

八戸工業高等専門学校

紀 要

第 52 号

平 成 30 年

八 戸 工 業 高 等 専 門 学 校

八戸工業高等専門学校紀要 第52号 目次

＜教育論文＞

八戸高専におけるライティングチームティーチングを通じた語彙指導	菊池秋夫 マイケル・モリス	1
---------------------------------	------------------	---

組み込みロボット授業における地域企業と連携したものづくり技術交流の実践	細川靖昭 吉田雅敏 秋中ノ勇 中遠藤達隆 工藤	5
-------------------------------------	-------------------------------------	---

＜研究論文＞

リーマン予想上の、関数 $S(t)$ の小区間における上限に対する極値問題を用いたプロセス	若狭尊裕	11
---	------	----

メディシンボール投げにおける投擲距離とピークパワーの関係	川端良介 大島義晴	17
------------------------------	--------------	----

岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』の物語舞台 -旧南部氏支配地域における十和田湖創生説話の分布-	齋麻子	21
---	-----	----

モンゴル自主探究研修内でのモンゴル語講座の試み	吉田雅昭 三篠浦牧子 篠原学爾	27
-------------------------	-----------------------	----

高極性場を有するレゾルシン環状四量体誘導体による糖類の分子認識	菊地康昭 佐藤久美子	33
---------------------------------	---------------	----

油潤滑下におけるPEEK複合材料とWJ2の摩擦摩耗特性の比較	山内達八 赤垣友治	39
--------------------------------	--------------	----

血管三次元実形状モデル構築におけるトポロジーベーストモデルを介したイメージベーストモデリング	森大祐 アロノヴィエズジェレミ ヴェルブケン アヌ・ソフィ	45
--	-------------------------------------	----

擬似的な白色化信号を用いた補聴器用ハウリングキャンセラの検討	工藤憲昌 藤村達弘 釜田谷所博嘉 田所	53
--------------------------------	------------------------------	----

古典情報の「共有」と量子「状態」の関係 ー続・ 量子力学の半分は情報理論であるー	中ノ勇人	57
---	------	----

Off-axisスパッタZnO薄膜の水素トリートメント効果	中澤嘉孝 鎌井津美 長田貴 赤谷川 赤垣友治	65
-------------------------------	------------------------------------	----

新教材・新教育法の開発を目指した3Dプリンタによる分子 計算のマテリアリゼーション(1) ー 研究計画とC60フラーレンのマテリアリゼーション ー		松 山	橋 田	信 一	明 雅		71
TTAと中性配位子を含むチューブ状含浸型液体膜によるラ ンタノイド (III) の輸送挙動		中 小	村 泉	重 友 貴	人 紀		79
相状態ー粘度測定装置の開発と有機修飾シリカーポリスチ レン系の粘度測定		本 今 相	間 野	哲 千 幸	雄 尋 輝		85
地元未利用無機資源充填グラフト化PVCの合成と物性評価		佐 山 菊	藤 地	久 本 康	美 子 歩 昭		91
遺伝子組み換えによる糞便汚染マーカー検量線の作成		田 起 板 矢	中 田 垣 口	優 賢 世 淳	希 親 一 一		97
<報告>							
高専統一ネットワークへの更新 ～八戸高専の取り組み～		伊 佐	藤 藤	光	博 健		103
5学年人文社会系選択科目「地域資源と文化」における地 域資源発掘調査 -COC事業とともに-		齋	麻		子		109

RESEARCH REPORTS

National Institute of Technology, Hachinohe College

No.52 2017

Contents

<Education Theses>

Vocabulary Building through Team-teaching Writing Classes at National Institute Technology, Hachinohe College	 Akio Kikuchi Michael Morris	 1
Craftsmanship Tehnology Exchange which Cooperated with the Local Company on Handicraft Class of Line-following Robots by Microcomputers	 Yasushi HOSOKAWA Masaaki YOSHIDA Toshihiro AKITA Hayato NAKANO Tatsuya TOHDA Takao KUDOH	 5

<Research Theses>

Process using the extremal problem for the supremum of the function $S(t)$ on short intervals under the Riemann Hypothesis.	 Takahiro Wakasa	 11
Relationship between medicine ball throw distance and peak power	 Ryosuke KAWABATA Yoshiharu OHSHIMA	 17
The Story Setting of Towadasan-honnchi-yuraiki (The Origin of Lake Towada) based on the Text included in Miyazaki Old Book Collections at Iwate University -The Distribution of the Tales of Lake Towada in the Domain of the Nanbu Clan-	 Asako SAI	 21
A Study of Trial Mongolian Classes Prior to Self-Inquiry Activities in Mongolia	 Masaaki YOSHIDA Makiko MIURA Gakuji SHINOHARA	 27
Molecular recognition of saccharides by the use of resorcinol cyclic tetramer derivatives having high polarity	 Yasuaki KIKUCHI Kumiko SATOH	 33
Comparison of Friction and Wear Properties in PEEK Composite and WJ2 under Oil-Lubricated Conditions	 Tatsuya YAMAUCHI Tomoharu AKAGAKI	 39
An Image-based Modeling via a Topology-based Model for Construction of 3D Realistic Vessel Mode	 Daisuke MORI Jérémie ARONOVIEZ Anne-sophie VERBEKEN	 45
Howling canceller for hearing aids using quasi-whitened input signals	 Norimasa KUDOH Tatsuhiko FUJIMURA Hiroyuki KAMAYA Yoshiaki TADOKORO	 53
Classical information can change a physical state of a quantum system - Quantum state is informative -	 Hayato NAKANO	 57

Effect of the hydrogen treatment on ZnO thin films deposited by off-axis sputtering	Yoshitaka NAKAMURA Natsumi SAWAI Takaharu KAMADA Akira HASEGAWA Tomoharu AKAGAKI	65
Materialization of Molecular Calculation by 3D Printer with the Aim of the Development of New Teaching Material and Teaching Method (1) — Research Plan and Materialization of C60 Fullerene —	Nobuaki MATSUHASHI Kazumasa YAMADA	71
Transport of Lanthnoids(III) through Tubular Supported Liquid Membrane containing TTA and Neutral ligands	Shigeto NAKAMURA Yukinori KOIZUMI	79
Viscosities and phase behavior of polystyrene – organic hybridized silica nanoparticle system via rotational viscometer.	Tetsuo HONMA Chihiro KON Kouki AINO	85
Synthesis and Characterization of the Grafted PVC Filled with Local Inorganic Resource Underutilized	Kumiko SATOH Ayumi YAMAMOTO Yasuaki KIKUCHI	91
Generation of Standard Curves for Quantitative PCR of Fecal Markers utilizing Genetic Engineering Techniques	Yuki TANAKA Kenshin OKITA Yoichi ITAGAKI Junichi YAGUCHI	97
<Report>		
A Report of Updating to KOSEN Unified Designed Network	Mitsuhiro ITO Ken SATO	103
The Investigation of the local Cultures in South East Aomori Prefecture to Rediscover Their Values in “Culture and Local Resources (the Optional Subject for Humanities and Social Studies)” -as one of the COC (the Center of Community) Projects at National Institute of Technology, Hachinohe College-	Asako SAI	109

八戸高専におけるライティングティームティーチングを通じた語彙指導⁽¹⁾

菊池 秋夫*, Michael Morris*

Vocabulary Building through Team-teaching Writing Classes at National Institute Technology, Hachinohe College

Akio Kikuchi, Michael Morris

*総合科学教育科

Abstract : In colleges of technology, including National Institute of Technology, Hachinohe College, the continuation of the curriculum from the lower grades to the higher has been one of the long-remaining problems. This study illustrates how to solve this problem by giving vocabulary building through team-teaching writing instructions for 4th year students.

Keywords : English education, vocabulary building, team teaching, writing

1. 緒言

高等専門学校においては、本科 1 年から本科 5 年（高校 1 年から大学 2 年）まで継続でカリキュラムを展開できるというメリットがある。英語も低学年においては、おおむね高等学校と同じカリキュラム、高学年では大学教養課程と類似の授業メニューという形で従来行われてきた。低学年と高学年の接続となる 4 年生においては、授業時間数が週当たり 3 年生より減少することもあり、授業展開で問題を抱えていた。語彙と作文の試みでは、門田 (2003)⁽²⁾および望月等 (2003)⁽³⁾で実践例が報告されているが、本研究では、ネイティブスピーカーとコラボレーションしたライティング指導を通じ、語彙学習への不安解消を図ってみた。

2. 背景

背景として、主に次の 4 点に分けられる。まず、国際交流の機会が増え、実地で英語を使う機会は増えており、参加を希望する学生の数も増えている。しかしながら、必ずしも英語力向上につながっているとばかりは限らない。また、消極的な態度をとる学生の数も減少傾向にはあるものの、決してなくなっているわけではない。第 2 の要素として、英語のカリキュラム上の問題が挙げられる。八戸高専では、4 年生で英語の時間が減少する。本科 1 年から 3 年までは、2 種類の 1～3 年生まで週 2 回「英語」I, II, III（検定教科書、INPUT 中心）「英語コミュニケーション」I, II, III（SKYPE 英会話等、OUTPUT 中心）があるが、4 年生になると「英語演習」1 科目のみになる。し

たがって、一つの授業で INPUT, OUTPUT を兼ねなければいけない。第 3 の理由として、内容の問題がある。従来の「英語演習」では、TOEIC 対策に向けた問題演習をメインとしており E-learning 導入の切掛けにはなったものの、初期の目的は果たして継続する意義が問われる状況であった。第 4 の理由として、学生自身が抱える英語の悩みに関する問題である。学生は、とりわけ語彙不足の意識が高い。八戸高専における英検受検対策などのため、学習者の意識以上に定着している可能性も否定できないが、その可能性を学習者自身が認知できていない。また、従来の語彙学習では、①市販単語集で範囲を指定して単語テスト②予習指示個所の単語調べ、など間接的な学習機会の提供に留まっていた。

本研究では、国際交流やインターンシップなどの実地で使う状況を考慮し、英検 2 級で writing が導入されたこともあり、Native Speaker と日本人教員のコラボレーションにより、writing を通じて語彙を「使う必要性」を挙げることはできるか？また、語彙を使うことに対して不安を和らげることはできないか？という問題に取り組んだ。

3. 実施

平成 29 年度春・夏学期 4 年生「英語演習 IA」の時間において実施した。授業時間は 90 分であり、担当者は筆耕者と Michael Morris の 2 名である。使用テキストは整美堂『Smart Writing-Active Approach to Paragraph Writing-』である。授業前半では、テキストに沿った語彙、リスニング、整序問題を解きながら INPUT に務め、授業

後半では、テーマを持たせたフリーライティングを実施した。

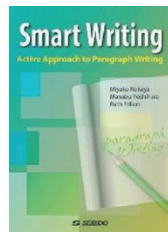


図1 教科書

フリーライティングのテーマは、テキストの課題で未消化の分、およびドローンなど教員側で選んだものとした。教室では、基本的に教員2名が常駐し、片方がテキストの説明、片方がPCによる補助を務めた。



図2 授業風景

フリーライティング時は両方が机間巡回し、学生の質問やサポートにあたった。

4. アンケート実施報告

授業終了後、平成29年9月1日に4学年(170名対象)に対しアンケートを実施し、約半数ほどから回答が得られた(94名；機械工学科24名、電気情報工学科25名、物質工学科28名、建設環境工学科17名)⁽⁴⁾ 以下、重要なポイントをピックアップして結果を見ていきたい。まず、質問項目1「自分の英語力に自信はありますか」である。



表1 アンケート項目1

アンケート1が示すように、英語に対しての自信は60%以上の学生が苦手意識を抱えている。とりわけ、アンケート10の結果から、語彙と文法に対する苦手意識を持っていることが浮き彫りになってる。⁽⁵⁾ では、学生の語彙に対する意識を少し見てみよう。

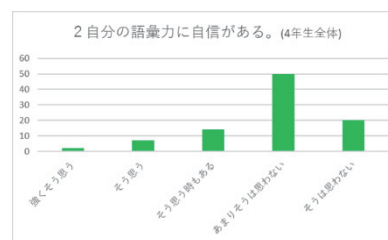


表2 アンケート項目2

アンケート項目2では、語彙に対する意識を探った。英語全体に対してと同様に、70%前後の学生が苦手意識を持っていることが窺われる。この前提をもとに、英語による作文授業で語彙数の増加を探ったのが質問6である。

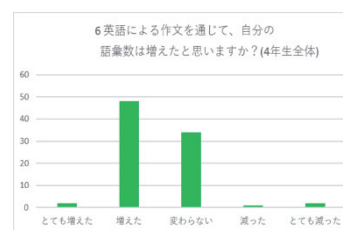


表3 アンケート項目6

アンケート6では、「増えた」と答えた学生が半数近くだった。と同時に、「変わらない」と答えた学生も3割以上超えたことは看過できない。意識の面で、効果があると感じている学習者とあまり効果を感じていない学習者が混在していると言わざるを得ない。未知語の学習効果の面に対し、既習語に関して探ったのが項目7である。



表4 アンケート項目7

この項目でも、アンケート項目6と同じように、「変わらない」の回答が3割を超えたものの、「増えた」の回答も5割に達している。ほんのわずかではあるものの、未習語に関してよりも既習語に関したほうが効果があると意識されている様子が窺える。項目8では、次のように未習語に立体しての不安感を探った。

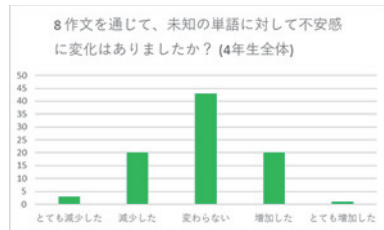


表5 アンケート項目8

アンケート8で示されるように、「変わらない」回答が「増加した」「減少した」の倍に達し、あまり変化を感じなかった学習者が多いことが明らかになった。「増加した」「とても増加した」と「減少した」「とても減少した」はほぼ同比率といってよく、未知語に関しては必ずしも有効ではないことが類推で紀要。アンケート6から読み取れるように、作文を通じて語彙は増えたという学習者が意識を持っている事は窺がえる。また、作文によって語彙を使う頻度も上がったことが裏付けられた(アンケート7)。一方、未知語に関しては「変わらない」が40%以上を占めており、変化が見られなかった。したがって、既習語を活用する場としてのライティングは学習者の意識の面で有益といえよう。

5. 結論

作文指導が語彙学習で、とりわけ既知語を活用する機会を提供する可能性があることがわかった。日本人とネイティブとのチームティーチングにより、各語の語義やスラング的ニュアンスなどについて、多角的に提示できたことは意義があった。今回は学生の意識の面に焦点を当てた。今後の課題として、学生の語彙サイズ計測学年による変化の調査中語既習語の定着状況調査などを実施予定である。

注

- (1) 本稿は平成29年9月2日に京都中小企業会館で行われた全国高専英語教育学会(COCET)第41回研究大会での口

頭発表に加筆修正をしたものである。

- (2) 門田 修平 編 (2003) 『英語のメンタルレキシコン：語彙の獲得・処理・学習』
 (3) 望月 正道・相沢 一美・投野由紀夫 (2003) 『英語語彙の指導マニュアル』
 (4) アンケート

以下の項目にそれぞれ次を基準として回答をよろしくお願ひします。

I 1 強くそう思う 2 そう思う 3 そう思う時もある 4 あまりそうは思わない 5 そうは思わない

1 自分の語彙力は自信がある。 []

2 自分の語彙力に自信がある。 []

3 英文を読んでいるときに発音できない単語が出てくると気になってしまう。 []

4 英語で話しているときに、表現したい語がなかなか出てこない。 []

5 英語で話しているときに、知らない単語・熟語があると勘違いしてしまう。 []

II

6 英語による作文を通じて、自分の語彙数は増えたと思えますか？

1 とても増えた 2 増えた 3 変わらない 4 減った 5 とても減った []

7 作文を通じて、自分の中で知っていた単語を使う頻度は増えましたか？

1 とても増えた 2 増えた 3 変わらない 4 減った 5 とても減った []

8 作文を通じて、未知の単語に対して不安感に変化はありましたか？

1 とても減少した 2 減少した 3 変わらない 4 増加した 5 とても増加した []

9 英単語はどのように覚えたか？ 代表的な方法一つのみを付けてください。

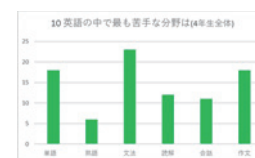
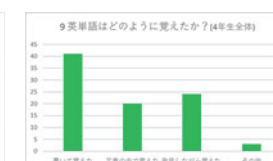
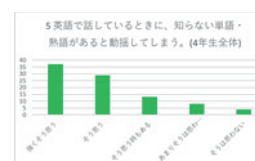
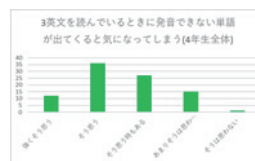
1) 書いて覚えた 2) 文章の中で覚えた 3) 発音しながら覚えた

4) その他 _____

10 英語の中で最も苦手な分野は(単語 熟語 文法 語彙 会話 作文)である。一つのみを付けてください。

ご協力ありがとうございました。

- (5) アンケート項目3, 4, 5, 9, 10



参考文献

- 1) 門田 修平 編 (2003) 『英語のメンタルレキシコン：語彙の獲得・処理・学習』 松柏社
 2) 望月 正道・相沢 一美・投野由紀夫 (2003) 『英語語彙の指導マニュアル』 大修館書店

(原稿受付：2017年11月20日)

組み込みロボット授業における地域企業と連携したものづくり技術交流の実践

細川 靖*・吉田 雅昭**・秋田 敏弘*・中ノ 勇人*・遠田 達也†・工藤 隆男‡

Craftsmanship Technology Exchange which Cooperated with the Local Company on Handicraft Class of Line-following Robots by Microcomputers

Yasushi HOSOKAWA, Masaaki YOSHIDA, Toshihiro AKITA, Hayato NAKANO, Tatsuya TOHDA, Takao KUDOH

* 産業システム工学科 電気情報工学コース

** 総合科学教育科

† 教育支援センター

‡ 電気情報工学科

Keywords: 鉛フリーはんだ, Arduino, はんだ付け講習会, すずメッキ線, スイッチ基板工作, 工場見学

1. はじめに

八戸工業高等専門学校(以後、本校と略す)電気情報工学科第3学年では、図1に示すライントレースを自作ロボットで行う授業「ロボットエレクトロニクス」にて、これまで鉛フリーはんだ付けによるマイコン基板の工作の実践¹⁾や、本校の鉛フリー化を推進するために各学科の協力を得て行った調査²⁾について述べた。前稿³⁾では、平成25年度の取り組みを継続して行った平成26年度のマイコンボード工作の経緯と結果、はんだ付け技能を有する講師によるはんだ付け講習会、そして「ロボットエレクトロニクス」で学んだArduino⁴⁾の特徴の一つであるサーボモータ制御を用いて、電気情報工学科第3学年の「機械工学概論Ⅰ」で学ぶリンク機構理解のためのサーボモータを用いた学習教材の考案と試作、これらの教材を用いた地域の子供向け公開講座に関する検討について報告した。

本稿では、電気情報工学科第3学年生の鉛フリーはんだ付け技術の向上を目指し、地域企業と連携したものづくり技術の交流の実践として、すずメッキ線を用いたスイッチ基板工作と、地域のものづくり企業の工場見学を行った。その結果として、学生の工作技術の向上と学習意欲向上が確認できたので報告する。



図1 ロボットエレクトロニクス授業風景

2. 鉛フリーはんだ付けマイコンボード工作と調査

2.1 平成28年度のマイコンボード工作の実施

電気情報工学科第3学年では、「ロボットエレクトロニクス」の授業にて組み込み技術を学ぶため、Arduino⁴⁾の秋月電子通商製互換マイコンボード⁵⁾を用いる。このボードは未完成品なので、はんだ付け工作する必要がある。秋学期の時間を活用し、鉛フリーはんだのはんだ付けと鉛の環境への影響についてパワーポイントで説明を行った後、温度調節付のはんだごてと専用こて先などの工具や自作の工作マニュアルを用い、練習用基板で鉛フリーはんだ付けの練習を行い、その後にマイコンボードのはんだ付け工作を行った。

はんだ付け工作のサポート教員は細川、野中崇先生、そして補助学生として平成28年度電気情報工学科第3学年の齊藤千奈津さん、電気情報工学科第5学年上井公介君の計4名で行った。秋学期中なので担任の中ノ先生にクラスへ連絡を依頼した。工作実施日は平成28年10月18日(火)の9:00~12:00と、13:00~14:30の2回で合計4.5時間で、前年度と同等の時間とした。

反省点は、マニュアルの記載で書き込み速度が遅く時間がかかってしまうことである。学生側の工作ミスとしては、ジャンパピンの長い方と短い方を間違え逆にはんだ付けした者が多数であった。これらのトラブルがあった学生達もサポート教員や補助学生の対処により、最終的に工作した46名全員がマイコンボードを動作させた。鉛フリーはんだ付けによるマイコンボード工作後の動作率は平成24年度が98%であったが、平成25年度から4年連続で100%となり、想定以上の結果であった。

2.2 マイコンボード工作のアンケート調査項目と結果

マイコンボード工作後に、筆者らが想定した工作時間、説明などが十分で学生達が工作できたか評価を行うため電気情報工学科第3学年の46名を対象にアンケート調査を行った。十分が5、不十分が1の5段階評価とし、集計を遠田技術職員が担当した。以下にその調査項目を示す。また、表1に平成26年度と平成28年度のアンケート調査結果比較を、図2にアンケート調査結果のグラフを示す。

- 1) 工作時間は十分か
- 2) 抵抗器・コンデンサ・水晶振動子の実装
- 3) ICソケットの実装
- 4) ピンソケット（メス1X8, 1X6）の実装
- 5) 電源ICとLEDの実装
- 6) スイッチとブリッジダイオードの実装
- 7) ピンヘッダ（オス2X3, 1X4）の実装
- 8) 電解コンデンサとDCジャックの実装
- 9) USBモジュールの実装
- 10) マイコンの装着とジャンパピンの接続
- 11) プレート加工と基板固定
- 12) ブートローダの書き込みと動作確認
- 13) 鉛フリーはんだ付け
- 14) 鉛入りはんだの環境への影響
- 15) マイコン工作は楽しかったか
- 16) マニュアルは理解しやすかったか
- 17) マニュアルははんだ付け工作に役立ったか

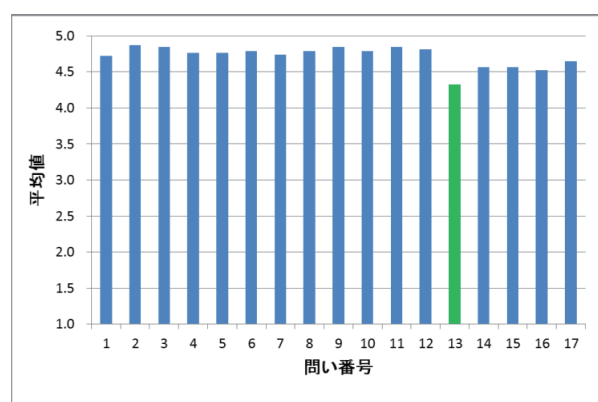


図2 平成28年度マイコンボード工作アンケート結果

これらの結果を見ると、平成28年度は平成26年度に比べ全体的に0.1向上している、全ての調査項目で4以上であり、達成度は十分であると言える。問い1の工作時間については4.72と平成26年度より向上しており、秋学期で時間が十分取れ順調に進められたため学生も満足していることがわかった。問い13の鉛フリーはんだ付けに関しては、4.33と他の項目より低い。達成度として

十分と言えるが、講師による鉛フリーはんだ付けの講習を行っていないので、少し難しいと感じている学生もいるようである。問い14の鉛入りはんだの環境への影響と、問い15のマイコン工作は楽しかったかについては平成26年度とほぼ同様の結果となり、環境への影響理解と授業満足度も前年度同様に維持でき本研究の教育実践の効果があつたと考えられる。問い17のマニュアルに関する評価も平均4.64と高いため、カラーの写真付き工作マニュアルは有用で、十分であることが確認できた。

表1 平成26年度と28年度のアンケート調査の平均値比較

	H26年度 平均値	H28年度 平均値
問1	4.55	4.72
問2	4.73	4.87
問3	4.70	4.85
問4	4.68	4.76
問5	4.70	4.76
問6	4.75	4.78
問7	4.68	4.74
問8	4.68	4.78
問9	4.73	4.85
問10	4.73	4.78
問11	4.77	4.84
問12	4.55	4.81
問13	4.23	4.33
問14	4.33	4.57
問15	4.65	4.57
問16	4.50	4.52
問17	4.65	4.64
平均値	4.62	4.72

3. 鉛フリーはんだ付け基礎技術習得のための基板工作練習の試行

3.1 基板工作練習の目的と経緯

鉛フリーはんだ付けは工作技術を必要とするので、マイコンボード工作だけでは時間も短く、両面スルーホール基板のはんだ付けなので学生の技術向上はあまり期待できない。本研究では、すずメッキ線を用いたスイッチ基板の工作を行う事ではんだ付け技術の向上を目標とするが、学生が基本技術の習得が無い状態では、工作技術を要するすずメッキ線を用いたスイッチ基板工作には多くの工作時間を要する可能性が高い。特に外部講師を招聘して工作の講習会を実施した際、時間内に完成できない場合には自信喪失と満足度の低下も予想される。学

生が自信喪失して鉛フリーはんだ付けへの苦手意識を持つことは、本研究の目的とは反する結果となる。前年度も基板工作には想定よりも時間を要しており、学生の工作練習不足を感じていた。そこで、本研究では、スイッチ回路基板工作の前に、工作練習を実施することとした。

3.2 基板工作練習の計画

鉛フリーはんだ付け技術向上を目的として、平成 29 年 2 月 16 日(木)の 13:00~15:00 に電気情報工学科第 3 学年の 46 名を対象に鉛フリーはんだ付けの練習会を実施した。はんだ付け技能保持者の総合科学教育科の吉田雅昭准教授からはんだ付けの技術講習を受け、回路基板にすずメッキ線での配線練習を行った。書画カメラで手元のはんだ付けを撮影し、学生が講師の工作風景を見られるよう工夫した。過去に製作されたすずメッキ線によるスイッチ回路基板を剥がして、吉田先生考案の直角配線を工作することとした。以下、作業予定と工作練習用に配線や部品剥がしを行う回路基板を図 3 に、直角配線工作資料を図 4 に示す。

工作練習作業予定：

- ・準備 (10 分)
- ・部品はがし (30 分)
- ・休憩 (5 分)
- ・配線レイアウト (20 分)
- ・抵抗の折り曲げとはんだ付け (10 分)
- ・まとめと振り返り (5 分)
- ・後片付け (10 分)

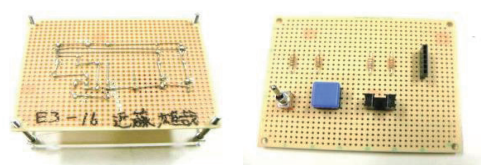


図 3 過去に作成したスイッチ回路基板例

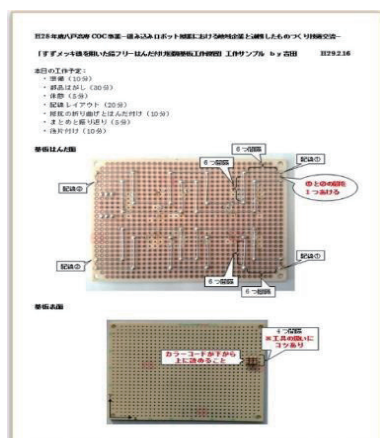


図 4 工作練習用回路配線資料

3.3 基板工作練習の実際

工作時間は 2 時間程度であった。学生は実際には部品剥がしが想定より困難で時間がかかり、直角配線を時間内に終えたのは 46 名のうち 5 名のみであった。また、はんだ付けの直角配線も困難で、丁寧に工作できた学生と、殆ど工作できなかった学生がおり、はんだ付け練習作品の完成度の差が大きかった。以下に練習工作の優良と不良例を図 5 に、真摯に取り組んでいる工作練習の風景を図 6 に示す。

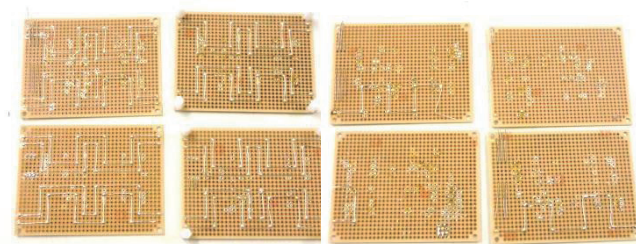


図 5 工作練習用直角配線の優良(左)と不良(右)例

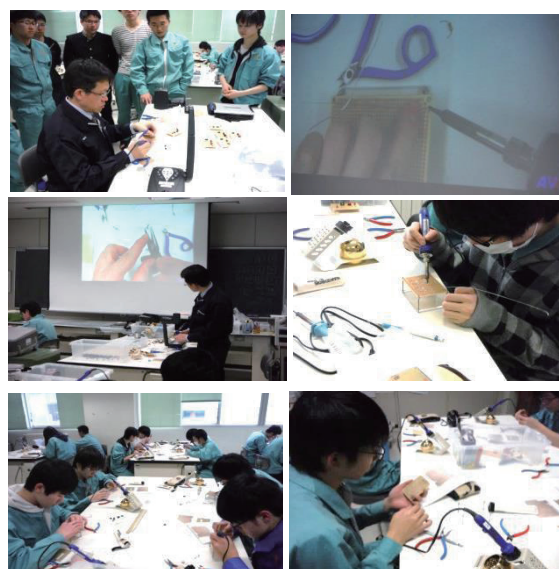


図 6 工作練習風景

4. 地域のスペシャリストによる鉛フリーはんだ付け技術向上のための電子回路工作講習会

4.1 鉛フリーはんだ付け技術向上のための電子回路工作講習会

地域のスペシャリストによる鉛フリーはんだ付け技術の向上を目的とし、平成 29 年 2 月 22 日にスイッチ回路基板のすずメッキ線を使った鉛フリーはんだ付けの講習会を実施した。鉛フリーはんだ付けにて製品を製造している企業の講師として、アンデス電気株式会社より、開発部長細川進氏、営業部海外営業課長中嶋博行氏、人事総務課係長櫻田憲司氏、また株式会社 AOE より、五日市悠氏に来校いただいた。講習会は、講師より環境を意

- 3) トグル SW1 (TSW) の実装
- 4) プッシュ SW2・3 (PSW) の実装
- 5) 発光ダイオード (LED) の実装
- 6) ピンソケット (メス 1X6) の実装
- 7) すずメッキ線による配線の実装
- 8) 基板足の実装
- 9) Arduino ボードと工作基板との接続
- 10) Arduino プログラムの実行
- 11) トグル SW 動作確認・理解
- 12) プッシュ SW 動作確認・理解
- 13) 鉛フリーはんだ付け
- 14) Arduino でのサーボモータの利用方法
- 15) アクチュエータのリンク機構の理解
- 16) 回路工作・演習は楽しかったか

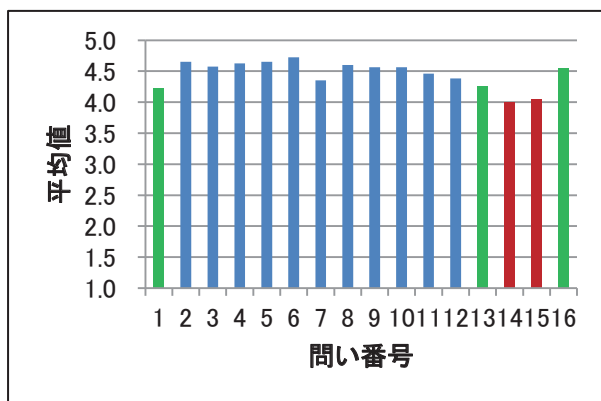


図 11 フリーはんだ付け工作実習調査

図 11 の調査結果より、殆どの学生が工作時間が十分で、鉛フリーはんだ付けも良好にでき、満足度も高かったことが分かる。ただし、回路基板工作の動作確認用としてサーボモータを用いたリンク機構の教材を用いたが、時間の関係で事前説明を行えなかったため、平均がほぼ 4.0 と他に比べ低い評価になった。

次に、学生の鉛フリーはんだ付けの技術向上に関する調査項目を示す。

はんだ付け技術向上調査項目：

- 1) はんだ付けが好きになったか
- 2) 想像より楽しかったか
- 3) 地域企業のニーズを理解したか
- 4) 鉛の環境影響を意識するか
- 5) はんだ付け技術の向上
- 6) はんだ付け知識習得
- 7) 問題解決能力の向上
- 8) 達成感があったか
- 9) リンクとサーボの理解
- 10) 後輩も実施する方がいいか

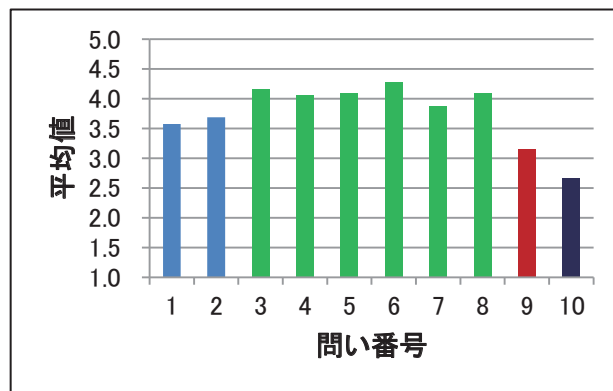


図 12 学生の鉛フリーはんだ付けの技術向上に関する調査

図 12 の調査結果より、殆どの学生が地域企業のニーズを理解し、鉛の環境影響を意識したことと、はんだ付け技術が向上し、はんだ付け知識が習得でき、問題解決能力が向上し、達成感があったことが分かった。また、本研究の同様の取り組みを後輩達も体験した方が良いかという問いは、はい・わからない・いいえの 3 段階であったが、平均は 2.67 と高く、後輩達も実施する方が良く考えていることが分かった。しかし、ここでもリンクとサーボの理解については高くない結果であった。

5. 地域のものづくり企業工場見学

平成 29 年 2 月 23 日の 12:45 に集合してバスに乗り、地域のものづくり企業の理解のため、八戸市内の企業であるアンデス電気株式会社と株式会社 AOE の工場見学を電気情報 3 学年を対象に行った。対応者は前日に工作指導を行った、アンデス電気株式会社人事総務課係長櫻田憲司氏と株式会社 AOE 五日市悠氏の 2 名であった。この工場見学では学生も企業対応者が初見ではなく見知っているもので、気軽に質問をしていた。特に五日市氏は本校電気工学科 OB なので、気さくに学生達へ話しかけていた。

始めに企業紹介があり、アンデス社の製品紹介としては、新幹線に採用された空気清浄機や、電器店の LED 照明など身近な製品であった。AOE 社の製品紹介としては五日市氏が担当した液晶タッチパネル開発で、自動車に搭載されているものであった。

見学は、アンデス社の開発した製品（空気清浄機、LED 照明、電光掲示等）と、AOE 社の開発した製品等（タッチパネルの製造工程や、クリーンルーム等）であった。見学後に質問会を行った。これらの様子を図 13 に示す。

学生達は企業見学が初めてで、見学後のアンケート調査の感想として、「高専の先輩が活躍していてすごいと思った」、「地元企業の製品が世界に行って驚いた」、「青森県にこんな技術を持った会社があると思わなかった。作



図 13 地域のものづくり企業工場見学の様子

っている物は有名な製品の部品で、日本は科学技術が優れているのが見れた」、「県内企業の製造開発したものが世界に広がっていて驚いた」等の意見から、地元企業への興味が喚起されたことが分かった。

また、「英語が大事だと先輩が言っていたのでしっかり勉強したい」、「もっと専門を勉強する必要がある」と等、学業への意識向上も確認できた。

さらに、「工場見学自体が面白かった」、「県内就職も考えたい」、「是非この企業に就職したい」等の意見があり、地域企業就職への意識向上も確認できた。

これらのアンケート結果から、実は身近な製品が八戸から世界へ出荷されていることを知り、地域企業への興味喚起と OB の先輩の活躍などの刺激を受け、学生達の学業や、地域企業への就職の意識向上が確認できた。

6. まとめ

本研究では、電気情報工学科学生の鉛フリーはんだ付け技術の向上を目指し、地域企業と連携したものづくり技術交流の実践として、すずメッキ線を用いたスイッチ基板工作と、地域のものづくり企業の工場見学を行った。

アンケート調査では、実際に自分ではんだ付けした難しさから多数の学生が「講師のはんだ付け技術に驚いた」と答え、講習後は「はんだ付け技術が向上した」と答え

ており、本研究の成果が確認できた。

地域のものづくり企業見学では、「地元企業の製品が世界に行って驚いた」、「是非この企業に就職したい」、「もっと勉強する必要があると感じた」、等の肯定的な意見が多く、教育的成果と、学習意欲向上と地域理解向上が確認できた。

鉛フリーのはんだ付け工作は技術が必要だが、本研究では事前練習を行った結果、殆どの学生が完成できた。サーボ機構理解の時間確保ができなかったのが課題である。

「はんだ付け工作後のものづくり企業見学」が学生理解に有効なので、今後は本研究を継続して本校の COC 事業を活用し、地域のものづくり企業のはんだ工作担当者を講師として招聘して講習会を実施して、授業と地域を連携させた環境を意識したはんだ付け教育を継続・推進したいと考えている。

謝 辞

アンケート調査にご協力いただいた学生諸君と本研究にご協力いただいた教職員の皆様に感謝致します。また、本研究の一部は、平成 28 年度の八戸工業高等専門学校¹⁾の大学 COC 事業「組み込みロボット授業における地域企業と連携したものづくり技術交流」の支援により行ったものであり、援助いただいた関係各位に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 細川 靖, 島脇良介: マイコンを用いた自走ロボット工作授業の展開(3), 八戸高専紀要, 第 48 号, pp.91-95(2013).
- 2) 細川靖, 野中崇, 鎌田貴晴, 吉田雅昭, 沢村利洋, 齊藤貴之, 丸岡晃, 遠田達也: 校内鉛フリー化推進調査と鉛フリーはんだによる基板工作の実践, 八戸高専紀要, 第 49 号, pp.37-42(2014).
- 3) 細川靖, 吉田雅昭, 白田聡, 野中崇, 熊谷雅美, 遠田達也, 鉛フリーはんだによる基板工作の実践(2)とサーボ教材の検討, 八戸工業高等専門学校紀要, 第 50 号, pp.15-19(2016).
- 4) Arduino 公式ウェブサイト, <https://www.arduino.cc/> (2017).
- 5) 秋月電子通商公式ウェブサイト, <http://akizukidenshi.com/> (2017).

(原稿受付: 2017 年 11 月 20 日)

Process using the extremal problem for the supremum of the function $S(t)$ on short intervals under the Riemann Hypothesis

Takahiro Wakasa *

National Institute of Technology, Hachinohe College

Abstract

We have known the order and omega results for the function $S(t)$, $S_1(t)$ and $S_m(t)$. Also, we have known the explicit supremum of the functions $S(t)$ and $S_1(t)$ in short intervals on the Riemann Hypothesis. For these results, we try to apply the extremal problem and the classical method. Moreover, we consider that applying these combination for the function $S_m(t)$.

1 Introduction

The Riemann zeta function is an infinite series given by

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s},$$

where s is a complex variable written as $s = \sigma + it$. This function admits an analytic continuation as a meromorphic function over all complex plane, and holomorphic except for the point $s = 1$ in this plane. At the point $s = 1$, $\zeta(s)$ have a simple pole with residue 1.

We consider the argument of the Riemann zeta function $\zeta(s)$ on the critical line $\sigma = \frac{1}{2}$.

We introduce the functions $S(t)$. When T is not the ordinate of any zero of $\zeta(s)$, we define

$$S(T) = \frac{1}{\pi} \arg \zeta \left(\frac{1}{2} + iT \right).$$

This is obtained by continuous variation along the straight lines connecting 2 , $2 + iT$, and $\frac{1}{2} + iT$, starting with the value zero. When T is the ordinate of

*2010 Mathematics Subject Classification:11M06

some zero of $\zeta(s)$, we define

$$S(T) = \frac{1}{2}\{S(T+0) + S(T-0)\}.$$

It is a classical result of von Mangoldt (cf. chapter 9 of Titchmarsh [14]) that there exists a number $T_0 > 0$ such that for $T > T_0$ we have

$$S(T) = O(\log T).$$

Further, Littlewood proved that under the Riemann Hypothesis we have

$$S(T) = O\left(\frac{\log T}{\log \log T}\right).$$

Let $g(x)$ be a non-negative function for sufficiently large value of t . The notation $f(x) = \Omega(g(x))$ as $t \rightarrow \infty$ means that there exists an infinite series $\{x_j\}$, $j = 1, 2, \dots \rightarrow \infty$, such that $f(x_j) > cg(x_j)$, where c is some constant. Similarly, $f(x) = \Omega_{\pm}(g(x))$ means that there exist two series $\{x_j\}$ and $\{y_j\}$, $j = 1, 2, \dots \rightarrow \infty$, such that $f(x_j) > cg(x_j)$ and $f(y_j) < -cg(y_j)$.

In 1946, Selberg [12] proved that

$$S(t) = \begin{cases} \Omega_{\pm}\left(\frac{(\log t)^{\frac{1}{3}}}{(\log \log t)^{\frac{1}{3}}}\right) & \text{unconditionally,} \\ \Omega_{\pm}\left(\left(\frac{\log t}{\log \log t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) & \text{assuming R.H.} \end{cases}$$

In 1986, Tsang [15] proved that

$$S(t) = \Omega_{\pm}\left(\left(\frac{\log t}{\log \log t}\right)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (1)$$

by improving the methods of the above results of Selberg.

There exist some known results for $S(t)$ on short intervals. In 1946, Selberg [12] proved the inequalities

$$\sup_{T \leq t \leq 2T} (\pm S(t)) \geq A \frac{(\log T)^{\frac{1}{3}}}{(\log \log T)^{\frac{1}{3}}},$$

where A is a positive absolute constant.

In 1977, Montgomery [10] established the following result under the assumption of the Riemann hypothesis: In the interval $(T^{\frac{1}{6}}, T)$, there exist points t_0 and t_1 such that

$$S(t) \geq \frac{1}{20} \left(\frac{\log T}{\log \log T}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

In 1986, Tsang [15] improved the methods of [12] to obtain the following inequalities strengthening the above results of Selberg and Montgomery:

$$\sup_{T \leq t \leq 2T} (\pm S(t)) \geq A \left(\frac{\log T}{\log \log T} \right)^a,$$

where $A > 0$ is an absolute constant and the value of a is equal to $\frac{1}{2}$ if the Riemann hypothesis is true and equal to $\frac{1}{3}$ otherwise.

In 2005, Karatsuba and Korolev [6] established the following result: Let $0 < \epsilon < \frac{1}{10^3}$, $T \geq T_0(\epsilon) > 0$, and $H = T^{\frac{27}{82} + \epsilon}$. Then

$$\sup_{T-H \leq t \leq T+2H} (\pm S(t)) \geq \frac{\epsilon^{\frac{5}{4}}}{1000} \left(\frac{\log T}{\log \log T} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Here, for any positive number T , we define the function $S_1(T)$ following;

$$S_1(T) = \int_0^T S(t) dt + C,$$

where C is the constant defined by

$$C = \frac{1}{\pi} \int_{\frac{1}{2}}^{\infty} \log |\zeta(\sigma)| d\sigma.$$

In 2014, the author obtained the following results for $S_1(t)$ by using techniques in the proof of the result (2) of Karatsuba and Kolorev.

Theorem 1.

Let $0 < \epsilon < \frac{1}{10^3}$, $T \geq T_0(\epsilon) > 0$, and $H = T^{\frac{27}{82} + \epsilon}$. Then

$$\sup_{T-H \leq t \leq T+2H} (\pm S_1(t)) \geq \frac{\epsilon}{4000\pi} \left(\frac{(\log T)^{\frac{1}{3}}}{(\log \log T)^{\frac{5}{3}}} \right).$$

Now, the author is researching for $S(t)$ on short intervals. In theorem1, we used classical method. Recently years, "The Extremal Problem" has been attempted for the order result of $S(t)$ and $S_1(t)$. This key point is following function.

We define $f(x) = \arctan \frac{1}{x} - \frac{x}{1+x^2}$. Then, we have known that under the Riemann Hypothesis for $t \geq 2$

$$S(t) = \frac{1}{\pi} \sum_{\gamma} f(t - \gamma) + O(1) \quad (3)$$

if $t \neq \gamma$. Also, in classical method, we considered the following integral;

$$\int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 S \left(t + \frac{2u}{\tau} \right) du$$

for efficiently large H , t , and τ satisfying that $\tau < \log t$ and $H < t$. We apply (1) for above integral, we get

$$\int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 S \left(t + \frac{2u}{\tau} \right) du = \int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 \left\{ \frac{1}{\pi} \sum_{\gamma} f \left(t + \frac{2u}{\tau} - \gamma \right) + O(1) \right\} du$$

Here,

$$\int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 O(1) du = O(1)$$

because

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 du = \pi.$$

So, we have

$$\int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 S \left(t + \frac{2u}{\tau} \right) du = \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{H\tau}{2}}^{\frac{H\tau}{2}} \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 \sum_{\gamma} f \left(t + \frac{2u}{\tau} - \gamma \right) du + O(1).$$

If we apply the classical method above the right-hand side of inequality, we obtain more precise result by combination of the extremal problem and the classical method.

As an expansion, we introduce the functions $S_2(T)$, $S_3(T)$, $\dots$ similarly to the case of $S_1(T)$. When $T \neq \gamma$, we put

$$S_0(T) = S(T)$$

and

$$S_m(T) = \int_0^T S_{m-1}(t) dt + C_m$$

for any integer $m \geq 1$, where C_m 's are the constants which are defined by, for any integer $k \geq 1$,

$$C_{2k-1} = \frac{1}{\pi} (-1)^{k-1} \underbrace{\int_{\frac{1}{2}}^{\infty} \int_{\sigma}^{\infty} \cdots \int_{\sigma}^{\infty}}_{(2k-1)\text{-times}} \log |\zeta(\sigma)| (d\sigma)^{2k-1},$$

and

$$C_{2k} = (-1)^{k-1} \underbrace{\int_{\frac{1}{2}}^1 \int_{\sigma}^1 \cdots \int_{\sigma}^1}_{2k\text{-times}} (d\sigma)^{2k} = \frac{(-1)^{k-1}}{(2k)! 2^{2k}}.$$

When $T = \gamma$, we put

$$S_m(T) = \frac{1}{2}\{S_m(T+0) + S_m(T-0)\}.$$

For $S_m(t)$, the key point of the extremal problem as the inequality is follows;

If m is even, we have

$$S_m(t) = \frac{i^m}{\pi m!} \sum_{\gamma} f(t - \gamma) + O(1),$$

where

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\frac{m}{2}} \frac{i^{m-2n}}{2n-1} x^{m-2n+1} + (-1)^{\frac{m}{2}} x^m \arctan \frac{1}{x} - \frac{1}{m+1} \cdot \frac{x}{x^2+1}.$$

If m is odd, we have

$$S_m(t) = \frac{i^{m+1}}{\pi m!} \left\{ \sum_{\gamma} f(t - \gamma) - \frac{1}{2(m+1)} \log t \right\} + O(1),$$

where

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\frac{m+1}{2}} \frac{i^{m-2n+1}}{2n-1} x^{m-2n+1} + (-1)^{\frac{m+1}{2}} x^m \arctan \frac{1}{x}.$$

In the future, we try to obtain the explicit supremum of the function $S_m(t)$ on short intervals by using the extremal problem.

Acknowledgments

I thank members in the same study, who gave adequate answers to my questions using the wonderful knowledge quickly. Finally, I would like to acknowledge the hospitality of the national institute of technology, Hachinohe college.

References

- [1] A. Fujii, On the zeros of the Riemann zeta function, Comment. Math. Univ. Sancti Pauli **51**, (2002), 1-17.
- [2] A. Fujii, On the zeros of the Riemann zeta function II , Comment. Math. Univ. Sancti Pauli **52**, (2003), 165-190.
- [3] A. Fujii, An explicit estimate in the theory of the distribution of the zeros of the Riemann zeta function, Comment. Math. Univ. Sancti Pauli, **53**, (2004), 85-114.
- [4] A. Fujii, A note on the distribution of the argument of the Riemann zeta function, Comment. Math. Univ. Sancti Pauli, **55**, (2006), 135-147.

- [5] A. A. Karatsuba, A density thorem and the vehaviour of the argument of the Riemann zeta- function, *Mat. Zametki* **60**, (1990), 448-449; English transl, *Math. Notes* **60**, (1996), 333-334.
- [6] A. A. Karatsuba and M. A. Korolev, The argument of the Riemann zeta function, *Russian Math. Serveys* **60**:3, (2005), 433-488.
- [7] M. A. Korolev, On the argument of the Riemann zeta function on the critical line, *Izv. Ross. Akad. Nauk Ser. Mat.* **67**:2, (2003), 21-60; English transl., *Izv. Math.* **67** (2003), 225-264.
- [8] M. A. Korolev, On large values of the function $S(t)$ on short intervals, *Izs. Ross. Akad. Nauk Ser. Mat.* **69**:1, (2005), 115-124, English transl, *Izv. Math.* **69**, 2005, 113-122.
- [9] J. E. Littlewood, On the zeros of the Riemann zeta function, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 22, (1924), 295-318.
- [10] H. L. Montgomery, Extreme values of the Riemann zeta-function, *Comment. Math. Helv*, **52**, (1977), 511-518.
- [11] A. Selberg, On the remainder in the formula for $N(T)$, the number of zeros of $\zeta(s)$ in the strip $0 < t < T$, *Avh. Norske Vir. Akad. Oslo I*:1, (1944), 1-27.
- [12] A. Selberg, Contributions to the theory of the Riemann zeta-function, *Arch. Math. Naturvid.* **48**:5, (1946), 89-155.
- [13] A. Selberg, *Collected Works*, vol I, 1989, Springer.
- [14] E. C. Titchmarsh, *The theory of the Riemann zeta-function*, Second Edition; Revised by D. R. Heath-Brown. Clarendon Press Oxford, 1986.
- [15] K. -M. Tsang, Some ω -theorems for the Riemann zeta-function, *Acta Arith.* **46**:4, (1986), 369-395.

