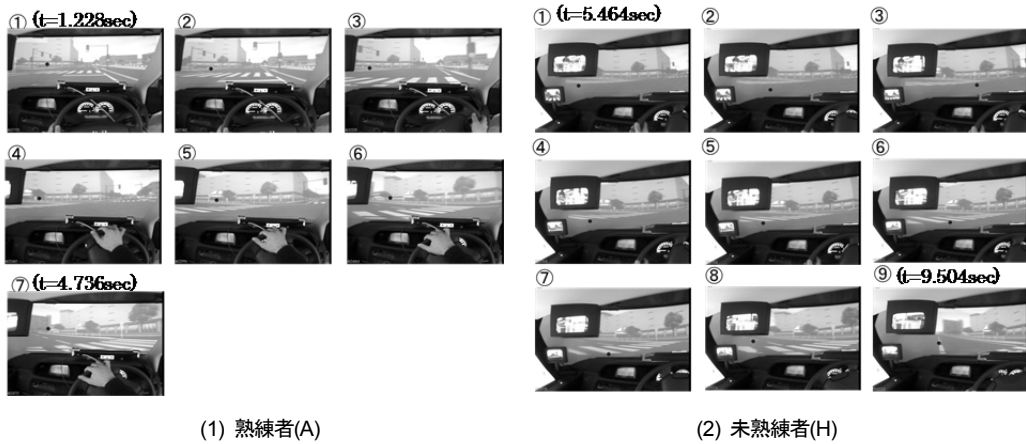


図3 熟練者と未熟練者における前方視界の比較 (左折(米国)場面)<sup>(4)</sup> ●: 注視点を示す

### 3. 実験システムの構築

#### 3.1 ドライビングシミュレータ装置

本実験システムでは、ドライビングシミュレータ装置(以下 DS と称する)(本田技研工業 DA-1102)<sup>(4)</sup>を使用し、自動車運転模擬実験を実施する。この DS 装置は、(1)映像出力装置、(2)モーションベースユニットと(3)コクピットから構成されている(図4、図5、図6)。

##### (1)映像出力装置

運転中の道路交通状況は、コンピュータグラフィックスにより正面前方・側方映像、サイドミラー映像、バックミラー映像として、映像出力装置(前方から左右側方に配置された5面の液晶ディスプレイ)上に表示される。ドライバーの操作に基づき、制御用コンピュータで車輦の位置、速度、加速度などを逐次再計算し、運転席からの視界をコンピュータグラフィックス映像として生成する。

##### (2)モーションベースユニット

モーションベースユニットは、6本のシリンダーで乗車部を支え、シリンダーを電動モーターで伸縮させることにより乗車部の位置と傾きを6自由度に変化させることができる。また、6軸のサーボシリンダーにより、加速やコーナリング、ブレーキング時の車体の動きをシミュレートさせ、実車に近い運転感覚を作り出すことができる。

##### (3)コクピット

コクピットは、普通四輪自動車の運転席と同一仕様と

なっており、実車両と同様の運転操作をするため、計器類、スイッチ類、ブレーキ等の操作器を設けている。

##### (4)コンピュータ・ネットワーク

DS と制御用 PC、グラフィック計算用 PC(2台)、ロギング用 PC はネットワークを介して図4上部のように接続されている。ドライバーが運転する車輦の入出力データ、すなわちステアリング、アクセル、ブレーキ等の入力変数や車体の座標値、速度等の出力変数のログおよび他車の車輦位置等のデータは、ロギング用 PC により 10 msec ごとのバケットとして取得できるようにした。また、先行研究で開発したログデータ表示プログラムを本実験システムにも導入し、DS から取得したデータを読み込んで実際の運転を PC 上で再現し、ログデータ分析に活用できるようにした。

##### (5)道路交通状況の再現 (走行シナリオの作成)

実験に用いる道路交通状況(走行シナリオ)としては、一般道路・高速道路走行の基本シナリオが利用でき、各種の天候、夜間など走行環境の選択も可能である。本研究では、各種車輦・歩行者などの移動体、危険事象の発生などさまざまな交通状況、道路環境のシミュレーションや走行ルートを選択、実車走行データの再現などが可能となるよう、DS 付属のシナリオエディタおよび汎用 CG,CAD ソフトを活用してオリジナルシナリオを作成する開発環境および開発手法を整えた。

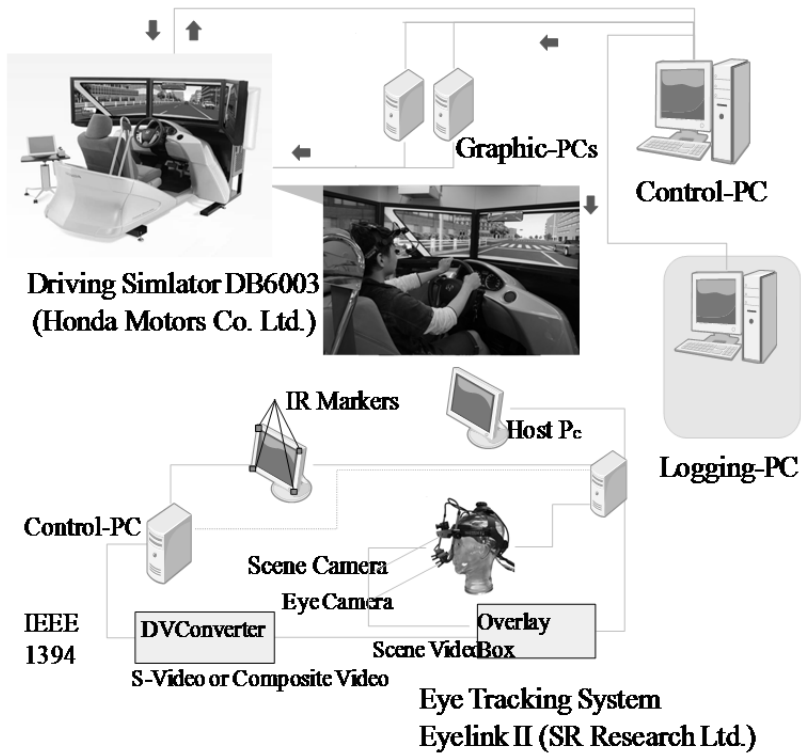


図 4 実験計測ネットワークシステム (ドライビングシミュレータ, アイトラッキングシステム)

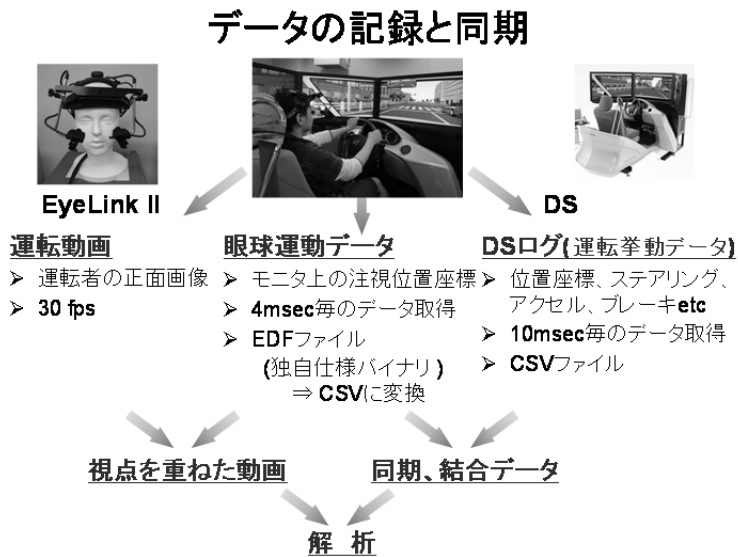


図 5 眼球運動と車両軌跡の記録と同期解析手法



(1)映像出力装置



(2)モーションベースユニット



(3)コックピット

図6 ドライビングシミュレータ装置 (本田技研工業 DA-1102)

(6)定点カメラ

運転席のA.前方, B.上方, C.後方に, 撮影方向等が調整可能な3台の定点カメラを設置した(図7). それぞれドライバーの頭部(表情, 視線, 頭部の動き), 運転操作, 映像出力装置・運転状況を撮影し, 必要に応じて, 各カメラあるいは3台のカメラ映像を合成し, 実験実施状況を録画記録できる環境を整えた.



図7 定点カメラ

3.2 実験計測ネットワークシステム

上記のドライビングシミュレータのネットワークと,

各種計測装置の制御用PCネットワークを融合させて, 高精度なサンプリング時間同期で記録解析できる実験計測用ネットワークシステムを構築する. 本年度は, 下記のアイトラッキングシステムを導入し, ドライバーの眼球運動の高精度なサンプリング時間同期での記録, 解析が可能なネットワークシステムを整えた(図4, 図5).

(1)アイトラッキングシステム

本研究では, ドライバーの眼球運動解析のためのアイトラッキングシステムとして, 図4の中央および下部に示す急速眼球運動解析装置であるSR Research社のEyeLink II®を導入した. この装置には3つのカメラが設置されており, 額部分に設置されている1つのCCDカメラにより前方の映像(画面解像度1024×768ピクセル)を30fpsで記録することができる. 両眼の下方からそれぞれの眼を映すようにに向けて設置されている2つの赤外線カメラにより, 両眼の眼球運動を500Hzの高速サンプリングで測定し, 瞳孔および角膜反射計測は250Hzのサンプリングレートで行われる. この装置の時間・空間解像度は500Hzで0.01°以下, 250Hzでは0.02°以下であり, サッカード(興味を引かれた対象物に視線

を向けるときに発生する急速眼球移動), マイクロサッカーード(注視時での微小眼球運動)の解析に対応できる<sup>9)10)11)</sup>。また, 視線位置はモニタピクセル座標に変換され, 視線の動きをリアルタイムで追跡可能である。さらに, 専用ソフトを用いて前方映像の動画データファイルに眼球運動データをインポートすることにより, 前方視界上に注視点を表示するなど, 注視対象を特定し視線移動の様子を分析することができる(図3, 図4 図5)。

#### (2)眼球運動と車両軌跡の同期解析手法

DS からはネットワークを介して運転行動ログが10msec ごとのパケットで, EyeLink IIからは4msec ごとに視線情報である眼球運動データがロギング用 PC に取得されるようにネットワークを構築した。視線情報と運転挙動を統合して解析するために, DS のログデータ(運転操作履歴, 車輛挙動の時刻歴データ)と EyeLink II の眼球運動データ(左右の瞳孔径および視線の時刻歴データ)を時間同期させる方法として, ドライバーが閉眼状態から開眼しブレーキを離した時刻を同期の初期位置とし, ログデータではブレーキ圧が0になった時刻を, 眼球運動データでは視線データが出力された時刻を初期位置と定め, 両者のデータ同期を実施した。以上の方法により, 運転操作・車輛挙動を示す DS ログデータと注視対象, 注視回数, 注視時間, 眼球移動距離等の眼球運動データの統合的解析を行うことができる(図4, 図5)。

#### 4. 結言

3章において詳述したように, 1章に挙げた目的(1)および本年度当初の計画, すなわち, DS を用いた運転状況においてドライバーの各種反応が高精度サンプリング時間で記録, 計測できる実験システムの試作, および DS と各種計測装置の制御用 PC ネットワークを融合させて, 高精度なサンプリング時間同期で記録解析できる計測ネットワークシステムの試作については, ほぼ当初の予定に沿って進めることができたと評価できる。

また, 2章において紹介した研究成果は, 著者らが独自に構築してきた実験システム, 眼球運動と運転挙動の同期解析手法によりはじめて抽出可能になる知見であり, 両者を融合した考察からヒューマンファクタの関連性, ヒューマンマシンシステムの信頼性を検討する試みの有

用性を示すと考えられる。

#### 参考文献

- (1)近藤伸彦, 中易秀敏, 青木大和, 三好哲也, “交通法規の違いによるドライバーの知覚特性と運転挙動に関するヒューマンエラー解析”, 日本機械学会論文集C編, Vol. 76, No.763 (2010), pp. 696-703.
- (2)Nakayasu, H. Miyoshi, T. Aoki, H. and Patterson, P., “Analysis of Driver Perceptions and Behavior When Driving in an Unfamiliar Regulation”, Journal of Advanced Computational Intelligence and Intelligent Informatics, Vol.15, No.8 (2011), pp. 1039-1048.
- (3)Seya, Y., Nakayasu, H., Patterson P., “Visual search of trained and untrained drivers in a driving simulator”, Japanese Psychological Research, Vol. 50, No. 4 (2011), pp. 242-252.
- (4)森みどり, 中易秀敏, 三好哲也, “ドライビングシミュレータとアイトラッキングシステムを用いた運転者の眼球運動と車輛軌跡の同期解析”, 日本機械学会論文集C編, Vol.79, No803 (2013), pp.2408-2423.
- (5)Card, S. K., Moran, T. P., and Newell, A., The Psychology of Human-Computer Interaction, Lawrence Erlbaum Associates (1983), pp. 23-97.
- (6)Rasmussen, J., “Skills, Rules, and Knowledge: Signal, and Symbols, and Other Distinctions in Human Performance Models”, IEEE Transaction on Systems, Man, and Cybernetics, Vol. SMC-13, No.3 (1983), pp. 257-266.
- (7)HONDA, ドライビングシミュレーター取扱説明書, 本田技研工業(株) (2010).
- (8)SR Research, EyeLink II User Manual I Version 2.11, SR Research Ltd(2005).
- (9)日本視覚学会編, 視覚情報処理ハンドブック, 朝倉書店(2000), pp. 93-94.
- (10)大山正, 今井省吾, 和氣典二編, 新編 感覚・知覚心理学ハンドブック, 誠信書房(1994). pp. 859-868.
- (11)三浦利章, 行動と視覚的注意, 風間書房(2002).



# 超伝導ジョセフソン接合と超伝導量子干渉計の 電流電圧特性の2次元磁界変調

中山 明芳\*      阿部 晋\*\*      穴田 哲夫\*\*\*

## Two-dimensional Magnetic Field Modulation of Current-voltage Characteristics of Superconducting Josephson Junctions and Superconducting Quantum Interference Devices

Akiyoshi NAKAYAMA\*      Susumu ABE\*\*      Tetsuo ANADA\*\*\*

### 1. 緒言

超伝導は1911年カマリン オネスにより、約4.2K以下で水銀の抵抗値が測定できないほど小さくなるというかたちではじめて発見されている。この超伝導の 特徴的な性質としては

- (i) 超伝導体内の磁束密度が零(反磁場の効果で磁束線が超伝導体の外へ押し出される)
- (ii) 直流抵抗の消滅
- (iii) 超伝導体でつながれた接合間の干渉効果(超伝導量子干渉計(Superconducting Quantum Interference Devices)というかたちで利用)
- (iv) オーダパラメータにより表される超伝導状態
- (v) 超伝導サンドイッチ構造での超伝導電子(クーバー対)のトンネル効果等がある。

このうち性質(v)については、イギリスのケンブリッジ大学のジョセフソン氏は2枚の超伝導体で薄い酸化膜を挟んだサンドイッチ構造で電流が流れても電位差が生じないことを1962年理論的に予想し、この現象は翌年実験的に観測されている。以来この共同研究で扱うような超伝導体を2つ弱く結合した構造は「ジョセフソン接合」と呼ばれる。

ジョセフソン接合は基本的に二端子の素子である。超伝導デバイス及び超伝導集積回路は、3端子のトランジスタ素子ではなく、超伝導体/バリア/超伝導体の構造を基本とする2端子のジョセフソン接合を中心的な構成素子として使っている。論理回路動作は、この2端子素子を元に回路的に工夫することで得られ、これまで種々の超伝導回路が製作されてきている。

我々のグループでは、ニオブイウム金属を使った超伝導薄膜堆積、バリア層用のアルミニウムの堆積とその自然酸化プロセスの最適化、及びフォトグラフィーと陽極酸化方法を使った接合部決定プロセスの改善により、実際に超伝導二端子および超伝導干渉計構造を製作し、その基本特性を測定している。さらに外部から加える磁界に対する超伝導接合の電流電圧特性と超伝導電流の特性を測定する新しい測定手法を開発してきている。

### 2. 実験

#### 2. 1 素子製作用スパッタリング装置

磁界センサーを応用とめざす超伝導接合の製作のためには、マグネトロンスパッタリング装置を使う。試料交換はロードロック室のみの真空を破ることにより短時間でおこなうことができる。主排気はターボ分子ポンプとドライポンプである。

#### 2. 2 磁界特性測定装置

円形コイル[ヘルムホルツコイル]を3対使い、x、y、z方向の外部磁界を生成する。パーソナルコンピュータにより GPIB 制御された直流電源によりコイルに電流を

\*教授 電気電子情報工学科  
Professor, Electrical, electronic and information engineering

\*\*准教授 電気電子情報工学科  
Associate Professor, Electrical, electronic and information engineering

\*\*\*教授 電気電子情報工学科  
Professor, Electrical, electronic and information engineering

流すと、その電流に比例して磁界が生じる。プログラムファイルであらかじめ設定したアルゴリズムにより、外部磁界を正確に生成し、デジタルオシロスコープで電流-電圧特性を計測することが可能となる。

### 3. 外部磁界による超伝導電流の変調

「非常に薄い絶縁膜を挟んで2つの超伝導体があるとき、2つの超伝導体の間に電流が流れていても、2つの超伝導体の間の電位差が0でありうるという現象」が、ジョセフソンにより理論的に導かれ、翌年実験により確かめられ、ジョセフソン効果と呼ばれることになった。この現象は、言い換えると、一方の超伝導体から他方の超伝導体へ、電子のみならず、いわば、超伝導電子対(クーパー対)もトンネルするというわけである。

サンドイッチ形の超伝導接合を電流が流れても、二つの超伝導電極間に電位差は生じない。このとき、2つの超伝導体間に電位差なしで、いくらでも大きな電流を流せるわけではなくて、流しうるある上限の値がある。2つの超伝導体を下部の超伝導体電極及び上部の超伝導体電極と呼ぶことにすると、この下部超伝導体電極から上部電極に向かって、接合を電位差なしで流れる電流  $i$  は、二つの超伝導体電極間の「(ゲージ不変な)位相差  $\gamma$ 」の  $\sin$  に比例し、

$$i = \sin \gamma \quad (1)$$

の関係が成り立つ。基準となる下部の電極内の任意の点  $a$  のオーダパラメータの位相を  $\theta(a)$ 、この点  $a$  から垂直に酸化膜バリアを横切って、もう一方の上部の電極内に入り点  $b$  を考える。その点の位相を  $\theta(b)$  としている。接合面を垂直に横切る経路に沿ったゲージによらない「ゲージ不変な位相差  $\gamma$ 」は、

$$\gamma = \theta(b) - \theta(a) + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int A \cdot ds \quad (2)$$

である。ここでゲージ不変な位相差  $\gamma$  の前半は、上部電極の点  $b$  の位相  $\theta(b)$  と、基準となる下部電極の点  $a$  のオーダパラメータの位相  $\theta(a)$  の差である。後半は点  $a$  から垂直に酸化膜バリアを横切って、もう一方の電極の点  $b$  までの経路に沿う電磁場のベクトルポテンシャル  $A$  の線積分である。さらに、上部電極の点  $c$  と下部電極の点  $d$  を4点  $abcd$  が長方形  $abcd$  になるように考えてみる。このとき、経路  $dc$  に沿うゲージ不変な位相差  $\gamma(d \rightarrow c)$  と、経路  $ab$  に沿うゲージ不変な位相差  $\gamma(a \rightarrow b)$  との差分  $\Delta\gamma$  は、長方形  $abcd$  に沿う閉ループ  $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a \rightarrow d$  内を通過す

る鎖交する磁束  $\Delta\Phi$  の  $2\pi/\Phi_0$  倍であることになる。数式で書くと

$$\Delta\gamma = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Delta\Phi \quad (3)$$

である。特に、長方形  $abcd$  に鎖交する磁束が磁束量子  $\Phi_0$  1個分であれば、位相の増分  $\Delta\gamma$  は  $2\pi$  である。

$i = \sin \gamma$  により、接合全体について接合内の各点での電流値の和をとることにより、与えられた磁界における接合を流れる電流が得られる。特別な場合として、外部磁界がなければ、この位相差は、接合内で一定で、特に  $\pi/2$  のとき、最大の電流  $I_c$  が接合を流れる。この  $I_c$  は接合を流れる超伝導電流の臨界電流値(以下、単に超伝導電流  $I_c$  と記す)とも呼ばれる。

このように外部から磁界を加えることにより、サンドイッチ型超伝導接合を流れる超伝導電流は変調する。このとき、サンドイッチ型超伝導接合の酸化膜バリア自体を横切る経路に沿ってのゲージ不変な位相差は、バリア内部の磁界の向きに垂直な方向に空間的に変調するわけである。この変調周期は加える磁界の大きさに反比例する。このようなわけで、超伝導ジョセフソントンネル電流の外部磁界変調特性(dcジョセフソン効果)から、トンネルバリアそのものの一様性等を診断することができる<sup>(1)</sup>。これまで quartic polynomial 形<sup>(2,3)</sup>や x 線解析のための normal-distribution-function 形<sup>(4)</sup>の接合について調べられてきている。ただしこれまで、このような磁界特性は外部磁界を一次元方向に走査して調べられてきているのが現状である。これに対して我々は2方向、3方向に外部磁界を走査し、 $I_c \mathbf{H}(H_x, H_y)$  特性を調べることが提案して、実際に数値解析と、さまざまな接合形状の素子製作、実験により測定に成功している<sup>(5-13)</sup>。

### 4. 超伝導サンドイッチ接合を流れる超伝導電流

2方向に外部磁界を走査したとき、接合に流れる超伝導電流が変調される様子を、正方形の接合を例に考えてみる。製作した正方形の接合の構造を図1に示す。素子はマグネトロンスパッタリング法により成膜したそれぞれ  $200, 5, 50\text{nm}$  のニオブウム/アルミニウム-アルミニウム酸化膜/ニオブウムのサンドイッチ構造である。アルミニウム酸化膜は、アルミニウム薄膜堆積後、酸化室で純酸素を導入して表面を酸化し形成した。図1に示す  $L \times L = 50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  の接合寸法は、ポジレジストとコンタクト式マスクアライナーを使ったフォトリソグラフィ



一後での溶液中の陽極酸化法で決めた。素子を測定するため、さらに 50nm の厚さのニオブウム膜を堆積し、化学エッチング法により、ワイヤリング層としている。このワイヤリング層に 25  $\mu\text{m}$  の太さのアルミニウム線を超音波ボンディングして、素子特性が4端子法で測定できるようにする。

測定は GPIB (General Purpose Interface Bus) システムで制御され、最大 3000A/m の磁界を発生させることができる  $H_x$  及び  $H_y$  用ヘルムホルツコイル対と、最大 8000A/m の磁界を発生させることができる  $H_z$  用ヘルムホルツコイル対に、直流電源により電流を流した。素子に加える外部磁界を段階的に変化させることで2次元の磁界特性測定をおこなった。測定は液体ヘリウム中 4.2K である。

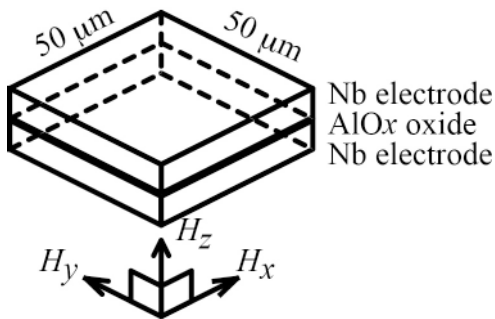


図1. 正方形接合

超伝導体の Nb でサンドイッチされた構造の中間の薄いアルミニウム酸化膜の正方形接合面のそれぞれの辺に平行に  $H_x$ ,  $H_y$  成分を有する磁界  $H$  を外部よりヘルムホルツコイルで加える。

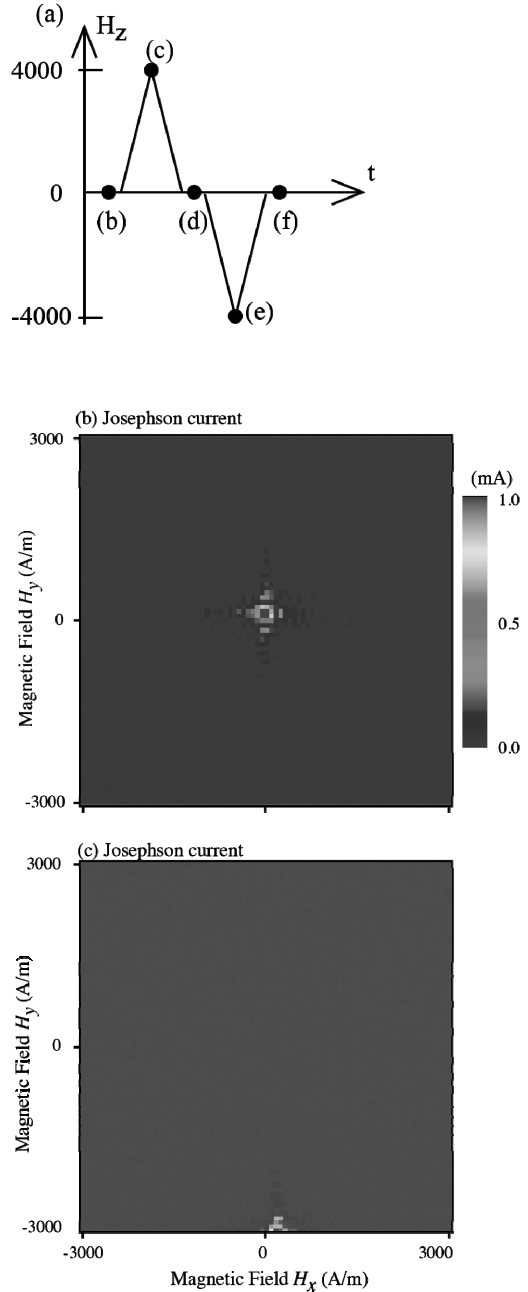


図2. (a) 垂直磁界の履歴 (b) 初期状態の  $I_c-H(H_x, H_y)$  磁界特性 (c) 垂直磁界を 4000A/m 印加中の磁界特性

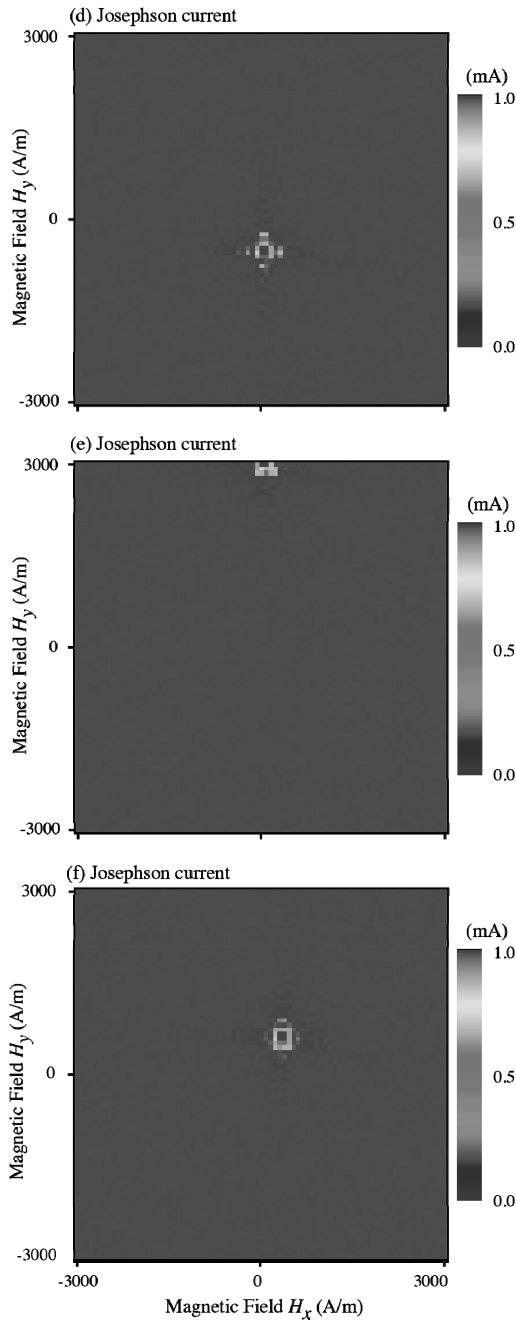


図 2 (続). (d) 4000A/m 除去後の磁界特性 (e) - 4000A/m 印加中の磁界特性 (f) - 4000A/m を除去後の磁界特性

測定においては、外部磁界  $\mathbf{H}(H_x, H_y)$  をパラメータとして特定のステップで変化させ、各々の外部磁界において超伝導接合の電流電圧特性 (I-V 特性) をデジタルオシロスコープで取り込む。後ほどその I-V 特性を、超伝導電流については 0V (測定時のオフセットを考慮) を中心に、また、有限電圧  $V_r$  での共振ステップは電圧  $V_r$  を中心電圧として、 $\pm 0.02\text{mV}$  の窓を設け、その窓内での最大値、最小値から超伝導電流の値と共振ステップの値を読み出すことになる。

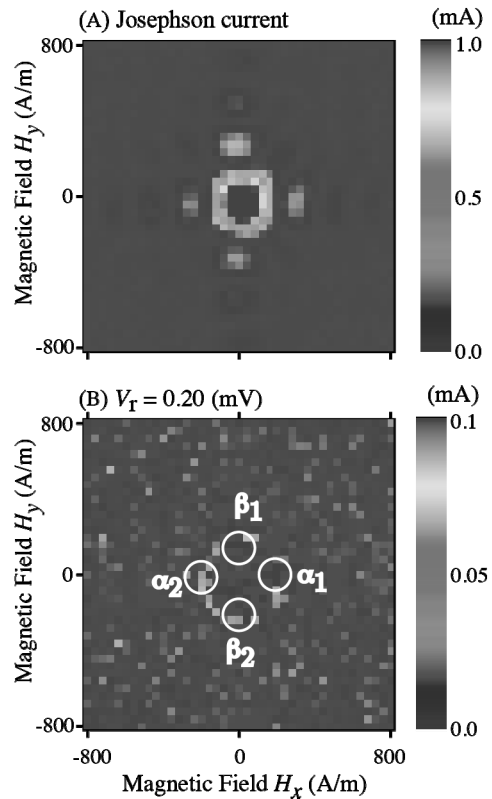


図 3. 垂直磁界  $H_z$  印加前の (A)  $I_c\text{-H}(H_x, H_y)$  磁界特性および (B)  $I_{step}\text{-H}(H_x, H_y)$  磁界特性

この超伝導接合が正方形の場合の  $I_c\text{-H}(H_x, H_y)$  磁界特性を  $\pm 3000\text{A/m}$  の広い範囲で  $60\text{A/m}$  ステップで測定した結果を図 2 に示す。この測定では、接合に垂直な磁界  $H_z$  も時間軸を横にすると図 2 (a) に示すような三角形形状で変えた。垂直磁界を加える前の初期状態の  $I_c\text{-H}(H_x, H_y)$  磁界特性の測定結果を図 (b) に示す。原点に接合辺に平行な  $H_x, H_y$  2 方向のフラウンホーファー特性を示す。

図(c)は垂直磁界を4000A/m印加中の磁界特性であり、ピークが第4象限の縦 $H_y$ 軸の-4000A/mに近いところに移動している。図(d)は4000A/m除去後の磁界特性であり、ピークが原点付近に戻っているが、 $I_c$ 最大値を示す位置( $H_x$ ,  $H_y$ )は第4象限内にある。図(e)は-4000A/m印加中の磁界特性で、ピークは縦 $H_y$ 軸の+4000A/mの位置に移動している。図(f)は-4000A/mを除去後の磁界特性であり、再度ピークは原点付近に戻っているが、その位置はちょうど原点ではなく第一象限にある。

次に $I_c \mathbf{H}(H_x, H_y)$ 磁界特性と有限電圧0.20mVでの共振ステップの $I_{step} \mathbf{H}(H_x, H_y)$ を、 $-800 < H_x < +800$  A/m,  $-800 < H_y < +800$  A/mの範囲において40A/mのステップで走査して、詳しく調べた結果が図3である。外部垂直磁界 $H_z$ を加える前の特性はこの図3に示すように、 $I_c \mathbf{H}(H_x, H_y)$ 磁界特性は、x方向、y方向について「正方形スリットを通過した光の遠方干渉パターン(フラウンホーファーパターン)」と同じで、 $(\sin H_x / H_x) \cdot (\sin H_y / H_y)$ の絶対値で説明される特性となっている。

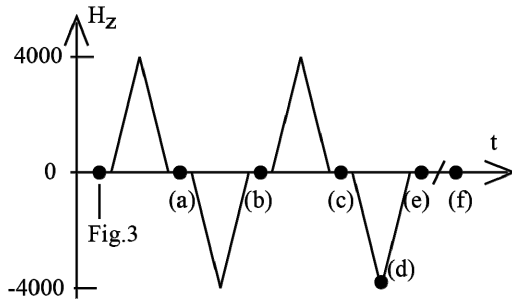
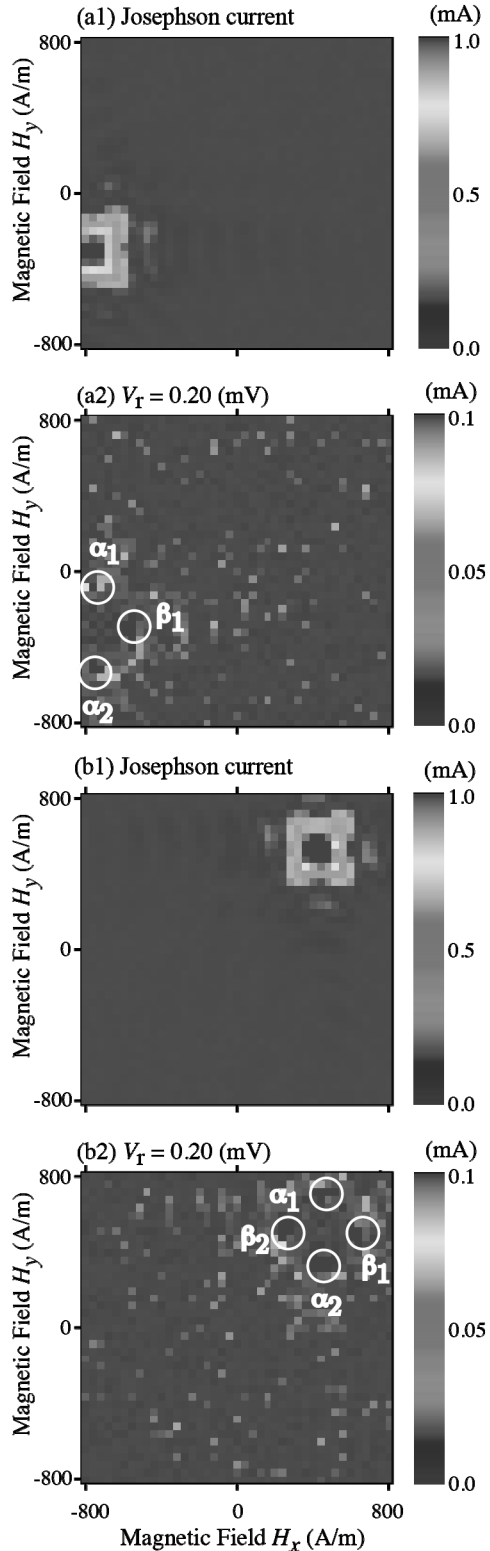


図4. 接合への垂直磁界の履歴 (a)-(f)は図5の特性を測定した時点を示す。

図5(右). (a) 4000A/m除去後の磁界特性 (b) -4000A/mを除去後の磁界特性



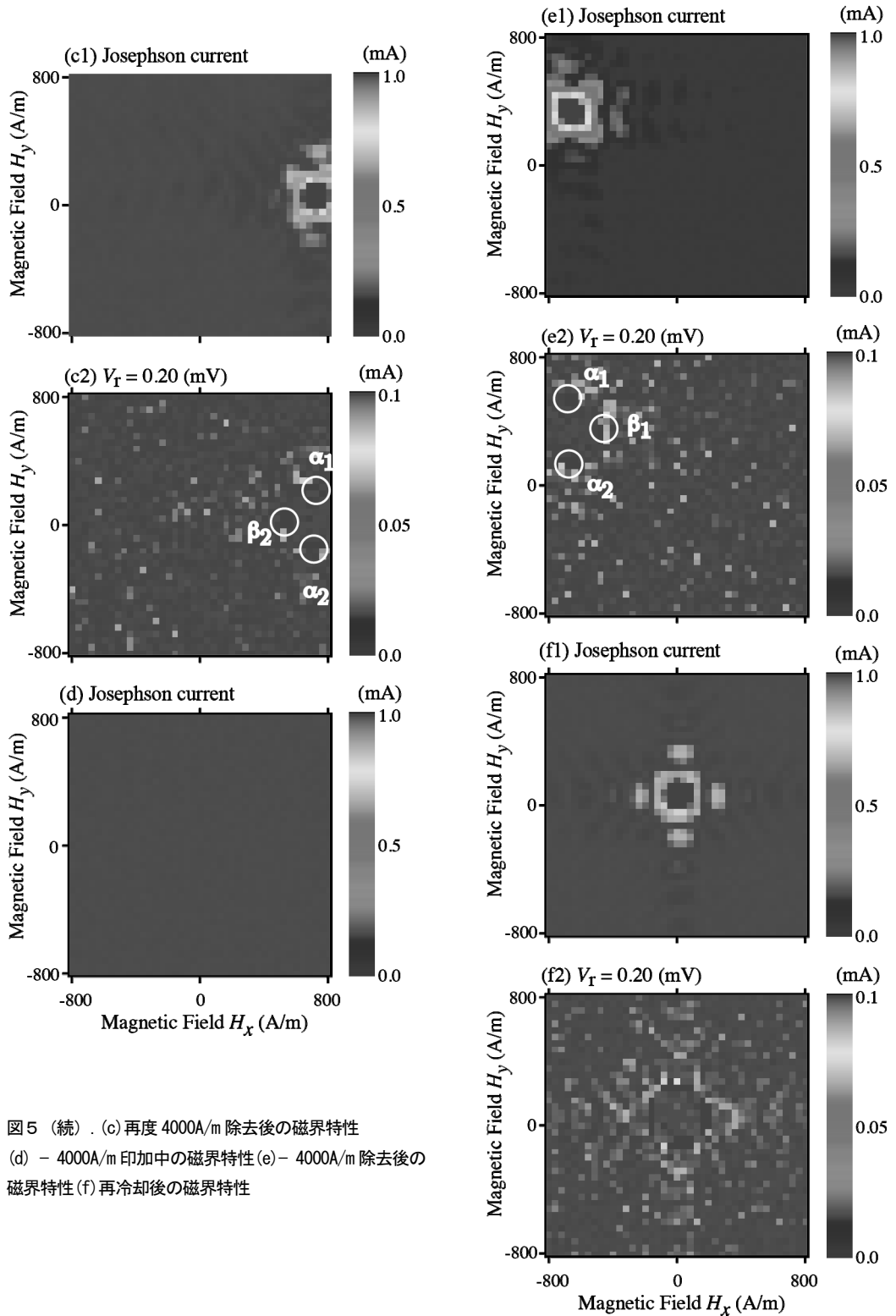


図5 (続) . (c)再度 4000A/m 除去後の磁界特性  
 (d) - 4000A/m 印加中の磁界特性 (e) - 4000A/m 除去後の  
 磁界特性 (f)再冷却後の磁界特性