メディシンボール投げにおける投擲距離とピークパワーの関係

～メディシンボール前方投げを分析の対象として～

川端 良介*・大島 義晴**

Relationship between medicine ball throw distance and peak power

Ryosuke KAWABATA*, Yoshiharu OHSHIMA**

* 総合科学教育科

** 東北女子大学

Keywords: メディシンボール, 前方投げ, パワー, トレーニング

1. 緒言

全身の発揮パワーを向上させるレジスタンストレーニングには様々な方法がある。パワークリーンやスナッチ、メディシンボールトレーニングなどはその代表的な手法として挙げられる。

全身パワーを向上させるためには、最大パワーの発揮を促す必要がある⁴⁾。そのため、トレーニングに使用するバーベルやメディシンボールの質量と発揮パワーの関係はトレーニングを効率よく行う上で重要となる。

パワークリーンやスナッチなどはバーベルの質量が運動負荷指標となり、質量と発揮パワーの関係は、過去にも研究例がある。Garhammer ら^{5) 6)} はスナッチ動作において1RM100%と1RM90%の全身発揮パワーを比較すると、後者がより大きな値を示していると報告している。

一方、メディシンボールトレーニングでは、ボールの質量と飛距離が運動負荷指標となる。

荒井¹⁾ はメディシンボール後方投げにおいて最高投擲距離と脚伸展パワーには有意な相関関係はなかったと報告している。また、長谷川³⁾ はジャイロスコープ内臓のメディシンボールを使った研究で投射距離とピークパワーは有意な相関を示したが、個人差があり、高い相関係数

は得られなかったと報告している。

そこで、本研究では、複数の被験者に3kgのメディシンボールを投げさせ、そのときに発揮したパワーを実験的に求めることで、投擲距離とその時に発揮される最大パワーの値（以下ピークパワー）に個人差がどの程度影響するかを検証した。

2. 実験方法

2.1 被験者

本研究の被験者は、男子学生5名（年齢 17.8 ± 1.9 歳、身長 169.7 ± 3.1 cm、体質量 65.0 ± 4.9 kg）であった。

2.2. 実験の手順と撮影方法

被験者にはウォーミングアップ後、試技前に前方投げの練習を数回行ってもらい、十分な休息を与えた。その後、全被験者に3kgのメディシンボール(NISHI社製)を前方投げで漸増的に距離を伸ばし最大距離に達するまで約10投の試技を課した。また、投擲後の動作には制約を加えず、全ての試技の投擲距離は着地点までの実測値とした。なお、本実験では画像解析の精度を保つため、ボールの着地点が目標ラインから ± 0.5 m ずれた場合は無効

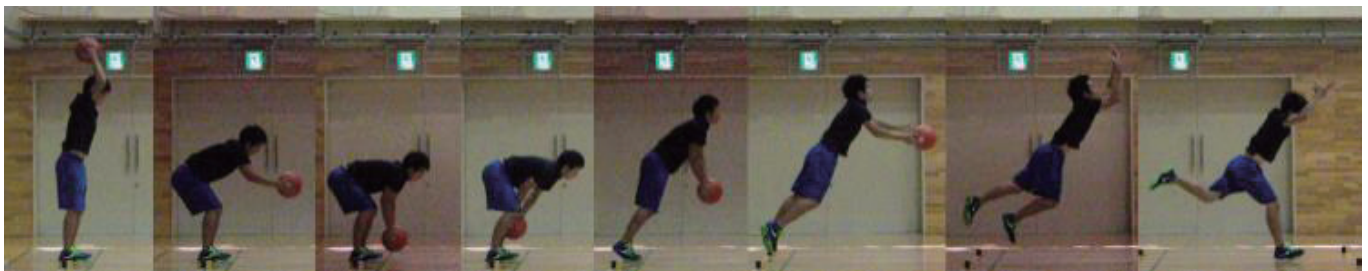


図 1. メディシンボール前方投げ

試技とした。これによりパワー値の計測誤差は 1%未満に抑えられる。

撮影条件は以下の通りである。前方投げの様子を被験者側方 17m の地点からハイスピードカメラ (CASIO 社製, EX-FH25, 露出時間 1/640 秒, 撮影速度 120fps) を設置し, 投擲動作を撮影した。(図 2 参照)

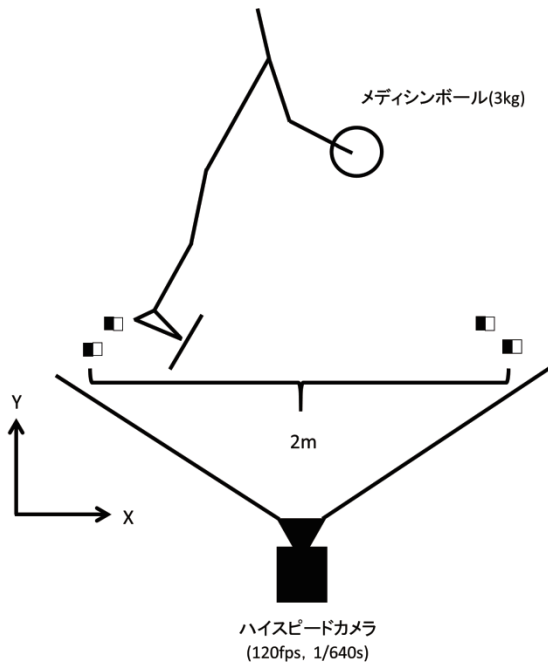


図 2. 実験機器の設定

2.3. 解析の手順

撮影動画をパーソナルコンピュータに取り込み, 運動解析ソフト(ディテクト社製, DIPP-Motion Dig)を用いて, メディシンボール中心と較正マーク 4 点のデジタイズを行った。その後, 較正マークをもとに 4 点実長換算法を用いて, 撮影動画画面上の座標データを求め, 平滑化には, Butterworth Low-Pass Digital Filter を用いた。なお, 遮断周波数は 6Hz とした。

本研究におけるパワー P は,

$$P = F\sqrt{v_x^2 + v_y^2} \quad (1)$$

で求めた。また, 運動の法則より力 F は,

$$F = m\sqrt{a_x^2 + (a_y - g)^2} \quad (2)$$

となり, 本研究で使用したボールの質量 m は 3kg であるため,

$$F = 3\sqrt{a_x^2 + (a_y - g)^2} \quad (3)$$

となる。これを(1)式に代入すると

$$P = 3\sqrt{a_x^2 + (a_y - g)^2}\sqrt{v_x^2 + v_y^2} \quad (4)$$

で表すことができる。なお, 速度 v , 加速度 a は 3 点微分公

式を用いて, 座標データを微分し, 算出した。

また, 本研究の統計処理は Excel 統計 2015 を用いて行い, 有意水準は 5%未満とした。

3. 結果と考察

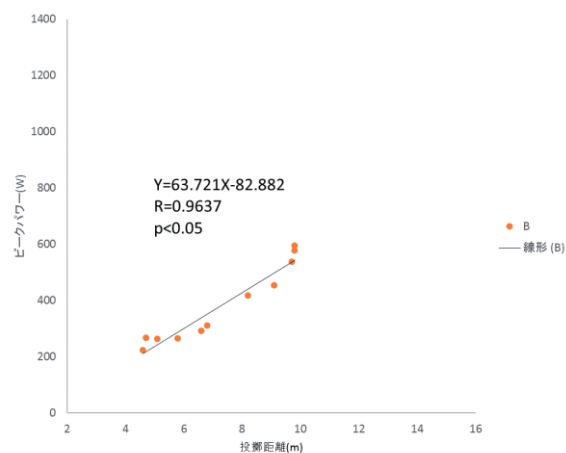
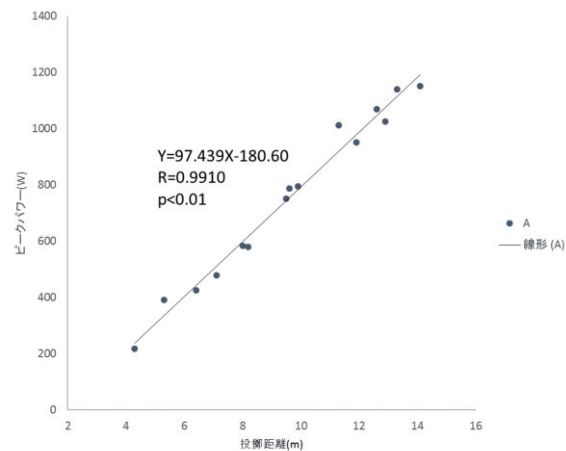
図 3-1~図 3-5 は前方投げにおける投擲距離とピークパワーの関係を示している。

回帰分析の結果, 被験者別の投擲距離とピークパワーの関係は全被験者において有意な正の高い相関関係が見られた($R>0.95, p<0.05$)。

ただ, 回帰式の傾きや切片をみると投擲距離とピークパワーの関係には個人差が認められ, 特に, 回帰式の傾きは個人差が大きかった。

窪ら²⁾はメディシンボール投げの技術トレーニングを行うことで, 力学的エネルギーを身体中心部から末端部へ有効に伝達できる動作が獲得できると報告している。

本研究の結果は, 同じ投擲距離にも関わらず, 被験者によって発揮パワーが異なるため, 被験者の投擲技術のレベル差が係数の違いに現れた可能性があると考えられる。



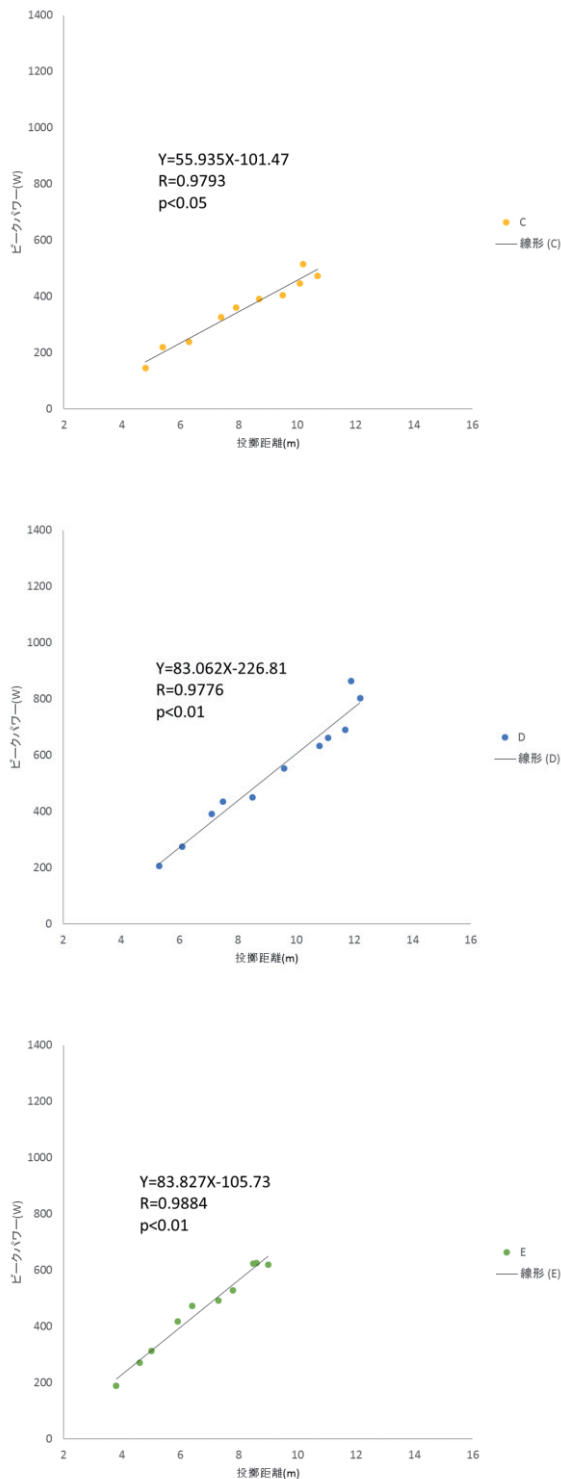


図 3. 投擲距離とピークパワーの関係（被験者別）

また、本研究の結果、投擲距離とピークパワーの関係は個人差の影響が明らかとなったが、被験者別にみるとこれらの関係における相関係数は全被験者において、非常に高い値($R>0.95$)となった。そのため、メディシンボール投げをパワーアップのトレーニング手段として用いる場合、個別に回帰式を調べる必要があり、これをもとに

負荷量の設定やトレーニング効果の評価をすることは十分可能であると考えられる。

また、本研究は 3kg のメディシンボールを用いて実験を行ったが、同様な手法で異なる質量のボールの解析を付加すれば、選手が前方投げを行うときに最大パワーを発揮できる最適な質量を投擲距離から予測できると考える。

今後の研究課題としては、各被験者の最高投擲距離とピークパワーの関係やフォースプレート等を利用し、身体各部位での発揮パワーと最高投擲距離の関係、また、前述したように異なる質量のメディシンボールについても検討する必要があると考える。

4. まとめ

本研究では、被験者にメディシンボール前方投げを漸増的に距離が伸びるよう最大距離に達するまで行わせ、各被験者の投擲距離とピークパワーの関係を実験的に解析した。また、この関係に個人差が影響するかを検証した。その結果は以下の通りである。

1. 被験者別の投擲距離とピークパワーの関係には高い正の相関係数が見られた。 ($R>0.950, p<0.05$)
2. また、これらの関係における回帰直線の傾きや切片をみると、個人差があることが明確であった。

以上のことから、投擲距離とピークパワーの関係には個人差があるが、有意な正の相関が得られた。そのため、被験者別に投擲距離からピークパワーを予測し、これをもとに負荷量の設定やトレーニング効果の評価をすることは十分可能であることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) 荒井進之介 (2011) メディシンボール後方投げにおけるボール重量の違いが発揮パワーと飛距離に及ぼす影響。
早稲田大学修士論文：
<https://www.waseda.jp/fsps/gsps/news/2011/12/26/286/>
(参照日:2017年11月6日)
- 2) 窪康之・阿江通良・藤井範久 (1999) 技術トレーニングによる動作の変化に関するバイオメカニクス的研究～メディシンボールのバック投げにおける力学的エネルギーの流れに着目して～. バイオメカニクス研究, 3(3): 170-178.
- 3) 長谷川裕・望月航介・長谷川昭彦・中村龍・西山健史 (2014) 3軸加速度計・ジャイロスコプを内蔵したメディシンボール投げエクササイズにおける初速度、ピークフォース、ピークパワーの評価. 第3回日本トレーニング指導学会大会: <http://www.jati.jp/instit/2014.html#poster> (参照

日:2017年11月6日)

- 4) Thomas R.Baechle・Roger W.Earle (2010) ストレングストレーニング&コンディショニング第3版. ブックハウス・エイチディ
- 5) Garhammer, J. (2007) Personal communication.
- 6) Garhammer, J. and T. McLaughlin. (1980) Power output as a function of load variation in Olympic and power lifting. J Biomech 13(2):198.

(原稿受付: 2017年11月6日)

岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』の物語舞台 -旧南部氏支配地域における十和田湖創生説話の分布-

齋 麻子*

The Story Setting of *Towadasan-honnchi-yuraiki* (*The Origin of Lake Towada*) based on the Text included in
Miyazaki Old Book Collections at Iwate University
-The Distribution of the Tales of Lake Towada in the Domain of the Nanbu Clan-

Asako SAI

* 総合科学教育科

Keywords : *Towadasan-honnchi-yuraiki* , Miyazaki Old Book Collections at Iwate University , in the Domain of the Nanbu Clan

1. はじめに

近世の仙台を中心とした奥羽地方において、盲目の僧侶(ボサマ)が語った地元由来の物語を「奥浄瑠璃」という。松尾芭蕉は『奥の細道』(23 塩竈)において、その語りを琵琶の伴奏に「平家にもあらず舞にもあらず」語った、と記している。

地元由来の物語である奥浄瑠璃の中でも、北東北を舞台とする物語がいくつか現存している。中でも「十和田山由来記」「十和田山縁起」などと呼ばれる十和田湖創生にまつわる物語が散見される。いくつもの異本の存在がこれまでも確認されてきている。中でも近年、岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本の内容が岩手大学人文社会科学部・家井美千子教授の手により明らかになった。(1)

本稿は、筆者が家井教授の共同研究者として、岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』における物語の舞台となった土地を明らかにし、奥浄瑠璃「十和田山由来記」の物語舞台の背景を考察するものである。

2. 岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本の概要

『十和田山本地由来記』は、宮崎求馬収集による「宮

崎文庫」に収められていた和書であり、現在、この宮崎文庫は、岩手大学図書館に所蔵されている。

『十和田山本地由来記』は墨書きの全六十六丁からなる一冊本である。後見返しには「天明五乙巳歳二月吉日小原氏書之」とあり、後表紙には「明治十歳二月吉日改小原甚作主」とある。

物語の大筋は、主人公に相当する南祖坊(南蔵・南宗など)が永福寺で出家し、諸国修行を行いつつ、神のお告げにより十和田湖にたどり着く。十和田湖の主として害をなしていた悪龍(八ノ太郎)を追い払い、南祖坊が新たな十和田湖の主となり平安をもたらした、というものである。

3. 物語舞台の検証

岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』に散見される北東北の地名を抜き出し、おおよその場所の特定を行った。結果は次のとおりである。

なお、列挙するにあたり、留意事項は以下のとおりである。

【 】内に本文に出現する地名・社寺名を記載し、この地名にまつわる物語内容と、現在の所在地を記した。

次に、本文該当箇所抜粋として、本文に出現する地名の前後の文面を抜粋した。その際、(一丁オ)は第一丁表を、(一丁ウ)は第一丁裏を示す。

また、現在の所在地が確認できたものについては、可能な限り地図と写真を掲載した。

【七崎村】

主人公・南蔵(幼名・熊之進)の両親・戸渡五郎左衛門夫妻の出身地であり、南蔵の修行先である永福寺もこの村にある。

現在、青森県八戸市豊崎町に七崎神社があり、七崎神社の住所は八戸市豊崎町上永福寺とあり、このあたりにかつて永福寺があったことを忍ばせる。七崎神社から五戸町方面に向かう途中に八戸市立豊崎中学校があり、その国道を挟んだ向かい側の田園地帯の住所を「南宗坊」という。また、南蔵坊(南祖坊・南宗坊)を祀った祠も存在している。

本文該当箇所抜粋

(三丁ウ)3 行目「おとよ七崎村熊之進殿へけいやく仕候事」



写真 1. 七崎神社



写真 2. 南宗坊周辺

【七戸和野】

南祖坊(熊之進)の縁談相手として七戸和野村和田兵庫の娘・おとよが登場する。

現在、七戸町に「和野」という地名は見つからないが、「和田」という地名がある。和田は、七戸城址から南西の方角で高瀬川流域にあり、高瀬川上流には「和田ダム」がある。

本文該当箇所抜粋

(二丁オ)1 行目「嫁を迎えゆいせきをゆつらん去れは七戸和野? 兵庫殿娘おとよとて」

(三丁オ)1 行目「和野村和田兵庫が娘當國一之美女と聞ク」

【千曳大明神】

七戸和野村和田兵庫の娘・おとよは、千曳大明神の申し子として描かれている。

「千曳」という地名は、現在、東北町北部にあり、青い森鉄道の駅名にもある。本文にある「千曳大明神」と思われるものは、現在、七戸町尾山頭にある「千曳神社」であると考えられる。

本文該当箇所抜粋

(七丁ウ)7 行目～(八丁オ)1 行目「^{娘ヲ}千引大明神にもふし子故」



写真 3. 千曳神社

【野辺地城】

和田兵庫の娘・おとよが当国一の美女と知り、息子・且弥と結婚させようと、おとよを奪い取ろうとする野辺地城代・伊藤武膳が登場する。

「野辺地」は、旧南部藩(盛岡南部家)の支配が及ぶ土地であり、野辺地町と平内町との間に「藩境塚」が今も残る。

本文該当箇所抜粋

(二丁ウ)7 行目「野邊地城代伊藤武膳」



写真 4. 藩境塚

【天満川】

さらわれたおとよを追って和田兵庫家執権・小野右門が、

渡れず、切腹して大蛇となった川として描かれる。

「天満川」は現在の地名として、見つけることができないが、七戸町に「天間館」という地名があり、その集落に「天間館神社」がある。近くを流れる坪川の上流には「天間ダム」があることから、坪川が天満川に相当する可能性がある。

本文該当箇所抜粋

(四丁オ)7 行目「此頃長あめにて天満川人馬通用なきと」
(八丁ウ)4 行目「天満川に着にける船はなきかと」

【天満館天満明神】

おとよを奪還できず、大蛇と変じた小野右門が、忠義心から和田家を永く守るために天満館村明神となった。
前述したが、七戸町「天間館」に「天間館神社」がある。

本文該当箇所抜粋

(十一丁オ)5 行目「住所ハ天満館村明神と現じお家を永く守らん(中略)大蛇となり黒雲に打乗り天満館天満明神とあらわれ給ふ」



写真 5. 天間館神社

【相坂】

南蔵を恋焦がれて、屋敷を忍び出たおとよがたどる道行文として描かれる地。
現在の十和田市に「相坂」という地名がある。奥入瀬川の北側に位置する。国道 4 号線沿いにあり、旧街道沿いであったことがわかる。

本文該当箇所

(十五丁オ)7 行目～(十五丁ウ)1 行目「こひしき人に相坂や」

【藤嶋村】

相坂におなじく、南蔵を恋焦がれて、屋敷を忍び出たおとよがたどる道行文として描かれる地。
現在の十和田市に「藤島」という地名がある。奥入瀬川の南側に位置する。国道 4 号線沿いにあり、旧街道沿いであったことがわかる。

本文該当箇所

(十五丁ウ)1 行目「渡りの舟に乗りを得て嶋ハなけれと藤嶋

村」



写真 6. 奥入瀬川(藤島側から相坂側を望む)

【傳法寺】

相坂、藤嶋村におなじく、南蔵を恋焦がれて、屋敷を忍び出たおとよがたどる道行文として描かれる地。
現在の十和田市に「伝法寺」という地名がある。「藤島」の南東に位置し、国道 4 号線沿いにある。これも旧街道沿いであったことがわかる。

本文該当箇所

(十五丁ウ)1 行目「次は名をのみきし傳法寺右手にはるか観音…」



写真 7. 旧伝法寺小学校

【五戸】

相坂、藤嶋村、傳法寺とおとよがたどる道すがら、おとよが遭遇する観音参詣の「五戸之者」。
国道 4 号線を伝法寺から南下し、五戸町に入ると、観音堂という地名がある。

本文該当箇所

(十五丁ウ)7 行目～(十六丁オ)1 行目「我らハ五戸之者なるか観音参詣に参りたり」

【十日市】

十和田湖の主争いをめぐり、南蔵の敵となる八之太郎にまつわる物語が描かれる。中でも「十日市」は、八之太郎の出生地(母・おふじの生家)として描かれる。
「十日市」は、八戸市にあり、近くを新井田川が流れている。新井田川の南東に位置する。十日市にある八戸公園の敷地内には一里塚がある。

本文該当箇所

(二十一丁オ)「寔に又八之太郎之由来を尋ぬるに八戸ノ片原に十日市ト申所に」



写真 8. 十日市一里塚(八戸公園内)

【八太郎崎・八太郎沼】

八之太郎の父である大蛇が住む地として描かれる。

「八太郎崎」も「八太郎沼」も今は現存しない。工業地帯としての開発のため、埋め立てが行われ、現在、地名として「八太郎」「八太郎山」「八太郎トンネル」などがある。八戸市の北東に位置し、八戸港に面する工業地帯である。近隣に「蓮沼」「北沼」という地名が残ることから、このあたり一帯が沼地であったことがわかる。

本文該当箇所抜粋

(二十二丁オ)2 行目「男子名をば八之太郎ト付て我か住所は八太郎崎又もや参らん」

(二十二丁オ)7 行目～(二十二丁ウ)1 行目「たちまちはたひろの大蛇となり黒雲に打乗り八太郎沼ニ入ける」



写真 9. 八太郎ヶ丘公園から工業地帯を望む

【言分山】

八之太郎が大蛇となって住んだ山として描かれる。しかし、現時点では「言分山」の所在を把握できていない。

本文該当箇所抜粋

(二十丁)行目「」

(四十四丁ウ)6 行目「愚僧は是より西に向て言分山に参ル也」

【岩鷲山】

南蔵の熊野修行への道行の中で描かる。岩手県を象徴する岩手山のことを指す。

本文該当箇所抜粋

(二十九丁オ)4 行目「奥州岩鷲山にかくレなき源まく坊」

【月日峠】

南蔵が八之太郎と対決するために言分山に向かう途中として描かれる。

十和田市の南西に「月日山」がある。

本文該当箇所抜粋

(四十五丁オ)3 行目「月日峠に着給ふあらおもしろの景山やと」

(四十五丁ウ)6 行目「月日峠とつげられしも」

【奥瀬村】

八頭の大蛇・八丹八の出身地として描かれる。

「奥瀬村」は、現在の十和田市奥瀬を指す。奥入瀬川流域にあり、奥入瀬川の南側に位置する。

本文該当箇所抜粋

(四十八丁オ)1 行目「八頭の大蛇名をば八丹八ト申也元ハ奥瀬村の人なりけれとも」

【惣兵衛が池・惣兵衛川】

南蔵が八丹八との戦いの後で、眷属の印として、大石に手形石を八丹八に押させた場面に登場する。

現在、十和田市焼山にある「惣辺川」や「立惣辺山」がその地に相当するかと考えられる。「惣辺川」は、奥入瀬川の支流。

本文該当箇所抜粋

(五十丁ウ)1 行目「八丹八が手形石とて惣兵衛川の上に」

(五十一丁オ)2 行目「其時右之惣兵衛が池ノ水絶て渡りも安キ惣兵衛川是也」

【大瀧】

南蔵が惣兵衛川を渡った後にたどり着く場所。

「惣辺川」との位置関係から、奥入瀬溪流の「銚子大滝」を指すか。

本文該当箇所抜粋

(五十一丁オ)3 行目「あまだの難所打越て大瀧に着給ふ」

4. 旧南部氏支配地域とのかかわり

北は青森県野辺地町に始まり、東北町、七戸町、十和田

市、五戸町、八戸市と『十和田山本地由来記』に描かれることが分かった。下に、地図(2)を示して所在地を紹介する。



図 1. 野辺地町・七戸町周辺



図 2. 十和田市・五戸町・八戸市

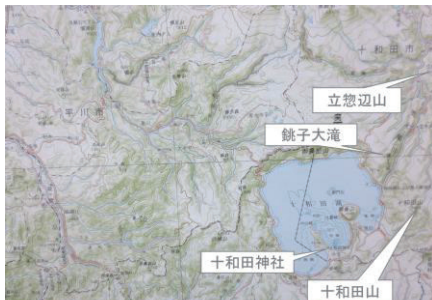


図 3. 十和田湖周辺

主人公・南蔵の出身「七崎」および修行先である「永福寺」は、共に現在の八戸市豊崎町に該当する。八戸市豊崎町は、現在は八戸市に属しているが、藩政時代においては、盛岡南部氏の藩領であった。また、物語の主な舞台となる主な七戸町・十和田市が中心である。特に、藩政時代に盛岡南部氏の藩領であった野辺地町が北限であることも注目できる。

一方、八戸南部氏の藩領が舞台となる時、南蔵の敵役である八之太郎に関わる土地として登場する土地が「十日市」「八太郎沼」など旧八戸藩領であることにも注目したい。憶測の域ではあるが、岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』の物語舞台は現・青森県内でも旧南部氏の支配地域に限定されているように見受けられる。

また、本来の奥浄瑠璃の性質を考えると、盲目の僧が演者であることから、浄瑠璃台本として、演者に必要不可欠なもの

ではない。奥浄瑠璃として語られたこの物語は、受け手の存在を意識して奥浄瑠璃台本として記録され、舞台設定がなされたことが考えられる。

今回、本稿では取り上げなかったが、数ある「十和田山由来記」諸本は、物語の大筋こそ類似しているが、舞台となる土地が異なるケースが見られる。このことから、語りの場を意識して盲目の僧が語ったのではないだろうか。

5. おわりに

以上、岩手大学図書館宮崎文庫旧蔵本『十和田山本地由来記』の物語舞台の現在地を検証した。本稿では取り上げるに至らなかったが、物語の最後のあたりに描かれる十和田湖の主を巡っての戦いに、多くの明神たちが描かれる。地名と関連性を持つ明神の中に、「小倉松明神」や「剣吉明神」などの名がみられ、いずれも青森県南部地区にその地名が見られる。今回叶わなかった現在地の特定も含め、以後の課題として取り組みたい。

また、今後は他の諸本に見られる物語舞台と比較し、「十和田山由来記」諸本の成立の背景を探っていきたい。

参考文献

1. 家井美千子「岩手大学図書館旧宮崎文庫所蔵『十和田山本地由来記』の翻刻(一)」アルテス リベラレル(岩手大学人文社会科学部紀要)第 100 号 2017 年 6 月 pp55-71

2. 国土地理院『野辺地』1:200,000 平成 21 年 6 月、『八戸』1:200,000 平成 25 年 6 月、『弘前』1:200,000 平成 25 年 6 月

謝辞

文部科学省ダイバーシティ研究環境実現イニシアティブ(牽引型)の研究代表者として本研究活動を共にしていただき、ご指導をいただいている岩手大学人文社会科学部 家井美千子教授に、心より感謝いたします。

(原稿受付: 2017 年 11 月 24 日)

モンゴル自主探究研修内でのモンゴル語講座の試み

吉田雅昭*・三浦牧子*・篠原学爾***

A Study of Trial Mongolian Classes Prior to Self-Inquiry Activities in Mongolia

Masaaki YOSHIDA, Makiko MIURA, Gakuji SHINOHARA

* 八戸工業高等専門学校

*** 新モンゴル高専

Abstract : This paper will discuss our findings regarding trial Mongolian classes carried out before students took part in self-inquiry activities. These classes were created specifically in cooperation with teachers at New Mongol Institute of Technology, for National Institute of Technology, Hachinohe College students studying abroad. The Hachinohe students who participated in the classes were highly motivated to learn a language other than English, which they have studied for up to six years prior. They also demonstrated a willingness to try and communicate with those whose first language was not English while in Mongolia. Therefore, we felt that the students made progress surpassing what was initially expected.

Keywords : Mongolian, self-inquiry

1. はじめに

本校は、これまで専攻科ではフランス、フィンランド、本科ではシンガポール、マレーシアなどで国際交流を積極的に実施しており、今後の活動拡大に備え平成 28 年から国際交流センター¹⁾を立ち上げた。本校の交流の一例としては、専攻科では各学生の専門性を重視した研究ベースの 3 か月間の長期留学、本科では異文化理解を中心に専門的ワークショップを取り入れた 2 週間程度の短期留学などがある。また、平成 27 年度から自主探究活動も実施してきた。今年度からその活動範囲を海外にも拡大し、今年 3 月の新モンゴル高専との学術交流協定締結を契機に海外での自主探究活動²⁾を試みた。しかし、その一方で、「授業なし」の秋学期を含む本校独自の 4 学期制³⁾も実施してきた。導入当初は、この秋学期に学生には自主探究活動をさせながら留学の機会も積極的に与え、教員には研究業績のさらなる向上も求めた。この間、自主探究活動はホームルーム担任を中心に、教員は学生のコーディネータとして、探究の助言も行う。さらに、秋学期を「授業なし」とするために、春および夏学期の授業は非常に過密になり、留学指導や学生引率も兼務する教員の大きな負担となっている。そこで、本稿では、モンゴルでの自主探究活動および現地学生とのコミュニケーションを円滑にするために、留学期間内に新モンゴル高専教員や学生参加型のあくまでもモンゴル語初學者向けの授業を試み、その講座の授業内容と参加学生を対象に実施し

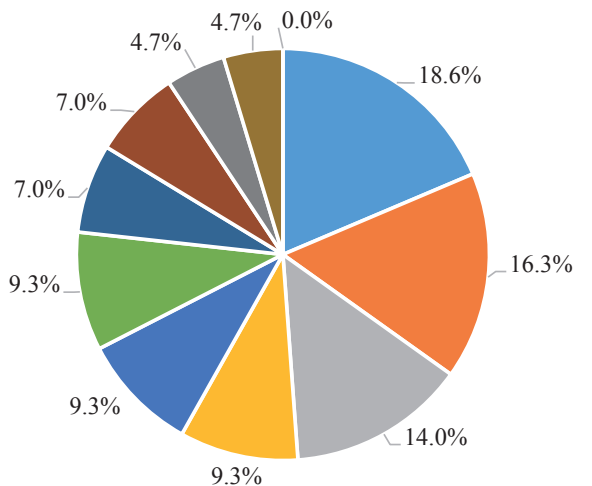
たアンケートの考察等について述べる。

2. 研修団員の構成と学生指導の体制

モンゴル自主探究研修の参加学生は、男子 4 名、女子 7 名にモンゴル国出身の留学生 1 名を加えた合計 12 名であった。参加学生の学年別内訳は、1 学年 6 名(男子 4 名、女子 2 名)、2 学年女子 1 名、3 学年女子 4 名、4 学年男子 1 名(留学生)であり、学生引率については男性教員 2 名の総計 14 名で研修団を構成した。また、海外自主探究の充実のために、国際交流コーディネータを 1 名配置した。しかし、コーディネータといえども 4 学期制の過密日程の中で、事前研修を充実させることは簡単ではない。その要因に授業の終了時刻がある。これは、クラスによって異なり、研修参加者全員が揃っての研修実施が困難であることを示す。よって、研修の大半は、自主探究のテーマ設定とその調査に割かれ、モンゴル語学習を提供する時間的余裕も皆無であった。その一方で、現地の学生および教員は日本語が堪能で、本校との交流を通じて日本語学習を深めたいということから、本校は改めて自主探究にのみ専念することにした。

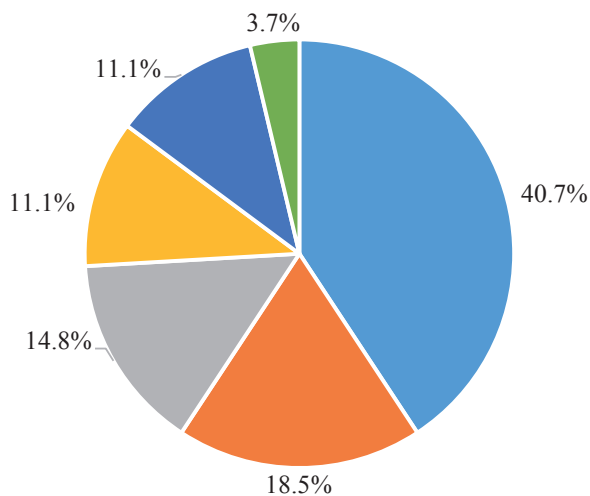
3. 事前アンケートの結果から

研修前に日本人の参加学生の意識を調査した。Q1 は、留学の志望動機に関する設問である。この結果から、海



- 将来の留学や仕事などに経験として役立てたいから
- 異文化に興味を持っていたから
- 海外留学の経験をしたかったから
- 海外で自主探究を試みたいと思ったから
- モンゴルに興味を持っていたから
- 保護者に勧められたから
- 途上国に興味を持っていたから
- 海外で仲間を作りたいから
- 友達に勧められたから
- 先生に勧められたから
- 英語圏以外の国に興味を持っていたから

図1 Q1 あなたは、なぜモンゴルでの自主探究に関する留学を希望したのですか？（複数回答）の結果



- 国際交流コーディネータによる学内研修
- 本、雑誌
- モンゴル旅行の経験者（先生などを含む）
- 留学生からの情報
- 保護者
- その他

図2 Q2 留学前にモンゴルの知識は何で得ましたか？（複数回答）の結果

外での自主探究研修を行いたいということよりも、純粋に留学経験を将来に生かしたいこと、異文化に対する興味関心が強いことが分かった。また、友人や教員の勧めで留学した割合に比べて、保護者の勧めの割合が若干高

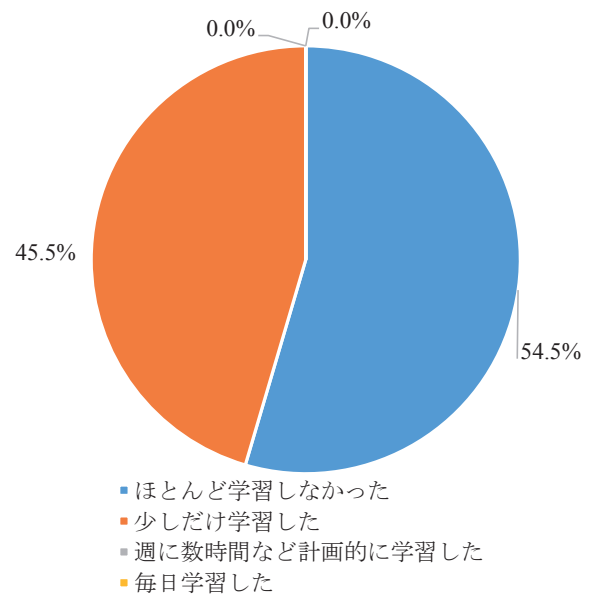


図3 Q3 あなたは、モンゴル留学に備えてモンゴル語を学習しましたか？の結果

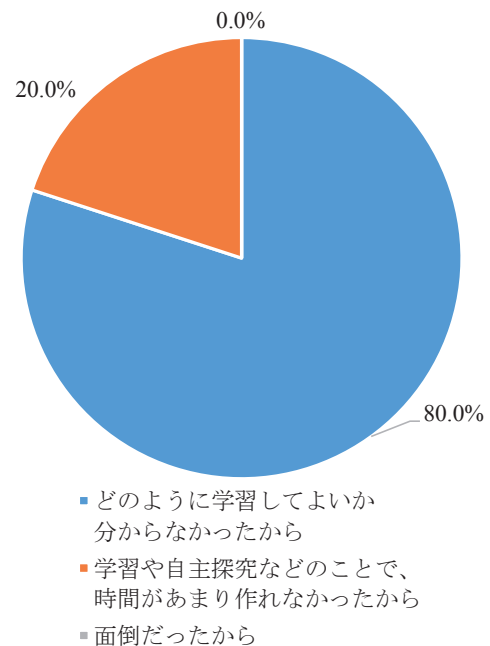


図4 Q4 Q3で1と答えた人への質問です。あなたは、なぜモンゴル語を学習しなかったのですか？の結果

かった。これは、これまでの本校の継続的な国際交流が保護者に浸透してきた結果と考えられる。Q2は、モンゴルの知識を何で得たかという設問である。この結果から、モンゴル旅行の経験者や留学生からの情報よりも、国際交流コーディネータの役割が大きいことが明らかになった。特に、インターネットを利用した事前研修が学生に好評で旅行に関する本や雑誌の割合を大きく上回った。Q3は、事前のモンゴル語の学習に関する設問である。この結果、ほとんど学習しなかったまたは少し学習したという回答に二分した。Q4は、Q3でほとんど学習しな

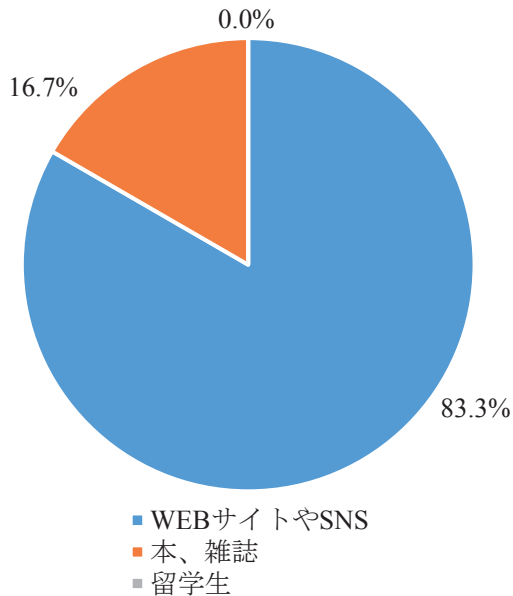


図5 Q5 2～4と答えた人への質問です。あなたは、何を利用してモンゴル語を学習しましたか？の結果



図6 モンゴル語講座の様子

ったと答えた学生に対する設問であり、学習しなかった理由を尋ねたものである。その結果、学習方法が分からなかったという回答が全体の8割を占めた。Q5は、Q3で2～4と答えた人への質問で、モンゴル語の学習に利用したメディア等の設問である。なお、2～4の選択肢は、2: 少しだけ学習した、3: 週に数時間など計画的に学習した、4: 毎日学習した である。

この結果から、インターネットの利用が圧倒的であり、全体の8割以上を占めたことが分かる。最後に、Q3で「少しだけ学習した」と回答した5人の学生全員がQ5で学習手段として「WEBサイトやSNS」を挙げたことに注目されたい。このことは、若年層の語学学習における情報通信機器の浸透度を示す一方で、Q3の結果は次節で述べるように、モンゴル語講座アンケートのQ11との関連で、別な面から興味深い示唆を与えているように思う。

4. 実施したモンゴル語講座の概要

今回の講座は、2017年8月23日から25日までの3日



取り敢えずのモンゴル語
2017年8月23から25日
於 ウランバートル市 新モンゴル高専

ザー

①さあ:これから何かを始める時。人に何かを勧める時。
②じゃあ、さて:話を切り出す時。
③はい(分かりました):名前を呼ばれて返事をする時、何かをするように指示されたり頼まれたりして、それを承諾する時。
④どうも:略式のありがとう。

モンゴル語のアルファベット(ツァーガン トルゴエ) その一

а : アー	е : イェー
б : ベー	ё : ヨー
в : ウェー	ж : ジェー
г : ゲー	з : ゼー
д : デー	и : イー
	й : ハガス イー

図7 モンゴル語講座で利用したスライド

間、毎日午前10時から12時までウランバートル市内の新モンゴル高専で実施した。担当者は新モンゴル高専の日本人の男性日本語教員であり、毎回数人のモンゴル人教員と学生が支援した。図6は、講座の様子である。また、八戸高専学生のモンゴルでの自主探究活動および現地学生とのコミュニケーションの円滑化を目的として、講座の内容は以下の4点に絞った。

①市販の教科書類ではなく、図7のように担当教員が独自に作成した資料を用いた。

②現在、モンゴル国内のモンゴル語の一般的な表記に用いるキリル文字は一通り扱うこと。ただし、授業で導入した全ての表現は、同図に示すような仮名表記とした。

③学習した表現を直ぐに会話で使えるように、体を動かす活動、遊び、歌を利用しながら、文字よりも音声重視して内容の定着を図った。

④講座名は「取り敢えずのモンゴル語」としたが、あくまでも初学者が学びやすい内容とした。泥縄式に「取り敢えず」こしらえた講座ではない。

講座の内容は3部構成で、基礎的な挨拶表現、日常生

活の上で必須となる幾つかの表現、キリル文字とした。学習した表現は講座の最後に、童謡「きらきらぼし」の旋律で歌いながら覚えられるように工夫した。

5. モンゴル語講座後のアンケートの結果から

このアンケートは、八戸高専学生（留学生を除く学生）であり、以下「受講生」とする）に対し講座終了後にメール配信で実施した。以下にその内容を示す。

- Q1 授業は面白かったですか。
 Q2 モンゴル語が身近に感じられるようになりましたか。
 Q3 モンゴル語についてもっと知りたくなりましたか。
 Q4 モンゴル語に対する自信ができましたか。
 Q5 今までよりも、未知の外国語に対して積極的に取り組めるようになったと思いますか。
 Q6 モンゴル人の教員と学生が授業に参加してくれて良かったと思いますか。
 Q7 授業を通して、モンゴル人との関係は深まったと思いますか。
 Q8 この海外留学プログラムの中に、モンゴル語講座があつて良かったと思いますか。
 Q9 1日当たり2時間という講義時間は適当だったと思いますか。
 Q10 3日間という、講義の期間は適当だったと思いますか。
 Q11 仮にこの講座が Skype などを通して続けられるとしたら、参加してみたいですか。
 Q12 授業で難しかったことがあったら、書いてください。（自由記述）

Q13 授業の良かった点や、改善点があったら、書いてください。（自由記述）
 Q14 英語以外の、途上国の外国語に触れてみて感じたことと、その経験を自分の将来にどう活かせるかについて、思うことがあれば、書いてください。（自由記述）
 なお、Q1 から 11 のアンケートは 5 肢択一式とし、1 点は否定的、5 点は肯定的な回答とした。ここでは、その結果について述べる。

①Q9 と Q10 以外の 5 段階評価の質問の全てで、1 点または 2 点という回答は皆無であった。このことから、少なくとも、受講生の学習態度が消極的なものではなく、講座の満足度は低くなかったと言うことができる。

②授業の面白さを尋ねた設問 Q1 と、今回の研修プログラムにおける講座の必要性や好ましさについて質問した Q8 での回答の平均点は 5 点であった。つまり、ここでは受講生全員が最高点を与えたことになる。これは本講座に対する受講生の満足度が極めて高かったことを示

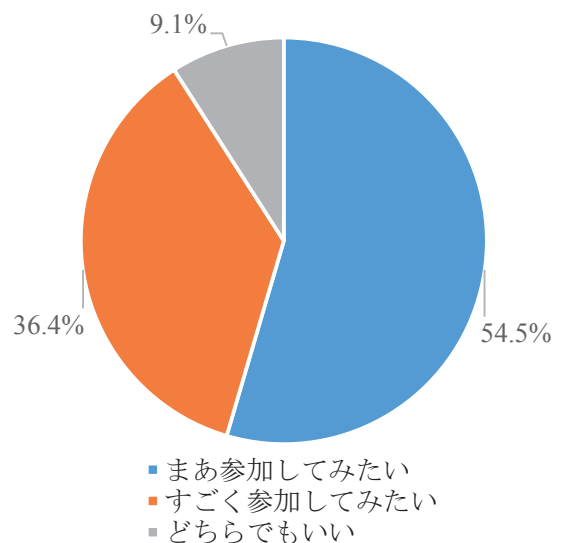


図 8 Q11 仮にこの講座が Skype などを通して続けられるとしたら、参加してみたいですか。の結果

していると言える。

③本講座へのモンゴル人の参加の必要性や好ましさと、彼らとの関係の深化について、それぞれ尋ねた Q6 と Q7 の平均点は、それぞれ 5 点、4.9 点となり高得点であった。これは、自主探究活動と日常生活を通して随所で見られた受講生とモンゴル人学生及び教員との仲睦まじい様子からも理解できる点であった。また、②および③の点数の高さは、各質問で問われている事柄が相互に関連しているだけでなく、③が②を押し上げているというように相互作用している。すなわち、講座支援者のモンゴル人との関係の深まりが講座に対する満足度の高さにつながったと考えられる。

④未習の外国語に対する受講生の態度に関する設問の平均点は、以下の通りであった。モンゴル語への親近感に関する設問 Q2 では 4.6 点、モンゴル語への興味関心の高まりに関する設問 Q3 では 4.5 点、モンゴル語に対する自信に関する設問 Q4 では 4.2 点、未知の外国語に対する積極性の高まりに関する設問 Q5 では 4.4 点、モンゴル語学習継続への意欲の高さに関する設問 Q11 では 4.3 点で全ての設問で 4 点以上であった。ここで、これらの質問における点数の僅かな違いを受講生目線で改めて考えてみる。まず、モンゴル語に親しみと面白みを強く感じたと回答した受講生の割合は全体の 5 割以上であった。一方、帰国後もモンゴル語を学び続けたいまたは過去に学習したことのない言語にも挑戦したいという高い学習意欲を示した受講生の割合は全体の 5 割未満となった。また、モンゴル語に自信がついたと確言できる受講生も非常に少なかった。さらに、Q11 において「すごく参加し

てみたい」と答えた全ての受講生が、事前アンケートの Q3 では「ほとんど学習しなかった」と答えている。このことから、渡蒙以前にモンゴル語の予習を殆どしていなかった受講生の学習意欲が、予習をしていた受講生の意欲よりも上回った。これは、新モンゴル高専の始業式に臨席した受講生の代表者が、祝辞の冒頭で学び始めて 2 週間足らずのモンゴル語で挨拶をしたことにもつながっている。留学先で生の外国語に触れ交流を通じて、学習意欲が向上することが改めて理解できた。図 8 は、Q11 の結果である。帰国後もモンゴル語を継続して学習することに肯定的な回答が多かった。これは、学生自らが留学経験を通じて、コミュニケーションのための語学の必要性を強く理解したものと考えている。

⑤Q9 と Q10 は、1 日の授業時間と全体の講義日数の両方の適切さに関する設問である。どちらの質問において全体の 3 割程度の受講生が「少し短すぎた」と回答した。この結果から、授業の時間数および日数は、ほぼ適切であったと思われる。

⑥Q12 は、授業に対する難しさを尋ねた設問で、自由記述とした。この回答では、9 人中 8 人が「発音の難しさ」を挙げたが、この点が、本講座の満足度の低下にはつながっていない。

⑦Q13 は、授業の良い点および改善点に関する設問である。良い点については、モンゴル人学生と教員の発音を聞きながら練習できたこと、ゲームを通して楽しく学習できたことが上位に挙がった。改善点について、キリル文字の学習を挙げたものがあつた。やはり、初学者には、会話に重きを置く必要があることも再確認できた。

⑧Q14 は、モンゴルのような途上国の言語に触れた感想およびその経験を将来にどう活かすかを尋ねた設問で、自由記述とした。ここでは、以下のような感想があつた。

・モンゴル人達のように積極的に英語などを話していきたいと思った」(1 年男子)

・英語以外の言語に初めて触れたため、こんな難しい言語もあるんだなあとびっくりした。(中略) 英語圏以外の文化にも興味がわいた」(1 年女子)

・コミュニケーションのためにもその国の言語について知識を付けるのは重要だと思います(2 年女子)

・英語もいいが、世界にはたくさんの言語があり、習慣があり、歴史がある。先進国途上国関係なく尊重していくべきだと思う(3 年女子)

・簡単なモンゴル語しかできなくても、身振り手振りで伝えることができた場面がいくつかあつた」(1 年男子)

・未知の言語を学ぶ楽しさ、ふとした外国人の会話で少し理解できた時のうれしさが分かつたので、どんどん未知の言葉を学んでいきたいです(3 年女子)

また、これらの感想を分類すると、

- (1) モンゴル人の積極性などの憧れ
- (2) 英語以外の言語の難しさとその驚き
- (3) 異文化と言語の重要性への気付き
- (4) 非言語コミュニケーションの大切さ
- (5) 英語以外の言語も積極的に学ぼうとする姿勢

であつた。

6. まとめ

本稿では、八戸高専のモンゴルでの自主探究活動を円滑にするため、新モンゴル高専教員および学生の支援を得てモンゴル語講座を実施したことについて述べた。この講座は、その後の留学日程で学生同士のコミュニケーションに非常に良い影響を与えた。また、本校は 4 学期制導入のために、春および夏学期は充実した事前研修ができない状況にある。よって、この講座は、日本でモンゴル語講座を企画する際にも役立つだけでなく、国際交流コーディネータおよび引率教員の負担軽減にもつながる非常に有効な授業であつた。今後は、Skype などを利用した語学講座を企画し、学生の意欲をさらに継続させることにも取り組んでいきたい。

参 考 文 献

- 1) 八戸高専ホームページ 国際交流
<http://www.hachinohe-ct.ac.jp/schoolguide/international.php>
- 2) 自主探究活動の試みと第 1 学年の学生意識について、吉田雅昭、東北物理教育、第 25 号、28-32、2016
- 3) アクティブラーニング(課題発見解決型自主探究学習)を中心に据えた八戸高専 4 学期
<http://www.coc-all.jp/info/dt12.php?ID=125>

(原稿受付：2017 年 11 月 10 日)

高極性場を有するレゾルシン環状四量体誘導体による糖類の分子認識

菊地 康昭*, 佐藤 久美子**

Molecular recognition of saccharides by the use of resorcinol cyclic tetramer derivatives having high polarity

Yasuaki KIKUCHI*, Kumiko SATOH**

*総合科学教育科、**産業システム工学科 マテリアルバイオ工学コース

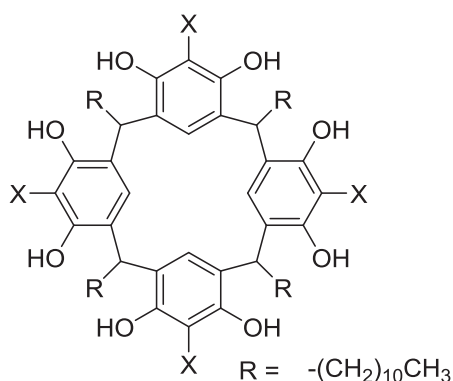
Abstract : Resorcinol cyclic tetramer (also calix[4]resorcinarene) as host **1** interact with monosaccharides in apolar solvent such as CHCl_3 or CCl_4 . However, this interaction is very weak because host **1** has low polarity. We synthesized resorcinol cyclic tetramer derivatives having high polarity as novel host molecules, and investigated molecular recognition host-saccharide interaction. As a result, we discovered that the novel host molecules interacted with saccharides strongly by host-guest hydrogen-bonding.

Keywords : resorcinol cyclic tetramer, molecular recognition, Host 1-guest interaction, saccharide

1. 緒 言

酵素反応に代表される多くの生体反応は、穏和な条件下において正確かつ迅速に行われる。この要因は酵素の持つ基質特異性にある。そこで、この酵素反応を人工的に再現するために、生体物質の機能を持ったモデル化合物を合成し、利用するという研究が行われている^{1),2)}。

これまで当研究室ではホスト分子として、レゾルシンとドデカナールから合成される脂溶性のレゾルシン環状四量体 (図 1、以下 Host **1**) を用いてきた。これは糖類、アルコール類などといった非イオン性極性物質と多点水素結合による相互作用を行うことが知られており、その際に基質特異性、立体選択性があることが確認されている^{3),4),5)}。



Host 1 X = -H

Host 2a X = $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Host 2b X = $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

図 1 ホスト分子の構造式

そこで本研究では、この Host **1** の相互作用力をさらに強化するために、Host **1** のレゾルシン環上に極性基を付与してホスト分子の極性場を強化することによって、Host **1** よりもさらに相互作用力や選択性といった機能性を高めたホスト分子の合成を行った。具体的には、この極性場を高めたホスト分子として、エタノールアミノ基を付加させたホスト分子 (図 1、以下エタノールアミノホスト、Host **2a**) およびジエタノールアミノ基を付加させたホスト分子 (図 1、ジエタノールアミノホスト、Host **2b**) の合成を行った。これらのホスト分子を用いて、糖類の逆抽出実験を行い、ホストの極性場が糖類との分子認識に及ぼす影響について比較、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 Host 2a の合成

Host **2a** は、Host **1** に対して 2-(メチルアミノ)エタノールとホルムアルデヒドを用いて Mannich 反応を行うことによって合成した³⁾。これらの試薬をベンゼン-エタノール系溶媒中で 24 時間攪拌、さらに 2 時間加熱攪拌し、得られた生成物をベンゼン-メタノール系溶媒で数回再結晶を行うことにより Host **2a** の結晶が得られた。その反応式を図 2 に示す。

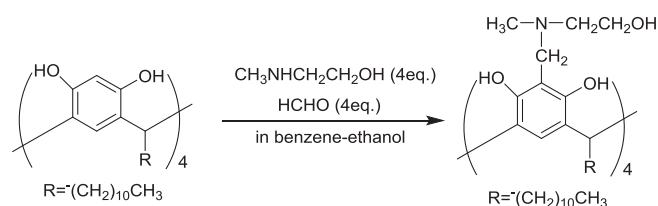
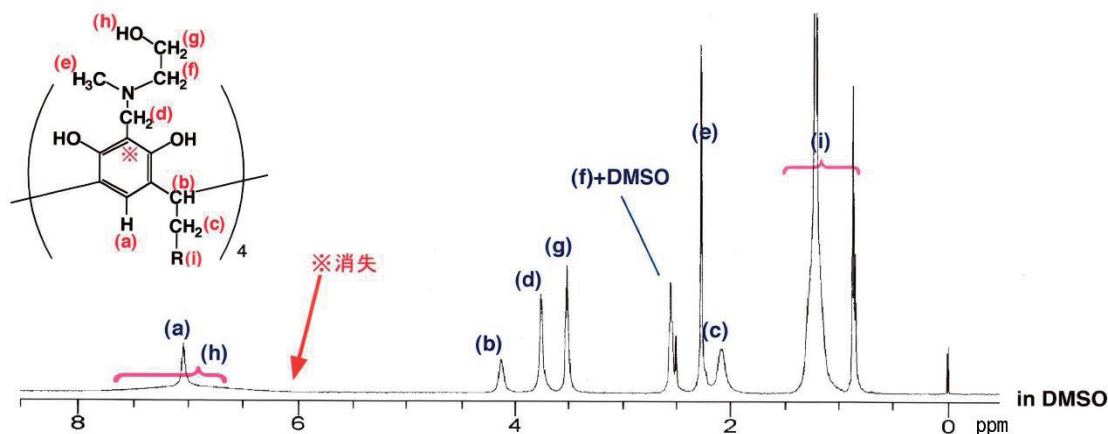
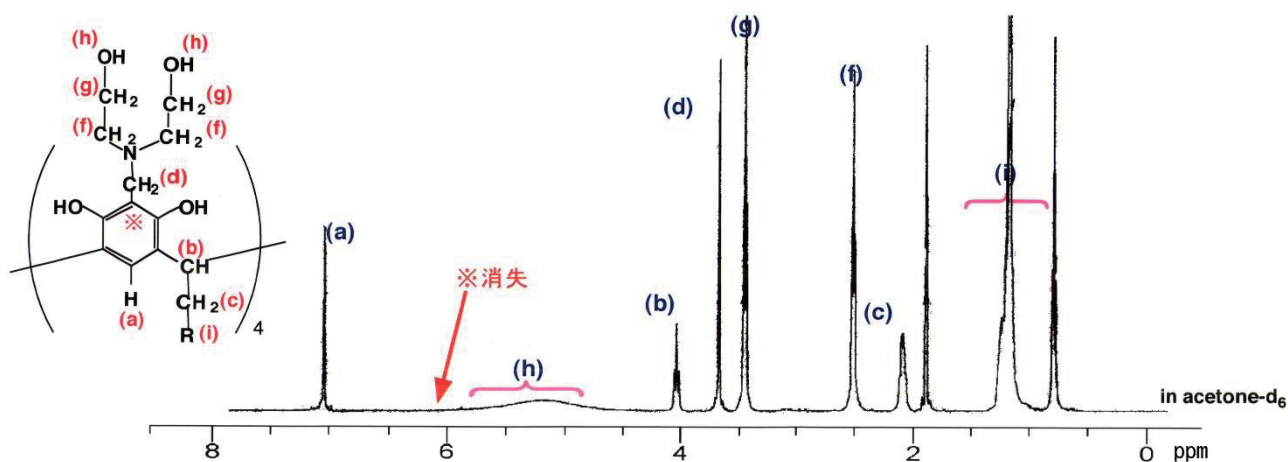


図 2 Host 2a の合成反応式

図3 Host 2aの¹H-NMR スペクトル図4 Host 2bの¹H-NMR スペクトル

この得られた結晶の¹H-NMR スペクトル (NMR は全て日本電子(株) JNM-ECX400 II 型各磁気共鳴装置にて測定) を測定した結果、図3のようなスペクトルが得られた。このように Host 1 の4箇所の置換される部分全てにエタノールアミノ基が付加していることが見られ、完全に反応が進行していることを確認した。

2.2 Host 2b の合成

Host 2b の合成も Host 2a と同様に、Host 1 に対して Mannich 反応を行うことで行った。合成方法は、Host 1、ジエタノールアミン、ホルムアルデヒドを混合しベンゼン-エタノール系溶媒中で24時間攪拌し、その後さらに2時間加熱攪拌を行い、得られた生成物をベンゼン-メタノール系で数回再結晶を行うことで Host 2b の結晶が得られた。

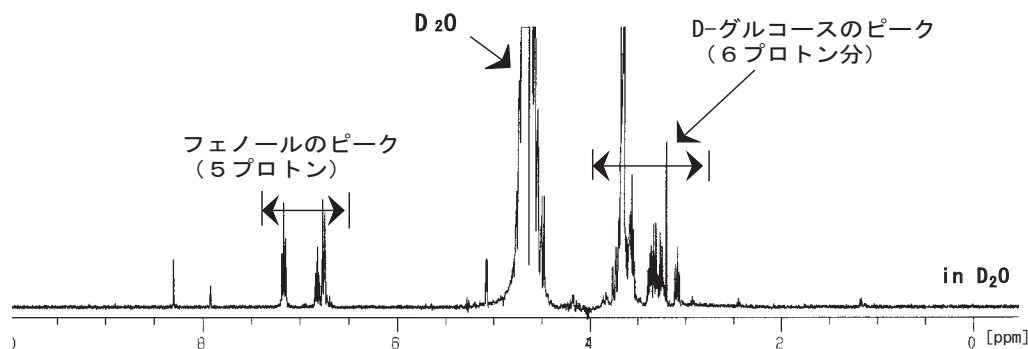
この得られた結晶の¹H-NMR スペクトルを測定した結果、図4のようなスペクトルが得られた。このように

Host 2a と同様に、Host 1 の4箇所全てにジエタノールアミノ基が付加していることが見られ、完全に反応が進行していることを確認した。

2.3 ホスト分子による糖類の逆抽出実験方法

今回合成した各ホスト分子を用いて、不均一系における糖類の逆抽出実験を行い、ホスト分子の糖類に対する相互作用力の違い、および極性場の影響について比較、検討を行った。

逆抽出実験の方法は、まずホストの 2×10^{-2} mol/l 四塩化炭素溶液 10ml、糖類の 1mol/l 水溶液を混合して24時間激しく攪拌する。攪拌後、遠心分離用試験管に移して 4000rpm で30分間遠心分離 (佐久間製作所(株) M160-IV 型) を行い、油層と水層に分離する。ここで、水層は破棄し油層のみを 6ml 取り出し、これに逆抽出溶媒として重水を 3ml 加える。そしてさらに48時間激しく攪拌する。その後、4500rpm で48時間遠心分離を行い、水層

図5 Host 2b と D-グルコースの逆抽出時の水層における ^1H -NMR スペクトル

のみを 1ml 取り出す。

逆抽出率の測定および算出の方法は、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ フェノール重水溶液を標準物質として用いて ^1H -NMR 測定を行うことにより逆抽出率を算出する。逆抽出率は、測定した ^1H -NMR スペクトルにおいて標準物質であるフェノールのピークと糖のピークの積分値を比較することによって算出する。例として図5に Host 2b を用いた D-グルコースの逆抽出を行った際の水層の ^1H -NMR スペクトルを示す。D-グルコースの場合は 3~4ppm 付近に糖の 6 プロトン分のピークが現れるので、これと 7ppm 付近のフェノールの 5 プロトン分のピークと比較して逆抽出率を求めた。

今回の逆抽出実験には、五炭糖として D-リボース、D-キシロース、D-アラビノース、六炭糖として D-グルコース、D-ガラクトース、D-マンノース、D-フルクトース、L-ラムノース、二糖類としてマルトース、サッカロース、ラクトース、三糖類としてラフィノースを使用した。

3. 結果と考察

3.1 ホスト分子と糖類の錯体形成状態の推察と比較

(1) 各ホスト分子における逆抽出率の比較

グルコースと各ホストにおける逆抽出を行い、逆抽出率の比較および錯体形成状態の推測を行った。グルコースの逆抽出率は、Host 1 では 1%未満、Host 2a では 37.6%、Host 2b では 53.8%という結果が得られ、ホストの結合部位の極性が高いほど糖の逆抽出率が高くなるという傾向が見られた。その際の錯体形成状態の模式図を図6に示す。

この要因は、Host 1 の極性場はレゾルシン環に平面的に結合した水酸基のみによって形成されていることに対し、Host 2a および Host 2b では新たに付与された4本の極性基によって糖を包み込むような極性場を形成しているため、これによってホストと糖との相互作用がより強化されたことが考えられ、またその極性が大きいほど

逆抽出率が増加することが示された。

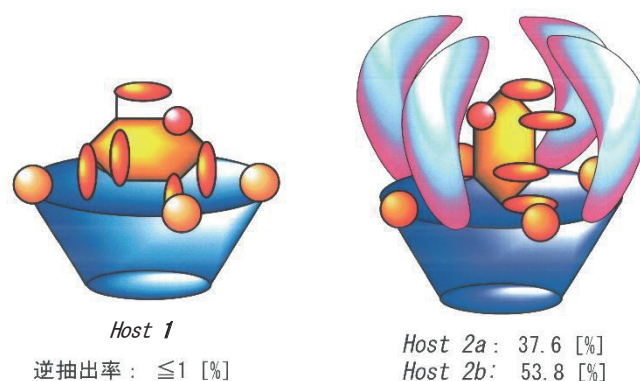


図6 D-グルコースとホストにおける

錯体形成状態の模式図

(2) ゲストの濃度変化における逆抽出率の変化

ホスト溶液の濃度を変化させずに D-グルコース水溶液の濃度を 0.5~3.5mol/l の間で変化させて逆抽出実験を行い、逆抽出率の変化について調べた。その結果を図7に示す。これより、D-グルコースの濃度が高くなるほど逆抽出率も高くなるという傾向が見られ、Host 2a に

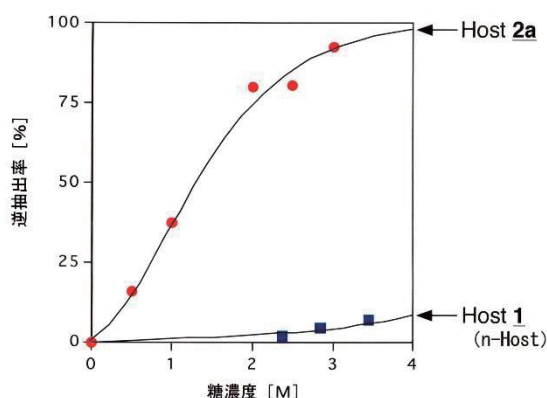


図7 D-グルコースの濃度を変化させた場合の逆抽出率の変化

においては逆抽出率がほぼ 100%まで高まることが確認された。これより、D-グルコースと Host 2a の相互作用時は 1 : 1 錯体を形成していると推測される。

(3) ^1H -NMR 低温測定による錯体形成状態の推測

さらに、ホストと糖の相互作用状態を調べるため、低温下において ^1H -NMR 測定を行うことによって錯体形成状態の推測を行った。

図 8 に Host 2a の常温における ^1H -NMR スペクトル、および -20°C における ^1H -NMR スペクトルの測定結果を示す。これより、低温にした際に高磁場側にピークが

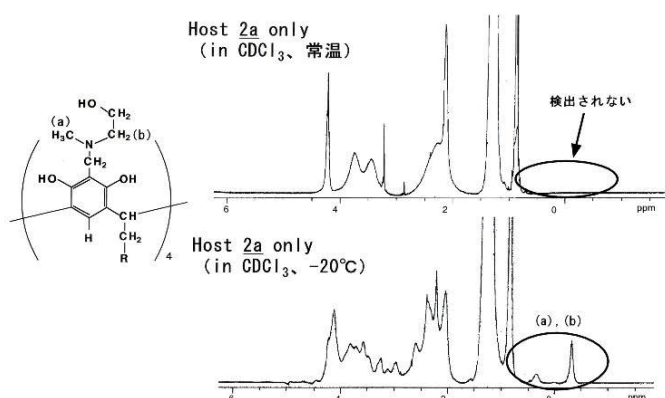


図 8 Host 2a の低温における ^1H -NMR スペクトル

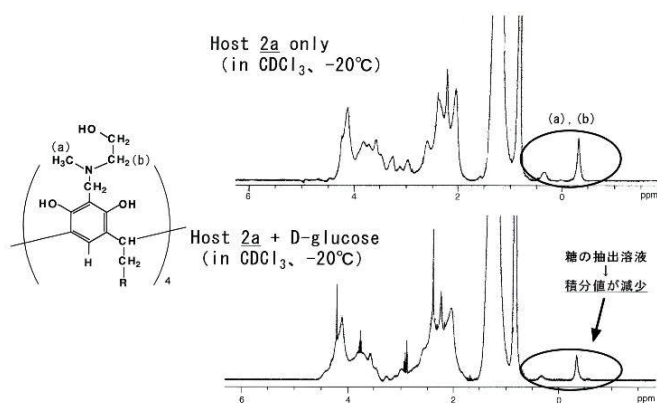


図 9 Host 2a と D-グルコースの錯体形成時の低温時における ^1H -NMR スペクトル

出現することを確認した。このピークは、図 8 の a, b で示されるエタノールアミノ基の窒素に隣接した炭素に結合しているプロトンのピークである。温度を低下させると、エタノールアミノ基の自由回転運動が阻害されるためエタノールアミノ基の向きが固定され一定の方向を向くようになり、またそれらがホストの極性場の内側を向くような構造になるので、ベンゼン環の環電流効果を受けるようになり、この高磁場側のピークが出現したと考えられる。なお、 ^1H -NMR 測定は D-グルコース抽出時の

油層（ホスト-D-グルコース錯体の CCl_4 溶液）に対して体積比 1:1 となるように CDCl_3 を溶媒として加えて測定した。

続いて D-グルコースを Host 2a で抽出した際の油層を -20°C で ^1H -NMR 測定を行った結果を図 9 に示す。この抽出した場合のスペクトルと、ホスト分子のみの場合のスペクトルを比較すると、糖を逆抽出している場合にこの高磁場側のピークの積分値が減少していることを確認した。この原因は、糖がホストの極性場に入り込むようになるためベンゼン環の環電流効果の影響が小さくなるためであると考えられる。これより、Host 2a が糖と相互作用する場合には、4 本のエタノールアミノ基によって形成されるホストの極性場によって、糖が包み込まれるような形で錯体形成をしていると考えられる。

3.2 Host 2a による糖類の逆抽出

D-グルコースと同様に、各種糖類の逆抽出率を測定した結果を表 1 に示す。これより、全体的に Host 1 よりも Host 2a の方が逆抽出率が高くなった。これより、ホストの極性が強くなる事で糖類との相互作用力が高まり、逆抽出率が高くなったことが考えられる。

表 1 各ホスト分子の糖類の逆抽出率

Guest	Host 1	Host 2a	Host 2b
D-ribose	4.4	20.0	55.3
D-xylose	2.1	9.0	55.6
D-arabinose	1.4	11.0	53.1
D-glucose	≤ 1.0	37.6	53.8
D-fructose	≤ 1.0	35.8	58.6
D-mannose	≤ 1.0	34.0	52.7
D-galactose	0.6	35.0	53.6
L-rhamnose	1.0	22.8	46.2
maltose	1.1	23.5	12.2
saccharose	≤ 1.0	21.7	19.6
lactose	≤ 1.0	23.9	16.3
raffinose	≤ 1.0	12.5	12.3

また、Host 2a における逆抽出率の大きさには六炭糖 > 二糖類 > 五炭糖 $\approx$ 三糖類という傾向が見られた。その際の Host 2a と糖が相互作用する際の錯体形成状態の模式図を図 10 に示す。

この糖の種類による逆抽出率の大小関係について考察すると、まず単糖類である五炭糖と六炭糖の比較では、分子の大きさは同程度であるが六炭糖の方が水酸基の数が多く極性が高いため、相互作用力が高くなったことが

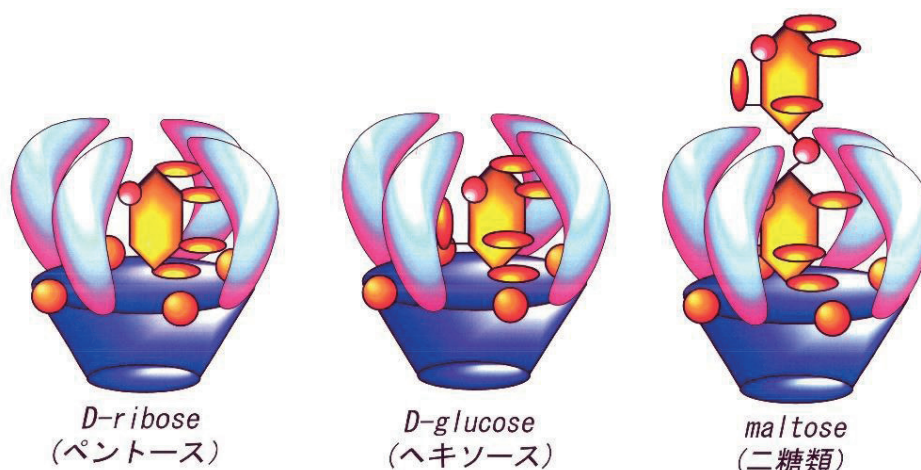


図 10 Host 2a の糖錯体形成状態の模式図

考えられる。

続いて、六炭糖と二糖類および三糖類について比較すると、水酸基数は二糖類、三糖類の方が多いが逆抽出率は六炭糖の方が大きくなった。この原因としては、二糖類および三糖類は分子の大きさが大きすぎてホストの形成する極性場が糖を完全に取り込むことが出来ず、立体障害による錯体形成の阻害が起こったため、六炭糖に比べて逆抽出率が低くなったと考えられる。以上の結果から、Host 2a における糖類の分子認識の要因として、一つは、ゲスト分子の大きさがホスト分子の形成する極性場の大きさに適合しているほど分子認識能力が向上すること、二つ目はゲスト分子の極性が強いほど分子認識能力が向上するという2つの要因があることが確認された。

3.3 Host 2b による糖類の逆抽出

続いて、Host 2a と Host 2b における糖の逆抽出率について比較すると、五炭糖および六炭糖といった単糖類においては Host 2b の方が逆抽出率が高いが、二糖類および三糖類では逆に Host 2b の方が小さくなるという傾向が見られた。また、各糖類間における逆抽出率の大小関係は五炭糖≒六炭糖>二糖類>三糖類の順になった。

この要因は、単糖類においては分子の大きさがホストの極性場の大きさにほぼ適合しており、ホストの極性場強化によってホストと糖類間の相互作用力がより強化されたために、逆抽出率が高くなったことが考えられる。

これに対して二糖類および三糖類では、Host 2a における二糖類および三糖類との相互作用と同様に、糖の分子が大きいためホストの極性場が糖分子を完全に取り込むことが困難であることに加え、極性基であるジエタノールアミノ基がエタノールアミノ基以上に構造が複雑なために、受ける立体障害がさらに大きくなったため逆に

相互作用力が低下し、逆抽出率は減少したことが考えられる。

4. 結 言

以上より、ホスト分子の極性場強化が糖類の分子認識に及ぼす要因として、まず一つ目に、ゲスト分子の大きさがホスト分子の形成する極性場に適合していれば、それだけ相互作用が起こりやすくなり、分子認識能力が向上するということ、二つ目にゲスト分子の大きさとホストの極性場の大きさが適合している場合は、ホストの極性場が強いほど、またはゲスト分子の極性が高いほど分子認識能力が向上することの2つの要因があることが示された。

ただし、Host 2a および Host 2b において、六炭糖同士や二糖類同士といった同じ種類の糖分子同士において逆抽出率に大きい差が見られず、選択性に関しては Host 1 よりも低下していると言える。この要因は、エタノールアミノ基およびジエタノールアミノ基が単結合のみで形成されるために、ゲスト分子の立体構造に合わせてホストの極性場の形を容易に構造変化させることが出来るため、糖分子の構造や水酸基の向きなどに影響されなくなったためであると考えられる。

今後の課題としては、さらなる相互作用力の強化の検討、ホストに選択性を持たせある特定の基質と選択的に作用出来るようにするなど、糖類以外のアミノ酸などといった物質との相互作用についての検討、などが挙げられる。

参 考 文 献

- 1) Y. Aoyama, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, J. Am. Chem. Soc, **110**, 634-635 (1988).

- 2) Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, J. Am. Chem. Soc., 111, 5397-5404(1989).
- 3) Y. Kikuchi, K. Kobayashi, Y. Aoyama, J. Am. Chem. Soc., 114, 1351-1358(1992).
- 4) Y. Kikuchi, Y. Tanaka, S. Sutarto, K. Kobayashi, H. Toi, Y. Aoyama, J. Am. Chem. Soc., 114, 10302-10306(1992).
- 5) Y. Kikuchi, Y. Aoyama, Supramolecular Chem., 7, 147-152(1996).
- 6) Yoh-ichi Matsushita, Takanao Matsui, Tetrahedron Letters, 34, No. 46, 7433-7436(1993).

(原稿受付 : 2017 年 11 月 7 日)

油潤滑下における PEEK 複合材料と WJ2 の摩擦摩耗特性の比較

山内 達八*・赤垣 友治**

Comparison of Friction and Wear Properties in PEEK Composite and WJ2 under Oil-Lubricated Conditions

Tatsuya YAMAUCHI, Tomoharu AKAGAKI

* 専攻科 機械・電気システム工学専攻 学生

** 産業システム工学科 機械システムデザインコース

ABSTRACT: Friction and wear behaviors of PEEK composite and white metal are studied using blocks on a ring wear tester under oil-lubricated conditions. Two kinds of block materials are tested: PEEK composite filled with 30 mass% of carbon fiber and white metal (WJ2). The ring is made of forged steel (SF540A). The sliding velocity is 15 m/s. The load varies between 294 and 1177 N. The ring temperature is measured with an alumel-chromel thermocouple with a diameter of 0.5 mm, located 1mm below the frictional surface. Results indicates that the PEEK composite has better seizure-resistant properties than the white metal. Wear scars on these materials are observed using a scanning electron microscope (SEM). The seizure mechanisms are then discussed.

Keywords: Lubricated friction and wear, Seizure, Ring temperature, PEEK composite, White metal

1. 緒言

従来から、大型の高速すべり軸受には、ホワイトメタル(WJ2)が主に使用されている。しかし、この材料は、低速運転時に、異常摩耗や焼付きを起こす等の欠点を有している¹⁾。そのため、近年水車発電システム等の大型すべり軸受材料が、金属から PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) 等のエンジニアリングプラスチック (耐熱樹脂材料) に置き換わりつつある⁽²⁻³⁾。PEEK は、高温・高強度で化学的にも安定しており、成形性が良く、耐疲労性・耐クリープ性等の動的耐久性にも優れた熱可塑性超耐熱高分子樹脂である。

PEEK 材料が大型すべり軸受を含めて産業界で広く使用されるために、またそのメンテナンス(保守・保全)のためには、種々の実験条件下で、基本的な摩擦摩耗特性や使用限度等が明らかにされなければならない。現在、PEEK 材料の優れた摩擦摩耗特性に関する報告は数多くあるが⁽⁴⁻⁵⁾、油潤滑下で、かつ過酷なすべり条件下での PEEK 材料の摩擦摩耗特性を調べた報告や、試験片温度と摩擦摩耗挙動を関係付けた報告あまりないようである。

そこで本研究では、炭素繊維強化 PEEK 複合材料とホワイトメタル(WJ2)を取り上げ、油潤滑・高速・高荷重下で摩擦摩耗特性や焼付き挙動を調べ、比較検討した。また、リング試験片温度と摩擦摩耗特性との関係についても検討し考察した。

2. 実験装置及び方法

本研究で使用したブロックオンリング型摩擦摩耗試験機の概略図を図 1 に示す。本研究で使用した試験片の特性を表 1 に示す。リング試験片は、直径 130 mm、長さ 20 mm である。材質は鍛鋼(SF540A)で、摩擦面に円筒研削仕上げを施した。ブロック試験片は、高さ 10 mm×幅 10 mm×長さ 90 mm の直方体で、摩擦面は 10mm×90 mm の面である。ホワイトメタル(WJ2)と、炭素繊維を 30 mass% 充填した PEEK 複合材料(PEEK Comp. と表記)の 2 種類を使用し、表面にエメリー研磨仕上げ(#600)を施した。炭素繊維の寸法は、直径約 8 μ m、長さ 50-200 μ m である。

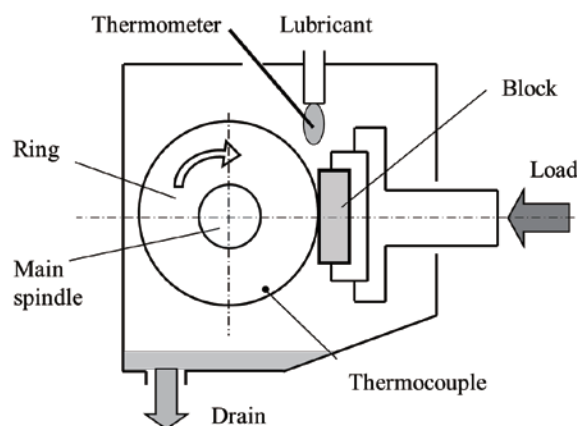


図 1 実験装置外略図

表 2 に実験条件を示す。実験時、摩擦トルクをトルク計で、リング温度をリング表面下 1 mm 位置に埋め込んだ熱電対($\phi 0.5$)で測定した。測定データは、ペンレコーダに記録するとともに、AD 変換器を介してパソコンに 0.5 秒間隔で取り込んだ。

表 1 実験材料

	Materials	Hardness	Surface roughness
Ring	SF540A	HV189 $\pm$ 8	0.15 $\pm$ 0.05
Block	PEEK Comp.	HRR124	0.20 $\pm$ 0.07
	WJ2	HV26 $\pm$ 3	0.21 $\pm$ 0.07

表 2 実験条件

Sliding velocity (m/s)	15.0
Load (N)	294 ~ 1177
Testing duration (min)	30 ~ 60
Lubricant	None-additive turbine oil
Oil temperature ($^{\circ}\text{C}$)	30 $\pm$ 3
Flow rate (ml/min)	65

3. 実験結果及び考察

3.1 運転時間と摩擦係数の関係

図 2~3 に、荷重 882.9 N、すべり速度 15.0 m/s での摩擦係数とリング温度の測定結果の一例を示す。図 2 は WJ2 と摩擦した場合である。実験開始から摩擦係数は低く 0.008~0.017 でほぼ一定であったが、約 13 分後にリング温度が 100 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、~0.01 から~0.04 へ急上昇し、摩擦係数も激しく変動し焼付きを生じた。リング温度は最終的に約 160 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇した。

図 3 は PEEK Comp. と摩擦した場合である。摩擦係数は、最初約 0.01 で安定していたが、リング温度が 80~100 $^{\circ}\text{C}$ を超えると増加し始め約 0.017 まで上昇した。リング温度上昇に伴い、約 150 $^{\circ}\text{C}$ で摩擦係数は更に増加し始め約 0.03 に達した。その後リング温度が 200 $^{\circ}\text{C}$ を超えると摩擦係数は急激に増加し、0.03~0.06 で激しく変動した。WJ2 は 15 分で焼付いたが、PEEK Comp. は焼付くまでに 40 分以上を要した。このことから、PEEK Comp. は高速・高荷重下でも、容易には焼付きに遷移しないことがわかる。

3.2 リング温度と摩擦係数の関係

図 4 に WJ2 と PEEK Comp. に対するリング試験片温度と摩擦係数の関係を示す。いずれもすべり速度 15.0 m/s、荷重 294.3~1177 N の条件下で得られたデータをプロットしたものである。WJ2 は、リング温度が約 100 $^{\circ}\text{C}$ までは、摩擦係数は 0.01~0.035 で比較的低い。約 100 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、摩擦係数は増加し 0.02~0.05 の範囲で大きく変動

し焼付きを生じた。PEEK Comp. は、リング温度が約 100 $^{\circ}\text{C}$ までは摩擦係数が約 0.01 で小さく、ほぼ一定で良好な潤滑状態を維持した。約 100 $^{\circ}\text{C}$ を超えると摩擦係数は徐々に増加していき、180~200 $^{\circ}\text{C}$ を超えると急激に増加し焼付きを生じた。この時の変動幅は 0.03~0.11 で非常に大きい。焼付きに遷移する温度は WJ2 の約 2 倍である。このように PEEK Comp. は WJ2 に比べ、高速・高荷重下で摩擦面が高温になっても、容易に焼付きに遷移しないと言える。また、約 100 $^{\circ}\text{C}$ までの低温度においても PEEK Comp. は、WJ2 よりも摩擦係数が低く安定していて、優れた摩擦特性を有する材料であると言える。

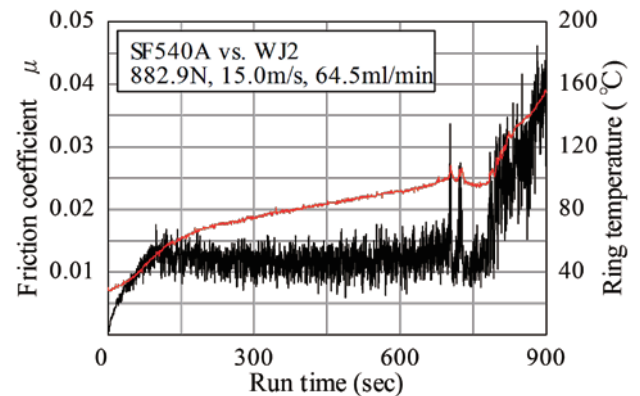


図 2 WJ2 における摩擦曲線

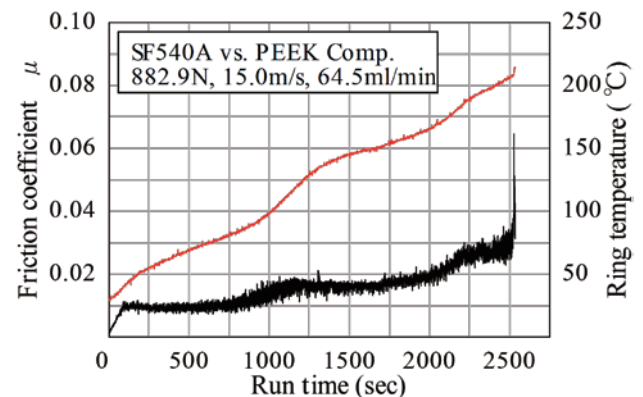


図 3 PEEK Comp. における摩擦曲線

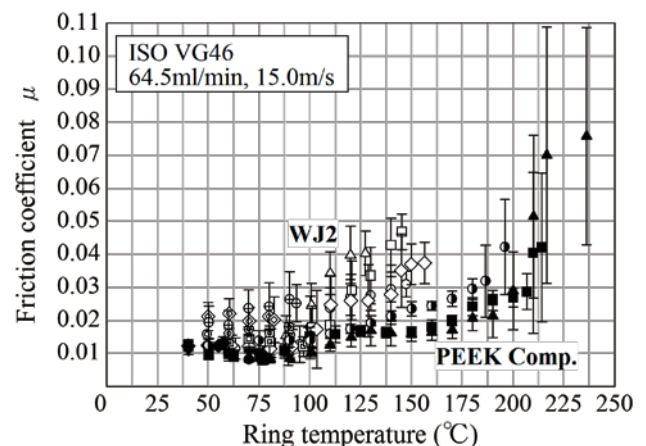


図 4 リング温度と摩擦係数の関係

3.3 ストリベック線図

ストリベック線図とは、軸受特性数と摩擦係数との関係を比較したものである。軸受特性数 G は接触面の潤滑状態を表すために使われ、 $G = \eta \cdot \omega / P_m$ で定義された無次元数である⁶⁾。ここで、 η は潤滑油粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 ω は回転速度 ($1/\text{s}$)、 P_m は平均接触圧力 (Pa) である。平均接触圧力は、ヘルツの理論式⁷⁾から計算した。

図 5 に WJ2 と PEEK Comp. のストリベック線図を示す。いずれもすべり速度 15.0 m/s 、荷重 $294.3 \sim 1177 \text{ N}$ の条件で得られるデータをプロットしたものである。WJ2 の場合、軸受特性数が約 2×10^{-9} より大きい範囲では、摩擦係数が $0.01 \sim 0.03$ の範囲にある。約 2×10^{-9} よりも小さくなると摩擦係数は増加傾向を示し、 $0.02 \sim 0.05$ の範囲で激しく変動し焼付きに遷移する。この変化は、混合潤滑から境界潤滑・焼付きへの変化に対応しているものと思われる。

PEEK Comp. の場合、軸受特性数が約 7×10^{-9} より大きい範囲では、摩擦係数が約 0.01 と低く安定している。 7×10^{-9} から 4×10^{-10} まで特性数が減少すると、摩擦係数は約 0.03 まで緩やかに増加していき、徐々に変動も大きくなっていく ($0.015 \sim 0.035$)。更に 4×10^{-10} より小さくなると、 $0.02 \sim 0.11$ まで急激に増加し、焼付きに遷移する。これらの変化は、流体潤滑、混合潤滑、境界潤滑・焼付きへの変化に対応しているものと思われる。焼付きに遷移する時の軸受特性数を比較すると、WJ2、PEEK Comp. に対して各々約 2×10^{-9} 、約 4×10^{-10} である。これは、PEEK Comp. の方が WJ2 よりも過酷な条件下でも焼付きに遷移しにくいことを意味している。

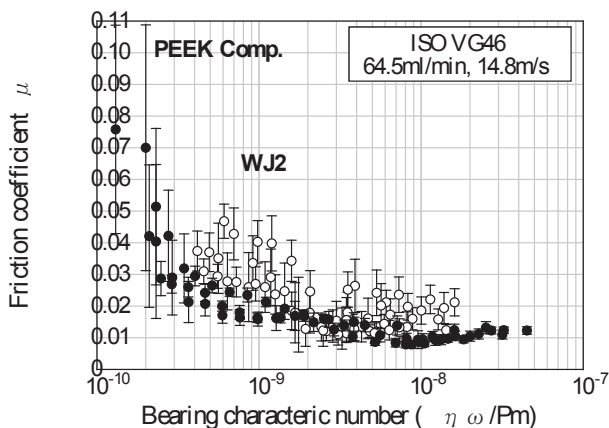


図 5 ストリベック線図

3.4 荷重と摩擦係数の関係

図 6 に WJ2 と PEEK Comp. を摩擦した場合における荷重と摩擦係数の関係を示す。WJ2 は、荷重が約 600 N 以下では、摩擦係数が約 0.02 で安定しているが、約 750 N を超えると、摩擦係数は $0.03 \sim 0.05$ まで増加し焼付きを

生じる。PEEK Comp. では、約 750 N までは約 0.01 で低く安定しているが、約 900 N を超えると焼付きに遷移し摩擦係数が増加する。焼付きにおける摩擦係数の値は、PEEK Comp. の方が大きくなる傾向がある。しかし焼付き荷重は、WJ2 より PEEK Comp. の方が大きく、耐焼付き性に優れていると言える。また、低荷重下における摩擦係数も PEEK Comp. の場合の方が小さく安定している。このように、PEEK Comp. は WJ2 よりも優れた摩擦特性を有していると言える。

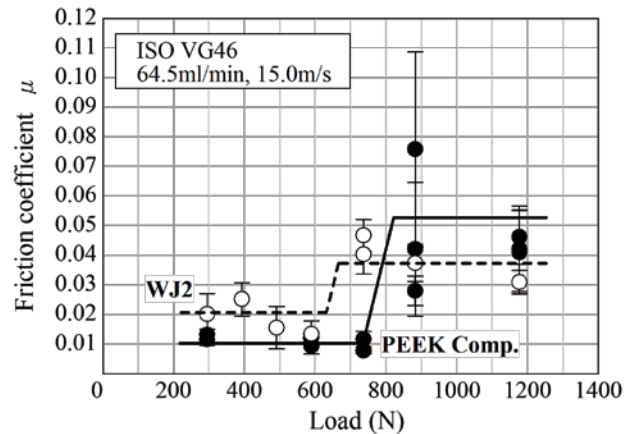


図 6 荷重と摩擦係数の関係

3.5 荷重と比摩耗量の関係

図 7 に WJ2 と PEEK Comp. を摩擦した場合における荷重と比摩耗量の関係を示す。WJ2 は焼付きを生じない $300 \sim 600 \text{ N}$ の低荷重下でも、比摩耗量が約 10^{-7} で PEEK Comp. より大きい。 750 N 以上の荷重では、約 10^{-6} のオーダーまで増加する。低荷重下における PEEK Comp. の比摩耗量は約 10^{-9} で、WJ2 の $1/100$ である。 900 N 以上の焼付きを生ずる高荷重下でも比摩耗量は約 10^{-8} である。このように PEEK Comp. は、たとえ焼付きを生じたとしても、WJ2 よりも耐摩耗性に優れていると言える。

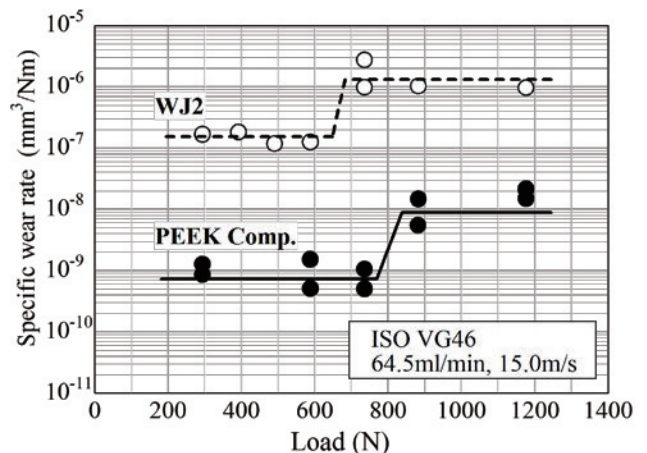


図 7 荷重と比摩耗量の関係

3.6 荷重と表面粗さ比の関係

摩擦試験後の摩擦面の状態を知るために、摩擦前と摩擦後の表面粗さを測定し、表面粗さ比 (Ra 比) を求めた。表面粗さ比は実験後の表面粗さ Ra を実験前の表面粗さ Ra で除した値である。Ra 比が 1 以上であれば、摩擦面は摩擦によって粗くなったことを意味する。

図 8 にブロック試験片の荷重と表面粗さ比の関係を示す。WJ2 の場合、600 N 以下の低荷重では表面粗さ比が約 0.2 と小さい。これは、リング試験片との摩擦により、表面突起が塑性変形や塑性流動により滑らかになったことを示す。荷重が 750 N を超えると表面粗さ比は約 10 になり、WJ2 は焼付きに伴って表面が非常に粗くなることがわかる。PEEK Comp. は低荷重での表面粗さ比はほぼ 1 で、WJ2 のような平滑化が顕著に見られない。900 N 以上の高荷重下でも、表面粗さ比は約 3 で WJ2 程激しい損傷を受けていないことが予想される。リング試験片の表面粗さ比の測定結果を図 9 に示す。PEEK Comp. はすべての荷重に対して表面粗さ比が 1~2 でほとんど変化していないのに対して、WJ2 は荷重 750 N 以上では約 5 で大きくなっている。これは、ブロック材料の WJ2 が、リング試験片表面に移着したことによると考えられる。

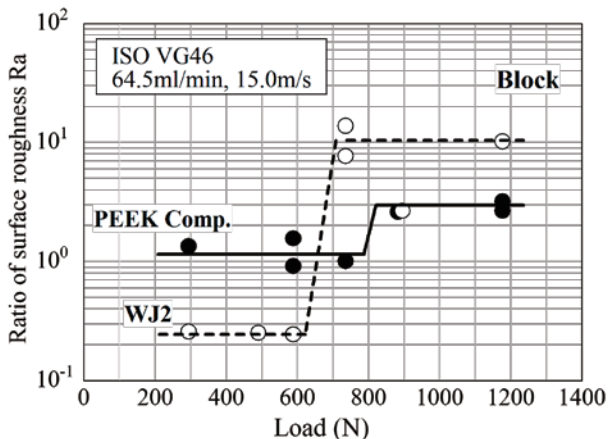


図 8 荷重とブロックの表面粗さ比の関係

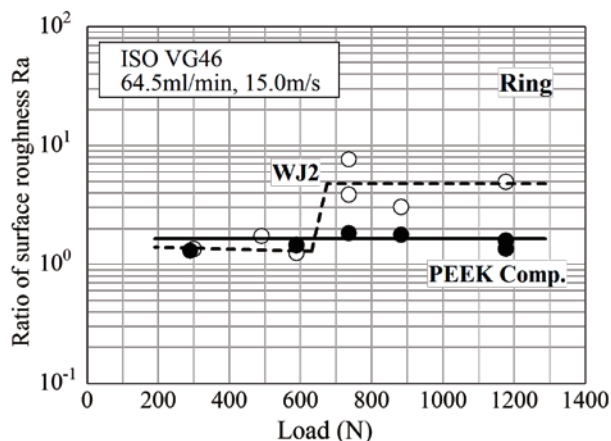
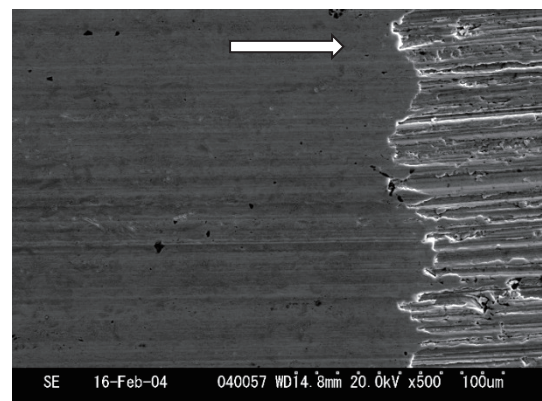


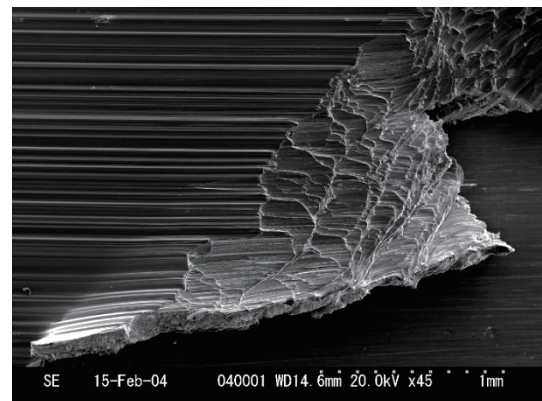
図 9 荷重とリングの表面粗さ比の関係

3.7 摩擦面の SEM 観察

図 10 に、WJ2 摩擦痕の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。(a) は比較的良好な潤滑状態における摩擦痕出口付近の写真である。写真右端のエメリー研磨仕上げ面と比較すると、摩擦痕表面が塑性変形や流動により滑らかになっていることがわかる。(b) は焼付きを生じた場合における摩擦痕出口付近の写真である。摩擦痕内部では、リングの表面突起や摩擦粒子等の掘り起こしによって形成されたと思われる多数の条痕が観察される。また出口端に大規模な塑性流動により形成されたと思われる多数のプレート層のせり出しが観察され、摩擦が激しかったことがわかる。



(a) 588 N (低摩擦)

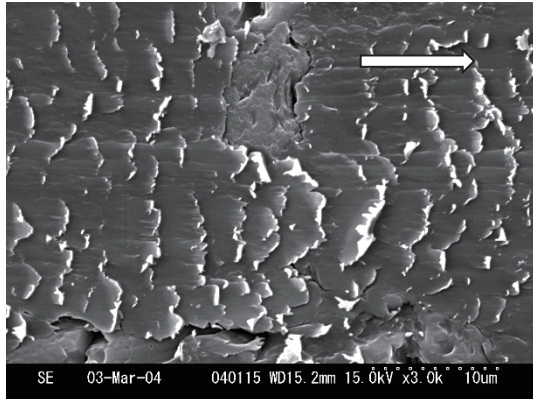


(b) 735 N (焼付き)

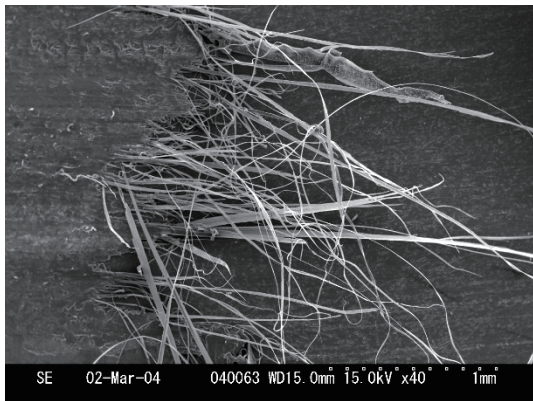
図 10 WJ2 の摩擦痕の SEM 写真 (矢印は摩擦方向を示す)

図 11 に PEEK Comp. 摩擦痕の SEM 写真を示す。(a) は比較的良好な潤滑状態における摩擦痕内部の写真である。摩擦方向にミクロンオーダーでせり出した多数のうろこ状の模様が観察される。これはリングの表面突起との接触により PEEK 母材の表面層が塑性流動あるいは引き伸ばされて形成されたと思われる。(b)~(c) は摩擦係数が 0.03~0.06、比摩擦量が $\sim 10^{-8}$ で焼付きを生じた場合の写真である。摩擦痕出口部においては、(b) に示すように、長さが数ミリメートルにも及ぶワイヤー状やリボン状の

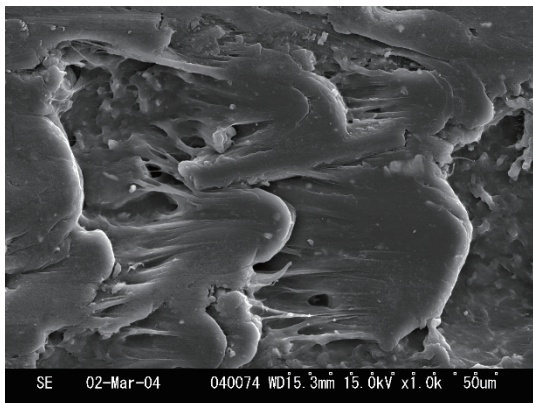
せり出しとプレート層のせり出しが観察される。高温により軟化した表面層が、リング表面突起の引っ掻きによって引き延ばされて生成されたと思われる。摩耗痕内部では、(c)に示すように、50~100 μm の大きな単位で、表面から引き千切られる様子が観察される。高温により摩擦面が軟化し、激しい摩擦によって表面が延性破断を起こしたと思われる。このように、PEEK 複合材料の焼付きにおいては、摩擦面温度が高くなるために、激しい塑性流動や延性破断が支配的になることがわかる。



(a) 294 N (低摩擦)



(b) 1177 N (焼付き)



(c) 1177 N (焼付き)

図 11 PEEK Comp.の摩耗痕の SEM 写真
(矢印は摩擦方向を示す)

4. 結論

(1) WJ2、PEEK Comp. は共にある荷重以上で焼付きを生じ、摩擦係数が急増した。すべり速度 15.0 m/s での焼付き荷重は、各々約 750 N、約 900 N で、PEEK Comp. の方が高かった。

(2) WJ2 は、リング温度が約 100°C を超えると混合潤滑から焼付きへと変化した。PEEK Comp. は、100°C で流体潤滑から混合潤滑へ、180~200°C を超えると焼付きへと変化した。

(3) 荷重の増加に伴い、低摩擦状態から焼付き状態に遷移すると、WJ2 の比摩耗量は 10^{-7} (mm^3/Nm) から 10^{-6} まで増加した。PEEK Comp. は 10^{-9} から 10^{-8} まで増加した。

(4) WJ2 の焼付きの場合、リング及びブロック摩耗痕は、初期の粗さよりも粗くなった。PEEK Comp. の焼付きの場合、ブロックのみ粗くなり、リング表面粗さは変化しなかった。

(5) 焼付きへ遷移する時の軸受特性数は、WJ2 に対して約 2×10^{-9} 、PEEK Comp. に対して約 4×10^{-10} であった。

(6) 焼付きを生じた場合、WJ2 摩耗痕内部では激しい条痕、出口部ではプレート状の大きな塑性流動層が観察された。PEEK Comp. 摩耗痕内部では、激しい延性破断の痕跡と出口部では多数の長いワイヤー状やリボン状のせり出しが観察された。

参 考 文 献

- 1) 赤垣友治他、トライボロジスト、39-11、(1994)、979-986.
- 2) 松枝泰生他、三菱電機技報、74-11、(2000)、6-10.
- 3) 行木靖代志他、三菱電機技報、74-11、(2000)、42-49.
- 4) 田中久一郎他、日本潤滑学会予稿集、(1985-10)、281-284.
- 5) 赤垣友治他、トライボロジー会議予稿集、(1999-5)、117-118.
- 6) 岡本純三他、トライボロジー入門、幸書房、(1990)、4.
- 7) 山本雄二、兼田楨宏、トライボロジー、理工学社、(1998)、31.