超伝導電流の外部磁界変調特性の測定結果を説明するには、前の第3節で考えたように、外部磁界に垂直な向きに接合電流が空間変調していると仮定する。種々の向き及び大きさの外部磁界を正方形接合の接合面に加えたとき、接合面内の超伝導電流の分布は外部磁界と垂直方向に空間変調する。電磁場のベクトルポテンシャル  $A$  の周回積分はその中を貫く磁束量に等しいので、仮に  $x$  方向に磁界を加えた場合は、接合各部の位相差と電流密度は  $y$  方向に変調される。逆に  $y$  方向に磁界を加えた場合は、接合各部の位相差と電流密度は  $x$  方向に変調されることになる。また、その空間変調波長は、加える磁界の大きさに反比例する。

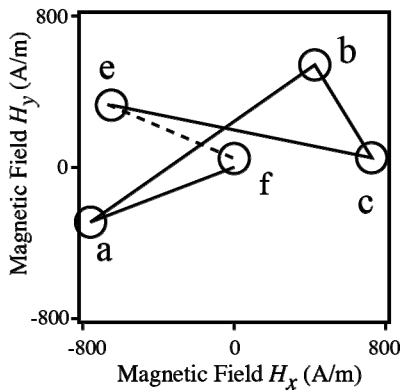


図6. メインピークの位置の変わり方 図5の各  $I_c-H$  ( $H_x, H_y$ ) 磁界特性で得られたメインピークの位置を ( $H_x, H_y$ ) 平面上に示した。(a)-(c)及び (e), (f)は図5の記号と対応

次に接合への垂直磁界  $H_z$  を図4に示すように  $0-(+4000)-0-(-4000)-0-(+4000)-0-(-4000)$  A/m と変えて、それぞれの時点での  $I_c-H(H_x, H_y)$  磁界特性と共振ステップの  $I_{step}-H(H_x, H_y)$  を、 $-800 < H_x < +800, -800 < H_y < +800$  A/m の範囲で  $40$  A/m ステップ走査で測定した。この図4の垂直磁界  $H_z$  履歴の点(a),(b),(c),(d),(e)での  $I_c-H(H_x, H_y)$  磁界特性と  $I_{step}-H(H_x, H_y)$  磁界特性をそれぞれ図5(a-e)に示す。これらの測定の後、一度素子を室温に戻してニオブウム電極を常伝導の状態にした後、再び電極を超伝導状態にして測定したのが図(f)である。この図において、(a1),(b1),(c1),(d),(e1),(f1) は  $I_c-H(H_x, H_y)$  磁界特性を示し、(a2),(b2),(c2),(e2),(f2) は有限電圧  $0.2$  (mV) での  $I_{step}-H(H_x, H_y)$  磁界特性を示す。

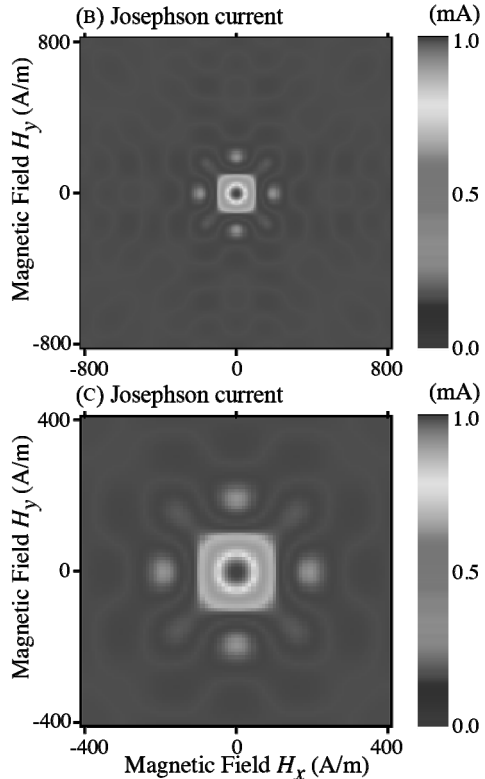
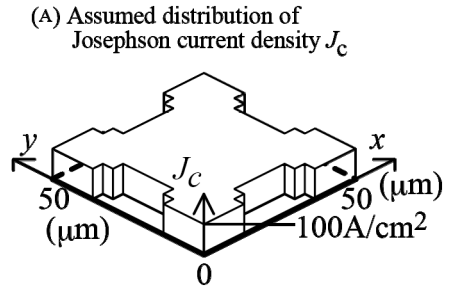


図7. (A) 接合の辺の電流密度が極端に減少した場合の電流分布、(B) この電流分布から数値計算した  $I_c-H(H_x, H_y)$  磁界特性、(C)  $\pm 400$  A/m の領域の拡大

これら  $I_{step}-H(H_x, H_y)$  磁界特性の測定結果の図5において  $(\alpha 1), (\alpha 2), (\beta 1), (\beta 2)$  はそれぞれ共振モード  $(n_x, n_y) = (1, 0), (-1, 0), (0, 1), (0, -1)$  である。ここで  $(n_x, n_y)$  の数  $n_x$  および  $n_y$  は、外部磁界が与えられた状況下で超伝導接合からなる共振器構造を  $x$  方向、 $y$  方向に貫く磁束量子の数で、マイナスは逆方向であることを示す。(1,0), (-1,0) モードでは、正方形の接合領域において加えられた  $x$  方向外部

磁界に垂直な  $y$  方向に変調された電磁波 1 波長分とそれに伴う上下電極の超伝導量子状態位相の差の変化  $2\pi$  があると考えられる。一方で  $(0,1), (0,-1)$  モードでは、接合領域において  $y$  方向外部磁界に垂直な  $x$  方向に変調された電磁波 1 波長分とそれに伴う上下電極の超伝導量子状態位相の差の変化  $2\pi$  があると考えられる。

垂直磁界  $H_z$  を図 4 に示すように  $0-(+4000\text{A/m})-0$  もしくは  $0-(-4000\text{A/m})-0$  と加えるたびに、 $I_c\text{-}H(H_x, H_y)$  の磁界特性のメインピークの位置は、第 3 象限の a、第 1 象限の b、 $H_x$  軸上の c、第 2 象限の e と変わっている [図 6]。また、外部磁界を加えている最中の  $I_c\text{-}H(H_x, H_y)$  磁界特性は図 5(d) のように、測定した範囲では、 $I_c$  の値は  $30\mu\text{A}$  以下であり、ピーク位置は測定した  $\pm 800\text{A/m}$  の領域の外にでてしまっていると考えられる。これは、より広い範囲  $\pm 3000\text{A/m}$  の測定において、 $I_c$  のピーク位置が測定領域の端に見られた実験結果からも、そのように考えざるを得ない。

次に図 5 の (a) から (f) までの  $I_c\text{-}H(H_x, H_y)$  の磁界特性が単純なブラウンホフファーマーパターンの積でなく、 $I_c\text{-}H(H_x, H_y)$  の 4 隅が飛び出ていることに注目する。このようなずれについては再度種々の素子について実験中である。以下述べるのはこのような 4 隅の尾根が強調される特性を説明するための、ひとつの仮説である。すなわち、接合内のトンネル電流分布を図 7 (A) に示すように仮定する。すなわち、磁束の侵入により、接合の辺の電流密度が他の部分に比べて極端に減少した電流分布を設定し、外部磁界を加え磁界に垂直に接合位相差を空間変調する。このように分布する超伝導電流を正方形の接合全体について合計すると、接合を流れる超伝導電流を数値として求めることができる。 $H(H_x, H_y)$  を変えて求めた  $I_c\text{-}H(H_x, H_y)$  の磁界特性の数値計算結果が図 (B) で、図 (C) は原点の周りの拡大図である。4 つの尾根が強調された磁界特性の説明に成功している。現在さらに素子を変えた実験および  $H_z$  履歴を種々に変えた実験をおこなっている。

## 5. 超伝導量子干渉計

超伝導サンドイッチ接合の下側のベース電極同士、および上側のワイヤリング電極同士を超伝導体で接続すると、超伝導量子干渉計構造になる。超伝導量子干渉計は、両方の接合と下側の電極、上側の電極で構成される大きなループが、外部磁界を捕まえる大きな有効面積を有する。特に縦方向 (厚さ方向) の超伝導量子干渉計と、基板平面内に超伝導ループを有するタイプの超伝導量子干渉計を製作中である。特に 2 つの接合の間の距離を 50、150、250  $\mu\text{m}$  と変えることで、すでに 3 通りの磁束捕獲

断面を有する超伝導量子干渉計の作製に成功した。この磁界特性の測定と解析は現在進行中である。また、超伝導量子干渉計の電流電圧特性の有限電圧に現れる共振ステップについても測定している。

これまで述べたジョセフソン効果は、超伝導電流の磁界変調、いわゆる dc ジョセフソン効果と言われるものである。一方で 68GHz のマイクロ波発生器を使い、マイクロ波を素子に照射したときに一定電圧でステップが現われるという、「ac(交流)ジョセフソン効果」の測定もおこなっている。今のところ、室温から液体ヘリウム中の素子へのマイクロ波電力供給は 70GHz 用のセミリジッドケーブルを使い、液体ヘリウム側の終端は解放終端である。しかしこの照射方法で、非線形特性が強い特性優良な素子については、超伝導電流の減少は確認されるが、ステップが生じるまでには至っていない。より非線形が弱い I-V 特性を有する素子に被測定対象を変更すること、解放終端の形状を変えること、また、別の電力供給照射方法を試す等により、ステップ特性が生じるに十分な電力を超伝導素子に与えることを今後試みる。なお、図 2 一図 7 は文献(14)より引用した。

本共同研究の機会を与您とてくださった神奈川大学工学研究所および工学研究所所長、共同研究審査委員会に感謝いたします。

## 参考文献

- (1) A. Barone and G. Paterno, "Physics and Applications of the Josephson Effect," Wiley-Interscience, New York, (1982)
- (2) R.L. Peterson, *Cryogenics*, Vol. 31, Pages 132- (1991)
- (3) J. G. Gijsbertsen, E.P. Houwman, B.B.G. Klopman, J. Flokstra, H. Rogalla, D. Quenter, S. Lemke, *Physica* Vol. C249, Pages 12- (1995)
- (4) K. Kikuchi, H. Myoren, T. Iizuka, S. Takada, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.77, Pages.3660- (2000)
- (5) Akiyoshi Nakayama, Susumu Abe, Tatsuyuki Morita, Makoto Iwata, and Yusuke Yamamoto, *IEEE Trans.Mag.*, Vol.36, Pages 3511-(2000)
- (6) A.Nakayama, S.Abe, T.Shoji, R.Aoki, and N.Watanabe, *Physica* Vol. B329-333, Pages 1493- (2003)
- (7) Norimichi Watanabe, Akiyoshi Nakayama, Susumu Abe, Kunimori Aizawa, *J. Appl. Phys.*, Vol.97, Pages 10B116 1- May (2005)
- (8) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, K.Aizawa, *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, Pages 10B116- (2005)
- (9) Akiyoshi NAKAYAMA, Susumu ABE, Tetsuya SHIMOYAMA, Norimichi WATANABE, Hsu Jui-Pang and Yoichi OKABE, *J.Phys.Conf.Ser.* Vol. 43 Pages 1092- (2006)
- (10) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, Pages 09G105- (2007)



- 
- (11) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, et.al, *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, Pages 07C707- (2008)
- (12) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, et.al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, Pages 07E312- (2009)
- (13) A.Nakayama, S.Abe, N.Watanabe, *J. Appl. Phys.*, Vol.111. Pages 113907-1- (2012)
- (14) A.Nakayama, S.Abe, N.Watanabe, *Microelectronic Engineering.*, Vol.108. Pages 93-98 (2013)



## 環境調和型物質変換及び新エネルギープロセス創出の 基盤となるナノ構造触媒の開発

引地 史郎\* 内藤 周式\*\* 吉田 曉弘\*\*\* 中澤 順\*\*\*

### Development of Nano-scale Fine Structure Catalysts for Green Chemistry and Novel Energy Processes

Shiro HIKICHI\* Shuichi NAITO\*\* Akihiro YOSHIDA \*\*\* Jun NAKAZAWA \*\*\*

#### 1. 緒言

近年のシェール革命と称される動向にみられるように、非在来型天然ガスの開発・利用が促進されつつある今日においても、石油や石炭、在来型天然ガスも含めた化石燃料資源は、依然として我々の生活を支える主要なエネルギー源であると同時に様々な物質の原材料でもある。従って、石油・石炭・天然ガスといった炭化水素類の利用効率を向上させ、かつエネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築することは喫緊の課題である。

化学反応による物質変換(物質生産や環境汚染物質の無害化等)の効率向上に資する触媒は、環境調和型物質変換プロセス創出を達成するために欠くべからざるものであり、その高性能化は今なお社会からの要請が多い検討課題である。また触媒にはこれまで貴金属が多用されてきたが、希少な金属資源を用い続けることは次第に困難になりつつあり、いわゆる“元素戦略”の観点からも触媒に画期的な高性能化をもたらす技術革新が求められている。そこで本研究では、持続可能な社会構築の基盤となる高性能触媒の開発を研究目標に掲げ、サブナノ～ナノスケールで構造が制御された触媒、すなわち“ナノ構造触媒”の開発を検討している。サブナノ～ナノといったサイズは原子・分子から分子集合体程度の大きさであり、このような触媒構造の手本となるものは天然の高性能触媒である酵素である<sup>(1)</sup>。

2012年度より開始した本共同研究では、高い耐熱性と機械的強度を有し、ナノスケールで構造制御された無機酸化物多孔体を担体とし、これに分子構造や原子配列が制御された触媒活性点を構築した、新奇なナノ構造触媒を開発してきた<sup>(2)</sup>。以下本稿では2013年度の成果を中心に開発の現状を述べる。

#### 2. 人工酸化酵素の開発

生体内における分子状酸素の活性化を経た炭化水素への酸素添加反応は主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酵素により触媒されている<sup>(1)</sup>。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子的特性が制御された金属配位空間と、その周囲を取り巻く、基質認識や雰囲気(疎水性や親水性)制御に関わる三次元反応場空間によりもたらされる。これら酵素の特徴を取り入れて設計された高機能触媒、すなわち“人工酵素”は本研究で開発を目指しているナノ構造触媒の一つである<sup>(3)</sup>。そしてこのコンセプトに基づいて開発した固定化錯体触媒が、酵素反応と同様な温和な条件の下でアルカンやアルケンの酸化反応を選択的に進行させることを明らかにしてきた<sup>(4,5)</sup>。そこですでに開発に成功している配位子固定化担体に様々な金属を導入することや、配位子の分子構造を一部変化させることにより触媒システムの拡張を図った。またいくつかの酸化酵素の触媒活性点では複数のイミダゾリル基が金属支持配位子となっているが、これに類似した金属配位空間が構築できるアニオン性キレート配位子を用いて、酸化触媒として機能する金属錯体の創成及びその反応機構の解明といった、触媒設計に欠かせない基礎的検討を行うとともに、これらを用いた固定化錯体触媒の開

\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*名誉教授 工学研究所客員教授

Professor Emeritus

\*\*\*特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

発を行った。

## 2. 1. ピリジリアミン配位子を用いた固定化錯体触媒システムの拡張

筆者らは既に有機アジド基修飾メソ多孔性シリカゲル (SBA-N<sub>3</sub>) に対し、窒素上にプロパルギル基 (-CH<sub>2</sub>-C≡CH) を導入したビス(ピリジルメチル)アミンを作用させることにより、アジド基と末端アルキン部位の Huisgen[3+2]環化付加反応(クリック反応)によるトリアゾリル基形成反応を利用して配位子を固定することに成功している。そして形成された配位子固定化担体 SBA-tz-N(Py)<sub>2</sub> に Ni(II) を導入することで、メタクロ過安息香酸 (mCPBA) を酸化剤とするアルカン水酸化触媒系を構築した<sup>(5)</sup>。この触媒系では反応中間体は観測されないため直接的な反応機構解析には至っていないが、後述するように Ni(II) 活性点での mCPBA の活性化が進行していると類推され、配位子の分子設計に応じた触媒特性の制御が可能であると考えられる。ところでここで用いている配位子 X-tz-N(Py)<sub>2</sub> (図 1(b)) は、錯体化学研究で多用されているトリス(ピリジルメチル)アミン (TPA; 図 1(a)) のピリジル基の 1 つをトリアゾリルで置換したものに相当する<sup>(6)</sup>。そして残るピリジルメチル基を他の金属配位基に置換した構造へと誘導することも可能である。そこで本研究では 1 つのピリジル基をカルボキシ基 (-CH<sub>2</sub>-COOH) に置換した配位子 X-tz-N(Py)(COOH) (図 1(c)) を設計し、これを SBA-N<sub>3</sub> に作用させることによりカルボキシ基・ピリジル基・トリアゾリル基を金属配位基として含む多座アミン配位子固定化担体 SBA-tz-N(Py)(COOH) を構築した。そして既報の SBA-tz-N(Py)<sub>2</sub> も併せ、Ni(II)、Co(II)、Fe(III) および Mn(II) を導入した固定化錯体触媒を調製してそれらの mCPBA を酸化剤とするアルカン酸化触媒特性を比較した。さらに鉄触媒について過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の酸化剤としての適用性を検討した<sup>(7)</sup>。

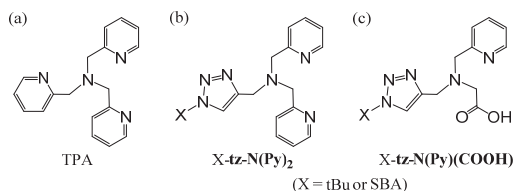
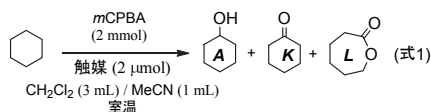


図 1. (ピリジルメチル)アミン配位子の構造

### 2. 1. 1. mCPBA を酸化剤とするアルカン酸化触媒特性の比較

固定化錯体触媒における活性点のモデルとみなせる錯

体 M/tBu-tz-N(Py)<sub>2</sub> および M/tBu-tz-N(Py)(COOH) も含め、一連の触媒の活性を比較した(式 1)。



液相均一系で機能する錯体触媒 M/tBu-tz-N(Py)<sub>2</sub> および M/tBu-tz-N(Py)(COOH) について中心金属と活性の相関を検討したところ、伊東らにより報告されている TPA 錯体と同様、活性の序列は Ni ≥ Co > Fe > Mn であった<sup>(6)</sup>。しかしアルコール(A) 選択性は配位子により異なり、TPA 錯体が Co > Ni > Fe > Mn であるのに対して M/tBu-tz-N(Py)<sub>2</sub> では Ni > Co ≥ Fe > Mn、M/tBu-tz-N(Py)(COOH) では Ni > Fe > Co > Mn であった。また同一金属の触媒間で比較したところ、いずれの金属についても M/tBu-tz-N(Py)<sub>2</sub> のほうが M/tBu-tz-N(Py)(COOH) よりも高活性であった。

固定化錯体触媒についても同様に比較した。まず金属種に応じた反応性の差異を比較するため、配位子の固定密度が低く孤立した錯体触媒活性点が形成される、N<sub>3</sub> 基の固定量が 0.5 % の担体を用いて調製した触媒の活性を比較した。M/SBA-tz-N(Py)<sub>2</sub>-0.5 における活性の序列は Co ≥ Ni > Fe > Mn であり、上述の錯体触媒による均一系反応の結果と一致していた。一方、M/SBA-tz-N(Py)(COOH)-0.5 では Co > Fe > Ni > Mn であり、対応する錯体触媒の均一系反応の結果とは異なっていた。これらの結果は、担体表面で形成される錯体種の構造と対応するモデル錯体の溶存状態の構造が類似しているか否かは、配位子の特性に応じて異なるためと解釈できる。M/SBA-tz-N(Py)(COOH) では、配位子のカルボキシ基がプロトン化されて解離するといった、構造変化が起こることが考えられる。そのため錯体の固定化によって、溶存状態とは異なる錯体種が形成して、反応性も変化することが考えられる。

昨年度報告した Ni or Co/SBA-tz-N(Py)<sub>2</sub>-x の検討で明らかになってきたように、配位子固定密度は活性点構造や触媒安定性、反応性に影響を及ぼす<sup>(5,8)</sup>。そこで種々の金属を導入した触媒のうち、x=0.5 と 4 のものについて活性を比較した。Ni/SBA-tz-N(Py)<sub>2</sub>-x では、配位子固定密度の増大に伴い [Ni(L)<sub>2</sub>] のような配位飽和な錯体種が担体上に形成されやすくなり、これが置換活性を示さないため活性が低下するのに対し<sup>(5)</sup>、M=Co の触媒では配位子と金属が 1:1 の組成からなる錯体種が多く形成され、余剰の配位子が Co の流出抑制効果を示すために触媒活性が維持される<sup>(8)</sup>。そこで新たに調製した M=Fe および

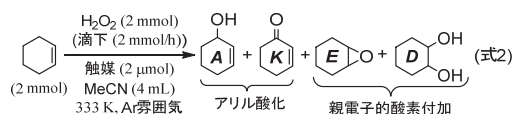
Mn の触媒について配位子固定密度の効果を検討したところ、Fe および Mn いずれの触媒でも  $x=0.5\%$  のものの方が  $x=4\%$  の触媒よりも金属原子 1 個当たりの活性が高かった。すなわち  $M=Ni$  の場合と同様な挙動を示していると解釈できる。また  $Fe/SBA-tz-N(Py)_2-0.5$  は対応するモデル錯体 ( $Fe/tBu-tz-N(Py)_2$ ) よりも高活性であった。これは錯体の固定化により分子間反応による触媒失活が抑制されて安定性が向上したものと考えられる。

一方ピリジル基の 1 つをカルボキシ基に置換したところ触媒特性に変化が見られた。  $Ni/SBA-tz-N(Py)(COOH)-x$  では、カルボキシ基を含まない場合と同様に配位子固定密度が低い  $x=0.5$  の触媒の方が  $x=4.0$  のものより高活性であった。しかしカルボキシ基含有配位子による Ni 触媒は、初期活性が低く誘導期が見られた。  $Ni/SBA-tz-N(Py)_2-x$  ではこのような誘導期は観測されず、配位子の分子構造が触媒活性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。また  $Co/SBA-tz-N(Py)(COOH)-x$  では、カルボキシ基を含まない触媒とは異なって  $x=0.5$  の触媒の方が  $x=4.0$  のものより高活性であったが、  $x=0.5$  の触媒では 1 時間程度で反応が終了してしまうのに対して、  $x=4.0$  の触媒では 3 時間経過後も反応が継続していた。

$Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)-x$  では、配位子固定密度の増大に伴い活性が大きく低下し、さらにはアルコール選択性も大きく減少した。  $x=4.0$  の触媒において、導入された Fe に対して過剰に存在する配位子はさほど多くない ( $L/Fe = 1.3$ ) ことから、大幅な活性およびアルコール選択性の低下は、置換不活性な配位飽和錯体種  $[Fe(L)_2]$  の生成にのみ起因するとは考えにくく、配位子固定密度の増加に伴い形成されたと考えられる複核錯体種の反応性が単核錯体種のそれとは異なっているためと推測される。またカルボキシ基を含まない触媒と同様に、  $Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)-0.5$  は対応するモデル錯体よりも高活性であった。よって単核 Fe 錯体種はいずれの配位子であっても本質的には高活性であり、それ故に液相均一系では分子間反応による失活が起こりやすいものの、強固な担体への固定化は触媒自体の安定化に効果的であると考えられる。なお  $Mn/SBA-tz-N(Py)(COOH)-x$  では、  $x=4.0$  の触媒の方が  $x=0.5$  の触媒よりも高活性であった。 Mn 触媒については錯体の状態 (固定化錯体および均一系モデル錯体) や配位子の種類によらず、  $mCPBA$  を添加すると直ちに激しく発泡し、短時間で発泡が収まるとともに反応が停止していた。すなわち Mn 触媒は、酸化剤分解活性が高いことが明らかとなった。

## 2. 1. 2. 鉄触媒による過酸化水素を酸化剤とする炭化水素類への酸素添加

本研究で開発した固定化錯体触媒における金属支持配位子ユニットは、様々な酸化酵素の構造及び機能モデルにおける金属支持配位子として様々な研究がおこなわれてきた TPA (図 1(a)) のピリジル基の 1 個をトリアゾリル基に置換したものに相当する。特に TPA-Fe 錯体については、過酸化水素を酸化剤とするアルケンへの触媒的酸素添加反応に活性を示すことが報告されている<sup>9)</sup>。またポルフィリンを支持配位子としない単核非ヘム鉄酵素の触媒活性点では、その多くで 2 個のイミダゾリル基由来の窒素原子と 1 個のグルタミン酸やアスパラギン酸のカルボキシ基由来の酸素原子からなる  $N_2O$  ドナーセットが鉄を保持した構造を採っていることから<sup>10)</sup>、カルボキシ基を含む配位子ユニット  $-tz-N(Py)(COOH)$  が触媒特性にいかなる効果をもたらすのか興味を持たれる。そこで一連の触媒について過酸化水素を酸化剤とするアルケン酸化活性を検討したところ、Fe 触媒のみが有意な触媒活性を示すことが明らかとなった (式 2)。



配位子部位の構造およびその固定量 (密度) が異なる Fe 触媒  $Fe/SBA-tz-N(Py)_2-x$  or  $-N(Py)(COOH)-x$  ( $x=0.5, 1.0, 2.0, 4.0$ ) について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性を検討したところ、いずれの触媒を用いても  $C=C$  に隣接するアリル位の酸化が優先的に進行し、  $C=C$  への酸素原子の付加物であるエポキシドの生成量は少なかった。またモデル錯体触媒  $Fe/tBu-tz-N(Py)_2$  を用いた液相均一系反応においては  $C=C$  炭素がともに水酸化された 1,2-ジオールが生成していたが、固定化鉄錯体触媒による不均一系反応では生成せず、錯体の固定化により担体表面に形成される錯体種もしくは反応場の構造が変化することが示唆された。

配位子部位の構造が触媒活性に及ぼす影響を考察するため、配位子固定密度が低く単核鉄錯体活性点が選択的に構築されていると考えられる  $x=0.5$  の触媒について活性を比較すると、2 個のピリジル基を含む配位子 ( $-tz-N(Py)_2$ ) からなる触媒の方がカルボキシ基を含むもの ( $-tz-N(Py)(COOH)$ ) よりも高活性であった。

さらに配位子の固定密度と鉄の固定量及び活性の相関について検討した。  $Fe/SBA-tz-N(Py)_2-x$  では配位子固定密度の増加に伴い活性が低下していた。特に  $x=4$  の触媒では鉄に対し余剰の配位子が多く ( $L/Fe = 1.6$ )、配位飽和

な錯体種 $[\text{Fe}(\text{L})_2]$ が一部形成しており、それが置換不活性で触媒活性を示さないことが考えられる。これに対し、 $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}(\text{COOH})-x$ では $x=1.0$ の触媒が最も活性が高く、また $x=2.0$ の触媒が最も高いエポキシド選択性を示した。これは担体表面上で配位子同士が近接している場合、空気中の酸素や水に由来するオキシ基や配位子に含まれるカルボキシ基が架橋した二核錯体が形成されることで活性点構造が変化し、反応性にまで影響が及ぶことが考えられる。










最も活性の高かった  $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}_2-0.5$  について、様々な基質に対する酸化触媒能を検討した(表 1)。エチルベンゼン(EB)の酸化では、二級炭素の酸化のみが進行していたことから、鉄錯体上に発生した活性種はラジカル的な性質を強く帯びた種であると推測される。しかしスチレン(S)を基質とした場合では、主生成物はラジカル的な反応を経て生じるベンズアルデヒドであったものの、 $\text{C}=\text{C}$  への酸素原子の付加物であるスチレンオキシドの生成も確認され、さらにチオアニソール(TA)の硫黄原子への酸素添加によるスルホキシド生成も進行したことから、親電子的な性質を帯びた活性種による反応も併発しているものと推測される。ところで TPA を支持配位子とした単核鉄錯体と  $\text{H}_2\text{O}_2$  や過酢酸との反応により形成される高原子価鉄オキシ ( $\text{Fe(IV or V)=O}$ ) 種は、酸化剤の種類や添加物の有無に応じてその反応性が変化することが報告されている。すなわちアルケンの酸化に際しては、酸化剤の種類や反応条件に応じて発生する活性種における鉄の酸化状態・分子構造が異なり、過酢酸を酸化剤とした場合には  $\text{Fe(IV)=O}$  種が発生してラジカル的な反応によるアリル酸化が進行するのに対し、過酸化水素を酸化剤とした場合、反応系に大過剰の酢酸が添加されることで酢酸イオンが配位した  $\text{Fe(V)=O}$  種が発生して親電子的反応によるエポキシ化が優先的に進行し、酢酸が存在し

ないときには水に由来する水酸基が配位した  $\text{Fe(V)=O}$  種が活性種となって酸素と水酸基の協奏的な移行反応による *cis*-1,2-ジオール化が進行する<sup>(9)</sup>。本研究で開発した Fe 触媒による過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化反応ではアリル酸化が優先的に進んだことより、ラジカル的な反応性を示す  $\text{Fe(IV)=O}$  種が活性種となっていると推測される。開発した触媒は TPA に類似した配位子からなるものの、ピリジル基よりも電子供与能・配位力が低いトリアゾリル基を含むために鉄中心の立体および電子的特性が異なり、 $\text{Fe(III)-(OOH)}$  中間体の O-O 結合のイオニック開裂を経た  $\text{Fe(V)=O}$  種生成は起こりにくいものと考えられる。

## 2. 2. トリス(ピラゾリル)ポレート配位子を用いた触媒反応機構の解明と固定化錯体触媒の開発

酸化酵素や酸素分子の運搬・貯蔵を行うタンパク質では、酸素分子や過酸化物を結合・活性化する非ヘム金属中心が複数のイミダゾリル基由来の窒素原子に保持された構造が多くみられる(図 2(a))<sup>(10)</sup>。そしてこのような金属中心に類似した配位環境を構築できる金属支持配位子の 1 つにトリス(ピラゾリル)ポレート、通称  $\text{Tp}^R$ (図 2(b))がある。この配位子はイミダゾールの構造異性体であるピラゾールの脱プロトン体 3 個がホウ素に結合したもので、ホウ素にはさらにもう 1 つ官能基(水素化物イオンやアルキル基等)が結合している。これによりホウ素中心は 4 配位のポレートアニオン(陰イオン)種となっており、 $\text{Tp}^R$  全体で -1 価イオンとなる。ところで 1 分子中に複数の金属配位基を含む多座配位子では、キレート(1 つの金属中心に複数の配位基が同時に結合した状態)を形成することで系全体のエントロピーが増大するために平衡は錯体を形成した状態に偏ることが知られており、このような熱力学的安定化効果は“キレート効果”と称される。3 座配位子として機能する  $\text{Tp}^R$  の場合、このキレート効果により高い錯体形成能を示すことに加え、前述のように  $\text{Tp}^R$  自体が -1 価アニオンであるために金属との間に静

表 1.  $\text{Fe/SBA-tz-N(Py)}_2-0.5$  の酸化触媒活性

substrate	Cat./ $\text{H}_2\text{O}_2$ → oxidized products	
	major	minor
		
		
		

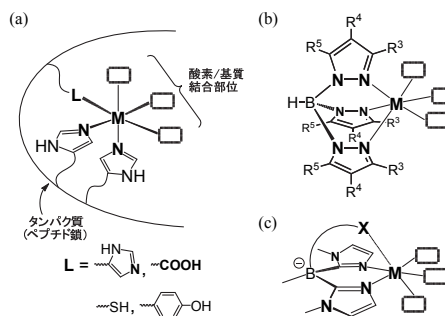


図 2. 酵素の活性点とアニオン性キレート配位子



電引力(クーロン相互作用)が働き解離しにくいという特徴を持つ。また  $\text{Tp}^R$  のピラゾリル基として様々な置換基を持つものが適用可能であり、このことに基づく分子設計に応じた金属錯体の特性制御が比較的容易に行える。そのため錯体化学全般で広く用いられ、これまでに多くの不安定錯体種の単離・構造決定等に貢献すると共に、錯体触媒における配位子としての応用も検討されてきた<sup>(11)</sup>。そこで本研究では、 $\text{Tp}^R$  を用いて Ni 錯体触媒によるアルカン酸化機構の解明を目指した基礎研究を行った<sup>(12-13)</sup>。さらに  $\text{Tp}^R$  を無機酸化物担体上に固定した固定化錯体触媒の開発を行った<sup>(14)</sup>。

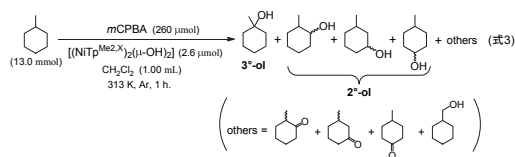
## 2. 2. 1. ニッケル錯体触媒によるアルカン選択水酸化の反応機構の解明

触媒中の金属活性点における酸化剤の活性化過程で生じる金属-酸化剤付加体は、熱的に不安定な化学種であることが多いが、この不安定種の化学的特性についての知見は、触媒反応機構の直接的な理解につながるのみならず、これを更なる分子設計にフィードバックすることで、より高性能な触媒開発につながることを期待される。そこで本研究では Ni 錯体触媒による *mCPBA* を酸化剤とするアルカン水酸化機構の解明を目指して、モデル錯体による検討を行うこととした。ところで *mCPBA* は有機合成化学における汎用的な酸化剤であり、高温であれば触媒不在でもアルカンの酸化が進行するが、これは O-O 結合の開裂によって生じたフリーラジカル種が活性種であるために反応選択性はきわめて低い。しかし適切な触媒と組み合わせることで、温和な条件でも酸化反応が進行するようになり、かつ触媒の構造や電子的特性に応じた反応選択性が発現する。従って Ni 錯体触媒による *mCPBA* を酸化剤とした反応過程において、Ni 中心にアシルペルオキシドイオンが配位した中間体の形成を経て反応が進行するものと推定されている。しかし我々が開発した固定化錯体触媒も含め、既報の Ni 錯体触媒において反応中間体は一切検出されておらず、反応機構に関する提案は推測の域を出ない<sup>(15)</sup>。そこで我々は、置換基の導入により錯体金属中心の立体および電子的特性を自在に制御することが可能な  $\text{Tp}^R$  を支持配位子とする Ni(II)錯体を用いて、錯体の分子構造と触媒特性の相関の解明、および反応中間体を検出・同定に基づく反応機構の考察を行なった。

まず他の Ni 錯体触媒と同様に、シクロヘキサンに対する酸化触媒活性を検討したところ、 $\text{Tp}^R$  の立体および電子的特性が触媒活性発現の鍵となっていることが明らかとなった。錯体形成時に金属中心をかさ高いイソプロピ

ル(iPr)基が覆う  $\text{Tp}^{\text{Pr}2}$  を配位子とする錯体では、iPr 基の酸化(分子内反応)は進行したものの、外部より添加したシクロヘキサンの酸化は進行しなかった。一方立体障害が小さいメチル(Me)基が金属近傍に位置する  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$  を配位子とする錯体は、シクロヘキサンを高選択的に対応するアルコール(シクロヘキサノール)へと変換し、アルカン水酸化反応に対する触媒活性を有することが明らかになった。さらに立体的な環境を維持したまま電子状態のみ摂動を加えるために  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$  のピラゾリル基の4位(図2(b)における  $\text{R}^4$ )に電子吸引基である臭素(Br)を導入した  $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$  を配位子とする錯体では、反応速度は低下するものの生成物に占めるアルコールの選択性が向上した<sup>(12)</sup>。

さらに基質をメチルシクロヘキサンとしたところ、 $\text{Tp}^{\text{Me}2}$  および  $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$  錯体を触媒とすることで、C-H結合開裂エネルギーが高いものの立体障害が小さい2級炭素部位の酸化が優先した(式3; 生成量  $2^\circ\text{-ol} > 3^\circ\text{-ol}$ )。触媒が存在しないときにはC-H結合開裂エネルギーが低い3級炭素部位が選択的に酸化される<sup>(12)</sup>。以上の結果は、錯体分子中の立体的に込み合ったNi中心上に発生した活性種により酸化反応が進行していることを意味しており、金属支持配位子の精密分子設計によって、より高度な反応選択性(位置あるいは立体選択性)の発現が期待できることを示唆するものである。



触媒活性を示した  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$  および  $\text{Tp}^{\text{Me}2,\text{Br}}$  錯体、および分子内でのアルキル置換基の酸化のみが進行した  $\text{Tp}^{\text{iPr}2}$  および  $\text{Tp}^{\text{iPr}2,\text{Br}}$  錯体について、低温での Ni(II)-OH 錯体  $[(\text{NiTp}^R)_2(\mu\text{-OH})_2]$  と *mCPBA* の反応を UV-vis や *in situ* IR スペクトルにより追跡したところ、Ni(II)-アシルペルオキシド付加体  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OOC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Tp}^R]$  が生成していることが確認できた。このアシルペルオキシド付加体の安定性は、触媒特性と同様に  $\text{Tp}^R$  に導入した置換基の立体的なかさ高さおよび電子的特性に支配されており、外部から基質が接近できない程にかさ高い iPr 基が Ni 中心を覆い、かつ電子吸引基である臭素が導入されている  $\text{Tp}^{\text{iPr}2,\text{Br}}$  を配位子とする錯体が最も安定であった。しかしいずれの付加体も溶液状態で  $-40^\circ\text{C}$  以上では分解してしまい、単離には至らなかった<sup>(12)</sup>。Ni(II)-アシルペルオキシ錯体の本質的な反応特性を理解するためには、アシルペルオキシ錯体そのもの単離する必要がある。そこで  $\text{Tp}^R$  の分子設計によって、外部基質に対する反応性を維持したまま



安定化を図った。置換基の特性について精査し、適度な立体的なかさ高さと電子吸引力に基づく安定化効果が期待され、さらには酸化耐性にも優れるトリフルオロメチル(CF<sub>3</sub>)基がNi中心を覆うTp<sup>CF<sub>3</sub>Me</sup>を選択した。これにより得られたNi(II)-*m*CPBA錯体[Ni<sup>II</sup>(OOC(=O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)Tp<sup>CF<sub>3</sub>Me</sup>]は、基質不在であれば期待通り室温においても安定であり、単離およびX線単結晶構造解析による分子構造の決定に成功した<sup>(13)</sup>。

単離した Ni(II)-*m*CPBA 錯体の様々な基質に対する酸化特性を速度論的解析および反応生成物分析により検討した。この錯体は *m*CPBA の持つ本質的な反応性を維持しており、スルフィドの硫黄原子やアルケンの C=C への親電子的酸素移行に活性を示した。さらに興味深いことに、この錯体は 1,4-シクロヘキサジエンや 9,10-ジヒドロアントラセン、キサンテン、フルオレン等の活性メチレン化合物(C-H 結合解離エネルギーが低いメチレン部位を有する化合物)から水素原子を引き抜くことが明らかとなった(図 3)。この水素引き抜き反応は、Ni(II)-*m*CPBA 錯体の消失速度が錯体濃度と基質濃度の両方に依存している 2 次反応であったが、その反応速度と各基質の C-H 結合解離エネルギーの間には相関はなく、立体障害が小さくニッケルに配位したアシルペルオキシドに接近しやすいと考えられる 1,4-シクロヘキサジエンとの反応が最も速かった。したがって Ni(II)-*m*CPBA 錯体は、O-O 結合を開裂することなく直接脂肪族炭化水素を酸化することが明らかとなった。その一方、シクロヘキサンを基質とした場合、対応する酸化生成物は得られるものの、Ni(II)-*m*CPBA 錯体の消失過程はその速度は錯体濃度のみには依存している 1 次反応であってシクロヘキサンの濃度には依存していなかった。これは基質の C-H 結合解離エネルギーが高い場合には、Ni(II)-*m*CPBA 錯体が直接の活性種ではないことを意味しており、ニッケルに配位した *m*CPBA の O-O 結合開裂により生じた高原子価 Ni-オキシノ(Ni(III)=O)種あるいは Ni(II)-酸素ラジカル付加体が活性種となっているものと考えられる<sup>(13)</sup>。以上より、