(原稿受付：2017 年 11 月 6 日)

血管三次元実形状モデル構築における トポロジーベースモデルを介したイメージベースモデリング

森 大祐*・アロノヴィエズ ジェレミ**・ヴェルブケン アヌ・ソフィ***

An Image-based Modeling via a Topology-based Model for Construction of 3D Realistic Vessel Model

Daisuke MORI, Jérémie ARONOVIEZ, Anne-sophie VERBEKEN

* 産業システム工学科 機械システムデザインコース

** リール A 技術短期大学

Keywords : Blood vessel, Clinical image, Image-based modeling, Topology-based modeling

1. はじめに

現在、我が国において死因の上位を占めるのは第一位から順番に「がん」、「心疾患」、「肺炎」、「脳血管疾患」である¹⁾。このうち心疾患と脳血管疾患を合わせた循環器疾患による死亡率は1997年までがんを上回り、1998年を境にしてその順位は逆転したものの、循環器疾患は血管の老化に伴って発症しやすく、超高齢化社会を進む我が国では、今なお増加の一途をたどっており、医学的のみならず社会的にも重大な問題である。

代表的な血管疾患である動脈硬化、血栓塞栓症、動脈瘤などの発症・進展・破綻には、血管内の血液の流れとの力学的な相互作用が大きく関連していることが指摘され、その関連性が種々の方法により研究されてきた^{2)~6)}。

血流は三次元の複雑な形状をした血管内を流れており、そのような血流を調べるには、これまでの実験的手法や理論的手法では困難であり、それらに代わる有力な手法として計算力学的手法、すなわち、コンピュータによる数値解析を応用することが盛んとなっている^{7)~9)}。さらに、そのようなコンピュータ解析を臨床医療現場へ応用することも志向した、個別患者の医用画像に基づいた三次元実形状血管モデルの構築を実現するイメージベーストモデリングシステムも提唱されている^{10), 11)}。

血流の数値解析によって評価されなければならない重要な流体力学量の一つに壁せん断応力がある。なぜなら、血管が血液と接する血管の最内層にある内皮細胞は、壁せん断応力を感知してその形態や機能を変化させる能力を持っており、またその崩壊によって各種疾患や機能不全が生じることが多いからである。したがって、血流解析のための実形状血管モデリングにおいては、速度や圧力のみならず、壁せん断応力を精度良く計算できるよう

なメッシュ構成に注意を払う必要がある。

数値解析における三次元形状モデルのメッシュ分割に用いられる要素には一般的に四面体要素と六面体要素がある。一般的に六面体要素によるメッシュ分割の方が解析精度が良好で、流れの方向に沿うように六面体要素を作成した場合、解析精度が高い。しかしながら、曲がり、テーパ、分岐、内腔の凹凸など、幾何学的に表現することが困難な非常に複雑な形状を有する生体内の実形状血管モデルを作成するにあたり、血流の方向に沿って六面体要素を規則正しく配列させることは四面体要素によるメッシュ分割と比較して相当に困難である。一方、四面体要素によるメッシュ分割はモデル形状が複雑な場合にも比較的容易に適用するすることができ、多くのメッシュ生成ソフトにも「四面体による自動メッシュ分割機能」が実装されている。このような複雑形状への適用性の高さから、三次元実形状血管モデリングに四面体要素によるメッシュ分割が採用される傾向にあるが、四面体要素は六面体要素に比較して解析精度が低く、また、壁せん断応力を可視化すると不自然なまだら状の分布を示す問題がある。図1は著者が四面体要素により作成した大動脈モデルを用いて解析した場合における壁せん断応力分布を示し、まだら状の分布が見られる。

そこで、本研究では医用画像に基づいた三次元実形状血管モデルの構築を解析精度の高い六面体要素によるメッシュ分割により実現する手法を提案・構築し、それを実際の医用画像に適用し、さらに血流解析を試み、提案モデリング手法の実用性を検証することを目的とした。

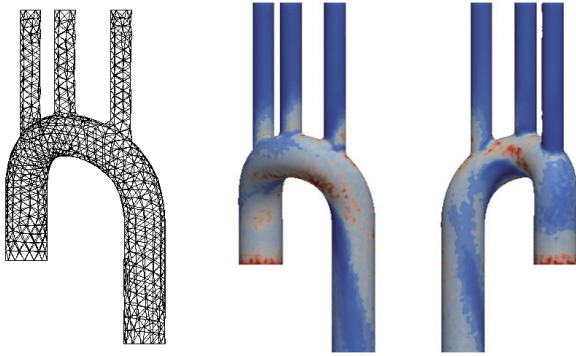


図1 四面体要素で構成されたモデルにおけるまだら状の壁せん断応力分布

2. 方法

2.1 三次元医用画像処理

まずはじめに、目的とする三次元実形状血管モデリング手法を構築するにあたり、三次元医用画像データ（多断層 CT 画像・MRI 画像を再構成したボクセルデータ）に対する各種画像処理プログラムを整備した。プログラムは主に以下に示す各種画像処理機能を有し、各処理を通した出力結果を順次他の処理に受け渡し、連続的に複数の処理を重ねられるものとした。プログラム言語には C 言語を使用した。また、画像処理結果を逐次確認して処理を進められるようディスプレイ上に描画されるよう設計し、その描画処理部分のプログラムには OpenGL を用いた。

2.1.1 平滑化処理

前処理として医用画像に存在するアーチファクトなどの画像処理の妨げになるノイズを除去し平滑化するために、代表的な平滑化処理である移動平均フィルター処理、および、メディアンフィルター処理を実装した。例えば、移動平均フィルター処理は、各画素の値を周辺画素の平

均値に置き換える処理である。

2.1.2 領域成長処理

領域成長処理は、適当に指定した画素から出発して、その周辺の画素の中で指定した閾値の範囲内にある画素値を有する画素のみを順次併合して、目的とする領域を抽出する処理である。血管モデリングでは、血流部の抽出にこの処理を利用する。図 2 は 2.3 節に後述する医用画像に対して領域成長処理を適用して主に胸部大動脈の血流領域を抽出した結果である。図の上段最左図が出発画素を示し、順次右隣の図に領域拡張の進展を示す。図の下段最右図が処理の最終結果を示し、領域成長処理が分岐血管まで到達していることがわかる。

2.1.3 膨張処理・収縮処理

膨張処理は、ある一つの画素に対して、周辺に 1 画素ずつ膨張させる処理である。前述の領域成長処理により抽出された血流部領域内にアーチファクトなどを原因とする不都合な空洞が存在する場合など（図 3(a)）に、その空洞を閉じることが可能である（図 3(b)）。一方、収縮処理は膨張処理とは逆に、ある抽出画素群において表面に位置する画素を順次消去するように領域を収縮する処理である。空洞を閉じるために膨張処理を施した結果余計に膨張した表面画素（図 2(c)）を元に戻す処理として利用できる（図 2(d)）。

2.1.4 細線化処理

細線化処理は、抽出画素群の表面を形成する画素を順次消去し、その消去過程を抽出画素群が太さ 1 画素の線図形になるまで続ける処理で、ある抽出領域の中心線に対応する画素のみを取り出す処理である。この処理により医用画像から領域成長処理により抽出された血流部（図 4(a)）の中心軸（図 4(b)）を取り出すことが可能である。この処理のアルゴリズムは参考文献 12)を参考にした。

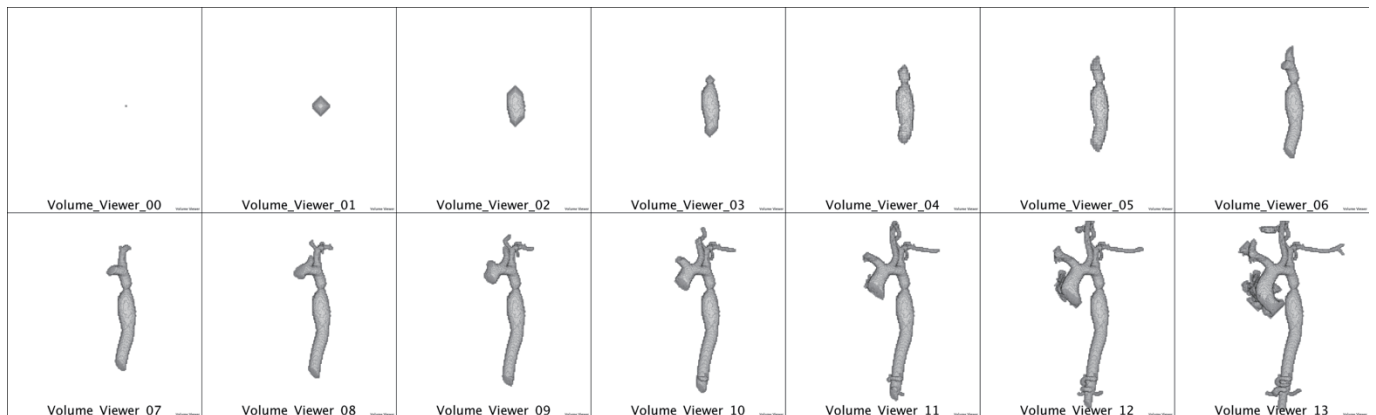


図2 領域成長処理による胸部大動脈血流部の抽出

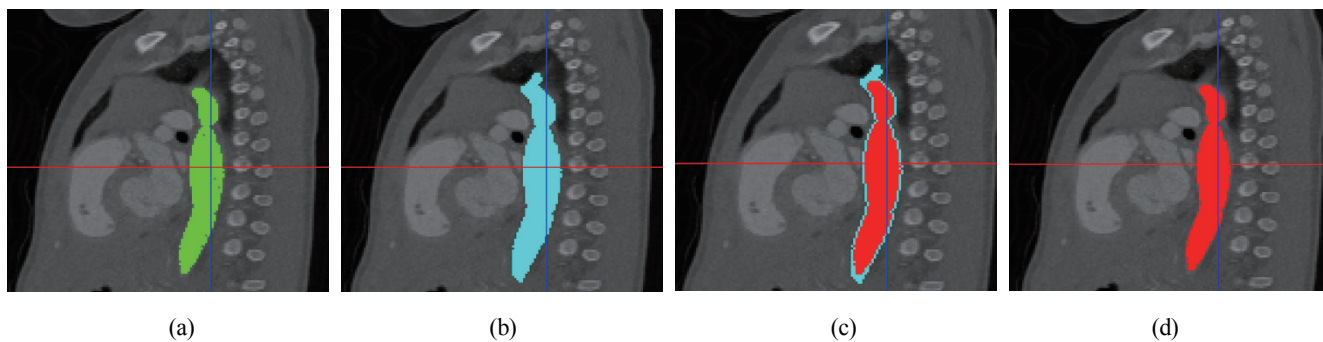


図3 膨張処理・収縮処理の適用例

(a) 抽出領域内に存在する空洞、(b) 膨張処理による空洞の除去、
(c) 膨張処理により余計に膨張した表面層、(d) 収縮処理による余計な表面画素の除去

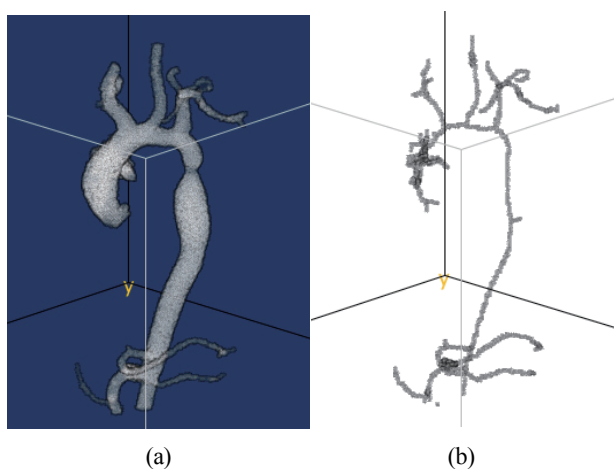


図4 細線化処理

(a) 領域抽出された大動脈血流部の画素群
(b) 細線化処理により抽出された大動脈中心軸

2.2 モデリング

血流解析のための三次元実形状血管モデルの構築は、

図4に示したように、2.1節で述べた画像処理の組み合わせを多断層の医用画像に適用して適宜抽出した血流部の画素群データ(図4(a))とそれに細線化処理を施して得た中心軸データ(図4(b))を基に行った。

まずはじめに、図5(b)に示すように血流部の中心軸データから交点や端点などの座標を抽出し血管のトポロジカルな情報を得る。次にこのトポロジカルな情報のみに基づいて、図5(c)に示すような抽出座標点間を直線的に結ぶ単位直径の管状モデルを作成する。図には示していないが、このモデルは幾何学的に平易な構造であるので比較的容易に六面体要素によるメッシュ分割が可能である。ここでは、このモデルを、血管のトポロジーのみを基に構築したモデルであることから、トポロジーベーストモデルと呼ぶことにする。続いて、トポロジーベーストモデルを元々の血流部の画素群内部に納めて風船のように膨らませるようにして、画像に基づいた実形状、すなわちイメージベーストモデルを構築する。

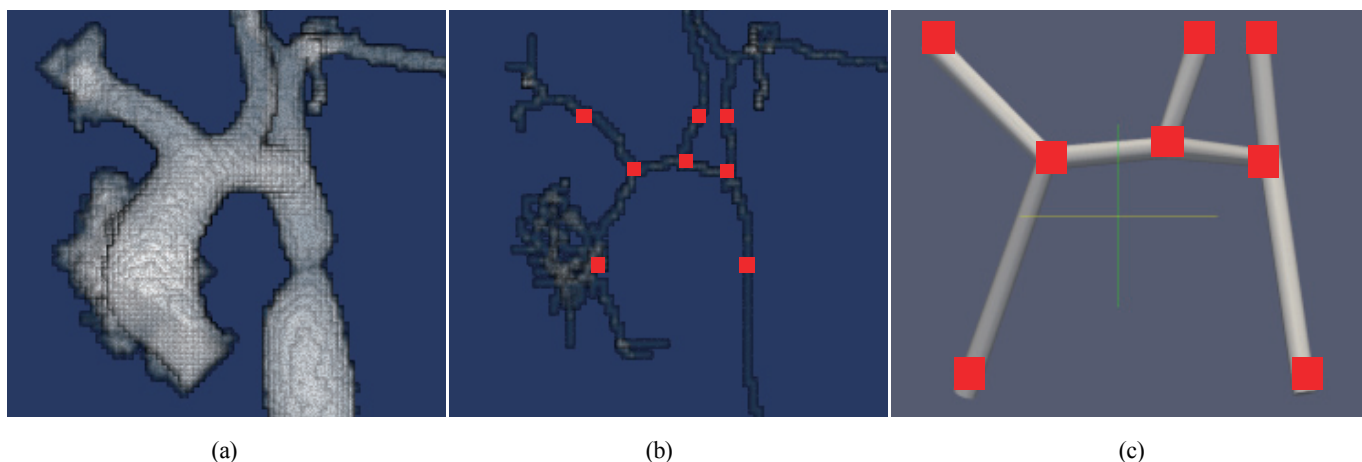


図5 トポロジーベーストモデルの構築

(a) 血流部の画素群データ、(b) 血流部中心軸データ、(c) トポロジーベーストモデル

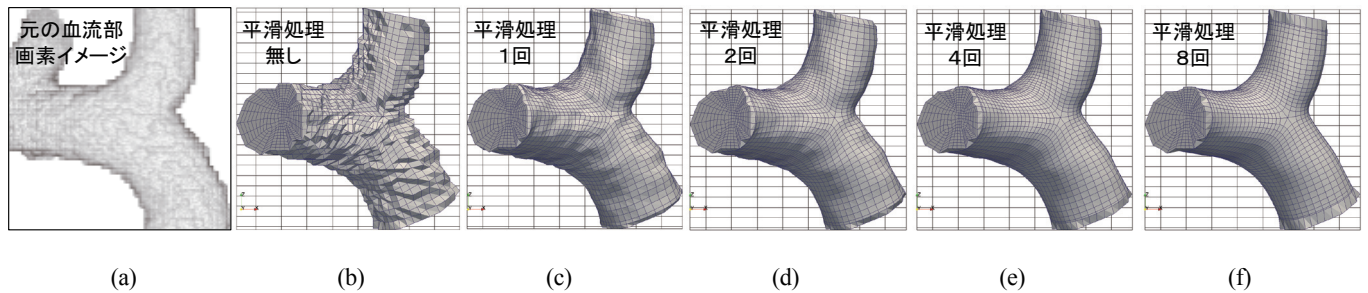


図6 構築されたイメージベーストモデルと平滑処理の一例

図6に一例としてある血管分岐部のみを対象として構築したイメージベーストモデルを示す。単純に上述の通り元の血流画素イメージ(図6(a))へのトポロジーベーストモデルのあてはめを行うと、元の血流画素イメージはボクセルデータであるため、その表面の凹凸が反映されてしまう(図6(b))。そこで、図6(c)~(f)に示すように、各節点座標に任意の回数の移動平均を施し、形状の平滑化を行えるようにした。

2.3 実医用画像を用いた試行

前述した提案モデリング手法を実際の医用画像に対して適用し動作確認を行った。用いた医用画像は大動脈縮窄症の3歳男児の胸部をCT撮影した一連の多断層画像である(図2および3を参照)。モデリングの対象とする領域は心臓左心室直後の上行大動脈から下行大動脈とし、上肢へ血液を供給する3つの分岐(腕頭動脈、左総頸動脈、左鎖骨下動脈)を含む範囲とした。3つの分岐がさらに分岐する第二世代以降の分枝血管は対象外とした。画像は366枚の水平断面画像から成り、一枚当たりの画像厚さは0.6mmである。画像視野は 250×250 mmで、解像度は 512×512 ピクセルである。

2.4 作成モデルへの計算流体力学の適用

作成した三次元実形状モデルを用いて問題なく内部の血流解析を行えるか、実際に計算流体力学を実施し確認する。解析にはオープンソースプログラムであるOpenFOAM Ver. 5 (OpenCFD社)のアプリケーションicoFoamを使用し、非圧縮性ニュートン流体に対するナビエ・ストークス方程式を有限体積法により解法する。解析結果の可視化の一部にはオープンソースプログラムであるParaView (Kitware社)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 作成モデル

図7に画像処理により領域抽出した大動脈像と、提案モデリング手法により構築した三次元実形状モデルを示

す。トポロジーベーストモデルを作成するために抽出した座標点は合計22点であった。これらの座標点については、まず細線化処理を施した血管中心線の交点および端点から抽出し、その後、トポロジーベーストモデルが元の血流画素領域からはみ出すことのないように補足的に抽出座標点を追加した。図7に示すモデルは合計4回の平滑化処理を施して形状の平滑化を行った結果を示している。対象とした医用画像は大動脈縮窄症患者のものであるため下行大動脈に局所的に断面形状が大きく変化する狭窄部を有するが、その部位も含め全体を血管の走行に沿った形で六面体要素によってメッシュ分割することが可能であった。

3.2 作成モデルを用いた血流解析

構築した三次元実形状モデルを用いてその内部の血流解析を行った。図8に示すように、解析結果に対する出口効果を考慮し各出口長さを5cm延長した。

境界条件は図8に示す通り設定し、下行大動脈出口断面を圧力規定とし、上行大動脈入口断面に間欠期を有する正弦波の拍動流入を与え、3つの分岐血管出口断面に規定の流量配分を満たす拍動流出を与えた。ただし、今回は試行解析のため、1心拍時間および流量はともに実際の約半分とし、1回拍出量としては実際の約4分の1の量である。

数値解析は拍動流の3周期分の計算を行い、発散することなく周期的定常状態に収束する結果を得た。図9は解析結果の流線分布、および、振動ずり応力指数 OSI (Oscillatory Shear Index) と呼ばれる動脈疾患との相互関係において注目されている指標¹³⁾の分布を示し、いずれも3周期目の結果から得たものであり、流線分布は最大流量時の結果を示す。提案したモデリング手法によれば血管の軸方向に比較的良く沿う六面体要素により規則的なメッシュ分割が可能であり、四面体要素によるメッシュ分割と比較して、壁せん断応力の計算に対するメッシュ依存性は少ないものと考えられる。

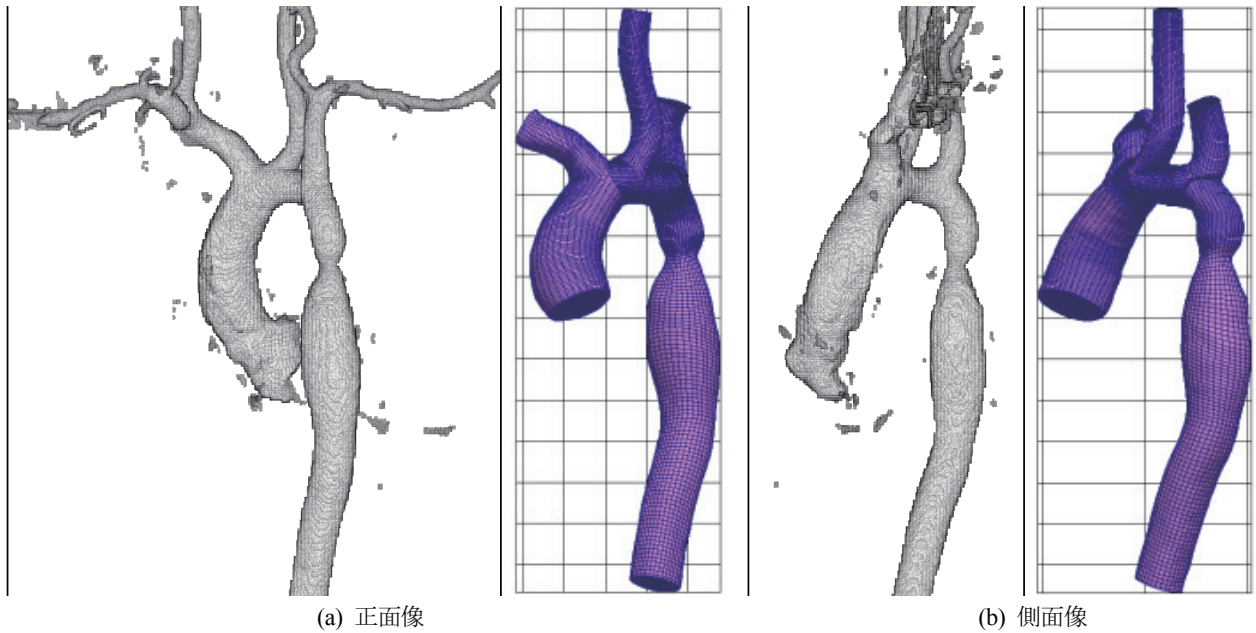


図7 領域抽出された大動脈像と構築された三次元実形状モデル

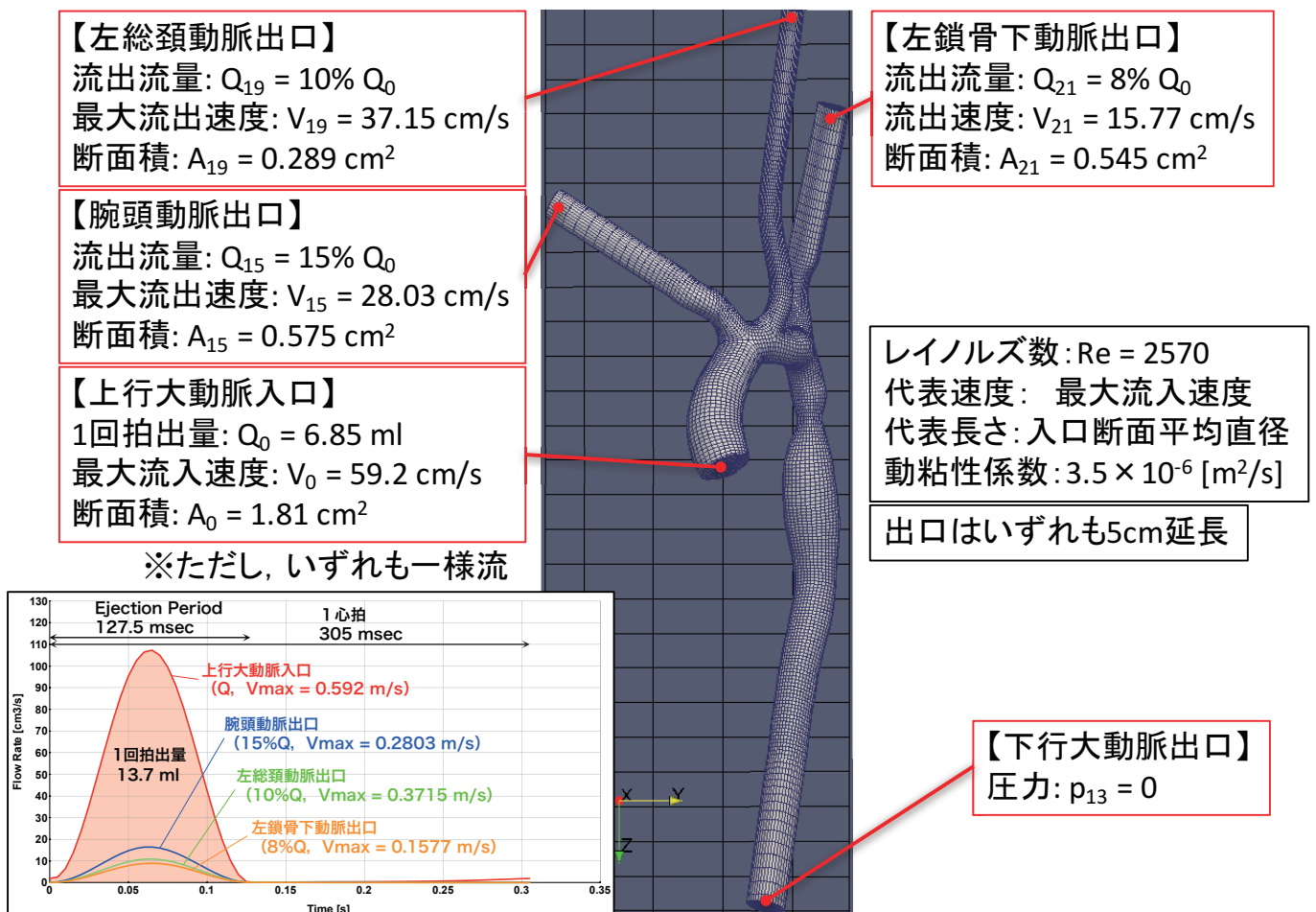


図8 血流解析に用いたモデルと境界条件

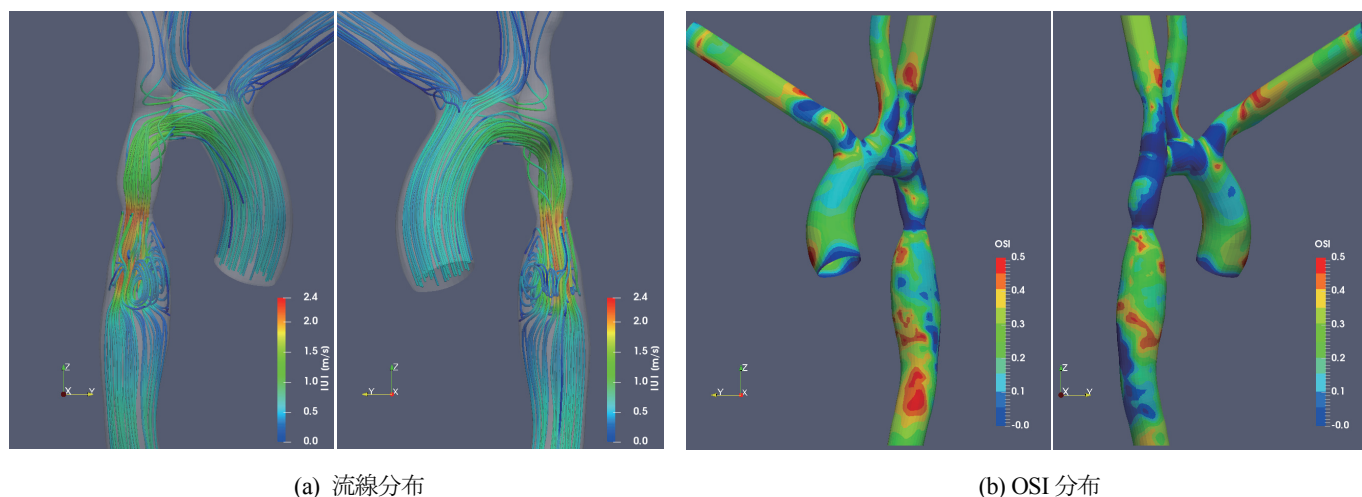


図9 流線分布と OSI 分布

3.3 六面体要素個々のメッシュ品質

作成モデルの数値解析の試行の結果、提案モデリングによる実形状モデルは血流解析の使用に耐えうる一定のメッシュ品質を有することが確認できた。より具体的なメッシュ品質を確かめるため、解析に使用したソフトウェア OpenFoam に付属するメッシュ品質チェックツール checkMesh を用いて個々の六面体要素のアスペクト比、非直交性、歪み度を検査した。アスペクト比は、個別六面体要素を構成する 6 つの面の面積から、最小面積に対する最大面積の比を表し (1.0 が理想値)、本検査では最大で 13.5 であった。非直交性は、隣接する二つの要素の交面の法線ベクトルと要素中心間を結ぶベクトルとが成す角度を表し (0.0 が理想値)、本検査では最大 63.3°、平均 12.8° であった。歪み度は、隣接する二つの要素の交面と要素中心間を結ぶ線の交点に対する、交面の図心のずれを表し (0.0 が理想値)、本検査では最大で 4.22 m で、合計 8 個において極端に大きな歪み度が検出された (なお個々の要素の平均体積は $4.61 \times 10^{-10} \text{ m}^3$ である)。これらの 3 つのメッシュ品質指標のうち、歪み度がチェックツールにより不良であると判定された。今回の試行解析では計算の発散につながるなどの問題はなかったが、今後改善を要する。これにはいくつか要因が考えられ、トポロジーを決める座標点に依存してメッシュの品質が依存していることが明らかであったので、その座標点の適切な抽出について検討する必要がある。

4. 結言

本研究では血流解析において重要となる壁せん断応力分布の評価に耐えうる六面体要素により構成された医用画像に基づく三次元実形状血管モデルの作成手法について提案し、その実用性について検討した。提案手法は、

まず血管中心軸の単純なトポロジーに基づくトポロジーベーストモデルを六面体要素により作成し、その後、実形状を再現するイメージベーストモデルに拡張する手法がある。これにより、比較的容易に血管の走行に沿う規則的な六面体要素による実形状血管モデルの作成が可能であった。一部の要素について過度な歪みが見られたが、作成モデルを用いた血流解析の試行では、問題なく流れ場の結果を得ることができ、壁せん断応力の計算においても良好な結果を得ることができた。本研究では 1 例のみの解析しか試行しておらず、今後はより多くの症例についても解析をし検討を重ねる必要があるが、提案するモデリング手法の血流解析への有用性を概ね実証できた。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP16k10116 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) 厚生労働省政策統括官 (統計・情報政策担当) 編集発行 「平成 29 年 我が国の人口動態 ー平成 27 年までの動向ー」
- 2) Caro CG, Fitz-Gerald JM, and Schroter RC. Atheroma and arterial wall shear. Observation, correlation and proposal of a shear dependent mass transfer mechanism for atherogenesis. Proc R Soc Lond B Biol Sci 177, 109-159, 1971
- 3) Fry DL. Localizing Factors in Arteriosclerosis. In: Atherosclerosis and Coronary Heart Disease, edited by Likoff W. Segal BL, and Insull W Jr. Grune and Stratton, New York, 85-104, 1972
- 4) Giddens DP, Zarins CK, and Glagov S. The role of fluid mechanics in the localization and detection of atherosclerosis. J Biomech Eng 115, 588-594, 1993
- 5) Nerem RM. Atherosclerosis and the role of wall shear stress. In: Flow-Dependent Regulation of Vascular Function, edited by Bevan JA,

- Kaley G, Rubanyi GM. Oxford University Press, New York. 300-319, 1995
- 6) Kilner PJ, Yang GZ, Mohiaddin RH, Firmin DN, and Longmore DB. Helical and retrograde secondary flow patterns in the aortic arch studied by three-directional magnetic resonance velocity mapping. *Circulation* 88, 2235-2247, 1993
 - 7) Mori D, Yamaguchi T. Computational Fluid Dynamics Modeling and Analysis of the Effect of 3D Distortion of the Human Aortic Arch. *Comput Methods Biomech Biomed Engin* 5(3), 249-260, 2002
 - 8) Nakamura M, Wada S, Yamaguchi T. Computational analysis of blood flow in an integrated model of the left ventricle and the aorta: *ASME Journal of Biomechanical Engineering* 128, 837-843, 2006
 - 9) Shimogonya Y, Ishikawa T, Imai Y, Mori D, Matsuki N, Yamaguchi T. Formation of Saccular Cerebral Aneurysms May Require Proliferation of the Arterial Wall: Computational Investigation. *Journal of Biomechanical Science and Engineering* 3(3), 431-442, 2008
 - 10) 早坂智明、船曳淳、松本昌昭、和田成生、山口隆美、心臓血管臨床リスク評価生体力学シミュレーションの開発、第17回バイオエンジニアリング講演会公園論文集、403-404、2005
 - 11) Xiong G, Choi G, Taylor CA, Virtual Interventions for Image-based Blood Flow Computation, *Comput Aided Des.* 44(1), pp. 3-14, 2012
 - 12) 鳥脇純一郎「3次元デジタル画像処理」、昭晃堂
 - 13) Taylor CA, Hughes TJR, Zarins CK. Effect of exercise on hemodynamic conditions in the abdominal aorta. *JOURNAL OF VASCULAR SURGERY* 29(6), 1077-1089, 1999

(原稿受付：2017年11月7日)

擬似的な白色化信号を用いた補聴器用ハウリングキャンセラの検討

工藤 憲昌*・藤村 達弘⁺・釜谷 博行^{**}・田所 嘉昭^{**}

Howling canceller for hearing aids using quasi-whitened input signals

Norimasa KUDOH, Tatsuhiro Fujimura, Hiroyuki KAMAYA, Yoshiaki TADOKORO

* 産業システム工学科 電気情報工学コース

⁺産業システム工学専攻 電気情報システム工学コース 学生

^{**} 豊橋技術科学大学 工学部

Abstract : Acoustic feedback called howling of hearing aids causes annoying effect for users. The adaptive filter is used to model the acoustic feedback path and cancel its effect. In this article, firstly, conventional methods, the plain LMS method and the modified LMS method are briefly reviewed. And then, a problem of the conventional methods, namely, falling in biased estimation, is described. This is due to: (1) correlation between the input signal of the adaptive algorithm and the observation noise; (2) uneven frequency allocation for FIR type notch filter. In order to cope with the problems, a howling canceller with IIR notch filters, in which the input signal of the adaptive algorithm is quasi-whitened, is proposed. Finally, from extensive simulations, the validity of the proposed method is verified.

Keywords : adaptive filter, frequency estimation, hearing aids

1. はじめに

補聴器を使用した際に、補聴器内のマイクに入力された音は増幅され、スピーカから出力される。ここで、スピーカとマイクの距離が非常に近い為に、スピーカから出力された音の一部は外耳道を伝わり、再びマイクの入力となる。これが続くことにより、補聴器内に音響フィードバックループが形成され発振することで、ハウリングが発生する。ハウリングは、補聴器の使用者にとって非常に耳障りな音になる。この影響を低減するため適応フィルタを用いることが提案されている¹⁾。しかし、演算量が少なく実用的な性能を有する LMS (Least Mean Square) アルゴリズムを単純に適用すると、補聴器のように、適応アルゴリズムの入力信号と観測雑音との間に強い相関がある場合、適応フィルタの係数の収束値にバイアスが生じる²⁾。この問題に対処するため、主に、2つの異なったアプローチがとられてきた。

1つ目のアプローチは相関 LMS 法³⁾と呼ばれるものであり、この方法を用いると、上述のように両信号間の相関が強い状況下でも、適応フィルタの更新を概ね適切に行うことができる。しかし、収束速度が非常に遅く補聴器用ハウリングキャンセラには使用できないと考えられる。また、収束速度を向上させる目的でカルマンフィルタに基づいた方法⁴⁾も検討されているが、その大きな演

算量が問題となっている。2つ目のアプローチは、適応アルゴリズムの入力信号の擬似白色化に基づくものである。

これまで我々は、2つ目のアプローチに基づいて、このハウリングの除去を学習によって自動的に行うことを目的とした適応ハウリングキャンセラを用い、補聴器の品質改善について検討してきた。文献 5)において、文献 1)で提案されている修正 LMS 法について、FIR 型ノッチフィルタ (NF) に代えて IIR 型 NF を用いた方法を提案し、FIR 型 NF 使用時に発生する問題の低減を確認した。

本稿では、楽音信号のように、周波数がステップ上に時間変化する信号を入力信号として用いたシミュレーションを行った。

以下に本稿の構成を示す。2.では LMS 法を用いた従来法と、文献 1)で提案されている FIR 型 NF を用いた修正 LMS 法、およびそれらの問題点について簡単に述べる。3.では 2.で説明した問題点を低減する、IIR 型 NF を用いた提案法について述べる。4.は数値例およびシミュレーション条件である。5.はまとめである。

2. ハウリングキャンセラ

2.1 プレーン LMS 法

音響フィードバック経路をモデル化し、ハウリングを除去するために、補聴器内に適応フィルタを設ける。単

純に適応フィルタを設けた補聴器のブロック図を図 1 に示す。

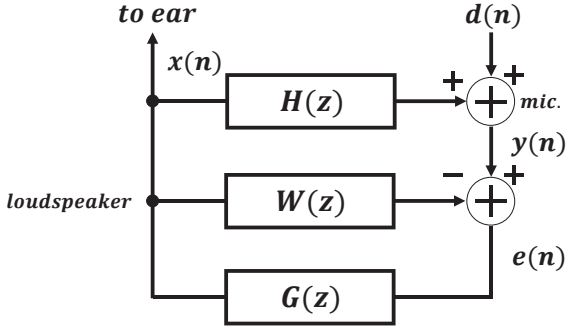


図 1 プレーン LMS を用いた補聴器の構成

ここで $d(n)$ は入力信号、 $H(z)$ および $W(z)$ はそれぞれ音響フィードバック経路および適応フィルタの伝達関数である。 $H(z)$ は補聴器の使用者の外耳道(耳の穴から鼓膜までの経路)の構造によって異なるため、 $W(z)$ を用い LMS (Least mean square) 法によって $H(z)$ を同定する。また、 $H(z)$ および $W(z)$ は FIR フィルタとして設計する。 $G(z)$ は増幅部、 $x(n)$ は補聴器からの出力信号を表し、同時に $W(z)$ への入力信号にもなる。ここで出力信号の一部は $H(z)$ を通り、入力に戻る。 $y(n)$ は音響フィードバックを含んだマイクからの信号となる。定常状態において $W(z)$ が $H(z)$ を完全に同定した場合、 $e(n)$ は入力信号 $d(n)$ と等価になり、ハウリングが完全に除去される。これ以降、図 1 のような構成でハウリングを除去する方法を「プレーン LMS 法」と呼ぶ。図 1 内の各信号の式を示す。

$$x(n) = G(z)e(n), \quad (1)$$

$$y(n) = d(n) + H(z)x(n), \quad (2)$$

$$e(n) = y(n) - W(z)x(n) \\ = d(n) + (H(z) - W(z))G(z)e(n) \quad (3)$$

$H(z)$ 、 $W(z)$ はそれぞれ、

$$H(z) = \sum_{l=0}^{L-1} h_l z^{-l}, \quad (4)$$

$$W(z) = \sum_{l=0}^{L-1} w_l z^{-l}, \quad (5)$$

で表され、適応フィルタ $W(z)$ の 1 番目の係数の更新式は、

$$w_l(n+1) = w_l(n) + \mu e(n)x(n-l) \quad (6)$$

となる。ここで、 μ ($0 < \mu < 1$) はステップサイズであり、この値で更新量が決まる。

通常の学習システムの面から考えると、 $x(n)$ は学習の入力信号であり、 $d(n)$ は補聴器への入力信号であると同時に、学習の観測雑音としても作用する。よく知られているように、学習において入力信号と観測雑音に相関がある場合、 $W(z)$ の推定値にバイアスが発生する²⁾。図 1 に

おいて、 $d(n)$ と $x(n)$ とには明らかに相関があることがわかる。

2.2 修正 LMS 法

2.1 で述べたように、プレーン LMS 法では $d(n)$ と $x(n)$ との間に相関があるため場合、 $W(z)$ の推定値にバイアスが生じ、これにより $H(z)$ の同定が難しくなる。そのため $d(n)$ と $x(n)$ との相関を少なくすることで、推定値に生じるバイアスを低減させる方法が提案されており、これ以降、修正 LMS 法と呼ぶ。図 2 に修正 LMS 法のブロック図を示す。

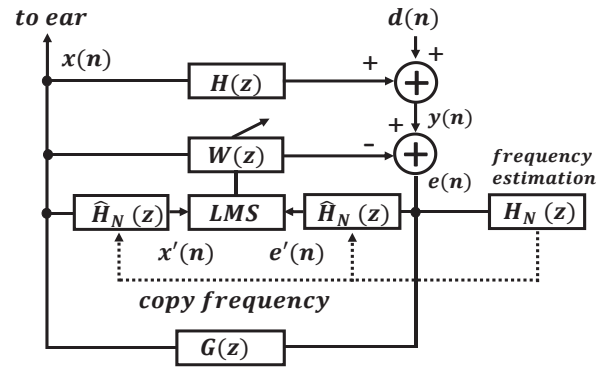


図 2 修正 LMS 法の構成

ここで、 $\hat{H}_N(z)$ は FIR 型 NF であり、正弦波と白色ガウス雑音との和のような AR 過程の信号としてモデル化された入力信号 (具体的には、楽音信号を想定) に対して、正弦波を除去するために使用される。

適応フィルタ $W(z)$ の 1 番目の係数の更新式は、

$$w_l(n+1) = w_l(n) + \mu e'(n)x'(n-l), \quad (7)$$

で表され、 $x'(n)$ および $e'(n)$ はそれぞれ、

$$x'(n) = \hat{H}_N(z)x(n), \quad (8)$$

$$e'(n) = \hat{H}_N(z)e(n), \quad (9)$$

と定義される。 $H_N(z)$ は入力信号から正弦波を除去するため、 $H_N(z)$ の出力信号 $\varepsilon(n)$ の電力が小さくなるように LMS 法を用いて更新される。

$H_N(z)$ の 1 番目の係数 $w_{pl}(n)$ の更新式は、

$$w_{pl}(n+1) = w_{pl}(n) - \mu_p e(n-l)\varepsilon(n), \quad (10)$$

となる。したがって、 $H_N(z)$ の伝達関数は定常状態において、式(11)で示される 2 次の NF の縦続接続型と等価になる。

$$H_N(z) = \sum_{l=0}^{2K} w_{pl} z^{-l} = \prod_{i=0}^K (1 - 2 \cos \omega_i z^{-1} + z^{-2}) \quad (11)$$

ここで、 K は入力信号に含まれる正弦波の数の最大値、

ω_i は角周波数を表す。 $H_N(z)$ において更新された係数は $\hat{H}_N(z)$ に代入され、 $\mathbf{x}'(n)$ および $\mathbf{e}'(n)$ を生成するために使用される。以上のように、修正 LMS 法は学習に擬似白色化した信号 $\mathbf{x}'(n)$ および $\mathbf{e}'(n)$ を使用する以外は、プレーン LMS 法と同様の動作を行う。

しかしながら FIR 型 NF は、正弦波が同じ周波数帯域に集中しているときに問題を引き起こすことが知られている。2 次の NF の周波数特性を見ると、ノッチ周波数において振幅は 0 となるが、ノッチ周波数から離れた領域では振幅は 1 より大きくなってしまふ。したがって、ノッチ周波数が同じ周波数帯域に集中している場合、その帯域での振幅はさらに小さくなり、離れた帯域での振幅はさらに大きくなってしまふ。その結果、学習において入力される信号と未知系 $H(z)$ に入力される信号が大きく異なってしまふ。さらに、本研究における最終目標は、人間の肉声⁸⁾を補聴器の入力信号とするものであるため、ノッチアウトする帯域幅を制御することができる、IIR 型 NF を使用する方法を提案する。

3. 提案法

本稿では、修正 LMS 法において、FIR 型 NF に代えて IIR 型 NF を使用する方法を提案する。 $e(n)$ に含まれる正弦波の周波数を推定するために、文献 6)で提案されている周波数推定法を基本的に使用する。図 3 にブロック図を示す。提案法における擬似白色化フィルタ $H_N(z)$ は図 3 の破線で囲まれた部分である。図 3 において、適応 NF $H_{Nk}(z)$ および、適応バンドパスフィルタ (BPF) $H_{Sk}(z)$ はトリート型に接続され、伝達関数はそれぞれ

$$H_{Nk}(z) = \frac{1 - \alpha_k z^{-1} + z^{-2}}{1 - \gamma \alpha_k z^{-1} + \gamma^2 z^{-2}}, \quad (12)$$

$$H_{Sk}(z) = \frac{-(1 - \gamma)z^{-1} + \gamma(1 - \gamma)z^{-3}}{1 - \gamma \alpha_k z^{-1} + \gamma^2 z^{-2}}, \quad (13)$$

と表される。ここで、 γ ($0 < \gamma < 1$)は極半径を制御する値である。 μ_{af} は周波数推定におけるステップサイズ、 α_k はタップ係数でありその真値は $2\cos \omega_k$ である。さらに、周波数推定の高速化のため、積分ループ $(1 - \beta z^{-1})^{-1}$ を更新式に組み込むと、タップ係数の更新式は式(14)で表される⁷⁾。ここで、 β ($0 < \beta < 1$)は高速化係数である。

$$\hat{\alpha}_k(n+1) = (1 + \beta)\hat{\alpha}_k(n) - \beta\hat{\alpha}_k(n-1) - \mu_{af}\epsilon(n)s_k(n) \quad (14)$$

以降、2.2 と同様に、推定した周波数成分を学習における入力信号 $\mathbf{x}(n)$ および出力信号 $\mathbf{e}(n)$ から除去し、擬似白色化を行う。そして、擬似白色化された信号を用いて、式

(7)にしたがい $W(z)$ の係数を更新する。

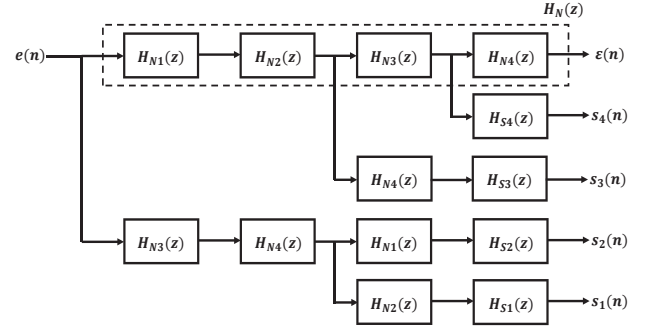


図 3 周波数推定のブロック図 (4 周波数の場合)

4. 数値例

文献 5)では、楽音としてモデル化した正弦波と加法的白色ガウス雑音の和を入力信号に用いてシミュレーションを行った。ここでは、提案法について、実際の楽音のような周波数がステップ状に時間変化する正弦波と加法的白色ガウス雑音の和を入力信号に用いてシミュレーションを行う。

4.1 シミュレーション条件

入力信号 $d(n)$ は式(15)で表される。

$$d(n) = \sum_{i=1}^4 \left\{ A_i \cos\left(\frac{2\pi f_i}{f_s} n\right) + B_i \sin\left(\frac{2\pi f_i}{f_s} n\right) \right\} + \phi(n) \quad (15)$$

ここで、 A_i 、 B_i は信号の振幅、 f_i は入力周波数、 f_s はサンプリング周波数、 $\phi(n)$ は分散 σ_ϕ^2 をもつ平均 0 の加法的白色ガウス雑音をそれぞれ表す。

また、入力信号の周波数は 400 サンプルごとにステップ状に変化させた。シミュレーション条件は以下のように設定する：

- (1) $A_i = B_i = 1.0$ 、 $f_s = 8000$ [Hz];
- (2) f_i ($i = 1 \sim 4$) = 600、900、1300、1900 [Hz];
- (3) $\mu = 0.01$ 、 $\mu_{af} = 0.01$;
- (4) $\gamma = 0.93$ 、 $\beta = 0.5$;
- (5) $H(z) = -0.01745 + 0.2151z^{-1} + 0.2849z^{-2} + 0.151z^{-3} - 0.01745z^{-4}$;
- (6) $G(z) = 2.0z^{-12}$ 、 $\sigma_\phi^2 = 0.5$;

また、シミュレーションの評価基準として、式(16)で表される推定誤差の正規化電力 ζ_h を用いる。

$$\zeta_h = \frac{\sum_{i=1}^{L-1} (h_i - w_i)^2}{\sum_{i=1}^{L-1} h_i^2} \quad (16)$$

4.2 シミュレーション結果

図 4 に提案法における周波数推定結果、図 5 に音響フィードバック経路のフィルタ係数推定結果、図 6 に推定誤差の正規化電力を示す。

図 4 において、破線は正弦波の各周波数の真値を表している。提案法における周波数推定では、ステップ状に変化する周波数に対して正確な追従性能を持っていることがわかる。

図 5 において、破線は音響フィードバック経路の各フィルタ係数の真値を表している。音響フィードバック経路のフィルタ係数推定では、バイアスはほとんどなくほぼ真値周辺に収束した。

図 6 において、破線は入力信号に含まれる正弦波の周波数が時間変化しない場合の推定誤差正規化電力である。今回のシミュレーションでは、正弦波周波数が時間変化するような信号が入力された場合においても、正弦波周波数が時間変化しない信号が入力された場合と同程度の性能が得られることが示された。

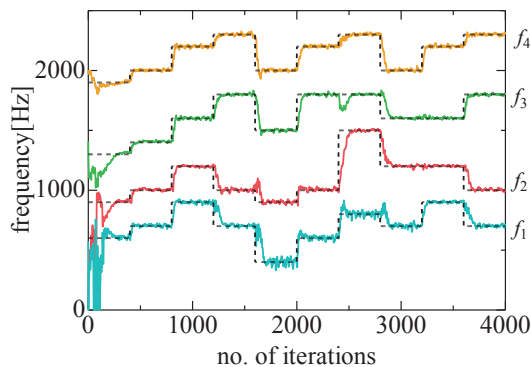


図 4 提案法における周波数推定特性

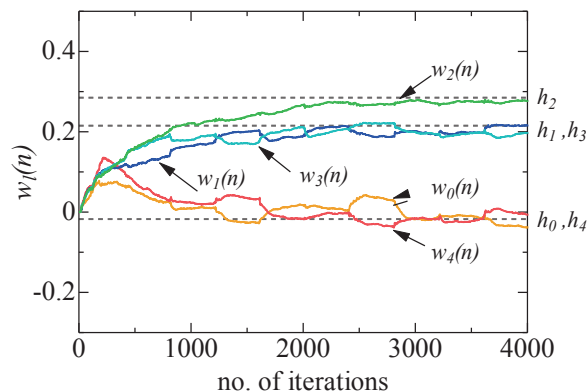


図 5 提案法における係数の収束特性

5. まとめ

本稿では、はじめに、プレーン LMS 法を用いた従来法と文献 1) で提案されている修正 LMS 法による補聴器のハウリングキャンセラ、そして二つの方法の問題点について示した。問題は以下の二つによるものである。

(1) 学習における適応フィルタへの入力信号と観測雑音との間の相関

(2) 入力信号に含まれる正弦波の周波数分布の偏り

これらの問題を解決するため、IIR 型 NF を用いたハウリングキャンセラを提案した。また、シミュレーションにより提案法における有効性を確認することができた。今後の課題として、人間の肉声への適用が挙げられる。

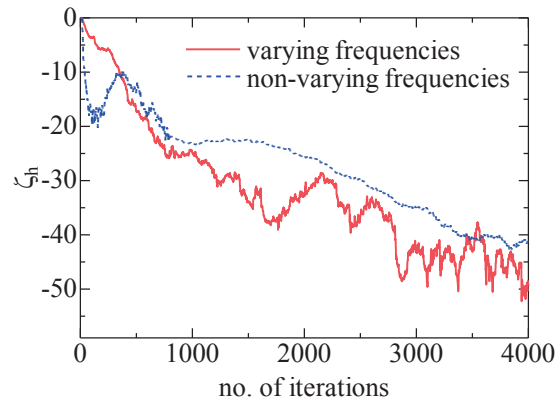


図 6 ζ_h (dB 表示) の比較

参考文献

- 1) H.Sakai, "Analysis of an adaptive algorithm for feedback cancellation in hearing aids for sinusoidal signals", IEICE Technical Report, SIP 2007-130, pp. 43-47, 2007
- 2) S.Haykin, "Adaptive filter theory", 2nd ed., Englewood, NJ: Prentice-Hall, 1991
- 3) 林隆広, アシャリフ・モハマッド・レザー, "double-talk 状態でのエコーキャンセリングを行なう相関 LMS アルゴリズムの提案", 琉球大学工学部紀要, 第 57 号, pp.137-142, 1999
- 4) 高橋拓也, 田邊造, 名取隆廣, 古川利博, "観測信号の相関を用いた高速なハウリング抑圧法", H28 年電気学会電子・情報・システム部門全国大会講演論文集, TC16-6, pp.515-519, Sep., 1026
- 5) 藤村達弘, 工藤憲昌, 田所嘉昭, "擬似白色化信号を用いたハウリングキャンセラに関する検討 II", 計測自動制御学会東北支部第 302 回研究集会, 302-2 (2016)
- 6) J.F. Chicharo, T.S.Ng, "Gradient-based adaptive IIR notch filtering for frequency estimation", IEEE Trans. on Acoust., Speech, Signal processing, 38(5), pp. 769-777, 1990
- 7) N.Kudoh and Y.Tadokoro, "Performance analysis of a new LMS-based Fourier Analyzer", CD-ROM Proceedings, IEEE TENCON '03, pp.1-4, Bangalore, India, Oct., 2003
- 8) 安居院猛, 中嶋正之, "コンピュータ音声処理", 産報出版

(原稿受付: 2017 年 11 月 20 日)

古典情報の「共有」と量子「状態」の関係 ―続・ 量子力学の半分は情報理論である―

中ノ 勇人*

Classical information can change a physical state of a quantum system - Quantum state is informative -

Hayato NAKANO

* 産業システム工学科 電気情報工学コース

Abstract : Quantum mechanics seems to reject the existence of a perfectly objective entity. If and only if plural observers share all of classical information about the physical system, the quantum state of the system is the same for each observer.

Keywords : quantum states, shared classical information, no cloning theorem, no objective existence

1. はじめに

一昨年(2016)の紀要に、量子力学的な状態(波動関数、密度演算子など)を「客観的・絶対的な存在」と看做さないで、むしろ「情報」であると考えたほうが、量子力学の気持ち悪さが和らぐ、という話を寄稿したり。他の解釈でも、(少なくとも特殊相対論までの範囲なら)すべて同じ結果を与えるから、どれも間違いではなく理論的に等価で、どれを選ぶかはおそらく単に気分の問題であろう、とも指摘しておいた。

今回はさらに、情報であると考えないとどう気持ちが悪いのかをもっと具体的に述べる。例えば、似たものが見分けられるかどうかは観測者の能力や知識に依存するから、観測される対象が仮に不変であっても、対象について得られる情報が「観測者の持っている情報」によって変わってしまう、というのはごく当然のことである。「量子状態」というものは、そういうものであって古典力学の物理系の状態のような客観性をもたない。

Bell の不等式を破る実験結果が示されたので、隠れた局所変数(local hidden variable)を導入するやり方で客観的な実在を復活させようとしても、実験事実と反するということが現在のコンセンサスである。何が何でも客観的な存在があるべきという立場で、隠れた非局所的(non-local)変数を導入して構築されたのが、D. Bohm の仕事に代表される「パイロット波」の理論であり、これは量子力学と同じ結果を与える(すなわち実験事実と反しない)が、これを採用すると、このパイロット波が得体の知れない振る舞いをするので、結局、素朴な「客観的存在」への欲求は満たされない。

本稿では、一昨年(2016)の紀要で述べた立場を補強するため、「情報」と思わないと気分の悪い具体例を詳細に紹介し

ていく。説明する過程で、量子力学のある種の本質は、「情報」というものの原理的基礎、すなわち、2 個以上のものと同じか異なるか見分けられるかどうか、また情報の複製が可能かどうか、にあることを醸し出すことができれば本稿の目的が果たせたといえる。

本文は正規の量子力学の教育を受けていない読者を想定して、かなり厳密性を犠牲にした概念的な表現をしている。そこが気になる方のために注にやや専門的な説明がしてある。したがって、量子力学に不慣れな読者にとって注はたぶん意味不明であることを予め謝罪しておく。

2. 量子テレポーテーションと Wigner の友人^{2,3)}

前者は量子情報の研究が始まってから提案された「量子状態」の遠隔転送の方法であり、後者は量子力学の初期の頃に、「こんな理不尽なことが起こってしまうから量子力学は不完全だ」という主張のために考えられた思考実験(喩え話)である。両者には「観測対象に関する古典的情報のやり取りをすると、観測者にとって同じ系の量子系状態が変わってしまう」という大きな類似がある。量子系に対して何の物理的操作も行なわないで、情報のやりとりをするだけで状態が変わるので、「量子状態は情報に過ぎない」と思ったほうが気持ち悪くない、という代表的な例である。

量子テレポーテーションは、相対論的意味で「空間的に離れた 2 者」アリスとボブの間で行なわれる。つまり情報に関して互に隔離されており、互いの物理的・情報的な状態が影響しあうことのない 2 者である。簡単のため、これから出てくる粒子はどれも 2 状態系(例えば、スピンの up と down の量子状態もつ)としよう。エンタングルした 2 粒子の各々をアリスとボブは分け持っている。第 3

の粒子(状態は不明)をもってきて、アリスは自分の粒子とセットにする。アリスは自分の手元にあるこの2粒子に対して「ベル測定」と呼ばれる2粒子状態を決定する測定を行なって、結果 X を得た。通常のコペンハーゲン解釈では、この測定の段階で「ボブの側の粒子も結果 X に対応するものに变化した」と考えるが、結果 X を知らないボブにとってもそうなのかは自明ではない。

アリスが測定結果 X を古典通信でボブに伝えたなら、ボブはそれを利用して自分の粒子に操作を加え、第3の粒子がはじめに持っていた状態にすることができる。第3の粒子の状態が何であったかはまったく不明のままであることに注意。アリスもボブも知らない。アリス側の第3の粒子は、測定後はもとの状態を保持してはいない。だから、この一連の操作で、

「アリスの側の状態不明の第3の粒子」と同じ状態の粒子を、空間的に離れたボブの手許に出現させた。(ボブの粒子の状態が、第3の粒子のもとの状態になった)、そして、第3の粒子はもはやもとの状態にはない」

という過程が実現できたので、「第3の粒子の状態をアリスからボブに遠隔転送した」と見ることができて、量子テレポーテーション(量子遠隔転送)と呼ばれる。ただしこの転送では、アリスが自分の測定結果 X をボブに古典通信で送る必要があるから、転送は光速を越えることはない。

ここで情報 X の古典通信の役割を考えてみよう。この情報をもらうまで、ボブは自分の粒子の状態を第3の粒子のものにする術を知らない。一方アリスにはその操作方法がわかっている。だから、「知識=情報」のレベルでは、アリスとボブが分け持っている2粒子の量子状態は、アリスとボブ各々にとって異なるものである。情報のレベルではちがうが、客観的・物理的には粒子の量子状態は2人にとって同じあって欲しい、というのが素朴な感覚だが、粒子を持ち寄って同時測定を行なわない限り、それを確かめる方法は現実的にも原理的にもない。ボブが独りで粒子の状態を確認しようと測定すると状態が確率的に変わるので、粒子の状態についてボブは一部の情報しか手に入れることができない。測定結果 X を教えてもらうまで、ボブは決してアリスと同じ立場に立てない。

この状況を数式で表してみよう。アリスに与えられた第3の粒子の状態がはじめ $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$ だったとしよう。すると測定前の3つの粒子の量子状態は

$$(\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle) \otimes (|\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B + |\downarrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B)$$

である。アリスは、ボブと分け持っている粒子対の片方と第3の粒子の2粒子に関してベル測定を行なう。測定結果は、 X_1, X_2, X_3, X_4 の4つのうちどれかが等確率で得られ、結果に対応してボブの粒子の状態はそれぞれ、

$\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$, $\alpha|\uparrow\rangle_B - \beta|\downarrow\rangle_B$, $\beta|\uparrow\rangle_B + \alpha|\downarrow\rangle_B$, $\beta|\uparrow\rangle_B - \alpha|\downarrow\rangle_B$ になっている。アリスが測定を実行したことは知っていてもその結果がどれかは知らないとき、ボブにとって粒子の量子状態は「上の4つの状態のどれかだが、どれかはわからない」という混合状態 ρ (密度演算子)になっている。一方、測定結果を知っているアリスにとってはボブの粒子は純粋状態(例えば、 X_1 に対応する $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ 、この場合、状態は既に第3の粒子のもとの状態に決定している。他の結果 X に対してはボブはその知識を利用した操作を加えないといけない)に決まっている。

この「アリスとボブでは粒子の波動関数が異なる」という状態は「波動関数の客観性」という意味では気分が悪いので、通常「ボブにとっても波動関数は「純粋状態」 $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ に決まっているのだが、ボブは知らないだけ」と説明するが、厳密には ρ とすべきところである。さて、アリスの測定結果 X_1 が古典通信によってボブに伝えられると、その瞬間、ボブにとっての粒子の量子状態(波動関数)も「純粋状態」 $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ になる。情報を獲得した「瞬間」にボブの波動関数が変化する、という「超光速(?)」変化は、「波束の収縮」と本質的に同じものであり、実際に何かが超光速で運動するわけではない。ところが、ボブにとって粒子が $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ に変わると、今後、ボブが粒子に関して操作や測定をした場合の結果(確率)が、 ρ のときと違ってくる。例えば、ボブが自分の粒子にスピン測定「 $|\uparrow\rangle_B$ か $|\downarrow\rangle_B$ か」を行なった場合、 ρ なら等確率だが、 $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ なら $|\alpha|^2:|\beta|^2$ となる。ボブが測定結果を知っただけで、彼の粒子には何の物理的操作も加えられていないのに一体どういうことだろう。「情報の伝達」が実体を変えたのか?

波動関数をどうしても客観的な実体と考えるなら、そうになってしまう。しかも、この情報伝達がなければ、量子テレポーテーションは実行不可能である。これは深刻な大問題だ!だが、待ってほしい。確かに ρ と $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ では、今後の確率分布が異なるのだが、ボブは自分の粒子に対してスピン測定の確率分布を求めるような実験ができるのだろうか? 実はできない。なぜならボブは自分の粒子をたった1個しか持っていないから。同じ状態の粒子をたくさん持っていてそれぞれにスピン測定を行なえば、 ρ と $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ で異なる確率分布を観察できるが、1個しかないのだからボブにとって確率分布とは「もし同じものをたくさん持っていたら」という仮想の話であって、実験で確かめることは絶対にできない。それなのに、アリスから測定結果を教えてもらった粒の量子状態が変わる、というのは一体どう意味なのか。変わったのは「情報(起こるであろうことの確率分布)」であって、ボブが保証できる「今後の確率的振る舞い」に

過ぎない。量子状態は、それだけの情報でしかないのであって、1 個しか現物の粒子をもっていないボブにとってはそれを実験で示すことはできないのである。状態が未知であるときは、測定後の粒子をもとの状態に戻すことはできないからだ。

もう一回言おう。ボブにとっての粒子の量子状態(波動関数・密度演算子)とはボブが保証できる「今後の確率的振る舞い」についての情報に過ぎない。そして、その量子情報はボブ自身も知らない。できるのは現物の粒子を差し出すことだけであり、それがすべての情報を荷っている²⁾。量子状態はこのような「情報」に過ぎない。古典力学における「状態」を、素朴に「客観的实在」と思って困らなかったのとずいぶん状況が異なる。アリスとボブにとっての波動関数が同じものであるためには、2 人が古典情報 X を共有していなければならない。

こう考えると、アリスからベル測定の結果を聞いただけで、ボブにとっての量子状態が、 ρ から $\alpha|\uparrow\rangle_B + \beta|\downarrow\rangle_B$ に変わったとしても驚くに当たらない。自分の粒子についてボブが少し賢くなっただけだ。

ここで、Wigner の友人の話を思い出そう。Wigner は、電話という古典通信がいつでも使えるのだから、友人の測定結果を「知ろうと思えば知ることができるのに、まだ知らないだけ」であった。いま、上で述べたような「物理的に隔離」という状況ではない。だから、Wigner と友人にとって、量子系の波動関数が異なるというのが極めて不自然なのだ。Wigner と友人が情報を共有しない(できない)状況を設定するためには、アリスとボブの関係のように、「空間的に離れて」絶対に情報が共有できない状況を設定する必要がある。そうすれば、友人が測定結果を Wigner に古典通信(電話)で伝えるまで、量子系の波動関数が Wigner と友人にとって異なるものであるのは不自然でない。情報を隔絶された 2 人にとって共通な、客観的な波動関数(量子状態)というのは存在しなくてもまったく問題がない。多世界解釈的な言い方をするなら、相対論の意味で空間的に離れた 2 人の観測者は「同じ世界に属している必然性がない」のである。上の「 X 」に相当する古典情報を共有すれば、それに関わる物理系に関してだけは同じ世界に属していることになる。

3. 識別不可能性と量子干渉^{2,3)}

量子力学の授業が少し進むと、ボーズ粒子(Boson)とフェルミ粒子(Fermion)という区別を習う。前者の代表は光子、後者は電子であり、それぞれ粒子のスピンが「整数」「奇数の 1/2」であることに対応している。古典力学においては、どんなに同じに見える粒子も順列・組み合わせを数える際には別の粒子として扱う。ところが量子力学

では同種の粒子は原理的に区別がつかず、 AB と並んでいるのと BA と並んでいるのは(正負の符号のちがいはあるかも知れないが)同じ状態、と数える。そのとき、 $AB=BA$ が Boson、 $AB=-BA$ が Fermion である。この奇妙な性質ゆえに、同種粒子が存在するときの分布関数が異なり、それぞれボーズ—アインシュタイン統計、フェルミ—ディラック統計、と呼ばれる統計に従う。特に、極低温において、ボーズ—アインシュタイン統計ではすべての粒子が同じ最低エネルギー状態におち込み一体となってしまいうという自発的対称性の破れが起こり、ボーズ—アインシュタイン凝縮と呼ばれる極めて特殊な量子状態が発生する。古くは、液体ヘリウム 4 で観測されて、現在では多種の原子集団について人為的にこの凝縮を起こすことができるようになった⁴⁾。

同種の粒子が複数ある場合、見分けがつく、すなわち識別可能かどうか、ということの扱いが古典力学と量子力学で大きく異なる。ボーズ統計やフェルミ統計を初めて習う時点では、極めて不自然に感じるが、学習者にとってはそもそも量子力学があまりにも不自然で頭が混乱しているから、とりあえず思考停止して受け入れてしまう。すると、使っているうちに慣れてしまって、昔不思議だと思ったことも忘れてしまうのが通常である。しかし、冷静になるとボーズ粒子やフェルミ粒子は、我々の古典力学的常識からするととんでもなく不自然である。どんなに 2 つの粒子が似ていようと、並べ替えたそれは別の状態と数えるのが普通だろう。原理的に同じ、であるはずがない。ところが量子力学では「見分けがつかない」を理由に「同じ状態」であるとして統計を考えないといけなく、というのである。「見分けがつかない」というのは「情報」の問題であって客観的な物理の問題ではないはずだ、というのが古典力学的感覚である。量子力学の状態が遥かに「情報」に密接に関係していることがここにも表れている。

ここで、識別不可能なボーズ粒子 2 個の具体的な振る舞いを考えよう。2 入力ポート a, b 、2 出力ポート a', b' のある素子(干渉計)があるとする。ポートの交点には(粒子)ビーム・スプリッターがあり、 a から来た粒子は出力 a' 、 b' にそれぞれ確率 1/2 で振り分けられ、 b から来た粒子も同様とする。ここで、2 粒子を考える。入力 a, b に入ってきた 2 つの粒子がちょうどビーム・スプリッターで出会うようチューニングする。2 つの粒子が古典力学に従う存在なら、出力は、「 a' に 2 個、 b' に 0 個」「 a' に 0 個、 b' に 2 個」「 a' に 1 個、 b' に 1 個」の可能性があり、それぞれ確率は 1/4, 1/4, 1/2 となる。ところが、粒子が量子力学的なボーズ粒子のとき、出力は「 a' に 2 個、 b' に 0 個」と「 a' に 0 個、 b' に 2 個」が各々確率 1/2 で発生し、「 a' に 1 個、 b' に 1 個」となることはない。これは 2 つのボーズ粒子

の(量子力学的)干渉の結果、こうなったのであって、「Hong-Ou-Mandel 干渉」と呼ばれている³⁾。フェルミ粒子の場合も同様の干渉が起こり、確率1で「a」に1個、b'に1個」となる。これを称して、私の尊敬する理論家 Markus Büttiker さんはある講演で「Quiet Electrons, but Noisy Photons」と表現しておられた⁴⁾。ボーズ粒子(photon=光子)の場合は確率的にどちらかの出力ポートに2粒子がかたまっても出力し雑音になるのに対し、フェルミ粒子(electron=電子)ならいつも一定に両方のポートに1個ずつ出てくるので雑音を発生しない、という意味である。

奇妙な出力を示す HOM 干渉が起こるためには、a および b に入力する粒子たちが「識別不可能」でなければならない。例えば、a に入るのは左回りの円偏波、b は右回り、などと区別できてしまうと、HOM 干渉は起こらず、古典的粒子2つの場合と同じ出力になる。交点のビーム・スプリッターに到着するタイミングがずれたり、2つの光子の周波数がちがっていたりしてもダメである。実験で、識別できない2つの光子を作る方法としてはじめは、Parametric Down Conversion(パラメトリック下方変換)という現象を使って、双子の光子を同時に発生させる技術を使って行なわれ、HOM 干渉は確認された。しかし、それより面白いのは、異なる2つのレーザー装置からそれぞれ発された光子がこの干渉計で HOM 干渉するかどうかである⁵⁾。

量子力学初期の名著と言われる教科書“The Principle of Quantum Mechanics”の中で、P.A.M. Dirac は「光子は自分自身としか干渉しない」と述べている⁴⁾。これは重要な意味をもつ表現だが、「自分自身」の意味がやや不明確である。もっと正確にいうなら、「光子は自分自身と識別不可能な光子としか干渉しない」となる。

2つのレーザー光源を用意して、同時に1個ずつ光子を生成し、どちらから来たかわからないようにして2つのポート a, b それぞれに入力する。すると、HOM 干渉は起きるのである。異なる光源から出た光子は、素朴な感覚では「異なる光子」である。それぞれの光子は光源 C から出た、光源 D から出た、と何らかの「個性」をもっているから2つの光子の並びを入れ替えたら別の状態になる、と思うのが普通である。しかし、干渉に重要なのは干渉する場所・時刻における「識別可能性」であって、識別不可能なら干渉する。実験結果もそれを支持している。この場合、光子の「個性」はどうなっているのかはよく考えてみないといけな

初期の実験で用いられた双子の光子の場合は、出自が1つの量子現象だからはじめから2光子の間に量子力学的コヒーレンスがあるのは当然である。干渉計をうまく調整すれば、これらが干渉するのは何の不思議もない。しかし、これほど明確な相関をもっていないと HOM 干渉

がおこらないわけではない。識別不可能なら干渉する。

レーザー光源は圧倒的多自由度をもつ巨視的物理系だから、2つの光源が量子重ね合わせになっていることはまずありえない。それなのに、各々から出た光子同士が干渉するのはどういうことか。これが奇妙に思えるのは、我々が古典力学的な因果関係の常識にとらわれて、2つの光子が出会う過程を以下のようにイメージしてしまうからである。

まず光源 C からは光子1が、光源 D からは光子2が飛び出してきた。2つは完全にそっくりだ。見分けがつかない(=識別不可能)。しかし、それぞれの光子はどちらの光源から来たかという来歴(個性)を背負っている。2つが干渉計で出会ったとき、原理的にはどちらの光源からきたかは決まっており、区別ができる。だから、干渉しないはずだ。このイメージの間違ひは、我々が2つの光子が各々の光源を出発したときから干渉計で出会うときまで、どこか上空から俯瞰しているような気持ちになって想像しているところにある。この想像では、各々の光子がどちらの光源から来たかを追跡「測定」していることになってしまい、それでは干渉できないのである。

むしろ、こう擬人化したイメージはどうだろう。我々は干渉計の交点にいるビーム・スプリッターである。2ポートからそれぞれ1個ずつ光子がやってきたが、2つはそっくりなので、どちらが光源 C からのものか D からのものかわからない=識別不可能。わからない以上、干渉できるものとして扱わざるを得ない。こうして HOM 干渉が起きる。光源 C と D は巨視的物理系であり、量子重ね合わせなどにはとてもなり得ないが、そこを出発した光子が光源と縁を完全に切っていれば、どちらの光源から来たかは関係ない。光源にもどちらの光子を吐いたかの痕跡がはじめからなく、光子にもどちらの光源から出たかの痕跡が物理的になければ、あとは、2つの光子自身がどれだけ似ているか(識別不可能性)だけが干渉のために必要なのである⁶⁾⁷⁾。識別不可能にするための操作は、2光子の偏波を一致させる、周波数を一致させる、ビーム・スプリッターに到着するタイミングを一致させる、などであるが、すべて古典力学的な操作である。

ここで、本稿の主旨に戻ると、量子力学的干渉を観察するために、実験者は2つの光子の識別が不可能になるようにチューニングする、という努力が必要になった。すなわち、2光子がどちらの光源から発されたものであるかの古典力学的「情報」が、原理的に獲得不可能であるような実験系をつくらねばならなかった。単に、どちらの光源から、という情報を「捨てた」のではダメであって、どんなに情報入手しようと努力しても、物理的にほとんど不可能という状況を準備しなければならない⁸⁾⁹⁾。

光子は実験者の綿密なチューニングによって光源と縁を切り干渉できるようになった。だが、こっそり、実験者の意地悪な上司がどちらの光源から各々の光子が出たかを測定していて、その結果を自分でも見ることなく「情報が洩れることのない箱」に閉じ込めていたらどうなるだろう。情報が洩れなければ干渉して実験が終了する。実験が終了してから箱を開けたら、既に終了したはずの実験の干渉の有無、すなわち「過去」が変わってしまうのか？

既に指摘したように、日常レベルでは情報が洩れないようにする、すなわち、他の観測者と情報を共有しないようにするのは極めて困難であるが、原理的には、将来において箱が開くかどうかは古典的事実として確定するまでは、過去は決定していないことになる。一昨年の稿で述べたように、量子力学では「過去」は現在、把握・利用可能な物理状態＝情報からの「推測」に過ぎないので、まだ決定して(測定されて)いない量子情報が存在するために未来が変わる可能性があるなら過去はまだ決まっていない。こういう量子力学の性質を使って、SF ファンお馴染みの、タイムマシンの「親殺しのパラドックス」(と原理的に同じと思われる問題)を解決できる、という主張がある⁶⁾。理論的には正しいと思われるが、何度も繰り返すように、日常レベルで情報を共有させないでいくのは想像を絶するほど難しいので、素朴なイメージでの「パラドックス」が解消されることはおそらく永久にない。実験室レベルでその類似の現象を再現することはできるだろうが、それで満足の SF ファンはたぶんいない。

4. 情報(信号)の増幅・増強について

古典情報処理においては、情報が雑音や誤りに埋もれないようにしばしば「増幅」という操作が行なわれる。これは、物理的には「情報を荷なった物理系の複製」に相当する。未知の量子状態(量子情報)は複製できないから⁽¹⁰⁾、古典情報と同じような文字通りの増幅はできない。ただし、量子情報の一部だけなら雑音＝誤りに対抗するよう増強できる。

例えば、未知の状態の量子ビット(量子 2 状態系) $|\psi\rangle = a|0\rangle + be^{i\varphi}|1\rangle$, ($b = \sqrt{1-a^2}$, $0 \leq a \leq 1$ 実数)があるとすると。ここにもうひとつ $|0\rangle$ という既知の状態の量子ビットをもってきて、2 量子ビットの状態を $|\Psi\rangle = |\psi\rangle|0\rangle = (a|0\rangle + e^{i\varphi}b|1\rangle) \otimes |0\rangle = a|00\rangle + e^{i\varphi}b|10\rangle$ とする。この 2 量子ビットに Controlled-NOT と呼ばれるユニタリー変換操作をすると、できた状態は $|\Psi'\rangle = a|00\rangle + e^{i\varphi}b|11\rangle$ となる。古典情報の繰り返し符号に似ている。この状態が「複

製」

$$|\psi\rangle|\psi\rangle = (a|0\rangle + e^{i\varphi}b|1\rangle) \otimes (a|0\rangle + e^{i\varphi}b|1\rangle) \\ = a^2|00\rangle + ae^{i\varphi}b|01\rangle + ae^{i\varphi}b|10\rangle + e^{2i\varphi}b^2|11\rangle$$

とは全く異なることに注意されたい。 $|\Psi'\rangle$ はいわば、2 量子ビットに 1 量子ビットぶんの量子情報を載せた状態、である。古典情報の「繰り返し」符号、あるいは増幅に対応するのは、 $|\psi\rangle|\psi\rangle$ のほうであって $|\Psi'\rangle$ ではない⁽¹¹⁾。 $|\psi\rangle$ が未知の場合は、複製 $|\psi\rangle|\psi\rangle$ はつukれないことを再度強調しておく。とはいえ、 $|\Psi'\rangle$ もある意味において「 $|\psi\rangle$ を強くしたもの」にはなっている。雑にいうと、同じ雑音下に置かれた場合、 $|\psi\rangle$ が歪んだものより、 $|\Psi'\rangle$ が歪んだものを逆変換+ α の操作でもとの 1 量子ビットに戻したもののほうが、オリジナルの $|\psi\rangle$ に似ているようにすることが可能だ。1 量子ビットの情報を表現するのにわざわざ 2 量子ビット使った(=冗長を導入した)ご利益はある。しかし、雑音の種類によっては逆効果になるときもあるので、「増幅(=複製)」 $|\psi\rangle|\psi\rangle$ の効果とは明らかに異なる。

具体的に述べるなら、 $|\psi\rangle = a|0\rangle + e^{i\varphi}b|1\rangle$ のもつ情報のうち a に関する部分は $|\Psi'\rangle = a|00\rangle + e^{i\varphi}b|11\rangle$ で増強できているが、 φ に関する部分は何もしていない。つまり、 $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ という基底の重みについての情報は増強できたが、他の基底で見たときにはそうならない。

一般的に述べるなら、量子ビットに限らず量子系の情報は「ある基底(のとりかた)に注目して」その基底(のとりかた)に限定の情報の増強ならできるが、増幅(=複製)ができないので、異なる基底(のとりかた)に対する情報を同時に増強する、という技は存在しない。例えば、 $|\psi\rangle = a|0\rangle + e^{i\varphi}b|1\rangle$ の量子情報をすべての基底(のとりかた)に関して増強しようとする、冗長量子ビットを 6 個も加えて、 $|\tilde{\psi}\rangle = a|0\rangle_L + e^{i\varphi}b|1\rangle_L$,

$$|0\rangle_L = \frac{1}{\sqrt{8}}(|0000000\rangle + |1010101\rangle + |0110011\rangle + |1100110\rangle$$

$$+ |0001111\rangle + |1011010\rangle + |0111100\rangle + |1101001\rangle),$$

$$|1\rangle_L = \frac{1}{\sqrt{8}}(|1111111\rangle + |0101010\rangle + |1001100\rangle + |0011001\rangle$$

$$+ |1110000\rangle + |0100101\rangle + |1000011\rangle + |0010110\rangle)$$

という 7 量子ビット符号を使わなければならない(Steane の 7-qubit code)⁷⁾。

古典デジタル情報の誤り訂正や、通常論じられている量子誤り訂正符号は「どんな誤りが起こった・起こらなかった」という古典情報(量子の場合は syndrome measurement という測定で無理やり古典化させる)を冗長ビットの中に記録し、これを読みだして訂正処理をする⁽¹²⁾。上で紹介した符号の場合は、7 量子ビットのうち 1 つに何らかの誤りが生じたならば、正しい時にはあり得ない状態(符号化部分空間と直交する状態)へ変化するとともに、冗長ビットを測定すれば、どのビットにどんな誤りが生じたのかわか

るように設計されている。そのためだけに6個も冗長ビットが必要だった。量子的場合、どの基底の観点からも情報を増強して状態を守らなければならないとしたら、(情報を荷う)量子ビットの数に対し、必要な冗長ビットの数はざっと指数関数的に増大する。しかも誤りが1個しか起こっていないうちに古典化することができないと「誤りと誤りのエンタングルメント $\approx$ どんな誤りが起こったかが量子情報」などが残り、もはや人為的に訂正するのは絶望的になる。そしてほぼ完璧に訂正できないと量子コンピュータはまともに機能しない。

この節の話が本稿の主題とどう関係するのかを述べよう。量子状態の誤り、というのは実は、誰にも知られないようにしておかなければならない「未知の量子状態」に関する「ヒント情報」が外に洩れてしまうことと等価である。量子情報は複製できないので、守るべき状態に関するヒントが洩れてしまうと状態は歪んでしまう。ヒントが洩れても平気ならそのヒントを使って部分的複製ができてしまうことになるからだ。原理的にヒントが洩れるだけで状態は歪んでしまう。量子誤り訂正符号は、外部(例えば雑音源)からの相互作用が守るべき「量子情報=量子状態」に触ることができないように、冗長ビットで守っているのである。冗長ビットを含めた系がもっている情報の一部は外部からの相互作用で洩れ出してしまうのだが、そこには守るべき量子情報のヒントが含まれないように、いわば、無益な情報を外部につかませることで肝腎の情報は守る、という設計になっている。

古典情報の「増幅」の本質は、情報が壊されても同じものがまだ残っているから大丈夫、というかたちで雑音に対抗したり多者に分配するものであって、そこには「複製」が必要である。線形性と直交性を利用している誤り訂正符号は古典でも量子でも、守るべき情報を多ビットに薄く広く分散させることで、外部に触られて壊されるのを防いでいるだけで、情報の複製=増幅は行っていない。

「外部=抽象的な観測者の世界、がもっている情報に依存して量子状態は変わってしまう」と何度も述べてきたが、量子誤り訂正の場合も、守るべき状態が変わらないように、外部につかませる情報を巧妙に制御しているのである。

5. まとめ

n ビットの古典・レジスターと n -量子ビット・レジスターの保持できる情報量を比較すると、一見、量子的ほうが指数関数的に大きい、すなわちメモリー空間が指数関数的に大きいように見える。そして、量子計算が速い場合は、この巨大な情報空間という性質も利用しているのだろう。しかし、量子情報と古典情報は一対一ではない。量子情報は脆弱であり、誤り訂正は不可能でないが極めて高度な技

術(まだ十分なものはない)を必要とする。また、未知の量子情報は複製不可能であるとともに、測定しても部分的にしか読みだせない。メモリー空間が指数関数的に巨大であっても有効利用できるとは限らないのだ。愚直にやると古典と変わらなくなってしまう。巧妙に干渉や測定による射影を使ってこの状態空間を利用しているのが、古典計算より高速だと知られている量子アルゴリズムだというのが私の感覚である。人間が決して全貌には直接触れることのできない「量子情報」を外から間接的に操作して計算するのが量子計算である。「夕鶴」ではないが覗いたら壊れる。リソースに糸目をつけないなら、指数関数個の古典アナログ計算機を並列して使ったほうが、遥かに安定な「量子計算もどき」の高速計算ができるだろう。(並列化のオーバーヘッドは無視できるとしてだが。)

量子状態=量子情報は測定されて古典情報にならない限り複製できず、したがって多数の観測者に分配・共有され得ないので、皆にとって同じ(客観的)ものになり得ない。だから、量子力学的状態に、古典のときのような客観的実在を求めるのは困難なのだろうと最近は思うようになった。量子力学黎明期から現在まで、そういうものを求めた取り組みは悉く失敗し、量子力学の世界には「素朴な」客観的実体がつねに存在するとは限らないことを示唆する例ばかり増えている⁽¹³⁾。別の言い方をするなら、古典力学の世界で素朴な「客観的実在」が存在していたのは、むしろ、状態に関する情報がいくらかでも複製=増幅できた、という特殊事情によると思ったほうがいい。では「実在(リアル)とは何か」と問うなら、それは少なくとも現時点では自然科学ではなく、哲学や心理学の領域の話だろう。

量子力学の奇妙さばかり強調したせいで、後ろめたい気分にかられたので、最後に念のため記しておく。日常レベルでは、避けられない膨大な「古典情報共有」「量子情報の洩れ $\approx$ 測定」が意図せずに起こってしまうので、量子力学の奇妙さが日常生活で直接経験されることはまずあり得ないし、人間の考えや言動が量子力学的現象に直接影響することはもっと遥かにあり得ない。例えば「八戸にいるあなたとブラジリアにいる親友は波動関数でつながっている」というのは、原理的・理論的には正しいが、それをいうなら、あなたの周りにいる目に見えない微生物とのつながりのほうが、気が遠くなるくらい遥かに強い。波動関数を理由に親友とのつながりを重要だと思うなら、まずは微生物とのつながりを大切にすべきだ。それに比べれば友人の重要性は完全に無視できる。あなたが古典通信(電話/メール/ライン)で、ブラジリアの友人と連絡をとれば、2人の相関はとても強くなる。でもこれは量子テレポーテーションとは違う古典力学的物理操作の当たり前の結果である。量子とは関係ない。

注

- (1) 個々の転送においては、「確かめようのない」こと(Single Event の量子力学)であるが、それでは理論として成り立たない。量子力学が述べているのは「個々に関しては確かめる方法はないが、同様の実験を行なったなら、同じことが常に成り立っている」という事実である。例えば、ここで述べた量子テレポーテーションの実験を多数回やれば、統計的結果(確かめられること)は量子力学の教えるところと一致する。アリスの測定結果 X を知らないボブにとっては、転送実験の度に、第3の粒子の状態もランダムに不明であるし、アリスの測定結果 X も確率的なので、例えば自分の粒子の up-down の測定をしても、多数回の転送実験の統計結果は、確率 1/2 の等確率になるに決まっているので、ボブの持っている粒子が純粋状態か混合状態なのかの区別に関しては何も教えてくれない。しかし、個々の転送に関してのアリスの結果と(X を知らない)ボブの測定結果、を記録して、多数回転送実験を行ない、その後、大量のデータを突き合わせればそこには相関が現れて、ボブの波動関数が「 X を知らなかったにも関わらずアリスのものと同じになっている」が示されるだろう。これは、すぐ上で述べたことと全く反しているのではないか？ここにはトリックがある。ボブの側のデータだけを見る限り、やはりランダムで、毎回の p を測定していたデータと何ら変わることがない。「データを突き合せた」結果見出された相関は、互いに「データを突き合せ」という古典通信(情報交換)を行なった後、それを見ているのである。ボブは「データを突き合わせる前からこのデータを得ていた」と主張するだろうし、彼の測定器の記憶装置の中もそうになっているだろう。しかし、これは、アリスと(古典情報の)情報交換=情報共有してしまった後のボブの脳内や記憶装置の状態がそうになっているだけであって、情報交換を行なっている際中に何も変化していない、と保証するものは何もない。量子力学もこの点に関しては何も教えてくれないが、決して矛盾を引き起こすことはない。教えて欲しいことを教えてくれないと不満に感じるのは自由だが、確かめようのない状況を設定してどうなっているかに「答がない」というのは理論の不備ではない。思考実験でいいから、原理的に確かめる方法のある現象に関しては、どういう結果が得られるか、ちゃんと量子力学は教えてくれる。情報共有の後に関しては、素朴なコペンハーゲン解釈のように、「アリスの結果 X を知らないボブにとっても、アリスの測定の瞬間に、波動関数は測定後のものに变化している」と考えておけば、アリスとボブ、「観測者に依らない波動関数」があるように見えるから「量子状態に客観性を欲しがる」人にとって快いだろう。情報共有の前に関しては、絶対に確かめようがないのでどうでもいいが、「アリスとボブでは量子状態が異なる可能性」を受け入れれば「超光速の波動関数の変化」を認めなくていいという心理的利点はある。しつこいようだが、どの解釈でも「原理的に確認可能なこと」に関しての結果は変わらない。
- (2) 紙数の都合上詳述できないが、 X を知らないままボブが自分の粒子を遠方のキャロルに送ったとすればもっとイメージしやすい。何も知らないキャロルにとって、この粒子はまったく不明の量子状態 p である。

ボブはもはや X も知らず粒子も持っていないので、量子状態と全く無縁になった。仮にここでボブが X を教えられても何も変わらない。しかし、キャロルがアリスから X を教えられればアリス→キャロルの量子テレポーテーションができる、すなわち量子状態が変わる。

- (3) 超伝導も、2電子がくっついてクーパー・ペアと呼ばれるボーズ粒子になっているから、それが凝縮したのが超伝導状態だ、と説明されるときがあるが、これはあまり正しくない。クーパー・ペアが存在するときは凝縮して超伝導状態になっているのが普通で、凝縮していない実粒子としてクーパー・ペアを観測することは不可能だからである。クーパー・ペアというボーズ粒子を想定するのは超伝導の説明を容易にするのに役立っているが、実際に超伝導状態から粒子を励起すると、クーパー・ペアではなく、電子と正孔が量子的重ね合わせになった Bogoliubov 準粒子というフェルミ粒子が観測される。ただし、仮想励起された粒子としてのクーパー・ペアの統計性なら、超伝導量子ドットを使った電気伝導の実験で観測されている。
- (4) ボッシュの絵に出てくる皺くちやの小人妖精のような風貌だが天才である。IBM で活躍して現在スイス在住。ソ連崩壊直後、ロシアの秀才研究者たちが複雑な場の量子論を使って解析していた現象を 8)、シンプルな転送行列の計算で導いて聴衆の方を向き直り、静かに「This is nothing but …」と語る瞬間は、いつも無茶苦茶格好良かった。
- (5) 2光子の運動を追う考え方をすると、古典力学的な因果に引きずられ理解しづらい。むしろ、場の量子論で考えると良い。この干渉計が存在する空間(時間)に対して、考慮すべきエネルギー領域で励起可能な1光子の場をすべて(たとえば N 個)求めたとしよう。その場の消滅演算子を ϕ_i ($i = 1, \dots, N$)、励起エネルギーは(簡単のため)縮退しているとして ϵ とする。2光子の場の消滅演算子 ψ_k は、 ϕ_i の「任意の線形結合」の積であるが、入力ポートそれぞれに「そっくりな」光子が一個入射して出力ポートにも一個ずつ光子が出射しているような対称な2光子場 ψ_{ks} をつくと、それはビーム・スプリッターの性質かボーズ粒子の統計(生成消滅演算子の交換性)のいずれかに反するので、結果的に、この干渉計における2光子場として物理的に許されるのは、HOM 干渉を含んでいる識別不可能な2光子が入射している場と、入射2光子が似ていない識別可能な場(HOM 干渉を含まない)とに分けられる。接続する2つのレーザー光源の1光子の消滅演算子を c および d とすると(これらは ϕ_i の成分を含んでおり人為的に調整可能)、光源を含む有効ハミルトニアンは $H = \sum_{k=1} 2\epsilon \psi_k^\dagger \psi_k + (C_0(t)e^{i\omega_c t} c^\dagger + H.c) + (D_0(t)e^{i\omega_d t} d^\dagger + H.c)$ となる。この2つの励振をうまくチューニングして、HOM 干渉を含む場を選択的に励起すれば、HOM 干渉の結果が出力ポートに現れる。このチューニング操作こそが「2光子を識別不可能にする」ことに対応する。
- (6) 本文では煩雑にならないように、細かい情報を記していない場合がある。ここでも、この干渉が実験で見えるためには、入射光が粒子数の少ない光子数状態や微弱コヒーレント光のパルスでなければならないが省略してある。振幅の大きな多数光子を含む連続光を使ったのでは、よほど特殊な非古典光でなければ、もともとの入射光の量子状態の中にある光子数の量子揺らぎのために、この干渉は検出できない。
- (7) 2つの光源(粒子源)の間に量子コヒーレンスを保つことは必要ないと

いう意味では、ボーズ凝縮した2つの原子気体を用意して、それぞれから漏れ落ちてくる原子同士が干渉するのと似た状況である。HOM干渉は2つの光子の相対位相によらないのに対し、この原子の干渉は相対位相に依存するので、多数回の平均をとったとき、前者の干渉は残るが、後者の干渉の効果が残るかどうかは2つの凝縮気体の相対位相がどれだけ保たれるかに依存する。相対位相を長時間維持するためには、2つの凝縮気体の間にわずかな粒子のやり取りを発生させることで、ジョセフソン結合を形成しなければならない。この粒子のやり取りは、2つの凝縮気体の間で「巨視的位相の差」の古典情報を「共有させて」いるのである。

- (8) 「光源と光子に縁＝相関がある」というのは、例えば、光源とそこから出た光子の量子状態がエンタングルしたものになっている場合である。その後光源(巨視的物理系)がデコヒーレンスすると、光子と光源のセットが「混合状態」になってしまう。こういうものを2つ持ってきて干渉は起こらない。また、ある種のエンタングルをしている場合は、干渉が見えるためには、2個の光子と2個の光源からなる全体系が量子的なコヒーレンスを持っていなければならない。これは、2つのレーザー光源の量子重ね合わせと同じくらい保持が難しい状態であり、現実にはあり得ない。逆にいえば、2つの別の光源からの光子でHOM干渉が観察されているという実験事実は、レーザー光源から発された光子は光源と仮にエンタングルメントがあっても、どんな測定をしてもどちらの光源から発されたかのヒントはほとんど得られないようなものであることを示している。実験者によるチューニングは、こういう邪魔なエンタングルメントを起こさせない古典力学的操作にもなっているかも知れない。
- (9) 上の注で気にしていることは、量子力学における「悪影響を発生させないような、情報の捨て方」, 「被測定系に対する特定の反作用のない・小さい測定の方法」などと関係して非常に興味深い問題を含んでいるが、本稿の主題から離れるとともに、測定理論に詳しい人にしか興味のない話題になりそうなので別の機会に譲る。
- (10) 古典力学的な状態は、測定しても変化しないので何度でも測定して十分なデータを得ることで同じ状態をいくつでも複製できる。ところが、量子状態は測定すると変化してしまうので、未知の量子状態を複製することはできない。既知の状態≒量子状態を再現するのに必要な古典情報、であるからこれはもはや量子情報とは言えない。この複製できない性質を「No Cloning Theorem(量子複製不可能定理)」という。量子状態と情報の関係の(たぶん)いちばんの本質である。同じことだが、古典力学的情報はいくつでも複製して他人と共有できるが、量子情報は共有もできない。現物の量子系ひとつを複数の観測者で共有するのが唯一の「量子状態の共有」らしいやり方だが、その量子状態が同じかどうかは観測者の持っている古典情報に依存するから必ずしも共有にならない、というのが本稿で強調していることである。未知の状態の量子系が存在するとき、「複数の観測者にとってその量子状態が同じもの」ということを保証しているのは、観測者同士の「古典力学的情報」の共有と、対象の物理系の存在だけである。
- (11) 線形符号の観点からは、 $|\Psi'\rangle$ のほうが繰り返し符号に対応する、と見るむきもあるだろうが、特定の基底でこの繰り返しをしても、古典情

報の「繰り返し＝増幅」ほどの増強はない。例えば、複製 $|\psi\rangle|\psi\rangle$ なら、2個の量子ビットの片方が失われても $|\psi\rangle$ が完全に残っているが、 $|\Psi'\rangle = a|00\rangle + e^{i\varphi}b|11\rangle$ で片方が失われてしまうと、残るのは「 $|0\rangle$ または $|1\rangle$ 」のどちらかに決まっているのだがわからない、それぞれである確率が $|a|^2:|b|^2$ の混合状態」になって、 φ に関する情報が完全に失われる。

- (12) 量子レジスターの中に蓄えられた古典情報は、一回の同時測定で読み出せる。
- (13) ただし、この稿のアリスとボブの関係のところでも示唆したように、客観的な量子状態が存在しなくても困ることはまったくない。測定結果(古典情報＝客観的になり得る)を照合したときに矛盾することもない。

参考文献

- 1) 中ノ 勇人「量子力学の半分は情報理論である」, 八戸工業高等専門学校紀要 第50号 (2016).
- 2) M.A. Nielsen and I.L. Chuang, “*Quantum Computation and Quantum Information*”, Cambridge University Press (2000).
- 3) 量子テレポーテーション、HOM干渉についてはインターネット上に良い解説や資料が大量にあるので参考文献は省略する。
- 4) P.A.M. Dirac, “*The Principles of QUANTUM MECHANICS*”, みすず書房 第4版, リプリント版 (1963).
- 5) C. Lang, *et al.*, “Correlations, indistinguishability and entanglement in Hong–Ou–Mandel experiments at microwave frequencies”, *Nature Physics* 9, 345–348 (2013).
- 6) S. Lloyd, *et al.*, “Quantum mechanics of time travel through post-selected teleportation”, *Phys. Rev. D* 84, 025007 (2011).
- 7) 量子誤り訂正は、2)の説明が、高度なことは書かれてないが一番しつかりしていて安心できる。
- 8) A. Kamenev, “*Field Theory of Non-Equilibrium Systems*”, Cambridge University Press (2011); Y.V. Nazarov ed., “*Quantum Noise in Mesoscopic Physics*” (NATO Science Series II), Springer (2003).

(原稿受付：2016年11月7日)

Off-axis スパッタ ZnO 薄膜の水素トリートメント効果

中村 嘉孝*, 澤井 菜津美**, 鎌田 貴晴*, 長谷川 章*, 赤垣 友治*

Effect of the hydrogen treatment on ZnO thin films deposited by off-axis sputtering

Yoshitaka NAKAMURA*, Natsumi SAWAI**, Takaharu KAMADA*,
Akira HASEGAWA* and Tomoharu AKAGAKI*

* 産業システム工学科

** 機械電気システム工学専攻 学生

Abstract : To apply zinc oxide (ZnO) to a transparent electrode, hydrogen treated zinc oxide thin films were prepared that a pure ZnO thin films were deposited on glass substrates by off-axis rf magnetron sputtering and then the films were annealed in hydrogen gas. The ZnO thin films were deposited at substrate temperature T_s from R.T. to 300[°C]. ZnO films deposited at substrate temperature 300°C had many orientation grains. The electrical resistivity of the ZnO thin films decreased from $1.29 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ to $1.46 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ by annealed at 300°C in hydrogen gas. The c-axis lengths, energy gaps and optical transmittances of ZnO films decreased by annealed in hydrogen gas. Next, ZnO thin films were deposited at a substrate temperature $T_s = \text{R.T.}$, and then the ZnO films were annealed at temperatures of from 100°C to 300[°C]. The pure ZnO films and hydrogen annealed ZnO films showed almost same (0001) single phase orientation. The electrical resistivity of the ZnO films decreased from $1.22 \times 10^4 [\Omega \cdot \text{cm}]$ to $4.74 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ by annealed at 400[°C] in hydrogen gas. C-axis lengths of the hydrogen treated ZnO films neared single crystal's values with increasing temperatures of annealing process. There was no apparent change of energy gaps of ZnO films annealed at various temperature. Optical transmittances of these ZnO films showed almost 80[%].

Keywords : Hydrogen treated ZnO thin films, off-axis sputter, post annealing in H_2 gas, c-axis length

1. はじめに

現在、パーソナルコンピュータや携帯電話などのディスプレイや、駅の券売機や銀行の ATM ではタッチパネルが広く普及している。また、東日本大震災後、自然エネルギー需要から太陽電池などの普及も目覚ましい。これらの製品には必ず透明導電膜が使用される。透明で導電性を示す代表的な電気伝導性酸化物薄膜として、 In_2O_3 、 SnO_2 、ZnO 等があげられる^{1),2)}。広く使用されているのは、インジウム(In)とスズ(Sn)の化合物である ITO(Indium-Tin-Oxide)であり、380[nm]から 780[nm]の可視光において透過率 90%以上、抵抗率 $2.0 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下のものが実用化されている。しかし、In は希少金属であり、また政治的な背景から価格が一時高騰したが、最近では低下傾向にある。2015 年の In の価

格は 500 ドル/Kg である。同年の Zn の価格は 2.2 ドル/Kg となっている。つまり、Zn の価格は In の価格に比べて 1/227 であることから低コスト化でき、産業応用上、ZnO 透明導電膜は非常に優位である。

ZnO 透明導電膜の研究において、一般的に、Al や Ga などの金属ドーパントを用いることが多いが、スパッタターゲットにドーパントを含ませるなど作製プロセスが多くなり、コスト的に高くなってしまう。しかし、純粋な ZnO スパッタターゲットを用い、プロセスガス中に水素を混合させながらスパッタ堆積することにより水素ドーピングを行う方法や、純粋な ZnO 薄膜を作成した後に、水素プラズマ照射や水素中でポストアニールを行うことで水素ドーピングを行うなど、現在主流となっている金属ドーパントを用いる場合と比べて、非常にシンプルなプロセスで水素をドーピ

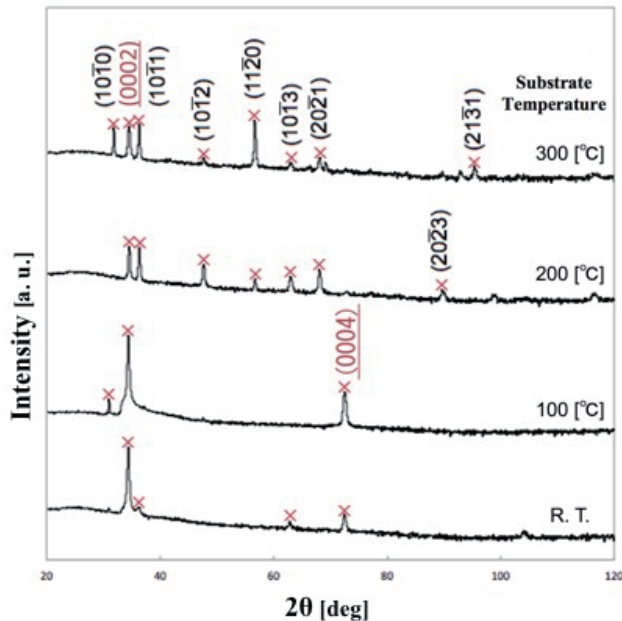


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films deposited at various substrate.

ングできる。しかも、抵抗率を非常に小さくすることができる。Liang-Yih Chen 等³⁾が報告した水素をドーピングした ZnO 薄膜では、 $2.0 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ の抵抗率を示した。この薄膜は、RF マグネトロンスパッタを用い、スパッタリングガスに Ar と H_2 を混合した簡素な装置で合成された。また、柏木氏⁴⁾は、ZnO 薄膜堆積後に 2.45GHz のマイクロ波表面波、及び、13.56MHz の高周波による H_2 プラズマ照射による水素ドーピングを行い、透過率の減少をほとんど引き起こすことなく、抵抗率を $2.0 \times 10^6 [\Omega \cdot \text{cm}]$ から $3.2 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ まで低抵抗化できたという報告もある。

本研究の目的は、ITO 透明導電膜に使用される In と比べ、価格が 1/227 の安価な Zn を利用する ZnO 材料を透明導電膜に応用することを目的とする。更に、作製プロセスが多くなってしまう金属ドーパントの Al や Ga を使用せずに、ピュアな ZnO 薄膜を堆積した後に、水素中でアニールし水素ドーピングを行うシンプルな方法による抵抗率の低減化を図ることである。具体的には、一般的に使われている on-axis スパッタ法に比べ、酸素プラズマによる薄膜へのダメージを小さくできる off-axis スパッタ法を用いた、on-axis スパッタのものとは異なる膜質の ZnO 薄膜に対する、水素ポストアニールの効果を明らかにすることである。

2. 実験方法

ZnO 薄膜は off-axis RF マグネトロンスパッタリング法によって、無アルカリガラス基板上に堆積させた。一般に、ZnO 等の酸化物薄膜を作製する場合、酸素ガスを導入し酸素欠陥の少ない薄膜を作製する。しかし、酸素

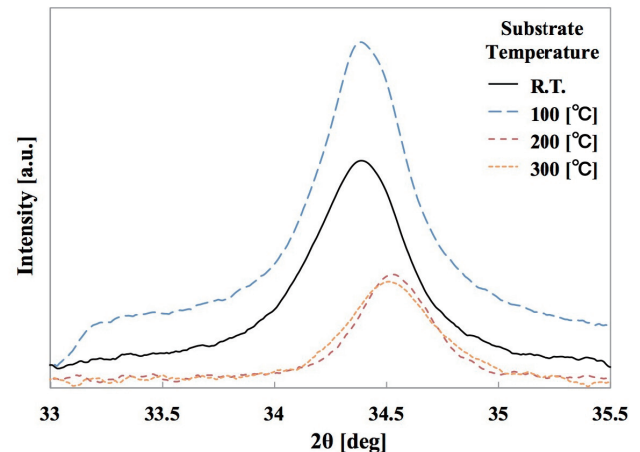


Fig. 2. (0002) plane x-ray diffraction peak patterns of ZnO thin films deposited at various.

ガスを導入するとプラズマにより O^- イオンが生成され、この負イオンが堆積中の ZnO 薄膜に衝突し、薄膜にダメージを与える。そこで、基板がプラズマから離れている off-axis 配置にすることにより、 O^- イオン衝撃によるダメージの少ない ZnO 薄膜を作製する。アルゴンガスと酸素ガスの流量は、それぞれ 30[sccm]、1.5[sccm]である。成膜圧力は 30[mTorr] であり、酸素分圧は 1.5[mTorr] (5[%]) である²⁾。無アルカリガラス基板のサイズは約 $10 \times 10 [\text{mm}^2]$ である。ZnO ターゲットのサイズは 2 インチである。RF 投入電力は 60[W]、基板温度は室温から 300[°C]まで変化させた。また、不純物混入を防ぐため、プレスパッタを 40[min]間行なった。成膜時間は 3[h] である。作製された ZnO 薄膜は水素ガス中で熱処理を行い、抵抗率の低減化を試みた。熱処理条件は水素ガス流量 50[sccm]、熱処理温度 200~400[°C]、加熱時間 30[min] である。

作製した薄膜の配向性は X 線回折法 (XRD 法)、表面モフォロジーは原子間力顕微鏡 (AFM) によって評価した。また、膜厚はレーザー顕微鏡と表面粗さ測定器を用いて測定した。電気抵抗率は直流四端子法によって測定した。透過率は紫外可視分光光度計を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 基板温度依存性

堆積中の基板温度を R.T. から 300[°C]まで変化させ、その後、水素中熱処理を行った。熱処理温度は 300[°C]、水素ガス流量 50[sccm]、加熱時間 30[min] である。

基板温度を変えて堆積した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。基板温度が 100[°C]までの低温では、(0001) 配向が優勢であるが、200[°C]以上になると c 面か

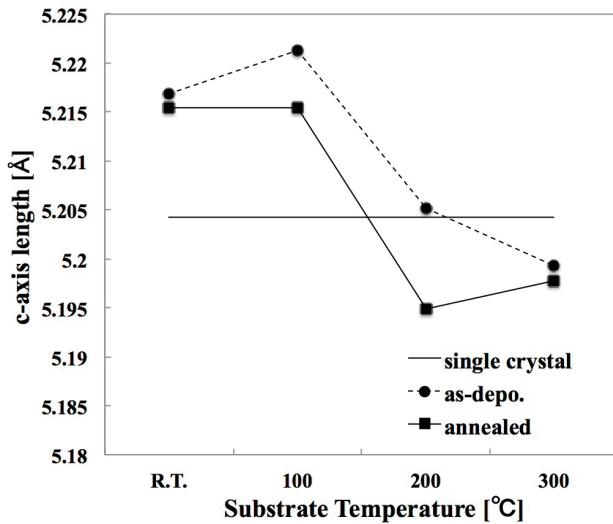


Fig. 3. C-axis lengths of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures.

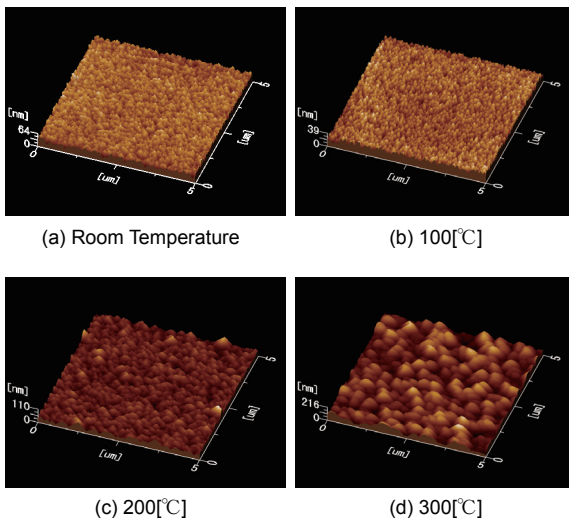


Fig. 4. AFM images of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures.

らのピークは弱くなり、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{2}0)$ などのピークが観測され、基板温度の増加と共に配向性が大きく変化する事がわかる。水素中熱処理を行っても、各基板温度の試料において、配向性に大きな変化はなかった。Fig. 2 に (0002) 面回折ピークの基板温度依存性を示す。基板温度の増加に伴い、ピーク位置が高角度側にシフトしていることから、 c 軸長が短くなる事が分かった。Fig. 3 に c 軸長の基板温度依存性を示す。基板温度の増加と共に、バルク単結晶の値 $5.2065[\text{\AA}]$ に近づく傾向が見られた。また、水素中熱処理を行うと、 c 軸長は全ての試料において短くなった。また、 (0002) 面の半値幅は、基板温度 R.T., $100[^\circ\text{C}]$, $200[^\circ\text{C}]$, $300[^\circ\text{C}]$ それぞれにおいて、 $0.24[^\circ]$, $0.20[^\circ]$, $0.30[^\circ]$, $0.35[^\circ]$ と増加する傾向が見られ、結晶性は低下する事がわかった。この

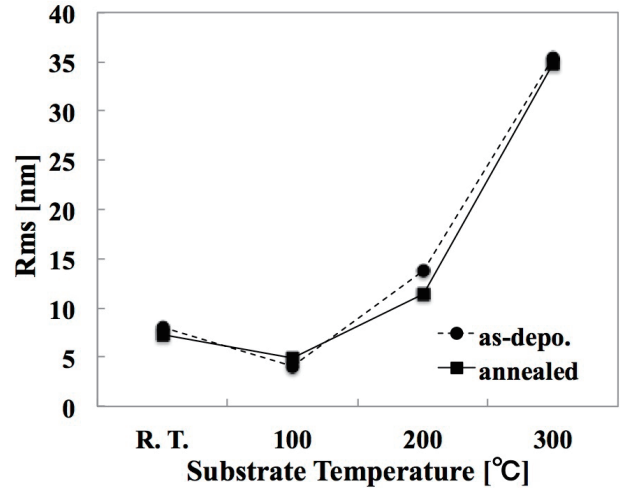


Fig. 5. Surface roughness RMS of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures.

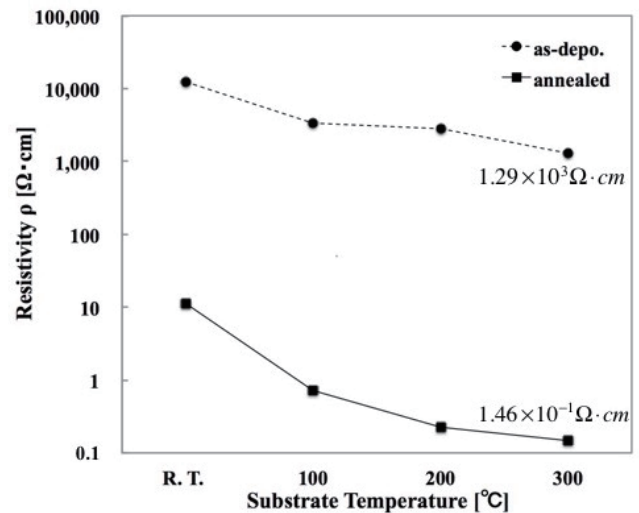


Fig. 6. Resistivities of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures.

理由として、Fig. 1 の X 線回折パターンから分かるように、基板温度が室温の場合は結晶の多くは c 軸配向膜であったが、基板温度の増加によって、様々な配向性をもった結晶粒が成長し、お互いにストレスを与えたため、歪みが大きくなり結晶性が悪化したものと思われる。Fig. 4 に ZnO 薄膜の AFM 像を示す。走査範囲は $5 \times 5[\mu\text{m}^2]$ である。平均粒子径を見積もると、基板温度 $100[^\circ\text{C}]$ 、 $200[^\circ\text{C}]$ 、そして、 $300[^\circ\text{C}]$ に対して、それぞれ $0.13[\mu\text{m}]$ 、 $0.38[\mu\text{m}]$ 、そして、 $0.61[\mu\text{m}]$ と増大し、基板温度の増加とともに結晶粒のサイズが大きくなっていく事がわかる。Fig. 5 に二乗平均粗さ (RMS) の基板温度依存性を示す。基板温度の増加と共に、表面は荒れてくる事がわかる。この原因として、基板温度の増加とともに、基板表面に付着したスパッタ粒子のマイグレーション距離が長くなり、安定なサイトから生成・成長したため、結晶核

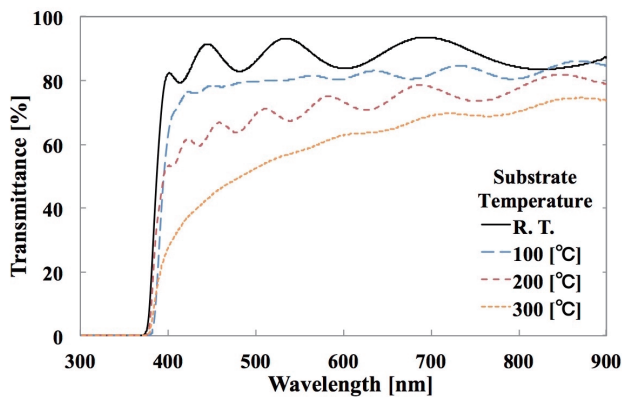


Fig. 7. Optical transmittance of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures.