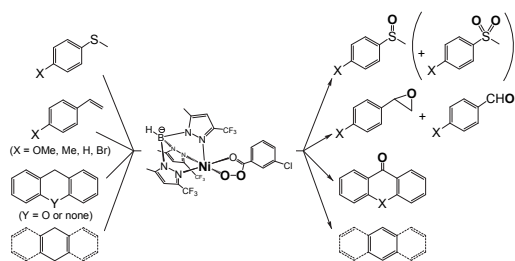
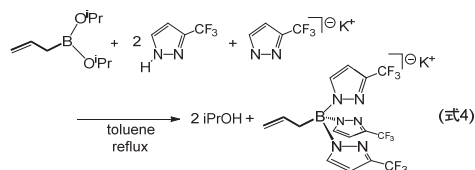


図 3. [Ni<sup>II</sup>(OOC(=O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)Tp<sup>CF<sub>3</sub>Me</sup>]の基質酸化活性

Ni(II)-*m*CPBA 錯体は基質に応じて活性種、あるいは活性種の前駆体として機能することが明らかとなった。

## 2. 2. 2. 固定化錯体触媒への展開

Tp<sup>R</sup>を配位子とする錯体を固体担体に担持することにより不均一系触媒反応に適用した例がこれまでにいくつか報告されているが、これらの固定化錯体触媒において、Tp<sup>R</sup>配位子錯体はシリカゲル表面のシラノール(Si-OH)基との相互作用(=吸着)を介して固定されている<sup>(16)</sup>。しかし吸着による担持では反応中に錯体分子が溶出してしまいうため、固定化錯体触媒としては Tp<sup>R</sup>自体が担体上に共有結合により固定化されていることが望ましい。ところで我々は、Tp<sup>R</sup>の類縁体と見なせるイミダゾリルポレート配位子 L(図 2(c))のホウ素にアリル基(-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)を導入することで、有機チオール基で修飾したシリカゲル担体に共有結合を介して固定化することに成功し、これを用いた固定化錯体触媒を開発している。そこで本研究では Tp<sup>R</sup>のヒドリド基をアリル基に置換した allyl-Tp<sup>R</sup>を合成し(式 4)、これをチオール基修飾メソ多孔性シリカゲル担体への固定化することで固定化錯体触媒を開発した<sup>(14)</sup>。



合成した allyl-Tp<sup>CF<sub>3</sub></sup>の錯形成能を確認するため、配位構造に応じた特徴的な UV-vis スペクトルを与える Co(II)錯体の合成を検討した。合成した錯体のうち単結晶 X 線構造解析により Co(II)-Br 錯体[Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF<sub>3</sub></sup>)(Br)]の分子構造を決定した。Co(II)中心は歪んだ四面体型の配位構造を採っていたが、溶液および固体状態での UV-vis スペクトルにおいて 600~700 nm の領域に四面体型 Co(II)種の d-d 遷移に帰属される特徴的な吸収帯を与えることと一致する。また Co(II)-Br 錯体の合成時に副生した錯体についても単結晶 X 線構造解析に成功し、これが 6 配位八面体型 Co(II)錯体[Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF<sub>3</sub></sup>)<sub>2</sub>]であることを明らかにした。さらに 5 配位 Co(II)錯体種として、allyl-Tp<sup>CF<sub>3</sub></sup>のカリウム塩と酢酸コバルト(II)(=Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)の反応により Co(II)-OAc 錯体[Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF<sub>3</sub></sup>)(OAc)]も合成した。これらの錯体の溶液および固体状態での UV-vis スペクトルを比較したところ、いずれの錯体も溶液状態と固体状態でスペクトルの形状は一致しており Co(II)中心の配位構造は保たれていること、そして Co(II)中心の配位数が

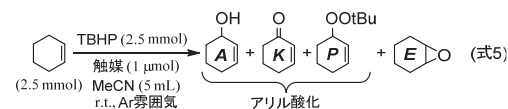
増加するにつれて吸収極大波長が高エネルギー(短波長)にシフトしていた。

配位子を固定するためのチオール基修飾メソ多孔性シリカゲル担体は、前述のアミノビリジリル配位子固定化担体の前駆体である SBA-N<sub>3</sub> と同様の手法により調製した。シリカ源である TEOS (= Si(OEt)<sub>4</sub>) と有機チオール含有シラノールエステル MPTMS (= HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>) の仕込み比 (= TEOS : MPTMS = (100 - x) : x) を調節することで、細孔壁表面のチオール基修飾量を制御した。ここで Tp<sup>CF3</sup> の立体的なかさ高さを考慮すると配位子固定量の増加は見込めないことから、チオール基の密度をあまり高くする必要はないと判断し x = 0.5 または 1.0 とした。その後担体表面の残留シラノール基をトリメチルシリル基によりエンドキャップを施すことで SBA-SH-x を得た。これと allyl-Tp<sup>CF3</sup> に対して AIBN を開始剤とするチオール-ene カップリング反応を適用することで配位子固定化担体 SBA-SH-Tp<sup>CF3</sup>-x を調製した。ここで x = 0.5 の担体では、チオール基と Tp<sup>CF3</sup> の固定量はほぼ等しかった (SH : 0.052 mmol·g<sup>-1</sup>, Tp<sup>CF3</sup> : 0.051 mmol·g<sup>-1</sup>) のに対し、x = 1.0 の担体では導入されたチオール基の約 3 割には Tp<sup>CF3</sup> が連結しなかった (SH : 0.097 mmol·g<sup>-1</sup>, Tp<sup>CF3</sup> : 0.05 mmol·g<sup>-1</sup>)。そこで Tp<sup>CF3</sup> が連結しなかった残留チオール基に対して塩化アシル (= CH<sub>3</sub>C(=O)Cl) を作用させることによりチオ酢酸エステルに変換したアシル化処理配位子固定化担体 SBA-SAc-Tp<sup>CF3</sup>-x も調製した(図 4)。

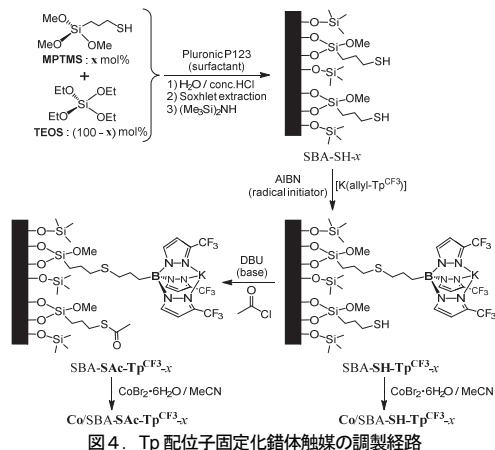
調製した配位子固定化担体に臭化コバルト(II)(= CoBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) のアセトニトリル溶液を作用させることで、対応する固定化コバルト錯体触媒 Co/SBA-SH or SAc-Tp<sup>CF3</sup>-x を得た(図 4)。担体表面に形成されている Co(II)錯体活性点の構造を明らかにするため、固体拡散反射 UV-vis スペクトルを測定し、上述の 4, 5 および 6 配

位 Co(II)錯体 ([Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(Br)], [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(OAc)], [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)<sub>2</sub>]) のスペクトルと比較した。x = 0.5 の触媒のスペクトルは、残留チオール基のアシル化処理の有無に関わらず、[Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(Br)] のスペクトルに類似のパターンを与えた。担体上のチオール基および Tp<sup>CF3</sup> の固定量と Co(II)導入量がほぼ等しいことを考え合わせると、チオール基固定密度が低い触媒では、担体に連結された Tp<sup>CF3</sup> に保持された 4 配位 Co(II)活性点が高選択的に生成しているものと推測される。なお残留チオール基のアシル化処理を施していない Co/SBA-SH-Tp<sup>CF3</sup>-0.5 のスペクトルには、420 nm 付近に [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)<sub>2</sub>] において観測されるものと類似した吸収帯も観測されたことから、6 配位 Co(II)種も同時に生成しているものと推測される。一方チオール基固定密度が高い x = 1.0 の触媒では、残留チオール基のアシル化処理の有無に応じて錯体活性点の構造が大きく異なっていることが判明した。すなわち Co/SBA-SAc-Tp<sup>CF3</sup>-1.0 のスペクトルは [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(OAc)] のそれに類似していたことから、残留チオール基をアセチル化処理した触媒では 5 配位の Co(II)錯体が多く形成されているのに対し、Co/SBA-SH-Tp<sup>CF3</sup>-1.0 のスペクトルは [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(OAc)] と [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)<sub>2</sub>] のスペクトルを重ね合わせたようなパターンであり、5 配位種と 6 配位 Co(II)錯体が共存しているものと推定される。

調製した触媒について、アルキルヒドロペルオキシド (*tert*-BuOOH ; TBHP) を酸化剤とするアルケン(シクロヘキセン)の酸化活性試験を行った(式 5)。いずれの触媒を



用いてもアリル位酸化が優先的に進行したが、特にシクロヘキセニル基と *tert*-ブチルアルキルペルオキシラジカルのカップリング生成物(P)が多く生成していたことより、Co 錯体活性点は TBHP の分解に寄与してラジカル的な反応が進行したものと解釈できる。Co 原子 1 個当たりの活性(触媒回転数 ; TON) が最も高かった触媒は Co/SBA-SAc-Tp<sup>CF3</sup>-0.5 であり、次いで活性が高かった触媒は Co/SBA-SAc-Tp<sup>CF3</sup>-1.0 であった。よって残留チオール基は触媒活性を阻害してしまうこと、Tp<sup>CF3</sup> に保持された 4 または 5 配位 Co(II)種が高い活性を示す一方、6 配位 Co(II)種は低活性であるものと推測される。また特筆すべきは、担体に固定していない [Co<sup>II</sup>(allyl-Tp<sup>CF3</sup>)(Br)] を液相均一系反応に適用した場合よりも、固定化錯体触媒の方が高活性であったことである。これは液相均一系



反応では触媒自体の酸化的分解が起こりやすいのに対し、固定化錯体触媒では錯体触媒活性点が孤立しているために分解反応が起こりにくいためと考えられる。

### 2. 3. イミダゾリル基含有キレート配位子を用いた固定化錯体触媒の開発

前節で解説した  $\text{Tp}^{\text{R}}$  は、一見複雑な構造体であるものの合成は容易であり、また目的・用途に合わせた分子設計も行いやすいという利点を有するが、ピラゾリル基とホウ素との間の B-N 結合は比較的イオン結合性が高く、酸性条件下では加水分解を受けやすいという欠点があることから、触媒に適用するにあたっては反応条件が制約されることが懸念される。またピラゾールはイミダゾールの構造異性体であるが、イミダゾールの方が塩基性が高く、配位子として機能する際には金属中心への電子供与能が高いことが知られている。また酸化酵素の金属錯体触媒活性点における配位基はイミダゾリル基である。

そこで我々は、共有結合性が高く加水分解耐性に優れた B-C 結合を基本骨格とし、かつイミダゾリル基を金属配位基とするアニオン性キレート配位子  $\text{L}^{\text{X}}$  ( $= [\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MeX}]$ ) を開発してきた<sup>(1)</sup>。  $\text{L}^{\text{X}}$  はアニオン電荷を担っているホウ素中心上に様々な官能基 X の導入が可能であり、この特性を活かしてチオール基をリンカーとした固定化鉄錯体触媒の開発にも既に成功している<sup>(17)</sup>。そこで本研究では、 $\text{L}^{\text{X}}$  における X としてアセトキシ基の導入が可能であることを踏まえ<sup>(18)</sup>、非ヘム鉄酸化酵素と同様なイミダゾリル基とカルボキシ基が共存する触媒活性金属配位場の構築や、水素結合形成に基づく触媒特性の向上を期待し、カルボキシ基修飾担体に L を固定することによって酵素模倣型固定化錯体触媒を開発した<sup>(19)</sup>。

担体となるカルボキシ基修飾メソ多孔性シリカゲルは、本研究で活用してきた SBA-N<sub>3</sub> や SBA-SH と同様の手法によりカルボキシ基固定量を制御したものを調製した。シリカ源である TEOS とカルボキシ基含有シランカップリング剤 CES ( $= \text{Na}_2\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_4\text{SiO}(\text{OH})_2$ ) の仕込み比を調節することで、カルボキシ基修飾量を変化させたメソポーラスシリカ担体 ( $= \text{SBA-COOH-x}$ ; x は CES の仕込み比,  $x = 0.5, 1.0, 2.0 \text{ mol\% of Si}$ ) を調製した。調製した SBA-COOH-x をアルカリ分解し、その分解物の <sup>1</sup>H NMR による分析の結果、担体のカルボキシ基修飾量は、SBA-N<sub>3</sub> や SBA-SH の場合と同様に、導入する官能基前駆体 ( $= \text{CES}$ ) の仕込み比に対応していることを確認した。SBA-COOH-x に *n*BuLi を作用させてカルボキシ基をリチウム塩化した後に  $\text{L}^{\text{Q}}$  を作用させることで、配位子固定化担体 SBA-COOH-L-x に誘導した (図 5)。担体上の

カルボキシ基と L の固定量の相関を検討したところ、 $x = 0.5$  および 1.0 の配位子固定化担体ではほぼ全てのカルボキシ基に L が連結していたのに対し、担体調製時のカルボキシ基導入量が多い SBA-COOH-L-2.0 では L が連結していないカルボキシ基が残留していた。そしてこれらの配位子固定化担体に酢酸鉄(II) ( $= \text{Fe}(\text{OAc})_2$ ) を反応させることで、固定化鉄錯体触媒  $\text{Fe/SBA-COOH-L-x}$  を得た。 $x = 0.5$  および 1.0 の触媒では L と鉄の導入量がほぼ等しかったのに対し、 $x = 2.0$  の触媒では L の固定量を上回る鉄が導入されており、残留カルボキシ基も金属配位サイトとなっているものと推定した (表 2)。

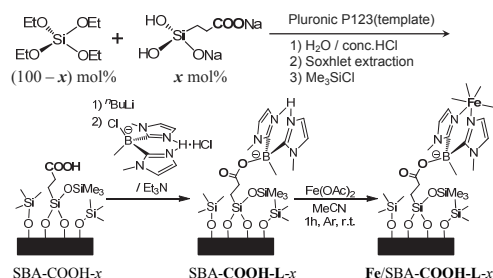


図 5. SBA-COOH-L-x の調製

表 2. Fe/SBA-COOH-L-x の酸化触媒活性

Cat.	x	L / Fe on Cat.	TON per Fe (E/(A+K))	
			TON per Fe (E/(A+K))	TON on reuse
Fe/SBA-COOH-L-x	0.5	1.0	15.4 (0.22)	6.7 (0.17)
	1.0	1.0	6.4 (0.19)	9.5 (0.20)
	2.0	0.81	9.3 (0.12)	5.8 (0.20)
Fe/SBA-COOH-x	1.0	—	6.2 (0.22)	not tested
	2.0	—	3.6 (0.10)	not tested

調製した固定化鉄錯体触媒について、過酸化水素を酸化剤とするシクロヘキセンの酸化活性試験を実施した (表 2)。L を固定していない SBA-COOH-x に Fe(II) を導入した、カルボキシ基のみが鉄を保持している触媒 ( $\text{Fe/SBA-COOH-x}$ ;  $x = 1.0, 2.0$ ) に比べ、L を固定した担体に鉄を導入した触媒のほうが鉄原子 1 個当たりの触媒回転数が高かった。ところで担体に固定していない  $\text{L}^{\text{Ph}}$  ( $= [\text{B}(\text{Im}^{\text{N-Me}})_2\text{MePh}]$ ) を配位子とする Fe(II) 錯体  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ph}})]_2$  による液相均一系での過酸化水素によるシクロヘキセンの酸化はほとんど進行しなかった。よって L を担体に固定することで配位不飽和な Fe 錯体  $[\text{Fe}(\text{L})]$  が形成されるようになり、これが本質的に触媒活性であると推測される。一連の Fe 触媒  $\text{Fe/SBA-COOH-L-x}$  の過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセンおよびシクロヘキサンに対

する酸化活性は  $x=0.5 > 2.0 > 1.0$  の序列であった。特に  $x=0.5$  と  $1.0$  の触媒では、固定されている L と鉄原子の量がともにほぼ等しい ( $L/Fe=1$ ) ことから、この触媒活性の差異は担体上のカルボキシ基および L の固定密度に応じた  $[Fe(L)]$  サイトの疎密 (サイト間の距離の違い) によるものと推測される。すなわち  $x=0.5$  の触媒では多くの  $[Fe(L)]$  サイトが孤立した単核錯体種として存在するのに対し、これよりも  $[Fe(L)]$  サイトが密に存在する  $x=1.0$  の触媒では何らかの配位子が鉄中心間を架橋して複核錯体化が進んでいるものと考えられる。なお  $x=2.0$  の触媒では残留カルボキシ基が配位子となった特異な活性点が形成されていることが考えられる (図 6)。なおいずれの触媒による反応でも、シクロヘキセンを基質とした際にはアリル位酸化が優先的に進行し、またシクロヘキサンを基質とした場合にもケトンが主生成物であったことから、これらの触媒と過酸化水素の反応により生じる酸化活性種は、酸素原子添加活性よりも C-H 結合からの水素引き抜きに活性な種であり、前述の  $Fe/SBA-tz-N(Py)_2$  および  $Fe/SBA-tz-N(Py)(COOH)$  と同様に、 $Fe(III)-OOH$  種の O-O 結合のラジカル的開裂により  $Fe(IV)=O$  種を生じているものと推測される。

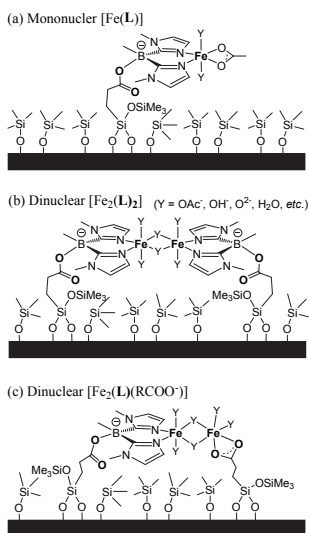


図 6.  $Fe/SBA-COOH-L-x$  における推定活性点構造

### 3. ペプチド修飾メソ多孔性シリカによる不斉ナノ空間反応場の構築と触媒特性の解明

アミノ酸のキラリティー (対掌性) に基づく不斉空間認識能をナノ構造触媒に導入することを目的として、本共同研究では様々な鎖長 (2~30 量体程度) のペプチドで修飾したメソ多孔性シリカゲルを開発してきた<sup>2)</sup>。その過

程でジペプチド修飾 SBA-15 は酸-塩基触媒機能を示し、ケトンとアルデヒドのカップリングによる  $\beta$ -ヒドロキシカルボニル化合物の生成 (直接的アルドール反応) を触媒することを見出したが、活性・生成物の立体選択性ともに低く、またメソ多孔性シリカゲルの担体効果等、不明な点が多く残っていた。そこで本研究ではカルボン酸残基を有し酸触媒として機能することが期待されるアスパラギン酸 (Asp) と、イミノ基に起因する塩基触媒能を示すプロリン (Pro) を含むオリゴペプチド (ジペプチド Asp-Pro 及びトリペプチド Asp-Pro-Pro) で修飾したメソ多孔性シリカゲル、すなわち固定化オリゴペプチド触媒  $SBA-Asp-Pro)_n$  ( $n=1$  or  $2$ ; 図 7) を調製し、それらのアルドール反応に対する不斉触媒能を検討した (式 6)<sup>20)</sup>。

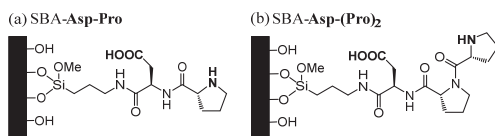
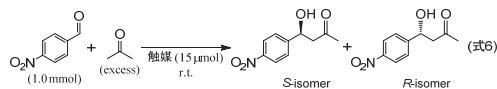


図 7. 固定化オリゴペプチド触媒の構造



固定化オリゴペプチド触媒  $SBA-Asp-Pro)_n$  は、ペプチドを固定化していないアミノ基修飾メソ多孔性シリカゲル  $SBA-NH_2$  よりも反応初速度が高く、高収率でアルドール体を与えた。またトリペプチド触媒 ( $n=2$ ) の方がジペプチド触媒 ( $n=1$ ) よりも高活性であったが、これは担体に固定していないオリゴペプチドを液相均一系反応の触媒に適用した場合と同様の傾向である。

担体の効果を検証するために、Pro-Pro-Asp をアミノメチルポリスチレンレジンに固定化した触媒 (Resin-Asp-Pro)<sub>2</sub>; Resin 触媒) を調製し  $SBA-Asp-Pro)_2$  (SBA 触媒) と活性を比較したところ、SBA 触媒の方が Resin 触媒よりも 20 倍以上の反応初速度を示し、高活性であった。また興味深いことにこれらの触媒では立体選択性が異なっていた。Resin 触媒では 65% の鏡像体過剰率 ( $ee$ ) で S 体が優先的に生成したのに対し、SBA 触媒では 16% という低い  $ee$  であるものの R 体が優先的に生成した。液相均一系において同じ配列からなるトリペプチド (=  $NH_2-Asp-Pro-Pro-COOH$ ) は S 体を優先的に生成することから、SBA 触媒では反応に寄与する活性点が変化したことが示唆された。

アルドール反応は酸点と塩基点の協働作用により促進されることが知られているため、触媒上の官能基を選択的に不活性化することで、反応に寄与する酸塩基点の特定を試みた。Asp 側鎖のカルボキシ基をメチルエステル



化した Asp(OMe)-Pro-Pro を SBA-15 に固定した SBA-Asp(OMe)-(Pro)<sub>2</sub> は、エステル化していない SBA 触媒よりも高活性であった。このとき立体選択性にはほとんど変化がみられなかった。すなわちメソ多孔性シリカゲル担体に固定化したトリペプチドでは、Asp のカルボキシ基は活性や立体選択性の発現に寄与せず、むしろ活性を低下させることが判明した。SBA-Asp-(Pro)<sub>2</sub> において立体選択性が主に Pro によって決定されることは、Pro のみを D 体とした SBA-(L)Asp-(D)Pro<sub>2</sub> において立体選択性が反転したことから確認された。一方 Resin 触媒上のカルボキシル基のメチルエステル化を施した Resin-Asp(OMe)-(Pro)<sub>2</sub> では、エステル化していない Resin 触媒とは生成物の立体選択性が反転した。したがってイミノ基とカルボキシ基による多点的な相互作用が存在すれば S 体が優先的に生成するのに対し、イミノ基単独では R 体を優先的に生成することが明らかとなった。SBA 触媒における Asp のカルボキシ基が立体選択性の発現に寄与しない理由としては、SBA 担体表面上に存在するシラノール(Si-OH)基とカルボキシ基が水素結合していることが考えられる。また SBA 触媒のシラノール基をトリメチルシリル基でキャップしたところ、反応初速度は 1/7 程度になり、著しい活性低下が認められた。Jones らは、SBA-NH<sub>2</sub> における直接的アルドール反応に対して有効な酸塩基点の検討を行っている<sup>(21)</sup>。これによれば、カルボキシ基とアミノ基の酸塩基対よりも、酸強度がカルボキシ基よりも弱くアミノ基のプロトン化を引き起こさないシラノール基とアミノ基の酸塩基対の方が高活性である。よってシラノール基がキャップされていない SBA 触媒では Jones らの報告と同様に、カルボキシル基とプロリン末端ではなく、シラノール基とプロリン末端が酸塩基対となり協働的に作用することで高い反応活性が発現したものと推測される。

#### 4. 結言

2012 年度の研究で確立した、メソ多孔性シリカ担体のナノスケール細孔内部の有機官能基による化学修飾法を活用して、種々の固定化錯体触媒を開発した。担体上の配位子固定密度が適切に制御された固定化錯体触媒では、錯体触媒活性点どうしは適切な距離を隔てて配置されていることから、金属中心に発生した活性種が他の錯体触媒分子と反応することはなく、錯体自体の本質的な反応性を反映した触媒反応が進行したものと推測される。さらに錯体化学的なアプローチにより触媒反応機構の解明や担体表面に形成された錯体触媒活性点の分子構造解析を行い、固定化錯体触媒が固体触媒における活性点構造

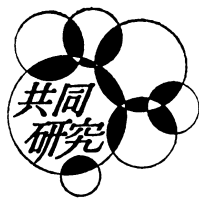
の精密制御の手法の 1 つとして有効であることを示せた。

また固定化オリゴペプチド触媒において、シリカゲル担体が触媒活性に重要な役割を担っていることが明らかになった。このことは、担体と分子触媒(金属錯体触媒および有機分子触媒)の協働効果を巧みに取り入れることで、新たな高機能性触媒が創出できることを示している。

今後は本稿で紹介した、精密有機合成の環境調和型プロセスの構築に貢献しえる触媒の更なる高性能化を推し進めるとともに、エネルギーや環境問題の解決に貢献しえる触媒の開発も推進していく計画である。

#### 参考文献

- (1) 引地 史郎, 中澤 順, *触媒* **52** (2010) 243.
- (2) 引地 史郎, 内藤 周次, 吉田 曉弘, 中澤 順, *神奈川大学工学研究所報*, **36** (2013) 77.
- (3) 引地 史郎, 中澤 順, *化学工業* **64** (2013) 756.
- (4) T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **371** (2013) 42.
- (5) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **8** (2013) 1191.
- (6) T. Nagataki, Y. Tachi and S. Itoh, *Chem. Commun.*, (2006) 4016
- (7) Y. Doi, J. Nakazawa, S. Hikichi, to be submitted.
- (8) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **42** (2013) 1197.
- (9) W. N. Oloo, Y. Feng, S. Iyer, S. Parmelee, G. Xue, L. Que, Jr., *New J. Chem.*, **37** (2013), 3411.
- (10) 引地 史郎, *触媒* **46** (2004) 262.
- (11) 引地 史郎, *神奈川大学工学研究所報* **29** (2006) 10.
- (12) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 3346.
- (13) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 6010.
- (14) A. Nakamizu, T. Kasai, J. Nakazawa, S. Hikichi, to be submitted.
- (15) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.*, (2007) 1120.
- (16) M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics*, **19** (2000) 285.
- (17) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52** (2009) 845.
- (18) K. Fujita, M. Akita, S. Hikichi, *Inorg. Chim. Acta*, **362** (2009) 4472.
- (19) 鶴田 智弘, 中澤 順, 引地 史郎, 第 112 触媒討論会, 2J05 (2013 年 9 月).
- (20) 吉田 曉弘, 海老 良典, 佐藤 隆介, 内藤 周次, 第 114 触媒討論会, 2D01 (2014 年 9 月).
- (21) N. A. Brunelli, K. Venkatasubbaiah, C. W. Jones, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 2433.



## カーボンナノチューブに内包された 水の構造物性

松田 和之\* 八尋 瞳\*\* 相澤 啓仁\*\*\* 真庭 豊\*\*\*\*

### Structural properties of Water Encapsulated in Carbon Nanotubes

Kazuyuki MATSUDA\* Hitomi YAHIRO\*\* Hirohito AIZAWA\*\*\* Yutaka MANIWA\*\*\*\*

#### 1. はじめに\*

単層カーボンナノチューブ (SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube) は、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしており、マイクロメートルオーダーの長さでナノメートルオーダーの直径を有するナノ構造物質である<sup>(1)</sup>。SWCNT は内部に均一性の高い 1 次元的ナノ空間を有しており、様々な原子、分子を内包することができる。このようなナノ空間の原子・分子集団はバルクとは異なる特異な挙動を示すことが知られている<sup>(2)</sup>。

これまで、著者らは SWCNT に内包された水の挙動を調べ、内包水の構造や電気的性質が SWCNT 直径に大きく依存することを明らかにしてきた<sup>(3)(4)</sup>。平均直径 (2R) が 11 ~ 14 Å の SWCNT では内包水は低温で結晶化し、図 1 に示すようなアイスナノチューブ (Ice-NT) を形成する。Ice-NT は  $n$  個の水分子から構成されるリング ( $n$  員環) がチューブ軸方向に 1 次元的に積層した構造をしており、バルク氷と同様に各水分子は隣接する 4 個の水分子と水素結合で結ばれている。

Ice-NT の融点は、SWCNT 直径が小さいほど高くなる。すなわち、Ice-NT を構成するリングの水分子数  $n$  が小さいほど融点は高くなる。この融点の空洞径依存性は、シリカガラスなどの細孔物質で知られている、バルク領域から ~20 Å まで細孔での融点降下とは逆の振る舞いである。現在見つかっている Ice-NT の中で最も細い 5 員環 Ice-NT の融点 ~300 K はバルク氷の 273 K を大幅に上回

る。ここでは、X 線回折実験と核磁気共鳴実験 (NMR) から明らかとなった  $2R = 13 \sim 24$  Å の比較的大きな直径の SWCNT 内包水の挙動と構造を紹介する。

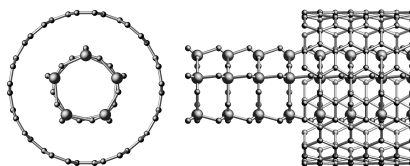


図 1. 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 内部に形成された 5 員環アイスナノチューブ (Ice-NT) の構造モデル。Ice-NT の大球は酸素原子、小球は水素原子を表わす。

#### 2. カーボンナノチューブ試料

実験には、アーク放電法にて作製された単層カーボンナノチューブ “MEIJO Arc-SO (名城ナノカーボン社)” を用いた。一般に、SWCNT は金属型と半導体型の混合物として合成される。本研究では未精製 SWCNT 試料に加え、密度勾配超遠心分離法により得られた金属型 SWCNT 試料についても実験を行った<sup>(6)</sup>。また、内包水の物性について SWCNT 直径依存性を調べるために、レーザーアブレーション法と e-DIPS 法により合成された直径の異なる 2 種類の試料についても実験を行った。後に示すように、これら SWCNT の平均直径は X 線回折実験により、アーク放電法の試料では  $2R = 14.4$  Å、レーザーアブレーション法の試料では  $2R = 13.5$  Å、e-DIPS 法の試料では  $2R = 24.0$  Å と求められた。これら各試料は、チューブ内部空間を利用するために、電気炉を用いた空气中酸化によって穴あけ処理を施した後、室温で十分脱気された超純水蒸気にさらすことで水吸着を行った。

\*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

\*\*リサーチアシスタント 首都大学東京

Associate Professor, Institute of Physics

\*\*\*特別助教 物理学教室

Research Assistant, Tokyo Metropolitan University

\*\*\*\*教授 首都大学東京

Professor, Tokyo Metropolitan University



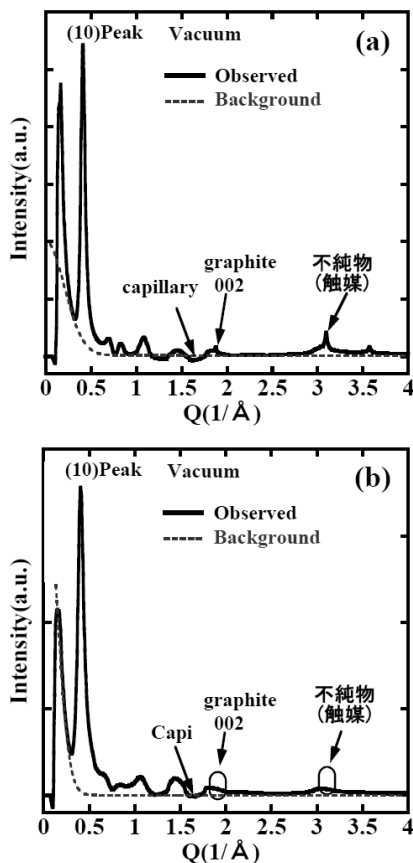


図 2. 水を内包していない状態でのアーク放電法の試料 (MEIJO Arc-SO) の X 線回折パターン. (a) 未分離試料. (b) 金属型試料.

### 3. カーボンナノチューブバンドルの構造

未精製のアーク放電法の試料 (MEIJO Arc-SO) とそれから抽出した金属型 SWCNT 試料について、水を吸着していない状態で得られた粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。横軸は散乱ベクトルの大きさ  $Q$  である。滑らかに変化するバックグラウンドに重なり、SWCNT バンドルの平均構造に由来する、ブロードではあるが明確なブラックピークが見られる。点線は空気や試料中のランダムな微細構造によるバックグラウンドである。 $Q \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  以下に見られる X 線回折強度の落ち込みは、入射してくる強い X 線からイメージングプレート (IP) を保護するためのビームストッパーの影である。また、 $Q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  のピークは、図 3 に示した 2 次元 3 角格子 (六方晶) のバンドル結晶の指数 (10) のピークである。この実験では、測定試料はガラスキャピラリー中にある。したがって、

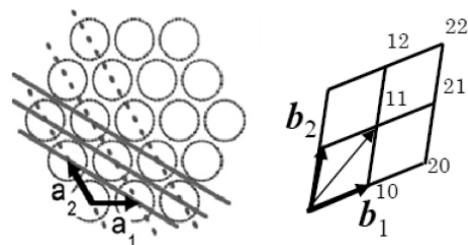


図 3. SWCNT バンドル断面図と指数標記の模式図. 左図の点線は (10) 面, 実線は (11) 面を表わす.

キャピラリーのみを測定し、その回折パターンをバックグラウンドとして差し引いてある。ここには示さないが、キャピラリーの回折パターンは石英ガラスのアモルファス的構造を反映して、 $Q \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$  近傍にブロードなピークを与える。

$Q \sim 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  の鋭いピークは、試料中に不純物として含まれるグラファイトの面間距離  $\sim 3.4 \text{ \AA}$  に対応する指数 (002) ピークである。また、 $Q \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークは、炭素の蜂の巣状のネットワークに由来するものである。 $Q \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  以上の多数の鋭いピークは、SWCNT の合成に用いた金属触媒やその酸化物に由来する。しかし、これらは不純物グラファイトの寄与との区別が困難なため、本研究では  $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  以下について詳細な解析を行った。図 2 から見てとれるように、金属型 SWCNT 試料では不純物に由来する鋭いピークがほぼ消失していることから、密度勾配遠心分離法による半導体・金属分離により、大部分の不純物が除去されたことがわかる。

次に、シンプルな SWCNT バンドル構造モデルを考え、回折理論に基づき、実験で得られた回折パターンの解析を行う。実際の SWCNT 試料では、1 本のバンドル内には様々なカイラルや直径を有する SWCNT が混在するが、本モデルではこれら SWCNT の平均の電子密度を用いてバンドルの平均構造を表す。すなわち、各 SWCNT は均一な電子密度を有する同一半径の円筒シリンダーと仮定する。バンドル  $i$  に属する SWCNT の平均直径  $2R_i$ 、2 本の隣接する SWCNT 間のギャップ  $g$ 、とすると、バンドルの三角格子の格子定数は  $a_i = 2R_i + g$ 、と表される。X 線の散乱ベクトルを  $\mathbf{Q}$  とすると、X 線回折強度  $I(\mathbf{Q})$  は各バンドルからの寄与の和より、以下のように表わされる。

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{Q}) &\propto \sum_i \left| \int \rho_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \right|^2 \\
 &\approx \sum_i |F_i|^2 \left| \sum_{all} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{all}) \right|^2 \\
 &\approx \sum_i |F_j|^2 \sum_{G(i)} (P_{G(i)}(\mathbf{Q}) N_{G(i)})
 \end{aligned}$$

ここで、SWCNT の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$ 、一本の SWCNT についてのフーリエ関数 (形状因子)  $F_j$ 、等価な逆格子ベクトルの数である多重度因子  $N_{G_0}$ 、すべての格子点についてのラウエ関数を用いることにより、三角格子の逆格子  $G$  を中心に持つピーク関数  $P_{G_0}(Q)$  で近似する。チューブの形状因子  $F_i$  は十分に長い中空チューブにおいて、 $Q$  がチューブ軸に垂直な平面からずれると急速にゼロになり、その大きさは円筒ベッセル関数  $J_0(QR)$  に比例する。したがって、SWCNT の半径  $R$ 、SWCNT 中心軸からの位置ベクトル  $\mathbf{r}'$ 、チューブ側壁の面電子密度  $\sigma_0$  から、SWCNT の形状因子  $F_{tube}$  は、

$$F_{tube} = \int \rho_{tube}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dV \\ = 2\pi R \sigma_0 J_0(QR)$$

と表わされる。2次元三角格子の基本逆格子ベクトル ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ) を用いて回折の条件式は  $\mathbf{Q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$  と表わせ、回折ピークは  $(h, k)$  と指数付けできる。

実際の試料では SWCNT 直径に分布がある。したがって、ガウス関数を用い、平均 SWCNT 直径  $2R_A$ 、直径分布の半値全幅  $\Delta 2R_A$  として計算する。また、ここでは隣接する SWCNT 間のギャップ  $g$  はバンドルの種類によらず一定、4種類のバンドルの太さ  $S_1, S_2, S_3, S_4$ 、4種類のバンドルの太さの存在割合  $u_1 : u_2 : u_3 : (1-u_1-u_2-u_3)$  とした。このとき、全体のピーク関数  $P_{all}(Q)$  は、次式のように各バンドル由来のピーク関数の和で表される。

$$P_{all}(Q) = u_1 S_1 P_1 + u_2 S_2 P_2 + u_3 S_3 P_3 \\ + (1-u_1-u_2-u_3) S_4 P_4$$

ピーク関数として  $G = Q$  のとき極大値をもつ半値全幅  $2\pi/S$  のガウス関数を用いると、X線回折強度  $I(Q)$  は次式のように表わされる。

$$I(Q) \propto \exp(AQ^2) L(Q) \\ \times \int \frac{1}{\Delta R_A} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \frac{(R-R_A)^2}{(\Delta R_A)^2}\right) \\ \times |F_{tube}| \sum_G (P_G(Q) N_G) dR \\ + BG$$

ここでバンドル内の SWCNT の直径分布の作用  $\exp(AQ^2)$ 、ローレンツ因子  $L(Q)$  とする ( $A$ : 定数)。また、バックグラウンドとして次式を用いる ( $B_1, B_2, B_3$ : 定数)。

$$BG = B_1 \exp\left(-\frac{Q^2}{B_2}\right) + B_3$$

上記の方法で行った解析結果を図 3 に示す。図からわかるように、平均直径  $2R = 14.4 \text{ \AA}$ 、平均直径の分布  $\pm 1.0 \text{ \AA}$ 、

バンドルの太さは  $S_1: 266.82 \text{ \AA}$ ,  $S_2: 88.94 \text{ \AA}$ ,  $S_3: 44.47 \text{ \AA}$ ,  $S_4: 20.52 \text{ \AA}$ 、また各バンドルの存在割合  $u_1 = 40\%$ ,  $u_2 = 5\%$ ,  $u_3 = 40\%$ ,  $u_4 = 15\%$ 、さらにバンドル内のチューブの直径分布の作用定数  $A$  は未分離試料では 0.05、金属試料では 0.5 とすることで実験結果をよく再現することができる。このことから、バンドル構造がよく発達していることがわかる。

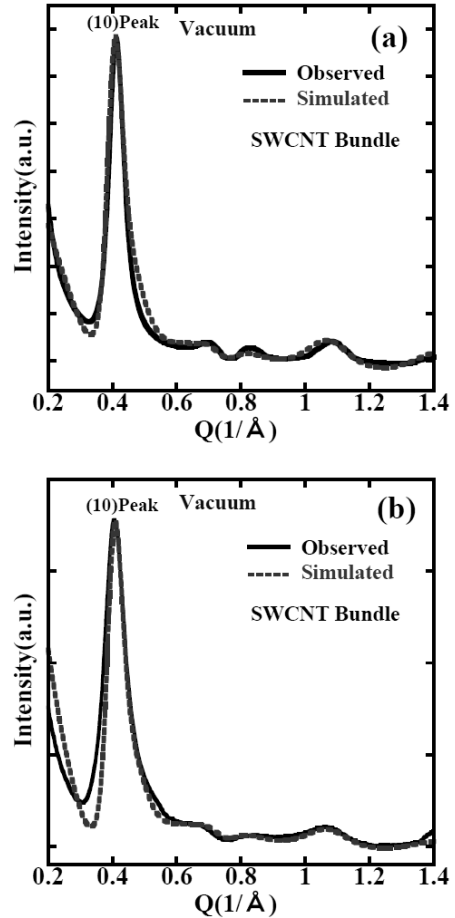


図 3. 水を内包していない状態での SWCNT 試料の X 線回折パターン (実線) とシミュレーション結果 (点線)。(a) 未分離試料。(b) 金属型試料。実線は図 2 に示したパターンからバックグラウンドを差し引いたものである。

比較のため、チューブ直径の異なる各試料で得られた回折パターンを図 4 に示す。これらについても同様の解析を行った結果、SWCNT の平均直径は、レーザーアブレーション法で合成された試料では  $2R = 13.5 \text{ \AA}$ 、e-DIPS 法により合成された試料では  $2R = 24.0 \text{ \AA}$  と得られた。図から明らかのように、(10) ピークは直径が細くなるに

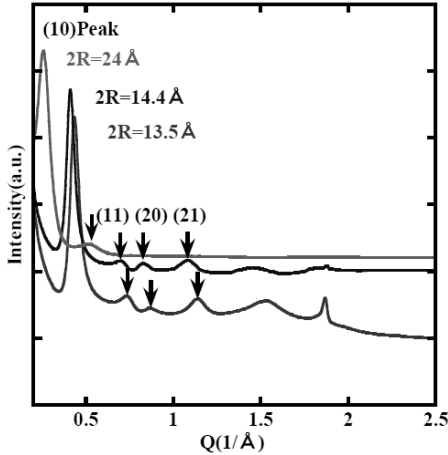


図 4. 水を内包していない状態でのアーク放電法の MEIJO Arc-SO 未精製試料 ( $2R=14.4 \text{ \AA}$ ), レーザーアブレーション法試料 ( $2R=13.5 \text{ \AA}$ ), e-DIPS 法試料 ( $2R=24.0 \text{ \AA}$ ) の X 線回折パターン.