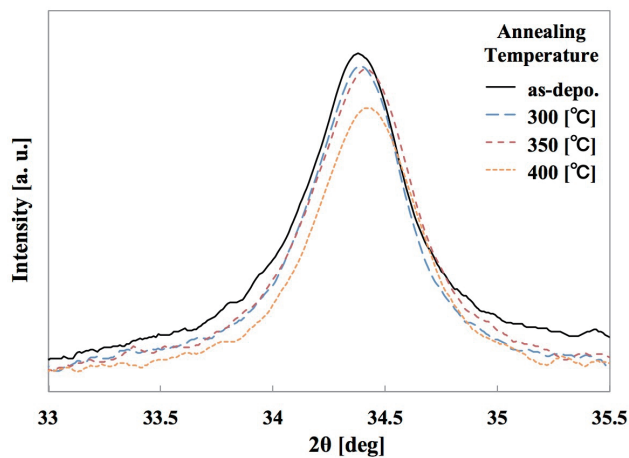


Fig. 8. XRD patterns of ZnO thin films annealed at various temperatures.

密度が減少し、結晶粒は大きくなったと思われる。水素中熱処理を行った試料の表面粗さは、熱処理前と比べて大きな変化はなかった。Fig. 6 は、ZnO 薄膜の抵抗率 ρ の基板温度依存性である。基板温度を室温から 300[°C] まで変化させたときの抵抗率の減少は、1 桁ほどであった。しかし、水素中熱処理を行うと、全ての試料において、抵抗率は 3 桁以上減少した。特に、基板温度 300[°C] の試料では、as-depo 膜で $1.29 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であったものが、熱処理により $1.46 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となり、約 4 桁減少した。しかし、Fig. 7 に示すように、基板温度の増加とともに、ZnO 薄膜の透明度は低下する事がわかった。Fig. 7 に、水素中熱処理後の ZnO 薄膜の透過率の基板温度依存性を示す。基板温度の増加とともに透過率は低下し、特に 300[°C] では、波長 400 から 600[nm] 間で大幅に減少している。また、波長 380[nm] 付近の透過率の立ち上がりを見ると、基板温度の増加とともに、長波長側にシフトする傾向が見られることから、基板温度の増加とともに、エネルギーギャップは小さくなる事が分かった。

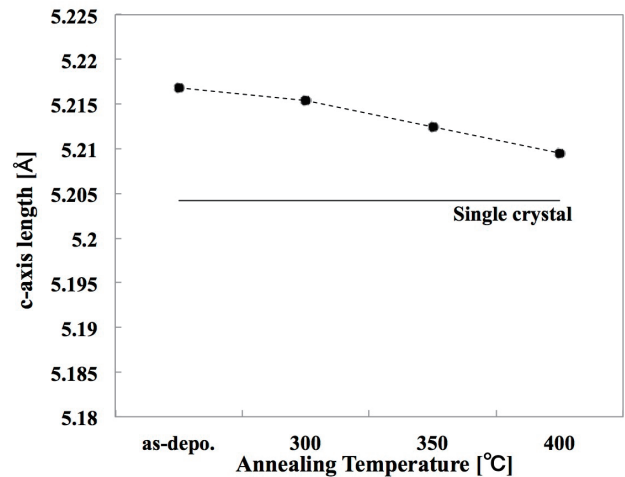


Fig. 9. C-axis lengths of ZnO thin films annealed at various temperatures.

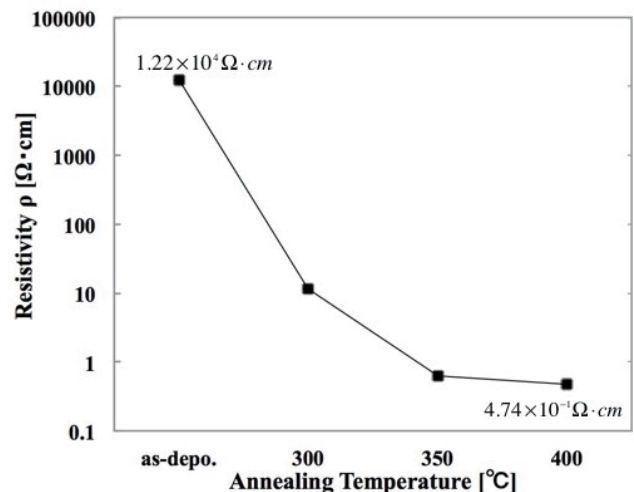


Fig. 10. Resistivities of ZnO thin films annealed at various temperatures.

3.2 水素中熱処理温度依存性

基板温度を室温に設定し堆積された ZnO 薄膜は、水素ガス中で熱処理された。熱処理温度は 300[°C] から 400[°C] である。この薄膜を X 線回折法により調べたが、熱処理を行っても Fig. 1 の as-depo. 膜とほとんど同じ配向性であった。Fig. 8 に各熱処理温度における (0002) 面の回折ピークを示す。熱処理温度の増加と共に、回折ピークは高角度側にシフトしている事がわかる。Fig. 9 に各熱処理温度における c 軸長を示す。熱処理温度の増加と共に、c 軸長は短くなり、単結晶の値に近づいていく事が分かった。Liang-Yih Chen 等³⁾の報告では、水素ドーピング濃度の増加とともに、c 軸長は増加すると報告されており、異なる傾向を示した。彼らのグループでは、Ar ガスに水素を混合スパッタ堆積する事によりドーピングを行っている。しかし、本研究では水素中でポストアニールを行っている事から、

水素の働きが異なる可能性がある。つまり、Liang-Yih Chen 等³⁾の ZnO 膜は水素が結晶格子中に取り込まれた為に c 軸長が長くなり、水素中ポストアニールは、酸素還元により酸素が結晶格子中から抜け ZnO_{1-x} になっている可能性がある。この場合は、格子間亜鉛や酸素空孔などによる不純物準位の形成を検討する必要があると思われる。AFM により表面モフォロジーを評価したが、Fig. 4(a)の as-depo. 膜とほとんど同じであった。

Fig. 10 に、各熱処理温度における ZnO 薄膜の抵抗率 ρ を示す。熱処理前の抵抗率は $1.22 \times 10^4 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であったが、熱処理温度の増加と共に小さくなり、400[°C]の時、 $4.74 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となった。水素中熱処理によって抵抗率は 4 桁以上減少する事が分かった。Fig. 11 に熱処理温度を変えた時の ZnO 薄膜の透過率を示す。熱処理温度の増加と共に波長 400~600[nm] 付近で透過率がわずかだが減少する傾向がみられた。また、透過率の立ち上がりは、全ての薄膜で 370[nm] 付近であることから、熱処理によってエネルギーギャップは変化しないことがわかった。Liang-Yih Chen 等³⁾の報告では、水素濃度の増加とともにエネルギーギャップは増加したと報告されている。これは、ドナー濃度が高くなることによりキャリアが伝導帯底付近を満たすことになるため、遷移できる空のエネルギー準位が高くなり、結果としてエネルギーギャップが大きくなるという Burstein-Moss effect によると述べている。彼らの試料の抵抗率は $2.0 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であり、水素熱処理したものは $4.74 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ と大きいため、Burstein-Moss effect は生じていないため、エネルギーギャップに変化はなかったものと考えられる。

4. まとめ

一般的に使用されている On-axis スパッタ法で堆積された薄膜に比べて、酸素プラズマからのダメージの少ない異なる膜質を持つ、Off-axis スパッタ堆積された ZnO 薄膜をガラス基板上に作成した。堆積時の基板温度を室温から 300[°C]まで増加させたところ、優先配向は(0001)単一配向から(10-11)や(11-20)配向などに変化し、c 軸長は短くなった。また、結晶粒サイズは大きくなった。透過率は減少し、エネルギーギャップも小さくなった。抵抗率は $1.22 \times 10^4 [\Omega \cdot \text{cm}]$ から $1.29 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ まで約 1 桁減少した。水素中、300[°C]で 30 分熱処理を行うと、全ての試料において抵抗率は 3 桁以上減少した。特に、基板温度 300[°C]の試料では、as-depo 膜で $1.29 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であったものが、熱処理により $1.46 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となり、約 4 桁減少した。

次に、基板温度を室温に固定し堆積された ZnO 薄膜を

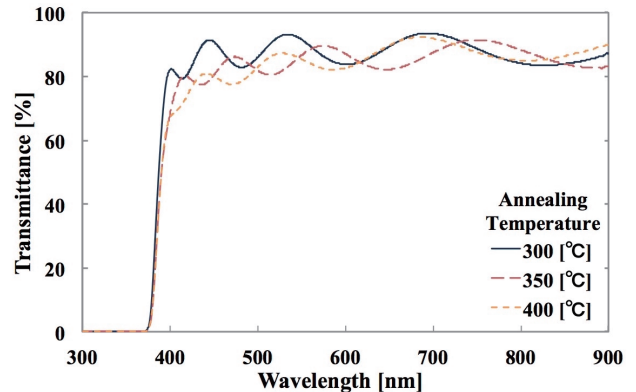


Fig. 11. Optical transmittance of ZnO thin films annealed at various temperatures.

作製した後に、300[°C]から 400[°C]の温度範囲で水素中熱処理を行った。熱処理温度の増加と共に、c 軸長は短くなった。熱処理前の抵抗率は $1.22 \times 10^4 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であったが、熱処理温度の増加と共に小さくなり、400[°C]の時、 $4.74 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となった。水素中熱処理によって抵抗率は 4 桁以上減少する事が分かった。熱処理を行っても透過率に大きな変化は見られず、また、エネルギーギャップは変化しないことがわかった。

参考文献

- 1) 透明導電膜の技術 改訂 2 版 (2006)
- 2) 透明酸化物機能材料の開発と応用 (2011)
- 3) Liang-Yih Chen et. al., "Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett., 85, 23, pp. 5628-5630 (2004)
- 4) 柏木邦宏, 東洋大学工業技術研究所報告, 31, pp. 39-44 (2009)

(原稿受付: 2017 年 11 月 6 日)

新教材・教育法の開発を目指した 3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション (1)

— 研究計画と C60 フラーレンのマテリアリゼーション —

松橋 信明*・山田 一雅**

Materialization of Molecular Calculation by 3D Printer with the Aim of the Development of
New Teaching Material and Teaching Method (1)

— Research Plan and Materialization of C60 Fullerene —

Nobuaki MATSUHASHI, Kazumasa YAMADA

* 電気情報工学コース

** 函館工業高等専門学校 生産システム工学科

Keywords: マテリアリゼーション, 分子計算, 3D プリンタ, 新教材・教育法開発, フラーレン

1. はじめに

高専の電子系専門教育における有用な新しい教材と教育法の開発を目指し、平成 25 年度から平成 27 年度の 3 年間、JSPS 科研費 25560092 (挑戦的萌芽研究) の助成を受けながら、「分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発」という研究テーマに精力的に取り組んできた。特に学生を対象とする教材と教育法の開発であることから、学生が自ら取り組む卒業研究のテーマとして学生の目線で取り組んで来た結果、多くの研究成果 1)~4) を上げることができた。

そこで、これまでの研究をさらに推進し、本研究では 3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション (物質化) を実現させることによって学生の理解を飛躍的に向上させることを目指す。建築家アントニ・ガウディの作品であるサグラダ・ファミリア教会の完成が 3D プリンタを活用することにより模型の修復が飛躍的に高まり、完成が 150 年早まったと言われている。グラフィカル表示をさらに進化させ、3D プリンタで模型を作製し教材として活用すれば、その教育的効果は飛躍的に向上することが予想される。

本研究は、「3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション —新教材・教育法の開発—」という研究テーマで、平成 28 年度から 32 年度の 5 年間、JSPS 科研費 16K00981 (基盤研究(C)) の助成を受けながら、これまでの研究に引き続き、より一層発展させながら積極的に推進していく計画で、その研究計画と、分子軌道法により作成した C60 フラーレンの分子モデルを 3D プリンタで造形化する試みについて報告する。

2. 研究背景

これまでの研究で、分子モデルをパソコン画面上で作成して動画として動かし、視覚的でわかりやすいグラフィックスの下で、学生の興味を誘起しながら容易に電子材料の構造や物性を理解させることができた。また、コンピュータシミュレーションなので、架空の化合物の構造を自分で考え、分子構造を最適化し、物性解明を行い、新たな機能性電子材料の開発を目指す創造的な仮想体験ができる。

しかしながら、グラフィカル表示だけでは理解が困難な部分もあり、より一層教育的効果を高める方策の必要性を認識した。すなわち、分子計算結果を具現化し、実際に触って確認することができれば、これまでの限界を打破し、飛躍的な教育的効果の向上が期待できる。

そこで、これまでの研究をさらに推進し、本研究では 3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション (物質化) を実現させることによって学生の理解を飛躍的に向上させることを目指す。理解が困難な現象であっても、分子軌道法と分子動力学法を用いた分子シミュレーションによってグラフィック化することにより理解が容易になる。さらに 3D プリンタによって立体形状に模型化すれば、飛躍的に理解度が向上する。

3. 研究目的

本研究は、学齡的に理論的な理解が難しい高専電子系専門教育において、3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション (物質化) を行い、学生の興味を誘起し

ながら視覚的に電子材料の構造や物性を理解し、創造性を育む新たな教材と教育法の開発を目的とする。

以下に、具体的な研究目的を示す。

- (1) 市販の分子シミュレーションソフトを活用して、新教材の開発を行う。
- (2) 3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーションを行い、新教材の開発を行う。
- (3) 多人数教育に対応したオリジナルの新教材・教育法の開発を行う。

図 1 に、本研究の概要を示す。

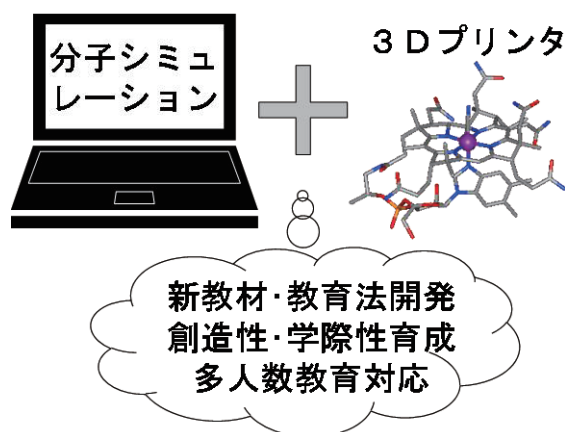


図 1 研究概要

4. 学術的な特色・独創的な点

本研究の学術的な特色は、高専電子系専門教育に量子力学や量子化学の高等で学際的な予備知識を導入することなく、パソコンと 3D プリンタを用いて視覚的に電子材料の構造や物性を理解させる点である。電子系科目は高専低学年から導入し、電子の性質を理解することは非常に重要で、分子の性質は電子がどのように分布するかによって決まり、量子力学や量子化学を用いると分子全体に渡る電子の挙動を数式に表すことができるが、その高度な理論や数式を用いた理解は高専低学年生には困難である。そこで、上記課題を克服するために、3D プリンタを用いて分子計算結果をマテリアリゼーションさせることによって理解度と教育的効果を高めようとする学術的な特色を有する研究である。

本研究の独創的な点は、高専電子系専門教育における課題を克服し、さらには新機能性電子材料開発等の創造性の育成や、高専電子系専門教育に最適で多人数教育にも対応したオリジナルの新教材・教育の開発を目指す点で、具体的には次のような独創性を有する。

- (1) 高度な理論や数式を用いずにイメージ図や動画により視覚的に理解できる点。
- (2) 本来化学系での活用が主の分子シミュレーションを

電子系で活用する点。

- (3) パソコンを利用することにより、学生の興味の誘起を期待できる点。
- (4) 3D プリンタによりリアルに模型を作製できる点。
- (5) 3D プリンタを活用することにより、学生の興味の誘起を期待できる点。
- (6) 分子シミュレーションと 3D プリンタの融合により飛躍的に教育的効果を向上できる点。
- (7) 学生の自由な発想による取り組みが可能で、創造性と学際性を育成できる点。
- (8) 多数の学生を対象に、安価で最適なオリジナルの新教材・教育法の開発を目指す点。

5. 予想される結果と意義

本研究が目指す新教材・教育法を開発できれば、専門教育の学際的な問題や学際的な問題を気にせずに、容易な方法で、しかも学生の興味を誘発できることから、非常に高い学習効果が期待できる。また、新機能性電子材料開発を目指した創造教育を実現できる。本研究成果は高専低学年電子系教育から導入でき、分子やその集合体である電子材料の構造や物性を容易に理解し、自然に化学的な知識も習得できる。その際に、定性的な理解ではなく、具体的な数値として計算できるので、定量的な理解ができる。さらに、実在しない新しい電子材料の安定性や性質を予測することが可能であり、電子材料の研究やそれを応用する上で非常に有効である。

このように本研究は、優れた学術的な特色と独創性を有し、学生の興味を誘発しながら、非常に高い学習効果を上げ、さらに新しい機能性電子材料の開発など、卓越した成果を期待できる研究で、その意義は非常に大きい。

6. 研究計画

これまでの研究成果をベースに、市販の分子シミュレーションソフトを活用して新教材の開発を行う。次に、3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーションを検討し、両者を活用した新教材・新教育法の開発を行う。さらに開発した新しい教材及び教育法を活用して新たな機能性電子材料の分子集合体を設計する創造的教育に取り組む。そして、得られた研究成果を実際の授業に適用するべく、多人数の学生を対象に安価で最適なオリジナルの新教材・教育法の開発を行う。

以下に、具体的な研究計画を示す。

6.1 分子軌道法を活用した新教材の開発

専門教育における学際的な問題や学際的な問題を克服するには、カラフルで美しいグラフィックスを用いて視

覚に訴え、学生の興味を誘発するような教材が最適である。これまで使用してきた計算化学ソフトウェアをベースにし、分子軌道法を高専の電子工学や電子材料の授業に導入するべく、新教材開発を行う。

分子軌道法は、分子全体に渡る電子の挙動を数式に表し、分子の性質、分子間相互作用、分子の生成・破壊に関することを理論的に計算し、構造最適化、遷移状態計算、溶媒効果計算、各種スペクトル計算などにより物性・反応性予測、構造解析ができる。分子軌道法を活用してグラフィカル表示により効率的かつ直感的な理解を実現できる新教材開発を行う。

6.2 分子動力学法を活用した新教材の開発

分子軌道法で構造を最適化した分子を組み合わせて集合体や各種材料（結晶、ポリマー、液晶など）を構築し、バルクから表面・界面までの様々なシミュレーションを行う教材を開発する。

分子動力学法とは、粒子間相互作用を用いて各粒子に働く力を求め、運動方程式の時間に関する近似方程式により全粒子を一斉に運動させ、時間に対する粒子の位置と速度などの情報から種々のマクロ量を求める方法である。分子動力学法を活用して温度や圧力などの実験条件を指定してシミュレーションを行い、材料の三次元挙動のアニメーション表示や各種物理量の時間的推移のグラフ表示、計算結果の統計的な解析を行う教材を開発する。

6.3 マテリアリゼーションによる新教材の開発

分子シミュレーションでグラフィカル表示した結果を、さらに立体的な模型にすることができれば、手に取って自由自在に構造を確認することができ、飛躍的に教育的効果を高めることができる。それを実現するべく、分子計算結果を 3D プリンタによりマテリアリゼーション(物質化)することを検討し、新教材の開発を行う。

6.4 新教材を活用した新教育法の開発

3D プリンタを用いて分子計算結果をマテリアリゼーションした新教材を電子系高専専門科目において有効活用するための新たな教育法を開発する。わかりやすく効果的で学生の興味を誘起する新教育法を開発する。

6.5 創造性や学際性を育成できる新教材・教育法の開発

シミュレーションなので実在しない分子やその集合体の安定性や性質を予測することが可能であり、自由な発想で様々な電子材料を設計でき、新機能性電子材料の開発を目指した、創造性を育成できる新たな教材と教育法を開発する。

また、分子が特異的に他の分子を認識する分子認識な

ど生命現象に関する分野にも有効で、バイオエレクトロニクスに関する新たな教材と教育法を開発する。

6.6 多人数教育に対応した新教材・教育法の開発

開発した新たな教材と教育法を多人数の教育の場で展開するべく、安価で効果的な、そして高専電子系専門教育に最適なオリジナルの新教材・教育法を開発する。そして、八戸と函館の両高専の電子系専門科目への導入を目指す。

7. C60 フラーレンのマテリアリゼーション

分子計算結果を 3D プリンタで造形化するべく、最初に C60 フラーレンのマテリアリゼーションに取り組んだ。その試みについて、紹介する。

7.1 C60 フラーレンの分子計算

フラーレンとは、閉殻空洞状の多数の炭素原子のみで構成されるクラスターの総称である。よく知られている C60 フラーレンは、炭素原子 60 個で構成され、6 員環が 20 個、5 員環が 12 個で構成されており、単結合が 60 本、二重結合が 30 本で構成され、結合に余りがない安定な構造である。

分子計算ソフトウェア（富士通社製 SCIGRESS）を用いて分子モデルを作成する。表 1 にシミュレーション条件、図 2 に構造最適化を行った C60 フラーレンの分子計算結果を示す⁴⁾。

表 1 シミュレーション条件

アンサンブル	NTV
温度	300 [K]
圧力	1 [atm]
周期境界条件	適用する
セルの形状	可変
総ステップ数	10000[steps]
時間刻み幅	0.1[fs]
出力開始ステップ	10 [step]
出力間隔ステップ	10 [step]
ポテンシャル関数	LJ Dreiding

図 2 からわかるように、美しいサッカーボールの形をした切頂二十面体が完成した。この図形を、3D プリンタを用いて造形化し、実際に手に取ることができる物体にできれば、非常にすばらしい教材となる。マテリアリゼーション化への期待が大きく膨らむ。

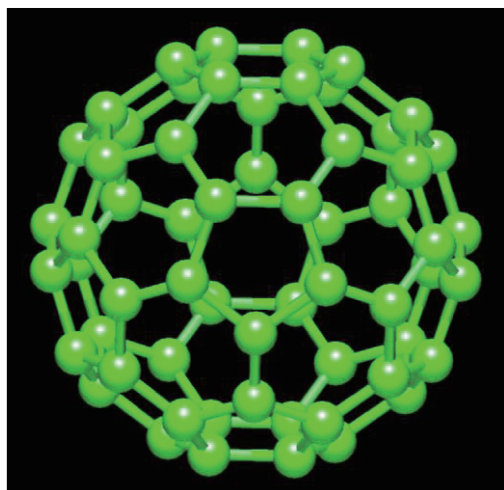


図2 C60 フラーレンの分子計算結果

7.2 STL ファイル

本研究で使用している SCIGRESS の開発元である富士通(株)に、SCIGRESS の出力画像を造形化する方法について相談したところ、最新の SCIGRESS には 3D プリンタに対応した STL ファイル出力を装備しているとの情報を得た。しかしながら、STL ファイル出力はできるものの、実際に様々なサンプルで造形化を確認していない、とのことであった。

STL ファイルとは、3D CAD ソフト用のファイルフォーマットの一つで、STL (Stereo lithography) データで構成されたファイルで、今ではほとんどのソフトにサポートされている。特に 3D プリンタ業界では、最も使用されているファイルフォーマットである。STL ファイルは、3 次元の立体形状をポリゴン（微小な三角形）の集合体で表現するシステムである。そのため STL 形式では曲面を表現できないので、本来曲面になる部分ではモデルを形成する三角形を細くして曲面を生成している⁵⁾。

そこで、最新版の SCIGRESS にバージョンアップし、C60 フラーレンの STL ファイルを作成した。

7.3 3D プリンタによる試作

使用する 3D プリンタは、ストラタシス社製の Objet Eden260V で、ヘッドのノズルから UV 硬化性の液体樹脂を噴射し、UV ライトで硬化させながら積層してモデルを造形する。噴射する樹脂の粒子が非常に細かいため、表面が滑らかで小さく複雑な形状を造形することが可能である。Objet Eden260V は、超細緻 $16\mu\text{m}$ の積層ピッチで、非常に細やかで複雑な形状や極めて薄い壁を持ったモデルをプリントする。サイズが $260\times 260\times 200\text{mm}$ のトレイを搭載している⁶⁾。図 3 に、本研究で使用する 3D プリンタシステムを示す。



図3 3D プリンタシステム

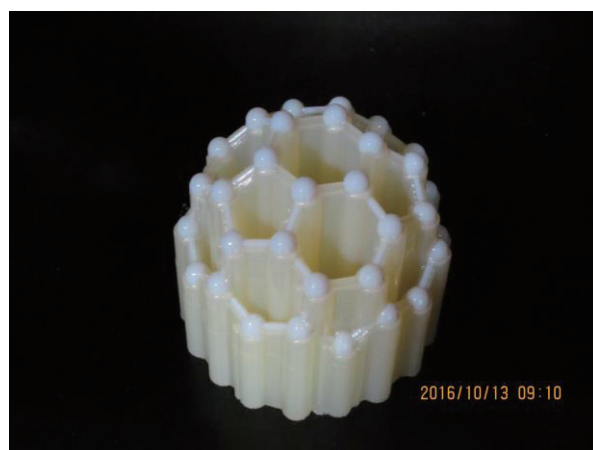


図4 3D プリンタ出力



図5 ウォータージェット

最初に、付属のソフトウェア Objet studio により造形したい STL ファイルを取り込む。ディスプレイ上に表示される図形は図 2 と同様で問題はない。ところが、造形作業前に、「閉じていない部分がある」とのエラーメッセ

ージが表示された。しかしながら、造形作業続行が可能だったので、そのまま造形に入った。

造形には約 5 時間かかり、図 4 の造形物が 3D プリンタから出力された。直径 80mm 程度の造形物で、サポート材がたくさん付着している。

次に、図 5 のウォータージェットで、造形物の周辺に付着したサポート材を、水圧を利用して吹き飛ばす。細かい部分は、精密ドライバーや爪楊枝で処理する。

サポート材を全て除去し、最終的にできあがった造形物を図 6 に示す。サッカーボールの形をした C60 フラーレンが出来上がった。球形の炭素原子 60 個が、6 員環と 5 員環で構成されている。しかし、図 6 からわかるように、結合子がない部分や、結合子が細い部分がある。一応造形化には成功したが、残念ながら完全な C60 フラーレンではなく、不完全結合子の問題が発覚した。

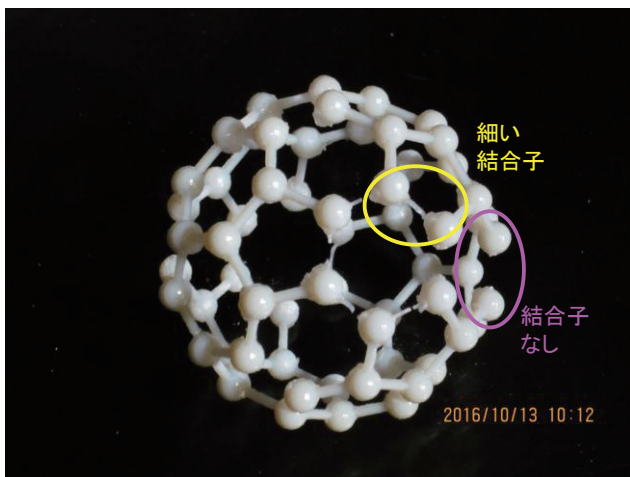


図 6 試作した C60 フラーレン

7.4 STL ファイルの解析

STL ファイルと 3D プリンタの合性の問題があるかもしれないと考え、共同研究を行っている函館高専の 3D プリンタで試作したところ、データの前処理状態で「内部に不要な面が存在する」とのエラーメッセージが出た。これは、本コースの 3D プリンタで出た「閉じていない部分がある」とのエラーメッセージと同様の現象と考えられる。したがって、STL ファイルと 3D プリンタの合性の問題ではなく、STL ファイルそのものに問題があることが懸念される。

そこで、STL ファイルを解析し、原因を解明することにした。STL ファイル閲覧、寸法測定、エラー箇所表示など、基礎的な 3D プリント用データを解析できるフリーソフトウェア Materialise MiniMagics 3.0⁷⁾ で解析したところ、図 7 に示すように、C60 フラーレンは八角柱が 90 本あり、その端面が 2 面で、それが八角なので、

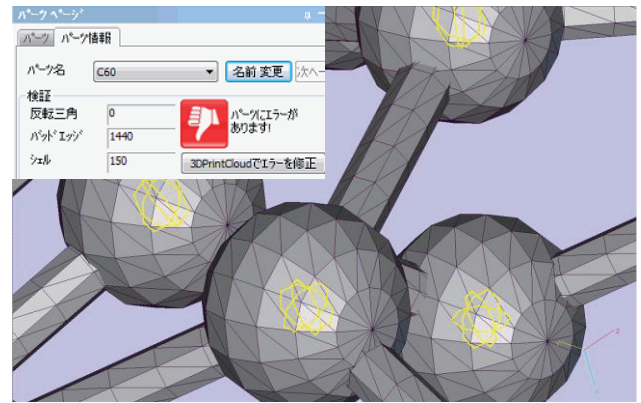


図 7 Materialise MiniMagics 3.0 による解析

計 $90 \times 2 \times 8 = 1,440$ 個のバッドエッジがあることが判明した。

バッドエッジとは、モデルを構成するポリゴンの辺のうち、正しく接続すべき相手が定まらない辺のことであり、面が欠けたモデルに空いた穴のフチである⁸⁾。図 7 の黄色い線で表した部分で、隣につながるべきポリゴンが無い場合、バッドエッジとして検出されたと考えられる。おそらく、CAD モデルに穴が開いていることが原因と考えられる。

STL データは、3D データを保存するファイルフォーマットの一つで、全ての形状をポリゴンで表現する。非常に単純なデータ形式のため汎用性が高い一方、物理的に整合が取れていないモデルも表現できてしまうため、造形に用いる際にデータ不良が発生してしまう可能性がある。

今回は、八角柱の端面が塞がれていないことによるバッドエッジが原因で、造形作業前に「閉じていない部分がある」とのエラーメッセージが出たと考えられる。

八角柱の端面が空洞になっているかどうかを確認するべく、Microsoft Windows 10 に装備されている 3D モデリングソフト 3D Builder を用いて、八角柱のパーツのみを抽出することを試みた。3D Builder は、シェルごとにオブジェクトのグループ化を解除し、シェルごとに移動や削除することができるので、パーツを分解して不要なパーツを削除すれば、八角柱のパーツのみ抽出可能となる。しかし、パーツを分解する段階で、バッドエッジのエラーメッセージが表示され、残念ながら分解作業ができなかった。

そこで、元々の STL データからバッドエッジを含む八角柱 2 本のデータを抽出し、そのみの STL ファイルを作成した。STL ファイルの表示は、様々な表示機能を有する Hira Stl Viewer を使用した。図 8 に表示画面を示す。図 8 からわかるように、八角柱の端面は明らかに空洞になっており、閉じていない部分が存在する。

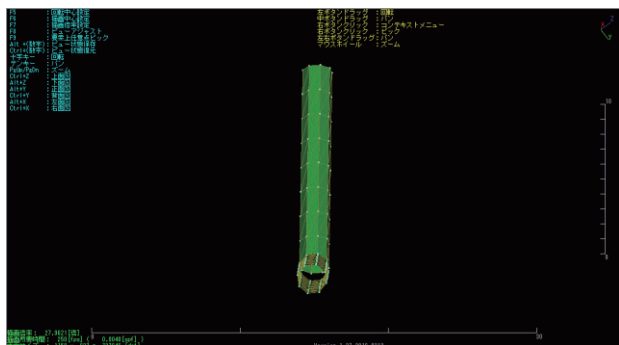


図8 八角柱の端面の解析（空洞）

1,440 個のバッドエッジがあるにも関わらず、図 6 に示すように、結合子がない部分や結合子が細い部分はあるものの、一応 3D プリンタによる造形は実現した。これは、3D プリンタの自動修復機能によってある程度の修正が加えられた結果だと考えられる。

7.5 バッドエッジの修正

バッドエッジの存在により 3D Builder でパーツを分解することができず、またもし分解できたとしても、1,440 個ものバッドエッジを修正するのは困難である。一方、SCIGRESS の STL ファイル出力には制限がかけられており、ユーザーが手を加えて修正することは不可能である。今回の問題は、C60 フラーレンに限定した問題ではなく、SCIGRESS の STL ファイル出力そのものに問題がある。

そこで、SCIGRESS の開発元である富士通(株)に状況を説明し、修正依頼することにした。検討の結果、八角柱は単独では両端が閉じていないので、八角柱の両端を八角形の面でふたをする修正を施した。

修正した STL ファイル出力を解析したところ、バッドエッジは検出されず、また 3D プリンタに取り込んでもエラーメッセージは表示されなかった。図 9 に、修正した STL ファイルから作成した 3D モデルを 3D Builder

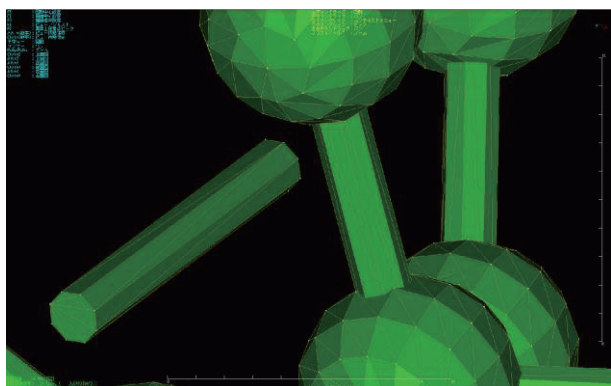


図9 修正した八角柱の端面

でパーツごとに分解して得られた八角柱の端面を示す。今回はバッドエッジが検出されなかったため、パーツごとに分解することができた。八角柱の端面が、6 個の三角形できれいに塞がっていることがわかる。

図 10 に、STL ファイル修正後に造形した C60 フラーレンを示す。完全な C60 フラーレンのマテリアリゼーションが完成した。



図10 修正後の C60 フラーレン

8. おわりに

平成 25 年度から平成 27 年度の 3 年間、JSPS 科研費 25560092（挑戦的萌芽研究）の助成を受けながら、「分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発」という研究テーマに取り組み、さらに研究内容を進展させ、平成 28 年度から 32 年度の 5 年間、JSPS 科研費 16K00981（基盤研究(C)）の助成を受けながら、「3D プリンタによる分子計算のマテリアリゼーション—新教材・教育法の開発—」という研究テーマに取り組むことになった。

本稿では、その研究背景、研究目的、学術的な特色・独創的な点、予想される結果と意義、研究計画について説明した。そして、具体的に C60 フラーレンのマテリアリゼーションに取り組み、STL ファイルを用いて 3D プリンタで造形化することを試み、STL ファイルを解析した結果バッドエッジが検出され、その問題を解決して完全な C60 フラーレンのマテリアリゼーションが完成するまでの一連の取り組み内容について紹介した。

今後、さらに様々な電子材料について分子軌道法と分子動力学法による分子計算を推進し、3D プリンタによる造形技術を検討して行きたい。そして、それらのマテリアリゼーションを実現して、飛躍的な教育的効果の向上が期待できる新教材や新教育法を開発するべく、積極的に研究を推進して行きたい。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 16K00981 (基盤研究(C)) の助成を受けたものであり、謝意を表します。

また、3D プリンタによる造形に協力いただいた本校教育研究支援センターの遠田達也氏、並びに STL ファイルの解析に協力いただいた函館高専技術教育支援センターの千葉裕弥氏に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 松橋信明, 山田一雅: 分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発 (1), 八戸工業高等専門学校紀要, **48** (2013) pp.85-90.
- 2) 松橋信明, 宮田直人, 釜谷諒悟, 山田一雅: 分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発 (2), 八戸工業高等専門学校紀要, **49** (2014) pp.27-32.
- 3) 松橋信明, 櫻庭正将, 大島悠太, 川村徳幸, 堀内翔太, 山田一雅: 分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発 (3), 八戸工業高等専門学校紀要, **50** (2015) pp.79-85.
- 4) 松橋信明, 佐藤紀吏友, 山端優斗, 西川美奈海, 榎本優斗, 山田一雅: 分子軌道法と分子動力学法を活用した新たな教材と教育法の開発 (4), 八戸工業高等専門学校紀要, **51** (2017) pp.75-81.
- 5) https://www.keyence.co.jp/ss/products/3d-printers/agilista/nowledge/stl_about.jsp
- 6) <http://www.3d-printer.jp/>
- 7) <http://www.materialise.com/ja/software/minimagics>
- 8) <http://blog.ricoh.co.jp/3dp/2017/06/3d-48.html>

(原稿受付: 2017 年 9 月 26 日)

TTA と中性配位子を含むチューブ状含浸型液体膜によるランタノイド(III)の輸送挙動

中村 重人*・小泉 友貴紀**

Transport of Lanthnoids(III) through Tubular Supported Liquid Membrane containing TTA and Neutral ligands

Shigeto NAKAMURA*, Yukinori KOIZUMI**

* 産業システム工学科 マテリアル・バイオ工学コース

** 物質工学科 学生

Abstract : The transport of three tervalent lanthanides (Ln), La(III), Gd(III) and Lu(III) with the tubular supported liquid membrane impregnated with 2-thenoyltrifluoroacetone (TTA) in the presence of the unidentate ligand, tributylphosphate (tbp), or the bidentate ligand, 2,2'-bipyridine (bpy) in kerosene was investigated. All the plots of logarithmic transport rate constant (k_{obs}) against pH for Ln gave straight lines with slopes of 0.6-0.9 for TTA alone, 2.9-3.1 for the TTA-tbp system and 2.2-2.7 for the TTA-bpy system at lower pH. At higher pH, values of $\log k_{\text{obs}}$ for all Ln were kept to about -2.8. Increments of transport rates of Ln are attributed to synergistic effects by the addition of tbp or bpy. The TTA-bpy system is more effective for the separation than the other systems.

Keywords : Tubular supported liquid membrane, Membrane transport, TTA, Tributylphosphate, 2,2'-Bipyridine

1. 緒言

抽出試薬を用いた金属イオンの溶媒抽出において、水相から有機相に金属イオンを抽出した後、次の操作の利便性から抽出された金属イオンを再度水相の条件を変えて別の水相に逆抽出することがある。この場合、有機相は目的物質の通過相と考えることもできることから、この有機相を薄膜化して液体膜として利用できる。金属イオンを含む水相（供給相、Feed）から液体膜に抽出し、反対側に逆抽出用の水相（受容相、Product）を配して逆抽出すれば、金属イオンは能動的に移動する¹⁾。この際、金属イオンはその濃度勾配に逆らって輸送され、供給相よりも受容相の体積を小さくしておけば濃縮法としても利用できる。また、薄膜化により有機溶媒や有機試薬を少なくでき、環境に優しいシステムとなる。

レアアース（希土類元素）はその特異な性質から種々の機能性材料に用いられているが、水溶液中で3価の陽イオンとなり、その化学的性質が互いに類似しているため、元素間の分離係数は一般に小さい。レアアースの工業的分離法²⁻⁴⁾として、有機リン化合物による溶媒抽出法が用いられているが、これを応用したレアアースの液体膜輸送が報告されている^{5,6)}。一方、有機リン化合物は廃棄物処理過程でリン酸となり環境問題になることがある。これに対しリンを含まない抽出試薬を輸送担体に用いると、一般にレアアースに対する抽出力が小さいため供給相の pH は高くなり、共存金属イオンが加水分解を起こ

すなど溶液条件の調整が難しくなる。

酸性抽出試薬による抽出において、さらに親有機性の中性配位子を加えることにより混合配位子錯体が生成し、抽出が向上する。この協同効果抽出では、抽出は増大するが、一般に、単独の抽出試薬による金属の分離と比べ、分離が悪くなることが知られている。しかし、中性配位子として二座配位子を用いた場合には、抽出とともに分離も向上する系が見いだされている⁷⁻⁹⁾。

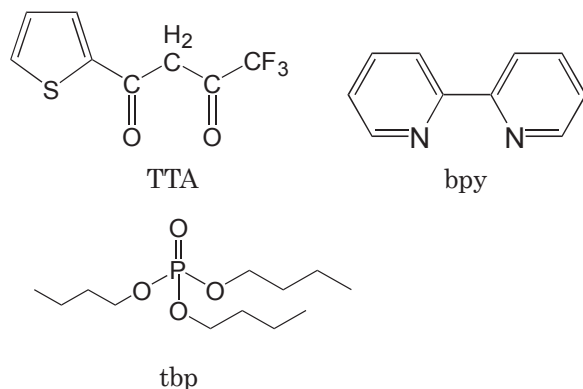
この協同効果を利用し、抽出試薬として LIX51（主成分 1,1,1-トリフルオロ-4-ドデシルフェニル-2,4-ブタンジオン）、中性配位子として 2,2'-ビピリジン(bpy)を輸送担体とする平膜状の含浸型液体膜（支持型液体膜、Supported Liquid Membrane, SLM）を用いて、イットリウム(III)の輸送挙動を検討し、協同効果により輸送速度が向上することを確かめた¹⁰⁾。

本研究ではチューブ状液体膜を用いて、協同効果によるランタノイド(III)（Ln(III)）の輸送挙動の違いを調べた。酸性抽出試薬として 2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA)、中性配位子として、単座配位子のリン酸トリブチル (tbp)、二座配位子として bpy を用いた。チューブ状液体膜はそのチューブを長くすることにより容易に膜面積を増加させることができるため、実用上有利である。

2. 実験

2.1 試薬

輸送担体に、2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA、東京化成工業)、リン酸トリブチル(tbp、和光純薬工業、特級)、2,2'-ビピリジン(bpy、和光純薬工業)を用いた。構造式を以下に示す。



La(III)、Gd(III)、Lu(III)溶液は、1000 ppm の各標準溶液(和光純薬工業、原子吸光用、1 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) HNO_3 溶液)の必要量を取り、蒸発乾固した後、硝酸を適当量加えて溶解後希釈して保存溶液とし、適宜希釈して用いた。

液体膜の保持担体にはテフロン製多孔質チューブ (ポアフロンチューブ、住友電工ファインポリマー、TB-0605)を用いた。外径 6 mm、内径 5 mm、肉厚 0.5 mm、長さ 750 mm、気孔率 80 %である。

2.2 液体膜輸送

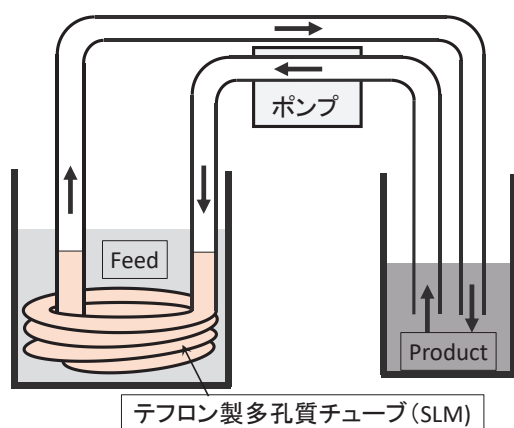


図1 チューブ状液体膜による輸送実験の装置図

図1に装置の概略図を示す。SLMは抽出試薬(輸送担体)を含むクロシン溶液に、テフロン製多孔質チューブを浸して溶液を含浸させて作製した。Feedは $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ln(III)を含む溶液で、イオン強度を一定とするため 0.1

M NaNO_3 溶液とし、pHは $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 2-モルフォリノエタンスルホン酸 (MES、和光純薬工業) と NaOH または HNO_3 により調整した。300 cm^3 ビーカーに Feed 溶液 200 cm^3 を入れ、この中に SLM となる多孔質チューブを浸した。この多孔質チューブの両側にそれぞれシリコンチューブをつなぎ、この2本のシリコンチューブの端を逆抽出用の 0.02 M HNO_3 溶液 (Product) 40 cm^3 の入ったビーカーに入れ、チュービングポンプにより Product 溶液を 13.4 cm^3/min で、SLM内を循環させた。Feed 溶液はマグネチックスターラーを用いて常時かくはんした。一定時間ごとに Feed から 5 cm^3 、Product から 1 cm^3 取り出した。取り出した Feed のうち 3 cm^3 に、0.025 wt% アルセナゾ III・0.05 M HNO_3 1 cm^3 とエタノール 1 cm^3 を加えた。Product 1 cm^3 には 0.01 M HNO_3 2 cm^3 と 0.025 wt% アルセナゾ III 1 cm^3 、エタノール 1 cm^3 を加えた。それぞれを吸光光度計により、La(III)は 650.5 nm、Gd(III)は 651 nm、Lu(III)は 652 nm における吸光度を測定しそれぞれの濃度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 液体膜輸送

図2に TTA 単独の液体膜による La(III)の輸送挙動を示す。

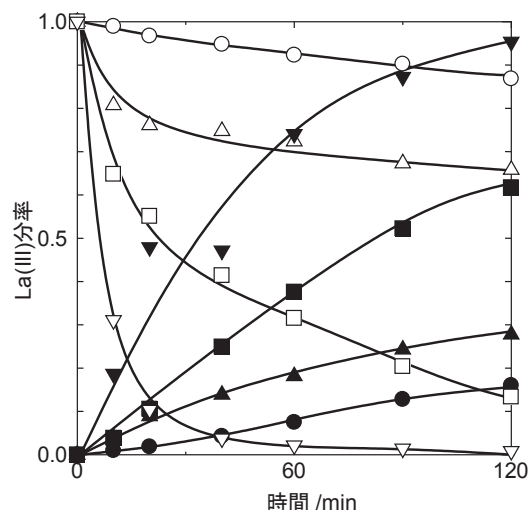


図2 TTA 液体膜による La(III)の輸送
白抜き: Feed, 黒塗り: Product,
Feed: 200 cm^3 , (○, ●): pH 6.0, (△, ▲): pH 6.5,
(□, ■): pH 7.5, (▽, ▼): pH 8.5
Product: 40 cm^3 , 0.02 M HNO_3
SLM: 0.01 M TTA-クロシン溶液

時間とともに Feed の La が減少し、Product の La が増加しており、Feed から Product へ La が輸送されていることがわかる。また、Feed の pH の上昇に伴い輸送が向上していることがわかる。pH 8.5 では 2 時間で、Product における分率が 0.94 になった。Feed と Product の体積比は 5 : 1 であるから、La は 4.7 倍に濃縮されたことになる。一方、Feed の減少と比べ、Product の増加が遅れる傾向が見られる。これは、SLM が比較的厚いため、膜を通るのに時間がかかっているためと考えられる。

図 3 に Feed の pH を 6.0 としたときの TTA 単独の液体膜による La(III)、Gd(III)、Lu(III)の輸送を示す。Gd、Lu でも Feed から Product に輸送されている。輸送が原子番号の順に La、Gd、Lu と速くなっていることがわかる。

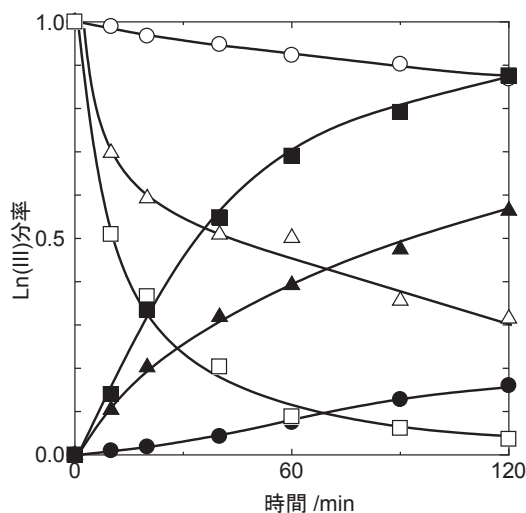


図 3 TTA 液体膜による La(III)、Gd(III)、Lu(III)の輸送
Feed : 200 cm³, pH 6.0
(○, ●) : La, (△, ▲) : Gd, (□, ■) : Lu
Product : 40 cm³, 0.02 M HNO₃
SLM : 0.01 M TTA-ケロシン溶液

図 4 に tbp を共存させた液体膜による La(III)の輸送挙動を示す。TTA 単独の場合と同じく時間とともに Feed の La が減少し、Product 側が増加して輸送が行われていることがわかる。TTA 単独の場合と比べ、Feed の pH がより低い条件で輸送が行われており、これは、tbp を加えることにより協同効果が起こり、Feed から SLM への抽出が増大したためと考えられる。

図 5 に bpy を共存させた液体膜による La(III)の輸送挙動を示す。TTA 単独の場合と比べ、Feed の pH がより低い条件で輸送が行われており、bpy を加えることにより協同効果が起こり、輸送速度が向上したと考えられる。しかし、tbp を加えた場合と比較すると、tbp の方がより低 pH 領域で行われることがわかる。

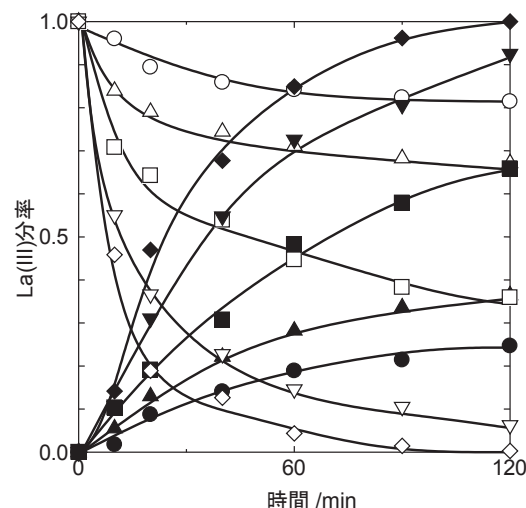


図 4 TTA-tbp 液体膜による La(III)の輸送
白抜き : Feed, 黒塗り : Product,
Feed : 200 cm³, (○, ●) : pH 3.9, (△, ▲) : pH 4.0,
(□, ■) : pH 4.1, (▽, ▼) : pH 4.2, (◇, ◆) : pH 4.5
Product : 40 cm³, 0.02 M HNO₃
SLM : 0.01 M TTA-0.01 M tbp-ケロシン溶液

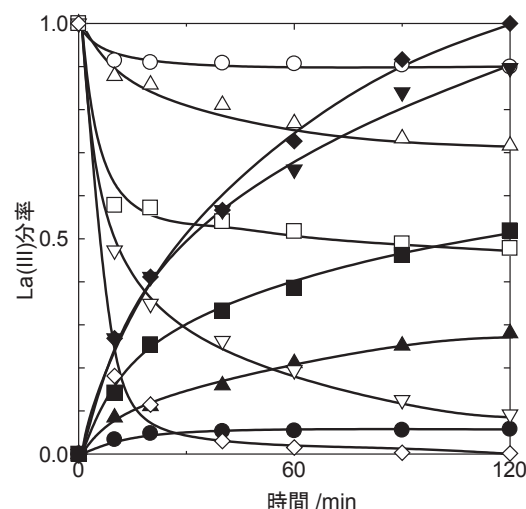


図 5 TTA-bpy 液体膜による La(III)の輸送
白抜き : Feed, 黒塗り : Product,
Feed : 200 cm³, (○, ●) : pH 5.6, (△, ▲) : pH 5.8,
(□, ■) : pH 6.0, (▽, ▼) : pH 6.2, (◇, ◆) : pH 6.7
Product : 40 cm³, 0.02 M HNO₃
SLM : 0.01 M TTA-0.01 M bpy-ケロシン溶液

3.2 輸送速度の理論的解析¹¹⁾

Feed 中のランタノイド(III)濃度、 $[Ln]_{Feed}$ 、の減少速度がその濃度に比例すると仮定すると、次式が得られる。

$$-\frac{d[Ln]_{Feed}}{dt} = k_{obs}[Ln]_{Feed} \quad (1)$$

これを積分することにより次式が得られる。

$$-\ln\left(\frac{[\text{Ln}]_{\text{Feed},t}}{[\text{Ln}]_{\text{Feed},0}}\right) = k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

ここで、 $[\text{Ln}]_{\text{Feed},t}$ および $[\text{Ln}]_{\text{Feed},0}$ は時間 t (s) および 0 における Feed の Ln (III) 濃度、 k_{obs} (s^{-1}) はみかけの輸送速度定数である。

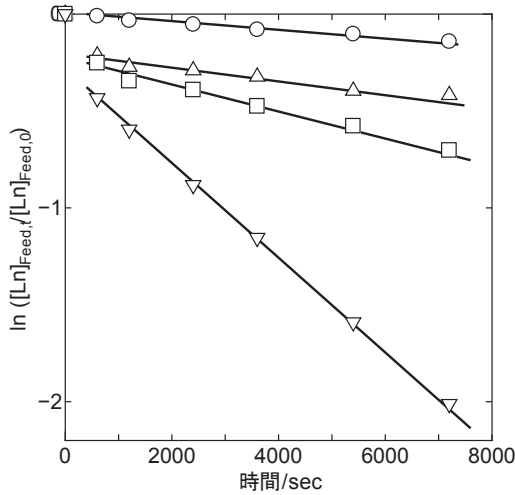


図6 TTA 液体膜による La(III) の輸送
Feed : 200 cm^3
○ : pH 6.0, △ : pH 6.5, □ : pH 7.0, ▽ : pH 7.5
Product : 40 cm^3 , 0.02 M HNO_3
SLM : 0.01 M TTA-ケクロシン溶液

図 6 に、TTA 液体膜による La(III) の輸送のデータから、 $\ln([\text{Ln}]_{\text{Feed},t}/[\text{Ln}]_{\text{Feed},0})$ を時間 t に対してプロットしたものを示す。プロットは比較的良好な直線関係を示しており、(1)式が成り立っていると考えられる。しかし、その直線は 0 点を通っていない。これは、実験開始から少しの間は、La の輸送が定常状態とならず、急速に La が抽出されたことによるものと考えられる。また、実験上、新しい Product がチューブ内を完全に通過した時点をも $t=0$ としているため既に輸送が起こったと見られる。そこで、10 分以降のプロットを用いて直線の傾きからみかけの輸送速度定数 k_{obs} を求めた。

ランタノイドの液体膜輸送を、図 7 のようなモデルで考える¹¹⁾。ランタノイドは、(a)Feed バルクから Feed-SLM 間の不かくはん層中を拡散移動し、(b)輸送担体及び中性配位子と錯体を形成して SLM に抽出され、(c)液体膜内を拡散移動し、(d)SLM-Product 不かくはん層に到達し逆抽出され、(e)SLM-Product 間の不かくはん層中を拡散移動し Product バルクに達する。希薄溶液からの金属イオンの輸送を考え、SLM から Product への逆抽出条件が十分である場合、全体の輸送速度に逆抽出過程はほとんど影響しないと考えられるため、(a)、(b)、(c)の過程のみを考えればよい。

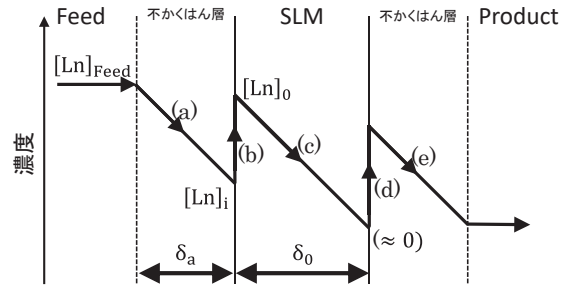


図7 液体膜輸送モデル

(a)の拡散移動過程における流束 J_a ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、Fick の第 1 法則より Feed 側不かくはん層中の拡散係数 D_m ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) を用いて次式のように表すことができる。

$$J_a = ([\text{Ln}]_{\text{Feed}} - [\text{Ln}]_i) \frac{D_m}{\delta_a} \quad (3)$$

ここで、 $[\text{Ln}]_i$ は Feed 側不かくはん層と SLM との界面の不かくはん層側の Ln 濃度、 δ_a は不かくはん層の厚さである。

(b)の抽出過程での流束 J_b ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、擬一次反応であると仮定し正抽出速度定数 k_1 と逆抽出速度定数 k_{-1} を用いて次式により表される。

$$J_b = k_1 [\text{Ln}]_i - k_{-1} [\text{Ln}]_o \quad (4)$$

ここで、 $[\text{Ln}]_o$ は SLM の Feed 側界面の Ln 濃度である。

(c)の拡散移動過程での流束 J_c ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、SLM と Product 側不かくはん層の接触面付近での錯体濃度が 0 であると近似し、(a)と同様に SLM 中の拡散係数 D_c ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) を用いて次式のように表される。

$$J_c = [\text{Ln}]_o \frac{D_c}{\delta_o} \quad (5)$$

ここで、 δ_o は SLM の厚さである。

輸送が定常状態であるなら、すべての流束 J が等しいと考えられる。

$$J = J_a = J_b = J_c \quad (6)$$

以上の式を整理すると、次式が得られる。

$$J = \frac{k_1}{\frac{k_1 \delta_a}{D_m} + \frac{k_{-1} \delta_o}{D_c} + 1} [\text{Ln}]_{\text{Feed}} \quad (7)$$

ここで、 Q を膜面積 (m^2)、 V を Feed 体積とすると、

$$-\frac{d[\text{Ln}]_{\text{Feed}}}{dt} = J \frac{Q}{V}$$

$$= \frac{k_1}{\frac{k_1 \delta_a}{D_m} + \frac{k_{-1} \delta_o}{D_c} + 1} \frac{Q}{V} [\text{Ln}]_{\text{Feed}} \quad (8)$$

すなわち、(1)式との対応から、 k_{obs} は次式となる。

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1}{\frac{k_1 \delta_a}{D_m} + \frac{k_{-1} \delta_o}{D_c} + 1} \frac{Q}{V} \quad (9)$$

k_1 と k_{-1} の比は、Feed と SLM の界面における溶媒抽出における分配比 D に等しい。

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = D \quad (10)$$

したがって、(9)式は次式のように表される。

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{\frac{\delta_a}{D_m} + \frac{\delta_o}{D_c} \frac{1}{D} + \frac{1}{k_1}} \frac{Q}{V} \quad (11)$$

Feed と SLM 界面での抽出平衡は



ここで、HA は酸性抽出試薬 TTA、L は中性配位子であり、下付の o は SLM、i は Feed 側界面を示す。 $m=0$ の時が TTA 単独による抽出である。

抽出定数 $K_{\text{ex},m}$ は

$$K_{\text{ex},m} = \frac{[\text{LnA}_3\text{L}_m]_o [\text{H}^+]_i^3}{[\text{Ln}^{3+}]_i [\text{HA}]_o^3 [\text{L}]_o^m} \quad (13)$$

と定義される。分配比 D は、多くの場合、途中の逐次錯体が無視できるため、次式のように表される。

$$D = \frac{[\text{LnA}_3\text{L}_m]_o}{[\text{Ln}^{3+}]_i} = \frac{[\text{HA}]_o^3 [\text{L}]_o^m}{[\text{H}^+]_i^3} K_{\text{ex},m} \quad (14)$$

すなわち、輸送担体濃度と中性配位子濃度が一定の場合、分配比は $[\text{H}^+]_i$ の 3 乗に比例する。

pH が低い場合、 D は小さくなるため、(11)式から k_{obs} は次のように近似できる。

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}} &= \frac{1}{\frac{\delta_o}{D_c} \frac{1}{D}} \frac{Q}{V} = \frac{D_c}{\delta_o} \frac{Q}{V} D \\ &= \frac{D_c}{\delta_o} \frac{Q}{V} \frac{[\text{HA}]_o^3 [\text{L}]_o^m}{[\text{H}^+]_i^3} K_{\text{ex},m} \end{aligned} \quad (15)$$

したがって、試薬濃度が一定であれば、pH に対して $\log k_{\text{obs}}$ のプロットは傾き 3 の直線となることが期待される。

一方、pH が高い場合、 D の値は大きくなるため、(11)式から k_{obs} は次のように近似でき、一定値となると予測される。

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{\frac{\delta_a}{D_m} + \frac{1}{k_1}} \frac{Q}{V} \quad (16)$$

3.3 輸送速度定数の比較

図 8 に TTA 単独の液体膜、図 9 に TTA-tbp 液体膜、図 10 に TTA-bpy 液体膜を用いた輸送における、Feed の pH に対する La(III)、Gd(III)、Lu(III) の $\log k_{\text{obs}}$ を示す。どの系でも Feed の pH の増加と共に輸送速度は直線的に増加し、やがて一定値となる傾向が見られた。

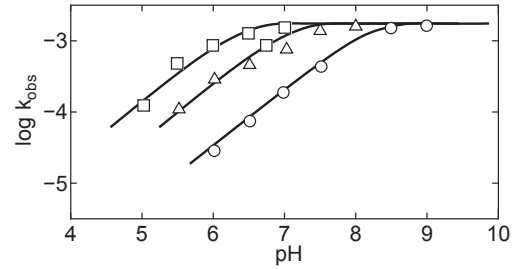


図 8 TTA 液体膜における輸送速度

○ : La, △ : Gd, □ : Lu

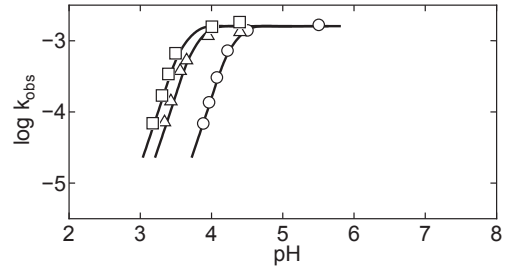


図 9 TTA-tbp 液体膜における輸送速度

○ : La, △ : Gd, □ : Lu

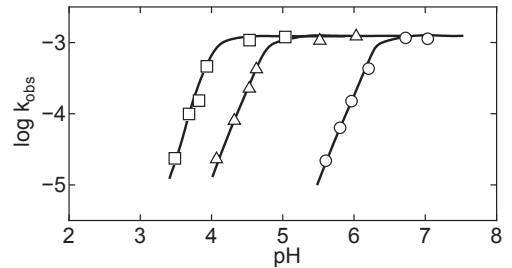


図 10 TTA-bpy 液体膜における輸送速度

○ : La, △ : Gd, □ : Lu

pH が高い場合、 $\log k_{\text{obs}}$ はどの系でも約 -2.8 ではば一定となっており、予測と一致している。pH の低い領域では、(15)式より k_{obs} は $K_{\text{ex},m}$ に比例すると予測される。tbp

や bpy の添加により協同効果が起こり $K_{ex,m}$ は増加し、より低い pH から輸送されている。また、tbp の方が bpy より大きな協同効果が起こっていると考えられる。同様に、いずれの系でも輸送速度は La、Gd、Lu と原子番号の順に増加しており、抽出定数は Ln の原子番号とともに増加することから、この傾向と一致している。

pH の低い領域での直線部分の傾きは TTA 単独の液体膜では La, Gd, Lu がそれぞれ 0.8, 0.6, 0.9 と予測より小さい値となった。一方、TTA-tbp 液体膜では La, Gd, Lu で 3.0, 2.9, 3.1、TTA-bpy 液体膜では 2.2, 2.2, 2.7 となり、(14)式から予測される傾き 3 に近い値となった。TTA 単独の液体膜ではその抽出が比較的 pH の高い領域となり、界面での A^- 濃度が高くなって、ランタノイドイオンとの水溶性の逐次錯体（錯イオン）が生成するため D が低くなっているものと考えられる。すなわち、もっと pH の低い領域では傾き 3 で、pH の上昇とともに傾きが低下しやがて一定値となるが、この変化は水溶性の逐次錯体の生成のために緩やかとなる。実験ではこの途中の傾きが得られたものと考えられる。同様に、TTA-bpy 液体膜で、比較的 pH の高い領域で輸送される、La および Gd で傾きが小さくなっている。

金属間で比較すると、pH の高い領域では 3 つのランタノイドイオンとも k_{obs} は一定値となって差が無いが、pH の低い領域では適した pH を選択することにより分離が可能と考えられる。pH が低く $\log k_{obs}$ が直線となる領域で比較すると、TTA 単独の液体膜で pH 6.0 において $\log k_{obs}$ が La で -4.5、Gd で -3.5、Lu で -3.1 である。TTA-tbp 液体膜では、pH 4.0 において $\log k_{obs}$ が La で -3.9、Gd で -2.9、pH 3.3 において Gd で -4.1、Lu で -3.8 である。 $\log k_{obs}$ の差としては、あまり変わっていない。一方、TTA-bpy 液体膜では、La-Gd、Gd-Lu 間の差が TTA 単独および TTA-tbp 液体膜の場合と比べ遙かに大きいことがわかる。これは、TTA-bpy による協同効果抽出では、TTA 単独の場合と比べ、分配比が増加し、分離係数も向上するという結果と対応している。

4. 結言

本研究ではチューブ状液体膜を用いて、協同効果によるランタノイド(III)の輸送挙動の違いを調べた。酸性抽出試薬として 2-テノイルトリフルオロアセトン (TTA)、中性配位子として、単座配位子のリン酸トリブチル (tbp)、二座配位子として 2,2'-ビピリジン(bpy)を用いたところ、協同効果により、より低い pH の Feed から輸送できることがわかった。また、中性二座配位子の bpy を用いることにより、ランタノイド間の分離性能を

向上できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 液体膜による金属イオンの担体輸送, 中村重人, 秋葉健一, ぶんせき, 875-882(1991).
- 2) N. E. Topp 著, 塩川 二郎 足立 吟也 共訳, レアアースの化学, 化学同人(1974).
- 3) 鈴木 康雄, 希土類の話, 裳華房(1998).
- 4) 足立 吟也 編著, 希土類の科学, 化学同人(1999).
- 5) Selective Transport of Yttrium(III) in the presence of iron(III) through Liquid-Membrane Impregnating Acidic Organophosphonate Mobile Carrier, K.Akiba, M.Ito, and S.Nakamura, *J. Membrane Sci.*, **129**, 9-17(1997).
- 6) Separation of Yttrium(III) from Iron(III) through Liquid Membrane Impregnated with Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, A. Tsuyoshi, K. Ito, H. Hoshi, K. Akiba, and S. Nakamura, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242(2)**, 451-456(1999).
- 7) Synergic Extraction of Lanthanide(III) Ions with 2-Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of 2,2'-Bipyridine or Pyridine, S.Nakamura and N.Suzuki, *Polyhedron*, **7**, 155 - 159(1988).
- 8) Synergic Extraction of Lanthanoids(III) with 4,4,4-Trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione in the Presence of 1,10-Phenanthroline or 2,9-dimethyl-1,10-Phenanthroline, S.Nakamura and N.Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 98-102(1993).
- 9) Synergistic Enhancement in the Extraction of Lanthanoids by LIX 51 and Bidentate Amines, S.Nakamura, S.Takei, and K.Akiba, *Sol. Extr. Res. Dev., Jpn*, **10**, 103-111(2003).
- 10) 中村 重人・越後谷 龍之介・小鹿 香純・岡堀 志穂美, LIX51 含浸型液体膜によるイットリウム(III)の輸送における錯化剤の影響と協同効果の利用, 八戸工業高等専門学校紀要, 第 50 号, 97-100(2014).
- 11) Permeation Behavior of Europium through Versatic Acid Liquid Membrane, S. Nakamura, S. Ohashi and K. Akiba, *Sep. Sci Technol.*, **27(6)**, 741-752(1992).

(原稿受付: 2016 年 11 月 21 日)

相状態－粘度測定装置の開発と有機修飾シリカーポリスチレン系の粘度測定

本間哲雄*・今 千尋**・相野 幸輝**

Viscosities and phase behavior of polystyrene – organic hybridized silica nanoparticle system via rotational viscometer.

Tetsuo HONMA, Chihiro KON, Kouki AINO

* マテリアル・バイオ工学コース

** マテリアル・バイオ工学コース 学生

Abstract : Viscosities and phase behavior of polystyrene – organic hybridized silica nanoparticle at 270 °C were measured with a newly developed visible windows equipped rotational viscometer. The improvement of selection and mounting for the rotary shaft coupling decreased the fluctuation of viscosity measurements. Organic hybridized silica nanoparticles were obtained by treating phenyltrimethoxysilane and silica nanoparticle. The formation of organic hybridized silica nanoparticles were confirmed by using TG-DTA and FT-IR. The viscosities of polystyrene – organic hybridized silica nanoparticles were increased with the mass fraction of the organic hybridized nanoparticles, because the melting point of the blend polymer was increased with the mass fraction of the organic hybridized nanoparticles. The phase behavior of the polystyrene – organic hybridized silica nanoparticle were carried out by the view window, however, no homogeneous states of the blend polymer were found due to the increase of the melting point and the lack of heating temperature. In the future work, we have to optimize the melting temperature and equilibration time for the polystyrene – organic hybridized silica nanoparticle system.

Keywords : viscosity, phase behavior, polystyrene, organic hybridized silica nanoparticle

1. 背景

高分子材料は、私たちの生活の様々な場面、分野で使われている。高分子材料に要求されている性能は、強度・耐熱性・耐衝撃性・ガスバリアー性など実にさまざまである。これらを向上させてより高性能・高機能な高分子材料を得ることは、常に材料開発の主題である。これらの多様化・高度化してきた要求性能を単一高分子のみで満足させることは容易ではなく、材料の複合化により達成されることが多くなってきている。それに伴い、混合の組み合わせの多様化および混合技術の進展がめざましく、また、科学的な理解を深めようとする基礎的な研究も活発である¹⁾。

半導体・電子部品は、熱によって故障率を大きく加速させ寿命を縮めることが知られているが、電子機器発展とともに単位面積当たりの発熱量は増大傾向にあるため、電子機器の放熱設計が急務となっている。ところが、集積回路の封止剤などとして電子機器に用いられる各種ポリマーは熱伝導率が非常に低い。そのため、ポリマーの特性である絶縁性や成形性などの集積回路の設計にとって有用な性質を活かすため、ポリマーの放熱性を向上さ

せる必要があった。その解決策の一つがポリマー改質剤である放熱性フィラーの充填によるポリマー中に放熱路を形成させる方法が用いられている。現在のポリマー改質はフィラーを高い割合で充填したポリマーとフィラーを含まないポリマーのポリマーブレンドによって達成されている。しかし、ポリマーブレンドによる方法ではポリマー中のフィラーの高次構造をあまり考慮しないため、フィラー充填量が増大して絶縁性や成形性などポリマー本来の性質が低下する課題があり、より少量のフィラーで放熱性を向上させる必要がある。

ところで、ポリマーブレンドの分野では相状態の制御に関する研究が古くから広く行われており、せん断力を印加することで均一相と相分離状態を相転移可能なブレンドポリマー系が幾つか知られている。また、均一相状態から相分離状態に相転移する際の機構に、均一核生成によって生じた核が核成長を経ずに網目状に自己組織化するスピノーダル分解がある。ポリマーをスピノーダル分解で網目状の構造が形成された段階で系を凝固させれば、より少ないフィラー充填量で放熱路を形成させることが実現でき、前述のフィラー充填量と成形性のトレー

ドオフを解決できる可能性を持っている。ポリマーナノ粒子系のスピノーダル分解を制御するためには、相状態とせん断力、温度の関係を把握する必要がある。そこで、本研究ではせん断力と相状態の2つを同時に測定できる装置を製作し、ポリスチレン-シリカナノ粒子系をモデル系として、相状態の確認と粘度測定を行った。

本論文では、初めにポリマー改質のためのせん断力-相状態測定相装置の最適化を行い、続いて有機修飾シリカの合成および有機修飾シリカ-ポリスチレン系の粘度測定を行った。

2. 実験

2.1 粘度-相状態同時測定装置の開発

2.1.1 実験装置

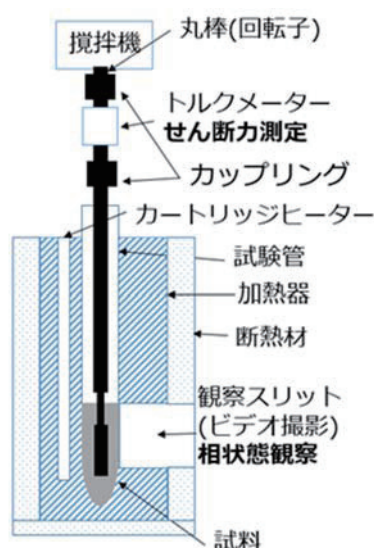


図1 装置概略図

図1は、実験装置の概略図を示す。装置は攪拌機(IKA製 EUROSTAR 200 P4 control)、回転子、カップリング、トルクメーター(UNIPULSE製 UTM-0.5Nm)、加熱器(特注)、カートリッジヒーター(八光伝熱製 200 W×2)、断熱材から構成される。

2.1.2 実験方法

ポリマーの加熱は、カートリッジヒーターを挿入した加熱器をPIDコントローラーで制御した。また、相状態の確認はビデオカメラで観察スリットから相状態を確認した。試料はポリスチレン(東洋スチレン、トーヨスチロール GP)を使用した。

ポリマーの粘度測定は、試験管に所定量のポリマービーズを仕込み270℃に加熱した。ポリマービーズ充填時に生じる空隙が溶融ポリマー中で気泡となって残存するため、空気抜きと完全溶解のために30分間保持した。

次に、回転子を試験管内に浸漬させた後、回転子を回転させてトルクが一定値を示したら定常状態を確認して測定した。回転数は5、15、25、50、70、90、110 rpmとして各回転数で定常を確認して測定した。ビデオカメラで観察スリットから相状態を確認した。相状態の確認時に画面が暗くなるため、ビデオカメラ側でホワイトバランスを調整して相状態の観察を行った。

2.2 シリカナノ粒子の有機修飾方法

フィラーのモデル化合物には比較的入手が容易で、標準的な物質であるシリカナノ粒子を使用した。シリカナノ粒子とポリスチレンは相溶性がないため、そのまま混合させると相分離することが予想される。このため、シリカナノ粒子にシリル化剤を用いて有機修飾させることで相溶性を改善した。

2.2.1 合成方法



図2 有機修飾シリカの合成方法

本研究での有機修飾シリカナノ粒子合成方法のフローチャートを図2に示す。二酸化ケイ素0.1 gをNaOH 1 mol/lで超音波処理し洗浄、濾過した後、純水2 mlを加えてスラリーを作成した。そこに、フェニルトリメトキシシラン0.2 gと酢酸0.5 mol/lを3 ml加えた混合溶液をスラリーに加えた。あらかじめ温度(60℃)を調整した湯浴中にあるナスフラスコにシリカのスラリーを準備し、攪拌しながらフェニルトリメトキシシラン混合溶液を添加した。6時間ほど加熱・攪拌を行った後、濾過操作にて分別したナノ粒子を乾燥機で乾燥して有機修飾シリカを得た。

2.3 有機修飾シリカ-ポリスチレン系の粘度測定

ポリスチレン-有機修飾シリカナノ粒子系ポリマーの作

成には溶媒キャスト法を用いてポリスチレン内に有機修飾シリカを分散・混合させた。

2.3.1 相状態の確認

溶媒キャスト法のフローチャートを図3に示す。ビーカーにベンゼンを入れてポリスチレンを溶解させ、ポリスチレンを完全に溶解させた。その中に作成した有機修飾シリカを加えて有機修飾シリカを完全分散させるために超音波処理を10分ほど行った。有機修飾シリカ粒子が完全分散したら金属バット上に有機修飾シリカが入ったポリマー溶液を平らになるように流し込み、ドラフト中で3~5時間自然乾燥させたのち、真空凍結乾燥機(形式DRZ350WA ADVANTEC 東洋(株))に入れて一昼夜乾燥を行った。

3. 結果と考察

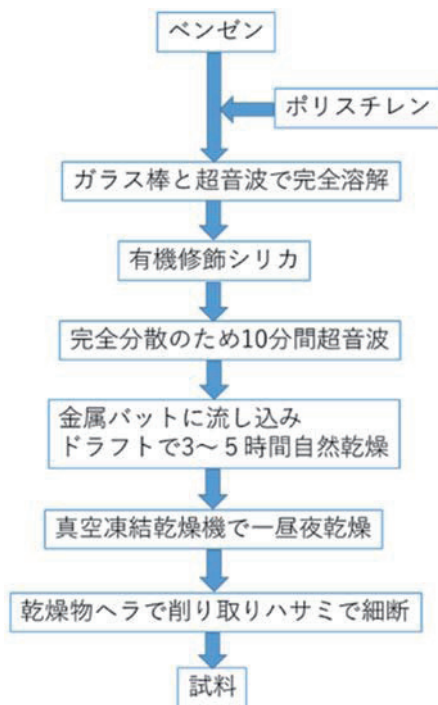


図3 ポリスチレン—有機修飾シリカナノ粒子系ポリマーの作製

3.1 粘度—相状態同時測定装置の開発

3.1.1 カップリングの比較

まずカップリングの種類および取り付け方法を変化させて測定、比較した。図4は、比較実験で用いた二種類のカップリングである。カップリング No. 1 は UNIPULS 製 UCM19-8-8G、カップリング No. 2 は MISUMI 製 CPRC25-8-8 の剛体カップリングである。



図4 カップリング No. 1 と No. 2

カップリングの取り付けはカップリングをトルクメーターの下部のみとトルクメーターの上下に取り付けた場合を比較した。図5はカップリング No.1、図6はカップリング No.2 を使用した場合のせん断力の回転数依存性である。

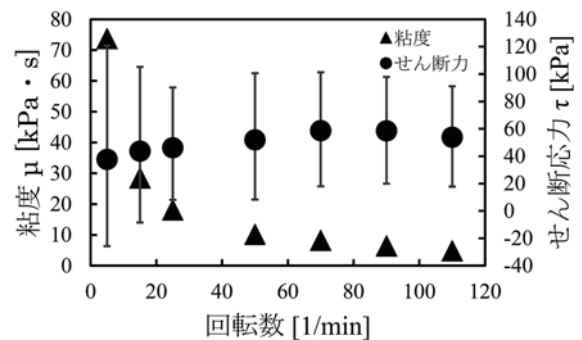


図5 ポリスチレン系の剪断トルクと回転数の関係 (カップリング No. 1、下部のみ取付の場合)

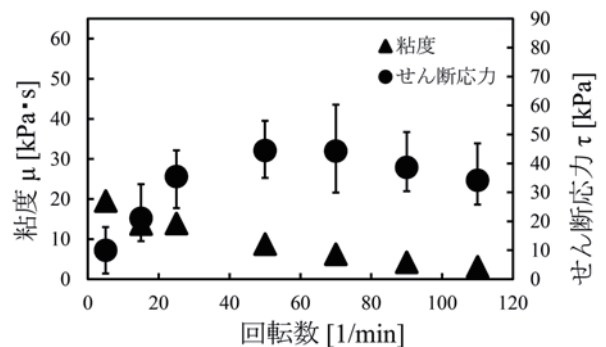


図6 ポリスチレン系の剪断トルクと回転数の関係 (カップリング No. 2、下部のみ取付の場合)

グラフから回転数の増加に伴いせん断力も増加し 50 rpm 付近からせん断力は減少した。ポリマーの粘性に起因してせん断力は増加するが、高回転域ではワイゼンベルク効果によってポリマーが巻き上げられたためと考える。またカップリング No.2の方がNo.1に比べてトルクの変動が小さく、以降の実験においてカップリング No.2 を

採用した。

図7はカップリングをトルクメーターの上下部に取り付けた場合のせん断力の回転数依存性である。

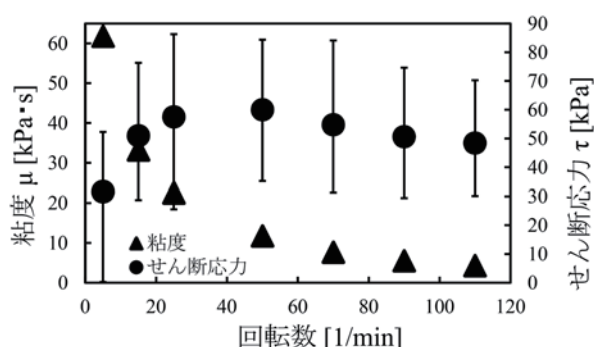


図7 ポリスチレン系の剪断トルクと回転数の関係 (カップリング No. 2 上下部の場合)

グラフから上下部に比べて下部のみに取り付けた場合でトルク変動が減少した。これはカップリングを使用したことによる接続部の数が増えることでトルク変動も増加したと考える。また、せん断力の大きさも変化しているが、これはカップリングを増やしたために質量が増加して慣性モーメントが増大したことに起因すると考える。

3.2 有機修飾ナノ粒子の合成

続いて、シリル化剤で合成した有機修飾シリカナノ粒子の評価を行った。図8は、有機修飾シリカナノ粒子のTG-DTA チャートである。

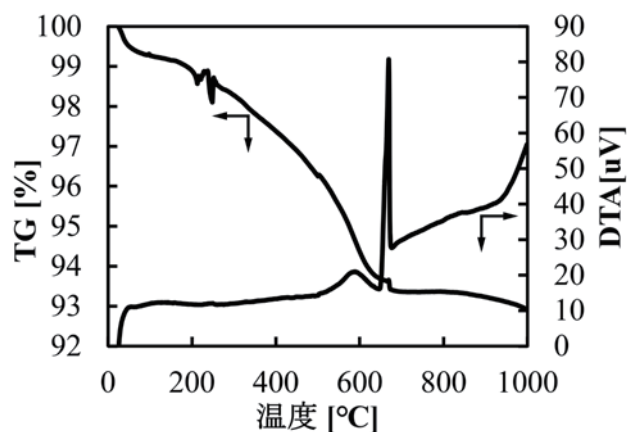


図8 有機修飾シリカナノ粒子のTG-DTA チャート

TG では 600 °C までに約 6% の重量減少、DTA では 600 °C 付近で発熱が見られた。この結果は、これまで本研究室で合成確認した有機修飾シリカのデータ²⁾との一

致したことからシリカへの有機修飾を確認した。また、大まかにベンゼンの面積とシリカ粒子の表面積からナノ粒子にシランカップリング剤が修飾されている個数を計算し、重量比から重量減少率を計算した結果、TG の重量減少率とほぼ近い値になったことを確認した。

図9は有機修飾シリカのFT-IR チャートを示す。

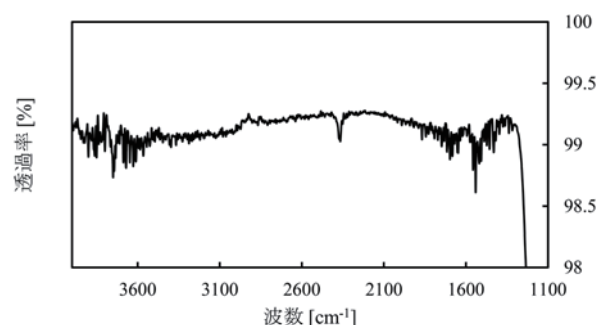


図9 有機修飾シリカナノ粒子のFT-IR チャート

800 cm^{-1} 、1070 cm^{-1} 付近にピークが見られ 800 cm^{-1} は Si-O 面内角変振動、1070 cm^{-1} 付近は Si-O 非対称伸縮振動をそれぞれ示している³⁾。図10は 1100 cm^{-1} ~4100 cm^{-1} までの部分を拡大したグラフである。1300~1800 cm^{-1} 、3100~3700 cm^{-1} 付近にピークが見られ、1300~1800 cm^{-1} は Si-Ph 変角振動、3100~3700 cm^{-1} は芳香族の C-H 伸縮振動に帰属するピークと考えられる⁴⁾。

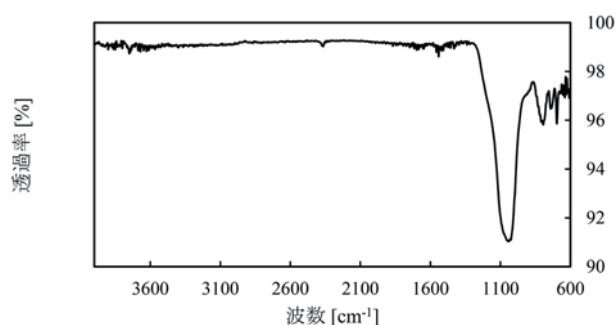


図10 拡大後のFT-IR チャート

3.3 有機修飾シリカーポリスチレン系の粘度測定

図11は、ポリスチレン・シリカ粒子系のシリカ添加量0、2、4、8 wt%の時の 270 °C におけるそれぞれ粘度と回転数の関係である。有機修飾シリカの添加率が高いほど低回転で粘度が高くなり、高回転域では粘度がほぼ同じになった。これは有機修飾シリカの添加により融点が高くなり、加熱時間の不足のため試料が完全に溶解せず粘度が高くなったと考えられる。

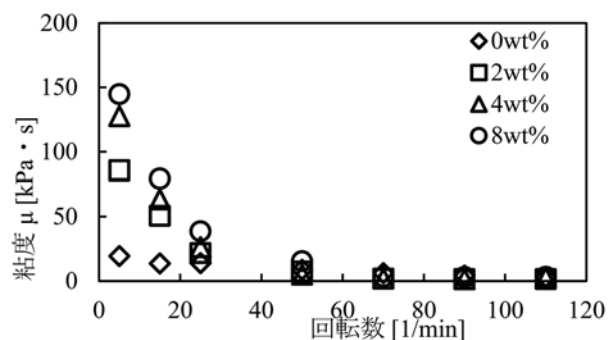


図 1 1 ポリスチレン-有機修飾シリカナノ粒子系の粘度

3.3.1 有機修飾シリカ-ポリスチレン系の相状態の確認

図 1 2 は、ポリスチレン-シリカ粒子系の有機修飾シリカ添加率 8 wt% の相状態の経時変化を示す。左から 0、10、20、30 分の時の相状態を示している。また、図 1 3 は左から 5、15、25、50、70、90、110 rpm で測定しているときの相状態を示している。



図 1 2 ポリスチレン-有機修飾シリカナノ粒子系における相状態の経時変化 (左から 0、10、20、30 分)

有機修飾シリカ添加率を 2、4、8 wt% と増やしていったが、有機修飾シリカの相分離を確認することは困難であった。また、充填時に生じた空隙が、溶解ポリマー中で気泡となって残存した。加熱時間の経過に従っ

て気泡径が増大していることから、加熱時間を長くすることで気泡を抜くことが可能と考える。また、本研究では 270 °C で実験を行ってきたが、有機修飾シリカナノ粒子の添加により融点が上昇したと推察され、270 °C 以上の温度でも実験を行い加熱温度の最適化も必要と考える。

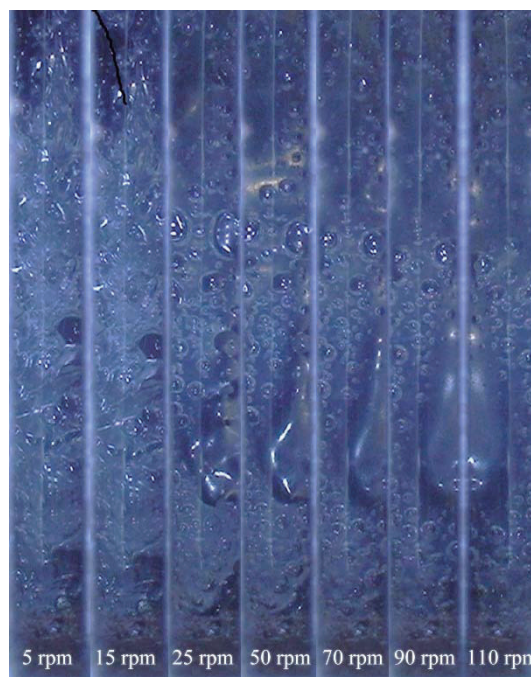


図 1 3 ポリスチレン-有機修飾シリカナノ粒子系における相状態の攪拌速度依存性 (左から 5、15、25、50、70、90、110 rpm)

4. 結言

本研究では、せん断力-相状態測定装置の改良および、有機修飾シリカの合成とポリスチレン-シリカ粒子系の粘度測定を目的として研究を行った。

せん断力-相状態測定装置の改良では、カップリングの取り付け方や種類を変えて測定、比較し、最適化した。また、有機修飾シリカナノ粒子の合成では、TG-DTA、FT-IR、既往の研究データとの一致からシリカへの有機修飾を確認した。

有機修飾シリカ-ポリスチレン系の粘度測定では、有機修飾シリカナノ粒子の添加により融点が上昇したため、加熱温度が不足して試料の完全溶解が困難になり粘度が増加したと考える。また、ビデオカメラから相分離を確認することは困難であった。これらの解決には、シリカナノ粒子の添加量増加に伴う融点上昇を考慮した加熱など、測定時の温度や時間の最適化が必要である。

参 考 文 献

- 1) 扇澤敏明:ポリマーブレンドの相溶性,日本ゴム協会誌(1995).
- 2) 相野 幸輝:せん断力-相状態測定装置の改良と有機修飾シリカ-ポリスチレン系の粘度測定,卒業研究論文(2016).
- 3) Nagai, N. & Hashimoto, H. FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films. *Appl. Surf. Sci.* 172, 307-311 (2001).
- 4) 小川 雅彌:第2版 機器分析のてびき(1), 化学同人(1996).

(原稿受付:2017年11月7日)

地元未利用無機資源充填グラフト化 PVC の合成と物性評価

佐藤 久美子*・山本 歩*・菊地 康昭**

Synthesis and Characterization of the Grafted PVC Filled with Local Inorganic Resource Underutilized

Kumiko SATOH, Ayumi YAMAMOTO, Yasuaki KIKUCHI

* 産業システム工学科 マテリアルバイオ工学コース

** 総合科学教育科

Abstract : There is the problem of mass disposal of scallop shells as unutilized resource in our Aomori Prefecture. The principal component of shell is calcium carbonate exhibiting hydrophilic property. On the other hand, we have previously developed a new synthetic method of the grafted poly(vinyl chloride) (PVC) improved the giving hydrophilicity by grafting poly(2-methyl-2-oxazoline)s as reported in the preceding paper. Thus this paper describes the preparation of novel grafted PVC composites filled with powder of scallop shell.

Keywords : Graft copolymer, Poly(vinyl chloride), Polyoxazoline, Composite

1. 緒 言

2-アルキル-2-オキサゾリン (ROZO) のカチオン開環溶液重合により得られるポリ (2-アルキル-2-オキサゾリン) (PROZO) は、*N,N*-ジメチルアセトアミドのような極性非プロトン性溶媒の高分子同族体であり、アルキル基がメチルおよびエチル基の場合は親水性、ブチル基以上では疎水性となるユニークな特性をもつポリマーである。このような特性から、PROZO 鎖を含んだポリマーについての研究は様々あるが、筆者らは以前より、トリアジンチオール類を片末端または両末端に有する PROZO テレケリックスを合成し、これを用いた研究を行ってきた^{1)~3)}。

一方、ポリ塩化ビニル (PVC) は PMMA、PET、PC とともに 4 大透明樹脂であり、現在でも広く、かつ大量に使用されている非常に優秀なプラスチック材料である。難燃性、流動性、耐薬品性、耐候性などに優れている。また、プラスチック材料は単体で使用するケースは珍しく、添加剤を含有することが多いが、PVC は様々な物質との混和性が良いという長所ももっている。ただし、添加剤を大量に充填すると、プラスチック本来の性能が発現せずに、耐久性が低下する場合が生じるため、その充填量についてはよく検討する必要がある⁴⁾。

先立つ論文で筆者らは、テレケリックス法により親水性ポリ (2-メチル-2-オキサゾリン) (PMeOZO) を PVC にグラフトして表面の親水性を高めたコポリマーを合成し、その物性評価を行ったことを報告した¹⁾。このことから、親水化 PVC コポリマーへ同じく親水性を示

す無機材料を充填した新規の有機無機複合体を調製しようと考えた。相性の良い材料同士であれば、お互いの性能を高め合う相乗効果が得られるものと期待できる。PVC の欠点である疎水性を改善し、かつ、無機充填剤による新たな機能も付与できる。この充填剤として、地元の未利用資源であるホタテ貝殻に着目した。地元青森県ではホタテの有数な産地であり大量の貝殻が廃棄されている現状がある。しかし、多くの貝殻は有効活用されておらず、廃棄についても問題が多い。ホタテ貝殻は、その主成分が炭酸カルシウムであるため親水性を示し、かつ、抗菌性を有している^{5,6)}が、ホタテ貝殻と高分子化合物とのマイクロレベル、ナノレベルでの複合体についての研究は少ない。そこで本報では、徐放性の強力な抗菌シートなどの医療用材料への応用を目指し、親水性テレケリックスを PVC にグラフトさせたコポリマーにホタテ貝殻粉末を充填させた新規複合材料を調製し、さらにその物性を水に対する接触角、表面抵抗測定、および抗菌性試験により評価した。

2. 実 験

2.1 試薬

PVC には、Scientific Polymer Products, Inc. 製の平均重合度約 1450 のものをそのまま使用した。テトラヒドロフラン (THF)、および NMR 溶媒には、モレキュラーシーブズ 4A または 3A 1/8 により乾燥したものをを用いた。テレケリックス (1) の合成は、既報¹⁾の方法で調製したものを使用した (Scheme 1)。重合度 *n* の値は、テレケリ

ックスの前駆体であるリビング PMeOZO 合成の際、開始剤メチルトシラート (MeOTs) に対する 2-メチル-2-オキサゾリン (MeOZO) の仕込み比を変えることにより調節し、 ^1H NMR (CDCl_3) において、開始剤 MeOTs 由来の NCH_3 プロトン (δ 2.9-3.0) とオキサゾリン鎖の NCH_2 プロトン (δ 3.3-3.5) とのシグナルの積分値比により決定した。フィラーに用いた生ホタテ貝殻には、ユアブレイン社製の貝殻を、焼成貝殻粉末には、その生貝殻を 600°C 、2 時間焼成したものを、それぞれ乳鉢・乳棒にて 250 回すりつぶしたのち使用した。Shellfill は、ナチュラルジャパン株式会社製の焼成貝殻粉末であり、そのまま使用した。炭酸カルシウム (CaCO_3)、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、酸化カルシウム (CaO) は、市販品をそのまま使用した。

2.2 PVC への PMeOZO グラフト鎖導入

PVC (2) ヘテレケリックスを用いて PMeOZO グラフト鎖を導入する方法は、既報 1) の方法で行った。合成したグラフトコポリマー (3) の構造および合成方法を Scheme 1 に示す。PVC の塩化ビニルユニットに対するテレケリックスの仕込み比は、2 通りで行った。

2.3 ホタテ貝殻粉末充填グラフト化 PVC フィルムの調製

合成した各グラフト化 PVC 0.4 g を THF 2.4 ml に溶解させ、そこに充填剤 (フィラー) としてホタテ貝殻粉末 12 mg (グラフト化 PVC 重量の 3 wt % 量充填の場合) を加え、2 時間かくはんし分散させた。これをすべてガラスシャーレ上に均一な厚さとなるように広げ、直径 5 cm の円形にした。これを風乾した後、 40°C で 6 時間真空乾燥させ、キャストフィルムを調製した。

2.4 測定

水に対する接触角は、蒸留水を用い、協和界面科学 (株) 製の CD-DT 型接触角計により、ポリマーフィルムのガラス側および空気側の両方を測定した。それぞれのフィル

ムの接触角は 10 点測定し、そのうち 8 点の値の平均値を求めた。表面抵抗は、東亜ディーケーケー (株) 製の SM-8220 型超絶縁計および SME-8311 型平板試料用電極を用いて測定した。測定で得られる値は表面抵抗 R_s (Ω) であり、表面抵抗率 σ (Ω) は、この値に電極定数を乗じて求めた。円形の電極とその外側のリング状電極の両方の電極を覆うようにフィルムを置き、一定距離離れた二つの電極間の表面抵抗を測定するものである。表面抵抗率の単位も表面抵抗と同様 Ω となる。表面抵抗は 5 回測定し、そのうち 3 回の値の平均値を求めた。

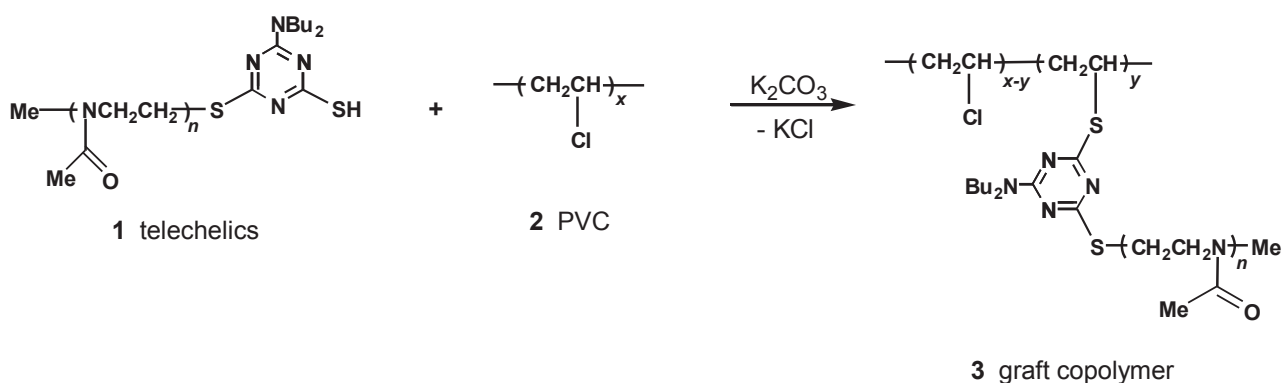
2.5 抗菌性試験

抗菌活性はフィルム密着法に準ずる方法より確認した。その方法は以下に示すとおりである。まず、滅菌済みの密閉容器に試験体を入れ、その試験体の面上に菌濃度を $\text{OD}_{600} = 0.6$ に調整した大腸菌液 0.5 ml を添加し、 37°C で 1 日培養した。培養した菌液に 5.0 ml のリン酸バッファーを加え、全溶液を残さず小試験管に採取した。生菌数を確認するために、回収した大腸菌液を遠心分離機にかけ集菌した後、リン酸バッファー 1.0 ml に再懸濁し、これを原液とした。原液を滅菌蒸留水で段階希釈し 10^3 倍ならびに 10^6 倍希釈の希釈液を調製した。各希釈液を LB 寒天培地に塗布し、 37°C で 1 日培養した後、形成されたコロニー数を計測した (寒天希釈平板法)。

LB 寒天培地の調製方法は、以下の通りである。三角フラスコに塩化ナトリウム 2.0 g、Yeast Extract 4.0 g、Bacto tryptone 8.0 g、精製寒天粉末 10 g、蒸留水 800 ml、水酸化ナトリウム 1.6 ml のすべてを加え、 120°C 、2 気圧で 20 分間オートクレーブ滅菌処理をした。オートクレーブ滅菌後、滅菌済みプラスチックシャーレに培地を流し込み、冷やして固めて培地として使用した。

2.6 生成物の分析

^1H NMR (400 MHz) スペクトルは、日本電子 (株) 製の JNM LA400 型核磁気共鳴装置を用い、テトラメチルシランを内部標準物質として測定した。



Scheme 1. Synthesis of graft copolymer using telechelics.

3. 結果と考察

3.1 PVC への PMeOZO グラフト鎖導入

PVC の疎水性を改善するため、親水性の側鎖を PVC ヘグラフトすることが目的であるため、まずテレケリックス (1) を合成した。テレケリックスのオキサゾリン鎖の重合度 n の値は、テレケリックスの前駆体であるリビング PMeOZO 合成時に、開始剤 MeOTs に対する MeOZO の仕込み比を変えることにより調節し、 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) において、開始剤 MeOTs 由来の NCH_3 プロトン (δ 2.9-3.0) とオキサゾリン鎖の NCH_2 プロトン (δ 3.3-3.5) とのシグナルの積分値比により求め、 $n = 4.49$ と決定した。

合成したテレケリックスのグラフト鎖を PVC (2) ヘ導入する方法は、既報 1) の方法のうち、チオール型のテレケリックスと K_2CO_3 を用いる one pot method で行った。すなわち、PVC 上に微量に存在する allylic chloride (アリル位塩化物) を利用して PMeOZO を枝とするグラフトコポリマーを合成する方法である。PVC の塩化ビニルユニットに対するテレケリックスの仕込み比を、0.02 または 0.2 となるようにして反応させた。

3.2 ホタテ貝殻粉末充填グラフト化 PVC フィルムの調製

合成した各グラフト化 PVC を THF に完全に溶解させ、そこに各種フィラーを入れかくはん、分散させた後、キャストフィルムを調製した。各フィルムについて、Table 1 に示す。フィラーとしては、生ホタテ貝殻粉末、焼成ホタテ貝殻粉末、および企業提供の焼成貝殻粉末である Shellfill を使用した。比較のために、ホタテ貝殻の主成分である CaCO_3 、加えて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaO もフィラーとして使用した。マトリックスは、グラフト化 PVC の 2 種類 (仕込み比 0.02 または 0.2) と、比較のために PVC そのまゝを用いた。

PVC マトリックスに各種フィラーを充填したフィルムの写真を Figure 1 に、グラフト化 PVC に充填したフィルムの写真を Figure 2 に示す。どのフィルムもフィラーが分散されていることがわかった。特に Shellfill は、粒子が細かいためきれいに分散された。しかし、生貝殻粉末の場合には、大きな粒が観察された。PVC 単体よりもグラフト化 PVC に充填したフィルムは、親水性である PMeOZO の仕込み比が大きくなるにつれ、柔軟になり表面の凸凹が多くなった。PVC は硬い材料であるため、用途によっては可塑剤等を混和して軟らかくするが、材料として使用するとき可塑剤が溶け出すという問題が生じる場合がある。適量の PMeOZO のグラフトにより、可塑剤フリーの柔軟な PVC 材料を作製することができるものと考えられる。

Table 1. Preparation of Films

Run	Polymer	Filler
1	PVC	—
2	PVC	Fresh Shell
3	PVC	Calcined shell
4	PVC	Shellfill
5	PVC	CaCO_3
6	PVC	CaO
7	PVC	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
8	Grafting 0.02	—
9	Grafting 0.02	Fresh Shell
10	Grafting 0.02	Calcined shell
11	Grafting 0.02	Shellfill
12	Grafting 0.02	CaCO_3
13	Grafting 0.02	CaO
14	Grafting 0.02	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
15	Grafting 0.2	—
16	Grafting 0.2	Fresh Shell
17	Grafting 0.2	Calcined shell
18	Grafting 0.2	Shellfill
19	Grafting 0.2	CaCO_3
20	Grafting 0.2	CaO
21	Grafting 0.2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

3.3 接触角

各フィルムの、水に対する接触角について測定した結果を Figure 3 に示す。水に対する接触角は、表面の親水性が高いほど小さくなる。測定結果から、グラフト化 PVC において親水性 PMeOZO の仕込比が大きくなるにつれ、PVC 単体よりも接触角の値がガラス側では小さくなったことがわかった。この理由は、PMeOZO 鎖は強い親水性でありガラスと強く親和することから、フィルムのガラス側の接触角の値は空気側よりも小さくなるためと考えられる。また、PVC 単体ではどのフィラーを充填した場合でも、ほとんど接触角が小さくならず、すなわち、親水性がほとんど向上しない結果となったが、グラフト化 PVC においては、どのフィラーにおいても空気側に比べ、ガラス側の方がより接触角が小さくなった。さらに、焼成貝殻粉末および Shellfill を加えた場合の方が、生貝殻粉末の場合よりもいくらか親水性の増加率が大きい結果となった。以上の結果から、PVC の疎水性改善は、親水性 PMeOZO のグラフトと親水性のフィラーであるホタテ貝殻粉末の充填との相乗作用によって、より高まったと考えられる。

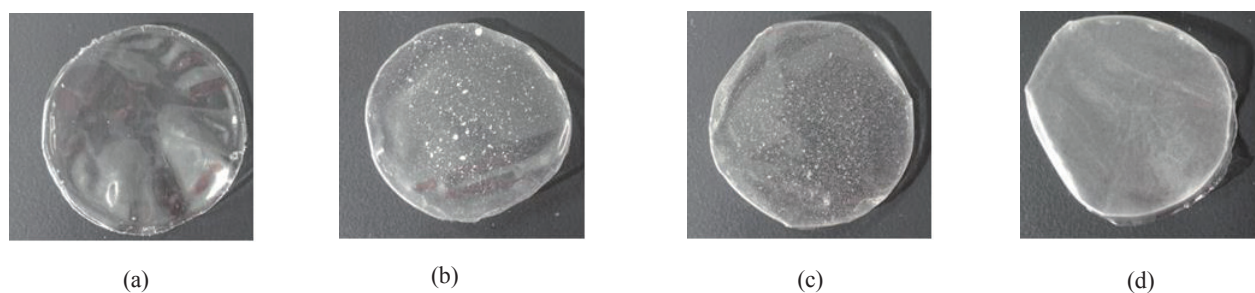


Figure 1. Pictures of the films of PVC matrix filled with no filler (a), fresh shell (b), calcined shell (c), Shellfill (d).



Figure 2. Pictures of the films of grafted PVC matrix filled with no filler (a), fresh shell (b), calcined shell (c), Shellfill (d).

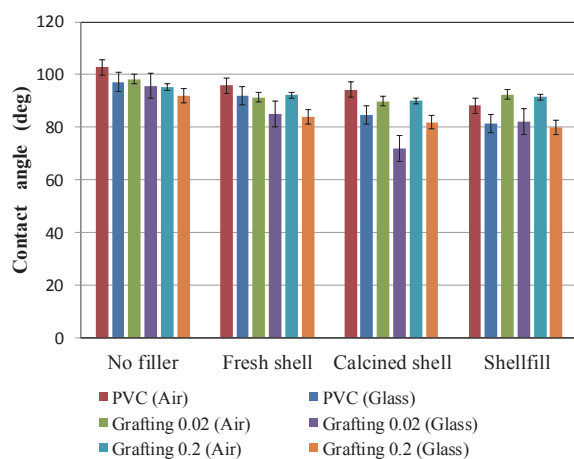


Figure 3. Contact angles of films.

3.4 表面抵抗率

帯電性が高いという PVC の欠点を改善するために、親水性の PROZO 鎖を PVC にグラフトし、表面抵抗を測定した結果を Figure 4 に示す。表面抵抗測定結果は、接触角の測定結果と同じ傾向を示した。すなわち測定結果から、グラフト化 PVC において、ガラス側、空気側ともに親水性 PMeOZO の仕込比が大きくなるにつれ、表面抵抗率が小さくなり、ホタテ貝殻粉末を充填することでさらに表面抵抗率が小さくなった。また、PVC 単体の場合でも、ホタテ貝殻粉末を加えることにより、表面抵抗率が相当小さくなっていることがわかった。これらのことから、

ら、親水性 PMeOZO のグラフトおよび親水性のホタテ貝殻の充填によって PVC の帯電性が抑えられ、そして接触角同様、2 つの相乗作用によって大きく抑えられたものと考えられる。

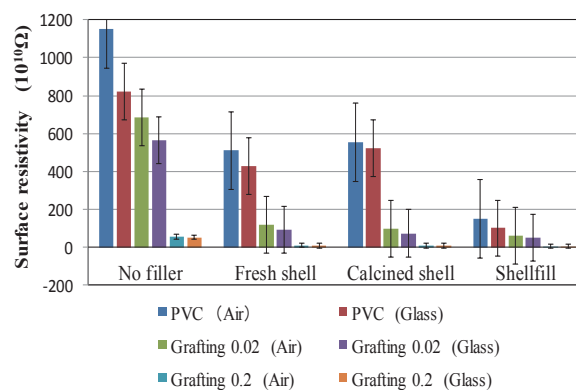


Figure 4. Surface resistivity of films.