つれて高角側にシフトすることがよくわかる. また, 直径  $2R=24.0 \text{ \AA}$  の太い SWCNT では, (10) ピークに続く 3 つのピークはほぼ消失している.

#### 4. 水分子内包カーボンナノチューブの構造

各試料について降温過程で得られた回折パターンの温度依存性を図 5, 6 に示す. 平均直径  $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の細い SWCNT 試料では, 低温で  $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  に新しいピークが出現する. このピークは Ice-NT を構成する水分子リングの積層構造から生じるピークである. すなわち, 内包水が低温で相転移を起こし, 図 1 にあるような Ice-NT が形成されたことを示している. この結果は以前の研究と矛盾しない<sup>4)</sup>. また, 平均直径  $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の未分離と金属型の試料についても同様の Ice-NT 由来のピークが確認できる. しかし,  $2R = 24.0 \text{ \AA}$  の太い SWCNT 試料ではこのピークは現れないことから, 測定温度範囲内では Ice-NT は形成されることがわかる. すなわち  $2R = 24.0 \text{ \AA}$  の太い SWCNT 内部では内包水は低温  $\sim 100 \text{ K}$  まで結晶化しない.

最初に  $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  の Ice-NT 由来のピークについての解析結果を紹介する. 図 7 と 8 には, それぞれ図 5 と 6 に示した X 線回折パターンから, Ice-NT 由来のピークが見られない高温の回折パターンを差し引いた結果を示す. 基準となる高温での回折パターンとして,  $2R = 14.4, 13.5, 24.0 \text{ \AA}$  の試料について, それぞれ 220, 240, 240 K での測定結果を用いている. 図からわかるように,  $2R =$

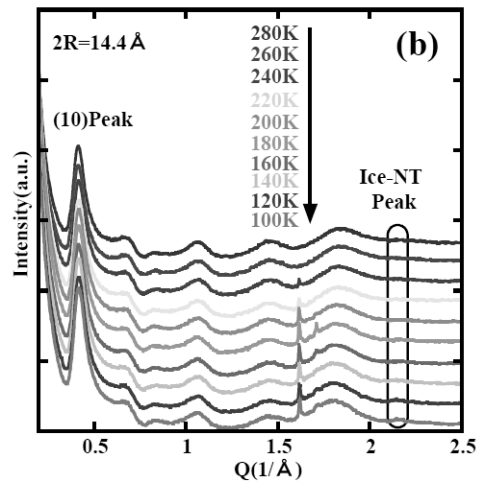
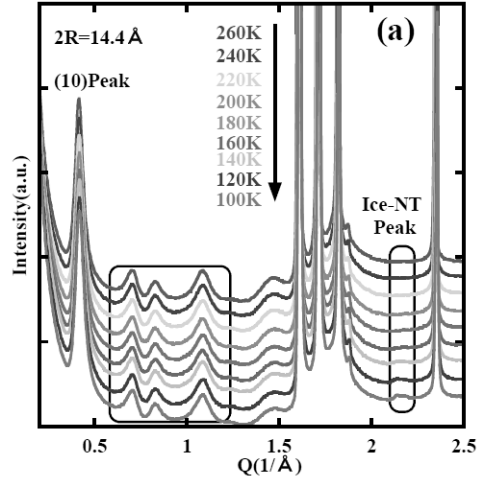


図 5. 水を内包した状態での (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料と (b) 金属型 Arc-SO 試料の X 線回折パターンの温度依存性.

$3.5 \text{ \AA}$  と  $14.4 \text{ \AA}$  の試料では  $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  に 2 つのピーク A, B があることから, 2 種類の Ice-NT 構造が形成されていることがわかる.

これら 2 つのピーク強度を温度に対してプロットしたものが図 9 である. 直径が小さくなるにつれて, Ice-NT の形成温度が高温側にシフトすることが見てとれる. また,  $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の試料では, 降温によりまずピーク A が成長した後, ピーク B が出現する. また低温ではピーク B の方が大きくなる. 一方  $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の試料では, 低温でもピーク A の方が大きい. 詳細な解析の結果, これら 2 つのピーク A と B はそれぞれ, 7 員環と 8 員環の ice NT に帰属され, SWCNT の平均直径が大きくなると細い 7 員環 ice NT の割合が減少し, 代わりに太い 8 員環 ice-NT

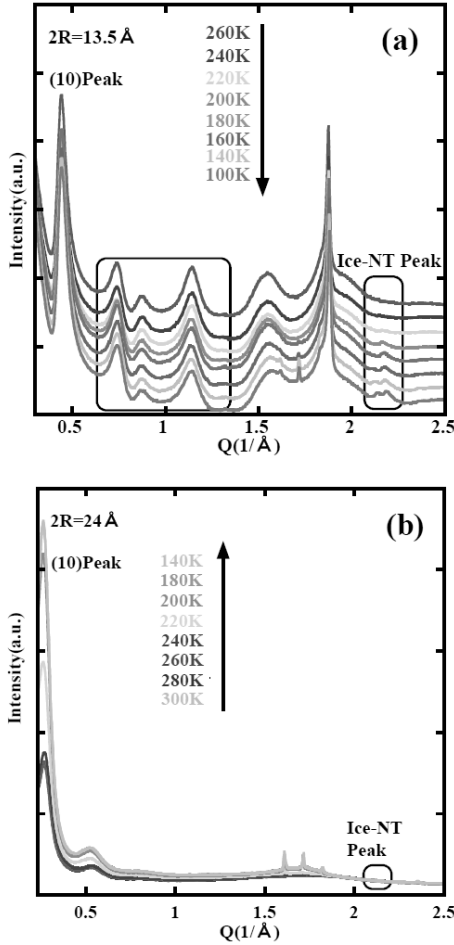


図 6. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料と (b) e-DIPS 法の試料の X 線回折パターンの温度依存性。

の割合が増えることを示している。また、興味深いことに金属と未分離の試料ではほとんど違いが見られない。すなわち、内包水の挙動は SWCNT の電子状態には影響されない。したがって、以下では  $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT については未分離試料についての結果のみを議論する。

次に、 $Q = 0.5 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  での X 線回折パターンについての解析結果を紹介する。図 10 に、 $2R = 14.4, 13.5 \text{ \AA}$  の 2 つの試料について、高温の実験結果を差し引いた回折パターンを示す。この図から、図 4 にある指数 (11), (20), (21) の 3 つのピークの高温パターンからの変化がわかる。図 11 には、各ピーク強度の増加幅あるいは減少幅の温度依存性を示す。図 10 からわかるように、 $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の試料では、降温に伴い (11) ピークは増大するのに対し、(20), (21) ピークは減少する。

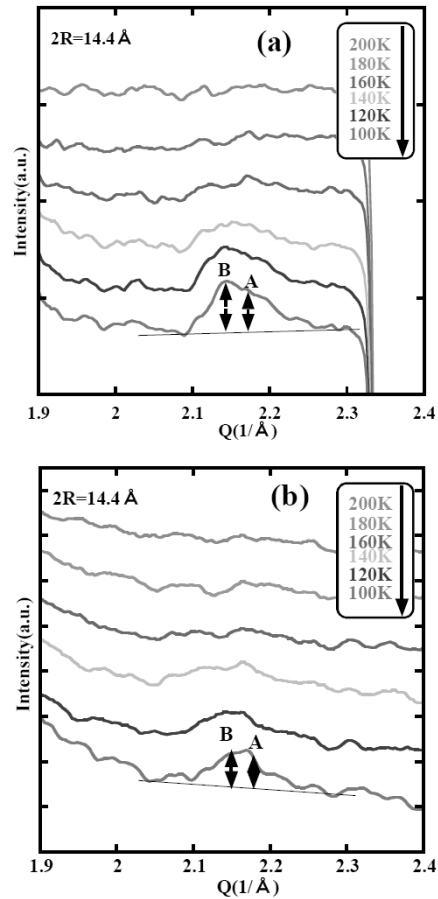


図 7. 水を内包した状態で測定した MEIJO Arc-SO ( $2R = 14.4 \text{ \AA}$ ) の (a) 未分離試料と (b) 金属型試料の X 線回折パターン ( $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  近傍) の温度依存性。7 員環と 8 員環の Ice-NT 由来のブラッグピークをそれぞれ A と B で示している。

さらに、これらの強度変化が起こる温度は、Ice-NT が形成される転移温度  $220 \text{ K}$  と一致している。これは、Ice-NT の形成によって水の分布が高温の一様分布から低温の中空チューブ状分布への変化したことによる。一方、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の試料では、ほとんど変化はみられない。したがって、この試料でも水の秩序化を示す  $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  のピークが  $180 \text{ K}$  以下で成長しているにもかかわらず、このとき内部での水の密度分布の変化は小さいと考えられる。この点について、後で詳細に議論する。これら指数 (11), (20), (21) の 3 つのピークに着目し、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT 試料の水の密度分布の温度変化を議論する。

図 12 に示すように、SWCNT バンドルには 3 種類の分子吸着サイトがある。SWCNT 内部空間の Tube (T)

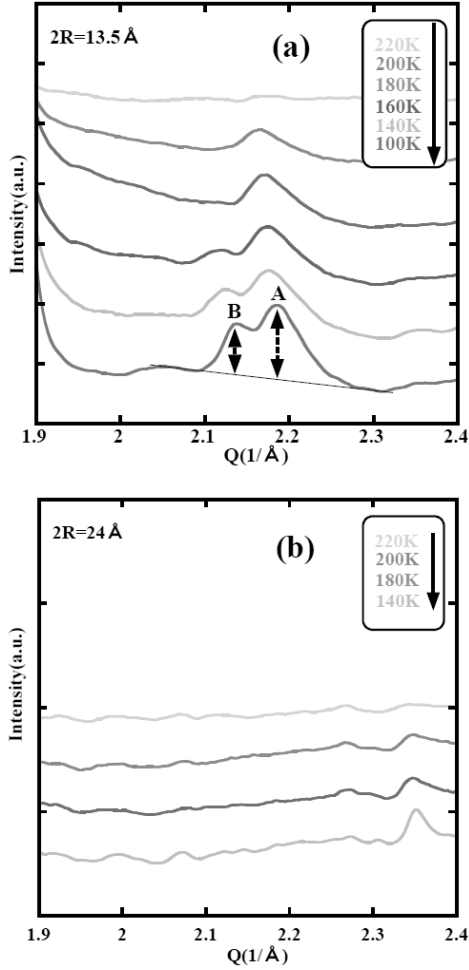


図 8. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料 ( $2R = 13.5 \text{ \AA}$ ) と (b) e-DIPS 法の試料 ( $2R = 24.0 \text{ \AA}$ ) の X 線回折パターン ( $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  近傍) の温度依存性。7 員環と 8 員環の Ice-NT 由来のブラッグピークをそれぞれ A と B で示している。

サイトに分子が吸着した場合、その内包分子の構造因子は次式で表される。

$$F_T = 2\pi \int \rho_T(r) J_0(QR) r dr$$

ここで、T サイトの電子密度  $\rho_T$ 、チューブの中心からの距離  $r$  とした。一方、3 本の SWCNT の隙間の Interstitial Channel (IC) サイトに分子が吸着した場合、内包分子の構造因子は、

$$F_{IC} = 2 \cos\left(\frac{aQ}{\sqrt{3}} \cos\phi\right) \times 2\pi \int \rho_{IC}(r) J_0(QR) r dr$$

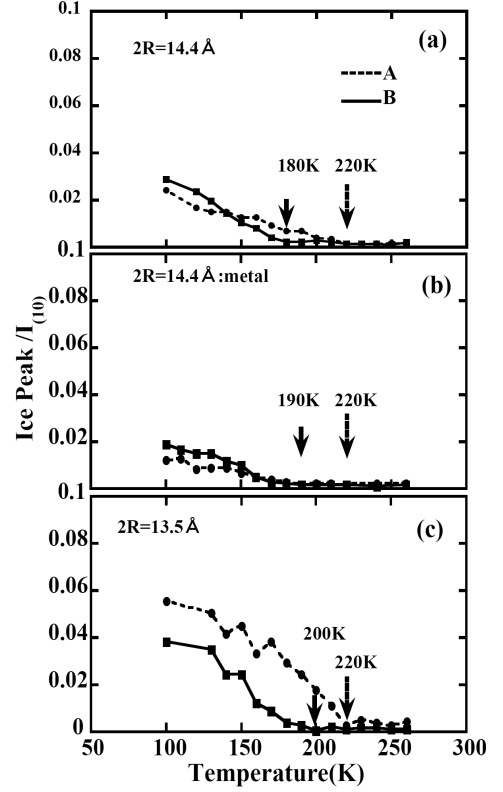


図 9. Ice-NT 由来のブラッグピークの温度依存性. (a) アーク放電法の MELJO Arc-SO 未精製試料, (b) Arc-SO 金属型試料, (c) レーザーアブレーション法試料. 点線で示した A は 7 員環 Ice-NT, 実線で示した B は 8 員環 Ice-NT からのブラッグピークにそれぞれ対応する。

と表わされる。IC サイトの電子密度  $\rho_{IC}$ 、IC サイトの中心からの距離  $r$ 、三角格子の格子定数  $a$  とした。T サイトと IC サイトの両方に分子が吸着された場合には、その分子吸着 SWCNT バンドルの構造因子は次式のようにになる。

$$F = F_{tube} + F_T + F_{IC}$$

$2R = 13.5, 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では、サイズの関係上 IC サイトへの水分子吸着は考えにくいので、以下では T サイトのみに水が内包されていると考え、上記の式を用いて解析を行う。

すでに述べたように、 $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の試料では低温で Ice-NT からピークが出現し、同時に高角側の (1 1), (2 0), (2 1) ピーク強度が変化するが、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の試料では Ice-NT 由来のピークが出現しても高角側の 3 つのピークの強度は顕著な変化を示さない。そこで、これら  $2R =$

13.5, 14.4 Å の SWCNT について、内包水分子の分布を考慮した SWCNT 内部の電子密度分布モデルを考え、 $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  付近の (1 1) ピークのシミュレーションを行った。モデル A では、高温で SWCNT 内部に一様に分布していた内包水分子が、相転移以下で Ice-NT を形成することにより中空チューブ状の分布に変化する (図 13)。

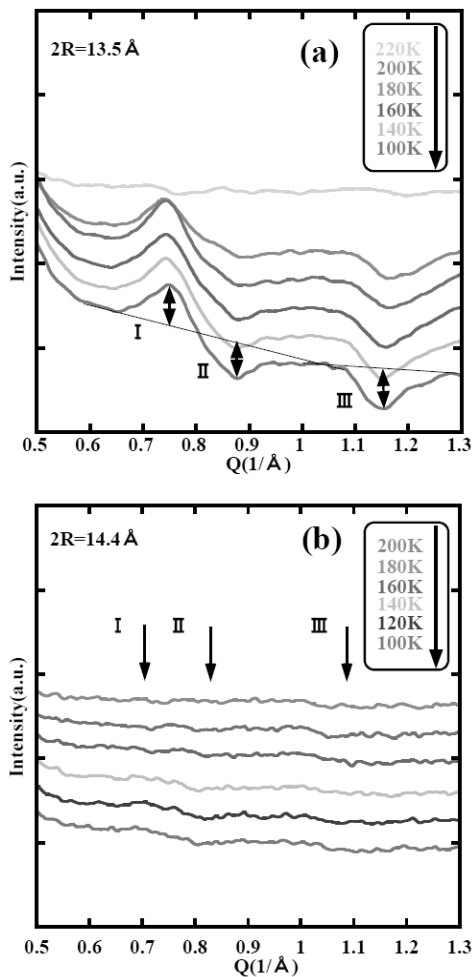


図 10. 水を内包した状態での (a) レーザーアブレーション法の試料 ( $2R=13.5 \text{ \AA}$ ) と (b) アーク放電法の MEIJO Arc-SO 未精製試料 ( $2R=14.4 \text{ \AA}$ ) の  $Q \sim 0.5 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  の X 線回折パターンの温度依存性。 (a) では 220 K, (b) では 240 K でのパターンをそれぞれ差し引いてある。図中の I, II, III はそれぞれ図 4 に示した指数 (1 1), (2 0), (2 1) のブラッグピークに対応している。両方の試料で Ice-NT が形成されるが、その際のピーク I, II, III の温度変化は大きく異なる。

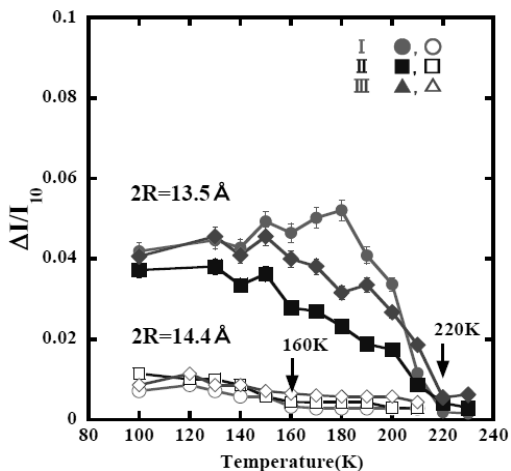


図 11. ピーク I, II, III (図 10 参照) の高温から強度変化量。レーザーアブレーション法の試料 ( $2R=13.5 \text{ \AA}$ ) では Ice-NT 形成温度以下でピーク強度は大きく変化するが、アーク放電法の未精製試料 MEIJO Arc-SO ( $2R=14.4 \text{ \AA}$ ) ではほぼ一定である。

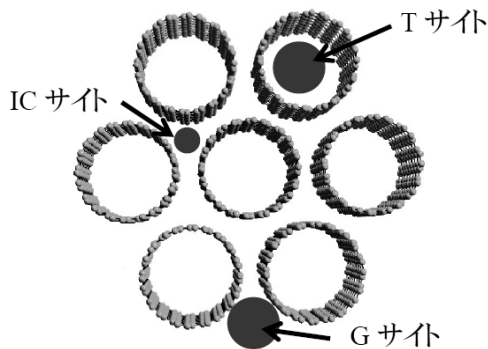


図 12. SWCNT のバンドル断面図。3 種類の分子・原子吸着サイトを示してある。

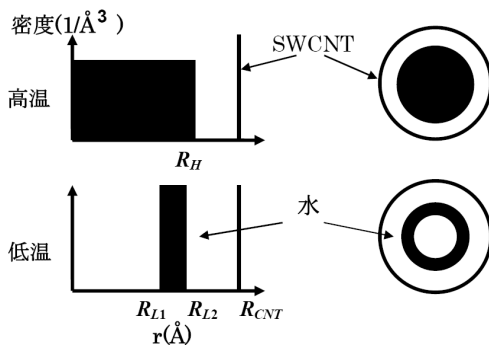


図 13. SWCNT 内の水分布モデル A.



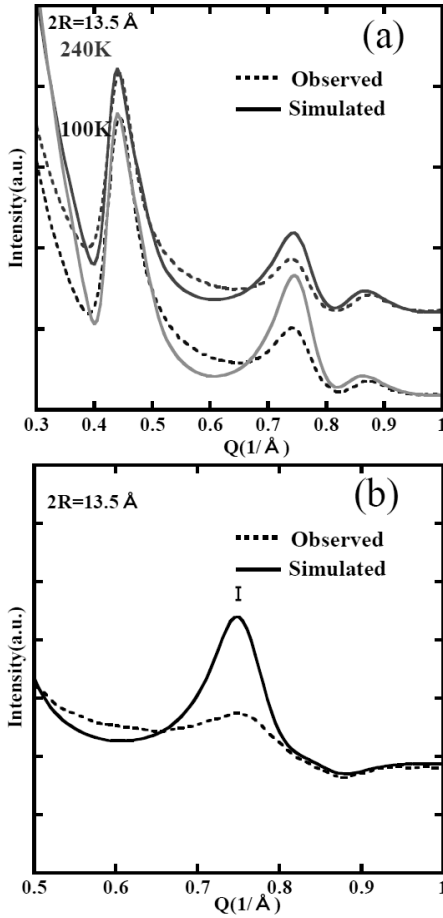


図 14. (a) レーザーアブレーション法の試料 ( $2R = 13.5 \text{ \AA}$ ) の実験結果とモデル A に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 240 K と低温 100 K の差分を表わす.

$2R = 13.5 \text{ \AA}$  の SWCNT での実験結果と、モデル A に基づくシミュレーション結果を比較したのが図 14 である. SWCNT 半径  $R_{CNT} = 6.7 \text{ \AA}$ , 高温 240 K での水分布半径パラメータ  $R_H = 4.7 \text{ \AA}$ , 低温 100 K でのパラメータ  $R_{LI} = 2.8 \text{ \AA}$ , 外側半径  $R_{L2} = 3.4 \text{ \AA}$  の計算結果を示している. 実験結果に比較しシミュレーション結果の (1 1) ピークが少し大きい, 実験の回折パターンを再現することができる. また図 14 からわかるように, (1 1) ピーク強度は内包水の秩序化により低温で増大する実験結果も, シミュレーションにより定性的に再現されている. したがって, 内包水の秩序化により, 高温で一様分布から低温で中空チューブ状分布へと変化したことが示唆される. これは, 比較的直径の小さな SWCNT ( $2R = 11\sim 13 \text{ \AA}$ ) ですでに得られている結果と矛盾しない<sup>6)</sup>.

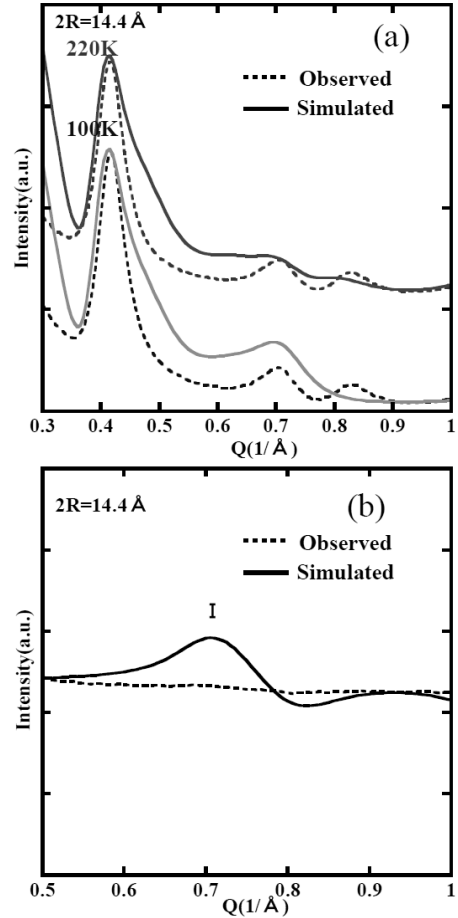


図 15. (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料 ( $2R = 14.4 \text{ \AA}$ ) の実験結果とモデル A に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 220 K と低温 100 K の差分を表わす.

次に,  $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の試料について, モデル A (図 13) に基づいたシミュレーション結果と X 線回折結果の比較を図 15 に示す. モデル A で SWCNT 半径  $R_{CNT} = 7.2 \text{ \AA}$ , 水の分布パラメータ  $R_H = 5.2 \text{ \AA}$ ,  $R_{L1} = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $R_{L2} = 4.1 \text{ \AA}$  としたシミュレーション結果を示してある. 図から明らかのように, シミュレーション結果は内包水の秩序化により,  $Q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  付近の (1 1) ピークが低温で大きく成長するが, X 線回折結果ではそのような変化は見られない. すなわち,  $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の場合とは異なり,  $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では内包水の一様分布から中空チューブ状分布への変化は起こっていないことを示している.

そこで, 新たに SWCNT の内壁に沿ったチューブ部分とチューブ中心軸部分に 2 つの電子密度を有するモデル B (図 16) を考える. このモデルでは, 高温ですでに

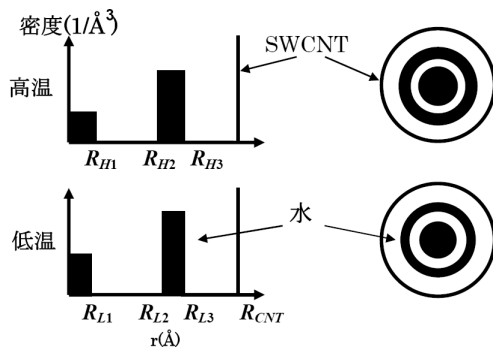


図 16. SWCNT 内の水分布モデル B.

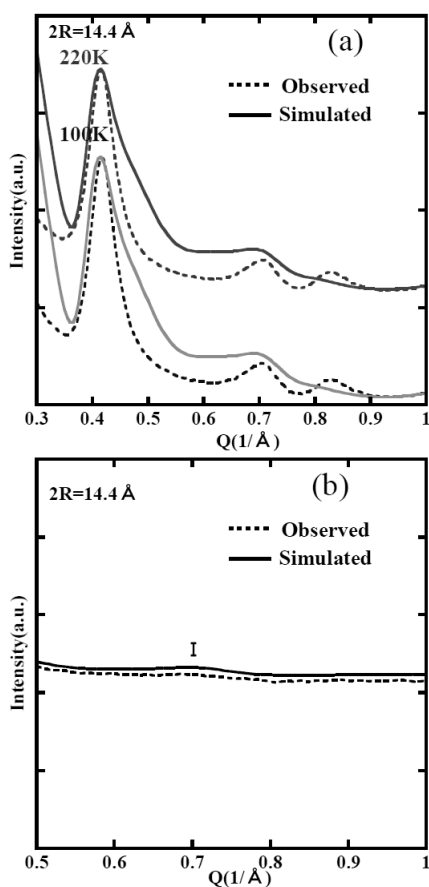


図 17. (a) アーク放電法の未精製 Arc-SO 試料 ( $2R = 14.4 \text{ \AA}$ ) の実験結果とモデル B に基づくシミュレーション結果の比較. (b) は高温 220 K と低温 100 K の差分を表す.

SWCNT 内壁に接する水分子と、それに水素結合した水分子の 2 種類が存在することを想定しており、SWCNT

径が比較的大きく、かつ内包水分子数が多い場合に期待される分布である。チューブ状分布の水が低温で秩序化することで、実験で観測される  $Q \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  の Ice-NT 由来のピークの出現を説明することができる。このように、内包水分子の分布に大きな変化はないが、低温で明確な水の秩序化が起こることがモデル B の特徴である。この分布モデル B で、SWCNT 半径  $R_{CNT} = 7.2 \text{ \AA}$ 、水の分布パラメータ  $R_{H1} = 0.5 \text{ \AA}$ 、 $R_{H2} = 3.5 \text{ \AA}$ 、 $R_{H3} = 4.1 \text{ \AA}$ 、 $R_{L1} = 0.4 \text{ \AA}$ 、 $R_{L2} = 3.6 \text{ \AA}$ 、 $R_{L3} = 4.1 \text{ \AA}$  とした計算結果を図 17 に示す。図からわかるように、シミュレーション結果は観測された X 線回折パターンを定性的に説明することができる。したがって、 $2R = 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では相転移以下の低温で水分子の 1 次元チェーンを内包した Ice-NT が形成されると考えられる。

## 5. カーボンナノチューブ内の水分子ダイナミクス

以上では X 線回折結果をもとに SWCNT 内包水の構造を紹介した。ここでは、核磁気共鳴 (NMR) から得られた内包水のダイナミクスについて述べる。図 18 に、重水 ( $^2\text{H}_2\text{O}$ ) を内包した  $2R = 24.0 \text{ \AA}$  の SWCNT の  $^2\text{H}$  核 NMR スペクトルを示す。水分子の運動が完全に凍結した状態では、 $^2\text{H}$  NMR スペクトルは分裂幅  $\nu_Q \sim 150 \text{ kHz}$  (線幅  $\sim 200 \text{ kHz}$ ) のダブルピーク型となる。実際にバルクの六方晶氷 (Ih) では、そのような線幅の広いスペクトルが観測される<sup>7)</sup>。しかし、水分子が  $^2\text{H}$  NMR の時間スケール  $\sim 10^6 \text{ s}$  に比較し十分速い運動を行っている場合には、共鳴線が先鋭化することが知られている。SWCNT 内包水では、高温で線幅 10 kHz 以下の先鋭化された共鳴線が観測される (図 18)。また、 $^1\text{H}$  NMR でも同様に、水分子の運動により先鋭化された共鳴線が観測される。すなわち、水分子は回転・並進運動をしており、高温では内包水は液体状態にある。しかし、図からわかるように  $^2\text{H}$  NMR 強度は低温で急激に減少する。これは、低温で液体-固体相転移が起き、水分子の運動が凍結したため NMR 共鳴線幅が増大し、本実験で用いた NMR の測定パルス系列での観測可能な周波数域を超えたためである。 $2R = 13.5, 24.0 \text{ \AA}$  の SWCNT で得られた  $^2\text{H}$  NMR 共鳴線の積分強度の温度依存性を図 19 に示す。 $2R = 13.5 \text{ \AA}$  の SWCNT では、X 線回折実験で Ice-NT が形成される温度  $\sim 230 \text{ K}$  以下で、NMR 強度が顕著に減少する。X 線回折と NMR の実験結果を合わせると、内包水は  $\sim 230 \text{ K}$  で液体-固体相転移を起こして結晶化し、Ice-NT を形成することが示された。一方、 $2R = 24.0 \text{ \AA}$  の SWCNT では、X 線回折実験からは Ice-NT のような結晶由来のピークは

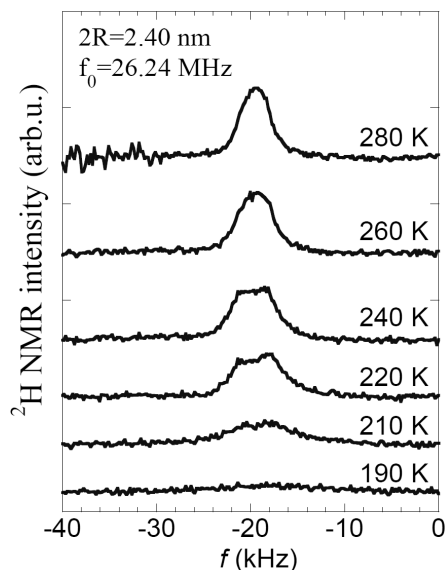


図 18. e-DIPS 法の SWCNT 試料 ( $2R=2.40 \text{ \AA}$ ) に内包された重水の  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性.

観測されないが、 $\sim 240 \text{ K}$  で水分子の運動の凍結を表わす、NMR 強度の急激な減少が見られる。さらに、X 線回折実験では  $\sim 240 \text{ K}$  以下で (10) ピークの急激な増大が観測されている。この (10) ピークの低温での急激な増大は、 $\sim 240 \text{ K}$  以下で内包水の一部が SWCNT 外部へ排出される、一種の wet-dry 転移が起こっていることを表わしている。この転移で外部へ放出される水量は冷却速度に依存し、 $\sim 240 \text{ K}$  近傍でアニールすることで大量の水が放出される。このような wet-dry 転移は  $2R=13.5, 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では起こらず、直径が大きな SWCNT に特有の現象である。ここで、NMR は大部分の水が SWCNT 内部に残留する条件で測定しており、 $\sim 240 \text{ K}$  以下で減少する NMR 信号はその SWCNT 内部に残留した水から生じていることに注意する必要がある。すなわち、内部に残留している水はやはり  $\sim 240 \text{ K}$  で、ダイナミクスが急激に変化しており、何らかの相転移を起こしていると示唆される。

## 6. おわりに

平均直径の異なる 3 種類の SWCNT ( $2R=13.5, 14.4, 24.0 \text{ \AA}$ ) に水を内包させ、その構造物性を X 線回折と NMR により調べた結果、内包水は SWCNT の直径にその依存し、多彩な相転移挙動を示すことが明らかとなった。 $2R=13.5, 14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では、内包水は低温で液体-固体相転移を起こして結晶化し、7 員環と 8 員環の

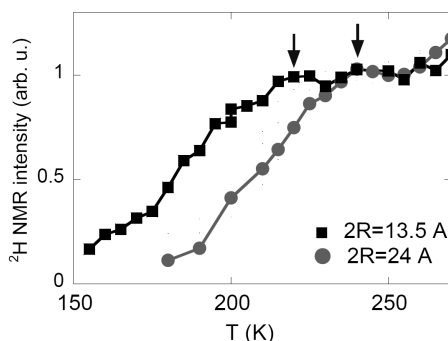


図 19. e-DIPS 法の SWCNT 試料 ( $2R=2.40 \text{ \AA}$ ) とレーザーアブレーション法試料 ( $2R=13.5 \text{ \AA}$ ) に内包された重水の  $^2\text{H}$  NMR スペクトル強度の温度依存性.

ice-NT を形成する。ただし、 $2R=13.5 \text{ \AA}$  の SWCNT で形成される Ice-NT は内部が空洞であるのに対し、それよりも直径の大きな  $2R=14.4 \text{ \AA}$  の SWCNT では、内部に水分子の 1 次元鎖を有する Ice-NT が形成される。一方、 $2R=24.0 \text{ \AA}$  の SWCNT では、内包水は  $\sim 240 \text{ K}$  以下で分子ダイナミクスが急激に凍結すると同時に、内包水の一部が SWCNT 外部へ放出される wet-dry 転移を示す。この wet-dry 転移と SWCNT 内部に残留した水のダイナミクスの急激な変化の関係は不明であり、これらの相転移機構と内包水の低温構造の解明は今後の課題である。

本研究は、客野遥助教、柳和弘准教授(首都大学東京)、斎藤毅博士、片浦弘道博士(産業技術総合研究所)をはじめとする多くの方々との共同研究である。共同研究者の方々に深く感謝いたします。

## 参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) K. Matsuda, Y. Maniwa, and H. Kataura: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421.
- (3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
- (4) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe: *Chem. Phys. Lett.*, **401** (2005) 534-538.
- (5) K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 073415.
- (6) K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, and Y. Maniwa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 015001.
- (7) P. Waldstein, S. W. Rabideau and J. A. Jackson: *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 3407.



## 次世代空気電池開発のための電極触媒および電解質膜の合成と電池性能

松本 太\* 田中 学\*\* 南部 典稔\*\*\* 岸岡 真也\*\*\*\*

### Synthesis and Battery Performance of Electrocatalysts and Polymer Electrolyte Membrane for Next Generation Air-Battery

Futoshi MATSUMOTO\* Manabu TANAKA\* Noritoshi NANBU\* Shin-ya KISHIOKA

#### 1. 緒言\*

空気電池は、リチウム二次電池の負極と燃料電池の空気極を用いて電池を作ることにより、リチウム二次電池と燃料電池の長所を合わせ持つ電池(例えば、アルカリ形空気電池の場合、Fig. 1)となっており、既存のリチウム二次電池の充放電容量の3倍以上の性能を有することから近年注目されている<sup>(1-4)</sup>。現在、空気電池は、補聴器用の1次電池として使われているが、二次電池としての市販品は無い、この理由は、空気極における充電・放電反応を低い過電圧で起こす安価な触媒材料を見いだせないことなどによる<sup>(5-7)</sup>。空気電池は用いる電極、電解質によって様々な分類される。電解質部にアルカリ性水溶液を用いて、亜鉛負極を用いたアルカリ水溶液形空気電池、非水系電解液、あるいは固体電解質などを用い、Li金属を用いたLi空気電池、負極部をLi金属、非水系電解質、正極部にアルカリ性水溶液を用い、負極部と正極部を特殊な膜で分離するなどのタイプがある。これらのタイプの空気電池にはそれぞれ乗り越えなければならない問題が多数残されてい

る。本プロジェクトでは、水系、非水系両方タイプの空気電池の開発を目的に以下の要素技術についての材料開発を検討している。

- (1) 白金(Pt)などの高価な材料の使用量を極力少なくする触媒材料の開発
- (2) 酸素の供給源として空気を取り入れる場合に二酸化炭素を同時に電池内に取り込まないようにガス分離膜機能を有し、高いLi<sup>+</sup>イオン伝導性を有する電解質膜

本報では、2013年度報告書として、水系空気電池の電極触媒、水系および非水系固体電解質の開発について検討した結果を報告する。

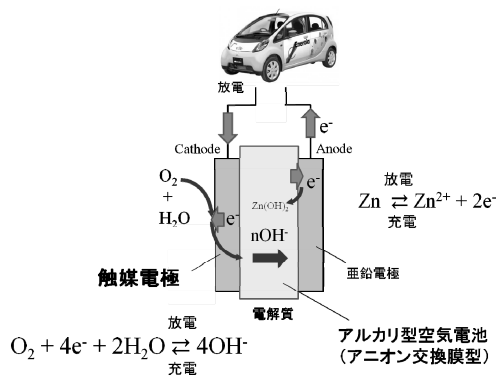


Figure 1 アルカリ形空気電池の模式図

\* 准教授 神奈川大学工学部物質生命化学科  
Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,  
Kanagawa University  
\*\* 助教 首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用  
化学域  
Assistant Professor, Dept. of Applied Chemistry, Tokyo  
Metropolitan University  
\*\*\* 准教授 東京工芸大学工学部生命環境化学科  
Associate Professor, Dept. of Life Science and Sustainable  
Chemistry, Tokyo Polytechnic University  
\*\*\*\* 准教授 群馬大学教育学部理科教育講座  
Associate Professor, Dept. of Chemistry Faculty of  
Education, Gunma University

#### 2. 酸素還元触媒の開発

##### 2.1 酸化チタン担持白金系合金触媒を用いた脱合金化処理された触媒の酸素還元特性

近年、Pt触媒の効率的な利用法としてPt系合金に脱合

金化処理を施すことにより形成するナノポーラス Pt の電極触媒としての適用が検討されている<sup>(8-10)</sup>。この処理に用いる Pt 系合金を変えることによって、様々な Pt 表面構造を有するポーラス触媒を形成することで、その中から特徴的な触媒活性を示す材料を見出すことができると考えられる。本研究では、PtPb, PtCu, PtNi 金属間化合物ナノ粒子を電気化学的に脱合金化することにより、どのように触媒活性が変化するかを検討し、脱合金化に適した触媒の選択を行った。また、合成した脱合金化触媒の TiO<sub>2</sub> 担持による触媒活性の向上についても検討した。

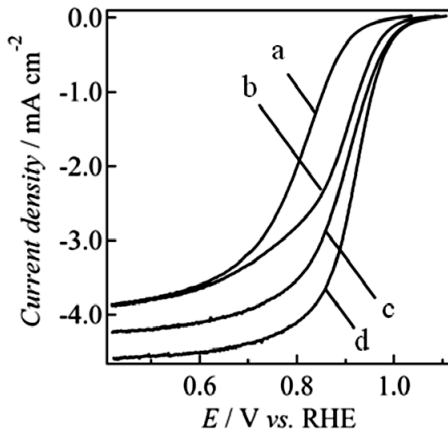


Figure 2 As-prepared PtCu/CB (a) および脱合金化した PtCu/CB (25 (b), 50 (c) および 100 (d) サイクル処理) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液)。

### 実験

金属間化合物の合成は、例えば、PtCu/CB, PtCu/TiO<sub>2</sub> の場合、THF 中でカーボンブラック (CB) または TiO<sub>2</sub>, Pt の前駆体 (PtCODCl<sub>2</sub>) と Cu の前駆体 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>CuO<sub>4</sub>) を混合し、lithium triethylborohydride で還元処理を行った。脱合金化処理は、0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で -0.2 + 1.2 V (vs. RHE) の範囲で NPs/CB あるいは NPs/TiO<sub>2</sub> を固定した電極の電位サイクル操作を繰り返すことによって行った。

### 結果および考察

Fig. 2 に未処理および脱合金化処理のために 25, 50, 100 電位サイクルを行った後の PtCu/CB 電極を用いた酸素の還元反応 (ORR) に関するボルタモグラムを示す。

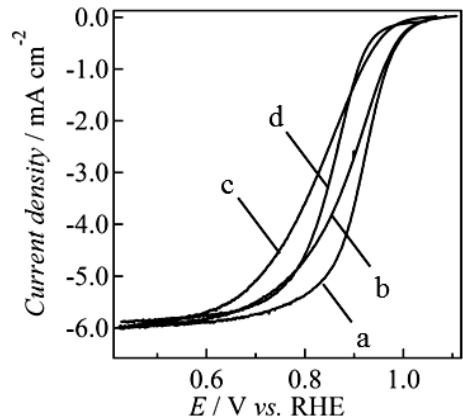


Figure 3 脱合金化した PtCu/CB (a), PtPb/CB (b), PtNi/CB (c) and Pt/CB (d) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液)

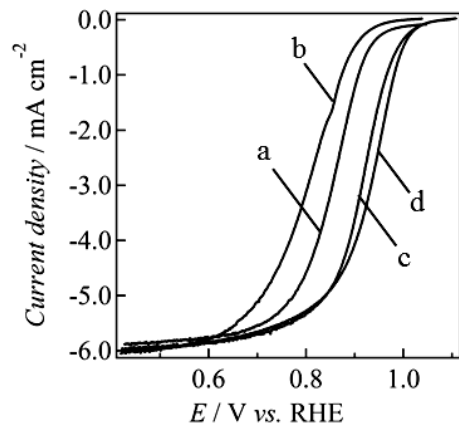


Figure 4 Pt/CB (a), Pt/TiO<sub>2</sub> (b), 脱合金化した PtCu/CB (c) および脱合金化した PtCu/TiO<sub>2</sub> (d) を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム (酸素飽和 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液)。

サイクルを重ねるに従い、ボルタモグラムが正電位側へシフトしており、脱合金化処理によって ORR 触媒活性が向上することが確認できる。PtCu, PtPb, PtNi 触媒を用いて 100 サイクルの脱合金化処理後の ORR 触媒活性を比較したものを Fig. 3 に示す。最も良い触媒活性を示したものは PtCu/CB であり、その触媒活性は Pt/CB より優れたものとなった。最も触媒活性を示した PtCu を TiO<sub>2</sub> に担持して触媒活性を比較した場合 (Fig. 4), Pt の場合、TiO<sub>2</sub> 担持体の電子伝導性が低いため、Pt/TiO<sub>2</sub> のボルタモグラムは Pt/CB に比べて触媒特性が劣るが、PtCu の場合、PtCu/TiO<sub>2</sub> は PtCu/CB と

同等の性能を示している. この結果はTiO<sub>2</sub>担持体の効果により, 脱合金化ナノ粒子の触媒活性が向上したことを示している.

## 2. 2 カーボン担持高分散金属酸化物/白金系金属間化合物触媒の合成と酸素還元特性

空気電池は, 正極に酸素の還元反応とその逆反応を用いた高エネルギー容量次世代二次電池として注目を集めている. しかし, 正極に用いる充放電反応の過電圧が大きいため実用化のためには過電圧を低くする電極触媒の開発が必要となっている. 本研究では, 正極における酸素の還元反応に適したPtあるいはPt系合金とその逆反応である水の酸化分解に適した金属酸化物をナノメートルレベルで複合化したBifunctional電極触媒をカーボンブラック上に合成し, その電極触媒の酸素還元(ORR)特性について検討した.

### 実験

Carbon black(CB)をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とHNO<sub>3</sub>の混酸によってCB表面にカルボキシル基を導入した. 表面処理したCBとTitanium(VI)isopropoxide (TIP)を2-プロパノール中で反応させることにより, TIPをCB上に吸着させた. 洗浄・乾燥後, アルゴン雰囲気下450°Cで1時間焼成を行うことにより, TiO<sub>2</sub>/CBを得た. その後, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>OとTiO<sub>2</sub>/CBを水に分散し, 攪拌しながらキセノンランプを用いて紫外・可視光を12時間照射することによりPt/TiO<sub>2</sub>/CBを調製した. さらにエチレングリコールを溶媒還元剤として使用し, Pt/TiO<sub>2</sub>/CBと酢酸鉛(Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を加えた溶液にマイクロ波を照射することにより, PtPb/TiO<sub>2</sub>/CBを合成した. 触媒担持量をTGおよびICPにより評価した.

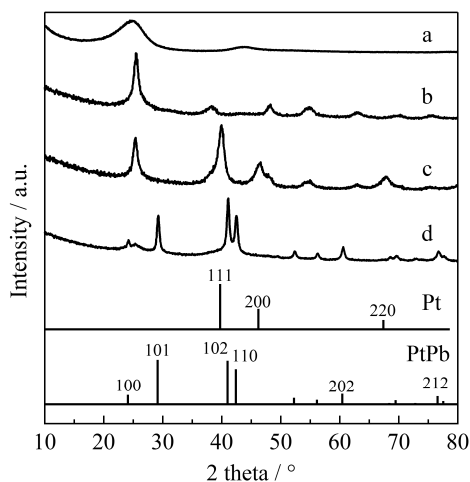


Figure 5 (a) TiO<sub>2</sub>/CB, (b) TiO<sub>2</sub> powder, (c) Pt/TiO<sub>2</sub>/CB および (d) PtPb/TiO<sub>2</sub>/CB のXRD 回折図形

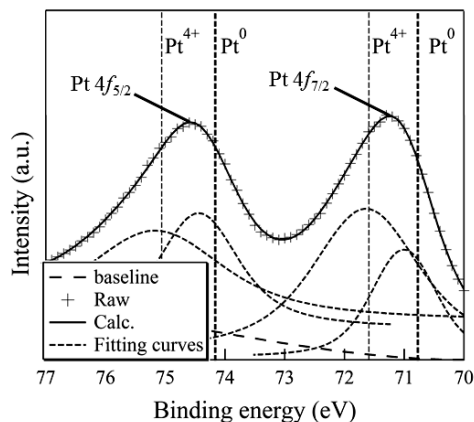


Figure 6 合成したPt/TiO<sub>2</sub>/CBに関するXPS測定結果

### 結果および考察

Fig. 5に得られた触媒に関するX線回折図形を示す. CB上にTiO<sub>2</sub>を調製する操作を行ったサンプル(a)は, 市販TiO<sub>2</sub>(b)と同様のピークを示したところからTiO<sub>2</sub>/CBの生成を確認した. また, 光析出を施したサンプル(c)については40°付近にピークが出現していることからPt/TiO<sub>2</sub>/CBが確認でき, さらにPtPbの生成操作を施したサンプル(d)については, Ptのピークは観察されず, 新たにPtPbに由来するピークが観察され, TiO<sub>2</sub>上にPtPbが生成したことを確認した. Fig. 6に合成したPt/TiO<sub>2</sub>/CBのXPS(4f)測定結果を示す. Pt/TiO<sub>2</sub>/CBから得られたXPSスペクトルはPt(0価)の値に比べて高エネルギー方向にシフトしていることがわかる. この理由は, PtがTiO<sub>2</sub>上に固定されていることに

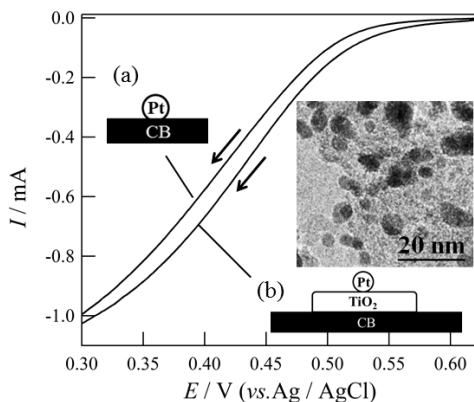


Figure 7 (a) Pt/CB- および (b) Pt/TiO<sub>2</sub>/CB-固定GC電極を用いた酸素還元反応に関するボルタモグラム(酸素飽和0.1 M HClO<sub>4</sub>水溶液, 2000 rpm, 10 mV s<sup>-1</sup>).挿入図: Pt/TiO<sub>2</sub>/CBのTEM像.



より Pt の電子状態が影響を受けたと考えることができる。Pt/TiO<sub>2</sub>/CB(挿入図:TEM 像)の ORR を検討した結果を Fig. 7 に示す。従来の Pt/CB に比べて、ORR 活性の向上を示すボルタモグラムが正電位側へシフトしていることが観察できた。この促進は、Pt が TiO<sub>2</sub> 上に担持した効果であると考察した。さらに、Fig. 8 に合成した Pt/TiO<sub>2</sub>/CB 及び PtPb/TiO<sub>2</sub>/CB の ORR に関するボルタモグラムを示す。PtPb/TiO<sub>2</sub>/CB の結果は Pt/CB よりも 0.9 V (RHE)における電流値が大きく、TiO<sub>2</sub>上に担持することによって、ORR が促進している結果が観察された。

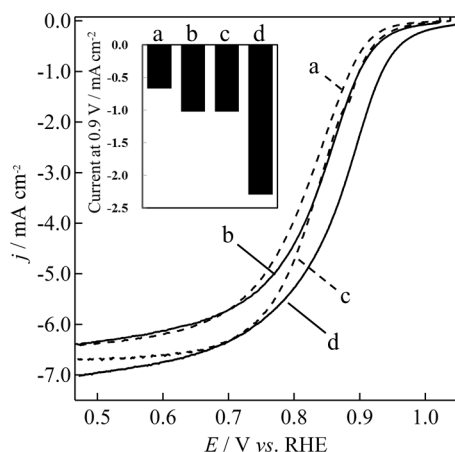


Figure 8 ORR に関する回転電極法を用いたボルタメトリー。試験溶液: 酸素飽和 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液, 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm. (a) Pt/CB, (b) Pt/TiO<sub>2</sub>/CB (c) PtPb/CB and (d) PtPb/TiO<sub>2</sub>/CB.

### 2. 3 金属酸化物を用いた Bifunctional 電極触媒の開発

空気電池は正極(空気極)活物質として空気中の酸素分子を用いて還元反応を行うことによって発電することから、従来のリチウム電池の10倍以上のエネルギー密度を示す新型電池として最近注目されている。しかしながら、充放電に高い過電圧を要することから発電効率が低いことがこの電池開発の大きな問題となっている。この問題を解決するためには正極における酸素の還元反応及びその逆反応の両方を触媒する材料(Bifunctional catalyst)の開発が求められている。昨年度の検討においてはMnO<sub>2</sub>の結晶構造の違いによるBifunctional触媒活性について検討を行った結果を報告した。本年度の研究では、MnO<sub>2</sub>の一部を異種遷移金属イオンで置換することで、Bifunctional 触媒としての性能の向上を図ることを目的とした。

#### 実験

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> は、Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液と KMnO<sub>4</sub> 水溶液を反応させて生じた沈殿をろ過・洗浄した後、350 °C で 10 h

焼成することで得た。金属イオンドーブ Mn 酸化物は Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 水溶液に異種金属イオンの塩化物を加えた上で KMnO<sub>4</sub> 水溶液と反応させた。合成した試料について XRD, SEM, BET を用いて物性評価を行った。触媒活性評価条件はアルカリ水溶液中で掃引速度 10 mVs<sup>-1</sup>, 電極回転数 2000 rpm とした。電流密度の計算には触媒粒子の BET 表面積測定結果を用いた。

#### 結果および考察

Fig. 9 に遷移金属イオンを Mn 酸化物にドーブしたサンプルの触媒活性の評価結果の例として Ru ドープ MnO<sub>2</sub> の結果を示す。 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> に Ru をドーブすることによって還元反応が促進され、n=0.6 の条件において最大活性を示した。Mn<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 触媒は還元反応に対して有効であるが酸化反応の触媒性能が低い結果を示し、Ru<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2</sub> などの触媒が酸化反応の有効な触媒となっている(Fig. 10)。このように酸化反応と還元反応に関する触媒能はまったく違ってくることから、どのサンプルが Bifunctional 触媒として有効であるのかを評価するために、一定電流値における OH<sup>-</sup> の酸化反応の電位と O<sub>2</sub> の還元反応の電位の差を比較したものを Fig. 11 および 12 に示す。過電圧は 0.04 と -0.04 mAcm<sup>-2</sup> の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した。計算に用いた標準電極電位は以下の値を用いた。

$$E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \times \text{pH} \text{ (vs. NHE)} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} E^{\circ}(O_2/OH) &= 0.463 \text{ V (vs. NHE)} \\ &= 0.265 \text{ V (vs. Ag/AgCl (NaCl sat.))} \\ &\text{(at 0.1 M KOH aqueous solution)} \quad (2) \end{aligned}$$

酸化と還元電位差が小さいサンプルが望ましい触媒であると考えることができる。

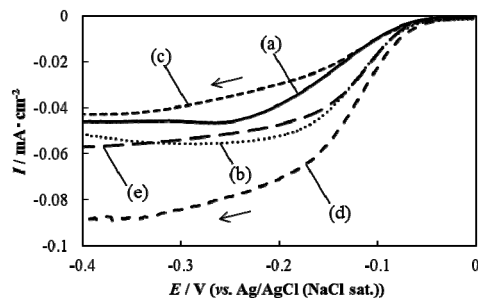


Figure 9 ORR に関する回転電極法を用いたボルタメトリー。試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液, 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm, 触媒: Mn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (n=0-0.8). n=0(a), 0.2(b), 0.4(c), 0.6(d), 0.8(e).

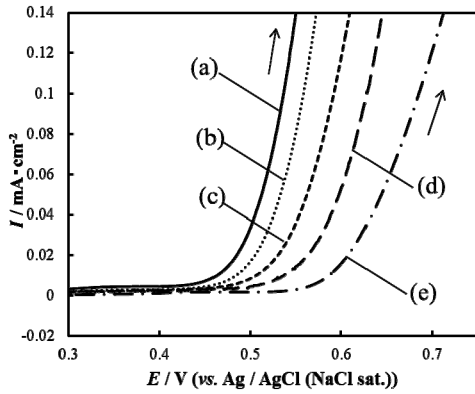


Figure 10 水酸化イオンの酸化に関する回転電極法を用いたボルタンメトリー. 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm, 触媒:  $Ru_{1-n}Ni_nO_x$  ( $n = 0.1-0.8$ ).  $n = 0.1$ (a),  $0.2$ (b),  $0.4$ (c),  $0.6$ (d),  $0.8$ (e).

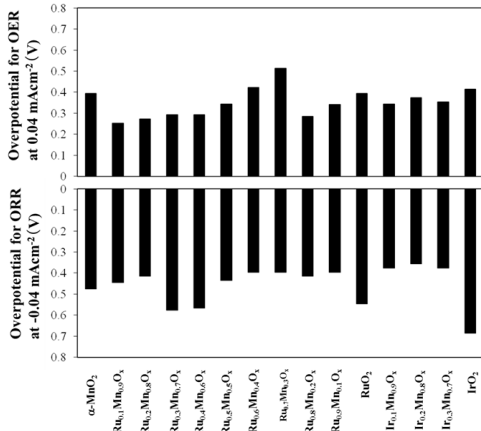


Figure 11 サイクリックボルタモグラムから評価した酸化反応・還元反応の過電圧. 過電圧は 0.04 and -0.04 mAcm<sup>-2</sup> の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した. 触媒:  $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $RuO_2$ ,  $IrO_2$  and  $Ru_nMn_{1-n}O_x$ ,  $Ir_mRu_{1-m}O_x$  ( $n = 0-1.0$ ;  $m=0-0.3, 1.0$ ), 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm.

還元反応に関して有望な触媒は,  $Ru_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ ,  $Ru_{0.6}Mn_{0.2}O_2$ ,  $Ir_{0.1}Mn_{0.2}O_2$ ,  $Ir_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ ,  $Ir_{0.3}Mn_{0.7}O_2$  であり, 酸化反応に関しては,  $Ru_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ ,  $Ru_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ ,  $Ru_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ ,  $Ru_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ ,  $Ru_{0.6}Ir_{0.4}O_2$  が最も有望な金属酸化物であった. Bifunctional 触媒としては,  $Ru_{0.1}Mn_{0.9}O_2$ ( 過電圧: 0.69 V),  $Ru_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ (0.68 V),  $Ru_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ (0.7 V),  $Ru_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ (0.75 V) であることが明らかとなった.

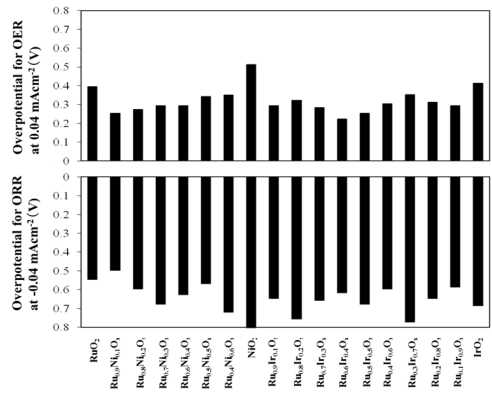


Figure 12 サイクリックボルタモグラムから評価した酸化反応・還元反応の過電圧. 過電圧は 0.04 and -0.04 mAcm<sup>-2</sup> の電流密度が観察される電極電位と標準電極電位の差と定義した. 触媒:  $RuO_2$ ,  $NiO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $Ni_nRu_{1-n}O_x$  and  $Ir_mRu_{1-m}O_x$  ( $n = 0.1-0.6, 1.0$ ;  $m = 0-1.0$ ), 試験溶液: 酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液. 電位掃引速度: 10 mV/s, 電極回転速度: 2000 rpm.

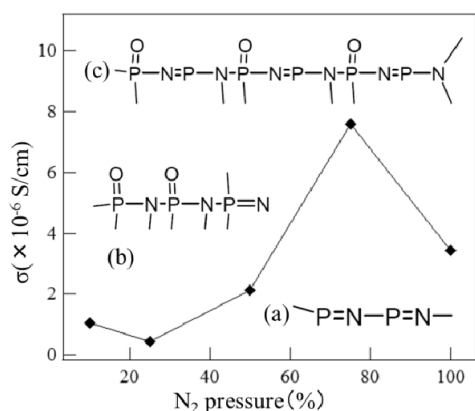
### 3. 電解質膜の合成と性能評価

#### 3. 1 スパッタリング法を用いたリチウムイオン伝導固体電解質リン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON) 薄膜の作製と性能評価

発火・引火の危険性が無い安全な空気電池の開発が求められている. 本研究では, 発火の危険性がある有機電解液を用いない全固体薄膜型空気電池の開発に向けて, アモルファス状態でも優れたイオン伝導性を示すことが報告されているリン酸リチウムオキシナイトライド(LiPON)に着目し, そのイオン伝導性を向上させるための成膜条件の検討, およびイオン伝導機構の考察を行うことを目的とした.

#### 実験

LiPON 薄膜はマグネトロンスパッタリング装置 (SRV4300 型, 神港精機製) により作製した.  $Li_3PO_4$  をターゲットとして用い, スパッタ時に導入する Ar ガスを  $N_2$  ガスで一部置換( $N_2$ : 100, 75, 50, 25, 10%)した雰囲気中で成膜した. 作製においてはターゲットから異なる距離の 2 点において得られたサンプルの特性を比較した. 作製した試料の膜厚は FE-SEM による断面観察により確認し, 元素の化学状態を XPS により分析した. イオン伝導度は SUS コイン ( $\phi=16\text{mm}$ ) 上に金属電極と電解質を積層した試料 (Pt/LiPON/Pt/Ti/SUS) を用い, 交流インピーダンス法の測定結果から算出した.

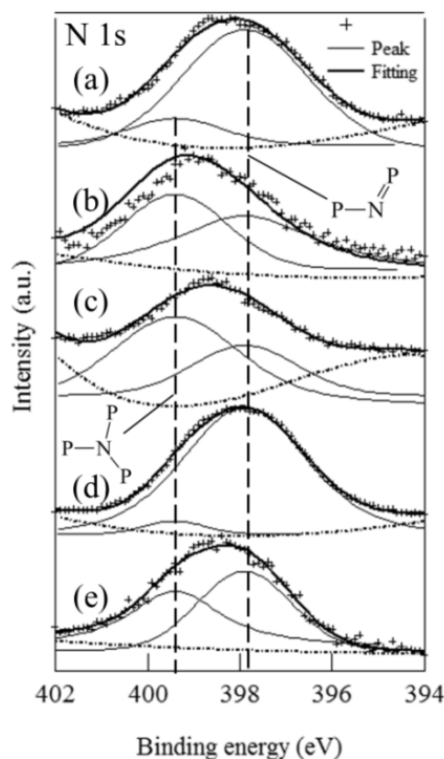
Figure 13 イオン伝導度と N<sub>2</sub> 分圧の関係性

### 結果および考察

Fig. 13 にイオン伝導度と成膜時の N<sub>2</sub> 分圧の関係, Fig. 14 に各 N<sub>2</sub> 分圧で作製されたサンプルの XPS(N1s)構造解析結果を示す. インピーダンス測定から得られたイオン伝導度は, N<sub>2</sub> 分圧によってこれまで報告されている  $2 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$  (11) の値を超えるもの, 同等, それ以下の三種類に分かれた. そこで XPS により各サンプルの定量分析を行い, 伝導度と構造の関係, 及び機構について考察した. 各分圧ともに N 元素のドーブを示す 2 つのピークが観察され,  $\text{-N} < (\text{N}_i)$ ,  $\text{-N} = (\text{N}_d)$  の化学状態に帰属することができた.  $\text{N}_i$ ,  $\text{N}_d$  の存在割合と N/P の元素比を総合することにより主鎖構造を考えることができる. Fig. 14 中に N<sub>2</sub> 分圧 25 (a), 50 (b), 75 (c) % における LiPON の構造を示す. これらの構造とイオン伝導度の関係から, イオン伝導機構においては, 一次移動として P-N-P 鎖を利用した移動, もう一つは高次移動として他の鎖との間での P-O-P 架橋による三次元的なイオン移動によってイオン伝導度の優劣が生じていると考察した.

### 3. 2 アニオン交換型高分子の合成と性能評価

空気電池にアニオン交換型高分子を適用することで, 以下示す種々の効果が期待される. 1) 有機溶媒を使用が不要となり発火・引火の危険性が低減するとともに, 電池の小型・軽量化にも寄与する. 2) 固体高分子膜を使用することで, 電解液揮発による空気電池の特性劣化を抑制し, 電池の長期間利用を可能にする. 3) 空気極からの二酸化炭素の取り込みを抑制することで, 電解液中からの電解質の析出, 特性劣化を低減することができる. 4) 空気極にアニオン交換型高分子をアイオノマー(バインダー)として用いることで, 空気の拡散性向上や電解液の揮発抑制など

Figure 14 各 N<sub>2</sub> 分圧によって作製したサンプルの XPS 構造解析結果: N<sub>2</sub> 分圧 10 (a), 25 (b), 50 (c), 75 (d), 100 (e) %

が期待される. アニオン交換型高分子の空気電池への適用において, そのイオン伝導性, ガスバリア性(アイオノマーの場合はガス透過性), 熱的・機械的・化学的・電気化学的安定性などを考慮した精密な分子設計が必要不可欠であるが, これまでアニオン交換高分子膜を空気電池に応用した報告例は少ない(12). また, 四級アンモニオ基に代表されるアニオン交換基は高温あるいは強塩基性条件下において十分な安定性を有していないことが報告されている(13). 本研究では, 空気電池への応用を目指し, 各種アニオン交換型高分子, 特に化学的安定性の向上を目指したアニオン交換型高分子の設計・合成と, その基礎物性(アニオン伝導性など)を評価することを目的とした.

### 実験

各種アニオン交換型高分子は, ジオールモノマーとジフルオロモノマーの重縮合反応(ポリアリールエーテルの合成), クロロメチル化反応, 四級化反応を経て合成した. Figure 15 に合成の一例として, Bisphenol A 型ジオールモノマーを用い, トリメチルアミンを四級化剤とし

て用いた TMA-PAES の合成スキームを示す。同様に、アニオン交換基の安定性向上を目指し、トリメチルアミンの代わりに *N*-メチルイミダゾール、トリエチルアミン、トリベンジルアミンを四級化剤として用いた。また、化学的安定性の優れた含フッ素ポリアリーレンエーテルを新たに合成し、アニオン交換基の導入を試みた(Figure 16)。

合成に成功し十分な強度を有する電解質膜を与えたアニオン交換型高分子は、その水酸化物イオン伝導性(水中での温度依存特性)、気体透過測定(ガスバリア性評価)を行った。

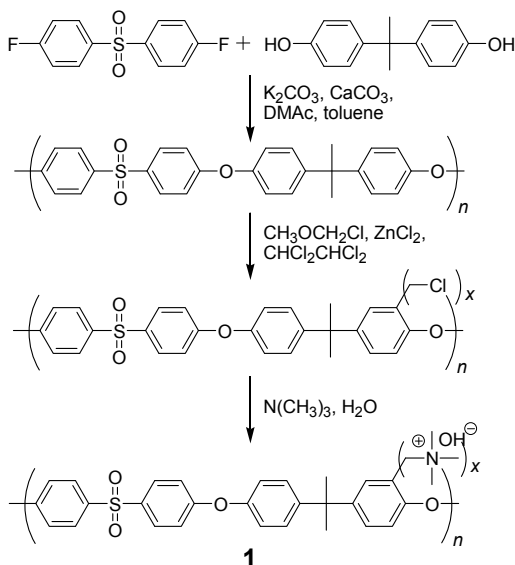


Figure 15 アニオン交換型高分子の合成スキームの一例(四級アンモニウム基を側鎖に有する Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホン TMA-PAES **1** の合成)

### 結果および考察

Figure 15 に従い、Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホンを重量平均分子量( $M_w$ )68,000、分子量分布( $M_w/M_n$ )1.7 で得た。得られたポリマーはクロロホルム、THF、DMF、DMAc 等に可溶であり、製膜に十分な分子量であった。反応条件(クロロメチルメチルエーテル濃度、触媒濃度、反応温度、反応時間)を厳密に制御することで、前駆イオン交換基(クロロメチル基)を精度高く目的部位に導入することに成功した( $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR 測定により同定)。クロロメチル基導入量は、反応時間を調整することで、繰り返し単位あたり 0.3~1.4 個の範囲(イオン交換容量 0.5~2.2 meq/g に相当)で制御可能であった。得られた前駆ポリマーをキャスト製膜し、洗浄、乾燥後、四級化剤水溶液中に長時間浸漬させることで、目

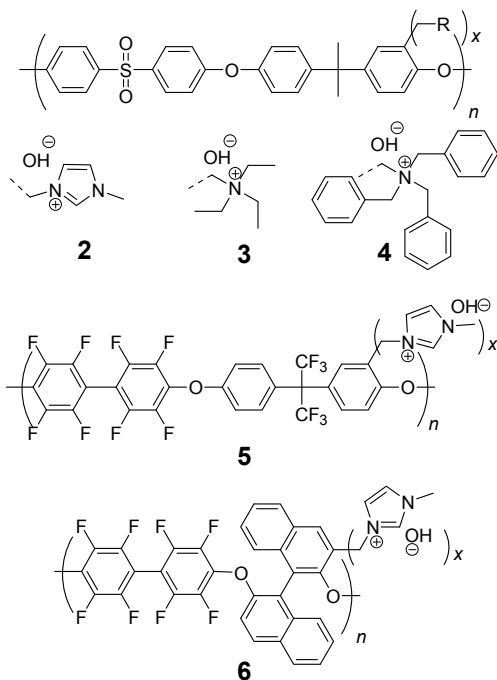


Figure 16 新たに分子設計した高い化学的安定性が期待されるアニオン交換型高分子 **2-6** の化学構造

的とする四級アンモニウム基を側鎖に有する Bisphenol A 型ポリアリーレンエーテルスルホン TMA-PAES **1** へと誘導した。 $^1\text{H NMR}$  測定より、定量的に側鎖クロロメチル基が四級アンモニウム基に置換されていることが明らかとなった。TMA-PAES **1** 膜の水中での水酸化物イオン伝導度測定の結果、室温付近でも  $10^3 \text{ S/cm}$  を超える高いアニオン伝導性を示した(Figure 17)。また気体透過試験の結果、酸素透過係数  $R_{O_2}$  は  $4.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$  を示し、プロトン交換型電解質膜として燃料電池に広く利用されている Nafion と同程度のガスバリア性を有することが明らかとなった。

続いて、従来のアンモニウム基に代わる、より化学的安定性の高いアニオン交換基として、イミダゾール基など高いイオン交換基を検討した。*N*-メチルイミダゾールを四級化剤として用いた場合、TMA-PAES **1** と同様の条件において四級イミダゾリウム基を側鎖に有する IM-PAES **2** が定量的に得られた。しかしながら、トリエチルアミン、トリベンジルアミンでは、反応条件(濃度、温度、時間)を検討しても四級化反応の進行は困難であった。塩基性が低く嵩高い四級アンモニウム基は優れた化学的安定性を示すことが期待されたが、その嵩高い立体障害により反応自体が進行しない Trade-off の関係が見られた。一方、高分

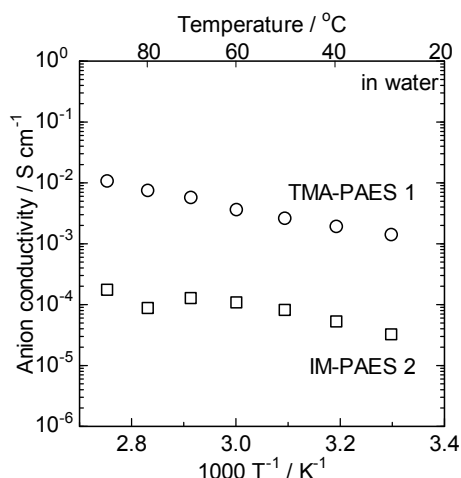


Figure 17 TMA-PAES **1** (IEC=2.25 meq/g) および IM-PAES **2** (IEC=2.14 meq/g)の水酸化物イオン伝導度の温度依存性(水中)

主鎖骨格の変更による安定性向上も検討した。芳香環やメチル基のプロトンがフッ素で置換された含フッ素ポリアリーレンエーテル **5, 6** は、フッ素による電子吸引力効果と立体障害効果により、化学的安定性の向上が期待される。含フッ素モノマーを用い、重合反応によりそれぞれ **5, 6** の前駆体ポリマーの合成に成功した。続いて **5** の前駆体ポリマーに対しクロロメチル化反応を試みたが、反応条件を検討したもの全く進行しなかった。これは、クロロメチルメチルエーテルによる求電子置換反応が、高分子主鎖骨格中のフッ素置換により阻害されたためと考えられる。今後分子設計する上で、安定性と反応性のバランスが重要であるといえる。一方、Binaphthol 骨格を有する **6** は、分子量がやや低かったこと ( $M_w = 25,000$ )、およびその屈曲した高分子主鎖構造により、伝導度等を評価可能な十分な強度を有する膜として得られなかった。今後、電極用イオンノマーとしての利用が期待される。

Figure 17 に合成・自立膜作製が可能であった IM-PAES **2** の水酸化物イオン伝導性を示す。TMA-PAES **1** より 1-2 桁低い伝導性を示したが、その活性化エネルギーは TMA-PAES **1** と同等に低く、アニオン伝導可能なイオン交換基として有望であることが見出された。また気体透過試験の結果、酸素透過係数  $P_{O_2}$  は  $4.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})$  と TMA-PAES **1** と同等のガスバリア性を示した。さらに、予備実験として強塩基条件下で化学的安定性加速試験を行った結果、四級イミダゾリウム基を有する IM-PAES **2** は、四級アンモニウム基を有する

TMA-PAES **1** より優れた膜安定性を有することが明らかとなった。

以上本研究により、空気電池応用に向け、各種特性を兼ね備えたアニオン交換型高分子に最適な高分子主鎖骨格、アニオン交換基の分子設計の足掛かりを得ることが出来た。

#### 4. まとめ

本研究においては、電極触媒の活性を向上させる目的で、金属間化合物から第二元素を電気化学的に溶出させたポーラス Pt 表面、TiO<sub>2</sub> を担持体とすることによる担持体との電子的な相互作用による電極触媒活性の向上について検討を行った。これらは、ORR 活性についての検討であるが、この場合、還元反応を促進する触媒と酸化反応を促進する触媒を担持体に固定することを想定するものである。さらに、Bifunctional 触媒の開発として、安価な  $\alpha\text{-MnO}_2$  を基軸とする網羅的探索法を用いた。従来 Bifunctional 触媒として用いられている  $\alpha\text{-MnO}_2$  より Bifunctional 触媒活性が大きなものを見出すことができた。しかし、依然として酸化反応に関して大きな過電圧が存在することから、より酸化反応の過電圧が小さな Bifunctional 触媒を探索していく。無機固体電解質膜の作製においては、スパッタリングの作製条件を最適化することにより、従来報告されている Li<sup>+</sup>イオン伝導度と同程度あるいは大きな値を得ることができ、伝導機構を考察した。Li<sup>+</sup>伝導性の固体電解質を得ることができ、アニオン伝導性の固体高分子電解質膜も得ることができたので、今後は、これら電解質と開発した電極触媒を用いて全固体空気電池の作製を検討していく。

#### 参考文献

- (1) T. Ogasawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1390.
- (2) J. Christensen *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) R1.
- (3) P.G. Bruce *et al.*, *Nat. Mater.*, 11(2012) 19.
- (4) G. Girishkumar *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(2010) 2193.
- (5) F. Cheng *et al.*, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 898.
- (6) Y.-C. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 12170.
- (7) Z. Chen *et al.*, *Nano Lett.*, 12 (2012) 1946.
- (8) C. Du *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, 3 (2011) 3105.
- (9) J. Yu *et al.*, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4548.
- (10) S. Koh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 12624.
- (11) B. Bate *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 313.
- (12) N. Fujiwara *et al.*, *J. Power Sources*, 196 (2011) 808.
- (13) S. Chempath *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 3179.