3.5 抗菌性試験

フィルム密着法に準ずる方法で抗菌性試験を行った。PVC 単体のフィルムにそれぞれフィラーを加えた場合の生菌数のグラフを Figure 5 に、また、生菌数を 100% とした場合のグラフを Figure 6 に示す。

実験結果から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaO には抗菌力が及ばないが、生貝殻粉末および焼成貝殻粉末充填の場合

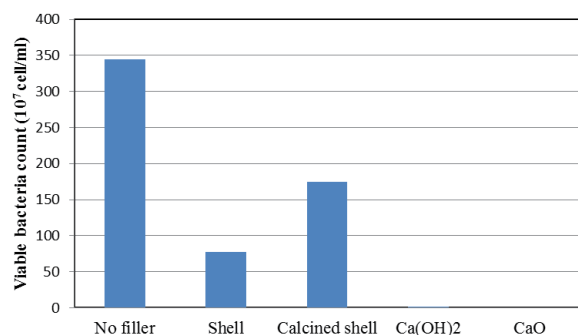


Figure 5. Viable bacteria count of films of PVC matrix.

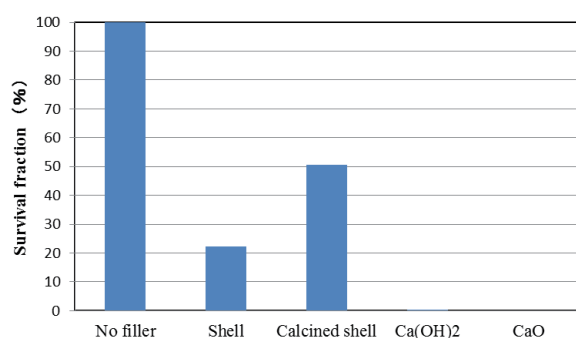


Figure 6. Survival fraction of films of PVC matrix.

にも抗菌性が見られた。貝殻に有機物が残っていると、その有機物から生じるカーボンラジカルによって抗菌性が発揮されるため、生貝殻粉末充填フィルムの方が焼成貝殻粉末充填フィルムよりも強い抗菌性を示したものと考えられる。次に、親水性 PMeOZO を仕込み比 0.02 でグラフトさせたフィルムにそれぞれフィラーを加えた場合の生菌数のグラフを Figure 7 に、また、生菌数を 100%とした場合のグラフを Figure 8 に示す。結果から、PVC 単体に比べグラフト化 PVC の場合の方が、抗菌性におよぼすフィラーの効果が高いことがわかった。特に生貝殻粉末充填の場合にその傾向が強く現れた。このことから、接触角および表面抵抗率測定結果と同様、フィルムの抗菌性はホタテ貝殻粉末と PMeOZO の相乗作用によって、より高められたものと考えられる。

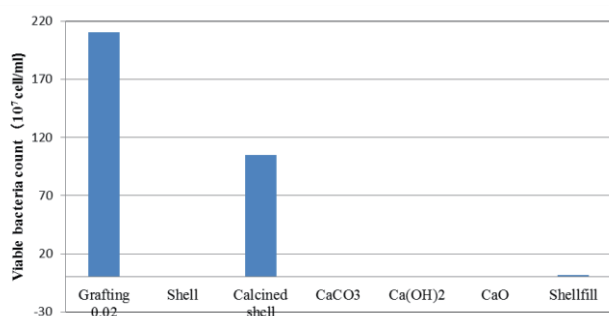


Figure 7. Viable bacteria count of films of grafted PVC matrix.

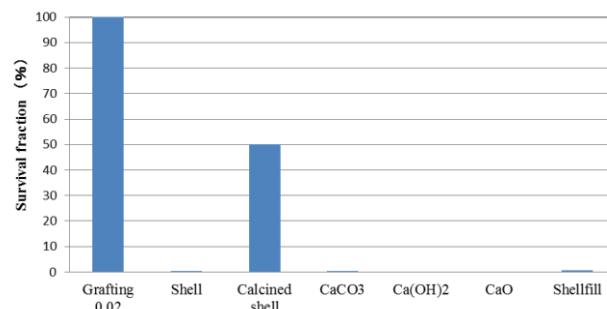


Figure 8. Survival fraction of films of grafted PVC matrix.

4. 結 言

抗菌シートなどの医療用材料への応用を目的として、親水性の PMeOZO テレケリックスを PVC ヘグラフトさせたグラフトコポリマーを合成し、そこにホタテ貝殻粉末を充填させた新規複合材料を調製した。さらに、フィルム状にして物性を調べた。

その結果、親水性のホタテ貝殻粉末充填と親水性 PMeOZO との相乗作用により、PVC フィルムの親水性が高まった。また、表面抵抗率も接触角と同様の結果を示し、ホタテ貝殻粉末充填と PMeOZO との相乗作用により PVC フィルムの帯電性が抑えられた。抗菌性試験では、生貝殻粉末を添加した場合、ある程度高い抗菌性を示した。また、PVC 単体に比べ親水性 PMeOZO をグラフトさせたフィルムの場合の方が、抗菌性におよぼすフィラーの効果がより高まることがわかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、各種フィラーをご提供くださったナチュラージャパン株式会社の取締役工場長滝信幸様と岩手大学の成田榮一名誉教授に深く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) トリアジンチオール末端ポリ (2-メチル-2-オキサゾリン) によるポリ塩化ビニルのグラフト化と生成物の表面特性, 佐藤久美子, 嶋野安雄, 平原英俊, 成田榮一, 高分子論文集, **65**, 670 -678 (2008).
- 2) トリアジンチオール末端オリゴ (2-ブチル-2-オキサゾリン) による銅表面の改質, 佐藤久美子, 平原英俊, 川村優文, 會澤純雄, 成田榮一, 色材, **82**, 487-492 (2009).
- 3) ポリ (2-アルキル-2-オキサゾリン) による三次元親水化ポリ塩化ビニルの合成, 佐藤久美子, 八戸工業高等专科学校紀要, 第 47 号, 43-47 (2012).
- 4) 京都工芸繊維大学 長もちの科学開発センター編, “工業製品・部材の長もちの科学”, NTS, 東京, 19-24 (2017).

- 5) 金属表面上における 6-置換-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールナトリウム塩の造膜反応, 森邦夫, 齊藤実, 中村儀郎, 日本化学会誌, [4], 725-733 (1987).
- 6) ホタテ貝殻粉焼成物からなる細菌抑制剤, 岸政美, 阿曾和幸, 特開 2002-255714 (P2002-255714A) (2002).
- 7) 炭酸カルシウムを主成分とする細菌抑制・水質浄化剤, 三浦和康, 特開 2005-104948 (P2005-104948A) (2005).

(原稿受付 : 2017 年 11 月 20 日)

遺伝子組み換えによる糞便汚染マーカー検量線の作成

田 中 優 希^{*}・起 田 賢 親^{**}・板 垣 世 一^{***}・矢 口 淳 一^{****}

Generation of Standard Curves for Quantitative PCR of Fecal Markers utilizing Genetic Engineering Techniques

Yuki TANAKA, Kenshin OKITA, Yoichi ITAGAKI, Junichi YAGUCHI

^{*}八戸工業高等専門学校専攻科環境都市・建築デザインコース(現 国土交通省 東北地方整備局)

^{**}八戸工業高等専門学校建設環境工学科(現 岩手大学 理工学部)

^{***}八戸工業高等専門学校建設環境工学科(現 東京工業大学 環境・社会理工学院)

^{****}八戸工業高等専門学校 産業システム工学科 環境都市・建築デザインコース

Abstract : Genetic engineering techniques were used in order to generate standard curves for the quantitative PCR of fecal markers. PCR amplification products derived from sewage, feces of pig, cow and black-tailed seagull were cloned into a TOPO-TA plasmid vector. Recombinant plasmids were inserted into *Escherichia coli* competent cells and transformed cells were screened on LB agar medium. Colony PCR and electrophoresis were used to confirm the DNA sequence length of each marker. The plasmids were extracted from transformed *E. coli* cells to generate standard curve for the quantitative PCR assay. Four standard curves for the quantifications of fecal markers were constructed and the PCR amplification efficiencies calculated from the slope were from 96 to 105%.

Keywords : 遺伝子組み換え, 糞便汚染, PCR, 遺伝子マーカー

1. はじめに

青森県八戸市の港湾区域内に位置する燕島は県立指定公園である。しかし、平成 14 年に実施された水質調査では、糞便性大腸菌群数が「要改善」の基準値を超え、平成 20 年まで遊泳禁止の措置がとられていた。当研究室では、これまでウミネコの糞便、下水、酪農、畜産等の廃水を糞便汚染の原因として、ウミネコ、ヒト、ウシ、ブタの遺伝子マーカーを使用して調査してきた¹⁾。しかし、これらの遺伝子が検出されることは確認できたが、定量化はされていなかった。リアルタイム PCR を用いた定量化にはスタンダード DNA が必要であり、PCR 増幅産物を使用した場合 1 オーダー以上の定量誤差が生じることが報告されている²⁾。培養が難しくゲノム DNA が得にくい細菌では、遺伝子組み換えを行ってマーカー配列を導入したプラスミド DNA をリアルタイム PCR のスタンダード DNA として用いる必要がある。

そこで、本研究ではそれぞれの遺伝子マーカーの検量線を作成して定量化を行うため、ウミネコ、ヒト、ウシ、ブタの遺伝子マーカーについて大腸菌プラスミドを用いて遺伝子組み換えを行い、組み換え体からプラスミドを抽出してウミネコ、ヒト、ウシ、ブタのマーカーが検出されることを確認した。その後、リアルタイム PCR に

よりそれぞれの遺伝子マーカーについて検量線を作成し、定量化を行った。

2. 実験材料および方法

2.1 実験の全体概要

図 1 に本研究の全体概要を示した。まず、ウミネコ、ウシ、ブタの糞便サンプルおよび下水サンプルを収集して DNA の抽出を行い、PCR 法によって数十万倍に増幅させた。目的とする DNA 断片が十分に増幅されているかアガロースゲルによる電気泳動で確認し、これらの PCR 産物を用いて遺伝子組み換え実験を行った。実験には TOPO クローニングキッドを使用し、組み換えを行った大腸菌を平板培養してコロニー PCR を行い、組み換えプラスミドが挿入されているかどうか電気泳動で確認した。確認できた組み換え体を液体培養してプラスミドを抽出し、リアルタイム PCR によって目的遺伝子が含まれているか確認した。プラスミド DNA 濃度とリアルタイム PCR の閾値サイクル数の関係から、それぞれの遺伝子マーカーの検量線を作成した。

2.2 実験材料

ウミネコの糞便は、滅菌したマイクロチューブに 21 サ

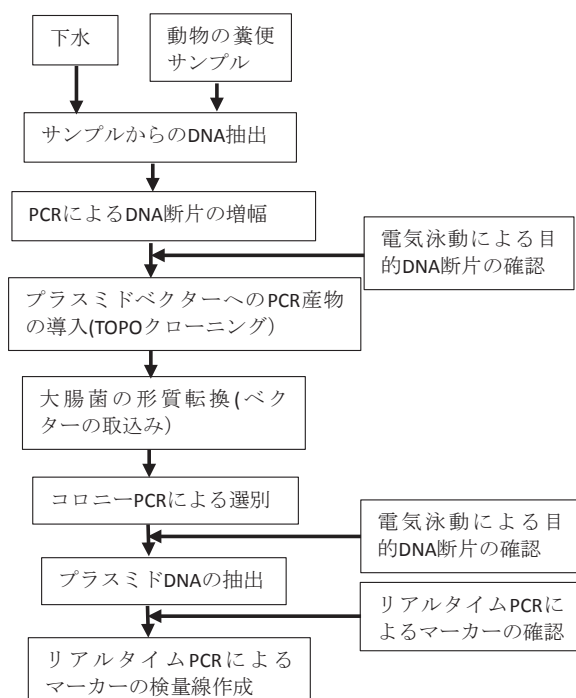


図1 本研究の全体概要

ンプル蕪島周辺から採取した。同様にブタの糞便は八戸市内の養豚場から15サンプル、ウシの糞便は青森県南部町の育種農家から13サンプル採取した。また八戸市の2ヵ所の下水処理場と八戸高専生活排水処理施設の流入水を計9サンプル採水した。

糞便や下水からのDNA抽出には、QIAamp DNA Stool 抽出キット(Qiagen 社)、組み換え体からのプラスミド抽出には Quick Plasmid DNA Miniprep キット(Invitrogen 社)を使用した。遺伝子組み換えには TOPO-TA®クローニングキット(Invitrogen 社)を用い、PCR 反応試薬として Quick Tab HS Dyemix (東洋紡(株))、リアルタイム PCR 反応試薬として SsoFast EvaGreen Supermix (Bio-rad 社)を使用した。

2.3 PCR による対象遺伝子の増幅

採取した糞便や下水サンプルからのDNA抽出は、マニユ

アルに従って QIAamp DNA Stool 抽出キット(Qiagen 社)で行った。表1に示した下水と動物糞便それぞれ3つの抽出DNAからPCRによって対象遺伝子を増幅させた。PCR装置にはLifeECO (日本ジェネティクス(株)製)を用い、PCR試薬としてQuick Tab HS DyeMix (東洋紡(株))と表1に示したプライマーペアを使用した。増幅領域は下水、ブタ、ウシ糞便に関しては *Bacteroidales* の 16S rRNA 遺伝子の塩基長 690bp の同一領域³⁾であり、ウミネコ糞便では *Catelliboccus marimammalium* の 16S rRNA 遺伝子の塩基長 329bp の領域⁴⁾である。前者の反応では、前熱変性(94℃、5分)に引き続き、熱変性(94℃、30秒)、アニーリング(53℃、30秒)、伸長反応(72℃、1分)を30サイクル、最終伸長反応(72℃、6分)を行った。後者では、前熱変性(94℃、5分)後、熱変性(94℃、30秒)、アニーリング(53℃、30秒)、伸長反応(72℃、1分)を30サイクル、最終伸長反応(72℃、6分)を行った。

2.4 アガロース電気泳動

DNA断片の電気泳動は、0.5×TAE Bufferを用いて1.5%アガロースを作り、泳動装置 Mupid EXu (ADVANCE 社)を使用して70Vで30～40分を行った。電気泳動終了後、アガロースをエチジウムブロマイドで染色し、紫外線照射下、デジタルカメラを用いて画像データを取り込んだ。

2.5 遺伝子マーカーとリアルタイム PCR

リアルタイム PCR は、MiniOpticon システム(Bio-rad 社)で行った。用いた4種類の遺伝子マーカーのプライマーペアと最終濃度を表2に示した。ヒトの遺伝子マーカーとしては腸内細菌目 *Bacteroidales* の 16S rRNA 遺伝子断片 HF183⁵⁾を使用し、ウミネコの遺伝子マーカーとして糞便中に存在する *C. marimammalium* の 16S rRNA 遺伝子断片 Cat998⁴⁾、ブタの遺伝子マーカーとして *Bacteroidales* の 16S rRNA 遺伝子断片 Pig-2-Bac⁶⁾、ウシの遺伝子マーカーとして *Bacteroidales* の 16S rRNA 遺伝子断片 Rum-2-Bac⁷⁾を用いた。リアルタイム PCR には Ssofast EvaGreen

表1 下水と動物糞便からのDNA抽出物のPCRプライマーペア

PCR対象	サンプル名	対象遺伝子	プライマー名称	塩基配列(5'→3')	濃度(nM)	塩基長(bp)	文献
下水	ht3, ht8, ht9	<i>Bacteroidales</i> 16S rRNA	Bac32F	AACGCTAGCTACAGGCTT	500	690	3)
ブタ糞便	P4, P7, P12		Bac708R	CAATCGGAGTTCTTCGTG			
ウシ糞便	C3, C11, C13						
ウミネコ糞便	AI15, AI17, AI19	<i>Catelliboccus marimammalium</i> 16S rRNA	CM-F	CTGATGCTTGCATCGACCTA	500	329	4)
			CM-R	CGGTCAGACTTTCGTCCATT			

表 2 ヒト、カモメ、ブタ、ウシ糞便の遺伝子マーカーPCR プライマーペア

	対象遺伝子	プライマー名称	塩基配列(5'→3')	濃度(nM)	塩基長(bp)	変性温度(°C)	文献
ヒト	<i>Bacteroides</i> 16S rRNA (HF183)	HF183F	ATCATGAGTTCACATGTCCG	250	82	78.4	5)
		HF183R	TACCCCGCCTACTATCTAATG				
カモメ	<i>Catelliboccus</i> <i>marimammalium</i> 16S rRNA	Cat998F	AGGTGCTAATACCGCATAATACAGAG	300	112	82.4	4)
		Cat998R	GCCGTTACCTCACCCTCTA				
ブタ	Pig-specific <i>Bacteroides</i> (Pig-2-Bac)	Pig-2-Bac41F	GCATGAATTTAGCTTGCTAAATTTGAT	300	116	83.3	6)
		Pig-2-Bac163Rm	ACCTCATACGGTATTAATCCGC				
ウシ	Ruminant- specific <i>Bacteroides</i> (Rum-2-Bac)	BacB2-590F	ACAGCCCGCGATTGATACTGGTAA	200	99	80.0	7)
		Bac708Rm	CAATCGGAGTTCTTCGTGAT				

Supermix (Bio-rad 社)を試薬として利用し、98℃で2分間熱変性させた後、(98℃: 5sec、60℃: 10sec)のサイクルを40回繰り返した。また、融解曲線分析は65～95℃の範囲で昇温速度0.2℃/10secで行った。

2.6 遺伝子組み換え実験

アガロース電気泳動によって、上記の690bpと329bpのDNA断片がPCRで増幅したことを確認した後、TOPO-TA®クローニングキット(Invitrogen 社)を使用して下水や動物糞便から得られたPCR産物をpCRTM 2.1-TOPO-TA® vectorに組み込み、組み込まれたプラスミドを大腸菌細胞(TOP10)に取り込ませた。こうしたクローニングとプラスミドの取り込みはキットのマニュアルに準拠して行った。寒天培養した大腸菌をカラーセレクションによって選抜し、ベクターに組み込まれているM13プライマーペアを利用してコロニーPCRを行い、アガロース電気泳動によって対象となる遺伝子断片の検出が確認できた組み換え体を液体培養してプラスミドを抽出し、プラスミドDNA濃度を測定した。プラスミドの抽出はQuick Plasmid DNA Miniprepキット(Invitrogen 社)、DNA濃度の測定はQubit 3.0 fluorometer(Life technologies 社)を用いて行い、DNA濃度からWhelanらの式⁸⁾に基づいて遺伝子コピー数を算出した。リアルタイムPCRによって、抽出したプラスミドDNA中にそれぞれ遺伝子マーカーが存在することを確認できたら、抽出液を数段階に希釈し、リアルタイムPCRによってDNA増幅が検出される閾値サイクル数と遺伝子コピー数の関係を求め検量線を作成した。

3. 実験結果および考察

3.1 遺伝子組み換え実験

下水や各種の動物糞便から抽出したDNAのPCR増幅後、組み換え実験に使用するサンプルを選択するため電

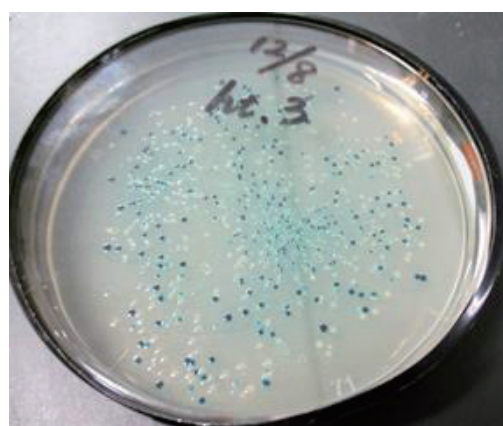


図 2 ht3 の PCR 産物が導入された大腸菌株

気泳動を行った。その結果、下水のDNA抽出物(ht8)、ウミネコの糞便抽出物(AI17)、ブタの糞便抽出物(P12)、ウシの糞便抽出物(C3)が最もPCRによる増幅量が多いと判断され、これらのサンプルを遺伝子組み換え実験に用いた。組み換え実験後、寒天培地に生成されたコロニーから目的遺伝子が導入された大腸菌株を選抜した。プラスミドベクターには組み換えが起こったことを確認するための標識遺伝子が組み込まれている。本実験で利用したpCRTM2.1-TOPO®ベクターにはアンピシリン耐性遺伝子とβ-ガラクトシダーゼ酵素遺伝子があるため、このプラスミドを含む大腸菌を、アンピシリンを含有したX-gal塗布の培地で増殖させた場合、コロニーはアンピシリンに耐性を示し、生成されたガラクトシダーゼによってX-galが分解されるので青いコロニーができる。組み換えが生じた大腸菌では、ガラクトシダーゼ遺伝子領域に目的遺伝子が組み込まれるため、酵素遺伝子は破壊されX-galは分解されず白いコロニーが生成される。図2には、下水サンプル(ht3)から得られたPCR増幅物を挿入して作成した組み換え大腸菌株を、24時間寒天培養した様子を示した。そこで寒天培地から白いコロニーをそ

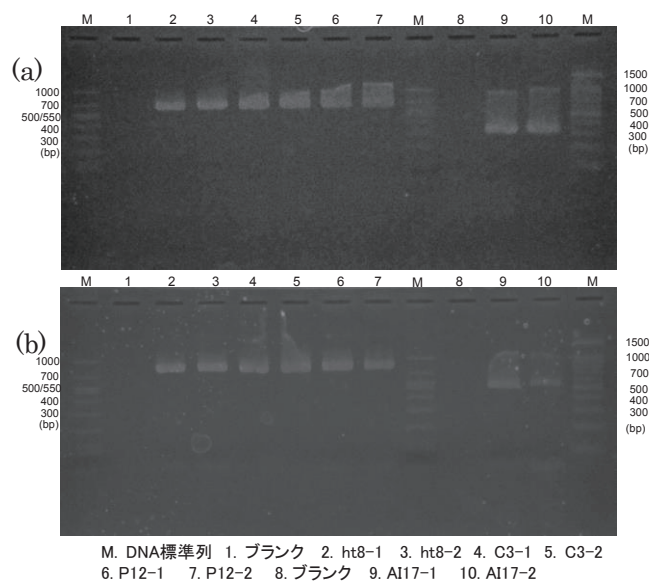


図3 コロニーPCRで増幅された組み換え大腸菌株の電気泳動写真 (a) M13 プライマー (b) *Bacteroidales* と *C. marimammalium* の 16S rRNA 遺伝子プライマー

それぞれ2株ずつ採取し(カラーセクション)、コロニーPCRによってプラスミドの増幅を行い、アガロース電気泳動によって組み換え体を作製されたことを確認した。下水、ブタ、ウシの糞便起源のPCR産物のDNAサイズは690bp、ウミネコの糞便起源のPCR産物のDNAサイズは329bpであるが、組み換え実験後はまずM13プライマーを使用して目的遺伝子が組み込まれたM13ファージを増幅させるためDNAサイズは202bp大きくなり、下水、ブタ、ウシの糞便の場合892bp、ウミネコは531bpである。図3(a)に示した電気泳動写真に見られるように、ht8, P12, C3およびAI17のサンプルから作製されたそれぞれ2株の組み換え体に、何れもこれらのDNA断片が存在することを確認した。さらに図3(b)には、表1に示した *Bacteroidales* と *C. marimammalium* の 16S rRNA 遺伝子プライマーを使用して、それぞれの組み換えプラスミドをPCR増幅した時の電気泳動写真を示した。図3(b)の写真でもht8, P12, C3から690bp、AI17から329bpのDNA断片が確認できた。

3.2 マーカーHF183の再実験

目的とするDNA断片が存在することを確認できた組み換え大腸菌株を液体培養し、培養液からプラスミドを抽出してリアルタイムPCRを行い、それぞれの遺伝子マーカー配列が増幅されるか確認した。各種の動物糞便P12, C3およびAI17のサンプルから作製されたそれぞれ2株の組み換え体では、それぞれPig-2-Bac, Run-2-Bac, Cat998が増幅されたが、下水からのDNA抽出物ht8が

組み込まれた株では遺伝子マーカーHF183は増幅されなかった。図3(a)と(b)に見られるように、M13プライマーと *Bacteroidales* 16S rRNA のプライマーでは、組み換え体へのプラスミドの挿入が確認されているので、これは組み換えの結果プライマーが逆向きに挿入されたとか、HF183の対象領域における遺伝子の欠落や変異が考えられる。

そこで下水から抽出したDNAのPCR産物を電気泳動した結果より、増幅量が多いと思われる下水サンプル(ht3)を使用して再度組み換え実験を行った。ht3抽出物の組み換え体から抽出したプラスミドを使用したリアルタイムPCRでは、HF183マーカーが検出された。

3.3 検量線の作成

下水(ht3)と動物糞便(P12, C3, AI17)から作製された組み換え体を使用してプラスミドを抽出し、検量線を作成した。図4には、リアルタイムPCRによる遺伝子コピー数と閾値サイクル数の関係から作成されたHF183, Pig-2-Bac, Run-2-BacおよびCat998の検量線を示した。それぞれの検量線の増幅%効率を算出した結果、表3に見られるように%効率は理想とされる90~105%に収まり、決定係数も0.98以上で信頼性の高い結果が得られた。

また図4よりマーカーの定量限界にはかなりの差が見られ、Pig-2-Bac, Run-2-Bac, Cat998は 1.0×10^4 (copy数/PCR反応液)前後であったが、HF183の定量限界は 1.0×10^2 (copy数/PCR反応液)以上であった。

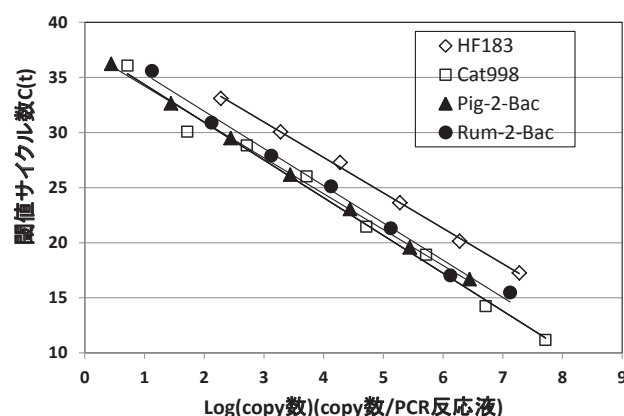


図4 4つの遺伝子マーカーに関するリアルタイムPCRのための検量線

表3 4つの遺伝子マーカー検量線の増幅%効率

	HF183	Cat998	Pig-2-Bac	Run-2-Bac
%効率	104.6%	95.8%	99.8%	98.2%
決定係数	0.998	0.988	0.999	0.991

4. まとめ

本研究では蕪島海水浴場の糞便汚染の現状の把握と原因を解明するため、遺伝子マーカーの濃度を測定するリアルタイム PCR の検量線を、遺伝子組み換え実験により作成した。組み換え大腸菌株のコロニーPCR と電気泳動、及び抽出したプラスミドのリアルタイム PCR によって、目的とする遺伝子マーカーの塩基配列がプラスミド中に存在することは確認できた。リアルタイム PCR による遺伝子コピー数と閾値サイクル数の関係から検量線を作成した結果、増幅効率、決定係数ともに良好だったため、本研究室で行っている糞便汚染調査において、定量化を行う過程で役立てることができる。

Estimation of pig fecal contamination in a river catchment by real-time PCR using two pig-specific *Bacteroidales* 16S rRNA genetic markers, *Appl. Environ. Microbiol.*, **75**, 3045-3054.

- 7) Mieszkin S, Yala J.F., Joubrel R. and Gourmelon M. (2010) Phylogenetic analysis of *Bacteroidales* 16S rRNA gene sequences from human and animal effluents and assessment of ruminant faecal pollution by real-time PCR, *J. Appl. Microbiol.*, **108**, 974-984.
- 8) Whelan J.A., Russell, N.B. and Whelan M.A. (2003) A method for the absolute quantification of cDNA using real-time PCR, *J. Immunological Methods*, **278**, 261 -269.

(原稿受付：2017 年 11 月 08 日)

謝 辞

本研究を進めるに当たって、八戸高専産業システム工学科マテリアル・バイオコースの山本 歩 准教授には実験機器の借用や実験指導でご支援いただいた。ここに記して深く感謝の意を表します。また遺伝子組み換え実験は、八戸高専組換え DNA 実験安全管理規則に基づいて、DNA 委員会の審議を経て承認いただいた。ご指導していただいた委員の方々に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 田中 優希, 矢口 淳一 (2016) 遺伝子マーカーを用いた蕪島海水浴場の糞便汚染調査, 第 19 回日本水環境学会シンポジウム講演集, p229.
- 2) 青木仁孝, 荒木信夫, 珠坪一晃, 山口隆司 (2011) Real-time PCR 定量に用いるスタンダード DNA の評価, 水環境学会誌, **34**, 41-45.
- 3) Bernhard A. E. and K. G. Field (200) Identification of Nonpoint Sources of Fecal Pollution in Coastal Waters by Using Host-Specific 16S Ribosomal DNA Genetic Markers from Fecal Anaerobes. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, 1587-1594.
- 4) Lee C., Marion J.W. and Lee J. (2013) Development and application of a quantitative PCR assay targeting *Catelliboccus marimammalium* for assessing gull-associated fecal contamination at Lake Erie beaches, *Sci. Total Environ.* **454-455**, 1-8
- 5) Seurinck S., Defoirdt T., Verstraete W. and Siciliano S. D. (2005) Detection and quantification of the human-specific HF183 Bacteroides 16S rRNA genetic marker with real-time PCR for assessment of human faecal pollution in freshwater. *Environ. Microbiol.*, **7**, 249-259.
- 6) Mieskin S., Furet J., Corthier G. and Gourmelon M. (2009)

高専統一ネットワークへの更新 ～八戸高専の取り組み～

伊藤光博†* 佐藤 健‡*

A Report of Updating to KOSEN Unified Designed Network

Mitsuhiro ITO, Ken SATO,

† 教育研究支援センター

‡ 産業システム工学科 電気情報工学コース

*総合情報センター ネットワーク管理室

Abstract : This year, we've replaced our campus network to KOSEN unified designed network. It was very difficult for us to replace from our custom designed network to pre-configured network system. In this report, we describe about how we cleared our migrating problem such as a fully authenticated wired access, completely monitored equipment, and useful wireless network.

Keywords : Network migration, Network monitoring

1. はじめに

これまで本校の学内ネットワークは利用者のニーズや技術の進歩に合わせて独自に設計、仕様化し運用してきた。現場の要望をシステムに直接実現できる一方で、日々の運用を行いながら次期システムの設計や調達を進めるのは大きな負担となっていた。一方、高専機構本部(以降機構本部)の方針として以下の基本理念のもと、これまで各高専が主体的に導入してきたネットワークシステムの仕様を全高専で統一し、一括で調達・導入することで導入や運用の人的コストおよび経済的コストを軽減する取り組みが進められてきた。

【基本理念】

- (1) 安定的なシステム運用
- (2) 法人として管理運営及び閃絡的な情報基盤
- (3) 効率的な設備投資
- (4) 機構全体における情報セキュリティ対策の向上

導入にあたり、準備段階から導入後の運用開始までに機構本部・情報推進室や導入業者との連絡調整等の作業を含め、多くの作業工程を進めることになった。本校においても全体の導入スケジュールに合わせて配線工事の実施やネットワークの設計を進め、平成 29 年 9 月に統一ネットワークへの移行を行った。しかし通常ネットワークの構成は現場でのニーズや事情に合わせて設計や運用がなされるため、統一された構成では様々な不具合が生じる。本稿では懸念された不具合に対しての本校の取り組みについて紹介する。

2. 高専統一ネットワークの基本方針

機構本部から大まかな指針やテレビ会議での打ち合わせにより、以下の方針が示された。

【基本方針】

- (1) 高専統一ネットワークの標準構成に準ずること
- (2) 光ケーブル、UTP ケーブルの張替え
- (3) 無線 LAN アクセスポイントは低学年利用を考慮し一律 40 台を調達する
- (4) 無線 LAN について「現行無線 LAN とは統合しない」
- (5) 現行仮想化基盤と仮想マシンは dns、dhcp、radius を除き標準構成から除外
- (6) 一部光接続経路変更

3. 更新前のネットワーク構成

3.1. ネットワーク環境

本校のネットワークは利用者数約 1,000 名、端末台数約 2,000 台の小規模な構成であり、ネットワーク管理室で設計から運用までの全ての業務を行っている。基幹スイッチは情報センターに置かれ、それぞれの建屋にビルディングスイッチが設置されている。各建屋にはフロアスイッチが設置され各部屋への配線を集約している。基幹部分はリンクアグリゲーションによる冗長&負荷分散が図られ安定したサービスを提供している。無線 LAN 環

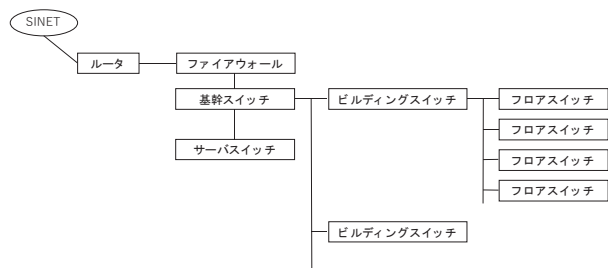


図1 ネットワーク構成

境は 2015 年度に本格整備された。サービスエリアは図書館交流室や 50 周年記念ホール、合併教室など各コースで共通利用する場所とした。

3.2. 認証環境

端末がネットワークに接続される際は必ず何らかの「認証」を経由する。全教職員が利用する有線端末は全て端末利用申請を経て認証サーバに登録され、有線接続端末はMACアドレス認証 & 固定IPアドレスの払い出しによって接続され、無線接続端末(学生のパソコンやスマートフォンも含む)は 802.1X 認証を経て接続される。認証フローの概要を図2に示す。

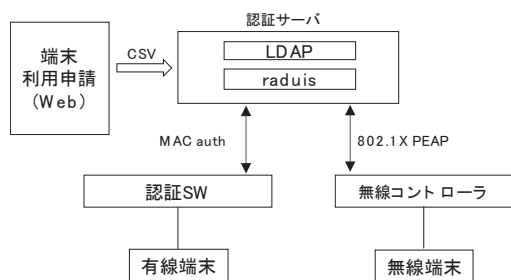


図2 移行前の認証フロー

3.3. 監視環境

ネットワーク機器及びサーバ群は表1に示す監視環境で監視しており、障害時には管理者あてにメールで通知が届く仕組みになっている。平常時と異なる監視データが出現した際には Zabbix で監視しているグラフパターンをもとに、それと類似したパターンを全スイッチのポートから検索することで、異常の原因となっている箇所の特定を可能としている¹⁾。図3に Zabbix による監視例を示す。

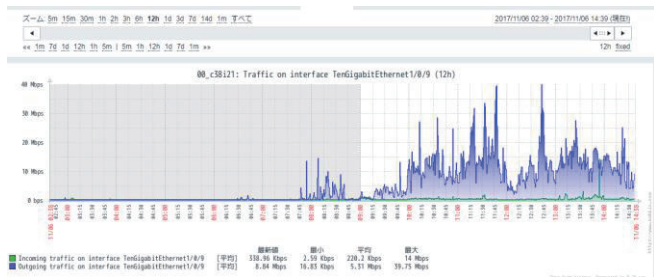


図3 Zabbixによる監視例

表1 監視環境

監視プログラム	監視対象	内容
MRTG	ネットワーク機器	トラフィック監視
Nagios	ネットワーク機器 サーバ群	死活監視 サービス監視
Munin	サーバ群	リソース監視
Zabbix	ネットワーク機器	トラフィック監視

4. ネットワーク更新への事前作業

4.1. ケーブルの張り替え

ネットワーク機器の更新に合わせて校内 LAN の全てのケーブルの張り替えを行った。各建屋を結ぶ光ファイバケーブルと各フロアに敷設されている UTP ケーブルが対象である。

- ・光ファイバケーブル

現在使用中の光ファイバケーブルは 1996 年に敷設したものであったことと、今後更なる帯域増加に対応できるよう全てシングルモードファイバを使用して敷設した。

- ・UTP ケーブル

UTP ケーブルは全てカテゴリ 5e 以上となるように張替えを行った。校内にはカテゴリ 5 ケーブルが多く敷設されていたため全体の 80%以上の箇所で新たに敷設工事を実施した。なお本プロジェクトで更新したケーブルの見分けが容易にできるようケーブルの色を PK(ピンク)とした(図4参照)。

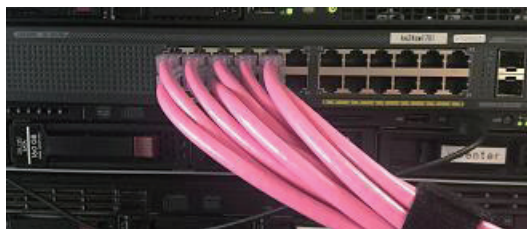


図4 新規敷設 UTP ケーブル(PK)

4.2. 移行に関する懸念事項

全国統一の設計となり、具体的にはどのようなコンセプトの構成が導入されるかが不明(不安)であり、その上、詳細設計のレビューが実施されないまま切り替え日が近づいてきたため、設置する全ネットワークスイッチのコンフィグ情報を送付してもらいその内容を独自に精査することで想定通りに動作するかをシミュレーションした。ファイアウォール、基幹スイッチ、サーバスイッチ、認証環境など構成ごとに洗い出しを行い、我々の想定と異なると思われるものをホワイトボード(計4面)に全て書き出した。この作業は切り替えの前日まで及んだ。その一部を図5に示す。

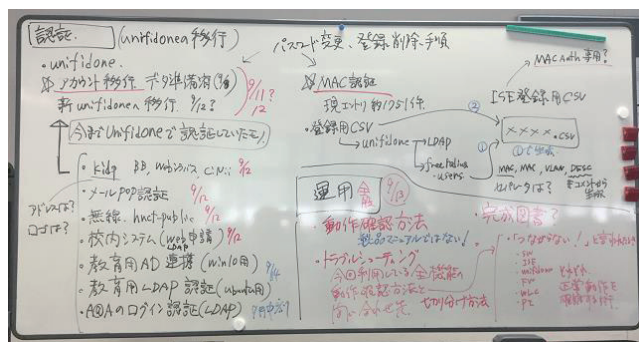


図5 懸念事項の洗い出しの例(認証・運用編)

4.3. ホスト名の変更

統一ネットワークで設計されたネットワーク機器(スイッチ、アクセスポイント、その他サーバ類)は全て機械的に決められたネーミングルールでホスト名が設計された。しかし本校ではこれまでネットワーク機器のホスト名は設置場所をもとに決めてきたため、ホスト名の付け替えを行った。具体的にはホスト名から「機種名」「建物名」「フロア」が容易に推測できるようにした。図6に新たに導入したネーミングルールを示す。既に作成済みの完成図書や監視環境との整合性のため、ホスト名シールは2つの名前を併記しDNS上にはCNAMEとしてもともと設計されたホスト名を設定することで両ホスト名でのアクセスを可能とした。図7にホストを併記した機器の様子を示す。例えば [ke24sw0501] はEコース棟1階のエッジスイッチ(Catalyst2960)なので [c29e1] となりホスト名から設置場所が類推できる。これはトラブル調査時には非常に役立った。

c38 : Catalyst3850	1: 1F
c36 : Catalyst3650	2: 2F
c29 : Catalyst2960	3: 3F
	4: 4F

[機種][建屋][フロア][番号]

i: 情報センター
m: Mコース棟
e: Eコース棟
c: Cコース棟
z: Zコース棟

図6 新しいネーミングルール



図7 ホスト名の併記

5. ネットワーク切り替えと不具合対応

ネットワークの切り替えには不具合が付きものであるが、今回の切り替えは想定外の不具合が多発した。以下に主なものをあげる。

5.1. 停止時間の問題

全工程2日の停止で切り替えを実施するという計画だったため、そのうち1日を全校休日の日とすることで実質的な停止の影響は1日だけに留める予定で切り替えに臨んだ。実際は一部開通が2日目の深夜、暫定的な全面開通にも3日半要した。

本校においては移行時において光ファイバと旧ネットワーク機器が併用できる環境であったため、今回の移行のように、[全停止 → 全機器撤去 → 総入れ替え] というスクラップ&ビルドの手順ではなく、段階的に切り替えを実施することで各部署の停止時間を大幅に削減できるため、利用者への影響も抑えられたと考える。

5.2. MAC 認証

一部のコース(学科)において全てのMACアドレス認証が失敗するという現象が生じた。原因の究明と解決に時間を要すると感じ、急遽自前で構築したfreeradiusサーバを利用して不具合が出ているコースのMACアドレス認証を巻き取って応急処置を実施した。これで暫定的に全ネットワークが開通したためサービス開始を全校にアナウンスした。不具合の原因は認証スイッチが正しくradiusクライアントとして登録されていなかったためで、再登録によって正常に動作した。認証環境が全て本来の環境に切り替わったのは移行開始後5日目であった。

5.3. パスワードの移行

移行の中で最もクリティカルな作業は旧認証サーバから新認証サーバへの全利用者のアカウントの移行であった。全ユーザアカウントを新サーバ上に初期パスワードで作成し、次に旧サーバ上のハッシュ情報を再設定するという手順で移行が行われた。しかし移行後にログインできなくなったという報告が相次いだため調査したところ100名弱のアカウントでパスワードが再設定されない状態であることが分かった。これらは手動で対応した。

5.4. 認証サーバ停止

新ネットワークシステムでは認証機能がLDAPから分離され、ユーザ認証とMACアドレス認証を行うradius

サーバが新たに用意された。新認証サーバはクラスタにより冗長化された仮想サーバとして動作していたが、運用から約 1 ヶ月後に全停止するトラブルが起きた。本校では全有線端末の MAC アドレス認証と全無線端末のユーザ認証をこの認証サーバで行っていたが、その機能が全停止した。そこで無線端末のユーザ認証は旧サーバに認証先を戻すことで暫定対応した。有線端末の MAC アドレス認証は前述 5.2 節で用意した radius サーバに認証先を向けた。しかしそれだけではフロアスイッチが MAC アドレスの再認証を行わないため全てのフロアスイッチにログインして全ての MAC アドレス認証のステータスをクリアすることで暫定的に復旧させた。原因は仮想サーバのバックアップ処理の不具合とのことであったが、不具合時の認証サーバは ping 以外の応答が全く無い状態であったため強制的にソフトリセットすることでサービスが再開した。このように認証サーバの不具合はサーバの対処みならず全フロアスイッチのクリア作業も行わないと復旧できないため今後の運用に課題が残る。

5.5. DHCP

切り替え後に DHCP からアドレス取得ができなくなったという報告が数カ所からあった。調査するとこれらの箇所は全て同一のビルディングスイッチの先に接続されていた。原因は dhcp の trust ポート設定がリンクアグリゲーションのメンバポートにのみ設定されており論理ポートには設定されていないためであった。再設定することで正常に動作した。

6. 現在の稼働状況

切り替えから 2 ヶ月経過し大きな障害は解決したが、運用面では多々の課題が残っている。

6.1. 有線端末環境

有線端末の MAC アドレス認証環境は大きく変更された。認証スイッチの機種が変更されたため、従来と同様の機能が動作するかが懸念点であったが、事前に検証機を購入して設計を行ったため大きな問題はなかった。図 8 に認証スイッチでの設定例を示す。

認証サーバに関しては、これまでは MAC アドレスエントリはユーザアカウントと同様に LADP 上で管理されていたが、新構成では認証サーバに直接設定する方式になった。従来は図 2 に示した利用申請フローで LDAP 登録用の CVS ファイルを出力するようにしていたため、利用者情報や VLAN 情報など端末に紐づく多くの情報を管理可能であった。新構成では MAC アドレスや VLAN 情

```
interface GigabitEthernet1/0/1
switchport mode access
authentication host-mode multi-auth
authentication port-control auto
authentication periodic
authentication timer restart 43200
mab
no snmp trap link-status
storm-control broadcast level 20.00
storm-control action shutdown
storm-control action trap
no cdp enable
!
```

図 8 MAC アドレス認証設定例 ²⁾

報など必要最低限の情報で管理する必要があるため今後は運用でカバーする必要がある。

6.2. 無線端末環境

無線 LAN の環境は 2015 年度に設計した環境を踏襲して、校内には利用エリアの拡大としてアナウンスすることで比較的スムーズな展開ができています。これまでのサービスエリアを大幅に拡大し、教室や実験室、食堂など利用ニーズが高い場所でのシームレスな利用が可能になった。その結果最大 150 端末/日 程度だった無線 LAN クライアント数が、無線サービスエリア拡大後はほぼ倍増 300 端末/日まで増加した(2017 年 11 月 1 日時点)。図 9 に無線 LAN クライアント数の推移を示す。

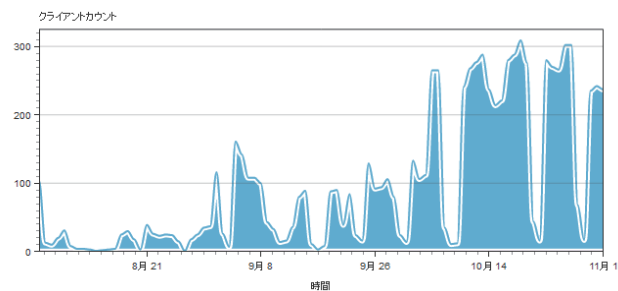


図 9 無線 LAN クライアント数の推移

6.3. サーバ環境

これまで物理サーバで構成されていた認証サーバが仮想化され、DNS や DHCP など他のサーバとともに稼働基盤上で管理できるようになった。消費電力の削減のみならずリソース管理やバックアップ管理などの運用面においても大きなメリットがある。

7. 今後の予定

今後は本格的な運用フェーズへと移行する。従来のネットワーク環境で実施していた監視環境の整備や仮想サーバの統合、利用者パスワード管理、スイッチコンフィグの履歴管理、ログ管理、など運用面の強化を実施していく。

参 考 文 献

- 1) “監視データの空間類似度に基づく稼動状態把握手法に関する研究”，大坂侑平，細川 靖，佐藤 健，電気関係学会東北支部連合大会，1D-02，(2017)。
- 2) “Cisco 2960-X Switch Series Configuration Guide”，https://www.cisco.com/c/en/us/td/docs/switches/lan/catalyst2960x/software/15-0_2_EX/security/configuration_guide/b_consolidated_152ex_2960-X_cg.html

(原稿受付：2017 年 11 月 10 日)

5 学年人文社会系選択科目「地域資源と文化」における地域資源発掘調査

-COC 事業とともに-

齋 麻子*

The Investigation of the local Cultures in South East Aomori Prefecture to Rediscover Their Values in
“Culture and Local Resources (the Optional Subject for Humanities and Social Studies) “
-as one of the COC (the Center of Community) Projects at National Institute of Technology, Hachinohe
College-

Asako SAI

* 総合科学教育科

Keywords : Culture and Local Resources, The Investigation of the local Cultures in South East Aomori Prefecture, the COC (the Center of Community) Projects

1. はじめに

八戸工業高等専門学校では、5 学年での人文社会科学系選択科目として「地域資源と文化」を開講している。この科目は、まもなく社会に巣立つ学生を対象とし、既存の地域資源を活用し、人口増加などに効果を上げているモデルケースの調査、および、未活用の文化的資源を発掘し、地域におこし貢献の提案を行うことを中心に、受講学生が自ら考え、提案する「課題解決」を目的としている。開講当初からアクティブラーニングの要素を持っていたが、平成 27 年度以降は、本校の COC 事業(地(知)の拠点整備事業)に関わる形を取ることで、更なる学生による能動的な授業を展開してきた。(注 1)

本稿は、平成 27 年度および 28 年度の春・夏学期に実施した「地域資源と文化」での取り組み例を中心にした報告である。

2. 「地域資源と文化」とは

前項でも述べたように、「地域資源と文化」は、共通選

択科目(選択必修科目)として 5 学年に開講している人文社会科学系の科目である。開講時期は、春学期・夏学期のおよそ 4 か月間となる。単位数は 2 単位である。

筆者は、長きにわたりこの人文社会科学系科目を担当し、科目名を「文学」と冠し、日本文学を中心に授業展開してきた。平成 26 年に学生のニーズに合わせて、文学および文化が机上の空論で終わるのではなく、実際の社会にどの程度応用されているのかを理解するため、「地域資源と文化」という科目名に変更した。題材として、引き続き日本文学や日本の伝統文化を授業の中で取り扱うが、それらが現代社会において、どのように応用されているかを「地域資源」をキーワードにして、それに寄り添う形で、より学生が理解しやすいテーマで授業展開することとした。

授業展開上の大まかな柱として以下の 3 点がある。

1. 地域に抱える問題の現状を自らの問題意識で把握する。
2. 地域に眠っている地域資源を見出すための、地域に対する社会的・文化的資源を把握する。
3. 地域資源を有効に活用した提案をする。

上記の柱を中心に、受講学生は自らの出身地および八

3.1.2 第 2 回開催：七戸十和田周辺地域資源発掘

学生臨休を利用し、7 月上旬に実施。自治体や地域住民には認知されている「地域資源」だが、まだ十分に活用されていない資源の発掘、および、時代と共に変化する「観光資源」の問題把握を目的に実施した。

開催日・・・7 月 4 日(月)

参加者・・・正規受講学生 6 名

留学生(3 年生)4 名

その他参加学生 2 名

調査場所・・・七戸城址、天王神社、金子ファーム

七戸十和田駅、道の駅しちのへ、奥入瀬溪流

十和田湖(遊覧船乗船)、道の駅おいらせ

実施方法として、前回同様、正規受講学生は事前に自らの担当場所を調査し、留学生などの一般参加学生向けに資料を作成し、当日、現地にてプレゼンテーションをおこなった。



写真 4. 七戸城址

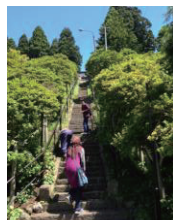


写真 5. 天王神社



写真 6. 奥入瀬溪流散策 1



写真 7. 奥入瀬溪流散策 2

4. 効果と問題点

2 度の学外授業の内、1 度目は身近な場所における地域資源発掘、2 度目はエリアを広げて、青森県南エリアの地域資源発掘を行った。

前者は、学生の身近にありながら、訪れたことのない場所であり、全国的にも有名になった八戸の館鼻岸壁朝市の賑わいが、日曜早朝であるにも関わらず、八戸市中心街よりも人出が多かったことに学生は驚きを抱いたようであった。三陸復興トレイルに関しては、「歩くルート」と観光者のアクセスについても考察した。

後者については、近年開業した東北新幹線「七戸十和田駅」周辺の観光アクセスを把握し、さらにすでに広く観光資源として認知されている「奥入瀬溪流」「十和田湖」を実地踏

査した。

前項でも述べたように、受講学生は対象となる場所を事前調査しており、現地でプレゼンテーションを行いながら、調査したことと現地を目の当たりにしたことを比較することができた。現地に赴くことで、学生の間にも共通理解が生まれ、「地域資源発掘」という課題に向かい、問題点の整理がなされる効果が見られた。

これら 2 度に渡る調査活動を踏まえ、最終的な課題として、一般市民を巻き込んだ地域資源新規開発イベントを企画する課題を課した。企画書を作成し、提出されたものの中から実現可能な企画は市民提供型の「地域資源発掘ツアー」として実際に開催することを目標としていた。学生の取り組みは、以前の課題とは異なり、地域資源発掘を強く意識し、目的意識が明確となった企画書が多くみられ、学外での活動が効果をなしていることが把握できた。

しかしながら、4 学期制導入にあたり、「この科目が春学期・夏学期に開講され、その最終課題として企画書が提出されること」、また、提出された企画書の実現にあたり、「秋学期の学生の動向が掴めなくなる空白期間の存在」により、学生提案型、一般市民提供型の企画開催の実現までには至らなかった。

5. おわりに

学外に出て、現地を訪れ、実際の地域資源に触れるという活動は、学生の意識を高め、授業で掲げる「問題解決」に向けて、明確に把握し、課題に意欲的に取り組む姿が見られた。このことにより、ある一定の教育効果が見られたことがわかる。

しかし、COC 事業の持つ「地(知)の拠点」という意味合いでこの取り組みを考えたとき、一般市民への提供がなされなければ、最終的な課題を達成したことには至らないこととなる。現実問題として、学生の意欲の高まりから市民への提供までの実現期間の問題をどのように解決するかが、COC 事業の活用の中で解決しなければならない懸念材料である。

注記

1. COC 事業(地(知)の拠点整備事業)は平成 26 年度に採択され、八戸市を中心とした自治体と連携しながら、教育活動を地域の市民に還元するものである。

2. この活動に対して、留学生の参加が見られたが、留学生は本校入学までもない 3 年生と短期留学のフランス人留学生およびフィンランド人留学生とした。彼らの存在は、受講学生にとって、現地をプレゼンテーションする相手として最も有効な存在であり、留学生にとっても訪

れたことのない地域資源に触れることのできる絶好の機会となる。

謝辞

学外での地域資源発掘調査にあたり、留学生の引率として、当時、留学生科目「日本事情Ⅱ」の担当者だった戸田山みどり先生には心より感謝いたします。

(原稿受付：2017年11月22日)

紀要編集委員会

委員長	工藤憲昌		
委員	菊地康昭	沢村利洋	釜谷博行
	長谷川章	藤原広和	
幹事	鎌田貴晴		

八戸工業高等専門学校 紀要 第52号

平成 30 年 2 月 23 日 発行

編集兼 八戸工業高等専門学校
発行者 〒039-1192八戸市田面木字上野平16の1

新光印刷株式会社
印刷所 〒031-0813 八戸市新井田字鷹清水 9 - 11