## 触媒主義で行こう

上田 渉\*

### Let's Go in Catalytic Principles

Wataru UEDA\*

#### 1. 緒言

現在の人類社会は多様な化学物質や化学現象を基盤に成り立っている。ガス、液体、固体燃料などから熱や運動のエネルギーを、そして電気のエネルギーを得ることしかり、また建材、衣料、医薬、農薬、自動車、航空機、ハイテク機器などを支えている化学物質しかりである。しかし、このような化学物質利用の多様性が現実のものとなったのはごく最近のことである。二百年、三百年とさかのぼれば、様子は全く異なる。ガスや液体燃料など全く無く、プラスチックや合成繊維も全く無い社会になる。明らかにこの変化は大きいし、人類社会はすでに多くの恩恵を受けてきた。しかし、人類はさらなる化学物質文明の発展を求めているようにみえる。では、化学物質文明の発展はこれまでのように進むのであろうか。今後どのようなのであろうか。また、どのようにしなくてはならないのか。化学物質を生み出す上で欠くことのできない触媒の視点から考えてみる。

#### 2. 化学物質文明の潜在的問題点

人類は化学に基づく物質・エネルギー文明をこれまで享受してきた。これからもうそうであろう。しかし、これまでのような調子で文明享受は望めないし、望むべきでないのかも知れない。それはなぜか。化学資源の本質からそれが見えてくる。第一に、化学資源からのエネルギー生産はつねに物質生産を伴おうとする併産原理が働くことである。例えば大昔、人は小さな雑木を燃やして火を得ていたが、より大きな木を切り、そしてこれを小さくして燃やすようにして、より長く効率よく火を得ることができた。このようなエネルギー取得と同時に、得

た木は様々な加工され、生活の場に取り込まれていった。合成ではないが物質生産の始まりである。これを石油を例に見るとより分かりやすい。石油の元である原油はドロドロして扱いが難しいが、様々な燃焼技術が発展してエネルギー生産に大いに貢献した。より高いエネルギー生産と効率を求め、内燃機関が発展するにつれて、石油を成分にわけける処理技術が発展し、その過程で軽い化学物質が併産されるようになり、これが後に一大石油化学工業に発展し、大規模に化学物質製品が生産されるに至った。化学資源の持つ物質としての多様性がこれを可能にしていると言えるし、このようになる必然性があったと言える。この多様性を最も有効に利用しているのが生命活動そのものである。まさに食物を取ってエネルギーを得、同時に化学物質を取り入れ、作り出し、体を作っているのである。併産原理そのものである。

第二は、生産された化学物質は新たな形でエネルギーを消費しようとする加重原理が作用することである。ここで言う加重原理は、すでに併産原理の説明の中で一部触れていることでもあるが、新しい有用な化学物質が生まれると、これを利用してさらに多くのエネルギー生産が可能になることを意味するものである。たとえば、原油が本来持つエネルギーの総量を大きく損なうことなく、より効率的に使える化学物質へと姿を変えて原産地から消費者へ届けるためには、輸送する技術と化学資源の処理技術がなければ到底無理であるが、前述の内燃機関がこれを可能にし、そのエネルギー源となる化学資源の処理で生まれた化学物質が可能にしている。そして、膨大なエネルギーが生産できるようになった。もう一つの加重原理は、エネルギー生産とともにそのエネルギーを利用して多くの化学物質が生産され(併産原理)、生活の中に取り込まれると、利用する際に付加的にエネルギーを必要とすることになる。卑近な例としてクーラーと

\*教授 物質生命化学科  
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry



冷蔵庫が挙げられよう。これで部屋の温度を低くし、食物を冷やすことができるのは、冷媒と呼ばれる化学物質のおかげである。もちろん、本体を作る金属やプラスチックも化学物質であり、動力源であるモーターや電気を運ぶ電線もそうである。むしろ化学物質の固まりと言え、作る時と使うときにエネルギーを大量に消費している。一方、自然の木材で何かを作るときには多少のエネルギーを消費するが、決して使うときには必要としない。

これら二つの原理によりエネルギー生産と消費、そして化学物質生産はスパイラル的に膨らむ。これは人口増加とも密接に関連する。人類は、しかし、単純にこのスパイラルに服従している訳ではない。より熱効率の高いエネルギー生産の技術を生み出ししているし、今なお高みを目指して開発が進んでいる。前述の冷蔵庫も断熱性の高い化学物質の使用でエネルギーのロスを抑えるなど、新しい化学物質生産はこれまでのエネルギー利用のあり方を変えるにまで至ろうとしている。すばらしく、また必要な方向であることは間違いないが、楽観は許されない。それは、一度姿を変えて生まれた化学物質は一所ことどもらならないとする分散原理が必ず働くためである。第三の原理である。これも化学物質の本質である。簡単に説明すれば、化学物質は未来永劫その状態を維持する訳ではないからである。必ず化学物質は我々の生活環境の中で、例えば空気のある中、日差しがさんさんと注ぐ中で化学変化し、その姿を変えて原型を留めなくなる。究極的には初期とは全く異なる状態、例えば有機物では二酸化炭素に変化してしまう。その過程で化学物質は少なからずいろいろなものが介在して移動し、分散してしまう。人がいなくなったものを焼却処分して見えなくする、が最も卑近な例である。問題は、見えなくなっただけで化学物質は歴然として姿を変えて存在しているので、この分散原理が人類を含む地球という一つのシステムに対して不可避に作用することである。言い換えれば、この原理は自然にそのようになる作用である、ということである。従って、この分散原理の作用の制御は本質的に難しい。問題は、避けられない負の作用を持っていると見なされることである。従って、何かの対応は必要とされる。一旦分散したものを上述したような方法で生産したエネルギーを使って集約したとしても、このとき使用するエネルギーが新たな化学物質の分散を招くので、意味はない。必要なのは、エネルギー生産、化学物質生産を制御する力である。制御力は必ずしも全生産抑制だけを意味するのではなく、新しい形のエネルギー生産、消費の姿を生み出す力でもある。これまで、このようにして化学物質・エネルギー文明は発展してきたが、今や二酸化炭素や原子力問題のような強力な負の作用が現実のものとなりつつある中、必要となる制御力はこれまでに無く斬新でスケールの大きいものとならう。

### 3. 化学資源の変遷

化学資源利用を考える中で、以上の三つの原理の支配に加え、化学資源の時代的変遷の必然性も忘れることはできない。かつて人類は植物、樹木を燃やしてエネルギーとし、また実によく加工して生活材料などの基盤を作ってきた。今もこの方法は厳然として残っているし、依然使われてもいる。化学反応を利用した製鉄などとは異なり、ここでの緑の植物を人工的な化学反応（生物が代行している、と言える）を経ずに、そのまま単純加工して利用することを第一次グリーンプロセスと呼ぶことにする。このプロセスで得られる化学物質の基本組成は $\text{CH}_2\text{O}$ であり、これから水を取り除くと炭素しか残らない。炭水化物と言われる所以である。物質は、食料はもちろんのこと発酵などによる飲み物、燃やした時のエネルギー、日常物品、住宅などの建築材や船、乗り物、衣料、医薬など、以外と多岐にわたる。そもそもの化学物質（生物体）は生物の営み、すなわちその根源である光合成とそれに続く酵素などによる合成反応で生まれており、代わりに成し遂げる人工的な酵素（触媒）はまだない。現状は、人工的な関与は肥料を与えることや生物の生息環境を整えることに過ぎない。

第一次グリーンプロセスを基盤とした時代が長く続き、今も継続しているが、近代になって石炭、石油の利用が始まる。これらの資源の出発状態は通常黒色物質であるので、利用プロセスをブラックプロセスと呼ぶ。ここでは石炭が中心の第一次ブラックプロセスと石油中心の第二次ブラックプロセスに分ける。ブラックプロセスの特徴は、エネルギーを大量に生み出すことができたことと、第一次グリーンプロセスと異なり、化学反応による物質生産が始まったことである（前述の併産原理）。エネルギーを大量に生み出すことになったのは前述の加重原理の作用があったからであるが、それが可能としたのは石炭や石油はそもそもエネルギー密度が高いことに起因する。エネルギー密度が高い理由は、もともと第一次グリーンプロセスの原料にあたる生物由来の化学物質が地中で長い年月にわたって、水が抜け、変成を受け、酸素のない中でより安定な物質へと変化したためである。したがって、石炭物質は、 $\text{H/C}$ 比がほぼ1で、石油ではほぼ2となる。また酸素原子の含有量は少ない。第一次ブラックプロセスと期を同じくして触媒の技術が登場し、勃興期にあたる。そして、第二次ブラックプロセスで触媒化学と技術は大きく発展し、また極めて大きな広がりを見せた。発展期である。現在も第2次ブラックプロセスは続いているが、徐々に天然ガスを利用する化学産業基盤（天然ガス資源は色がないので、ホワイトプロセスと

呼ぶ) が強くなりつつある。ここでの化学資源の H/C 比は 4 である。ブラックプロセスに比べ、反応性の低い天然ガスやシェールガスを利用するホワイトプロセスは高度なプロセスとならざるを得ない。現時点では化学技術が不十分なため併産原理が十分働くまでに至っていないが、遅かれ早かれ触媒化学に立脚した高い技術が確立されよう。時代はこれを必要としている。まさに、触媒化学の高度期に突き進んでいる、と言える。

ここまでの時代の流れで気づくのは化学資源の H/C 比が時代とともに増加する傾向にあることである。そしてその究極にはこの比が無限度、すなわち水素の時代があり、これに向かうことを暗示しているようである。時代の変遷から判断すれば、水素を炭素資源を介するブラックプロセスで得ることに価値はなく、元の木阿弥である。炭素資源に依存しないエネルギー源すなわち太陽光のエネルギーに立脚したものへと向かわざるを得ない。光触媒である。水や空をイメージするので、このプロセスをブループロセスと呼ぶ。触媒の新たな黎明期と言えよう。ブループロセスは単に水から水素を合成するにとどまらず、他のプロセスに多大な波及効果を生む。例えば、植物、樹木を水素と化学反応させ、従来にない化学物質生産を可能にすることができる。すなわち、第二次グリーンプロセスが進展する可能性を高める。同じことはブラックプロセスにも波及し、使用が制限されつつある石炭の新たな化学資源利用の道が拓けよう。さらには、化学物質の分散原理の最終形である二酸化炭素をもブループロセスによる水素で触媒的に資源化することができる。

この時点において、植物の光合成を代行できる人工プロセスが成立することになる。そして、資源の循環期が始まる。その循環するプロセス群の中で触媒は欠くことができないものとなる。

#### 4. 結言- 触媒主義へ

エネルギー生産と化学物質生産は必然的な原理に支配されながら、時代に即応した形で利用できる化学資源を使用し、達成されてきた。今、その達成には大きく触媒が寄与してきたことに気づく。しかし、それは必然であったのであろう。今後、触媒がより強く関わり第二次グリーンプロセスからブループロセスのすべてが同時進行するようになるであろう。それぞれのプロセスは、炭素を中心とした各種材料合成、水素を中心としたエネルギー生産、そして窒素を中心とした肥料(食料)生産に関係し、相互に補完する関係で全体のバランスが取られるようになるであろう。そして、バランスが取れた時がすなわち、二酸化炭素を排出しないなどの多面的な環境が維持される時であろう。まさに生命体が酵素の力、触媒的な力によってバランス維持されているのと同じように。すなわち、生命体を取り得ないガソリンエンジンのような触媒を使わないプロセスはなくし、生命的なプロセスでバランスが取れたエネルギー生産と化学物質生産がなされるべき、とする方向である。これを触媒主義という。これからは積極的に触媒主義で行こう。そうすれば忍び寄る負の作用に負けることなく、想像を超えた新しい社会が生まれ出よう。



## 追憶 —神奈川大学における研究と教育—

櫻井 忠光\*

### Memories of the Research and Education at Kanagawa University

Tadamitsu SAKURAI\*

#### 1. はじめに

1979年4月神奈川大学工学部応用化学科「井上廣保研究室」の助手として着任してから、36年の歳月が流れようとしている。学部生として応用化学科に在籍した4年間と院生として応用化学専攻修士課程に在籍した2年間を含めると、42年間もの長い間この横浜キャンパスを勉学や研究・教育の場としたことになる。振り返れば、様々な思い出が「走馬灯」のように浮かんでくる。特に学生時代に遭遇した「大学紛争」は、自分にとって「精神的修行」の場であった。この紛争のおかげで、その後の研究を中心とした生活に対する心構えができたと言っても過言ではない。

1969年4月井上研究室の第2期生として卒業研究に着手した当時、アメリカイリノイ州シカゴ大学のMulliken教授によって提出された「分子軌道法に基づく電荷移動力の理論」は、理論有機化学における新しい考え方として脚光を浴びていた。共鳴の概念が分子内だけではなく分子間での電荷移動にも適用でき、その上電荷移動過程の寄与は光エネルギーの吸収によって劇的に増大するという斬新な理論であった。新進気鋭の井上先生にとって「メチレン基によって孤立させられた二つの芳香族発色団間の電荷移動相互作用の解明」は、Mulliken教授の電荷移動力の理論を裏付ける成果の一つとなるので、魅力的に思えたのであろう。私に与えられた卒業研究テーマは「分子内孤立 $\pi$ 電子系の相互作用」であった。ニトロフェニル基とアミノフェニル基をメチレン基で架橋したところ、長波長領域に分子内電荷移動相互作用に起因する新しい紫外吸収スペクトルが観測された。このとき大きな達成感を味わえたことを鮮明に記憶している。

光化学反応の第一段階は分子による光エネルギーの吸収に伴う電子遷移であることを考えれば、次の課題が合成したジフェニルメタン誘導体の光化学反応を調べることになる

のは当然の成り行きであった。手当たり次第にこれらの誘導体に光を当ててみたものの、観測されたのは複雑な光化学反応のみであった。たまたま、テトラニトロジフェニルメタンの合成過程において、この誘導体を含む溶液が塩基存在下で鮮やかな藍色に変色するのを見出した。光化学反応の解析がどん詰まりの状態だったので、先生に「テトラニトロジフェニルメタン溶液の変色の原因」を解明したいと申し出たところ、一言「やっごらん」という返事であった。この承諾が大学院進学を決意させ、卒業後の2年間「ニトロジフェニルメタン類の塩基との反応に関する分光学的研究」というテーマで研究を続けることになった。「可視領域に認められた新しい吸収帯はカルボアニオンの生成に起因する」という結論は、苦勞した割に報いが少ないことを教えてくれた。酒をこよなく愛し、好きなように実験をさせてくれた井上先生の「指導方法」には今でも感謝している。一方、修士課程で取り組んだ研究は、当時「硫黄原子に隣接するカルボアニオンの化学」に関する研究で顕著な成果をあげていた大阪市立大学工学部大饗茂研究室の門を叩く契機となった。

1972年4月阪和線杉本町駅近くに位置する工学部のキャンパスを前にして、「これで大学紛争に振り回されることなく実験に専念できる」ことを実感した。「窒素原子上での求核置換反応のような窒素原子上での新規で面白い反応を見つけ、その機構を解明する」のが、与えられた研究テーマであった。脱離基の設計とモデル化合物の合成が困難を極め、N-O結合を有するヒドロキシルアミン誘導体の設計と合成に辿り着くまでに1年数ヶ月の歳月が必要であった。この間に工学部内で発生した紛争に大饗先生が巻き込まれたことに加えて、化学同人から出版される「理論有機化学」のカルボアニオンの章の原稿執筆を任されるという予想外の事態が発生した。新天地での最初の2年間は、大学紛争と同様に「精神的修行」の時代であった。心を癒してくれた一時は、足繁く通った大饗先生の自宅での勉強会と懇親会であった。

博士論文の作成に着手した頃、アメリカを中心に「生物有

\*教授 物質生命化学科  
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

機化学」や「生物無機化学」の分野が活況を呈してきた。酵素タンパクの作用機構を解明し、酵素を凌駕する人工触媒を開発するのが主な目的である。「物理有機化学」の分野で仕事をしている院生にとって、上述の分野は「バラ色の研究分野」の一つであった。大饗先生からアメリカウィスコンシン州ウィスコンシン大学マディソン校の O'Leary 研究室でポストドクとして働く機会を与えられたときは、正に「渡りに船」の心境であった。1976 年 4 月から 3 年に渡るアメリカでのポストドク生活が始まることになる。最初の 2 年間は O'Leary 研究室で「アスバラギナーゼの作用機構」に関する研究を、最後の 1 年間はカリフォルニア州カリフォルニア大学サンフランシスコ校の Kenyon 研究室で「クレアチンキナーゼの作用機構」に関する研究を行い、生物有機化学の研究手法を身に付ける機会が得られたのは幸運であった。

家族の生活が重く申し掛かってきた頃、母校の井上研究室の助手のポストが空席になっていたのので、先生にお願いして助手として採用していただいた。それまで 3 つの研究室で修得した知識や研究手法を教員の一人として「神奈川大学における研究と教育」に生かす機会を得ることができたのは、正に恩師の配慮の賜物である。

## 2. 新しい有機光化学反応の機構解明と応用を目指して

### 2. 1. ヒドロキシルアミン誘導体の光アシロキシ転位反応

卒業研究の後半の一時期に行った有機光化学反応に関する研究に、今度は学生としてではなく教員として取り組むことになった。大饗研究室で見出した新規熱アシロキシ転位反応の機構を光化学的観点から再検討したいと考えていたので、最初の研究テーマは「*N*-フェニル-*N,O*-ジアロイルヒドロキシルアミン誘導体の光アシロキシ転位反応に関する機構研究」とした。

1979 年 4 月、2 名の学生と一緒に卒業研究を開始した。主な目的は、「ラジカル対」を経由して進行する光アシロキシ転位反応を見出し、その機構を詳細に解明することであった。毎年、数名の学生とともに光生成物の単離と構造決定、量子収率に基づいた速度論的解析、溶媒粘度効果、反応消光、一重項増感剤や三重項増感剤の添加効果、分子内三重項増感反応等々、当時利用できる研究手法を取り入れて「新規光アシロキシ転位反応」の機構を解明することを目指した。私が先頭に立って実験をするので、学生にとっては「楽しさ半分」・「きつさ半分」と言ったところでしょうか。無理な要求も文句を言わず受け入れ、夜遅くまで実験をしてくれた。「学生の頑張りに」に心から感謝したい気持ちで一杯である。得られた研究成果は、その後の長い研究生生活を支えるための大きな自信を与えてくれた。その後、「溶媒かご」の代わりに「ミセルかご」を利用したところ、上記の光アシロキシ転位反応は予想外の興味深い挙動を示し、新たな様相を呈した。

### 2. 2. *N*-アシル- $\alpha$ -デヒドロアミノ酸誘導体の光環化反応と不斉光環化反応

歳月の経過とともに、担当する卒業研究テーマの数が増えるのは当然の成り行きであった。以前から「酵素タンパク」に関連した研究テーマで有用な成果を得たいと考えていたので、電子供与性基（ジアルキルアミノ基）と電子受容性基（1-ナフチル基）をもつ  $\alpha$ -アミノ酸誘導体の分子内電子移動相互作用に関する研究に着手した。時間分解蛍光スペクトル解析から得られた電子移動速度定数と逆電子移動速度定数に及ぼす置換基効果、溶媒粘度効果、溶媒極性効果、および温度効果の結果は、すべて電子移動が極性溶媒中においても一重項励起錯体を経由して進行することを支持していた。一方、温度変化の大きい 4 号館での時間分解蛍光スペクトルの測定には多大の時間を要し、この研究テーマは学生に大きなストレスを与えるものであった。

上述の研究結果から、調べた  $\alpha$ -アミノ酸誘導体に炭素-炭素二重結合を導入すれば、得られた  $\alpha$ -デヒドロアミノ酸誘導体は大きな光反応性を示すであろうということは容易に想像できた。オキサゾロン環の求核的開環反応が多少無器用な学生でも難無く取り扱える反応であることも、「 $\alpha$ -デヒドロアミノ酸誘導体の光化学反応」を研究テーマに取り入れる後押しをしてくれた。1995 年 4 月に着任した久保勘二助手の協力を得て、光反応効率は幾分低いもののイソキノリン環化体と 1-アゼチン環化体が単離できたときは、これからの研究を支える大きな柱の一つを得た思いであったのを記憶している。数年後、第三級脂肪族アミンを含むあるいはジアルキルアミノ基を有する *N*-アシル- $\alpha$ -デヒドロアリアルアラニン誘導体のメタノール溶液に光照射したところ、分子間あるいは分子内電子移動が効率的に進行し、対応するジヒドロベンゾキノリノン骨格やジヒドロオキサゾール骨格を有する複素環化合物を高選択的に得たときも、同じ思いであった。

*N*-アシル- $\alpha$ -デヒドロアミノ酸誘導体の光環化反応に関する研究テーマが軌道に乗り始めた頃、久保助手が転出することになったので、1999 年 4 月佐藤憲一研究室から研究協力者として五十嵐徹太郎教務技術職員を迎えることにした。当時、大学院博士前期課程に在籍していた前川圭君が博士後期課程に進学したので、彼に上記の研究テーマを発展させてもらうことにした。良いテーマに恵まれたとは言え、多くの卒業研究生のサポートをしながら (1) 着目する複素環化合物の選択率と生成効率を支配する因子、(2) 分子間電子移動および分子内電子移動の起こり易さを支配する因子、(3) 鍵中間体として関与するラジカルイオン対の構造等に関する有用な知見を得てくれた。さらに、これらの光誘起電子移動反応は、アシル基、アリアル基等の置換基や溶媒を適切に選べば、イソキノリン、ジヒドロベンゾキノリノン、ベンゾキノ

リノン,あるいはジヒドロオキサゾール環化体を得るための有機合成反応としても利用できることが明らかにされた。

再度,幸運に遭遇した。N-アシル- $\alpha$ -デヒドロアミノ酸アミドやアルキルエステルの光誘起電子移動反応でそれぞれ生成した3,4-ジヒドロベンゾキノリノン骨格や4,5-ジヒドロオキサゾール骨格に不斉炭素が発生しているため,この電子移動反応はキララな複素環を構築するための不斉光反応として展開することが可能になるからである。前川君が中心となり,この新規不斉光環化反応に関する研究は精力的に押し進められた。溶媒,キララ補助基,キララアミン,および置換基を最適化することにより,ジヒドロベンゾキノリノン環化体に対するジアステレオマー過剰率(*de*)とエナンチオマー過剰率(*ee*)の最大値としてそれぞれ92%と59%,またジヒドロオキサゾール環化体に対する*de*と*ee*の最大値としてそれぞれ81%と58%の値が得られた。最近見出されたアリール基として9-フェナントリル基を導入したN-アシル- $\alpha$ -デヒドロアリーララニニアミドの不斉光環化反応の解析からも,いくつかの興味深い結果が得られている。

結果的に,45歳頃までは先頭に立って卒業研究を指導してきたが,50歳頃からは後尾について指導する研究室体制を採用してきた印象が強い。「研究と教育」の狭間で学生を教育育てるやり方に一貫した「指導方法」は存在するのだろうか?

### 3. 光反応性有機分子の機能化を目指して

#### 3.1. ラジカル重合とカチオン重合を可能にする光機能性分子

紫外領域の波長をもつ光は,有機分子の共有結合の結合エネルギーに匹敵する,あるいはそれ以上のエネルギーを有するので,その結合のラジカル開裂を引き起こすことが可能である。ところが,励起状態においてまわりの原子あるいは原子団の働きにより特定の共有結合が大きく電荷分離を起こすと,その結合はイオン開裂を起こす傾向が強くなる。例えば,炭素-ハロゲン結合を含む有機分子に極性溶媒中で光照射すると,ハロゲン原子の電気陰性度に依存してその結合のラジカル開裂とイオン開裂の相対的寄与は変化し,また極性溶媒中におけるフェノールやナフトール分子の酸素-水素結合は励起状態において容易にイオン開裂を起こし,プロトンを放出する。これらの結合開裂の様式を分子設計に反映させれば,光ラジカル重合と光カチオン重合を誘起する「ハイブリッド型の光重合開始剤」を開発することが可能になる。タイミングよくハイテク・リサーチセンタープロジェクトに参加でき,博士研究員を採用する機会を得たので,上記の新規光開始剤の光反応性と重合開始能に関する研究チームに高分子化学を専門とする田中健太博士研究員が加わるようになった。

2.1で述べたN-フェニル-N,O-ジアシルヒドロキシルアミン誘導体の光アシロキシ転位反応に関する研究の拡張として,二つの芳香族発色団をもつヒドロキシルアミン誘導体,すなわち1-(アントラセン-9-イルメチルオキシ)-2-ピリドンと関連化合物のメタノール中における光分解反応について検討したところ,励起状態においてN-O結合のラジカル開裂とC-O結合のイオン開裂は競争的に起こるという新規で,しかも有用な結果が得られた。なぜなら,もし光化学的に発生したラジカル活性種とカチオン活性種が重合開始能を有するのであれば,このヒドロキシルアミン誘導体は「ハイブリッド型の光重合開始剤」として機能できるからである。しかしながら,研究が思い通りに進まないことは重々承知していたが,この光開始剤がカチオン重合開始能を事実上示さなかったときは意気消沈したのをよく覚えている。

N-O結合とC-O結合の結合エネルギーの差が大きいことが主な原因であると判断し,試行錯誤を繰り返した結果,1-(メトキシナフタレン-1-イルメチルオキシ)アントラセンと1-(メトキシナフタレン-1-イルメチルオキシ)ピレン光開始剤に辿り着いた。前者の開始剤は,比較的長時間の光照射を必要とするが,スチレンのラジカル重合とシクロヘキセンオキシドのカチオン重合をそれぞれ誘起し,対応する高分子量のポリマーが60-80%の収率で得られた。一方,このハイブリッド型光開始剤によるスチレンとシクロヘキセンオキシドのランダム共重合の達成は困難であった。後者の開始剤の重合開始能が前者の開始剤のそれと比較して劣るものの,ピレン誘導体はいずれのモノマーに対してもカチオン重合開始剤として機能し,その上上記のランダム共重合を誘起した。課題は残るが,今後の発展が期待できる光開始剤である。

#### 3.2. フィルム屈折率の制御を可能にする光機能性分子

ヒドロキシルアミン誘導体の光化学反応に関する系統的な研究の過程で,酸素雰囲気下9,10-ジシアノアントラセンを含むN,N-ジベンジルヒドロキシルアミンのアセトニトリル溶液への光照射は,低転化率であれば,長波長側に強い紫外吸収スペクトルを示すフェニルベンジルニトロと過酸化水素を定量的に与えることが見出された。このスーパーオキシドイオンによるジベンジルヒドロキシルアミンの酸化反応の機構解明と並行して,光生成物の一つに関連した構造をもつジアリールニトロ誘導体の光化学的挙動を調べたところ,ニトロ骨格の炭素原子に2-ヒドロキシアリール基が結合したニトロ誘導体の光化学反応は,予想に反し,対応するオキサジリジン環化体を経由して新規N-ホルミル-N,N-ジアリールアミン転位体の定量的生成を伴い,長波長側のニトロ発色団に由来する吸収を消失させた。

当時,芳香族ニトロ誘導体の対応するオキサジリジン環化体への光化学反応は,ポリメチルメタクリレート(PMMA)



フィルムの屈折率を大きく減少させるので、光ファイバー材料の創製に活用できる可能性が大きいことが知られていた。そこで光学材料化学の分野に参入できると判断し、田中博士研究員をチームリーダーに据えてオルト水酸基を有するジアリールニトロ誘導体およびこのヒドロキシ芳香族ニトロ発色団を側鎖にもつカリックスアレーン類やポリマー類を合成してから、これら低分子、超分子、および高分子ニトロンの光化学的挙動と光転位反応に伴うフィルム屈折率変化を評価することにした。低分子ニトロンをドーブした PMMA フィルム、ヒドロキシ芳香族ニトロ発色団が結合したカリックス[8]アレーン超分子フィルム、およびこの発色団を側鎖にもつポリマーフィルムへの照射は、わずか数分でこれらのフィルム屈折率を最大でそれぞれ 0.014, 0.044, および 0.030 だけ減少させた。

当初の目標はほぼ達成できたので、次により応用範囲が広い光学材料になり得る「光化学的変換に伴ってフィルム屈折率が増加する反応システム」の開発を目指すことにした。ヨーロッパの研究グループは、すでにフリース転位発色団を側鎖にもつポリマーフィルムへの照射がこのフィルム屈折率を大きく増加させることを見出していた。光フリース転位の選択率がそれほど高くなく、光生成物の組成解析が困難なことから、フリース転位以外の反応もフィルム屈折率増加に寄与しているのかもしれないと考えられる。我々のグループも、「N-アセチル- $\alpha$ -デヒドロアリールアラニンアリールエステル

のオキサゾロン環化体への光化学的変換」が PMMA フィルムの屈折率を顕著に増加させることを見出していたが、フェノールやナフトールが同時に生成するので、この変換を光学材料創製の候補にするのは難しいと判断した。そこで、光生成物の組成解析が容易なカリックスアレーン超分子を利用することにした。スペーサーを介して様々なフリース転位発色団を導入した *tert*-ブチルカリックス[8]アレーン由来の透明フィルムに 30 分間照射したところ、最大 96% の選択率で光フリース転位反応が進行し、フィルム屈折率を 0.019 だけ増加させた。100% の選択率で光フリース転位が進行する反応システムをデザインすることはできなかったが、「捨てる神あれば拾う神あり」である。参照化合物として用いた *tert*-ブチルフェノール誘導体の一つがフィルム形成能を有し、かつ 100% の選択率で光フリース転位が誘起されたのである。分子の数密度の増大を反映して、光フリース転位に伴ってフィルム屈折率は 0.035 だけ増加した。ガラス転移温度等に課題が残るものの、新しいタイプの低分子光学材料の登場である。今後の発展が期待される。

#### 4. おわりに

上述した研究成果は、神奈川大学におけるほぼ 36 年間の研究生生活を通して得られた主なものであり、他にも紹介したい成果は数多く存在する。これは、ひとえに与えられた研究テーマを自分自身の成長の糧として受け入れ、真摯な態度で「卒業研究」に取り組んでくれた学生達のおかげである。助手として着任してから今日に到るまでの間に研究協力者あるいは研究責任者としての立場で「同じ屋根の下」で暮らした卒業研究生の総数は 443 名になる。様々なベクトルをもった学生の成長を支援するには、何はさておき人一倍の「忍耐と努力」が必要であった。「卒業研究」は、典型的な「双方向型授業科目」の一つであり、学生と教職員の双方を人間的に成長させてくれる科目でもあると確信している。

助手時代に立てた目標は、卒業論文を提出し口述試験に合格した学生の名前をすべて学術論文の共著者（共同研究者）にすることであった。複数の論文に重複して共著者の一人になっている学生もいるが、共同研究者として学術論文の完成に貢献してくれた学生の数は 260 名である。当初目標とした数には届かなかったが、この数字は研究室に配属された学生が「卒業研究」に真摯に取り組んだことを支持する証の一つであると言っても過言ではないであろう。このような学生に対して謝意を述べたい。

井上廣保先生（1993 年 9 月 9 日逝去）には学生時代研究室のみならず居酒屋でも世話になった。例えば、六角橋交差点近くにある「鳥作」では時折ビール付きの夕食をご馳走になった。酒の量とともに一段と頭が切れる先生から「科学の議論の仕方」を丁寧に教えていただいた気がする。貧乏学生にとって「感謝」以外の言葉を見つけるのは難しい。懐かしい「恩師との一時」である。

大饗茂先生（2000 年 5 月 3 日逝去）には紛争中の所為とは言い、自宅をよく夕食をご馳走になった。夕食後の一時を、英語に堪能で外国の歌が上手な先生が「化学者の心構え」の講話から始まって「イタリアの歌曲」の独唱で締め括る頃は、徹夜実験の疲れがでていつも「眠気」との戦いであった。この出来事も懐かしい思い出の一つである。プロの研究者になるための機会を与えて下さった先生の配慮には心から謝意を表したい。

助手に着任してから今日に到るまで、学科や化学教室に所属する多くの教職員の方々から研究・教育の両面で様々な形の支援の手を差し伸べていただいた。心から感謝したい。特に、16 年間研究協力者として研究室の「卒業研究指導と運営」に協力していただいた五十嵐徹太郎教務技術職員に対しては「感謝」以外の言葉が見当たらない。





## ほんとうのことをいうと

成田 清正\*

### To tell the truth

Kiyomasa NARITA\*

#### 1. はじめに

これまで数学の理論と応用の研究に勤しみながら、深いことをおもしろく伝えてきました。特に、確率論を通して数学のさまざまな理解することに努めてきました。それによって、難しいことでも、これで納得という解釈、そこからの新たな問題発見、そして、社会と自然のいろいろな現象に潜む未知との遭遇、その折々において数理の玉手箱から与えられた感動を多くの人と共有してきました。学問的に言うと、確率解析、確率微分方程式というのが私の専門でした。研究の道標として最も影響を受けた、そして Ito 解析として知られる理論を切り拓いた伊藤清先生 (1915-2008) はプリンストン大学高等研究所のフェラー (Feller, 1906 -1970) から聞いたヒルベルト (Hilbert, 1862 -1943) の言葉を伝えています。それは、フェラーがヒルベルトから講義を聞いたとき、「非常に簡単な問題について、人よりもずっと詳しく調べなさい。そうすると、一般の場合が本当に分かる」と言われた、ということです。私は今まで、この言葉を研究姿勢の内奥に刻みつけてきました。

以下は、教育と研究の中で感じてきたことの4つです。

#### 2. 長寿のほんとう

心身作用は生体の生物学的機能に影響を及ぼすでしょうか？残念ながらそのことについての実験的証拠はありません。

平安時代末期から鎌倉時代初期にかけての武士・僧侶・歌人であった西行は以下の歌を生前に詠み、その歌のとおり、陰暦2月16日、釈尊涅槃の日に入寂したといわれています。

『願はくは花のもとにて春死なむ その如月 (きさ

らぎ) の望月の頃』

歌の意味は、願わくは2月15日(釈迦の命日)ごろ、満開の桜の下で春逝きたい、と解釈されます。

西行には謎が多いです。それでは、カリフォルニア大学サンディエゴ校の D.P.Phillips による研究 (1977) から、1,251 人の著名なアメリカ人を対象とした

【生まれた月の前・期間中・後の死亡者数】

に関するデータを紹介しましょう<sup>(1)</sup>。まず、標本1 = 「400名の著名アメリカ人」にリストアップされた有名人 (348人)、

標本2 = 「現代人名録」の3巻 (1897-1942, 1943-50, 1951-60) に世帯主として記載されていた人 (903人)、

$P =$  生まれた月およびその後の月に死亡した割合、とします。このとき、標本1では  $P = 200/348 = 0.575$ 、標本2では  $P = 491/903 = 0.544$ 、と算出されました。

これより、生まれた月以前の死亡数は誕生およびその後の月の死亡数に比べ、より少なくなっていることがわかります。誕生日までは生きながらえようとする傾向があるようにも見えます。つまり、人によっては誕生日、祭り、または記念日のような重要な出来事が来るまでは死なずに頑張ろうとする意志が働くのであろうか？ これとの関連で引き合いに出される有名な例として、ジェファソン (Thomas Jefferson) の死があります。彼は医師に「今日は4日ですか？」とだけ尋ね、1826年7月4日 (独立宣言が調印されて丁度50年後) に死亡したのですが、その日まで死を延ばしたと報告されています。これらの報告は必ずしも全てを物語っているわけではありません。否定的な結果になっているものは報告されず、肯定的な結果だけが報告されるというようなことはよくあることです。

でも、わくわくで過ごせばプラスになるでしょう。

次に、スタンフォード大学の L.M.Terman により 1921 年に開始され博士の死後も続けられた大プロジェクト

\*教授 情報システム創成学科  
Professor, Dept. of Inform. Systems Creation

### 【1,500人ほどの子供たちの一生、約80年の観察】

から紹介します<sup>(2)</sup>。

これによると、長寿だった人の共通点は、食事に気をつけていたわけでもなく、人間ドックの愛好者でもなく、サプリメントやジョギングとも無縁で、

①誠実・勤勉性、②社会的ネットワークの広さ、

③身体活動、④生涯現役・生涯学習、

という生き方であったそうです。これからは俊敏な考え方でコミュニティーを作っていくコネクターの役割を担い、entertainmentの気持ちでいくのがベターかな、と思います。しかし、自分を振り返ってみると、①-④からは外れており、いまさら変えようがありません。ただ「生かされてきた」ことに感謝するのみです。

### 3. 教育のほんとう

教えるということは何でしょうか？論や学がいろいろあって難しいです。例えば、殆どどの親は子供に「ウソをついてはいけません」ということを教えるでしょう。

正直は美德、だれもがそう信じているはずですが、しかし、一方で「嘘も方便」ということわざもあります。世の中には、ウソが人を生かすこともあります。

このことは、O・ヘンリの短編「最後のひと葉」でも描かれています<sup>(3)</sup>。舞台は、芸術家を目指す人々の集まるワシントン・スクエア。ある建物の部屋に肺炎に犯され、助かる見込みも薄い一人の少女が寝ています。冬になると、貧乏な芸術家の卵の下には、静かに肺炎氏が訪れるのです。少女には、病気のためか、生きる意志がなく、外にある木を見ながら、自分の死期ばかりを考えています。寝ているベッドからは、向かい側の窓のない建物の壁が見え、その壁にはたくさん葉をつけたツタが這い登っています。冬を迎え、少女が見つめる木からは、一枚また一枚と葉が落ちて行き、最後の葉が落ちたとき、自分は死ぬのだと予感。そして、嵐が・・・しかし、嵐の過ぎた翌日、窓を開けた少女は、最後の葉だけが、落ちずについたまま残っているのを見て、生きる希望を得るのです。同じ頃、同じアパートのあの老人が肺炎で死にました。なんでも、老人はあの嵐の中、玄関にびしょ濡れでいたらしい。じつは、最後の葉は、葉っぱではなく、煉瓦に描かれた一枚の絵画。最後の葉は、老人の描いた最初で最後の作品でした。ウソの葉が少女に生きる希望を与えました。医者や教師には、時には、このようなウソも必要であると思います。

次も、生きる希望の話です。

風光明媚なアルザスに存するストラズブル大学 (University of Strasbourg) は非常に歴史のあるフランス

有数の大学です。ルイ・アラゴン (Louis Aragon, 1897-1982) の「ストラズブル大学のうた」は「フランスの起床ラップ」に収められています<sup>(4)</sup>。

ちなみに、この大学で行われる確率論の先端研究は Lecture Notes in Mathematics (Springer) として随時出版され、多くの数学者に影響を与えています。

詩人の大島博光氏の邦訳は、フランス語原文の淡々とした味わいに、さらなる輝きを与え、教育に携わる者にとってはいつまでも心に残ります。この詩が出された時代背景はきわめて熾烈で、生と死が隣り合わせの時でした。アラゴンは1943年ストラズブル大学の数百名の教授学生がナチスに銃殺、逮捕されたことを題材に「ストラズブル大学のうた」を書いたのです (1945年)。

~~~~~

教えるとは 希望を語ること

学ぶとは 誠実を胸にきざむこと

かれらはなおも苦難のなかで

その大学をふたたび開いた

フランスのまんなかクレモンに

~~~~~

私はこれまで、『教育とは希望を与えること』の思いで歩み続けました。希望という名の電車を組み立てながら。

### 4. 言葉のほんとう

ことばは脳がしゃべっている、というのは本当でしょうか？もしそうならば、ことばは、精神活動の現われ、ということになります。

「マイ・フェア・レディ (My Fair Lady)」は1964年制作のアメリカ合衆国のミュージカル映画で、同年のアカデミー作品賞を受賞しました。この映画はまだ階級社会の文化が色濃く残るイギリス社会を舞台に繰り広げられるロマンティック・コメディです。

大学1年のときに教わった外山滋比古先生 (英文学者) の説明を簡略にすれば、次のようになります<sup>(5)</sup>。

街の花売り娘、エライザ (オードリー・ヘップバーン) は、たまたま音声学の大家ヒギンズ教授 (レックス・ハリソン) から声をかけられたのが縁で、ことばの勉強を始めることとなります。レッスンを受けに通います。すると、みるみるうちに上達して、やがて非のうちどころのない上流の人の英語が話せるようになります。この話の背後には、人は、その話すことばによって、美しくもなり、りっぱにもなるという考えがあります。これが妥当かどうかは別にして、そういう現実があることを、この映画はそれとなく指摘し、風刺しているのかもしれない。もちろん、これはイギリスの話であって、日本で

は事情が違います。けれどもなお、「ことばは人なり、人はことばなり」は、日本でも成り立つように思われます。

さて、ことばといえば、あいさつ（挨拶）からです。あいさつで特に気を遣うのは初対面の相手です。歌人・斎藤茂吉の長男である斎藤茂太（精神科医）は、これについて、次のように表しています<sup>(6)</sup>。

『あいさつは人間関係の原点というべきものであるが、そもそも「挨拶」という語は、もとは禅語で、「迫る」という意味である。すなわち、師匠が弟子に言葉などによって相手に迫る禅問答を意味したのであるが、それが転じて応答・返礼の意味に用いられるようになったのである・・・』

ここで「問答」とは、雲水の修行の中でも重要な一つで、老師から与えられた公案に答えるという試験です。

時は織田信長の頃。ある雲水は恵林寺の老師・快川の問答に挑戦してきたのですが、不合格を重ねてきました。これで最後というときに与えられた公案は

『竿頭進歩（かんとうしんぽ）』

百尺の竿の先に座っている者が、どう一歩をすすめるか。雲水は、不合格でした。

丁度そのころ、信長のもとに岐阜信忠の使い番が、帰服していた木曾義仲 2 代の後裔木曾義昌の信濃福島城を、武田勝頼が 2 万の兵で包囲したという急報をもたらしました。信長はただちに信忠を先手として武田諸城を攻め入るよう陣触を発しました。戦いは即決着し、勝頼は一族とともに亡くなりました。この時の状況作家の津本陽の筆は淡々と描いています<sup>(7)</sup>。

『信忠は占領地に隠れていた武田の一統、家来を探し出し、すべて虐殺した。甲府に着いてのち、臨済宗禅寺の恵林寺（山梨県甲州市塩山小屋敷）に、六角承禎の子佐々木次郎がかくまわっていたのを知った信忠は、引き渡すよう命じたが、長老の快川和尚紹喜は拒絶した。信忠はただちに部下に命令した。「その儀ならば一山の者 150 余人は、若衆稚児に至るまでを、山門に追いあげ焼き殺すべし」

快川は火焰のなかに座り、朗々と唱えつつ死んだ。

「安禅はかならずしも山水を須（もち）いず、心頭を滅却すれば火自ら涼し・・・』

雲水は逃げ落ちながら、炎上する山門のなかに座する快川和尚の姿を拝み見て、ハッと気づきました。あの公案「竿頭進歩」の真意を・・・

これらのことから、「ことば」は、公案に向かうときの「心構え」→「刀の構え」→「刃（やいば）の研ぎ」、よって、「研ぎ澄まされた感性」に通じる、といえます。

## 5. 酔歩のほんとう

運は続くものなのでしょうか？今、数直線の原点から出発する人が、公平なコイン投げで表が出たら 1 歩前進、裏が出たら 1 歩後退ということを繰り返すとき、 $n$  回のコイン投げの結果、その人の位置  $X(n)$  はどこにあるかを考えてみよう。このような人の動きを酔っ払いのふらつきに例えてランダム・ウォークといいます。ある時間の間に原点の右側にいる割合を  $x$ 、左側にいる割合を  $1-x$  としたとき、その確率密度関数  $f(x)$  は

$$f(x) = 1 / [\pi \{x(1-x)\}^{1/2}]$$

となることが知られています。2 次式のところを標準形に直せば、 $\text{Sin}(x)$  の逆関数である  $\text{Arcsin}(x)$  の微分が見えてくるので、「逆正弦法則」と呼ばれます。この分布の平均は  $1/2$  で、その値は分布の底で最も確率の小さいところです。 $x$  が 0 または 1 に近いほど確率は大きくなっていきます。ランダム・ウォークでは、原点の右か左に片寄っていることの方が、原点近くをふらついているよりも多い！一方、酔っ払いの位置  $X(n)$  は、公平なコイン投げで、表が出れば 1 円を得、裏が出れば 1 円を失うという  $n$  回のギャンブルにおける所持金  $X(n)$  の値と解釈できます：

$X(n) > 0$  ならば、 $n$  時点で儲かっている（勝ち）、

$X(n) = 0$  ならば  $n$  時点で損得半々（引き分け）、

$X(n) < 0$  ならば  $n$  時点で損している（負け）。

つまり、逆正弦法則は、リードの時間が一方に片寄りやすいことを示しています（ツイテいるときは更にツイテ、ツイテいないときは更にツイテいない）。 $X(n)$  は  $n$  が大きくなると共に 3 角関数の波のように波打ち、いつか山と谷の立場が入れ替わっていきます。1 万回のコイン投げの計算機実験は、フェラーで説明されています<sup>(8)</sup>。

ランダム・ウォークは、時空の刻みを微細にしていく極限をとると、揺らぎとして知られるブラウン運動になり、そこはまさに、万華鏡の世界です。

次は玉の問題となります。 $N+1$  個の箱があって、 $k$  番目の箱には  $k$  個の赤玉と  $N-k$  個の白玉が入っていると仮定します ( $k=1, 2, \dots, N$ )。1 つの箱を無作為に選んで、その箱から 1 個玉を取り出し、取り出した玉の色を見て元に戻し、次に同じ箱から玉を取り出して色を見る、という同じことを  $r$  回繰り返します。このとき、 $r$  回続けて赤玉が出たという条件のもとで、 $r+1$  回目も赤玉が出るという確率を求めてみよう。

$k$  番目の箱を選ぶ確率は  $1/N$  ( $k=1, 2, \dots, N$ )、その箱から  $r$  回赤玉が出る確率は  $(k/N)$  の  $r$  乗  $(k/N)^r$ 、となるので、 $r$  回続けて赤玉である事象を  $A$  とすると、 $A$  の確率  $P(A)$  は

$$P(A) = (1/N) \sum (k/N)^r \dots (1)$$

以下、 $\Sigma$  は、 $k=1, 2, \dots, N$ , についての和.

$r+1$  回目赤玉である事象を  $B$  とすると、 $A$  かつ  $B$  という事象  $A \cap B$  は  $r+1$  回続けて赤玉であるという事象であるから、その確率  $P(A \cap B)$  は

$$P(A \cap B) = (1/N) \sum (k/N)^{r+1} \dots (2)$$

ここで、 $N \rightarrow \infty$  のとき、区分求積法から、(1)は  $x$  の  $r$  乗  $x^r$  の 0 から 1 までの積分値  $1/(r+1)$  に近づきます.

同様に、(2)は  $x$  の  $(r+1)$  乗  $x^{r+1}$  の 0 から 1 までの積分値  $1/(r+2)$  に近づきます.

よって、 $N$  が十分大きいとき、 $A$  が起こった条件のもとに  $B$  が起こるという条件付き確率は、近似的に

$$P(B/A) = P(A \cap B) / P(A) \sim (r+1) / (r+2) \dots (3)$$

$r$  も十分大きい場合について考えると、 $r$  回続けて赤玉が出る確率(3)は、1 に近い.

有名なラプラス (Laplace, 1749-1827) はこれを用いて、過去 5 千年間太陽が昇ったから、すなわち、

$r=1, 826, 213$  日として、(3)から得られる確率は 1,

よって、明日もまた太陽は昇るであろうと言った、

ということです。「2度あることは 3度ある」という諺の心も案外こんなところにあるのかもしれない。これは、いわゆる「ラプラスの継起の法則」(The law of succession of Laplace (1812)) として知られています<sup>(8) (9)</sup>.

でも、未来は誰もが予想できない方向に実現します.

## 6. おわりに

本学には 43 年間お世話になり、ありがとうございます。数学と歩んでいたら、いつの間にか今日に至ってしまいました。自分で導いた結果が内外の専門学術書に引用されたときには、続けてきてよかったなと思いました。以下に、私の原点で煌めく先生 3 人のことを記します。

○秋月康夫『代数学で世界的な業績をあげた人。数学者として初めて文化勲章を受賞した岡潔博士の最も近いところにいた良き理解者、数学のフィールズ賞を受賞した広中平祐博士の指導教官、三高(京大)では湯川秀樹、朝永振一郎の数学担当教官』

ある事務の方から、秋月先生の研究室にあるテーブルを動かすので手伝ってくれ、と言われたのが始まりでした。大学 3 年のとき、先生の代数学幾何学は私を含めて 3 名の受講生でしたが、講義の途中では、私たちを確認するかのように見つめるので、分かっていなくても頷くしかありませんでした。でも、先生は外国の絵葉書を見せてくれ、三高の昔話もたくさん語ってくれました。

○伊藤清『1954 年以降、約 20 年間はプリンストン高等研究所など海外で大学教授を歴任。Kolmogorov, Levy と共に現在の確率解析学の基盤を創出し、Ito 解析によ

って恩賜賞、ガウス賞、文化勲章を受賞』

大学院を終えて私は、コーネル大学にいた伊藤先生に恥を覚悟で論文を送りました。先生が日本へお戻りになってからの学会等では「いつも論文を送ってくれてありがとう」と声を掛けてくださいました。傘寿祝いの研究会には発起人の 1 人として参加することもできました。○朝永振一郎『東京教育大学学長 (1956~1961)。東京教育大学教授の 1965 年、ノーベル物理学賞を受賞』

大学 3 年のとき、ノーベル賞受賞記念祝賀式 (1966 年 1 月 29 日、東京教育大学講堂) に学生の委員として出席、そのとき頂いた冊子を今でも大切にしています。

朝永先生の講義はユーモア一杯でした。先生がドイツに滞在したとき、案内された下宿の部屋が暗かったので「暗いな」と言ったら、別の広い部屋に替えてくれた、というような小話など。ドイツ人のおばさんには klein, kleiner (小さい)、と聞こえたのでしょうか。

秋月、伊藤、そして朝永の 3 先生は真の研究者でした。

しかも、慈父のような教育者、偉大な思想家でした。

最後になりましたが、神奈川大学の発展を祈念します。1970 年代から今日に至るまで、社会構造の変化は急速で、大学を取り巻く環境には厳しいものがありました。しかし、そのような中にあっても、多くの経験と感動の場を与えてくださった神奈川大学、そして、教える、研ぐ、という機会に手を差しのべて下さった本学の教職員と、学びを共にした学生たちに、深甚の感謝を捧げます。

(1) C.R. Rao, *Statistics and Truth*, "Putting Chance to Work", 藤越・柳井・田栗共訳, "統計学とは何か—偶然を生かす", 丸善株式会社, (1993).

(2) S. Friedman and L.R. Martin, "The Longevity Project: Surprising Discoveries for Health and Long Life from the Landmark Eight-Decade Study", 桜田訳, "長寿と性格", 清流出版, (2012).

(3) O・ヘンリ (金原瑞人訳), "最後のひと葉", 岩波少年文庫, (2005).

(4) ルイ・アラゴン (大島博光訳), "フランスの起床ラップ", 新日本出版社, (1980).

(5) 外山滋比古, "わが子に伝える絶対語感", 飛鳥新社, (2003).

(6) 斎藤茂太, "人の心を動かすことばの極意", 集英社, (2004).

(7) 津本 陽, "信長影絵", 文藝春秋, (2012).

(8) W. Feller, "An Introduction to Probability Theory and Its Applications", Vol. I, John Wiley & Sons, New York, (1957).

(9) P.S. Laplace, "Theorie analytique des probabilités (1812)", 樋口順四郎訳, 確率の解析的理論, 共立出版, (1986).



## 神奈川大学での 8 年間

渡邊 靖志\*

### Eight Years at Kanagawa University

Yasushi WATANABE\*

#### 1. 神奈川大学へ

神奈川大学に奉職してから 2015 年 3 月で 8 年になり、定年を迎える。前任校は国立大学（東京工業大学）だったので、「定年退職前後に私立大学で職を見つけることができれば」と思っていた。もともと前任校の定年は 60 歳であり、そろそろ定年後のことを考え始めていた 55 歳ころ、突然、定年が延びることになった。それも、前任校では 2 ステップで 65 歳に延長された。すなわち、ある年齢の教員は 63 歳定年、それより一つ若い年齢から 65 歳定年ということで、私の定年は 65 歳となった。ある意味ではありがたい話ではあるが、定年後のことを考え始めていた私にとって、定年まで「あと 5 年」が一気に 2 倍になってしまったのである。その分、若い人たちの未来を奪っているというしろめたさもあった。そこで「早期退職をして私立大学に勤めることができれば、後進にも道を譲れる」と探し始めていたところに神奈川大学の公募を見つけ、運よく職を得ることができた。

神奈川大学は、私にとって「理想的」と言える大学であった。というのは、私立大学に移るにあたって、中堅の大学にしたかった。前任校では、所属の物理学科（専攻）が伝統的に全学の基礎教育にも責任を負っていて、教育の大切さに目覚め、「わかりやすい授業とは？」と常々考えるようになっていた。平均的な学生がどこでつまずき、どこを難しいと思うかについて身をもって知り、そのうえで、そういう学生にとってわかりやすく、ためになり、おもしろい教科書が作成できたという夢もっていた。まさにその夢が叶うことになったのである。また、神奈川大学が自宅からの通勤圏内であったこともありがたかった。

\*教授 物理学教室  
Professor, Dept. of Physics

ただ、年度未遅くまで正式な発令とはならなかったため、前任校にご迷惑をかけるはめになったことが心苦しかった。

#### 2. 神奈川大学の文化に触れて

物理学教室には、前任校での先輩で前任校への着任時にも大変お世話になった永田一清先生や、米国留学時代からの先輩、三田一郎先生、物理教育関係でお世話になった波田野彰先生とも同僚となって楽しい日々が始まった。物理学教室の同僚や技術職員の方たちも基礎教育への熱意に燃えた気持ちのよい方たちで、すぐに溶け込むことができた。着任当時、居室が数学教室の先生方の居室の一隅にあつたので、数学教室の先生方との交流がもてたこともよかった。居室からすぐ外に見える満開の桜の花は格別だった。

神奈川大学（横浜キャンパス）はこじんまりしていて、教職員同士の互いの挨拶も心地よかった。また、授業が終わると同時に係りの方が黒板をきれいにしていってくれるのも印象的だった。建物や校内も毎日清掃され、美観を保つ姿勢も感じがよかった。

しばらく経ったころ、突然、教職員組合の執行委員に選出されたことを矢島幸信先生から知らされた。被選挙人名簿の末尾で目立ってしまったのが原因かも知れない。後から規約を読むと、着任早々は辞退することが許されていた。しかし何事も経験と覚悟を決め、むしろ横の関係を築くチャンスと思い、ほぼ毎週水曜日夕方の執行委員会に出席した。もちろん初めての組合活動であるが、イデオロギー論争などは全くなく、「神奈川大学をよりよいものにしたい」という目的のもと、極めて健全で好感がもてる議論であった。ところが任期半ばまで田島佳也執行委員長が病気で倒れ、なんと着任早々の私が翌年 3 月から代わりを務めることになった。しかしながら、湯田篤範書記長はじめ他の委員はベテラン揃いであり、何とか無事に次の委員会にバトンタッチすることができてほっとした。この間、教室の技術職員の井上道晴さん、元学長の桜井邦朋先生らのご助言もあ



りがたかった。組合に関しては、昼休みに行う組合大会への出席者の多さにもびっくりした。その日にしゅうまい弁当を出すアイデアもすばらしい。執行委員になって、団交などで、普段は顔を合わせることもない白井宏尚理事長(当時)、中島三千男学長(当時)、小林孝吉事務局長の方々と顔を突き合わせて団体交渉ができたのもよい経験となった。ただ、団交の内容自身は厳しいものだった。MARCH(明治大学など)との格差が広がっている中、一時金の交渉が膠着状態で長期化した。最後にインフルエンザ予防接種の無料化を要求実現できたことくらいが成果であった。組合との縁はその後選挙管理委員長となり、ここでも優秀な事務職員の活躍のもと何とか無事に役目を終えることができた。

横のつながりや視野を広げる別のチャンスとしては、入試の監督業務での地方出張がある。とくに無事に業務が終了した後の懇親会などで、他分野の先生方と興味深い議論ができたことはとても楽しかった。でもいま振り返ってみると、何でそんなに盛り上がったのかは全く記憶にないのが少し恥ずかしい。だが残念なことに、数年前からこのような経験をすることが不可能になってしまった。すなわち、物理の入試責任者を引き受けた結果、入試当日の試験時間に大学に詰めていることになり、地方出張が叶わなくなってしまったのである。

神奈川大学で素晴らしいと思ったことは教員研究費であった。ほぼ自由に使い、レシートで処理できる。ただ、教育関係の出費は御法度とのことで、制度ができたときの経緯上仕方がないのだろうが、教育と研究は表裏一体のものであり、教育熱心な教員のやる気をそぐ結果になっていて残念である。教員研究費で購入したもので少額のものながらとくに活躍しているのはICレコーダーである。もともと主に語学の習得のために購入したのであったが、ラジオ番組の録音ができ、文化講演会などを録音して通勤時間中にそれを聞いて大いに知識が増え、視野が広がっている。最近のICレコーダーは、音声のピッチが上がることなく早回しモードを0.1刻みで細かく設定でき、それだけ多くの番組を開け、また、何度でも繰り返して聞くことができるのがすばらしい。

私立大学では、委員会の委員になると手当が出ることにもびっくりした。また、責任コマ数をオーバーするとそれも超コマ手当となる。そんなところに国立大学との文化の違いを感じた。

### 3. 神奈川大学での教育

教室系の教員は原則的には、授業を担当するだけで学生を持たない。これは、私のように前任校を早期退職して移ってきた教員にとっては大変気が楽なことであった。研究室に学生がいるとアクティビティは上がるが、責任も重い。私が着任する直前に文系の教室系教員が新学科

に所属して研究室に学生を受け入れることになり、全学で工学部の教室系の教員だけが取り残されてしまった。しかしながらそれについては、3年前から総合工学プログラムの学生が入ってきて、若手の教員は卒研指導をすることになり、その問題も解消されようとしている。それが恒久化されるといいのだが。

教室系の教員は基礎教育に責任を持つが、神奈川大学に来て感心したのは、学生が週2回同じ科目を受講する講義科目をもっていることであった。通常週1コマの講義を2コマ受講するという事は、講義と演習がセットになっているということで、単に講義だけでなく、演習によって実際に頭と手を使って内容をより深く理解することができる。ただ、1学期が15週だから、合計30回も講義があるのは、受講生と教員にとってさすがに多すぎる気がする。うまく2人の教員で担当するように変更した方がよいかもかもしれない。

着任後しばらくしてdotCampusの運用が開始され、演習問題やその解答例などをuploadしている。これは、受講生の復習に役立っている。しかしながら、その大部分の機能は結局使わずじまいであった。例えば、授業中に理解度を目の前で見えるようにするクlicker的システムも原理的には実施可能なようだが、携帯の機種によって全員が対応できるわけではないとのことで使用できず、残念だった。その責任部局のメディア教育支援室が汎用の教育ソフトの使い方などの講習を少人数で行ってくれているのも素晴らしい。

さて懸案の教科書であるが、出版社から教科書作成の打診があり、教室会議に諮った結果、大成逸夫、田村忠久両先生と私を中心となって、物理学概説用の教科書「理工系の物理学入門」を上梓することができた<sup>(1)</sup>。ページ制限で「現代物理学」をばつさり削らざるを得なかったが、その分、古典物理学をわかりやすく説明するよう心掛けた。また、身近ながら意外な現象に関する演習問題や、「宇宙エレベータ」、「電気二重層コンデンサ」など興味深い話題なども盛り込むことができた。

まずは、プリント版でスタートしてバグ出しを十分したはずであったが、第一版が刷り上ってみると次から次へとミスプリが発見されて、当初の受講生には申し訳ないことをしたと猛省している。しかしながら、版が改まるごとに修正され、現在ミスプリがほとんどないことがありがたい。使用しているうちに、いろいろ改善したい点が出てきて出版社の担当編集者に相談したが、せっかく現在、他大学でも採用され始めているので大きな修正はやめてほしいとのことで、諦めている。



教育のカテゴリーに入ると思われる話題として、教員免許更新講習がある。私が神奈川大学へ移ってきたちょうどそのころ法律が通り、神奈川大学でもこの講習を開講することになった。数学では長宗雄先生が中心となって準備をしていて、近くにいた私に物理も開講すべきと熱く説かれた。受験生を確保するためにも先生方に大学を知ってもらうことはよいことと思ひ、私が世話人となって「物理学最前線」と銘打って開講することになった。文科省の承認も無事おりて2009年夏に6名の受講生を受け入れて開講された。6名に加えて付属高校の中山千恵子先生がボランティア参加してくださり、受講生との間を取り持ってくださったのはありがたかった。

政権が不安定で教員免許更新制度の改廃が懸念されたが翌年以降も制度は存続している。ただ、物理に関しては、化学や生物と共同で理科として開講するのがよいと私は思ったが、私が入試責任者になってしまったことにより関与を断念せざるを得なかった。

#### 4. 神奈川大学での研究

研究については、前任教では研究室の学生用にいくつかのプロジェクトを並行して走らせる必要があった。しかし、学生を持たない教室系の教員になるため、一つに絞る必要があった。神岡でのニュートリノ実験も、小柴昌俊先生の2002年ノーベル物理学賞受賞をはじめとするいろいろな成果が挙がって大変面白かった<sup>9)</sup>。しかしながら、神岡へ行っての実験シフトが重荷になっていた(シフトが取れるのはクリスマス前後や新年早々だった)。それで高エネルギー加速器研究機構(KEK)のBファクトリー加速器(KEKB)でのBelle実験に絞ることになった。Belle実験は2010年にBelle 1を終了し、大幅にグレードアップして2015年に実験を開始する予定である。でもBelle 1でのデータ量が従来の実験の数十倍という統計量で、しかもハドロン(強い相互作用をする粒子)の物理は山ほどあり、それがほぼすべて世界で競争相手がいない状態である(唯一のライバルだった米国カリフォルニアSLAC研究所のBaBar実験は一足早く実験を終了してしまった)。1999年に開始されたBelle 1実験から出された物理論文は2014年9月1日現在で434編におよび、毎年発表される論文も20編を超える。それで、業績リストがいつも長くなってしまっていてご迷惑をかけてきた。著者数が150-300人なので、「著者数で割れば少ない」と言われそう。これは高エネルギー物理学界の宿命である。例のヒッグス粒子発見のATLASやCMS実験は、共著者が3000人を超える。超ミクロの世界を探るには巨大で精巧な加速器や測定器の建設が必要で、そこ

での物理を研究するために測定器建設に携わってきたのだ。必然的に著者の数は膨大になる。しかし、私は胸を張って論文リストを書いている。その理由は、すべての論文に目を通してコメントを返しているからである。Belle実験開始当初、著者リストについて議論したとき、個々の論文について、「著者になる、ならない」を自己申告するシステムを採用した。このシステムは高エネルギー物理学界でも珍しい、倫理観に優れたシステムであると、その決定にかかわった一人として誇りに思っている。また、Belle実験では、中心になって解析した人たちが申請して認められれば、通常のアルファベット順の著者リストの前に置いてもらうことができるようにした。物理解析を活性化するためと、だれが中心に解析を行ったかわかるようにとの配慮である。しかしながら、私たちの解析の場合は、いつも共同研究者の上原貞治氏にトップオーサーになってもらっているの、業績リストでは、S. Uehara, Y. Watanabe *et al.* となって区別がつかない。全然問題ではないのだが。

Bファクトリー実験は、B中間子を大量に生成して物質のCP不変性(物質・反物質間の対称性)の破れの研究を主目的とした実験で、三田一郎氏らが提唱して実現したプロジェクトである<sup>9)</sup>。その結果、1973年に提唱された小林・益川機構を実験的に検証することができ、小林誠、益川敏英両氏の2008年ノーベル物理学賞受賞につながったのは記憶に新しい<sup>10)</sup>。

しかしながら、私の研究テーマはその主流である「CP不変性の破れ」の研究ではなく二光子過程の物理を選んだ。二光子過程とは、電子・陽電子衝突型加速器で高エネルギーに加速された電子と陽電子がそれぞれ仮想的に二つの光子を放出し、それらが衝突・散乱していろいろな粒子を生成する現象である。前任教で博士課程の学生の一人がその研究で博士号を取得して他大学へ就職し、せっかくのその成果を論文にしなればと格闘しているうちにその魔力(?)に取りつかれてしまった。

二光子過程とは、私がコーネル大学に留学していたころ、同大学の木下東一郎、寺澤英純、S. Brodskyの3氏らが中心になって定式化した過程であり、私はその進展を目の当たりにしていた。寺澤氏は大学の先輩であり、私と同時にコーネル大学に着任している目をかけていただいた。また、木下先生は私の博士論文の審査員の一人であり、いろいろお世話になった。木下先生がご高齢のいまもお元気で活躍されているのは大変素晴らしい。

図1はBelleが溜めたデータ量の1割弱のデータによる解析結果で、それでも従来の実験データの数百倍に相

当する圧倒的な統計量の威力が見てとれる。すなわち、従来はその存在さえ見えなかった  $f_0(980)$  中間子がきれいに見えている。 $f_0(980)$  中間子は QCD (量子色力学) で謎とされている低質量スカラー粒子 (スピンのゼロで真空と同じ量子数をもつ粒子) の一つであり, QCD 真空でのヒッグス機構に関係する粒子として注目されている。

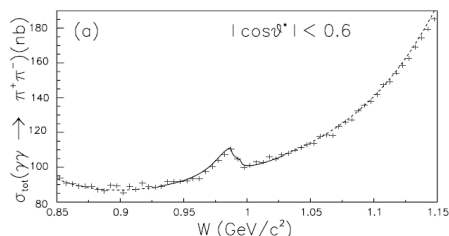


図1 二光子過程による荷電パイ中間子対生成断面積

二光子過程の研究は現在, 世界で競争相手のいない Belle の独壇場となっている (ライバルの BaBar 実験からはなぜかこの種の研究が発表されるのは稀である)。この研究を続けていられるのは, KEK に強力な共同研究者, 上原貞治氏がいるからである。また, 神奈川大学に在籍したこともある増田正孝氏 (東大地震研) が最近実験に加わってより強力に研究を遂行できることがありがたい。

Belle 実験には, 私たちのような小さな内部グループがたくさんあり, それぞれのテーマについて解析を行い, まずは Bellenote (内部資料) に詳細を記述し, 解析会議等で何度も発表・議論しつつ論文ドラフトを作成する。それぞれの論文に3名の内部レフェリーがつけられ, 徹底的に問題点が洗い出されてから Belle 全体に公開される。論文ドラフトができてからグループ全体に公開されるまでに半年から一年もかかることが多い。グループ全体に公開された後も実験グループ内部から質問やコメントが来て, 主著者はその対応に追われる。それが一段落した後, ネイティブの共同研究者により英語の最終ポリッシュがなされて, やっと雑誌への投稿がなされる。これだけのプロセスを経てきているため, 雑誌のレフェリーからのコメントはたいがい好意的で, それほど問題なく晴れて出版となる。これらのプロセスがすべて web 上やメールで行うことができる便利な時代に我々はいる。

着任当初, もう一つ夢があった。せっかく工学部に職を得たのだから, 工学部の学科の先生との共同研究を行って自分の視野を広げ, 同時に物理学が実地に役立つことを実感したいと思っていた。そんなとき, 組合の副委員長として一緒に苦楽を共にした機械工学科の石渡秋二先生と共同研究をしようということになった。空き時間においしいコーヒーをごちそうになりながら話し込んだが, 研究面では結局ほとんどお役に立てなかった。石渡

先生は神奈川大学の出身で, そのまま就職した生え抜きの方である。それで, いまや伝説の創始者, 米田吉盛先生が学長をされていて, クラスに来て学生との直接対話を重ねたという話や, 神奈川大学が箱根駅伝で二連覇したときの興奮などを直接お聞きすることができた。教員研究費の「正しい使い方」を指南してくれたのも石渡先生だった。石渡先生は「学科の伝統だから」と早期退職されてしまい, 結局共同研究が実り少なく終わったことが残念である。

## 5. おわりに

このように, 念願だった私立大学の文化に触れることができ, 定年まで勤めあげることができること, そしていろいろな方と出会えたことを心から感謝したい。実際, 同僚や先輩の何人かは定年を待たずに逝去された。私自身も片目の視力がほぼゼロで, もう一方も急激に悪くなったが, 手術で何とか視力が 0.3 付近に踏みとどまっている。また, ずいぶん前から耳も聞こえにくい。病院では原因は加齢とのことだが, 頭髪と同様, 音センサーの毛が抜けてしまったことが原因らしい。さらに, 最近両膝が痛くなり, 一月に 1~2 度のヒアルロン酸注射が欠かせないが, 何とかまだ歩いて通えている。「無事定年を迎えることができるということはめでたいこと」と, つくづく実感している。

現在行っている共同研究は, 可能な限り定年後も続けたい。そのためには, 実験の規定上, 定年後も大学等に所属している必要がある。そこで, 定年後も何とか健康でいるという大きな仮定のもと, 「定年後, もしお役に立てることがあれば, 週一回程度非常勤講師を務めさせていただけるとありがたい」と内々に申し出たところ, 叶えていただけそうだ。大変ありがたいことと感謝しつつ健康に気をつけている。

最後になるが, 少子高齢化がますます進む日本で, 大学の存在意義・役割がさらに厳しく問われる中, 神奈川大学の健全なる発展を心から祈って筆を置きたい。

## 参考文献

- (1) 大成逸夫, 田村忠久, 渡邊靖志編, 『理工系の物理学入門』, 裳華房, 第1版, 2011年3月25日; 第3版, 2014年4月。
- (2) 渡邊靖志, 「核子崩壊の探索—物質の安定性」, 工学研究所所報第30号 p19—24 (2007)。
- (3) 三田一郎, 「CP の破れ—新しい物理を探る」, 工学研究所所報, 29号 p.35 (2007—11)。
- (4) 渡邊靖志, 「ノーベル物理学賞と加速器科学の進展」, 工学研究所所報第32号 p103—108 (2009)。



## 不思議の国の見聞録

渡辺 良男\*

### Life in a Wonderland

Yoshio WATANABE\*

本学で行った研究活動・成果について述べるのが工学研究所報だと思うが、依頼が「随想」という事なので、これまで神奈川大学教員生活で見聞きしてきたことを企業生活での体験と比較して述べることにしたい。

その昔、大学恩師とその弟子たち4名でカラオケに行く機会があった。この時の弟子たちはいずれも電機メーカー生活を経て大学教員に転職した者であり、恩師も転職組である。企業在職時代の苦労話で盛り上がっていた時、恩師から「君たちはいずれも企業では役に立たなかったから大学に転職したのではないか」と言われ、皆で「全くその通り」と大笑いをした記憶がある。小生も電機メーカーで工場に10年間、研究所に11年間の計21年間勤務した後、メーカーでは「役に立たなかった」ため大学に転職し、今年度で25年になる。ちなみに小生が神大に採用された翌年の採用人事会議で、その年度の応募者リストを見た某先生が「今年は豊作だな！」と声をあげられ、思わず“昨年が不作の年でよかった。”と思った次第である。不作の年に採用された小生が大学では役に立ってきたのかは、皆さまに評価していただくしかない。

メーカーと大学での違いについて感じた事を紹介しようと思ったのは、常々、大学は不思議な世界だと感じていたからである。それは大変ユニークな先生がおられただけではない。大半の大学教員は大学院修了後、世間を垣間見ることなく直ちに教員職に就かれる。工学部の教員採用では毎回多くのメーカー在籍者からも応募いただくが、“企業では役に立たない”方が多いためなのか、それとも企業在職者はどうしても論文発表数が少なく論文数至上主義の選考では不利になるためか、メーカーから大

学教員に転職された方は決して多くない。調べた訳ではないが、企業経験がある教員は理工系私学で30%程度、国公立や文系ではさらに少ないと推測している。数少ない企業経験者も研究所経験だけという方がほとんどである。研究所は企業の中ではやはり変わった世界と見られている事が多い。このためか大学は不思議な世界だと感じている大学教員は余りおられないようである。

今日、日本がグローバルスタンダードなる世界標準に対応せざるをえなくなっているように、大学も自分独自の規範で暮らしていくのは難しくなってきたり、外の社会の規範にも適応することを心がけるべき時代になっている。グローバル化する世界に対応できる人材育成を行える大学であるためには、先ず大学自身が外の世界に対応できる大学になることが必要であろう。もっともこんな事を言うと「お前はどの程度メーカー世界の実情を知っているのか？たかが一企業での経験ではないのか。狭い体験で、世の中すべて分かったような顔をするな！」と、お小言を食いそうである。筆者はメーカー在職中、研究所だけでなく工場にも勤務し、営業部門や特約店との付き合い、歳末商戦で秋葉原電気街での顧客対応をも経験した。また工業会などを通して他メーカーの方とも付き合いができた。そのお陰で一企業での経験ではあるがメーカーの実態についてはかなり広く知っているつもりである。それゆえにメーカーと大学での違いについて小生が述べても、それほど不遜であると言われなくて済むと信じている。あまり目くじらを立てないで読み流していただければ誠に幸いである。

大学社会が不思議な世界だと感じた例を挙げよう。大学では授業時間90分を2時間と換算する小学校では教えない換算法が広く用いられている。“円周率を3で計算

\*教授 電気電子情報工学科  
Professor, Dept. of Electrical, Electronics and Information  
Engineering

する”比ではない。もちろん、どなたも日常生活では90分は1.5時間と換算するにもかかわらずである。この結果、“1単位授業は少なくとも15時間の講義で構成し、各科目授業は15週を単位として実施する”と大学設置基準通りに学則に書いてあるにもかかわらず、実際の授業実施時間数は学則で定める時間数の3分の2と、大幅な不足になっている。この状態を不思議とする大学人に会ったことがない。文部科学省からの指導により、授業週数を13週から学則通り15週にせざるを得なくなった時、それでは年間52週のスケジュール編成がきつくなりすぎると、こぼす教員が実に多かったこと。

もう一つ驚いたのは、大学には査定が無いことである。メーカーでの賞与は査定で大幅に上下する。賞与支給日に支給明細書を上司から渡されると、そくさくとトイレに駆け込んで額を調べる光景がよく見られたものである。査定は挙げた成果に対して行われるが、大学では要求される成果がはっきりしないから、査定のやりようがないのであろう。査定が無いのは慣れてしまえば天国である。

組織の経営風土は何によって決まるのであろうか。小生は収入・支出計画の立て方により決まると思っている。「入るを謀りて出ざるを正す」は小生が学んだ企業経営の銘である。収入計画が実現できるかどうか企業が成り立つ根幹である。どんな商品を、何時、どんな価格で顧客に提供することで収入をどれだけ得るかを組織全員で日夜謀っている。支出計画は収入計画を実現するために必要な支出として適切・適正であるかどうかで審査される。これが「正す」の意である。これに対し大学では古典的な「入るを量りて出ざるを制す」で経営していると感している。その昔、大学の経営企画室でまとめた財政計画案は、「入学者数を入学定員の1.3倍確保できれば経営は安泰であるが、入学定員の1.1倍ではかなり厳しい」とする内容であったと思う。そして1.3倍の水増しを公然と続ける訳にも行かないので、入学定員の実定員化と称し公称入学定員の1.3倍化が行われた。おかげで神大の財務状態は格付け機関から「AA/安定的」のお墨付きを得ているようである。収入は「謀る」のではなく、支出に合わせて「量る」典型例である。

収入は謀る必要はなく量ればよいだけであれば、支出計画は収入の範囲に収まるように立てるだけである。例えば大学での研究費は「入るを謀る」提案を求めることなしに決定されている。企業の研究予算申請では考えられないことである。このため支出予算要求に対して、如何に支出を収入内に「制する」かが予算編成者の腕の見せ所になっている。国でも財務省が最も羽振りを利かせ、

その財務省でも(収入を預かる)主税局より、(支出査定を行う)主計局が羽振りを利かせる所以である。

現在の大学には「入るを謀る」感覚がないと感じた他の例を示す。3年前、東日本大震災が発生した最初の夏、多くの発電所が被害を受けたままで電力不足が深刻であった。このため石油ショック以来の電力使用制限令が発動されることになり、本学にも適用されることになった。これを受けて大学執行部で前期の授業期間を2週間短縮することが計画され、決定寸前にまでいったようである。節電のために授業講堂の冷房無しで講義・定期試験を実施することは(学生にとって)耐え難いだろうということが理由であったらしい。本学収入の大半は大学の使命とする教育事業の授業料で成り立っている。ならば授業期間短縮は他に方法がどうしても見つからないときに初めて検討されるべきものと信じていた。そして授業期間を短縮するのであれば、商品・サービスの提供を止めてその代金は返さないという法は無いであろうから、対応する授業料を返金するのかもしれないと思ったが、そうではなかったようである。他の節電策検討結果を示すことなく、(学生のためと称して)授業期間短縮を大学執行部一任で決定したいという学修進路支援委員会での報告に、大人げなく強く異議を申し上げたためか、授業期間短縮は幸い見送られた。

大学も市場原理なるものにさらされ大学淘汰の時代になっている今日、「出ざるを制す」から「入るを謀る」に発想を転換しなければならない時代になってきている。「入るを量る」で来た大学にとって、このパラダイムシフトは相当難しいであろう。教学側はこれまで支出要求するだけの気楽な立場だったのに対し、「入るを謀る」では教学側の役割・責任が主になる。収入源である学生納付金に対して対価を提供している主役は教学なのであるから。この結果、現在のような(支出要求をする)教学と(支出を制する)理事会の2本立て組織では大学経営に適さない時代になりつつあり、教学を主体とする経営組織の一本化が必要な時代に早晚なるのであろう。

収入計画を提案し実現する立場にたつ事は如何に大変なことかは企業経験のない方でも容易に理解していただけたと思う。研究所在職中の管理職研修で、本社財務部のやり手の講義を受けたことがある。製造業が一人生命稼いだおかげでかなりの金融資産を有するようになり、その金融資産の運用が課題になってきた所謂“財テク”時代である。講師曰く、「あなた方の研究成果で利益率5%以上の成果を挙げられるものはどれだけあるか?研究所の棚卸資産を圧縮して余裕資金をひねり出し、自分た

ちに回してくれれば 10%以上の利益を上げてみせる」。利益率 5%以上の商品開発ができれば社長表彰であり、その実現に四苦八苦している研究・開発者の前で、10%以上の利益を上げてみせると豪語されても反論できず、研究者一同、シュンとしてしまった。小生が在籍した研究所は林に囲まれた広い敷地に美しい庭園があり、とりわけ桜のシーズンの美しさは今でも目蓋に浮かぶ。誰からともなく「この敷地を結婚式場にしたい方が自分の研究よりずっと儲かるだろうな」と言っていたからである。

「入るを謀る」ことの大変さを理解されている大学人も世の中にはおられる。斎藤孝先生(明治大学教授)は著「教育力」(岩波新書)の中で「聞いてくれる人のいる幸せ」と題して「大学生という、聞いてくれる人を得たときに急に生き生きと若返った。」、「芝居で観客を集めるのはものすごく大変な事だ。劇団員ひとり当たりのチケットの販売ノルマは・・・それに比べると、学校というのは、幸い何の苦勞もせずにはじめから客がいてくれる。」と告白されている。「入るを謀る」ことに苦勞してきた小生も全く同感である。授業料を払っていただいている学生達をいささかでもおろそかにはできない。

収入計画を日夜謀って事業展開しているはずのメーカーでも、「入るを謀る」事が思うようにいかない例は珍しくない。かつて半導体ビジネスは日本の電気メーカーの稼ぎ頭であった。今は昔日の面影は無い。またシャープ、ソニー、パナソニックなど、日本を代表するテレビメーカーがテレビ事業を縮小せざるを得ない状況にある。「入るを謀る」習慣がこれまでなかった大学でこれを行おうとするのは、より大変である。本学科は入学志願者確保を狙って 2006 年度に学科名称を「電子情報フロンティア学科」に変更した。その結果は志願者激減であった。他学科でも同じような状況に陥り、これが理工再編劇の始まりになったことは記憶に新しい。「財テク」に手を出して大穴をあけた某大学に比べればましであるが。

「入るを謀る」事がなぜ難しいかは、商品を買ってもらえるかどうかは顧客が決めることだからである。そして多くの場合、顧客は必ずしも明確な要求を描いておらず、こちらが相手の希望を推測していかなければならない。そもそもどこに顧客がいるのかから調べる必要がある。このため商品開発計画は開発部署だけで出来るものではなく、営業・宣伝、製造部門、人事、材料調達など、社外を含む、ほとんどすべての部署との共同作業になる。企業ではコミュニケーション能力、協調性が必須とされるのはこのためである。あらゆる機会をとらえてのネゴシエーション能力が重要なのである。利害関係のある部

署間でのコミュニケーションは大変である。だれでも収入計画が下回った場合(実際そうなることが多いのだが)、その責任をかぶりたくない。このため計画段階から予防線だらけである。時には“会社の会議では専らゴルフの話をし、グリーン会談で会社の重要事項を決める。”ことも珍しくない。小生が関係した新商品開発提案会議で、生産を担当する事業部の工場長は会議中には特に異論を述べなかった。そのため開発提案が承認されるものと思っていたら、その週末のお偉さん方のグリーン会談で工場長が異議を唱え、あっさり見送りになった。小生も管理職になった時、部長からゴルフをすることを強く勧められたのは、こういう事であったのかと気がついた時は遅かった。その後、大学に転職した事もあって未だにゴルフはやらない。それに引き換え、企業に残った同級生は今でもゴルフコンペで大忙しである。

支出は収入と違って、他者の協力を時には仰ぐことがあっても基本的には自分たちで計画・判断することになる。大学では教育も研究も「入るを謀る」事を要求されていないから、基本的に自分だけの世界である。この結果、教育は分担して行われているにもかかわらず、教員間のコミュニケーション頻度は企業の比ではない。大学での多くの委員会や会議の大半は報告と伝達に充てられ、物事を皆で謀ることは稀である。そのため会議にだされる提案のほとんどは、さしたる審議なしにするすると通り抜けてしまう。

学生納付金で成り立っている大学経営で、収入を謀るには社会から評価される卒業生を送り出すことで大学の評価を挙げることである。そのためには、教育熱心な、教育に手抜きをしない質の高い教育プログラムが構築できているかが問われる。そこで学生の評価を謙虚に聞く事が大事であるということで、今ではほぼ全大学で「学生による授業評価」が実施されるようになった。このアンケートに関連して商品販売でよく用いられる「顧客満足度」を引き合いにして、大学教育でも「顧客満足度」を求めようとする意見がある。すなわち「教育の目標は顧客である学生に満足してもらう事である。顧客に自分の商品を使いこなすことができる特別な知識や技術を知っていることを要求する“殿様商売”はありえない。“教育”という商品も同じである。学生の期待に合ったレベルの教育を提供することで学生に満足してもらえばよい。」とするものである。この考えは商品開発では正しいが、大学教育にも適用できるものであろうか。米田吉盛翁は“有為の”人材を育て(社会に)送り出すことを目指して本学を創設したとされている。神奈川大学卒は、社会で活躍できる



にふさわしい能力を身につけている事が社会から期待されている。したがって「学生からみた本学への満足度」と同時に「社会からみた本学卒業生への満足度」を満たすことが必要である。すなわち学生は大学にとって顧客であると同時に、社会に対しては大学の教育成果が評価される“商品”でもある。今の「学生による授業評価」では、学生が“自分にあった内容・レベルの授業であったかどうか”を知るには役に立つかもしれないが、“大学卒として社会に受け入れてもらえる内容・レベルの授業であったかどうか”については知る事はできない。

では社会が期待する質の高い教育プログラムに本学がなっているかどうかを検証するにはどうすればよいのであろうか。この評価には自己流点検だけでなく第三者評価が欠かせない。小生も他の教育機関の教育プログラムをつぶさに見させていただく機会を得ているが、第三者の立場にたつて見ると、いろいろ参考になることが実に多い。いわゆる“岡目八目”である。教育プログラムの成果である「社会からみた本学卒業生への満足度」を知るには何を見ればよいのであろうか。色々な指標を総合的に判断する必要があつて容易ではないが、小生は代々木ゼミが発表している「入学難易度(偏差値)」を挙げたい。本学学生への社会からの評価が上がれば、それが質の高い入学希望者の増加につながり、その結果が「入学難易度(偏差値)」に反映する。受験生は社会からの評価を「入学難易度(偏差値)」から推定して志願先を選ぶ。それが入試志願者数に反映される。

大学の使命、そして収入源は教育活動であると強調すると、研究活動を無視するのかと文句を言われそうなので、教育と研究の関係についても触れたい。「教育が忙しくて研究を行う暇が無い」とこぼす話を時おり聞く。教育活動と研究活動は対立するものであろうか。メーカ時代、大学の先生と学会等で話を伺う機会は結構多かった。その時、“大学の先生は何でこんなに頭がよいのか”と感心する先生に会うことも結構多かった。新製品開発に必死になっていた自分たちは大学の先生たちに負けないくらい一生懸命勉強していたはずである。でも何か違いがあるのである。それが何であるのかメーカ時代はどうしても分からず、「多分、頭の良い人が大学の先生になっているのだらう」と思うしかなかった。大学に転職し、授業を受け持って初めてその理由を理解した。「そうか、授業に

あつたのか!」である。メーカではともかく期日までに新製品を開発しなければならないから、それに必要な事柄は間違いなく猛勉強した。その代わりに、電気磁気学や電気回路学など今さら復習はしなかった。授業では毎年、学生に教える。それにより教員は毎年復習している。そして学生に理解させるために色々な角度からの説明を試みるなかで、自分が学生時代に丸覚えしてきた法則の本質的な意味が理解できたことが多々あつた。すると目の前の現象をどう扱えばよいか、アイデアが湧くのである。

英文講読も同じである。メーカ時代はともかく書かれている技術内容を理解するために文献、とりわけ特許を必死に読んだ。英文自体にはほとんど注意を払わなかったし、その余裕もなかった。大学の輪講では、学生に初めて眼にする内容の文献を読ませて理解させるのは困難を感じたので、論文文献ではなく基礎的な事を記載してあるアメリカの教科書を用いた。このため内容自体は自分にとって分かり切つたことであるから、おのずと英文表現法に眼がいくようになり、これが英語論文を書く上で随分と役にたっている。

このように教育を行う事が研究のための基礎力形成に大いに役にたっているというのが、企業では研究に専念してきた小生が大学で感じたことである。

いま再び「工学部再編」の議論が始まろうとしている。人間は期待するほどには合理的・理性的ではなく、ついつい感情に支配され、衝動的に動いてしまう。大学人も例外ではなく、日頃のコミュニケーション頻度が低い分、組織決定ではより一層迷走しやすいうのである。そのため思わぬ展開になることがしばしばである。数年前の理工再編劇はまさにその典型であつた。「一度目は悲劇であるが、二度目は喜劇である」の迷句を思い出す。計画されている三度目では“三度目の正直”になるように祈っている。釈迦に説法の愚を恐れずに敢えて言うのなら、データを集め、現状を詳細に分析し、神大工学部の強み・弱点を洗い出し、それを踏まえて再編案をたてていくという、工学部教員が得意とする工学研究のセオリーに則つて検討を進めて行つて欲しい。ドタバタ劇を再演しては自滅への道になりかねない。

最後に、これまでの皆様方のご厚情に感謝して筆を置きたい。



## 2013年度（平成25年度）工学研究所年次報告

### 1. 人事

#### 1) 運営委員

所 長	新中 新二 教 授
機械工学科	伊東 弘行 教 授
電気電子情報工学科	山口 栄雄 教 授
物質生命化学科	佐藤 憲一 教 授
情報システム創成学科	奥野 祥二 助 教
経営工学科	中島 健一 教 授
建築学科	趙 衍剛 教 授
数学教室	山崎 教昭 教 授
物質生命化学科	櫻井 忠光 教 授（所長指名）
物質生命化学科	内藤 周弑 教 授（所長指名）

#### 2) 研究所客員教授

西 和夫 (2013.4～2014.3)	堀野 定雄 (2013.4～2014.3)
大熊 武司 (2013.4～2014.3)	大澤 康彦 (2013.10～2014.9)
佐藤 祐一 (2013.4～2014.3)	秦野 正治 (2013.10～2014.9)
小嶋 英一 (2013.4～2014.3)	阿部 英樹 (2013.10～2014.9)
李 杰 (2013.10～2014.9)	伊東 圭昌 (2013.4～2014.3)
許 瑞邦 (2013.10～2014.9)	田中 俊光 (2013.4～2014.3)
武田 重喜 (2013.10～2014.9)	山田 保治 (2013.4～2014.3)
花畑 誠 (2013.4～2014.3)	上田 充 (2013.4～2014.3)

#### 3) 研究所客員研究員

大和 裕幸 (2013.4～2015.3)	徐 剛 (2009.10～2014.9)
久保 登 (2013.4～2015.3)	金 徳印 (2012.10～2014.9)
龍 重法 (2013.4～2015.3)	曾 志平 (2013.10～2014.9)
石倉 理有 (2013.4～2015.3)	Li ZhiGang (2012.4～2014.3)
石川 博敏 (2013.4～2015.3)	持田 由幸 (2012.4～2014.3)
蘆 朝輝 (2013.10～2015.9)	Govindachetty Saravanan (2013.10～2014.9)
周 建東 (2013.10～2015.9)	鈴木 温 (2013.4～2015.3)

#### 4) 研究所特別研究員

北島 創 (2013.4～2015.3)	竹内 誠 (2012.4～2014.3)
----------------------	----------------------

#### 5) 研究所職員

教務技術職員 萩原 健司	教務技術職員 金子 信悟
--------------	--------------

## 2. 予 算

平成 25 年度の予算・決算額を表-1 に示す。

表-1 (単位：千円)

業 務 項 目	予 算 額	決 算 額
研究所運営費	2,543	2,411
大型共同設備管理運営	4,000	3,994
工学研究所共同研究*	14,000	13,942
(特) テクノフェスタ	2,790	2,355
(特) テクノサークル	1,500	1,296
合 計	24,833	23,998

\*工学研究所共同研究内訳

共同研究代表者	予算額 (千円)
中山 教授	2,000
中易 教授	2,000
引地 教授	1,500
松本 准教授	2,300
松田 准教授	3,200
林 教授	3,000
計	14,000

## 3. 共同研究／プロジェクト研究

平成 25 年度の工学研究所共同研究／プロジェクト研究を表-2 に示す

表-2

## 共同研究

マイクロ波回路モデルによる超電導素子の高周波応答の解析と動作検証	中山 明芳／電気電子情報工学
ドライバーの心理・生理機能と車輻の協調による次世代交通システムの構築	中易 秀敏／経営工学
環境調和型物質変換および新エネルギープロセス創出の基盤となるナノ構造触媒の開発	引地 史郎／物質生命化学
安全・安価な新型空気電池開発のための要素技術の検討	松本 太／物質生命化学
カーボンナチューブ内部のナノ空洞を利用した水分子配向制御による極微小誘電体の創製とその物性解明	松田 和之／物理学
小型電気自動車のための CFRP ボディと車両制御の融合技術開発	林 憲玉／機械工学

## プロジェクト研究

A	高周波回路の解析・設計理論の整備と対応ソフト開発	穴田 哲夫／電気電子情報工学
C	高安心・超安全交通研究所（KU-WIPF）	松浦 春樹／経営工学
C	防災まちづくり支援研究センター	荏本 孝久／建築学
C	地元住民と協力して実施する町づくり研究所の創設と運営	内田 青蔵／建築学
A	構造物の耐震安全性及び耐久性の評価方法に関する研究	趙 衍剛／建築学
A	新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発	松本 太／物質生命化学
A	実用スターリングエンジンの開発とその応用	原村 嘉彦／機械工学
A	三次元周波数分析を用いた振動モデル化技術の構築	山崎 徹／機械工学
A	多分岐ポリマー系ナノハイブリッド材料の開発と応用	横澤 勉／物質生命化学
A	高速高精度 DNA 増幅装置の開発	山口 栄雄／電気電子情報工学
A	刺激応答性材料の開発	亀山 敦／化学

## 4. 講演会

## 「暮らしの中のサイエンス」連続講演会

テーマ：『コンピュータを安全につかうには』

場所：神奈川大学みなとみらいエクステンションセンター

オーガナイザー：藤岡 淳（神奈川大学工学部教授）

●第1回 2013年10月26日（土）14:00～16:00

○ネット社会の安全を支える暗号技術

（独）情報通信研究機構 ネットワークセキュリティ研究所 盛合 志帆 先生

●第2回 2013年11月9日（土）14:00～16:00

○個人認証の現状と未来について

電気通信大学情報理工学部 准教授 高田 哲司 先生

●第3回 2013年11月16日（土）14:00～16:00

○サイバー攻撃からいかに守るか

NTTセキュアプラットフォーム研究所 主任研究員 齊藤 典明 先生

●第4回 2013年12月7日（土）14:00～16:00

○コンピュータはなぜ動くのかー類似コンピュータ体験

神奈川大学工学部 准教授 西澤 弘毅 先生

## 5. 神大テクノフェスタ2013 ーくらしと環境の未来ー

日時：2012年12月6日（金）12:00～17:00

場所：神奈川大学横浜キャンパス1号館804室・2号館演習室

## 実施内容

## 1) 講演会（1号館804室）

工学系講演2件

特別講演

『物性の原理から上市できる商品開発までの道のり』

神奈川大学 三相乳化プロジェクト

田嶋 和夫 先生（神奈川大学特別招聘教授）

招待講演

『発酵茶高分子ポリフェノールMAFの生理機能とその応用—MAFによる高齢者の生活改善をめざして—』

筑波大学 菅平高原実験センター長

沼田 治 先生（筑波大学生命環境系教授）

## 2) 研究ポスター発表（2号館演習室）

大学院生によるポスター発表・作品展示 42件

学部生によるポスター発表 20件

テクノサークルによるポスター発表・作品展示 4件 総計 66件

## 3) 実演展示 1件（宇宙エレベータ）

## 4) 企業展示 31社、1同窓会（2号館演習室）

## 5) 研究相談窓口（2号館演習室）

## 6) 技術・情報交換会（10号館3階学生ラウンジ 17:20～19:00）

## 6. 大型装置使用実績

平成 25 年度の大型装置装置使用実績を表-3に示す。

表-3

(時間)

研究室名	TEM	SEM	XRD	TF-XRD	XPS	ICP-MS	CCD	NCSM
機械工学科	0	119.5	54	0	0	0	0	120
竹村研究室		119.5	53.5					
寺島研究室			0.5					
中尾研究室								120
電気電子情報工学科	0	226	9	0	0	0	0	4
平手研究室		190.5						4
山口研究室		35.5	9					
物質生命化学科	481.5	747.5	599	549	925	217	2767	0
井川研究室		71.5	61			129		
池原研究室	9	18.5	9		6			
岡本研究室				67.5				
小野研究室						26		
金研究室	104.5	277	256	4				
小出研究室		34					1893	
内藤研究室	154.5	60.5			164.5			
引地研究室				26.5		14	874	
松本研究室	213.5	278.5	273	451	754.5	48		
横澤研究室		7.5						
化学教室	12	52	2.5	0	13.5	0	0	0
亀山研究室		31	2.5		13.5			
川口研究室	12	21						
理学部	0	0	0	0	117	0	0	0
川本研究室					5.5			
野宮研究室					2.5			
山口研究室					109			
三相乳化プロジェクト	10	8	13	0	0	0	0	0
合計時間	503.5	1153	677.5	549	1055.5	217	2767	124
機械工学科(%)	0.0	10.4	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	96.774
電気電子情報工学科(%)	0.0	19.6	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2258
物質生命化学科(%)	95.6	64.8	88.4	100.0	87.6	100.0	100.0	0
共通教室(%)	2.4	4.5	0.4	0.0	1.3	0.0	0.0	0
理学部(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	0.0	0.0	0
三相乳化(%)	2.0	0.7	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0

# 工学研究所だより

2013年5月1日 発行

No. 2013-1

ご意見ご要望はこちらまで

神奈川大学工学研究所 事務局：萩原  
〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1  
Tel: 045-481-5661 (内線 3631)  
e-mail: hagi@kanagawa-u.ac.jp

## 2013年度運営委員の紹介と役割分担

運営委員会は各学科および教室系より選出された7人の運営委員、所長指名の委員会委員長2名および所長の計10名で構成され、工学研究所の運営のために以下の分担で仕事を進めております。

### 運営委員会の構成

新中 新二 (所長：統括)  
伊東 弘行 (機械)  
山口 栄雄 (電気)  
佐藤 憲一 (物生：所報編集担当)  
奥野 祥二 (情シ：自己点検・評価担当)  
中島 健一 (経工：講演会企画担当)  
趙 衍剛 (建築)  
山崎 教昭 (教室)  
事務局：萩原健司、金子信悟、八高優勝、沼田智恵

### 研究支援委員会

委員長：櫻井 忠光  
委員：伊藤 勝悦 山口 栄雄 杉本 剛  
中易 秀敏 島崎 和司 亀山 敦

### 大型装置管理委員会

委員長：内藤 周次  
委員：井川 学 岡本専太郎 小出 芳弘  
中尾 陽一 中山 明芳 松本 太  
平手 孝士 横澤 勉 山口 栄雄

### 関連委員会

#### 神大テクノフェスタ 2013 実行委員会

委員長：渡辺 良男  
委員：選出依頼中

#### 工学部・工学研究科・工学研究所紹介冊子編集委員会

委員長：成田 清正 副委員長：原村 嘉彦  
委員：土屋 健伸 池原 飛之 瀬古沢照治  
中島 健一 内田 青蔵 宇佐見義之  
岡本専太郎 (協力：広報委員長)

#### 工学研究所共同研究、プロジェクト研究

##### 2012年度 共同研究 (終了)

- ・11-A1 磁性体材料と超伝導体材料を使った量子効果デバイスの試作 (中山：電気 300万円)
- ・11-A2 持続可能社会実現のためのリーン生産・物流システムに関する研究 (中島：経工 210万円)

##### 2013年度 共同研究 (継続・新規)

- ・12-A1 環境調和型物質変換および新エネルギープロセス創出の基盤となるナノ構造触媒の開発 (引地：物生 150万円)
- ・12-A2 安全・安価な新型空気電池開発のための要素技術の検討 (松本：物生 230万円)
- ・12-A3 カーボンナチューブ内部のナノ空洞を利用した水分子配向制御による極微小誘電体の創製とその物性解明 (松田：物理 320万円)
- ・13-A1 小型電気自動車のためのCFPRボディと車両制御の融

合技術開発 (林：機械 300万円)

- ・13-A2 マイクロ波回路モデルによる超電導素子の高周波応答の解析と動作検証 (中山：電気 200万円)
- ・13-A3 ドライバーの心理・生理機能と車輻の協調による次世代交通システムの構築 (中易：経工 200万円)

##### 2012年度 プロジェクト研究 (終了)

- ・09-A5 振動エネルギー流れに基づくシステムの評価と設計 (山崎：機械)
- ・10-A1 高性能熱電発電材料の開発 (山村：物性)

##### 2013年度 プロジェクト研究 (新規)

- ・13-A1 高速高精度 DNA 増幅装置の開発 (山口：電気)
- ・13-A2 刺激応答性材料の開発 (亀山：化学)

## 工学研究所からのお知らせとお願い

### 1. 運営委員会報告

運営委員会の主な議題をお知らせします。

#### 第1回 (4月17日開催)

- 1) 運営委員の紹介
- 2) 所長指名の運営委員の了承
- 3) 2013年度予算について
- 4) プロジェクト研究・客員研究員・特別研究員の募集
- 5) テクノサークル支援事業の募集
- 6) 2013年度学部等自己点検について
- 7) 大型装置管理委員会報告
- 8) 神大テクノフェスタ 2013 について

### 2. 2013年度工学研究所予算について

本年度の工学研究所総予算は24,827,000円となりました。經常予算は、20,537,000円、特別予算は4,290,000円です。内訳は以下のとおりです。

【經常予算】共同研究	14,000,000円
大型共同設備運用	4,000,000円
研究所運営	2,537,000円
【特別予算】神大テクノフェスタ 2012	2,790,000円
テクノサークル支援事業費	1,500,000円

### 3. 工学研究所所報原稿の募集

所報36号の総合論文、トピックス、随想等の原稿を募集いたします。詳しくは後日所員メーリングリストにてお知らせいたします。原稿締切9月末 発行予定11月末

### 4. 工学研究所プロジェクト研究の募集

平成25年度前期 工学研究所プロジェクト研究のテーマを募集しております。詳細については4/18に所員メーリングリストにてお知らせのとおりです。

#### 申請書応募締切 5/13 (月)

ヒアリング開催予定 5月末～6月上旬

### 5. 工学研究所テクノサークルの募集

平成24年度工学研究所主催テクノサークルを募集しております。詳細については4/18に所員メーリングリストにてお知らせのとおりです。応募件数多数の場合は研究支援委員会にて審議を行います。申請書応募締切 5/13 (月)



# 工学研究所だより

2013年8月10日 発行 No. 2013-2  
 神奈川大学工学研究所  
 〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋3-27-1  
 Tel:045-481-5661 (内線 3631)  
 e-mail:hagi@kanagawa-u.ac.jp

## 神大テクノフェスタ 2013 開催のお知らせ

本年で第6回目となる『神大テクノフェスタ 2013』を以下の要領で開催することとなりました。実行委員会では、多くの方のご支援のもと、充実したテクノフェスタとなるよう準備を進めております。皆様のご来場を心よりお待ちしております。

### 開催の趣旨：

神奈川大学工学部・工学研究科・工学研究所の研究実績・ポテンシャルを社会に広くアピールし、「神奈川大学」のブランドを高めるため、工学研究所・工学研究科・工学部が共同して、研究成果の発表・展示・実演を実施する。

テーマ：暮らしと環境の未来

開催日：2013年12月6日（金） 12:00～17:00

### 開催内容：

#### (1) 講演会（本館 804 会議室）

第1部 工学研究所共同研究報告会（3件）14:20-15:50

第2部 特別講演会 16:00-17:00

沼田 治 筑波大学生命環境系教授(菅平高原実験センター長)  
 『発酵茶高分子ポリフェノール MAF の生理機能とその応用—MAF による高齢者の生活改善—』

#### (2) 院生/学部生によるポスター発表・作品展示(2号館演習室)

12:00～15:00

#### (3) 実演展示

- ・江上研究室「宇宙エレベーター」（本館屋外）
- ・林研究室「ロボット展示」（2号館エントランス）

#### (4) 研究相談窓口(2号館演習室) 12:00～15:00

#### (5) 企業展示(2号館演習室) 12:00～15:00

### 開催組織：

開催委員長	工学部長	庄司 正弘
開催副委員長	工学研究科委員長	遠藤 信行
	工学研究所長	新中 新二
実行委員長	渡辺 良男	
実行委員	伊東弘行、平岡隆晴、小出芳弘、高野倉雅人	
	中島健一、津田良樹、鈴木友之	

## 工学研究所からのお知らせとお願い

### 1. 運営委員会報告

前号の工学研究所だより発行からこれまでに開催した運営委員会の主な議題をお知らせします。

#### 2013年度 第2回（5月15日開催）

1. プロジェクト研究募集状況について
2. 再任人事と継続プロジェクト研究の審査について

3. テクノサークル支援事業募集状況について
4. 所報 36号について
5. 2013年度学部等自己点検について

#### 2013年度 第3回（6月26日開催）

1. 各委員会の報告
  - 1) 研究支援委員会（審査会）
    - ・新規客員研究員2名
  - 2) テクノフェスタ実行委員会
  - 3) 講演会企画委員会
    - ・暮らしの中のサイエンス講演会企画案について
2. 所員会議（7/10）の議題について
3. 所報 36号の執筆者について
4. テクノサークルについて

#### 2013年度 第4回（7月24日開催）

1. 各委員会等の報告
  - 1) テクノフェスタ実行委員会
  - 2) 所員会議の報告
2. 来年度の共同研究の募集について
3. 後期プロジェクト研究の募集について

### 2. 工学研究所共同研究、プロジェクト研究の募集

2014年度共同研究と2013年度後期プロジェクト研究のテーマを募集しております。

締切は10月4日（金）を予定しています。

※共同研究継続の場合も継続申請書をご提出ください。

不明な点は工学研究所事務局まで問い合わせください。是非これらの制度を活用して、研究にお役立ていただければと思います。

### 3. 客員教授ご推薦のお願い

工学研究所客員教授の推薦をお願いいたします。必要書類は申請書/推薦書で、詳細は近日中に配信するメールをご参照ください。締切は10月4日（金）を予定しています。

### 4. 所報 原稿執筆のお願い

所報 36号の原稿（総合論文・トピックス・随想）を募集いたします。詳細は8月4日配信のメールをご参照ください。原稿の受付締切は8月23日（金）、提出期限は9月20日（金）を予定しています。

### 5. 連続講演会「暮らしの中のサイエンス」開催のお知らせ

工学研究所・工学研究科共催の連続講演会のテーマ、日程が以下のとおり決定いたしましたのでお知らせいたします。

『コンピュータを安全に使うには』

オーガナイザー：情報システム創成学科 教授 藤岡 淳  
 日時：10/26, 11/9, 16, 12/7 土曜日 14:00～16:00 全回

場所：KUポータスクエア

## 6. 総合学術研究推進委員会／研究委員会報告

今年度これまでの委員会での議題は以下の通りです。

### 2013年度 第1回（4月17日開催）議題

1. 報告事項
  - 1) 昨年度の活動総括
  - 2) 本年度の活動予定
  - 3) H24年度産官学連携推進活動の成果
  - 4) 助成金公募状況
  - 5) H25年度学術研究振興資金の選考結果
  - 6) 2009～13年度科研費助成事業に係る申請と採択状況
  - 7) ひらめき☆ときめきサイエンス～ようこそ大学の研究室へ～KAKENHI（研究成果の社会還元・普及事業）H25年度選定結果
  - 8) 研究所の中期目標・行動計画・評価指針
2. 審議事項
  - 1) プロジェクト研究客員教授の任用
  - 2) プロジェクト研究客員研究員の任用
  - 3) アジア研究センターの所員候補の推薦

### 2013年度 第2回（5月15日開催）議題

1. 報告事項
  - 1) 助成金公募状況
  - 2) 2013年度科研費助成事業採択課題一覧
  - 3) 研究所の活動報告および活動計画の報告
  - 4) 学会等出張に関するガイドラインの改定
2. 審議事項
  - 1) 総合学術推進委員会の中期目標・行動計画・評価指標の見直し
  - 2) プロジェクト研究所の設置

### 2013年度 第3回（6月19日開催）議題

1. 報告事項
  - 1) 助成金公募状況
  - 2) 競争的資金に係る間接経費使用報告書（H24年度）
  - 3) 大学発・政策提案制度の提案書類の提出
  - 4) アジア研究センターの中期目標・行動計画・評価指標
  - 5) アジア研究センターの活動計画の報告
  - 6) 神奈川大学出版助成事業に係る出版委員会の設置
2. 審議事項
  - 1) プロジェクト研究所の2012年度活動報告および2013年度の活動計画
  - 2) プロジェクト研究所客員教授の任用
  - 3) 「神奈川大学研究倫理審査委員会」および「神奈川大学における人を対象とする研究に関する倫理審査委員会」委員について
  - 4) 2014年度文部科学省補助金に係る構想調書・計画調書の公募
  - 5) 2014年度科学研究費助成事業の公募

- 6) 2014年度日本私立学校振興・共済事業団学術研究振興資金の公募
- 7) 2014年度日本私立学校振興・共済事業団学術研究振興資金（若手研究者奨励金）の公募
- 8) 2014年度国際交流（学術研究）事業の公募

### 2013年度 第4回（7月17日開催）議題

1. 報告事項
  - 1) 助成金公募状況
  - 2) H25年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」の採択
  - 3) 2014年度学術振興資金の申請に係る学内順位
  - 4) 神奈川大学出版助成事業に係る出版委員会の設置
  - 5) 神奈川大学出版助成事業に係る助成対象の審査結果
  - 6) 神奈川大学における人を対象とする研究に関する倫理審査委員会の審査結果
  - 7) プロジェクト研究所の設置期間の延長
2. 審議事項
  - 1) プロジェクト研究所客員研究員の任用
  - 2) 工学研究所客員教授の任用更新
  - 3) 神奈川大学における人を対象とする研究に関する倫理審査委員会の委員委嘱

### 工学研究所 新入職員のご紹介

本年の4月1日付で、工学研究所に専任職員として金子信悟技術員が着任しましたのでご紹介いたします。



氏名：金子 信悟（かねこ しんご）

配属先/職種：教務技術支援課（工学研究所）/教務技術職員

出身校：神奈川大学（工博）

経歴：（独）物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 博士研究員、（中国）蘇州大学 化学電源研究所 博士研究員などを経て、4月1日より本学に着任。

工学研究所に配属となりました金子と申します。私は工学部応用化学科（現：物質生命化学科）の出身で、萩原技術員とは先輩後輩の関係にありますが、垣根を越えて一緒に仕事をさせて頂いております。工学研究所をご利用になる皆様には安全かつ快適にお使い頂けるよう、大型装置類の管理維持、ご研究のサポートに徹するとともに、神大の発展・工学研究所のニーズ拡大に努めて参ります。また課外活動としてリチウムイオン二次電池オープンラボにおけるアドバイザーも担当させて頂いておりますので、今後の神大発の新技術の確立に向けた活動やその支援にも取り組んで参りたいと思っております。宜しくお願い致します。

.....  
工学研究所だよりの内容等について、ご質問、ご意見等がございましたら工学研究所 事務局：萩原（内線 3631、hagi@kanagawa-u.ac.jp）までお知らせください。

# 神奈川大学工学研究所所報執筆規程

1978年（昭和53年）2月5日

改訂1988年（昭和63年）4月13日

改訂1990年（平成2年）7月18日

改訂1991年（平成3年）5月29日

改訂1994年（平成6年）1月26日

改訂2005年（平成17年）1月27日

## 1. 投稿資格

投稿筆頭者は原則として神奈川大学工学部属教職員とする。ただし原稿を編集委員会が依頼する場合はこの限りではない。また連名者については制限しない。

## 2. 記事の種類

### 巻頭言

**論説** 学問・技術・本研究所の事業・動向などに関する論説、意見。

**総合論文** 専門の学協会などに発表された研究論文を骨子として、著者の一連の研究をまとめ、これにその分野における地位を明らかにするような解説を若干つけたもの。

**共同研究報告** 発足時点では〔共同研究の紹介〕、中間時点では〔共同研究の現況〕、研究終了または一段落の時点では〔共同研究の成果要約〕として、その現状が報告される。

**総説** 総合論文と略同一性格の記事であるが、解説的色彩の強いもの。

**トピックス** その時々のトピックスについての展望あるいは解説。

**随想** 研究・開発などの思い出、意見、感想、経験談など。

**国際交流研究** 学外（国内、国外）における研究・講義・出張に関する経験談など。

**特集** その号の特集として特別記事を設けることがある。

## 3. 用語

用語は和文とする。ただし総合論文に限り欧文でもよい。また〔英文目次〕作成のため、原稿には〔英文題目〕のほか〔著者氏名〕および〔職名、所属〕の英語名をつける。

## 4. 提出期日

その年度により定める。

## 5. 頁数

以下の頁数はすべて〔刷り上り〕のものを示す。

**総合論文** 原則として20頁以内。和文の場合は〔欧文内容概要（1頁以内）〕、欧文のときは〔和文内容概要（1頁以内）〕をつけることができる。

**論説・随想** 原則として4頁以内。

**総説・トピックス・その他の記事** 原則として8頁以内。

## 6. 原稿の書き方

原稿の書き方は、この〔規程〕ならびに〔神奈川大学 工学研究所 所報 執筆要領〕による。

## 7. 原稿の責任と権利

掲載された論文などの内容についての責任は著者が負うものとする。またその著作権・編集出版権は〔神奈川大学 工学研究所〕に属する。

## 8. 採否

原稿の採否および分類は〔神奈川大学 工学研究所 編集委員会〕において行う。

## 9. 原稿の提出先

原稿の提出先は〔神奈川大学 工学研究所 事務室〕とする。そこで受領した日を原稿受付日とする。

## 10. その他

- (1) 原稿の枚数が規定限度を超過する場合は委員会の承認を要するが、状況により超過分の実費を徴することがある。
- (2) 図が印刷に不適当な場合は、専門家に依頼して書直すことがある。この場合の経費は著者負担とする。

# 工学研究所所報執筆要領

工学 太郎\*      研究所 花子\*\*

## Making Reports of Research Institute for Engineering

Taro KOUGAKU\*      Hanako KENKYUJO\*\*

### 1. 緒言

この工学研究所執筆要領は、このファイル自身が所報原稿のテンプレートになっているので、著者が別にタイプしてある原稿をこの様式内にペーストすれば、以下に記載する体裁の原稿が作成される。

テンプレートファイルは工学研究所事務室から著者あてにメールにより送付する。

原稿は、テンプレート (A4 版) に従って執筆し、提出の際は、印刷した原稿 (ハードコピー) とそのデジタルデータ (ファイル) を提出する。ファイルは MS Word (Windows または Mac) または TeX とする。

原稿記載の順序は、標題、本文、文献、付録、である。

### 2. 本文及び原稿の体裁全般

A4 版用紙を用い、本文レイアウト (1 ページあたりの文字数) は、25 字×45 行×2 段=2250 字とする。ただしタイトルのみは 1 段組である。

MS Word の“ページの設定”の“文字数と行数”のタブ中の設定はフォントサイズ 8、段数 2 で文字数 26、行数 45 とし、“余白”のタブ中の設定は上 45 下 40 左 34 右 34 としてある。

和文文字は MS 明朝、英文文字は Times New Roman とする。ただし、記号などに Symbol を用いることが出来る。

本文、図、表及び式は原則として左右の段にまたがらないように書く。

小数点は [.] を用い、カンマ [,] を用いない。

句読点は [,] [.] とし、[,] [。] を用いない。

脚注はなるべく避ける。

### 3. 記号及び単位の書き方

諸記号の字体は次のとおりとする。

(種別)	(字体)	(例)
数学的演算記号	立 体	sin, sinh
単位記号	立 体	cm, kg, MΩ
ベクトル量	斜体ゴシック	速度 $V$ , 力 $F$
量記号	斜 体	周波数 $f$ , 長さ $l$
化学記号	立 体	H <sub>2</sub> O, BaTiO <sub>2</sub>

文字の大きさは表 1 に示すとおりとする。

### 4. 図、写真及び表の作成

図、写真及び表が単段 (片側) に収まらない場合は 2 段 (両側) にまたがって書くことができる。

図、写真及び表の横に空白ができて、その空白部には本文を記入しない。

図、写真、表と本文及び図表相互の間は 1 行余白をとる。

図、写真、表の見出しは本文と同一言語とする。図及び写真の見出しはその下に、表の見出しは上を書く。

図、表中の記号類は、小さすぎて判別不能にならないようにする。また、複雑な記号類は、大きめに描くようにする。

写真は本文に貼るだけでなく、写真のファイルを添付する。

### 5. 数式

数式エディタを用いて記載する。

式は単列に書くように整形する。

字体は Times New Roman を使う。ただし、Symbol は使用できる。

数式は原則として文章の行の中に入れない。やむを得ず挿入する場合には、1 行高さを守る。

\*教授 機械工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering

\*\*助手 建築学科

Research associate, Dept. of Architecture

## 例1 [分数式の例]

…これは  $(a+b)/(c+d)$  の形を取る。

## 例2 [指数式の例]

…電流は  $i = I \exp(-t/x)$  の形となる。

文中でなく、式を別行にする場合には、次のように書いても良い。その結果、[上例の式]は次の形を取る。

## 例1 [分数式の例]

…その結果、これは次式の形を取る。

$$\frac{a+b}{c+d} \quad (1)$$

## 例2 [指数式の例]

…その結果、電流は次式の形となる。

$$i = Ie^{-t/x} \quad (2)$$

## 6. 文献記載方法

文中の文献引用は、引用箇所文献番号を上付きカッコでつける。

参考文献 (References) は番号に ( ) を付して本文末に列記する。

引用文献は原則として以下の A, B のように記載する。

## (A) 雑誌の場合

(No.) 著者名, “標題”, 雑誌名, 巻一號 (発行年-月), p.ページ.  
例

(x) 赤坂憲夫, 青山幸夫, 宮下俊夫, “広帯域増幅器の特性”, 電子通信学会誌, 52-192 (1977-8), p.1125.

(x) E. W. Euler and R. F. Stoessel, “……”, Mech. Engng., 90-3 (1968-3), p.42.

## (B) 単行本の場合

(No.) 著者名, “書名”, 発行所名, (発行年), p.ページ.

例

(x) 田部浩三, 竹下 誠, “塩酸触媒”, 産業図書, (1976), p.1225.

## 7. 原稿作成上のヒント

このテンプレートは Windows MS Word 97 で作成してある。著者が別に書いた原稿をコピーペーストすれば、自動的に割付が決定する。

Word からコピーペーストする際、書式情報無しテキストのみをペーストするには、コピーした後にメニューの“編集”から“形式を選択して貼り付け…”を選択し、“テキスト”を選ぶ。

第1ページ標題部分は1段組である。この部分では、項目ごとにコピーペーストが必要である。

本文は著者原稿から図、表、脚注を除いてコピーし、テンプレートにペーストする。その後で、図等のスペー

スを作ってテキストボックスを挿入し、その中に図などをペースト、あるいはファイルからの挿入をする。

第1ページの脚注 (著者所属など) には、直接入力しても、コピーした内容をペーストしても良い。ただし、MS Word の制限により、脚注の機能を先頭の“1. 緒言”の後ろに見えないように白文字で“\*”をつけてある。ここを削除すると脚注も消えてしまうので注意が必要である。(標題下の著者名に脚注の機能をつけるべきだが、その場合は脚注が両段にまたがってしまうため、この形式を採用した)

このテンプレートについて不明な点がある場合は、工学研究所 事務局に問い合わせる。

## 8. 結言

校正は著者に依頼するので、校正刷りが到着後、速やかに校正を済ませて、工学研究所 事務室まで返送する。校正は、内容が著者提出のハードコピーと一致することを確認するものであって、変更を加えることはできない。

著者の責任による修正が生じた場合には、その修正に必要な実費を徴収する。

表1 文字及びサイズ

題目	MS 明朝	14 点
著者名	MS 明朝	10 点
欧文題目	Times New Roman	12 点
欧文著者名	Times New Roman	9 点
本文	MS 明朝	8 点
本文の各節・小項目	MS ゴシック	8 点
図・表の見出し	MS ゴシック	7 点
参考文献・脚注	MS 明朝	7 点

## 参考文献

(1) 工学太郎, 研究所花子, “執筆要領”, 工学研究所報, 27号 (2004-11), p.126.

(雑誌の場合)

(2) 工学太郎, 研究所花子, “工学研究所報 27号” 工学研究所,

(2004), p.126.  
(単行本の場合)

#### 付録

[参 考] 研究所所報の配布

刷上がった所報は以下の各者に1部宛贈呈する.

- (1) 本学理事および工学部所属教職員.
- (2) 理, 工学部を有する国内の大学またはそれに準ずる学校.
- (3) 官公庁の研究機関.
- (4) 主要の学協会.
- (5) 民間の主要研究機関.
- (6) その他委員会が認めたもの.

[資 料] 英文用語一覧

Research Institute for Engineering	工学研究所
Science Reports of Research Institute for Engineering	工学研究所所報
Faculty of Engineering	工学部
Department (Dept.) of	学 科
Mechanical Engineering	機械工学
Electrical and Electronic Information Engineering	電気電子情報工学

Material and Life Chemistry	物質生命化学
Information Systems Creation	情報システム創成
Industrial Engineering and Management	経営工学
Architecture	建築学
Mathematics	数 学
Physics	物理学
Chemistry	化 学
Biology	生物学
Professor	教 授
Professor Emeritus	名誉教授
Associate Professor	准教授
Assistant Professor	助 教
Research Associate	助 手
Technical Assistant	技術員
Graduate (M.C.)	大学院 (博士前期課程)
Graduate (D.C.)	大学院 (博士後期課程)
Research Student	研究生
Dean	学部長
Chairman of Dept. of ...	学科主任
Abstract	概 要

注: 工学部, 准教授, 助手, 技術員, 研究生などについては種々の呼称があるが, 上記のように統一する.



## 編集後記

編集委員ならびに工学研究所事務職員のご協力のもと、工学研究所所報第37号が刊行となりました。お忙しいところ、例年になく多くの方が進んで原稿をお寄せ下さいましたことに厚くお礼申し上げます。

所報の編集にあたっては、工学研究所の年間活動および所員の研究分野の紹介と研究のポテンシャルの高さを知って頂けるよう配慮しました。新任の教員には、これまでやってこられた専門分野の研究を存分にアピール出来るよう総説を執筆頂きました。また、本年度をもって退職される教員には大鑑を短く纏めた随想を執筆頂きました。さらに、工学研究所共同研究の成果報告に加えて工学研究所の年間活動が一目で分かる年次報告等も記載してあります。産官学と連携して研究活動を行っている教職員の活動や研究成果も可能な範囲で工学研究所所報に公表したいと思います。こうした活動を通して、産官と工学研究所とのより緊密な関係が確立され、産官学協同研究がさらに発展することを期待しています。

なお、所報はホームページにも掲載されていますので、より多くの方々にお読み頂けるものと思います。発刊にあたりご協力頂きました方々に改めて敬意を表するとともにご協力に感謝申し上げます。

物質生命化学科 佐藤憲一

工学研究所 所報 (No. 37)

工学研究所 所長 新中 新二

工学研究所 所報 編集委員会

委員長 佐藤 憲一 (物質生命化学科)  
委員 伊東 弘行 (機械工学科)  
穴田 哲夫 (電気電子情報工学科)  
奥野 祥二 (情報システム創成学科)  
中島 健一 (経営工学科)  
趙 衍剛 (建築学科)  
岩倉いずみ (化学教室)

SCIENCE REPORTS (No. 37)  
of  
Research Institute for Engineering (KANAGAWA University)

Director of the Institute Shinji SHINNAKA

Chief Editor Kenichi SATO (Dept. of Material and Life Chemistry)  
Editor Hiroyuki ITO (Dept. of Mechanical Engineering)  
Tetsuo ANADA (Dept. of Electrical, Electronics and Information Engineering)  
Shouji OKUNO (Dept. of Information Systems Creation)  
Kenichi NAKASHIMA (Dept. of Industrial Engineering and Management)  
Yan-Gang ZHAOO (Dept. of Architectonics)  
Izumi IWAKURA (Dept. of Chemistry)

---

神奈川大学工学研究所所報第37号

2014年11月25日 印刷  
2014年11月28日 発行

編集兼発行者 神奈川大学工学研究所  
〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

印刷所 共立速記印刷株式会社  
東京都千代田区飯田橋 3-11-24

---

RESEARCH INSTITUTE FOR ENGINEERING  
KANAGAWA UNIVERSITY

3-27 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan