九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

学位論文審査報告

増田，薫

内田，欣吾

隈，利実

鷹尾，良行

他

https://doi.org/10.15017/17410

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 18 (2), pp.191-243, 1996-09-01. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
バージョン：
権利関係：

学位論文審査報告

氏　名（本籍）　増田　薫（埼玉県）
学位記番号　総理工博乙第242号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　褐炭液化重質生成物の性状分析に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教授　持田　勲
（副　査）　〃　〃　西村幸雄
〃　〃　〃　諸岡成治

論文内容の要旨

石炭液化技術は，サンシャイン計画の一環として石油代替エネルギー開発の大きな柱の一つに位置づけられている．しかしながら，石炭液化油を石油代替とするためには，コストをできるだけ低く液化油を製造できるプロセスの開発が必要である。このためには，製品の性質を熟知し，液化収率の向上および液化条件の最適化が不可欠である．

BCL プロセスは，褐炭の液化を2段階の反応工程で行うことによって，温和な条件で，大きな液化油収率を得ることを目的とした直接液化プロセスである．そのため，第1段目の液化工程（一次水添工程）の生成物中には，常温で固体の重質な有機物（液化重質生成物，CLB）が含まれている．BCL プロセスではこの重質物の一部をボトムサイクルとして，一次水添の溶剤の一部として利用するとともに，一次水添工程での分解を期待し，また，その残部を後工程の脱灰工程で処理した後，第2段目の液化工程（二次水添工程）で水素化し，さらに一次水添工程に戻す．したがって，CLB は液化収率向上の鍵となる物質であるため，その性状を十分に把握する必要がある．しかしながら，液化重質生成物とくに溶剤への溶解性が低いプレアスファルテン（ベンゼン不溶分）に対する知見は非常に少ない．

本研究では，このような背景から，褐炭液化工程で得られる液化重質生成物（CLB）の性状分析法を確立して，従来，性状分析が困難であったプレアスファルテンを含めて液化重質生成物（CLB）の構造イメージを作ることを第1の目的とした．さらに，その分析法を利用して，液化反応条件と液化重質生成物の構造との関係を種々の CLB の分析を通じて考察することを第2の目的とした．

第1章では，褐炭液化プロジェクトについて，その背景および開発過程について概要を述べ，BCL プロセスの技術内容について紹介した．また，BCL プロセスの開発における液化重質生成物の分析の重要性を示した．そこで，これまでの液化重質生成物の性状分析に関する研究動向を整理して，液化重質生成物の中でも特にプレアスファルテン（ベンゼン不溶分）の性状分析法の確立が残された重要な課題であることを明らかにし，本研究の意義と目的を述べた．

第2章ではプレアスファルテンの分子量を測定した．プレアスファルテンの分子量は，従来のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で用いられているポリスチレンによる分子量較正法では10^5～10^7に及ぶような分子量分布となり，プレアスファルテン中の極性成分が影響した誤った値が得られた．そこで，正確な分子量測定を行うために，ノボラックフェノール樹脂を極性成分のモデル物質とした新しい分子量較正法を開発した．その結果，プレアスファルテンの平均分子量は高極性成分も低極性成分も10^3程度で，最大は10^5程度であることを明らかにした．

第3章では，^{13}C-NMR のパルステクニックであるゲートデカップリング法と DEPT 法をアスファルテンおよびプレアスファルテンの測定に利用して，両者の化学構造の比較を行った．これらパルステクニック法による測定結果によって得た3級炭素，内部4級炭素および外部4級炭素含有率の分析結果から，芳香環の化学構造を明らかにする方法について示した．その結果，アスファルテンもプレアスファルテンも内部4級炭素が少なく，2環程度の芳香環がユニットになって架橋構造により連結している平均構造を求めることができた．

第4章では，TLC-FID（Thin layer chromatography-Flame ionzation detector）法と溶剤分別法による CLB の分離成分の性状を比較して，両者の分離機構の違いについて考察した．その結果，両者の分離成分の性状の傾向は類似していたが，TLC-FID 法ではシリカゲル薄層への吸着分離効果のため，溶剤分別に比べ，成分の極性により強く影響されることがわかった．したがって，TLC-FID 法は成分の極性に関する情報を得る手段として有効であることを示した．

第5章では，一次水添反応の液化反応温度および反応時間を変化させた実験から得られた試料を詳細に分析し，反応温度と反応時間の影響を調べた．その結果，GPC 測定によるプレアスファルテン中の高極性成分と低極性成分の割合が，反応温度や反応時間に伴って大きく変化することがわかった．高極性成分と低極性成分の反応時間による変化を追跡して反応速度解析を行い，新しい分子量較正法による分子量測定とあわせてプレアスファルテンの分解反応について考察した．その結果，プレアスファルテンの反応には高極性成分量の減少および O/C 値の低下によって表される OH

基の脱離反応が，架橋点の分解によるアスファルテン等の低分子成分への変化と同程度に重要な反応であることを示した．

第6章では，溶剤脱灰工程における CLB の抽出物と残渣の性状分析に対する脱灰溶剤種の影響および CLB の製造条件の関係を整理した．GPC，NMR および元素分析等で分析した結果から，抽出溶剤としてシクロヘキサン，トルエンなどの低極性溶剤とアセトンなどの高極性溶剤を用いた場合では，抽出率の変化に伴う抽出物および残渣の性状の変化に大きな違いがみられることがわかった．極性溶剤による抽出では，抽出率が低くても，プレアスファルテン中に含まれる極性成分が抽出されることがわかり，溶剤分別指標だけでは予測しきれない抽出挙動を示すことを見いだした．さらに，溶剤脱灰効率に大きな影響を与える未溶解固形物の高温・高圧下での凝集挙動と CLB の分析結果とを対比して，CLB の製造条件の違いによる液化重質生成物の性状の変化によって，未溶解固形物の凝集挙動が異なることを示し，脱灰条件選択の指針を示した．

第7章は，本研究の結果を要約し，結論を述べた．

論文調査の要旨

石炭液化技術開発は21世紀初頭に輸送機器燃料の供給を目指して，実用化研究が国家プロジェクトとして進められている．そこでは現行液化で生成するアスファルテン，プレアスファルテン成分を留出油に転換することが成功の鍵とされている．

本研究はこれら成分の構造を解析する方法を改良し，より的確に構造を明らかにすることによって，構造と液化反応条件あるいは，沈降分離性能との関連を考察したものである．その主な成果は以下の通りである．

1．プレアスファルテンが中性および極性成分から構成されるとして，各々に対応するモデル高分子化合物を選択し，ゲルパーミエションクロマトグラフィにおいて分子量を較正した上で，同成分の同分子量が10^3～10^5に分布することを明らかにしている．

2．ゲーテットデカップル法を駆使した^{13}C-NMR によりアスファルテン，プレアスファルテンの芳香族炭素の分布を詳細に定量し，両者ともナフタレン程度の芳香環が連結した架橋構造からなることを明らかにしている．さらに，両者の差が極性基数ならびに分子量分布にあることも明らかにしている．

3．液化残渣油の薄層クロマトグラフおよび溶剤抽出による分別は，両者とも分子量ならびに極性基によっているが，前者では吸着減少における極性基の寄与が大きいことを明らかにし，液化生成物の迅速定量法としての両者の差異を指摘すると同時に，前者による極性基に関する情報をキャラクタリゼーションの一因とすることを提案している．

4．石炭液化反応条件と生成するプレアスファルテンならびにアスファルテンの構造を比較し，分子量ならびに水酸基の減少が石炭→プレアスファルテン→アスファルテンの転換反応および反応温度に対応することを明らかにしている．

5．残渣油の高圧溶剤脱灰時における未溶解粒子の凝集沈降挙動を，残渣油の溶解性ならびに未溶解分の軟化点から解析し，脱灰条件選択の指針を示している．

6．残渣油のシクロヘキサン，トルエン，アセトン溶媒への溶解性を測定し，未溶解成分の組成，構造を解析し，成分の分子量ならびに極性基数が溶解性に対する支配的因子であることを明らかにすると同時に，軟化点の変化を予測している．

以上要するに，本研究は褐炭液化において生成するアスファルテン，プレアスファルテンの構造解析手法を確立し，それに基づいて理解したこれら成分の構造と液化反応条件あるいは溶媒抽出沈降分離における不溶分粒子の挙動と相関させ，液化実用化の鍵となる，これら成分の処理法についての設計基準を確立したもので，これらの成果は工業的価値に加えて，有機工業化学，石炭化学，有機工業分析化学上価値ある業績である．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　内　田　欣　吾（広島県）
学位記番号　総理工博乙第243号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　ビスベンゾチエニルエテンのフォトクロミズムに関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　入　江　正　浩
（副　査）　〃　〃　竹　下　　齊
〃　〃　〃　筒　井　哲　夫

論文内容の要旨

情報量の増大に対処するために，情報処理関連機器の質，量ともの飛躍的向上が強く求められている．その中核を占めるのが情報記録機器である．現在，情報記録には主として磁気記録が用いられているが，その記録密度はほぼ限界に来ている．その限界を越えると期待されているのが，レーザーを用いる光記録である．光記録には，光エネルギーを記録媒体上で熱エネルギーに交換して，加熱状態での物性変化により記録するヒートモード方式と，光量子をそのまま光反応エネルギーとして用いるフォトンモード方式とがある．光

の持つ特性（波長，位相，偏光など）を活かし，大容量化，高密度化，高速化を達成するには，フォトンモード方式の開発が必須である．フォトンモード記録媒体の候補の1つがフォトクロミック化合物である．

フォトクロミック化合物とは，光励起により結合を組み換えて，色の異なる異性体を可逆的に生成する化合物をいう．光メモリ材料へ応用する際には，(1)両異性体の熱安定性，(2)繰り返し耐久性，(3)速い応答速度，(4)半導体レーザー感受性，(5)非破壊読み出し機能，(6)高い感度，(7)高分子媒体との相溶性，などが要求される．これらすべてを同時に満足する性能のフォトクロミック分子が開発されてはじめて光メモリ材料への応用が可能になる．

本論文ではフォトンモード方式へ応用可能なフォトクロミック化合物-ジアリールエテン-の合成と物性評価に関する研究成果をまとめた．

第1章序論では，本研究の目的と意義を述べ，論文の構成を説明した．

第2章では，ベンゾチオフェン環をアリール基としてもつ1,2-ジシアノ-1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)エテンと2,3-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)マレイン酸無水物のフォトクロミック反応挙動について述べた．これらのベンゾチオフェン環をもつ誘導体は，優れた繰り返し耐久性を示し，脱気下で1万回の閉環，開環反応を繰り返すことができた．ベンゾチオフェン環の導入が，繰り返し耐久性の向上に有効であることを明らかにした．

第3章では，ジナフチルエテン誘導体の閉環体の熱安定性がどのような因子により支配されるかを検討した．アリール基として2-ナフチル基を持つジナフチルエテンの閉環体には，3種の異性体が存在する．これら3種の開環体の生成熱はほぼ同じであるが，閉環体の生成熱は大きく異なる．開環体と閉環体の生成熱差が熱安定性を決定する重要な因子であることを確認した．

第4章では，黄色に着色するジチエニルエテンについて述べた．紫外光照射により赤，紫，青，緑に着色するジアリールエテン誘導体はすでに合成されていたが，黄色に着色するものは無かった．チオフェン環のエテン部との結合位置を今までの3位から2位に変えることにより黄色に着色するジチエニルエテンを合成することに成功した．

第5章では，ビス(3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンのチオフェン環の5位へのフェニル基置換効果について述べた．p-メトキシ，p-N,N-ジエチルアミノ置換フェニル基の導入により吸光係数の増大が認められた．ビス(2,4-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンとこれにp-N,N-ジエチルアミノフェニル基を導入した誘導体を比較すると，閉環体の収光係数は3倍以上大きくなり，吸収は60nm以上長波長化した．

第6章では，ゲート機能をビスベンゾチエニルエテン誘導体に付与する試みを述べた．すなわち，特別の外部摂動，例えば特定の化学物質あるいは熱が存在する時にのみ光反応性を示し，それらがないと光反応性を示さないゲート機能の付与を試みた．ビスベンゾチエニルエテン誘導体に脂肪鎖をはさんでカルボン酸基を導入すると，非極性溶媒中では全くフォトクロミズムを示さないが，アルコールを添加すると水素結合の切断により光反応性を示すようになることが認められた．加熱することによっても水素結合は切断されて，フォトクロミック反応性を示すようになることも確認された．メルカプト基を持つ誘導体は，酸化により分子内ジスルフィド結合が生成することによりフォトクロミック反応が抑制され，還元によりその反応性の回復することが見出された．このゲート機能をもつフォトクロミック反応系を光メモリ材料へ応用すると，非破壊読み出しが可能になる．

第7章では，本研究の成果を総括し，結論とした．

論文調査の要旨

情報量の増大に対処するために，情報記録機器の性能の飛躍的向上が求められている．現在，情報記録には主として磁気記録が用いられているが，その記録密度はほぼ限界に来ており，さらなる高密度化をめざして，レーザーを用いる様々の光記録方式の開発がすすめられている．高密度記録を可能にする光記録方式の1つにフォトクロミック化合物を用いた光記録がある．本研究は，光記録への応用をめざして，化学修飾によりフォトクロミック化合物ジアリールエテンの特性を向上させることを試みたもので，次の成果を得ている．

1．ジアリールエテンのアリール基にベンゾチオフェン環を導入した誘導体を合成し，この誘導体が優れた繰り返し耐久性を示すことを見出している．

2．アリール基としてナフタレン環を有するジアリールエテンに熱不可逆性を付与することをめざして種々のジナフチルエテン誘導体を合成し，ジ(1-ナフチル)エテンが優れた特性を示すことを見出している．この閉環体の優れた熱安定性が，開環体と閉環体の生成熱の差が小さいことに起因していることを明らかにしている．

3．チオフェン環のエテン部との結合位置を今までの3位から2位に変えることにより，黄色に着色するジチエニルエテンを合成することに成功している．結合位置の閉環/開環反応，熱安定性に及ぼす効果も明らかにしている．

4．ビス(3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンのチオフェン環の5位へ置換フェニル基を導入し，p-メトキシ，p-N,N-ジエチルアミノ置換フェニル基が，吸光係数の増大に有効であることを見出している．これらの誘導体では閉環反応の量子収率も増大し，感度の良いフォトクロミック化合物が得られている．

5．ビスベンゾチエニルエテン誘導体に脂肪鎖をはさんでカルボン酸基を導入すると，非極性溶媒中では全くフォトクロミズムを示さないが，アルコールを添加すると水素結合の切断により光反応性を示すようになることを見出している．メルカプト基を持つ誘導体は，酸化によりフォトクロミック反応が抑制され，還元によりその反応性を回復することも見出している．外部摂動が存在する時にのみ光反応性を示す新しいフォトクロミック分子システムの設計指針を提示している．

以上要するに，本研究はフォトクロミック化合物であるジアリールエテンに繰り返し耐久性，熱安定性，高感度性等の特性を付与するための分子設計指針を明らかにしたもので，これらの成果は，有機化学，光化学，有機工業化学上価値ある業績である．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　隈　　利　実（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第244号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　新しい素材と加工法を用いた省エネルギー機器および環境保全機器の開発
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　神　田　幸　則
（副　査）　〃　〃　村　岡　克　紀
〃　〃　〃　清　水　昭比古
〃　〃　〃　今　石　宣　之

論文内容の要旨

エネルギーの有効利用，省エネルギーを含む環境保全の実現は，これからの人間生活の質を決める重要なテーマである．そこでは，ある一定のエネルギーで行える有効な作用を増加させること，ないし作用の結果としての環境への影響を低減させることが課題となる．

本論文は，冷暖房時に従来は放出されてきた有効エネルギーの回収，空気中の湿度の除去，さらには工場等での稼働時に発生する有害物質を大気へ放出できるレベル迄に低減することを目標にして開発した素子とそれを用いた機器の開発，及び新方式冷暖房法について述べたものであり，7章から構成している．

第1章は序論であり，省エネルギー，公害防止，および新しい冷房方法について，本研究で実用化したものに関してそれ以前の経過と問題点を概説し，本研究の意義と効果を述べた．

第2章では，第3章以降に述べる機器に用いる各種素子とその加工法について述べた．ここでは，種々の素材をハニカム状に形成するために，連続成型できる加工機を開発している．それにより，目的に合わせて，各種寸法のハニカム形状の素材をローターに成型することを可能にした．更に，耐熱性を高めるための熱処理法についても述べた．

第3章では，全熱交換，顕熱交換のための素子開発と，それを用いた熱交換器の性能について述べた．素子については，まずアルミシートにシリカゲルをバインダとともに焼きつけ，それを波状に形成する．更にそれを円筒状に巻きつけてローター状素子を形成している．この素子を用いることにより，冷暖房時における換気により排出されるエネルギーと湿度を80％の高効率で回収することができることを示した．その結果，空調時に約25％の全熱エネルギーの節約が実現された．腐蝕性雰囲気での使用を前提にしたセラミックペーパーでも，同程度の性能を得ることが可能であることを示している．

第4章では，湿分吸着方式による低露点ハニカム除湿素子の製法と，それを用いた除湿機の性能について述べた．まず素子としては，水ガラス（Na_2SiO_3）に酸性（たとえば$Al_2(SO_4)_3$）溶液を作用させて金属珪酸塩（Al_2SiO_3）をハニカムマトリックス中に結合させた形で形成できることを示している．それを用いたローターによって，−70℃～−80℃の超低露点乾燥空気が連続的に得られることを示している．これは従来得られてきた露点＋4℃～＋7℃の除湿性能に比して，画期的低露点乾燥空気を生成可能にしたものである．

第5章では，有機溶剤濃縮素子の溶剤除去方式と作動原理を示すとともに，開発した素子の製法と性能について述べた．素子としては，まずセラミック繊維ペーパーをハニカム状に成型し，そこに酸素含有量が8％以下の高温（約500℃）空気を通過させて焼成している．これを，無機質バインダーに疎水ゼオライトを混入した液体中に含浸させた後，400℃の熱風を通してゼオライトとセラミック繊維とを結合させることによりローターとして形成できることを示した．これを用いた溶剤回収機により，空気中の混合溶剤を10～200ppmのものを，96％も吸着除去することができることを示している．

第6章では，新方式の冷房方法として除湿冷房装置の開発について述べた．これは除湿機と全熱交換機を

組合わせた新方式の冷房であり，コンプレッサー及びフロンガスを使用しないで冷房できる画期的方式である．これにより同程度の消費エネルギーにより全量フレッシュエアの冷房が可能なシステムを構成できることを示した．

第7章は結論であり，本研究の結果得られた成果をまとめるとともに，今後の展望について述べた．

論文調査の要旨

人間活動の結果生ずる影響が環境へ及ぼす負荷を小さくすることが求められている．本研究は，気体状媒体に含まれる熱，湿分，有機溶媒の材料表面への吸脱着過程を有効に利用して，省エネルギー機器及び環境保全機器の開発を行ったものである．本研究の要点は，それぞれの目的に合せて適切な素材と加工法を研究開発し，他に類のない機能性積層体を実用化商品にまで育て上げたことである．

本研究の結果得られた主な成果は次の通りである．

(1)素材をハニカム状に形成する加工装置を開発している．その際，被加工素材の硬度，脆性が，アルミニウムシート，カーボン紙，セラミック繊維ペーパーなどで大きく異なるのに応じて，それらを歯車状成形機で連続的に加工できる機器をシステム化している．

(2)熱及び湿分回収に利用するためにアルミニウムシートをシリカゲルバインダーとともに焼きつけたハニカム状ローターを開発している．これにより，冷暖房時の換気における熱エネルギーと湿分を80％の高効率で回収できることを示している．また，腐蝕性等の特殊雰囲気で利用する場合のためにセラミック繊維ペーパーによるハニカムローターも開発し，同程度の回収効率を得ている．

(3)除湿のためのハニカム状ローターとして，水ガラスに酸性溶液を作用させて得られる金属珪酸塩を合成焼結することに成功している．これにより露点－70℃～－80℃という超低露点乾燥空気を連続的に得る画期的な除湿方式を可能にしている．

(4)塗装ブース等から排出される有機溶剤を回収するために，セラミック繊維ペーパーを高温焼成し，ゼオライトとセラミック繊維を結合したハニカム状ローターを開発している．それを用いた溶剤回収装置により，10～200ppm のものを96％も吸着除去できることを示している．

(5)以上により開発した熱交換機及び除湿機を用いて，除湿冷房装置が構成できること，それによりフロンガスの問題を回避できることを示している．

以上，要するに本論文は省エネルギー及び環境保全機器として種々の素材を用いたハニカム状ローターを開発し，それを用いた商品化に成功しており，エネルギー理工学，および化学工学上価値ある業績である．

よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　鷹　尾　良　行（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第245号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　微量 He 原子測定装置の開発および He 生成断面積測定に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　神　田　幸　則
（副　査）　〃　〃　清　水　昭比古
〃　〃　〃　河　合　良　信
〃　〃　〃　的　場　　優

論文内容の要旨

核融合炉の開発において，第一壁材料と構造材の開発および選択は，極めて重要な課題である．この核融合炉材料開発の問題の一つが，高速中性子による照射損傷である．特に，材料構成元素と中性子の核反応により生成される He に起因する材料脆化の問題は，核融合炉材料の寿命を決定する主要な原因となっている．

本研究は，高速中性子による He 生成断面積の直接的測定を目的としている．He 生成断面積は，上記の He 脆化の原因となる He の材料中での生成量を予測するために必要不可欠な核データである．He 生成断面積の測定方法として He 集積法を採用し，研究対象とした．He 集積法は，中性子照射による He 生成核反応で試料内に生成蓄積された He 原子の絶対数を測定し，He 生成断面積を決定する方法である．具体的には，真空容器内で，He 含有試料を溶融蒸発させ，放出ガスを質量分析することにより試料中の He 数を測定する．

本論文では，上記の研究目的を達成するために，以下の3つの内容の研究を行った．

第1に，微量 He 原子測定装置の開発を行った．He 生成断面積を He 集積法で測定するために解決すべき基本的問題は，感度が高く，且つ，試料溶融の際に生成される高いバックグラウンドガス中で，He 数の絶対測定が可能となる質量分析システムの開発である．本研究での測定法は，従来から中性子核データ測定に応用されて来た，核物理学的手法として開発された放射線計測法とは異質な手法であるために，特に専用の測定システムを開発する必要があった．開発したシステムでは，中性子照射をしていない Si のダミー試料

を測定した場合，He 換算で6.3×10^{7} He atoms のバックグラウンドが得られた．これは Si 試料に対して，原子比で 0.04ppt (parts per trillion) に相当する．中性子源の強度及び照射試料中の残留放射能強度を勘案して作成される測定対象試料は，通常，10^{9}～10^{11}He atoms の He を含んでいるので，これらが開発する測定システムの目標性能を与える．測定装置の構造，構成の改良に加え，測定手順，測定時間，標準 He ガス作製手順等の最適化を計り，微量 He 原子測定システムとして総合的に開発することで，上記測定限度を達成した．作成したプログラムに従ってパーソナルコンピューターにより，最適化された測定条件および手順で試料測定が実行される．これにより，測定システムの安定化，測定精度の向上が可能となった．

第2は，中性子による He 生成断面積の測定である．学外の強力 14MeV 中性子源を利用して中性子照射試料を作製し，Al，Si，Fe の He 生成断面積の 14MeV 付近でのエネルギー変化の測定，C及び合金であるステンレス鋼の 14MeV 近傍での He 生成断面積の測定を実施した．

第3として，陽子による He 生成断面積を測定した．本測定の意義は，中性子と荷電粒子の関与する核反応に対する新しい情報を有する核データの蓄積と，荷電粒子による He 生成断面積測定を He 集積法を用いて行うための実験手法の開発にある．本研究では，He 生成断面積の絶対値の測定が目的であるから，測定値に対する誤差の評価は重要な結果の一つである．従って，本論文では，得られた測定値に対する誤差についても詳細な検討をしている．

本論文は，上記の内容を包含し，以下の6章で構成されている．

第1章では，本研究の背景及び目的と関連する研究に対する位置付けを述べ，研究の意義を明らかにした．

第2章では，本研究で開発した微量 He 原子測定装置の構成と各部の詳細な説明を行い，微量 He 原子測定装置を用いた He 含有試料の測定方法について述べる．He 測定において，バックグラウンドの評価と装置の He 測定感度の較正は，最も重要な課題である．そこで，微量 He 原子測定装置の較正方法として，標準の較正方法である標準ガス法と，装置の相互較正及び試料の測定条件決定に有効な He 含有標準試料法について述べ，両方法を定量的に比較して各々の特徴を示す．

第3章では，微量 He 原子測定装置の測定精度を評価するために行った数種の試験について述べ，その結果を記述する．

第4章では，d-T 中性子源により中性子照射を行った Al，Si，Fe，C 試料および5種類のステンレス鋼の He 生成断面積の測定手順と測定結果について述べる．ステンレス鋼は，核融合炉の第一壁及び構造材の第一候補であり，材料研究者から He 生成断面積の直接測定が望まれていた．

第5章では，陽子による He 生成断面積の測定結果について述べる．陽子による He 生成断面積の測定意義は，核データの収集にある．これまでの核データのほとんどは，軽水炉の開発，保守，安全運転を測定動機として蓄積されてきており，中性子に関連する核データが中心である．近年，核融合炉開発等で，高速中性子による核データ，特に残留放射能を生成しやすい荷電粒子反応に関する核データの需要が増大し，その収集が重要である．そこで，He 生成断面積の絶対値測定に有効な He 集積法を用いた，荷電粒子による He 生成断面積測定手法を開発した．陽子入射による He 生成断面積の測定法を確立するために，Al 試料については3種類の測定方法を実施し，それらを比較した．その結果最も有効であった He 生成断面積測定方法を用いて，Al 及び Ni の He 生成断面積を測定した．

第6章は，本論文のまとめである．

論文調査の要旨

核融合炉の開発において，第一壁材料と構造材の選択は極めて重要な課題であり，その問題の一つが，高速中性子による照射損傷である．特に，材料構成元素と中性子の核反応により生成される He に起因する材料脆化の問題は，核融合炉材料の寿命を決定する主要な原因となっている．この He による材料の脆化予測には，He の材料中での生成量を評価する必要があり，その為の核データとして，He 生成断面積が必要不可欠である．

本研究は，He 生成断面積の直接的測定を行ったもので，He 生成断面積の測定方法として He 集積法を採用している．He 集積法は，従来，核反応断面積測定に主に使用されてきた放射化法と比べた場合，核反応断面積決定に必要なパラメータが少なく原理的に測定精度を向上することが可能であり，また，試料内に生成された He 量を直接測定することから，放射化法で測定困難であった He 生成断面積を決定することが出来るという利点がある．しかし，一方，He 集積法は，従来から核データ測定に開発されて来た核物理学的放射線計測法とは異質な手法であるために，特に専用の測定システムを開発する必要がある．加えて，He 量測定における測定器の感度は低く，且つ，現在 He 生成断面積測定に利用可能な中性子源では，測定試料内に蓄積される He 量は少ない．本研究では，これらの問題点を解決し，He 集積法を利用した He 生成断面積の測定に必要な装置および He 生成断面積の

測定手法を開発し，He 生成断面積の測定を行っており，以下の成果を得ている．

(1) He 生成断面積を He 集積法で測定するために解決すべき基本的問題は，感度が高く，且つ，試料溶融の際に生成される高いバックグラウンドガス中で，He 数の絶対測定が可能となる質量分析システムの開発である．測定装置の構造，構成の段階的改良に加え，測定手順，測定時間，標準 He ガス作製手順等の最適化を計り，微量 He 原子測定装置を総合的にシステムとして開発している．

(2) 開発したシステムでは，中性子照射をしていない Si のダミー試料を測定した場合，He 換算で6.3×10^7個のバックグラウンドが得られている．これは Si 試料に対して，原子比で 0.04ppt (parts per trillion) に相当する．中性子源の強度及び照射試料中の残留放射能強度を勘案して作製される測定対象試料は，通常，10^9～10^{11}個の Heを含んでいるので，バックグラウンドの大きさから考えると，測定システムの必要な性能を達成している．

(3) 中性子による He 生成断面積測定のための照射条件を充分に検討した上で，強力 14MeV 中性子源による中性子照射試料を作製し，Al，Si，Fe の He 生成断面積の 14MeV 付近でのエネルギー依存性の測定，C 及び合金であるステンレス鋼の 14MeV 近傍での He 生成断面積を測定している．

(4) 陽子による He 生成断面積測定のために 3 種類の照射システムを考案し，Al，Ni の陽子による He 生成断面積の測定を行い，相互の長短を比較して測定法を評価している．本測定データは，新しい情報を提供する核データであり，また，荷電粒子に対する He 生成断面積測定を He 集積法により測定する実験手法の開発を行っている．

以上要するに，本論文は，He 集積法による He 生成断面積測定に必要不可欠な微量 He 原子測定装置の開発を行い，中性子および陽子に対する He 生成断面積の測定方法を考案し，数種の He 生成断面積測定データを与えたもので，原子核工学に寄与するところが大きい．よって本論文は，博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　金　　哲　鎬（韓国）
学位記番号　総理工博乙第246号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　A NUMERICAL EXPERIMENT STUDY ON THE CIRCULATION OF THE JAPAN SEA (EAST SEA)
（日本海の循環に関する数値モデル研究）

論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　竹　松　正　樹
（副　査）　〃　〃　今　脇　資　郎
〃　〃　〃　増　田　　章

論文内容の要旨

過去の日本海の循環に関する研究は，水温と塩分などの海水特性値の分析や力学的計算によって行われた場合が多い．しかも主に，海洋観測が極前線以南の海域に偏って行われたため，日本海の循環研究も対馬暖流系を中心とした表層循環に関するものが，ほとんどであった．しかし，冷戦の終結とともに，極前線以北の観測も行われるようになり，また，人工衛星，深海測流，ADCP，中層フロート等の最新の装備を用いた最近の海洋観測によって，極前線以北の反時計回りの循環の確認や塩分極小を伴う中層水の分布状況の把握や，中，深層における活発な中規模擾乱の発見など，日本海全域における循環の様子が明らかになりつつある．本研究では，中規模渦も解像できるモデルを用いて，現在，明らかになりつつある日本海の全体的な循環像を再現し，その全体像を明らかにすることを目標としている．

大洋の海流を対象とした海洋大循環モデルでは，西岸境界流の離岸が観測より高緯度で起こるという共通の欠陥をもっているため，大洋の北西岸海域の海流及び水塊の形成を現実的に再現することが困難であり，今までである日本海の数値モデルも，このような overshooting の問題をかかえているのが現状である．本研究では，まず密度拡散を考慮した1.5層のモデルと多層位モデルを用いて日本海の循環と西岸境界流の離岸を決定する重要な要素などを考察した後，日本海の海洋循環の再現を試みた．本研究は以下の全4章で構成されている．

第1章では，日本海の地形の特性と海洋特性を概観し，研究方法と目的などを記述した．

第2章では，1.5層のモデルを用いて風と密度の拡散が日本海の海洋循環に及ぼす影響を考察した．過去の観測資料から，極前線以北の亜寒帯域の一般的な特徴として，反時計回りの循環が卓越していることが強く示されている．モデルでは Na et al. (1992) の風応力を駆動力とし，極前線以北での反時計回りの循環及び対馬暖流の分枝を共に再現することができた．亜寒帯循環の形成や日本海の西岸境界流である東韓暖流の離岸には，日本海北部及び北西部での風応力の正の curl が非常に重要な役割を果していることがわかった．さらに，密度の拡散効果を大きくした場合，日本

海の亜寒帯循環系が弱くなり東韓暖流の離岸位置も北上することが分かった．

第3章は7節で構成されており，多層位モデルをもちいた実験について述べられている．

第3章の1節は序論であり，2節では，本研究で行われた多層位モデルの2つの実験Ⅰ，Ⅱの設定条件の詳細が示されている．用いたモデルは水平格子間隔が1/6°，鉛直方向には19層位の分解能を持つ多層位モデルである．実験Ⅰでは，水平及び鉛直的に一定な拡散係数を与え，海表面の熱塩駆動条件として，水温及び塩分の観測値への restoring 条件を使用した．実験Ⅱでは，密度拡散として等密度面混合と Haney 形の熱 flux 条件を使用した．

第3章の3節では，各実験での東韓暖流の離岸を考察した．実験Ⅰ（一定な拡散係数）の場合，時間と共に，日本海の北西部の極前線以北の冷水域の上層（水深50～400m）では密度成層が弱くなり，風によって形成された冷水ドーム構造も時間と共に衰退した．夏季の反時計回りの亜熱帯循環系の弱化は東韓暖流の離岸緯度の北進を招いた．しかし，実験Ⅱの結果では，東韓暖流は冬季には36°30′N 付近で，夏季～秋季には38°～39°N 付近で離岸し，観測と一致する挙動を示した．以下の3節以降では実験Ⅱで得られた結果から，日本海の循環が議論されている．

第3章の4節では，東韓暖流と北朝鮮還流について考察した．東韓暖流は再循環を伴う西岸境界流の特性を示した．韓国東岸の36°N 付近で存在していた南側の再循環は6月以降には対馬海盆全体で水深 400m 以深まで達する時計回りの循環を形成することになる．北側の再循環は大和堆西方38°～40°N の間に存在し，8月から発達し始め10月～12月頃には南側の再循環よりさらに大きく発達する．対馬海盆の再循環の特徴は最近の ADCP 観測の結果とよく一致している．北朝鮮・リマン寒流は冬季に表層で北緯50°N 付近から37°N 付近まで，韓国東岸に沿って連続的に南下するが，非常に順圧的な構造を持ち，水深 400m 層ではさらに南下し，1～2月には隠岐堆を越えて能登半島付近まで達する．

第3章の5節では，日本沿岸分枝について考察した．日本沿岸分枝は3月から5月頃には，一部は本土沿いを，一部は隠岐諸島の北側を回って能登半島沖に至る．6月～7月には沖合いの流れが強くなり，8月から沿岸を離れ蛇行し始める．12月頃には蛇行の波峰と波谷の部分がそれぞれ高気圧性渦と低気圧性渦として孤立し，蛇行から分離される．この時の水温場は夏季の水塊配置模式図（長沼，1977）で示される能登半島と隠岐堆付近の冷・暖水域と概ね一致する．

第3章の6節では，日本海の中層水を調べた．韓国東岸で観測される中層水は Ulleung Is. の水深 200m～300m 付近で4月以降現われ，次第に南に張り出す．6月以降にはもう1つの低塩分の中層水が韓国東岸沿いに，岸からやや離れて南下する特徴を示している．本モデルの結果からも観測と同一の場所で2月～3月には沿岸側で，5月～6月には沖側で，見出される．モデルの速度場と塩分場の空間分布からこの中層水は，日本海の北西海域の低塩分水が，北朝鮮寒流によって冬季に表層以深で，韓国東岸に沿って37°N 付近まで輸送された後，対馬海盆に存在している東韓暖流水の再循環渦動によって更に南側に運ばれることが明らかになった．

第3章の7節では，深層循環について調べた．モデルの 1,835m 層で示される対馬海盆の循環は8月から1月までが反時計回りに，2月から7月までが時計回りに明瞭に区分される循環パターンを示している．特に，4月から7月までは上層の再循環によって駆動されているようである．2,435m 層で現われる大和海盆の循環もやはり，6月から12月までが反時計回り，1月から5月までが時計回りの2つに大別される循環パターンを示している．北側の日本海盆では大体，北東から南西に向かう流れが北側の斜面部に発達しているが，海盆の南側には中規模渦の存在が認められる．これは，極前線域の表層で発生した渦の影響のためであるように考えられる．

第3章の8節では，ラグランジアンドリフターを用いて海水の移動形態を調べ，日本海で今までアルゴスブイで得られたドリフターの軌跡の解析に非常に有効であることが分かった．

第4章では全体のまとめを行なった．

論文調査の要旨

東西冷戦等により主に，海洋観測が極前線以南の海域に偏って行われたため，過去の日本海の循環に関する研究は，対馬暖流系を中心として行なわれ，また多くが表層循環に関するものであった．しかし，東西冷戦の終了とともに日本海北部域の観測が行なわれるようになり，人工衛星，深海測流，ADCP，中層フロート等の最新の技術を用いた海洋観測によって，極前線以北の反時計回りの循環の確認や塩分極小を伴う中層水の分布状況の把握や，中，深層における活発な中規模擾乱の発見など，日本海全域における循環の様子が明らかになってきた．

本論文は，このような状況のもとで数値モデルを用いて日本海の海洋循環を再現し，その結果の信頼性を観測結果によって検証し，日本海の表層，中層及び深層の循環構造を明らかにしたもので以下の成果を得ている．

(1)まず，1.5層モデルを用いて，風が日本海の海洋循環に及ぼす影響を調べた実験では，日本海北部及び北西部での風応力の正の curl が亜寒帯循環の形成や東韓暖流の離岸に非常に重要な役割を果していることを見出している．

(2)つぎに，多層位モデルを用いた2つの実験を通して，東韓暖流の離岸の正確な再現に必要な数値モデル上の重要な要素を明らかにし，さらにそれらの実験の結果から以下のような日本海の循環についての新しい知見が得られている．

(3)東韓暖流は再循環を伴う西岸境界流の特性を示し，その季節変動や空間スケールは，最近の ADCP 観測の結果とよく一致していることを示している．北朝鮮・リマン寒流は冬季に表層で，韓国東岸に沿って37°N 付近まで南下するが，非常に順圧的な構造を持ち，中層ではさらに南下し，1～2月には隠岐堆を越えて能登半島付近まで達することを示している．

(4)日本沿岸分枝は春季には，本土沿いと隠岐諸島の北側を回って能登半島沖に至り，夏季には沖合いの流れが強くなり，それ以降沿岸を離れ蛇行する挙動を示している．秋季には蛇行から高気圧性渦と低気圧性渦がそれぞれ発達，分離し，観測される能登半島と隠岐堆付近の冷・暖水域と概ね一致する水温場を示す．

(5)再現された中層水の挙動は観測結果と良く一致し，その速度場と塩分分布からこの中層水は，日本海の北西海域で低塩分水から形成され，北朝鮮寒流によって冬季に表層以深で韓国東岸に沿って37°N 付近まで輸送された後，対馬海盆に存在している東韓暖流水の再循環渦動によって更に南側に運ばれることを示している．

(6)深層循環については，対馬海盆では8月から1月までが反時計回りに，2月から7月までが時計回りに明瞭に区分される循環パターンを示し，大和海盆でもやはり，6月から12月までが反時計回り，1月から5月までが時計回りの2つに大別される循環パターンを示す結果を得ている．北側の日本海盆では大体，北東から南西に向かう流れが北側の斜面部に発達しているが，海盆の南側には中規模渦の存在が認められることを見出している．

(7)ラグランジアンドリフターを用いた実験は，日本海で得られたアルゴスブイのドリフターの軌跡の解析に非常に有効であることを示している．

以上，本研究は日本海の水塊と海洋循環を再現し，対馬暖流の沿岸分枝や東韓暖流及びリマン寒流等の季節変動，そして日本海の中層水の循環と深層での循環像を明らかにしたもので，これらの成果は海洋科学上寄与するところが大きい．よって本論文は博士（理学）に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　松浦章裕（愛知県）
学位記番号　総理工博乙第247号
学位授与の日附　平成8年3月22日
学位論文題目　垂直平板上の気液2相流中移動現象に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　植田洋匡
（副　査）　〃　〃　及川正行
〃　〃　〃　尾添紘之

論文内容の要旨

気液2相流現象の研究は，ボイラーをより高圧・高熱負荷で運転するための知見を得る目的で始められ，また，電気化学工業装置や気泡塔などの装置の設計や効率的な運転を行うための基礎資料の取得のために数多く行われてきている．特に，数値解析は，気液2相流に関与するパラメータの多さから生ずる解析の困難さのため，初期には単相流と同様の取り扱いをする均質流モデルが用いられてきた．最近では，原子力発電の開始にともない，定常的な2相流現象のみならず，原子炉の異常発生時の安全性の問題から詳細な解析が試みられるようになった．この気液2相流現象の工業的な応用を考えるとき，気液両相の速度を個別に検討するとともに，流れに重大な影響をおよぼす気相の体積率分布（ボイド率）を明らかにすることが必要となる．

本研究では，垂直平板近傍の気液2相流中移動現象を解明することを目的とし，特に速度場とボイド率分布ならびに壁面での物質移動係数について，気液両相に個別の支配方程式をたてる2流体モデルを用い，SIMPLER 法による有限差分数値解析を行った．さらに，数値解析と同一条件下で行った実験結果と比較検討することにより2流体モデルの数値解析の妥当性を検証するとともに，気泡流の構造やその発達に及ぼす気泡発生量，気泡径，平板長さの影響を明らかにした．

第1章では，気液2相流の実験および数値解析の現状について概説した．特に，気液2相流に関する種々の数値解析のモデルおよびそれに適用できる乱流モデルについて比較，検討をおこない，本研究に用いた2流体モデルの優位性を示した．

第2章では，電解気泡流中に置かれた垂直平板に沿う気液2相流について，液相速度分布をレーザードップラー流速計により測定し，垂直平板回りの運動量移動について検討を行った．水素および酸素気泡流の場合ともに，最大上向液相速度は気泡発生量により変化するが，平板長さへの依存性は小さいことを示した．

平均壁面剪断応力は第4章で測定された垂直平板回りの抗力より求めた平均壁面剪断応力の実測値とよい一致を示しており，第2章での実験結果の妥当性が明確にされた．

第3章では，電解気泡流中に置かれた垂直平板電極に働く平均壁面剪断応力と平板上での物質移動係数の測定を行った．平均壁面剪断応力は垂直平板長さにほとんど影響されず，ただ気泡発生の電解電流すなわち気泡発生量の約0.6乗に比例して増加することを明らかにした．一方，平板上での物質移動係数は，単相流の層流強制対流物質移動の解，すなわち物質移動境界層の前域近傍に適用できる Leveque の解，および発達した域へ遷移する領域をも含んだ水科らの解により説明できることを示した．

第4章では，上昇気泡流中に置かれた垂直平板近傍の液相速度分布を，気泡に作用する流体力学的力を考慮した層流2流体モデルを用いて数値解析した．得られた解析結果から，速度境界層は気泡径が小さいほど厚くなることを，また，平板に働く平均剪断応力は，気泡径の差異によってもっとも大きく影響されること．最大液相速度および垂直平板長さの差異による影響は少なくなることを明らかにした．さらに，この層流数値解析結果から，2流体モデルの前提である気液両相に対する連続性が満たされる場合には，本数値解析が半無限流体中での気液2相流の解析に有効であることを明らかにした．

第5章では，第4章と同じ流れに対して混合距離モデルを用いた乱流気液2相流の数値解析を行い，第4章での層流解析の結果と比較，検討を行った．層流解析の場合には，数値解析結果と実験結果との定性的な一致は得られたが，定量的には両結果に大きな差が見られたのに対し，ここで行った乱流解析結果は定量的にも実験結果と良い一致を示し，微小な気泡を含む気液2相流に於いても乱流解析による考察が必要であることを示した．また，最も簡単な混合距離モデルでも実験結果を良好に説明することができ，その有効性を明らかにした．

第6章では，気泡発生を伴う垂直平板回りの乱流気液2相流を2流体モデルを用いて SIMPLER の手法により数値解析し，この解析とほぼ同一流動条件下での実験結果と比較，検討した．速度分布の数値解析結果と実験結果より，最大上向液相速度を示す垂直平板電極からの距離および上昇速度が0になる距離はほぼ一定となることが示された．測定された最大上向液相速度とその値を示す垂直平板からの距離は数値解析結果と良い一致を示した．平板に働く抗力測定より求められた平均壁面剪断応力は数値解析の液相速度分布より求められた解析値と良い精度で一致し，壁面ボイド率で良好に整理されることを示した．

第7章では，気泡発生を伴う垂直平板回りの乱流気液2相流中物質移動を2流体モデルと SIMPLER 法を適用して数値解析し，垂直平板上に電解気泡を発生させた場合の実験結果と比較，検討した．その結果，数値解析により得られた平均物質移動係数は，ボイド率の小さい場合には平板下端からの距離に関係なく一定値をとること，ボイド率の大きい場合には平板下端からの距離の増加とともにわずかに増加することを明らかにした．また，無次元物質移動係数 k^+ は，無次元平板長さ L^+ の小さい領域で，L^+ の増加とともに対数グラフ上で直線的に減少し，L^+ の大きい領域で一定値をとる傾向があることを示した．一方，実測された平均物質移動係数は，電解電流密度の小さい領域を除いて Janssen and Hoogland の相関式と良い一致を示し，また，数値解析により得られた k^+-L^+ の相関線とほぼ一致することを示した．

第8章では本研究で得られた結果を総括した．

論文調査の要旨

気液2相流の研究は，ボイラーをより高熱負荷で運転するための知見を得る目的で始められ，その後，電解槽や気泡塔などの装置の設計や効率的な運転を行う目的で数多く行われてきた．しかし，最近では，原子炉の設計や異常発生時の安全性の問題から2相流の内部構造や非定常特性など，さらに詳細な知見が求められている．この気液2相流現象の工業的な応用を考えるとき，気液両相の速度を個別に検討するとともに，流れに重大な影響をおよぼす気相の体積率（ボイド率）分布を明らかにすることが必要である．しかし，液体と気体の密度比は1000以上であることや，気相，液相のいずれかが分散相であることなどの理由により，気液2相流については数値モデルさえ確立されていないのが現状である．本論文は，上向きに流れる気泡流（液相：連続，気相：分散）の中に垂直平板を設置したときの平板まわりの気液2相流と垂直平板自体から気泡が発生するときの（水の電気分解）気液2相流の2つの基本的な流れを対象とし，これらの流れの中での運動量および物質移動の機構を実験と数値モデルによって解明したものである．実験では，平板まわりの液相速度の分布をレーザードップラー流速計により測定し，平板面の剪断応力，物質移動量をドラッグ法，電気化学的方法とにより測定している．数値モデルとしては，これまで均質流モデル，スリップ比モデル，ドリフトフラックスモデルなどが試みられてきたが，本研究では気相と液相に対する個々の運動方程式に両相間の相互干渉を定式化して「2流体モデル」を構築し，これを用いた有限差分数値解析結果を実験結果と

比較検討して「2流体モデル」の妥当性を検証している．さらに，実験と数値モデルから，気泡流の構造やその発達におよぼす気泡量，気泡径，平板長さの影響を明らかにしている．

著者は，まず，上向きに流れる水素および酸素気泡流の中に設置した垂直平板まわりの気液2相流についての実験から，水素および酸素気泡流の場合ともに，最大上向液相速度は気泡発生量により変化するが，平板長さへの依存性は小さいことを示している．また，平板に働く平均壁面剪断応力は垂直平板長さにほとんど影響されず，ただ気泡量の約0.6乗に比例して増加することを明らかにしている．また，平板上での物質移動速度は，単相流の層流強制対流物質移動の解，すなわち物質移動境界層の前縁近傍に適用できるLevequeの解，および発達域へ遷移する領域をも含んだ水科らの解により説明できることを示している。一方，気泡に作用する流体力学的力を考慮した層流2流体モデルを用いた数値解析から，速度境界層は気泡径が小さいほど厚くなること，平板に働く平均剪断応力は，気泡径の差異によって大きく影響されるが，最大液相速度および垂直平板長さにはほとんど依存しないことを示している．しかし，これらの結果は実験結果を定性的に説明できるものの定量的な一致は得られない．そこで，液相を乱流と仮定し，乱流モデルとして混合距離モデルを用いた乱流気液2相流の数値解析を行って，この数値モデルの結果が定量的にも実験結果と良く一致することを示し，微小な気泡を含む気液2相流に於いても乱流解析による考察が必要であることを示し，また，最も簡単な混合距離モデルでも実験結果を良好に説明することができることを示している．

次いで，垂直平板自体から気泡が発生するときの平板回りの乱流気液2相流を数値解析し，この解析とほぼ同一流動条件下での実験を行っている．速度分布の数値解析結果と実験結果から，最大液相速度を示す点の平板からの距離および速度境界層厚さは流れの方向にほぼ一定となることを示している．測定された最大上向液相速度とその値を示す平板からの距離ならびに平均壁面剪断応力は，数値解析値と良い精度で一致し，平均壁面剪断応力は壁面ボイド率で良好に整理されることを示している．さらに，気泡発生を伴う垂直平板まわりの乱流気液2相流中物質移動を数値解析し，垂直平板上に電解気泡を発生させた場合の実験結果と比較検討している．その結果，数値解析により得られた平均物質移動速度は，ボイド率の小さい場合には平板下端からの距離に関係なく一定値をとること，ボイド率の大きい場合にも平板下端からの距離の増加とともにわずかに増加するもののほぼ一定であることを示している．また，無次元物質移動係数 k^+ は，無次元平板長さ L^+ の小さい領域で，L^+ の増加とともに対数グラフ上で直線的に減少し，L^+ の大きい領域で一定値をとる傾向があることを示している．一方，実測された平均物質移動係数は，気泡量の小さい領域を除いてJanssen and Hooglandの相関式と良い一致を示し，また，数値解析により得られた k^+-L^+ の相関線とほぼ一致することを示している．

以上，本論文は，気液2相流に関する実験結果と数値解析結果の比較検討を行うことにより「2流体モデル」の数値解析の妥当性を検証し，気泡径やボイド率などの種々のパラメータが気泡流の構造やその発達におよぼす影響を明らかにしており，工学上寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　洪　鍾　宇（韓国）
学位記番号　総理工博甲第197号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　Experimental Investigation of Supersonic Nozzle Flow with Shock Wave/Turbulent Boundary Layer Interaction
（衝撃波と乱流境界層の干渉を伴う超音速ノズル流れの実験的研究）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　松　尾　一　泰
（副　査）　〃　〃　小　野　信　輔
〃　〃　〃　速　水　洋

論文内容の要旨

管内の超音速流れが亜音速に減速される際に形成される垂直衝撃波は壁面に沿って発達する境界層と干渉し，分枝衝撃波あるいは擬似衝撃波になる．この干渉により衝撃波は不安定となり，ある定在位置を中心に前後に振動する．このような衝撃波と境界層の干渉による流れの不安定現象はジェットエンジンの空気取入口，超音速あるいは遷音速ノズルやディフューザなどに見られ，これらの機器の性能の低下や騒音，系の疲労破壊の原因となっている．このため，衝撃波と乱流境界層の干渉問題については古くから数多くの研究がなされてきたが，まだ多くの不明な点が残されている．

このような観点から，本論文は，大気吸込み式風洞を用い，ノズル内に発生する弱い垂直衝撃波と乱流境界層の干渉について，詳細な実験を行い，干渉領域の時間的平均流れと時間的変動流れの特性を調べ，この

ような干渉を伴う超音速ノズル内の流れを明らかにしたもので，7章より構成されている．

第1章では，本論文の研究目的を概説し，超音速内部流れにおける垂直衝撃波と乱流境界層の干渉に関する研究の重要性を述べた．

第2章では，内部流れにおける衝撃波と乱流境界層との干渉に関する従来の研究を時間的平均流れ特性と時間的変動流れ特性の観点からとりまとめ，本研究の背景を具体的に示した．さらに，外部流れと内部流れにおける従来の衝撃波の振動モデルをまとめて説明した．

第3章は，本研究で使用した実験装置と測定装置及び実験方法についての記述である．実験には大気吸込み式風洞を用い，上壁が平板で下壁がラバルノズルから成る二次元超音速ハーフノズルを測定部に取り付けて実験を行い，上壁の平板に取り付けた多数の圧力変換器により時間的平均静圧と変動静圧を計測した．干渉の様子はシュリーレン法による可視化を行うとともに，ラインイメージセンサにより振動する衝撃波の動きを直接計測した．

第4章には，変動静圧や振動する衝撃波など，時間的に変動する量を統計的に処理する方法が記述してある．変動量を定量化する通常の統計処理法に加え，垂直衝撃波と乱流境界層の干渉による静圧変動の間欠性を表す方法を示した．

第5章では，衝撃波の直前マッハ数が約1.1から1.8までの範囲の衝撃波と壁面境界層との干渉の時間的平均流れ特性に関する実験結果について記述してある．干渉領域における上壁中心線上の静圧は衝撃波直前の静圧から流れ方向に増加するが，その静圧分布における最初の折れ曲がり点に注目し，流れを四つのパターンに分類するとともに，それぞれのパターンの特徴やマッハ数の範囲を示した．また，圧縮コーナをまわる外部流れなどに関連して提唱され適用されてきた衝撃波と境界層の干渉に関する自由干渉の概念が，本論文のような内部流れについても適用できることを示した．さらに，干渉により生じる分枝衝撃波の三重点高さと上流マッハ数，上流境界層厚さ，および流路幅の関係を明らかにした．

第6章には，衝撃波の直前マッハ数が1.27，1.38及び1.60の場合の，干渉によって誘起される流れの振動特性について記述している．壁面静圧の時間的平均値からのずれの二乗平均値は，干渉域上流で極めて小さく，干渉域では急激に増加して最大となり，その下流では急激に減少した後ほぼ一定となる．二乗平均値が最大となる位置は主流の垂直衝撃波の時間的平均位置にほぼ対応する．また二乗平均値の最大値はマッハ数が大きいほど大きい．壁面静圧変動のパワースペクトル密度関数の周波数に対する分布は周波数が1kHz以下の低周波域と1kHz以上の高周波域に分けられる．干渉域より上流では，高周波変動成分のみが観察される．干渉域に入ると，高周波域のパワースペクトル分布はあまり変化しないが，低周波域の変動成分は急激に増加し，最大となった後減少する．低周波域におけるピーク周波数は数百Hzのオーダで，超音速ディフューザにおける垂直衝撃波と乱流境界層の干渉場において測定された従来の結果とよく一致する．以上の結果より，衝撃波の振動原因は上流の乱流境界層内部における乱れには無関係で，干渉に基づく境界層のはく離域の変動により衝撃波背後の流れの有効断面積が変動することにあると推測される．

第7章では，以上の結果をまとめて本論文の結論を示すとともに，今後の研究課題について述べている．

論文調査の要旨

超音速ノズルや超音速ディフューザなどでは流路内に垂直衝撃波が発生し，流路壁に沿って発達する境界層と干渉する．この干渉は，衝撃波の形状を変化させるだけでなく，衝撃波の振動や流れ場の圧力などの時間的変動をひき起こし，機器の性能低下や騒音の原因となっている．このため，ノズルなどにおける衝撃波と乱流境界層の干渉問題については古くから多くの研究がなされてきたが，まだよく分かっていない点も多く残されており，その解明が望まれている．

本論文は，マッハ数が1.1～1.8の範囲の垂直衝撃波と乱流境界層の干渉を伴う超音速ノズル内の流れについて主として実験的に研究した結果をまとめたもので，干渉領域の時間的平均流れと時間的変動流れに関して，以下の点を明らかにしている．

まず，干渉領域における壁面静圧の時間的平均値は衝撃波直前の値から流れ方向に増加するが，その静圧分布における最初の折れ曲がり点に着目し，流れを四つのパターンに分類するとともに，それぞれのパターンにおけるマッハ数の範囲や境界層のはく離の状態を明らかにしている．また，上述の分布における最初の折れ曲がり点における静圧と衝撃波直前静圧の比が上流マッハ数のみの関数で表されることから，圧縮コーナーをまわる外部流れなどに関連して提唱され適用されてきた衝撃波と境界層の干渉に関する自由干渉の概念が本論文のような内部流れにも適用できることを示している．さらに，干渉により生じる分枝衝撃波の三重点高さについて考察し，ノズルのような内部流れでは，三重点高さは上流マッハ数，上流境界層厚さだけでなく，流路形状にも依存することを示し，その関係を明らかにしている．

つぎに，本論文では，干渉領域全体にわたり壁面静

圧の時間的変動を詳細に測定し，その結果をスペクトル解析することにより，衝撃波の振動の様相を明らかにし，振動の原因について考察している．本実験によれば，壁面静圧の変動成分の二乗平均値は，干渉域上流では極めて小さく，干渉域では急激に増大して最大となり，その下流では急激に減少した後ほぼ一定となる．二乗平均値が最大となる位置は主流の垂直衝撃波の時間的平均位置にほぼ対応する．壁面静圧変動のパワースペクトル密度関数の周波数に対する分布を大ざっぱに 1kHz 以下の低周波域と 1kHz 以上の高周波域に分けて考えると，干渉域より上流では高周波変動成分のみが観察され，干渉域に入ると低周波域の変動成分が急激に増加し，垂直衝撃波の時間的平均位置で最大となった後その下流では距離とともに減少する．以上の結果より，衝撃波の振幅原因は上流の乱流境界層内部における乱れには無関係で，干渉に基づく境界層の変動により衝撃波背後の流れの有効断面積が変動することにあるという結論を得ている．

以上要するに，著者は本論文において超音速ノズル内の衝撃波と乱流境界層の干渉を伴う流れ場を四つのパターンに分類するとともに，流れの振動現象に関して多くの重要な知見を得ており，これらの成果は流動工学上寄与するところが大きい．よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる．

氏　名(本籍)　赤　星　博　輝(熊本県)
学位記番号　総理工博甲第198号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　A Study on Design Support for Computer Architecture Design
(コンピュータ・アーキテクチャの設計支援に関する研究)
論文調査委員
(主　査)　九州大学　教　授　安　浦　寛　人
(副　査)　〃　〃　雨　宮　真　人
〃　〃　〃　長谷川　隆　三
〃　〃　〃　島　崎　眞　昭

論文内容の要旨

近年のマイクロプロセッサ（以後，プロセッサ）設計を取り巻く環境は，VLSI 技術および CAD 技術の進歩，計算機パワーの増大の3つの点から大きく変化している．これらの変化によって，プロセッサの設計手法が変わりつつある．

本研究では，コンピュータ・アーキテクチャを設計するための次世代の支援環境に関する研究を行なった．ハードウェアとソフトウェアのトレードオフを考慮して設計を行うための設計手法を提案した．その設計手法を支援するために，*COACH* と呼ぶ設計支援システムを作り，そこで必要となる以下の3つの基本技術を開発した．*COACH* ではこれまでの論理合成やレイアウト合成などの支援をそのまま利用して，新たな設計支援を構築するために，ハードウェア記述言語によるプロセッサ設計からの命令抽出技術を開発した．抽出した命令から高速シミュレーション・モデル生成，および，コンパイラ生成に関する技術の開発を行った．この命令抽出，高速シミュレーション・モデル生成，コンパイラ生成に関する技術を，いくつかのプロセッサ設計例を用いて評価・検討した．本論文は7章で構成される．

第1章では，本研究の基礎となるこれまでの VLSI 技術，CAD 技術，そして，プロセッサの進歩について述べる．また，本研究の背景ならびに関連する技術動向についてまとめている．

第2章では，アーキテクチャ設計支援の研究を分類し，プロセッサを中心とするシステムに対する設計支援について述べる．プロセッサを中心とするシステムでは，ハードウェアとソフトウェアのトレードオフの検討が重要であるために，ハードウェア/ソフトウェア協調設計という手法が取り入れられている．ハードウェア/ソフトウェア協調設計を行うシステムを，プロセッサ自体に対する設計を行う支援と汎用プロセッサのコ・プロセッサなどの付加回路を設計する2つのタイプに分類し，それぞれの特徴について述べる．

第3章では，我々のターゲットであるプロセッサ設計支援に対する設計手法の提案，および，その設計手法をサポートするための設計支援システム *COACH* について述べる．本論文で提案した設計手法では，アーキテクチャ設計の段階で，設計支援ツールを最大限活用して仮想プロトタイピングを行い，その上で評価を行う．ハードウェアを評価するために論理/レイアウト合成を行い，チップ面積，クロック周波数，消費電力などの評価を行う．それと同時に，コンパイラを生成し，ハードウェアとソフトウェアを合わせたシステムの評価を行う．アーキテクチャ設計の段階で，ハードウェアとシステムの評価を同時に行うことで，早い段階で問題点の解消をはかることができる．そのための支援として *COACH* では，ハードウェア記述言語によるプロセッサ記述から高速シミュレーション・モデルとコンパイラを生成する．生成されたコンパイラを用いてアプリケーション・プログラムをコンパイルし，高速シミュレーション・モデルでアプリケーション・プログラムを用いてシミュレーションを行うことが可能となる．ハードウェア記述言語による

記述から高速シミュレーション・モデルやコンパイラを生成することで，既存の論理/レイアウト合成といった支援はそのまま利用可能である．

第4章では，ハードウェア記述言語によるプロセッサ記述から命令セットを抽出する，命令抽出について述べる．このためにARETというツリー状の表現形式を提案した．ハードウェア記述言語による記述をARETに変換し，ARETに対して汎用レジスタなどのまとまりのあるものに対してグループ化処理を行い，命令を抽出する．この時，命令がどのようにプロセッサの状態を変化させるかといった命令の動作を抽出する．16ビットと32ビットのプロセッサについて実験を行って，実際に命令の動作が抽出ができることを示した．

第5章では，抽出された命令の情報から高速シミュレーション・モデルを生成する手法について述べる．アーキテクチャ設計では，用途に応じてシミュレーション・モデルを生成することが必要となるが，これまでは，上位レベルのシミュレーション・モデルを生成する技術がなかった．高速にシミュレーションするための命令レベルのシミュレーション・モデルを提案する．抽出された命令の動作から，依存関係を解析し，リスト・スケジューリングを用いて高速シミュレーション・モデルを生成する．本手法で生成された高速シミュレーション・モデルは，現在広く用いられているRTレベルのシミュレーション・モデルと比べて350−5,000倍のスピードでシミュレーションをすることが可能であり，1秒に100,000命令以上のシミュレーションが可能であることを示した．

第6章では，抽出された命令の情報からコンパイラを生成する方法について述べる．コンパイラをプロセッサ・アーキテクチャに非依存なフロント・エンドとプロセッサに依存するバック・エンドに分割して構成することで，アーキテクチャに応じてコンパイラを生成することができる．コンパイラを生成する場合には，フロントエンドが生成した中間コードとプロセッサの命令セットをどのようにマッピングをとるかという問題がある．Ahoらが提案している木変換という手法を使用する．木変換では，動的計画法を用いて命令のマッピングを行うために，質の良いコードを生成することができる．抽出した命令を木変換のルールとして使用することで，コンパイラを生成する．コンパイラ・ジェネレータのプロトタイプを作成し，32ビットプロセッサのコンパイラを生成した．その生成したコンパイラのコンパイルしたコードとGCC1.37.1のコンパイルしたコードを比較した結果，ほぼ同等の質のコードが生成できたことが確認できた．

第7章では，本研究の成果をまとめる．*COACH*では，ハードウェア記述言語による記述から命令抽出を行うことで，統合した設計支援環境の作成が可能であることを示した．*COACH*の基本的なコンセプトは，ハードウェアとソフトウェアを合わせて評価を行うものであり，そのために性能評価のための支援環境を作成した．本論文で開発した技術は，今後のアーキテクチャ設計支援に有効性を示した．

論文調査の要旨

近年のマイクロプセロッサ（以後，プロセッサ）設計を取り巻く環境は，VLSI技術およびCAD技術の進歩，計算機パワーの増大の3つの点から大きく変化している．この変化によって，プロセッサの設計手法が変わりつつある．

本論文は，今後の計算機アーキテクチャに対する設計支援に指針を与えるものである．本研究で得られた成果は，以下の4点に要約できる．

(1)ハードウェアとソフトウェアのトレードオフを考慮して設計を行う設計手法の提案

本論文では，アーキテクチャ設計の段階で，設計支援ツールを最大限活用して仮想プロトタイピングを行い，その上で評価を行う設計手法を提案している．ハードウェアを評価するために論理/レイアウト合成を行い，チップ面積，クロック周波数，消費電力などの評価を行う．それと同時に，プログラミング言語に対するコンパイラを生成し，ハードウェアとソフトウェアを合わせたシステムの評価を行う．アーキテクチャ設計の段階で，ハードウェアとソフトウェアの評価を同時に行うことで，早い段階でシステムの問題点の解消をはかることができる．この設計手法を支援するために，以下の(2)～(4)の3つの基本技術を開発している．

(2)ハードウェア記述言語によるプロセッサ設計からの命令抽出技術の開発

ハードウェア記述言語によるプロセッサの設計記述から命令セット・レベルの情報を抽出する命令抽出技術を開発し，このためにARETという木状の表現形式を提案している．ハードウェア記述言語による記述をARETに変換し，汎用レジスタなどのまとまりのあるものに対してグループ化処理を行い，命令を抽出する．これによって，命令がどのようにプロセッサの状態を変化させるかといった命令の動作に関する情報が抽出できる．16ビットと32ビットのプロセッサについて実験を行い，実際に命令の動作が抽出できることを示している．

(3)高速シミュレーション・モデル自動生成技術の開発

アーキテクチャ設計では，用途に応じてシミュレーション・モデルを生成することが必要となるが，これ

までは，上位レベルのシミュレーション・モデルを自動的に生成する技術がなかった．本論文では，上位レベルで高速にシミュレーションするための高速シミュレーション・モデル生成技術を提案している．(2)で抽出された命令の動作から，依存関係を解析し，リスト・スケジューリングを用いて高速シミュレーション・モデルを生成する．本手法で生成された高速シミュレーション・モデルは，現在広く用いられているレジスタトランスファ・レベルのシミュレーション・モデルに比べて350～5,000倍の速度でシミュレーションをすることが可能であり，1秒に100,000命令以上のシミュレーションが可能であることを示している．

(4)コンパイラ自動生成技術の開発

コンパイラはアーキテクチャ性能評価には不可欠である．コンパイラを作成する場合には，フロントエンドが生成した中間コードに対してプロセッサの命令セットをどのようにマッピングするかという問題がある．本論文では，命令抽出技術と Aho らが提案している木変換という手法を組み合わせることで，ハードウェア記述言語によるプロセッサ設計記述からコンパイラを自動生成できることを示している．木変換では，動的計画法を用いて命令のマッピングを行うために，質の良いコードを生成することができる．生成したコンパイラのコンパイルしたコードと既存のコンパイラ(GCC1.37.1)がコンパイルしたコードを比較した結果，ほぼ同等の質のコードが生成可能であることを示している．

以上要するに本研究は，計算機アーキテクチャをハードウェアとソフトウェアのトレードオフを考慮しながら設計するために必要となる3つの技術，1)命令抽出技術，2)高速シミュレーション・モデル生成技術，3)コンパイラ生成技術を開発し，その有効性を示したもので情報システム学上寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　丸　山　　修（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第199号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　Graph Inference from Walks
（歩行からのグラフ推論）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　宮　野　　悟
（副　査）　〃　〃　松　尾　文　碩
〃　〃　〃　有　川　節　夫
〃　〃　助教授　篠　原　　歩

論文内容の要旨

辺に記号をラベルとして割り当てた辺彩色グラフ G 上の歩行を，G のすべての辺を含むパスとする．グラフ G の各辺 e_i に割り当てられている記号を s_i とすると，辺の列が $e_1, e_2, \cdots, e_k$ の G 上の歩行から文字列 $x=s_1 s_2 \cdots s_k$ を得ることができる．このとき，グラフ G は文字列 x の歩行を実現するという．歩行からのグラフ推論問題とは，記号列 x が与えられたとき x の歩行を実現するグラフでその辺の個数が最小なものを同定する問題である．この問題に対し，最大次数2のグラフである線形連鎖または閉路を推論する場合は $O(n^5)$ 時間で解けることが Aslam と Rivest によって示され，その時間計算量は Raghavan によって $O(n \log n)$ 時間にまで改善されている．同時に Raghavan は，最大次数が定数 $k(\geq 3)$ 以下である次数限定グラフを推論する問題が NP 完全となることを示している．

本論文の第2章では，まず，Church-Rosser 性を満たす木書き換えシステムを考案し，与えられた記号列の歩行を実現する最小木を同定する歩行からの木推論問題が $O(n)$ 時間で解けることを示した．さらに，求める木を次数限定木に制限すると問題は NP 完全となることを証明した．これらの結果から，次数による制限は木構造に対してグラフ推論問題の計算量を増大させる強い要因であることがわかる．

さらに，次数の制限が歩行からのグラフ推論問題の計算量に与える影響を解明するために，木構造よりも単純な構造をもつ最大次数3の木 (1,1) キャタピラーを考察した．(1,1) キャタピラーとは，線形連鎖の各頂点に高々1個の辺を付加することにより得られるグラフである．歩行からの線形連鎖推論問題は Aslam らによって多項式時間で解けることが判明しているが，本論文では，歩行からの (1,1) キャタピラー推論問題が NP 完全となることを証明し，線形連鎖の各頂点に高々一個の辺の付加を許しただけでグラフ推論問題は多項式時間で解くことが困難となることを明らかにした．

この結果に加えて，MAX SNP 困難性を示すことにより，P≠NP のもとでこの問題が多項式時間近似スキームをもたないこと，及び，近似誤差が2以下の多項式時間近似アルゴリズムをもたないことを証明した．

グラフ G 上の歩行は G のすべての辺を含むパスであるが，G 上の部分歩行は G 上のパスと定義される．第3章で論議する部分歩行からの木推論問題とは，記号列の有限集合 S が与えられたとき，S の各文字列の部分歩行をすべて実現する最小木を同定する問題である．この問題は，定義から明らかなように，与えら

れる文字列が1本のときは歩行からの木推論問題と一致する．歩行からの木推論問題は線形時間で解けること，及び，木の次数を制限するとNP完全になることを第2章で示しているが，部分歩行からの木推論問題は木の最大次数制限の有無に関わらずNP完全になることを証明した．さらに，部分歩行からの線形連鎖推論問題について考察した．歩行からの線形連鎖推論問題は多項式時間で解けることがAslamらによって示されているが，本論文では，木推論問題の場合と同様に，部分歩行からの線形連鎖推論問題もNP完全になることを証明した．これらの結果により，部分歩行を実現すべき文字列の個数が任意有限個となると，グラフ推論問題は計算上困難な問題に変わることが明らかになる．

以上の結果に加えて，MAX SNP困難性を示すことにより，P≠NPのもとで多項式時間近似スキームが存在しないことを証明した．一方で，それぞれの問題を解く多項式時間近似アルゴリズムを構築した．

第4章で論ずる歩行実現問題とは，インスタンスとして文字列 x に加えグラフ G が与えられ，グラフ G 上の x の歩行の存在を判定する問題である．この問題に対し，グラフの線形連鎖分解という概念を導入し，その線形連鎖分解のサイズの増加にともなって歩行実現問題の計算量も増大することを明らかにした．とくに，線形連鎖分解のサイズが辺の個数に比例するような木の族に対しては，同色の辺を有する頂点がただ一個存在するだけで歩行実現問題はNP完全になることを示し，歩行実現問題の困難さの本質を究明した．

論文調査の要旨

グラフ推論問題は，未知のグラフの構造についての低次情報からそのグラフの構造そのものを推定する問題である．入出力情報からのオートマトンの学習問題やマルコフ連鎖の推定等は，このグラフ推論としてとらえることができる．また，アミノ酸配列という1次構造からタンパク質の3次構造を推定する問題もこのグラフ推論の1つと考えることができる．さらに，自律ロボットによる環境認識の問題もグラフ推論問題としてこれまで議論されてきている．このように，グラフ推論は，多様な応用が強く期待されている問題である．J. A. AslamとR. L. Rivestによって定式化された歩行からのグラフ推論問題は，未知の辺彩色グラフの各辺を少なくとも1度通るパス上の辺のラベル情報から，その未知のグラフを同定する問題である．歩行からのグラフ推論問題は，グラフを線形連鎖及び閉路に限定した場合には多項式時間アルゴリズムが知られていたが，問題のもつ本質的な計算量および多項式時間アルゴリズムの可能性は解明されていないままであった．

本論文では，この歩行からのグラフ推論について，新たな観点からの研究も含め，重要な結果を得ている．主な結果は，以下の3点に要約できる．

(1)木からなるグラフのクラスに対して，歩行からのグラフ推論問題に新展開を与えている．辺彩色グラフ G のすべての辺を含むパスを歩行とよび，そのパス上の辺のラベルからなる文字列をトレースとよぶ．グラフのクラス C に対する歩行からのグラフ推論問題とは，文字列 x が入力として与えられたとき，x をトレースとする歩行を実現するような C に属する最小のグラフ G を求める問題である．本論文では，Church-Rosser性を満たす木書き換えシステムを考案し，歩行からの木推論問題が線形時間で解けることを証明している．これまで，多項式時間のグラフ推論アルゴリズムは，線形連鎖からなるグラフのクラスや閉路からなるグラフのクラスに対してのみ知られていたが，この結果は，次数を限定しない木のクラスに対しても歩行からのグラフ推論が極めて効率よくできることを明らかにしている．一方，歩行からのグラフ推論問題の計算の困難さについての研究は，R. V. Raghavanによって，最大次数が $k(\geq 3)$ であるグラフのクラスに対して，この問題がNP完全となることが知られていた．本論文では，(1,1) キャタピラーという線形連鎖の各頂点に高々1個の辺を付加することにより得られるグラフのクラスに対して，歩行からのグラフ推論問題がNP完全となることを証明している．この結果は，(1,1) キャタピラーが最大次数が3の木であること及び線形連鎖の場合には上述のように多項式時間アルゴリズムが存在することから，次数の制限が歩行からのグラフ推論問題の計算量に与える影響を究極のところで解明したものといえる．さらに，この問題のMAX SNP困難性を証明し，これにより，P≠NPのもとでこの問題が多項式時間近似スキームをもたないことを明らかにしている．また，近似誤差が2以下の多項式時間近似アルゴリズムが存在しないことも証明し，多項式時間での近似誤差の下限を与えている．

(2)歩行からのグラフ推論問題が1つの文字列からグラフを推論する問題であるのに対し，部分歩行からのグラフ推論という複数の文字列からグラフを推論する問題を定義し，木のクラスと線形連鎖のクラスに対して，部分歩行からのグラフ推論問題がNP完全となることを証明し，この問題が歩行からのグラフ推論問題とは大きく異なった計算量をもつことを明らかにしている．また，MAX SNP困難性や多項式時間近似可能性を証明することにより，この問題の多項式時間計算可能性についての限界を明らかにしている．

(3)歩行実現問題とは，インスタンスとして文字列

xとグラフGが与えられたとき，トレースxをもつ歩行がグラフG上で実現可能であるかを判定する問題である．この問題に対して，グラフの線形連鎖分解という概念を導入し，線形連鎖分解のサイズが定数であるクラスに対しては，NLOGで解けること，及び，線形連鎖分解のサイズが辺の個数に比例するような木の族に対しては，同色の辺に接する頂点がただ一個存在するだけで歩行実現問題はNP完全になることを示している．これにより，歩行実現問題の計算量は線形連鎖分解のサイズと強い関係があることを明らかにしている．

以上要するに，本論文は，歩行からのグラフ推論問題，部分歩行からのグラフ推論問題，及び歩行実現問題に関して，多項式時間計算可能性とその限界を究明したものであり，情報科学上寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　川　野　哲　生（大分県）
学位記番号　総理工博甲第200号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　超並列計算機用細粒度処理プロセッサの構成方式に関する研究

論文調査委員

（主　査）　九州大学　教　授　雨　宮　真　人
（副　査）　〃　〃　安　浦　寛　人
〃　〃　〃　長谷川　隆　三
〃　〃　〃　牧之内　顕　文

論文内容の要旨

並列計算機を開発する上で重要な点は，計算機をスケーラブルなものとし，より多くのプロセッサを追加することにより，より優れた性能が得られるようにすることである．現在，数十プロセッサ程度の並列計算機は既に実用化されているが，百プロセッサ以上の規模では実用的でかつ十分な性能が得られている計算機はない．百プロセッサ以上の超並列計算機を実用化するためには，ハードウェア／ソフトウェア双方の変革が必要である．

超並列計算機においては，遠隔メモリ参照や遠隔手続き呼び出しが頻繁に発生する．プロセッサが通信のリクエストを発行してからその結果を受理するまでの時間をレイテンシと呼ぶ．一般にプロセッサ内の処理に比べ，プロセッサ間通信の速度は非常に遅く，遠隔メモリ参照等に伴う大きなレイテンシが深刻な問題となる．メモリアクセスに対するレイテンシを小さくするために一般的にはキャッシュ機構が用いられる．しかし，並列計算機では同一データが複数のキャッシュに存在する場合のデータの更新における一貫性保証の問題（キャッシュコヒーレンス問題）が生じる．特に大規模な並列計算機でのキャッシュコヒーレンス問題の解決は非常に困難であり，キャッシュ機構によるレイテンシ問題の解決は非現実的である．また，遠隔手続き呼び出しによるレイテンシの問題に対してはキャッシュは効力を持たない．

レイテンシ問題の解決法として，マルチスレッド実行によるレイテンシの隠蔽がある．これは，プロセッサがレイテンシの間に他の実行可能な処理を行なうことによりプロセッサ稼働率の低下を防ぐ方法である．超並列計算機においてはレイテンシを伴う命令が頻繁に発行される．そのたびにプロセッサの処理を他の実行可能な処理に切り替え実行する方式を細粒度処理方式と呼ぶ．効率的な細粒度処理のためには処理の切り替え（コンテクストスイッチ）を低コストで行うことのできるプロセッサを開発する必要がある．

本研究は，データ駆動方式をベースとし数百台以上の超並列計算機に適した細粒度処理向きのプロセッサ方式の提案，および，この方式による細粒度処理の有効性を検証することを目的とする．本論文では，専用設計と汎用プロセッサを用いた設計の2方式の細粒度処理プロセッサを提案し，その性能評価を行ない本方式の有効性を示した．

本研究で行ったことは以下の通りである．

(1)並列計算機Datarol-Ⅱを設計し，細粒度処理の効率的実行を目的とした専用設計によるプロセッサ方式を提案した．また，ソフトウェアシミュレーションによりその有効性を明らかにした．

(2)並列計算機KUMP/Dを設計し，汎用高速プロセッサを利用して細粒度処理用のプロセッサを構成するための付加回路の構成法を提案した．また，そのメッセージ処理能力を評価し，(1)で提案したプロセッサとほぼ同等の性能を持つということを示した．

(3)(1)，(2)の設計，評価結果をもとに，超並列計算機用プロセッサの設計指針を示した．

本論文は5章からなる．

第1章では，本研究を行なう背景とその目的，および本研究の成果の概要について述べる．

第2章では，本研究で提案する超並列計算機用プロセッサのベースとなる，データ駆動型並列計算機とその発展形であるDatarol方式について，その方式と特徴，および問題点について述べる．

第3章では，本研究で開発した並列計算機Datarol-Ⅱについてそのプロセッサ方式の提案，および評価結果について述べる．Datarol-Ⅱプロセッサで

はデータ駆動方式のプロセッサアーキテクチャをもとに，現在のRISC型高性能プロセッサで一般的なパイプラインや高速レジスタの機構を採り入れ，従来のデータ駆動型のプロセッサアーキテクチャの問題点の解決を行なっている．データ駆動型のプロセッサアーキテクチャにRISC型プロセッサの技術を導入する際の問題点はコンテクストスイッチのオーバーヘッドであり，Datarol-Ⅱプロセッサでは独自のパイプライン構成による自動ロードストア機構を提案した．これにより，演算とメモリアクセスの同時処理を実現し，コンテクストスイッチのオーバーヘッドを軽減した．また，Datarol-Ⅱプロセッサでは，細粒度処理用の階層的なメモリ構成と負荷制御機構を提案した．ソフトウェアシミュレーションにより，Datarol-Ⅱプロセッサにおける，自動ロードストア機構の効果，細粒度処理によるレイテンシ隠蔽の効果，負荷制御の効果，についての性能評価を行なった．その結果，従来の細粒度処理において実行時間の大きな部分を占めていたコンテクストスイッチに伴うメモリアクセスが，Datarol-Ⅱで考案した自動ロードストア機構により演算処理と並行して実行され，処理時間が短縮されることが確認された．通信のレイテンシを変化させ演算処理部の稼働率の変化を測定し，細粒度処理によるレイテンシ隠蔽の効果について調べた結果，Datarol-Ⅱプロセッサでは，ほぼ理想値に近いレイテンシ隠蔽の効果が達成できることを確認した．また，通常のデータ駆動的な実行ではメモリアクセスの局所性が乏しく，階層的なメモリシステムが効果的に機能しないような実行形態の応用に対しても，負荷制御機構の働きにより，メモリアクセスの局所性が向上し，階層メモリシステムが効果的に機能することを確認した．

第4章では，本研究で開発した並列計算機KUMP/Dについてそのプロセッサ方式および評価結果について述べる．並列計算機KUMP/D用プロセッサとして，市販高性能マイクロプロセッサ（CPU）とプロセッサ間通信用の付加回路を加えたプロセッサの提案を行う．本章では，まず，FMD（Fine-grain Message Driven Mechanism）方式を提案する．FMD方式は非常に簡単なメッセージによりプログラム実行の制御を行なう方式で，市販プロセッサに比較的簡単な回路を付加することにより実現できる．FMD方式に基づいた細粒度処理用の付加回路（FMP: Fine-grain Message Processor）を提案する．FMPは比較的簡単な回路で，細粒度メッセージの送受信，および，同期の機能を提供し，汎用高速プロセッサでの細粒度処理の補助を行う．KUMP/Dプロセッサでは，CPUとFMPとのメモリ領域を分離することで，同期に伴うメモリアクセスによるCPU処理への影響を大幅に低減させた．さらに，FMPに細粒度プロセスのためのメモリ資源管理機構や負荷制御機構を導入し，FMD方式による細粒度実行をより効率的に行なう．KUMP/Dのメッセージ通信の処理能力を専用設計のプロセッサであるDatarol-Ⅱプロセッサと比較し，1/2の動作クロックで動作するDatarol-Ⅱプロセッサと同程度の細粒度メッセージ処理能力を持つことを示した．また，FMD方式による単純なメッセージ通信方式は，プロセッサ間ネットワーク設計においても設計の簡略化，および制御の簡単化による速度の向上の点で有効である．細粒度処理による優れたレイテンシ隠蔽能力により，ネットワークはレイテンシに対する制約が少なく，スループットを重視した設計が行えるという特徴を持つ．

最後に，第5章では本研究のまとめとして，第3章で提案したDatarol-Ⅱプロセッサと第4章で提案したKUMP/Dプロセッサの2方式の設計，評価結果をまとめるとともに，それらをもとに超並列計算機用プロセッサの設計指針として，数千プロセッサまでの規模では汎用プロセッサに通信用回路を付けた方式が，それ以上の規模では専用設計方式が適していることを示した．また，今後の課題と展望について述べる．

論文調査の要旨

超並列計算機は多数のプロセッサを組み込んで結合しこれを並列に動作させることによって超高速処理を実現するものである．超並列計算機を開発する上で重要な点は，計算機をスケーラブルなものとし，投入したプロセッサの個数に見合うだけの性能を引き出すことができるようにすることである．現在，数十プロセッサ程度の並列計算機はすでに実用化されているものの，数百プロセッサ以上の規模を持つ汎用の超並列計算機については，プログラミングの容易性などの点からみて，実用的かつ十分な性能を発揮するものはまだない．超並列計算機を実用化するには，ハードウェアとソフトウェア画面からの変革が必要である．

超並列計算機においては，遠隔メモリ参照や遠隔手続き呼び出しなどプロセッサ間通信を伴う処理が頻繁に発生する．一般に，プロセッサ間通信の速度はプロセッサ内の処理に比べて非常に遅く，超並列計算機ではこの通信遅延のために十分な性能向上が得られないという問題が生じる．これはレイテンシー問題と呼ばれ，この解決法が重要な研究課題となっている．レイテンシー問題の解決法として細粒度マルチスレッド処理とよぶ方式が考えられる．この方式では，プログラムをスレッドとよぶ排他的に実行可能な小さな単位に分割し，プロセッサの排他実行単位をスレッドに設定する．実行中のスレッドがレイテンシーのために休止

状態となったとき，他の実行可能なスレッドを取り上げて実行させることによりプロセッサの稼働率を上げるというものである．細粒度マルチスレッド処理では，スレッドの切り替えに要する時間をできるだけ小さくし，またプロセッサ間通信に要する処理をできるだけ効率化するようなプロセッサ構成方式を開発することが重要となる．

本論文は，上記の問題の解決をはかることを目的として，数百個以上のプロセッサからなる超並列計算機に適した細粒度マルチスレッド処理プロセッサの構成法に関する研究をまとめたものである．専用プロセッサ設計による構成方式と市販の汎用マイクロプロセッサを利用する構成方式の2つの方式を提案し，その性能評価を行って両方式の有効性を検証し，利害得失を明らかにしている．

本研究で得られた主な成果は以下のとおりである．

(1) データ駆動実行モデルをベースにして，細粒度処理のための高速スレッド切り替えや効率的なメモリ管理，負荷制御など，細粒度マルチスレッド処理向きプロセッサの構成法を考案し，超並列計算機 Datarol-Ⅱ を提案した．

(2) Datarol-Ⅱ の専用プロセッサを設計し，ソフトウェアシミュレーションにより性能評価を行い，高速のスレッド切り替え，効率的なメモリ管理，負荷制御の効果によってレイテンシー問題が解決でき，プロセッサ個数に見合う高速化が得られることを明らかにした．

(3) 市販の汎用高速マイクロプロセッサを利用して細粒度マルチスレッド処理を実現する方式を提案した．この中で特にプロセッサ間通信・メッセージ処理を高速に行う付加ハードウェアの機能と構成法を明らかにした．また，そのメッセージ処理・通信処理性能を評価し，(1)で提案した専用プロセッサとほぼ同等の性能が得られることを示した．

(4) (3)の細粒度マルチスレッド処理プロセッサを用いて，並列計算機 KUMP/D を設計し，性能価格比のよい並列計算機が実現できることを示した．

(5) 上記(1)，(2)，(3)，(4)の設計，評価をもとに，専用プロセッサ方式と汎用プロセッサ方式の利害得失を比較評価し，超並列計算機用プロセッサの設計指針を示した．

以上要するに，本研究は超並列計算機の構成方式に関し，特に細粒度マルチスレッド処理を効率的に行うプロセッサの構成方式を提案し，その方式の有効性をアーキテクチャ設計およびソフトウェアシミュレーションによって明らかにしたもので，情報システム学上寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）に値するものと認める．

氏　名（本籍）　石　本　佳　子（長崎県）
学位記番号　総理工博甲第201号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　側鎖重水素標識ベンジルアルコール類の合成化学的研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　田　代　昌　士
（副　査）　〃　〃　竹　下　斎
〃　〃　〃　筒　井　哲　夫

論文内容の要旨

現在までに，同位体を利用することにより化学反応機構および生体代謝経路などが研究されてきた．その同位体の中でも，重水素は非放射性であり安全に取り扱い可能であるとともに入手が容易な重水を原料とするために，最も経済的な同位体である．また，重水素は水素の2倍の質量をもち，その同位体効果が他の同位体よりも大きい点で，重水素標識化合物が重要なことは明白である．従って，数多くの重水素標識法が報告されているが系統的な研究は行われていない．そこで，重水素標識化合物の合成研究において，基本的かつ種々の置換基への変換可能なアルコールの一種であるベンジルアルコールの側鎖に，重水素を導入する方法の系統的開発は興味ある研究課題である．その背景に基づき，標記の研究に着手し，その結果を本論文にまとめた．

本論文は次の6章からなっている．

第1章は緒論で本論文の背景，目的，意義について述べた．

第2章では，重水素標識ベンジルアルコール類の原料となりうる重水素標識ベンズアルデヒド類の合成法を種々検討した．すなわち，α-ケトカルボン酸のアジン誘導体より，水素-重水素交換反応，脱炭酸および加水分解反応を経て対応する重水素標識アルデヒド類が得られることを見い出した．なお，本反応の適応範囲を明らかにした．また，重水素標識ベンジル-d_2-アルコール類の酸化反応においても目的物が生成することを確認した．

第3章では，重水素標識ベンジル-d_1-アルコール類の合成について検討した．すなわち，ベンズアルデヒドのラネー合金を用いるアルカリ重水中での還元反応を種々検討し，ラネー Fe-Al 合金/NaOD-D_2O 系あるいはラネー Cu-Al 合金/Na_2CO_3-D_2O 系の場合には，高同位体純度で，重水素標識ベンジル-d_1-アルコールが得られることを明らかにした．しかしこれらの反応

において生成物の収率は低く実用的ではなかった．そこでベンズアルデヒド類の $LiAlD_4$ による還元反応あるいは上述の重水素標識ベンズアルデヒドの $LiAlH_4$ による反応を検討し，目的とした重水素標識ベンジル-d_1-アルコールが高同位体純度で収率良く得られることを明らかにした．さらに，パン酵母およびアルピン-ボランを用いる重水素標識ベンズアルデヒド類の不斉還元によりそれぞれ光学活性な重水素標識ベンジル-d_1-アルコールを合成した．

第4章では，重水素標識ベンジル-d_2-アルコール類の合成を検討した．ベンズアルデヒドのラネー合金を用いる還元反応において，活性の高い合金の場合，水素-重水素交換反応が進行していることが明らかとなった．そこで，この条件下で，ベンジルアルコール類の水素-重水素交換反応を詳細に検討し，重水素標識ベンジル-d_2-アルコールを高同位体純度で合成できることを見いだした．また，重水素標識ベンズアルデヒドの Cannizzaro 反応によりベンジル-d_2-アルコールが収率良く生成することを見い出すとともに，その反応機構を検討し，従来提出されている機構の妥当性を再確認した．さらに，安息香酸メチル類の $LiAlD_4$ を用いる還元反応により，対応するアルコール体を高収率かつ高同位体純度で合成した．また，ベンゾニトリル類の酸性条件下での還元反応を応用し，ベンゾニトリル類より対応する重水素標識ベンジルアルコール類を収率良く生成することを見い出した．

第5章では，合成した重水素標識ベンジルアルコール類を利用して，同位体効果について若干の検討を行った．すなわち，光学活性ベンジルアルコール類を用いる Friedel-Crafts ベンジル化反応において，生成物の光学活性の有無より反応中間体のカチオン性および反応機構の解明を期待し種々検討した．その結果，生成物の光学活性が消失していることよりカチオン中間体を経由しているものと推定される．本反応では，大量の塩化アルミニウムを用いることや分析の精度などの問題も多く，その詳細についてはさらに検討が必要である．また，ベンジルアルコールの Friedel-Crafts 反応におけるベンゼンおよびトルエンの競争反応を種々条件下に行い，分子間選択性 k_T/k_B におよぼす同位体効果を検討した．本反応条件下ではこの同位体効果はほとんど認められなかった．また，重水素標識ベンジル-d_1-アルコールの酸化反応における分子内同位体効果について詳細に検討し，いずれの酸化剤を用いる反応においても水素脱離が律速段階であることを明らかにした．なお，その際 k_D/k_H の値は，酸化剤の種類により大きく2つに分類ができることを明らかにした．

第6章は第2章から第5章までの総括である．

論文調査の要旨

官能基変換反応は有機合成化学において極めて重要な反応である．アルコールの水酸基は活性で種々の官能基への変換が容易であり，したがって一般的にアルコール類は有用な合成中間体である．

一方，重水素標識化合物は反応や代謝機構の解明におけるトレーサーとして使用されるのみならず，近年プラチック光ファイバーとしての利用，またそれ自身を生理活性物質とする研究がなされ，種々の重水素標識法が開発されつつある．従って，基本的なアルコール類の一種であるベンジルアルコール類の重水素標識法も若干知られているが，系統的な研究はない．以上の背景に基づき，著者は汎用な化合物で合成中間体として有用なベンジルアルコール類の側鎖位の重水標識法の開発を系統的に行うことを目的として，本研究を行い以下に述べる重要な成果を得ている．

1) ベンジル-d_1-アルコール類の合成中間体である重水素標識ベンズアルデヒド類の合成法を種々検討し，目的物を収率よくかつ高同位体純度で得ることに成功している．

2) ベンズアルデヒド類を重水-アルカリ中ラネー Ni-Al，Co-Al，Cu-Al，および Fe-Al 合金で種々の条件下に処理し，目的としたベンジル-d_1-アルコール類が生成するが，ラネー Ni-Al，Co-Al を用いる場合，H-D 交換反応が併発し，期待した以上の重水素が導入され，また，ラネー Cu-Al および Fe-Al 合金では，炭素-炭素カップリング反応が主に起こり，目的物の収率は極めて低いこと，さらにラネー Fe-Al 合金を使用するとベンジル-d_1-アルコールの収率は低いが同位体純度は良好であることなどを初めて見いだした．

3) Cu-Al 合金は低濃度のアルカリ水中でのカニッアロ反応を促進させる触媒作用を示すことを見いだした．

4) ベンジルアルコール類の Co-Al 合金/20% Na_2CO_3-D_2O 条件下による H-D 交換反応，安息香酸エステルの $LiAlD_4$ による還元反応，および重水素標識ベンズアルデヒドのカニッアロ反応によりベンジル-d_2-アルコール類が高収率かつ高同位体純度で得られることを明らかにした．

5) ベンゾニトリル類を酸性条件下ラネー Ni-Al 合金で処理することにより，対応するベンジル-d_2-アルコール類が生成することを初めて見いだした．

6) 重水素標識ベンズアルデヒド類の立体選択的還元により，(S)-ベンジル-d_1-アルコールおよび (R)-ベンジル-d_1-アルコールを選択的に合成できることを確認した．

7) 光学活性な p-メチルベンジル-d_1-アルコールを用いるベンゼンのフリーデル・クラフツ反応ベンジル化

を行い，生成物はラセミ体であることを見いだし，本反応の機構を推定した．

8) ベンジル化反応における，分子間選択性を表す k_T/k_B の値に及ぼす同位体効果を検討し，その効果は極めて小さいことを明らかにした．

9) ベンジル-d_1-アルコール類の酸化反応における分子間同位体効果を，種々の酸化剤を用いて行い，いずれの場合にも，第一次同位体効果が認められたが，k_H/k_D 値は酸化剤により大きく異なること見いだした．

以上要するに本論文は，重水素標識ベンズアルデヒドおよびベンジルアルコール類合成法を確立するとともに，それらの同位体効果を検討したもので，有機合成化学，有機反応化学上価値ある業績である．よって，本論文は，博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　椋　本　　守（奈良県）
学位記番号　総理工博甲第202号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　重水素標識ブロックの合成化学的研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　田　代　昌　士
（副　査）　〃　〃　竹　下　　齊
〃　〃　〃　筒　井　哲　夫

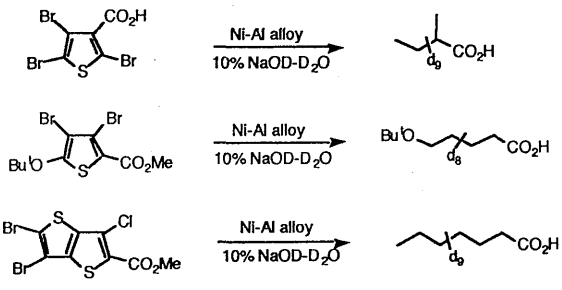
論文内容の要旨

重水素標識化合物は有機化学の分野において反応経路の解明や同位体効果の研究対象として，またライフサイエンスの分野において生合成過程や薬物代謝過程の解明にトレーサーとして盛んに用いられている．しかし従来の重水素標識化合物の合成法は高価な重水素ガスや重水素化アルミニウムリチウムを必要とし，操作も煩雑である．従って簡便な操作で位置選択的にかつ高同位体含量の重水素標識化合物の合成法の開発は急務といえる．また重水素標識化合物を合成ブロックとしてさらに複雑な重水素標識体を構築する方法は重水素標識化合物の合成には優れた方法である．従ってさまざまな官能基を有する重水素標識化合物の合成が求められている．

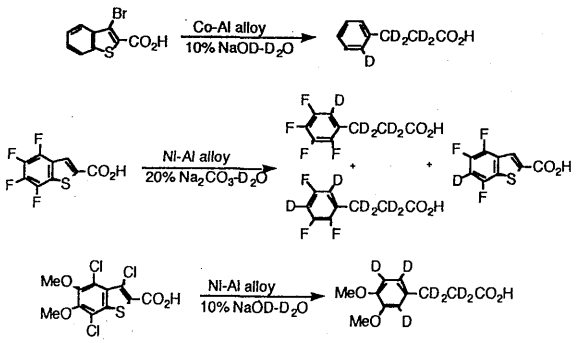
そこで筆者は Raney 合金－アルカリ重水溶液系を用いる重水素標識合成ブロックの合成について検討した．本論文は以下の6章より構成されている．

第1章では緒論として本研究の背景と目的について述べた．

第2章では合成ブロックとして必須の重水素標識直鎖脂肪族化合物の合成を検討し，合成前駆体となるハロゲン置換チオフェン類の合成およびその Ni-Al 合金－10%NaOD-D_2O 系での還元反応について述べた．すなわち，チオフェン類およびチエノチオフェンカルボン酸類から対応する重水素標識吉草酸およびヘプタン酸類を高収率かつ高同位体含量で合成し，チオフェン類の還元的環開裂反応を用いる重水素標識化合物の合成法の有用性を明らかにした（Scheme 1）．



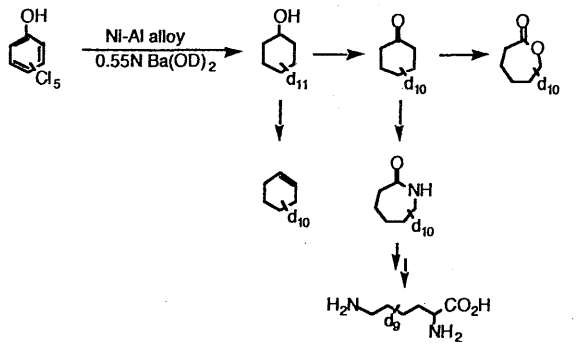
Scheme 1



Scheme 2

第3章ではフェニルプロパノイド類の前駆物質として重要な重水素標識フェニルプロパン酸の合成を検討し，合成前駆体であるベンゾ[b]チオフェンカルボン酸類の合成および Raney 合金－アルカリ重水溶液中での還元反応について検討した．

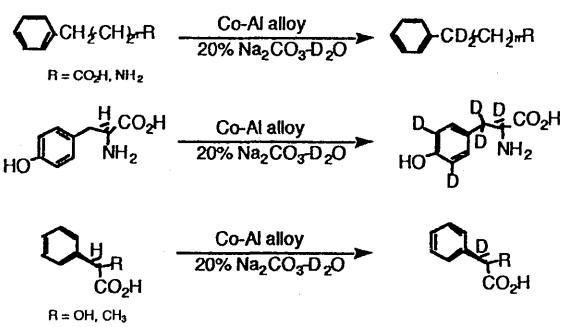
すなわち，ベンゾ[b]チオフェンの環開裂反応において，Ni-Al 合金にかわり Co-Al 合金を用いれば芳香族での H-D 交換を抑制し，かつ脱硫反応が進行した結果，位置選択的にフェニル基の2位および側鎖が重水素標識された3-フェニルプロパン酸を与えることが判った．また Ni-Al 合金の還元力を炭酸ナトリウムを使用することにより抑制し，ポリフルオロベンゾ[b]チオフェン-2-カルボン酸からフッ素が残存した重水素標識フルオロ-3-フェニルプロパン酸類を得ることができた．さらにポリハロゲロベンゾ[b]チオフェン-2-カルボン酸の還元により，総重水素標識した-3-フェニルプロパン酸類が高収率かつ高同位体含量で得られることを明らかにした（Scheme 2）．



Scheme 3

第4章では重水素標識脂環式化合物のエントリーの充実を図るために，ハロゲノフェノールの重水素化核還元反応による［$^2H_{11}$］シクロヘキサノールの合成およびその誘導体化反応による種々の重水素標識シクロヘキサン誘導体および重水素標識リジンの合成について検討した．すなわち，ペンタクロロフェノールは水酸化バリウムーNi-Al 合金系により従来より著しく温和な条件で核が還元され，総重水素標識シクロヘキサノールを与えることを明らかにした．また，［$^2H_{11}$］シクロヘキサノールの官能基変換を行い，同位体含量の低下を引き起こすことなく種々の重水素標識脂環式化合物，例えば［$^2H_{10}$］シクロヘキサノンや［$^2H_{10}$］カプロラクトンなどを合成した．さらに官能基変換により合成したε-［$^2H_{10}$］カプロラクタムから同位体含量の低下を抑制したリジンの合成ルートを検討し，6段階で高同位体含量の［$^2H_9$］リジンを合成した(Scheme 3)．

第5章では Co-Al 合金が芳香環での H-D 交換反応を併発せず，芳香族アルキル側鎖のベンジル位でのみ H-D 交換反応を起こすことに着目し，さまざまなベンジル水素を有する基質について重水素化を検討した．特に，生理活性物質の合成ブロックとして不可欠なアミノ酸や光学活性化合物について重水素化を検討した．すなわち，ω-フェニル脂肪酸類ではメチレン側鎖の長さに関わらずベンジル位のみで選択的に重水素化が進行し，ベンジル［$^2H_2$］体を定量的な収率で得た．ω-フェニルアミン類では興味深いことにベンジル位よりもアミノ基のα位で優先的に重水素化が進行し，脂肪族 α-［$^2H_2$］アミンの合成が可能であることを示唆した．また，芳香族アミノ酸である *L*-チロシンの H-D 交換反応を行い，ラセミ化を伴うことなくベンジル位が重水素化されることが判った．さらに，種々のベンジル位光学活性体の H-D 交換反応を検討し，(*R*)-マンデル酸および (*R*)-2-フェニルプロパン酸においてはラセミ化を伴うことなくベンジル位のメチン水素が重水素化されることを明らかにした．また，



Scheme 4

(*R*)-フェニルグリシンおよび (*R*)-α-メチルベンジルアミンにおいても幾分ラセミ化が認められるものの立体を保持したまま重水素化が進行した (Scheme 4)．以上の結果は本法が重水素標識アミノ酸や光学活性物質の一段階合成法として極めて有効であることを示唆した．

第6章は2章から5章までの総括である．

論文調査の要旨

重水素標識化合物は反応経路の解明や同位体効果の研究対象，また生合成過程や薬物代謝過程の解明にトレーサーとして重要であるが，従来の合成法には汎用性や操作上の難点があった．そこで簡便な操作で位置選択的にかつ高同位体純度の種々の官能基を有する重水素標識化合物の合成法の開発が必要とされている．

以上の背景のもとに，筆者は Raney 合金－アルカリ重水溶液系を用いるチオフェン類，フェノール類の還元および H-D 交換反応に基づいた重水素標識合成ブロックの合成について検討し，以下に述べる興味ある知見を得ている．

1．ハロゲン置換チオフェン類の Ni-Al 合金－10% NaOD-D_2O 系での還元反応により重水素標識吉草酸およびヘプタン酸類を高収率かつ高同位体純度で合成し，チオフェン類の還元的環開裂反応を用いる重水素標識化合物の合成法の有用性を明らかにした．

2．Co-Al 合金を用いるベンゾ[b]チオフェンカルボン酸類の環開裂反応では芳香環での H-D 交換を抑制し，生理活性天然物の骨格として重要な位置選択的に重水素標識された3-フェニルプロパン酸が得られることを見い出した．

3．ポリフッ素化物の部分還元により，フッ素が残存した重水素標識フェニルプロパン酸類を得ることに成功した．

4．ポリハロゲノベンゾ[b]チオフェンカルボン酸の還元により，全て重水素標識したフェニルプロパン酸類が高収率かつ高同位体純度で得られることを明らかにした．

中間体は三員環のブロモニウムイオンよりも，開環したβ-ブロモカルボカチオンに近い形をとり，反対側のベンゼン環のπ電子の安定化を受けていることを推定した．ビス [2.2]MCPs と臭素化試薬との反応を行った結果，反対側のベンゼン環の立体的遮蔽効果により二重結合への反応は全く進行しないことが判明した．また，シス体とトランス体で異なる反応挙動が認められた．トランス体の反応では渡環反応及び二重結合の転位反応が進行し，テトラヒドロピレン体を与えた．一方，シス体の反応では，渡環及び転位反応よりも通常の芳香族求電子置換反応が優先的に進行した．

第五章では，内部位を二重結合で架橋したビス [2.2]MCPs のトリカルボニルクロム鎖体化反応を検討し，二重結合を通した2個のシクロファン系の間のπ電子相互作用について議論した．ビス [2.2]MCPs とヘキサカルボニルクロムとの反応はレギオ選択的に進行し，対応するモノトリカルボニルクロム錯体とビストリカルボニルクロム錯体を与えた．すなわち，トトリカルボニルクロム基は外側のベンゼン環にのみ置換し，立体的に込み合っている内側のベンゼン環への置換は生じなかった．また，ビスクロム錯体の生成は，モノクロム錯体の生成と比較して遅いことが判明した．これは，1段目に置換したトリカルボニルクロム基の電子吸引性効果がπ電子相互作用を通して反対側のベンゼン環を不活性化し，2段目の錯体化反応の進行を抑制したためである．本推論は，内部位をエタノ鎖で結んだビス [2.2]MCPs が同条件下においてモノ体とビス体を非選択的与えたことからも支持された．

第六章では，本研究で得られた成果をまとめ，総括とした．

論文調査の要旨

[2.2]メタシクロファン（MCP）は，互いに非常に近接した2個のベンゼン環の間のπ電子相互作用とベンゼン環の歪みに基づく特異な化学的・物理的性質を示す興味ある化合物であり，その内部位にある置換基は，反対側のベンゼン環で覆われている特異な場にあるため，このベンゼン環から空間を通す立体的・電子的効果が期待される．現在まで，内部置換基に及ぼす反対側のベンゼン環の立体的・電子的効果に関する系統的な研究は皆無に等しく，多数の問題点が残されている．

以上の背景のもとに，著者は内部置換基を持つ種々の [2.2]MCP を合成すると共に，この置換基に対面するベンゼン環の立体的・電子的要因がスペクトル・立体構造・反応性等に及ぼす影響について系統的に検討し，以下に述べる知見を得ている．

1) 発色団である2-アリールベンゾチアゾール成分を持つ [2.2]MCP の合成法を確立すると共に，それらの電子スペクトルを検討し，発色団の反対側に位置するベンゼン環の立体的・電子的効果を明らかにした．

2) 内部位に水酸基を持つ種々の [2.2]MCP の配座構造解析を行い，水酸基と反対側のベンゼン環との間に O-H…π 水素結合が存在することを明らかにした．また，架橋部の C-H 基と水酸基の酸素原子との間にも C-H…O 水素結合が生じており，O-H…π 水素結合と C-H…O 水素結合が [2.2]MCP の安定コンホメーション構造を決定づける要因となっていることを明確にした．

3) 8-ホルミル [2.2]MCP の Wittig, Wittig-Horner 及び McMurry 反応を検討し，内部位に二重結合を持つ8-アルケニル [2.2]MCP 及び内部位同士を二重結合で架橋した8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP の高収率・高選択的な合成法を確立した．

4) 8-アルケニル [2.2]MCP と臭素化試薬との反応では，付加脱離機構によりβ-プロモオレフィン体が選択的に生じることを明らかにした．この反応の中間体は，三員環のプロモニウムイオンよりも，開環したβ-プロモカルボカチオンに近い形をとり，反対側のベンゼン環のπ電子の安定化を受けていると説明した．

5) 8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP と臭素化試薬との反応は，ベンゼン環の立体的遮蔽効果により全く進行せず，波環反応とアルケニル基の転位反応，及び芳香族求電子置換反応が起こることを明らかにした．

6) 8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP の吸収スペクトルに於いて，非環式の対照体のそれに比較してπ電子相互作用に起因する長波長シフトを確認した．また，8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP のX線結晶解析を行い，その立体構造を明らかにした．

7) 8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP のクロムトリカルボニル錯体化反応を検討し，クロムトリカルボニル基の置換が立体障害の小さい外側のベンゼン環上でレギオ選択的に生じることを見出した．

8) 8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP のクロムトリカルボニル錯体化反応において，ビスクロム錯体の生成はモノクロム錯体の生成と比較して遅いことが判明した．このことから，1段目に置換したクロムトリカルボニル基の電子吸引性効果がπ電子相互作用を通して対面するベンゼン環を不活性化し，2段目の錯体化反応の進行を抑制する考え方を提案した．

9) 8,8′-ビニレンビス [2.2]MCP のクロム錯体の吸収スペクトルを検討し，予期したように2個の MCP を連結している二重結合を介するπ電子相互作用に起因する電荷移動吸収帯の長波長シフトを確認した．

以上要するに本論文は，内部位に置換基を有する種々の [2.2]MCP を合成し，それらのスペクトル特

5．ペンタクロロフェノールは水酸化バリウム－Ni-Al 合金系による徹底全還元により，対応する重水素標識シクロヘキサノールが得られることを見い出した．

6．[$^2H_{11}$] シクロヘキサノールの官能基変換を行い，同位体純度の低下を引き起こすことなく種々の重水素標識脂環式化合物，例えば [$^2H_9$] リジンが合成できることを明らかにした．

7．Co-Al 合金は，芳香族アルキル側鎖のベンジル位で選択的に H-D 交換反応を起こすことを見い出した．

8．アミノ酸や光学活性化合物について重水素化を検討し，ラセミ化を伴うことなくベンジル位が重水素化されることを明らかにした．

以上要するに本論文は，Raney 合金－アルカリ重水溶液中，チオフェン，ベンゾ[b]チオフェン，フェノール類の還元およびベンジル位の重水素交換反応により，合成ブロックとして有用な重水素標識化合物の合成法を確立したもので，有機合成化学，生物有機化学，および有機工業化学上価値ある業績である．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　石　井　　努（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第203号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　特異な場を構築するメタシクロファン類の合成と特性に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　田　代　昌　士
（副　査）　〃　〃　金　政　修　司
〃　〃　〃　筒　井　哲　夫

論文内容の要旨

近年，芳香環と種々の官能基間の弱い相互作用が盛んに研究され，分子の立体配座や施光性，化学反応や分子認識の選択性，更に生体系での高次構造や基質特異性などを規定する力としてその重要性が認められている．さて，[2.2]メタシクロファン（[2.2]MCP）は互いに非常に近い位置にある2個のベンゼン環の間のπ電子相互作用とベンゼン環の歪みのため特異な化学的・物理的性質を示す興味ある化合物であるが，[2.2]MCP の内部置換基は反対側のベンゼン環で覆われている特異な場にあるため反対側のベンゼン環から内部置換基に対して空間を通したπ電子相互作用が期待される．すなわち，[2.2]MCPs は芳香環と種々の官能基との間の相互作用を観察する格好のモデル化合物である．そこで，筆者は内部置換基を持つ種々の [2.2]MCPs を合成し，内部置換基と反対側のベンゼン環との相互作用について検討した．

本論文は次の六章から成っている．

第一章は緒論で本研究の背景，目的及び意義について述べた．

第二章では，発色団である2-アリールベンゾチアゾール成分を持つ [2.2]MCPs の紫外吸収スペクトルを測定し，発色団の反対側に位置するベンゼン環上の置換基がスペクトルに与える影響を検討した．反対側のベンゼン環上の電子吸引性及び電子供与性のいずれの置換基もスペクトルの最大吸収波長の浅色移動を促進させる傾向にあった．これは，発色団の窒素及び硫黄原子と反対側のベンゼン環との間の静電相互作用により説明された．つまり，置換基が電子吸引性では反対側のベンゼン環と電子的に陰性な窒素原子との相互作用が，一方，電子供与性基ではベンゼン環と電子的に陽性な硫黄原子との相互作用が促進されている．いずれの場合でも，ヘンゾチアゾール環とその結合しているベンゼン環との二面角は大きくなり，浅色移動が生じる．一方，立体的にかさ高い t-ブチル基を置換した系では，置換基の立体効果のよる最大吸収波長の深色移動が認められた．

第三章では，内部位に水酸基を持つ種々の [2.2]MCPs の配座構造解析を行い，水酸基と反対側のベンゼン環との間の O-H…π 水素結合について述べた．IR スペクトルの結果より，水酸基のα-位にメチル基以上の立体的に大きい置換基を有する [2.2]MCPs が，O-H…π 水素結合を示すことが明らかになった．つまり，水酸基の伸縮振動の波量は固体状態と希薄溶液状態においてほぼ等しい値であり，ドナーベンゼン環への置換基導入により伸縮振動の波類の差異も認められた．また，X線結晶解析により結晶状態での O-H…π 水素結合を観察することに成功した．つまり，X線結晶解析の結果は水酸基とベンゼン環とが van der Waals 距離よりも接近した構造を示した．また，O-H…π 水素結合と C-H…O 水素結合とが水酸基のコンホメーションを決定づける要因となっていることが判明した．すなわち，[2.2]MCPs の水酸基の酸素原子には，C-H…O 水素結合が作用していた．

第四章では，内部二重結合を有するモノ及びビス [2.2]MCPs と臭素化試薬との反応を行い，二重結合の反対側に位置するベンゼン環の電子的・立体的効果が反応に及ぼす影響について検討した．モノ [2.2]MCPs と臭素化試薬との反応では，ジブロモ体は全く得られず，付加脱離機構によりβ-ブロモオレフィン体が選択的に生じることを明らかにした．更に，反応

性，配座構造解析及び反応性に関して検討を行い，内部置換基と体面するベンゼン環との間の相互作用を明らかにしたものであり，有機合成化学，有機構造化学，及び理論有機化学上価値ある業績である．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　原　田　達　朗（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第204号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　プロトン導電体を用いた室温作動型ガスセンサの開発
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　山　添　　昇
（副　査）　〃　〃　森　永　健　次
〃　〃　〃　持　田　　勲

論文内容の要旨

特定のイオンしか導電に寄与しない固体電解質材料をガスセンサに用いれば，一般に高いガス選択性が期待できる．この特性はプロセス用センサでは，特に有用である．しかし，現状では固体電解質の安定性および作動温度等の制約から，安定化ジルコニアを用いた酸素センサ以外に実用化されているものはない．本研究は，室温で動作する特徴を持つ新しい固体電解質ガスセンサを開発するという観点から，室温で高いプロトン導電性を示す固体電解質であるアンチモン酸をセンサ材料として，H_2，CO および NO を検知対象とするセンサの可能性を追求したものである．

第1章は，序論として各種のガスセンサの種類と概要および本研究に関係が深い固体電解質特にプロトン導電体について概説した．さらに，本研究の目的と概要について述べた．

第2章では，本研究で共通して用いたセンサ材料であるアンチモン酸膜の形成法とそれぞれの特徴について述べ，また本研究で用いたセンサ特性評価法である電位検出法，電流検出法および内部2探針法について詳述した．

第3章では，アンチモン酸ディスク（AAD）およびホットプレス膜（AAM）をセンサ材料とし，アンチモン酸を用いたセンサの基本的な動作特性を評価した．電位検出方式では，被検ガス（H_2）濃度の対数に対してリニアな応答電位が得られるため，広範囲のガス検知に適している．この応答電位は，Pt 電極上で H_2 から H^+ が生成する電気化学的酸化反応と，O_2 により H^+ が消費される電気化学的還元反応が同時に進行することで得られる混成電位に起因する．一方，電流検出方式では，被検ガス濃度に対してリニアな応答電流が得られ，狭い濃度範囲にあるガスの正確な検知に適していることが分かった．このリニアな関係は，Pt 電極上での H_2 から H^+ が生成する電気化学的酸化反応がガス拡散律速となり，H_2 濃度に比例する限界電流を示すことに起因する．ただし，電流検出方式の場合，応答電流が測定雰囲気の相対湿度に大きく依存することが分かり，この欠点を補うガス検知法として，AAD 内部の静電ポテンシャルを測定する内部2探針法を提案した．この方法では，被検ガス濃度に対してリニアな応答電位が得られるとともに，共存水蒸気分圧に影響されないことを示した．

第4章では，センサ材料としてアンチモン酸厚膜（AAF）を用い，電位検出方式の平面型素子および電流検出方式の積層型素子を作製しセンサ特性評価をした．平面型素子では，参照極に Au を用いれば，Ag の時より長期的に安定な電位を応答を得ることができることや，積層型素子では，外部回路に抵抗を導入することにより応答電流の湿度依存性を改善ができることを示した．また，ISFET と AAF を組み合わせた FET 型素子では，低濃度から高濃度までの広い範囲で良好なガス検知ができ，平面型素子の2倍の応答速度が得られることを示し，この素子がセンサの小型化，量産化および集積化に適していることなどを明らかにした．

第5章では，上述のセンサが，CO に対しても H_2 同様に応答するが，H_2 に比べはるかに小さい感度しか示さないことから，CO 選択性を改善する方法について検討した．上記センサの上部および下部側に，Pt を担持した酸化物や貴金属コロイドを AAF 中に分散した層を付加してセンサ特性の変化を調べた．結果，上部に 0.5wt% Pt 担持 SnO_2 分散層，下分散に 0.5wt%Pt 担持 WO_3 分散層を付加した場合，および両面に Ru 分散層（分散量，0.02%）を付加した場合に CO の選択性が改善されることが明らかとなった．これらの分散層は両電極の間に CO に対しては大きな電位差を生じさせ，H_2 に対しては電位を小さくすることによって，CO 選択性を向上させると考えられる．

第6章では，医療用 NO センサの開発を目指し，ディスク型素子を用いて電解電流検出方式の NO センサの可能性を検討した．素子に参照極（Au）を付加して3極構造とし，検知極を参照極に対して 700mV 以上の電位，例えば 900mV に設定すれば，NO 濃度に比例した検知極－対極間の電解電流が流れることを見出し，電流値から数 ppm NO まで精度良く検知でき，医療用としても十分な精度を有していることを明らかにした．電解電流は，NO の電気化学的な酸化反応（$NO+H_2O \rightarrow NO_2+2H^++2e^-$）によるものであり，

この状態では NO_2 は検知されない．一方 700mV 以下の電位，例えば 500mV に設定すれば，逆に NO_2 のみが検知されるようになり，電極電圧の調整で NO と NO_2 の分離検出ができることも明らかにした．

第7章では，本研究の結論と今後の課題を示した．

論文調査の要旨

気体分子情報を直接電気信号に変換できるガスセンサは，産業，環境および医療分野における高度化に欠かすことのできない要素技術として注目されており，種々の原理に基づくセンサデバイスが研究されている．そのなかで，固体電解質を用いて電気化学セルを構築し，気体分子を電気化学的に検知する固体電解質ガスセンサは，多くの優れた特徴を持っているが，まだ安定化ジルコニアを用いた酸素センサ以外に実用化されていない．本論文は，室温作動を特徴とする新しい固体電解質ガスセンサの開発という観点から，室温で高いプロトン導電性を示すアンチモン酸を固体電解質材料として用い，H_2，CO および NO を検知するセンサの可能性を追求したものである．本論文で得られた主な成果は次の通りである．

(1)　アンチモン酸の加圧成形膜に，検知極として活性金属（Pt）を対極として不活性金属（Ag など）を取り付けた電気化学セルを作製し，空気と混合した微量の H_2 を室温で接触させると，H_2 濃度の対数に対して直線的な応答起電力が発生することを見出し，電位検出方式の室温作動型センサが可能であることを明らかにしている．また，応答機構について実験的に検討し，検知極電位が H_2 の電気化学的酸化反応（$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$）と酸素の電気化学的還元反応（$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$）によって決定される混成電位であることを明らかにしている．

(2)　上記センサの小型デバイス化について検討し，アルミナ基板にスクリーン印刷法あるいはスピンコート法によりアンチモン酸厚膜（厚さ 10～15μm）を堆積し，この上に検知極および対極を付加した構造の平面型素子が，上記と変わらない応答起電力とより速やかな応答を示すことや，対極に Au を用いることにより長期安定性も確保できることを明らかにしている．また，ISFET 表面にアンチモン酸厚膜および検知極（Pt）を付加した構造の FET 型素子を提案し，それが良好な電位検出特性および応答速度を持つことを明らかにしている．

(3)　アンチモン酸を用いた電流検出方式の室温作動型センサの構築が可能であることを実証している．すなわち，アンチモン酸膜の両面に活性電力（Pt）を付加し，その一方をガス透過性の小さな多孔質膜で被覆した構造のプローブ型素子とし，微量の H_2 に接触すると，H_2 濃度に比例した短絡電流が発生することを見出すとともに，その機構を明らかにしている．またこのセンサでは，雰囲気湿度によりアンチモン酸のイオン導電率が変わる結果，応答電流が湿度に依存する欠点があるが，両電極間にさらに2探針を挿入し，その探針間電位差を測定する方式（内部2探針方式）とすれば，湿度に依存しないセンサ出力が得られることを示し，その機構を明らかにしている．

(4)　上記の電流検出方式のセンサが，空気中の CO に対して，より微弱ながら応答することを見出し，この場合の応答電流が CO の電気化学的酸化反応（$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$）と O_2 の電気化学的還元反応（$1/2O_2 + 2H^+ 2e^- \rightarrow H_2O$）により発生することを明らかにしている．さらに，$H_2$ よりも CO に選択的に応答するセンサの可能性を追求し，上記の素子の両面に Pt を担持した酸化物の分散層あるいは Ru 分散層を付加することによって，これが可能であることを示し，その機構を明らかにしている．

(5)　微量の NO を室温で検知する新しい方式のセンサを提案している．すなわち，アンチモン酸ディスク隔膜とし被検ガス（NO＋空気）側に検知極（Pt）を，参照ガス（空気）側に対極（Pt）および不活性参照極（Au）を付加した構造のガスセルを作製し，参照極を基準として 700mV 以上の一定電位，例えば 900mV に設定すれば検知極－対極間に NO 濃度に比例した応答電流が流れ，数 ppm の NO を精度良く検知できることを示すとともに，この電流が NO の電気化学的な酸化反応（$NO + H_2O \rightarrow NO_2 + 2H^+ + 2e^-$）によることを明らかにしている．さらに，検知極電位を 700mV 以下，例えば 500mV に設定すれば逆反応（$NO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO + H_2O$）によって NO_2 のみが検知されること，従って電位調節によって NO と NO_2 の分離検知ができることを示している．

以上要するに本論文は，室温で高いプロトン導電性を示すアンチモン酸を用いたガスセンサについて，種々の作動方式のセンサデバイスの設計，製作，評価を行い，いずれの方式でも室温条件で良好な作動特性が得られることを H_2，CO あるいは NO の検知を例として実証し，固体電解質ガスセンサに関する重要な設計指針を明らかにしたもので，材料化学およびセンサ工学に寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　酒　井　　剛（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第205号
学位授与の日附　平成8年3月27日

学位論文題目　水晶振動子を用いたガスおよびバイオセンサに関する研究

論文調査委員

(主　査)　九州大学　教　授　山　添　　昇
(副　査)　〃　　〃　根　本　紀　夫
〃　　〃　　〃　小　川　禎一郎

論文内容の要旨

水晶振動子は，その共振周波数が振動子表面に堆積した異物質の質量によって敏感に変化する特性（質量特性）を持つことから，従来振動子表面に特定の吸着媒を塗布しておき，ガス吸着による質量変化から目的とするガスを検知する方式の水晶発振式ガスセンサが多く研究されてきた．しかし水蒸気の共吸着による妨害の除去が困難で極めて限られた用途にしか用いられていない．一方，液相系ではこのような妨害がないことから，特にバイオセンサの構築に適していると考えられるが，まだ十分な検討がなされていない．本研究はこのような背景のもとに，水晶振動子のガスおよびバイオセンサへの対応に関する基礎的な検討を行い，ガスセンサについて水晶振動子のもつもう一つの特性である温度特性を利用すれば可燃性ガスを高感度で検知する新しい接触燃焼式センサが構築できること，またバイオセンサについては質量特性と抗原抗体反応を組み合わせることによって臨床検査用高感度センサが構築できることを明らかにしたものである．本論文は7章で構成されている．

第1章では，水晶振動子のガスおよびバイオセンサへの応用に関する既往の研究を概観し，本研究の目的と意義を述べた．

第2章では，水晶振動子上に燃焼触媒として Pt 薄膜を付加した素子を作製し，新型センサと従来型センサの動作原理の違いを明らかにした．水蒸気に対しては，常温においては従来型センサ同様な質量増加による共振周波数減少が起きるが，140℃以上であれば影響はほとんどないことを示した．一方，H_2 に対しては，従来型とは逆に共振周波数が増加し，作動温度とともに感度が上昇し，それが水晶振動子自体の周波数の温度特性と良く対応していることおよび H_2 検知には酸素の共存が必要であることを明らかにし，このセンサが H_2 の燃焼熱を検知する新しい型の水晶発振式ガスセンサであることを示した．ただし，本センサは水蒸気共存下では薄膜触媒の劣化と考えられる応答のドリフトを起こすことがわかった．

第3章では，水蒸気による触媒活性の低下という難点を解消し安定性を向上させるには，Pt と Ir を同時スパッタして二元系の合金とした薄膜触媒を用いればよいことを示した．種々の方法で Pt-Ir 系薄膜触媒のキャラクタリゼーションを行ったところ，Pt-Ir 系薄膜は結晶の成長方向および表面形態が Pt 単独のものとは異なることを見出した．それらの結果および Pt と Ir の H_2 酸化における触媒特性に関する報告から，結晶構造や表面形態からの影響と Pt と Ir の触媒活性の違いから特性改善のメカニズムを考察した．一方，種々の可燃性ガスに対する応答特性を調べた結果，温度を上げると分子燃焼熱が大きいガスに対する感度が急激に増加することから，選択性に優れたセンサを得るためには比較的低温で選択的な触媒活性を発現する燃焼触媒が必要であることを明らかにした．また，振動子の選択によるセンサの高感度化について検討し，高い温度係数を有する Y-cut 水晶振動子を用いれば，AT-cut の場合よりも約一桁感度を向上でき，通常の接触燃焼式ガスセンサに比べて約二桁近い感度が得られることを示した．

第4章では，CO を被検ガスとして用い，本新型ガスセンサの選択性への付与について検討した．種々の貴金属系薄膜の CO に対する応答特性を調べた結果，Pt-Ru 系などの一部の合金系において比較的高い CO 感度が得られることを見出した．しかしながら，CO 感度が高い Pt-Ru 系素子は，H_2 に対する感度もある程度高いことから，H_2 選択的な Pt-Ir 系素子と組み合わせてはじめて，定量的な CO 検知が可能となることを示し，このように異なる燃焼触媒を付加した複数個のセンサ素子を用いることで本新型センサによるガスの識別定量が可能になることを明らかにした．

第5章では，水晶振動子の質量特性と免疫反応を利用して低分子量の被検体を検出するための水晶発振式バイオセンサについて検討した．被検物質（抗原）には，覚醒剤の一種であるメタンフェタミン（MA，分子量：約150）を選び，それに対する抗体にはマウス由来のモノクローナル抗体を用いた．まずモノクローナル抗体を水晶振動子表面に吸着固定化し，その上に，MA をウシ血清アルブミンとの複合体（MA-BSA）として質量感度を高くして流通させる方法を試みたが，この方法では，複合体とモノクローナル抗体との結合力が十分でなく，低濃度の MA 検知には適さないことが明らかとなった．そこで逆に複合体を水晶振動子上に固定化して，その上にモノクローナル抗体を吸着させる方式を試み，この方式では抗原抗体反応が効率よく検出できることを明らかにするとともに，これをさらに進めて，MA を一定濃度の抗体溶液中に混合し，残留した未反応モノクローナル抗体の濃度から MA 濃度を定量する間接測定法を提案した．この方法によれば，0.01～100ppm の MA 濃度範囲が良好に検知することができ，覚醒剤常用者の判定に十分利用可能であることや，センサ特性が少なくとも八ヶ月間変化し

ないことを明らかにするとともに，ヒトの尿中成分の影響を受けず，MA 類似化合物である dl-塩酸メチルエフェドリンに対しても低濃度であれば，影響されないことを示した．

第6章では，糖尿病性腎症の早期診断に利用される尿中ヒト血清アルブミン（HSA）を検知する水晶発振式バイオセンサについて検討した．従来，このためにモノクローナル抗体を固定化し HSA を吸着する方法が試みられているが，本研究ではさらにその上からポリクローナル抗体を流通させ HSA の未反応サイトに反応吸着させる方法（サンドイッチ法）を検討し，この方法によればポリクローナル抗体の質量分だけ感度が増大し，従来法に比べて約3倍の感度が得られ，早期診断に必要な 30ppm 以下の HSA を安定に検知できるようになることを明らかにした．また，モノクローナル抗体，HSA およびポリクローナル抗体間で形成される複合体の結合比から，立体障害の影響を考察するとともに，吸着等温線や吸着速度から複合体形成の平衡定数や速度定数を求め，考察した．

第7章では本研究を総括し，今後の展望についても言及した．

論文調査の要旨

水晶振動子は，その共振周波数が振動子表面に堆積した異物質の質量によって敏感に変化する特性（質量特性）を持つことから，従来ガスセンサへの応用が多く検討されているが，水蒸気の共吸着による被害のために限られた用途にしか用いられていない．一方，液相系ではこのような妨害がないことから，特にバイオセンサの構築に適していると考えられるが，まだ十分な検討がなされていない．本論文はこのような背景のもとに，水晶振動子のガスおよびバイオセンサへの応用に関して基礎的な検討を行ったもので，ガスセンサについては水晶振動子のもつもう一つの特性である温度特性と触媒燃焼を組合わせることによって，またバイオセンサについては質量特性と抗原抗体反応を組み合わせることによって，高感度センサが構築できることを明らかにしたものである．本論文で得られた主な成果は次の通りである．

(1)　水晶振動子上に Pt 薄膜（スパッタ膜）を付加した素子を空気で希釈した H_2 に接触すると，低温では応答はみられないが，100℃付近から共振周波数が増大する応答があらわれはじめ，温度とともに感度が上昇すること，一方，水蒸気に対しては，低温では水蒸気吸着にともなう応答（共振周波数減少）がみられるが，140℃以上では応答がみられなくなることを見出し，140℃以上であれば水蒸気に妨害されない H_2 検知が可能であることを明らかにしている．また，H_2 感度の発現には酸素の共存が必要であることおよび H_2 感度の温度依存性が水晶振動子の温度特性とよく対応することを明らかにし，このセンサが Pt 触媒上での H_2 の燃焼にともなう温度上昇を検知する新しい型の水晶発振式ガスセンサであることを指摘している．さらに，温度係数の大きい Y-cut 水晶振動子を用いれば，数 ppm の H_2 を検知することができ，従来の Pt 線条を用いる接触燃焼式センサに比べて約二桁高い感度が得られることを示している．

(2)　上記センサは，水蒸気共存下では経時的に H_2 感度が劣化する欠点があるが，この難点は Pt と Ir を同時スパッタして得た Pt-Ir 合金薄膜を用いることにより解決できることを明らかにしている．すなわち，Ir 自身は H_2 酸化の接触活性はないが，少量の Ir を加えた Pr(73)-Ir(27) 系が，高い活性と高い経時安定性を示すことを見出している．さらに Pr-Ir 系薄膜の結晶成長方向や表面形態が Pt 薄膜とは異なっていることとをX線回折法や原子間力顕微鏡観察によって明らかにし，Ir による特性改善の機構について考察している．

(3)　本センサは燃焼熱を利用するため，燃焼が充分おこる高温では可燃性ガス間の区別はなく，分子燃焼熱の順に感度が増大するが，比較的低い温度では触媒を選択することによってある程度のガス選択性が賦与できることを，CO 検知を例として明らかにしている．すなわち，140℃では単成分金属で CO 感度を示すものはないが，Pt(90)-Ru(10) などの合金系とすれば比較的高い CO 感度が得られることを見出している．さらにこれら合金系センサは，この温度では H_2 感度も有するが，CO 感度をもたず H_2 感度だけをもつ Pt-Ir 系センサと組合わせることにより，H_2 や他の可燃性ガスの共存下でも CO を検知定量することができることを指摘している．

(4)　水晶振動子の質量特性と免疫反応を組合わせることによって，液体中に存在する低分子量のメタンフェタミン（MA，分子量150，覚醒剤の一種）を高感度で検出できることを実証している．すなわち，水晶振動子表面に MA とウシ血清アルブミンとの複合体（MA-BSA）を吸着固定化しておき，マウス由来の MA モノクローナル抗体溶液を流通すれば，抗原抗体反応によって抗体がさらに吸着され抗体濃度に依存した共振周波数の減少があることを見出し，これをもとに一定濃度の抗体溶液に MA を含む被検体を混合した後，残留した未反応抗体濃度をセンサで測定することによって，間接的に MA 濃度を測定することができることを見出している．この方法によれば，濃度範囲 0.01～100ppm の MA を良好に検知することができ，覚醒剤常用者の判定に十分利用できることや，セ

ンサ特性が少なくとも8月間変化しないことを明らかにするとともに，ヒトの尿中成分や，低濃度のMA類似化合物 dl-塩酸メチルエフェドリンに影響されないことを示している．

(5) ヒト血清アルブミン（HSA）を検知する水晶発振式センサについてポリクローナル抗体を用いる高感度化法を明らかにしている．すなわち，従来モノクローナル抗体を固定化した水晶振動子に HSA を吸着させ，それにともなう共振周波数減少を求める方法が試みられていたが，このあとポリクローナル抗体を流通させると HSA の未反応サイトへの吸着がおこることを見出し，この方法によって従来法に比べ感度を約3倍大きくすることができ，糖尿病性腎症の早期診断に必要な尿中 30ppm 以下の HSA が安定に検知できるようになることを示している．さらに，モノクローナル抗体，HSA およびポリクローナル抗体間で形成される複合体の結合比から，立体障害の影響を考察するとともに，吸着等温線や吸着速度から複合体形成の平衡定数や速度定数を求め，考察している．

以上要するに本論文は，水晶振動子の温度特性と触媒燃焼とを組合わせた新しい可燃性ガスセンサおよび質量特性と免疫反応を組合わせた低分子量成分あるいはヒト血清アルブミンの高感度検知用バイオセンサを提案実証することにより，センサ設計に関する重要な指針を提示したもので，センサ工学および材料科学に寄与するところが大きい．よって，博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　網　中　英一郎（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第206号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子のキャリア再結合領域とその発光量子効率への影響
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　筒　井　哲　夫
（副　査）　〃　〃　沖　憲　典
〃　〃　〃　入　江　正　浩

論文内容の要旨

有機固体におけるキャリア注入型エレクトロルミネッセンス（EL）は，電子と正孔の注入により有機固体が発光する現象である．有機薄膜を用いたエレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）には次のような特徴がある．(1)透明電極を通して面状発光を容易に取り出せる．(2)高い蛍光量子効率を有する有機蛍光色素が可視域に渡って豊富に存在するので，発光材料を選択することにより青色から赤色まで任意の高輝度発光を得ることができる．(3)膜厚が100ナノメートル程度の超薄膜を用いているために，非常に薄く軽い．(4)10ボルト以下の電圧で明るい発光が得られる．

このような特徴のために，現在フルカラーフラットパネルディスプレイへの応用を目指した研究が盛んに行われている．96年春には緑色のモノカラーではあるが，4インチのディスプレイの生産が開始される予定である．この製品は，ブラウン管を用いた一般的なテレビ画面に匹敵する明るさが，4V という低い印加電圧で得られる．このように，有機 EL 素子の研究は実用化へ向けて着実に前進してはいるが，まだ高効率の発光を得るための合理的な材料設計および素子設計の明確な指針が確立されたと言える段階からはほど遠いのが実状である．そこで，有機 EL 素子の発光量子効率を本質的に支配する因子を説明する実験研究が必要とされる．

有機 EL 素子では，次のような過程を経て発光へと至る．(1)有機薄膜へ直流電圧を印加することにより，陽極から正の電荷（正孔）が陰極から負の電荷（電子）が注入される．(2)注入された正孔と電子はある分子上で再結合し，一重項励起子を生成する．(3)一重項励起子が光を放出する．したがって，高効率発光を得るためには，注入された正孔と電子を有効に再結合させること，および生成した一重項励起子のエネルギーを有効に光として取り出すことが必要である．

本研究では特にキャリア再結合過程に着目し，以下の点を検討した．まず，有機材料の電子的性質および素子構造がキャリア再結合分布に及ぼす影響について調べた．次に，キャリア再結合領域の分布と発光量子効率の関係について検討した．その結果，キャリア再結合領域の分布は，有機材料の電子的性質だけでなく，素子構造によっても大きく変化することが分かった．さらに，電極から十分に離れた狭い領域内でキャリア再結合が生じる場合には，高い発光量子効率が得られることが実験により確認できた．

第1章では，有機 EL 素子におけるキャリア注入から発光に至る過程を示し，それぞれの過程が発光量子効率に及ぼす影響について述べた．そして，キャリア再結合領域の分布を調べることの意義を述べた．

第2章では，実験方法について述べた．

第3章では，同じ発光層材料を用いていても，素子構造によって発光効率が大きく変化することを明らかにした．そして，素子構造により発光効率の値は発光層材料の置換基の電子的性質により次のように変化することを見出した．電子受容性の強い置換基を持つ材料を発光層に用いた場合には，電子輸送性材料との積

層において高い発光効率が得られた．それに対して，電子供与性の強い置換基を持つ材料を用いた場合には，正孔輸送性材料との積層において高い発光量子効率が得られた．

第4章では，素子構造により発光量子効率が変化する原因，および発光層材料の置換基の電子的性質が発光量子効率に与える影響を明らかにするために，発光層内におけるキャリア再結合領域の分布を調べた．発光層内に蛍光ゲスト色素を局所的にドープし，ゲスト色素からの発光強度とドープ領域の位置との関係から，再結合領域の分布を調べた．そして，再結合領域の分布は，発光層材料の電子的性質だけでなく，素子構造により大きく変化することを見出した．再結合領域が発光層全体に広がっている素子では，再結合せずに有機層を通過してしまうキャリアが多数存在するために，発光量子効率が低かった．それに対し，発光層材料の電子的性質に適合した積層構造を用いることにより，発光層/キャリア輸送層界面近傍のごく狭い領域内でのみキャリア再結合を生じさせることができ，このとき高い発光量子効率が得られた．

第5章では，キャリア輸送層/発光層界面におけるキャリアブロックについて検討した．今まで，キャリア輸送層は電極からのキャリアの注入を助け，また反対符号のキャリアをブロックする役割を担っていると考えてきた．ところが，キャリア輸送層内へ蛍光ゲスト色素あるいは消光剤をドーピングした実験の結果，有機材料の電子エネルギー準位や発光スペクトルからはキャリアがブロックされているように思える場合にも，実際はキャリアブロックが不完全である場合もあることが分かった．さらに，発光層材料からの発光には，発光層材料分子でのキャリア再結合だけでなく，キャリア輸送層材料分子の励起子からのエネルギー移動も関与している場合があることを見出した．

第6章では，本研究の成果をまとめた．また，キャリア再結合領域の分布に影響を与える因子を理論的に考察した．そして，キャリア再結合領域をモデル的に的確に表現するには，現在の知見では十分でなく，他の材料を用いた系における有機材料の電子物性が再結合領域に及ぼす影響を明らかにする実験研究の必要性，および有機材料の電子物性を更に詳細に調べることの必要性を指摘した．

論文調査の要旨

有機薄膜エレクトロルミネッセンス（EL）素子は，次世代の高性能薄型ディスプレイの有力候補として期待されており，国内外で活発な研究が展開されている．積層構造の採用により有機EL素子が高効率発光を示す事実は多くの研究者により報告されてきたが，その高効率化の理由を実験により明らかにした例はほとんどない．本研究では，4種類の有機EL素子のキャリア再結合領域の分布を実験的に調べ，有機材料の電子的性質が再結合領域の分布へ及ぼす影響，さらに再結合領域の分布と発光量子効率との関係を明らかにしており，以下に示す成果を得ている．

1．有機EL素子の発光効率は，発光層材料の電子的性質ならびに素子構造に大きく依存することを明らかにしている．高い発光効率を達成するためには，用いる発光層材料の電子的性質に適合した素子構造の設計，および有機材料のキャリア輸送能力の分子設計による最適化という2つの観点からのアプローチが重要であることを指摘している．

2．発光層中に蛍光性プローブを添加してセンシング領域とした素子を作製し，プローブを添加した領域の位置とプローブからの発光強度の関係から，4種類のEL素子のキャリア再結合領域の分布を調べ，再結合領域の分布は発光層材料の電子的性質だけでなく，素子構造にも大きく支配されることを見出している．発光層のみからなる単層型素子では再結合領域は発光層全体に広がっているが，適切なキャリア輸送層と積層した素子では，発光層/キャリア輸送層界面でキャリアをブロックすることにより，この界面近傍でのみキャリア再結合を生じさせることができることを明らかにしている．

3．キャリア再結合領域の分布と発光効率の関係を数種類の素子構造と発光層材料について系統的に研究し，以下のような関係を明らかにしている．再結合領域が発光層全体に広がっている素子では，再結合せずに発光層を通過するキャリアが存在するために発光効率が低い．それに対して，発光層/キャリア輸送層界面近傍のごく狭い領域内でのみ再結合が生じる素子では，注入されたキャリアの全てが再結合に寄与しており，さらに金属電極と励起子とが十分に離れているために金属電極による励起子からの発光の消光が防がれている．したがって，そのような積層型素子では高い発光効率が得られる．

4．発光層/キャリア輸送層界面において見かけ上，キャリアがブロックされているように見える場合にも，実際はキャリアのブロックが不完全である場合があることを明らかにしている．高効率発光を示す素子を設計するためには，有機材料の電子物性を詳細に調べることが必要であることを指摘している．

以上要するに，本論文は有機EL素子の発光効率と再結合領域の分布の関係を実験的に明らかにし，高効率発光を実現するためには注入されたキャリアを有効に再結合させ，生成した励起子のエネルギーを光として有効に素子外部へ取り出すことを可能とする素子構

造および材料の設計指針を提示しており，材料化学および電子デバイス工学に寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　投野義和（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第207号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　Optimization of Composition for Spontaneous Emission Probabilities of Rare-Earth Ions in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses
（ケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスにおける希土類イオンの自然放出確率の為の組成最適化）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　森永健次
（副　査）　〃　〃　筒井哲夫
〃　〃　〃　本岡輝昭

論文内容の要旨

ガラス材料は組成任意性，形状任意性および可視域での透光性を有する．光学レンズ，光ファイバーおよび平板光導波路は光路制御機能を有する受動的ガラス材料として広く用いられてきた．一方希土類イオンは紫外域から遠赤外波長域までの遷移のエネルギー準位差を有する為に，希土類イオンを含有するガラス材料は核融合や光通信用のレーザー光源，光増幅などの新たな機能を有する能動的ガラス材料として研究されている．近年，これらのガラスの機能性を利用した光デバイスが盛んに研究され，用いられる希土類イオンの種類，発振波長が多様化した．例えば，光メモリー光源としての青色アップコンバージョンバージョンレーザー，無血外科手術用のレーザーメスとして応用されている．自然放出確率は希土類イオン含有ガラスの光物性を評価する際に重要な物性値であり，ガラス組成から大きく影響を受ける．自然放出確率は，Judd-Ofelt 理論に従い，実験的に決定される3個の現象論的パラメータ Ω_2，Ω_4 および Ω_6（Judd-Ofelt パラメータ）を基に算出される．従って，高い自然放出確率を得る為には高い Judd-Ofelt パラメータを有するガラスホストを設計し，ガラス組成の最適化を行うことが要求される．しかし，組成を系統的に変えたガラスホストを作製し，高い自然放出確率を得る為の Judd-Ofelt パラメータの組成依存性の支配因子を明確に示した研究は皆無である．

本論文は，実用上重要なケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスをネットワークフォーマー（NWF）として，アルカリ酸化物とアルカリ土類酸化物をネットワークモディファイアー（NWM）として希土類イオン含有ガラスを作製し，種々の希土類イオンの Judd-Ofelt パラメータの組成依存性を調べた．その結果，Judd-Ofelt パラメータの組成依存性の支配因子を明確にできた．さらに，高い自然放出確率を有するガラス組成を示した．

第1章では，ガラス材料が分類され，希土類イオン含有ガラス材料の歴史的背景が述べられた．さらに，Judd-Ofelt 理論に基づき，Hartree-Fock 波動関数を用いることで個々の Judd-Ofelt パラメータについて影響する物理的因子について考察した．即ち，Ω_2 は希土類イオンの結晶場を，Ω_4 および Ω_6 は酸化物ガラスにおいては希土類イオンと酸素イオン間の共有結合性を反映することを説明した．

第2章では，希土類イオン含有ガラスの作製方法と Judd-Ofelt 理論を概説した．さらに，Judd-Ofelt パラメータと自然放出確率が算出される Judd-Ofelt 解析をケイ酸塩ガラスにおける Nd^{3+} の実測データを用い説明した．

第3章では，可視域の蛍光スペクトル測定から容易に決定される Eu^{3+} の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移に対する $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 遷移の蛍光強度比とアルカリ，アルカリ土類ケイ酸塩ガラス組成との関係が調べられた．2元系ガラスにおいては，蛍光強度比は NWM であるアルカリ，アルカリ土類イオンの半径の大きさに関連して変化した．3元系ガラスにおいては，$(40\text{-}x)Na_2O \cdot xMgO \cdot 60SiO_2$ および $(40\text{-}x)K_2O \cdot xMgO \cdot 60SiO_2$ ガラス系の蛍光強度比は 25mol％MgO で最大値を示した．Ω_2 の組成依存性は蛍光強度比のそれと同様であることが実験的に明らかにされた．$20M_2O \cdot 20M'O \cdot 60SiO_2$ ガラス系（M: アルカリイオン，M': アルカリ土類イオン）における蛍光強度比はアルカリイオンに対するアルカリ土類イオンの半径比の増大とともに線形的に増加した．

第4章では，ケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスにおける Nd^{3+} の Ω_2，Ω_4，Ω_6 および $^4F_{3/2}$ 準位からの自然放出確率の組成依存性が調べられた．いづれのガラスにおいても，Judd-Ofelt パラメータは NWM 量を変えたガラス系よりもその種類を変えたガラス系において顕著に変化した．全てのガラス系において，Ω_4 の組成依存性は Ω_6 のそれと同様であったが，Ω_2 の組成依存性は Ω_4 と Ω_6 のそれとは異なることを示した．吸収スペクトルのケミカルシフトに基づき，第1章で説明された Ω_4，Ω_6 に影響する Nd-O 間の共有結合性の効果を実験的に明確にした．

ケイ酸塩とホウ酸塩ガラスにおいては，Ω_4，Ω_6 および自然放出確率は，試料密度の実測値を基に算出されるガラスホストのイオン充填率で整理できることを示した．リン酸塩ガラスにおいては，Judd-Ofelt パラメータおよび自然放出確率の組成依存性は小さかった．このリン酸塩ガラスの結果を吸収スペクトルの形状が変化しない事実より説明し，リン酸塩ガラスにおける Nd^{3+} のサイトセレクティビティを提案した．

第5章では，第3および4章で得られた結果を基に，ケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスにおける Er^{3+} の Ω_2，Ω_4，Ω_6 と $^4F_{13/2}$，$^4F_{9/2}$ および $^4S_{3/2}$ 準位からの自然放出確率に NWM が及ぼすガラス組成の影響が調べられた．Er^{3+} の Judd-Ofelt パラメータの組成依存性は Nd^{3+} のそれと同様であった．ケイ酸塩とホウ酸塩ガラスにおいては，Er^{3+} の Ω_4，Ω_6 は Nd^{3+} の結果と同様にガラスホストのイオン充填率に依存した．さらに，吸収スペクトルのケミカルシフトに基づき，Er-O 間の共有結合性が Er^{3+} の Ω_6 に関連することを実験的に明確にした．リン酸塩ガラスにおいては，Nd^{3+} の結果と同様に Er^{3+} のサイトセレクティビティ を提案した．

第6章では，前章までに得られた結果を基に，ケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスにおける Judd-Ofelt 解析が可能な全ての希土類イオンに関して Pr^{3+}，Nd^{3+}，Sm^{3+}，Tb^{3+}，Dy^{3+}，Ho^{3+}，Er^{3+} および Tm^{3+} の Ω_2，Ω_4 および Ω_6 の組成依存性が調べられた．全ての希土類イオンの組成依存性はその種類を変えても同様であった．希土類イオンの重要な遷移は，Ω_6 の絶対値に依存するものが多い．Ω_6 に対するガラスホストのイオン充填率の適用範囲が確立された．即ち，全てのケイ酸塩ガラスと NWM の種類を変えたホウ酸塩ガラスにおいて Ω_6 はイオン充填率で整理できることを示した．吸収スペクトルのケミカルシフトに基づき，全ての希土類イオンの Ω_6 が希土類イオンと酸素イオン間の共有結合性に関連することを実験的に明らかにした．Judd-Ofelt パラメータの絶対値は希土類イオンの $4f$ 電子類に影響されることを示した．即ち，Ω_2 は $4f$ 電子数の変化とともに Tb^{3+} で最大値を示す．Ω_4 および Ω_6 は $4f$ 電子数の増大とともに単調に減少した．言い換えると，希土類イオンの $4f$ 電子数の増大とともに Ω_4，Ω_6 は組成の影響を受けにくくなる．さらに，Ω_4，Ω_6 の $4f$ 電子数に対する減少の要因を Dieke の希土類イオンのエネルギー準位図を用いて考察した．

第7章では，各章で得られた知見をまとめて総括し，希土類イオンの自然放出確率の為の最適ガラス組成を提案した．

論文調査の要旨

ガラスホストに少量の希土類イオンをドープした各種レーザーガラスは，レーザーの発振，増幅，波長変換等に用いられる重要な光材料である．しかし，少量添加される希土類イオンの光学特性におよぼすガラスホストの組成の影響については系統的な研究がなされていないのが現状である．本論文は各種希土類イオンの自然放出確率に及ぼすガラスホストの組成依存性を，ケイ酸塩，ホウ酸塩およびリン酸塩ガラスについて，系統的に研究したものである．本論文で得られた主な成果は以下の通りである．

1．吸収スペクトルの測定から Judd-Ofelt 理論を用いて自然放出確率のガラス組成依存性を示す Judd-Ofelt パラメータ（Ω_2，Ω_4 および Ω_6）を実験を基に算出して，希土類イオンの発光特性である自然放出確率を求める実験的手法を確率している．

2．上記手法を用いて，Nd^{3+} を例にとってその Judd-Ofelt パラメータのガラス組成依存性を系統的に測定し，詳細な検討を加えている．その結果，ケイ酸塩，ホウ酸塩ガラスでは Nd^{3+} の Judd-Ofelt パラメータはガラス組成に大きく依存することを明らかにしている．一方，リン酸塩ガラスでは組成依存性は小さく，その原因は鎖状構造を持つリン酸塩ガラスにおいては Nd^{3+} が特定のサイトに存在することによるものと推論し，リン酸塩ガラスの特異性を確認している．

3．さらに組成依存性が大きなケイ酸塩とホウ酸塩ガラスにおいて，Nd^{3+} の Ω_4，Ω_6 に依存する $^4F_{3/2}$ 準位の全自然放出確率がガラスホストのイオン充填率で整理できることを明示している．これらの結果は他の希土類イオンにも認められることを示し，ガラスホストの設計指針を提案している．

4．実験的に求めた全ての Judd-Ofelt パラメータとガラスホストの組成依存性について，Judd-Ofelt パラメータの理論的な展開式と吸収スペクトルのケミカルシフトから検討を加えている．その結果，Ω_2 は希土類イオンの結晶場の対称性を反映し，Ω_4，Ω_6 は希土類イオンと第一近接の酸素イオン間の共有結合性に影響されるとの結論を得ている．

5．さらに酸化物系ガラスにおける各種希土類イオンの Judd-Ofelt パラメータの値とそれらのイオンの $4f$ 電子数との関係を明らかにしている．すなわち，Ω_2 は Tb^{3+} で最大値をとり，これは $4f^n$ 状態の重心エネルギーと対応すること，および Ω_4 と Ω_6 は $4f$ 電子数の増大とともに単調に減少し，これは $4f^n$ 状態と $4f^{n-1}5d^1$ 状態間の重心エネルギーの差の増大による波動関数の重なり積分の減少に対応することを示し，希土類イオンの各々の光学特性についてもそれを

明らかにすることに成功している．

以上，要するに本論文は，代表的酸化物ガラスにおける希土類イオンの自然放出確率を示すJudd-Ofeltパラメータの組成依存性を実験的に求め，そのパラメータの物理的意味を考察するとともにホストガラスの組成に対する設計指針を与えたもので，ガラス材料科学，光物性工学に寄与するところが大きい．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　安　　啓　燁（韓国）
学位記番号　総理工博甲第208号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　Preparation of Nitrogen-Containing Pitches from Heterocyclic Nitrogen Compounds and Their Derived ACFs（窒素含有芳香族化合物を原料とする含窒素ピッチの合成と活性炭素繊維の製造）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　持　田　　勲
（副　査）　〃　　〃　西　村　幸　雄
〃　　〃　　〃　諸　岡　成　治

論文内容の要旨

現在，省エネルギーならびに環境保全の新しい技術に対する社会的要請が大きい．活性炭および活性炭素繊維は排煙脱硫/脱硝能，脱臭や有毒ガス除去などの空気浄化能，産業廃水処理能さらには優れた触媒能を有することが知られている．その中でも特に，窒素含有率が高い活性コークスやPAN（polyacrylonitrile）系活性炭素繊維は，他の活性炭および活性炭素繊維に比べ，吸着材，触媒としてきわめて高い性能を示すことが報告されている．表面窒素官能基が脱硫，脱硝，脱塩化水素反応の活性点として，あるいは担持金属の高分散の配置点として作用できる官能基として重要であることが示唆されている．そこで，窒素含有芳香族化合物を原料として合成したピッチを原料として製造した活性炭素繊維は窒素官能基を有し，かつ黒鉛化性であることから，上記目的において優れた性能を発揮すると期待できる．

本研究では，$AlCl_3$ を触媒として用い，数種の窒素含有芳香族化合物を原料としたピッチの重合反応によるピッチの合成と，生成ピッチの構造解析および炭化性について調べ，さらに HF/BF_3 触媒を用い，キノリンおよびイソキノリンを原料とした含窒素ピッチの商業的生産，およびこのピッチからの活性炭素繊維の製造について検討した．

第1章では，活性炭素繊維と物性と原料プレカーサーの関係や活性炭素繊維の性能制御について概説し，本研究の意義と目的および概要について述べた．

第2章では，$AlCl_3$ を触媒として280℃-4時間から300℃-8時間の反応苛酷度でキノリン及びイソキノリンを重合し，生成したピッチの特性と化学構造について調べた．キノリンは高いピッチ収率と窒素含有量を呈するのに対して，イソキノリンの場合収率が低く，重合反応中，多くの窒素が脱離した．キノリン-ピッチから生成するコークスが流れ状異方性組織を，イソキノリン-ピッチはモザイク組織を呈するなど，両者の反応性，生成ピッチの物性に多くの点で対照的である．α位の窒素をもつ含窒素環化合物はカチオン重合によってナフテン構造を含む中間体から窒素を含む縮合環が形成し，脱窒素反応も起こらず異方性コークスが生成する．一方，β位の窒素は塩基性が強いため $AlCl_3$ と錯体を形成し，ナフテンの形成後，酸開環反応による脱窒素が起こると考えられる．さらに，イソキノリン-ピッチから炭化反応中，窒素の脱離速度が遅く生成コークスの塩基性が高いことが注目される．このように出発原料の窒素位置の違いが生成ピッチやコークスの物性に強く影響することを明らかにした．

第3章では，イソキノリン-ピッチは塩基性が高く，活性炭素繊維として優れた物性を持っていると期待されるが，ピッチ収率が低いという欠点がある．そこで，イソキノリンのピッチ収率を上げることを目的として，ニトロエタンあるいはニトロベンゼンを $AlCl_3$ の助触媒として用い，ピッチ合成を行った．その結果，ニトロエタンあるいはニトロベンゼンを $AlCl_3$ に対して0.1から0.3モル比添加することによってピッチ収率，分子量，窒素含有量，炭化収率やコークスの塩基性を顕著に向上できた．ニトロエタンとニトロベンゼンを添加することによって重合中に脱水素反応が進み，コークスが完全な等方性組織に変わることも見い出した．等方性コークス製造への応用も期待できる．

第4章では，二つの窒素の位置（α-α，α-β，β-β）がそれぞれ違う三種類の含窒素環化合物，キノキサリン，キナゾリン，フタラジンを用い，触媒として $AlCl_3$ を用いて含窒素ピッチを合成し，窒素の位置ならびに数が重合反応性および生成ピッチの物性と化学構造に与える影響について解析した．窒素が二つ存在すると窒素の位置に関係なく，いずれもやや高いピッチ収率を示した．α位に窒素が存在する場合は，重合中β位窒素の脱離反応が抑えられるが，β位に一つでも窒素が存在すると等方位性ピッチやコークスが生成する傾向があった．窒素が二つともα位置に存在する

と55vol％の液晶を含むピッチ，または流れ状異方性組織のコークスを生成する．窒素の存在位置だけではなく，窒素の数も重合反応性および生成ピッチやコークスの物性に大きく影響を与えることを明らかにした．ピッチの中に含まれている窒素は，炭化過程中，HCN，NH_3 あるいは N_2 の形態として脱離し，また同一の窒素含有量においてβ位置の窒素の塩基性はα位置の窒素より10倍程度高いことも明らかにした．

第五章では，HF/BF_3 を触媒として用い，キノリンあるいはイソキノリンから紡糸性の良い含窒素ピッチを製造し，それらのピッチからの炭素繊維または活性炭素繊維の製造とその物性について調べた．950℃で炭化したキノリン，イソキノリン炭素繊維は市販の汎用炭素繊維と同じ程度か，あるいはわずかに優れた機械的物性を示した．不融化繊維を850℃で水蒸気賦活した活性炭素繊維は表面積 740－860m^2/g（重量減少：約 50wt％），窒素含有量 4-5.6wt％で，目的とする繊維が製造できた．XPS の結果および元素分析の結果より繊維バルクに対して 2－3 倍程度の多量の窒素が活性炭素繊維の表面に露出されているのが確認された．これらの活性炭素繊維は市販の活性炭素繊維（PAN 系とピッチ系）より塩基性が高い．キノリン-活性炭素繊維は PAN 系活性炭素繊維より1.5倍程度，ピッチ系より2.4倍程度の SO_2 吸着量を示し，触媒あるいは吸着材としての優れた性能が期待できる，

論文調査の要旨

表面の官能基を導入，制御した活性炭素繊維は高機能吸着材，触媒，あるいは触媒担体として環境保全など高効率の要求されるプロセス設計の基盤材料として注目されている．窒素原子を多量に含む活性炭素繊維は硫黄酸化物，窒素酸化物の除去の触媒として高活性が期待されている．

本研究はキノリン，イソキノリン等の二環含窒素芳香族化合物を塩化アルミニウムを触媒として縮合し，紡糸可能なピッチを調整し，これらピッチを原料として炭素繊維，活性炭素繊維の製造法を検討するとともに，縮合過程，ピッチの構造，物性，炭化性を調べたもので，以下に示す重要な成果をあげている．

1．キノリン，イソキノリンは塩化アルミニウムを触媒とする縮合反応において，両者のピッチの収率，窒素含有率が著しく異なり，原料化合物の窒素位置により，縮合反応の過程で脱水素反応の程度あるいは触媒の塩化アルミニウムのターンオーバー数が変化することを示した．

2．生成ピッチは縮合反応中にナフテン環を有しており，その多寡によって光学的異方性あるいは等方性の組織が決定され，かつ炭化反応時の脱離窒素量に影響することを明らかにした．

3．キノリンを原料とするピッチから調製した炭素，活性炭素繊維に比較して，イソキノリンを原料として製造すれば，著しく塩基性の高い材料となることを見出し，芳香族環内の窒素位置が生成炭素の塩基性に強く影響することを明らかにした．

4．イソキノリンの縮合過程に，ニトロエタンあるいはニトロベンゼンを溶媒として添加すると，ピッチ収率が顕著に向上することを見出した．ニトロ化合物の添加によって生成ピッチ中の窒素含有率の増大とニトロ化合物の脱水素促進能との関係を解析し，合理的な説明を与えた．さらにニトロ化合物を添加して製造したピッチからは等方性の炭素が生成し，ピッチのナフテン基量と光学的異方性組織の発現との間の相関を窒素化合物についても確認した．

5．環内に 2 個の窒素原子を含む二環芳香族化合物からピッチを調製し，炭化性および生成炭素の窒素含有率と窒素の位置との関係を調べて，窒素含有率の高い炭素の調製に成功している．これらのピッチの炭化中に発生する窒素化合物を同定・定量し，脱離分子種，脱離量が芳香環内の窒素の位置と相関していることを明らかにした．

6．キノリン，イソキノリンから調製したピッチから活性炭素繊維を製造することに成功し，それが高い塩基性を持つことを明らかにした．賦活により表面の窒素官能基量が増大することも見出している．

以上要するに本研究はキノリン，イソキノリン等二環含窒素芳香族化合物から紡糸可能なピッチを調製して，窒素含有率の高い炭素繊維，活性炭素繊維の製造に成功するとともに，これらの芳香族化合物の縮合過程，生成ピッチの構造と炭化反応性を明らかにし，有機工業材料の実用的製造法を提案したもので，有機工業化学，炭素化学，触媒化学上，価値ある業績である．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　上　村　祥　史（宮崎県）
学位記番号　総理工博甲第209号
学位授与の日附　平成８年３月27日
学位論文題目　転位線が存在する鉄中の陽電子寿命に関する計算機を用いた研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　蔵　元　英　一
（副　査）　〃　〃　吉　田　直　亮
〃　〃　〃　沖　憲　典

論文内容の要旨

陽電子寿命測定法は金属のみならず様々な結晶中における格子欠陥の性質・挙動の解明に貢献してきた．この測定法は，主に空孔やその集合体のように広い空間を持つ欠陥が存在する試料の場合に威力を発揮する．これは陽電子が正の電荷を持っているために，原子核から斥力を受けて，空孔のような原子核密度の低い領域に局在する傾向にあることを利用できるからである．このような欠陥中では陽電子と電子との重なりが小さくなるために，対消滅の確率が減少し，陽電子の寿命が長くなる．例えば鉄の場合，完全結晶での寿命は110ps であるのに対し，マトリクス中に孤立した原子空孔では 175ps まで寿命が延び，さらに大きな空孔集合体ほど長い寿命を示す．このことを利用して欠陥の大きさと量を知るのである．

一方，変形した鉄の陽電子寿命には，完全結晶と孤立した原子空孔との中間に当たる 150ps という寿命が測定されている．このことは転位線が存在している他の試料でも同様に言えることである．この中間の寿命の原因をめぐって，現在でもなお意見が対立している．すなわち，この中間寿命は転位線そのものに捕獲された陽電子によるものであるという意見と，転位線上のジョグか空孔によるものという意見である．この問題を実験から解明することは，空孔やジョグなしに転位線のみを試料中に導入することができないために困難である．

本研究は転位線が存在する鉄の結晶中での陽電子寿命を計算によって求めることを目的としたものである．この計算から得られた陽電子の寿命は，転位線が存在する場合の陽電子寿命測定結果を解釈する上で重要なデータベースとなり，欠陥分光法としての陽電子寿命測定法の発展に貢献することが期待される．本論文は全8章から構成されている．

第1章では，まず陽電子寿命測定法についての歴史的な概要を述べ，この方法が持っている特徴を説明した．次にこの方法で欠陥種の同定と欠陥量の見積もりが可能な理由を，寿命測定法の原理的な礎であるトラッピング・モデルを用いて説明した．このことを布石として，転位線が存在するときに起きる問題点を述べ，それに対する過去の研究者のアプローチを振り返り，本研究以前の背景をふまえた上で，本研究の目的を述べた．

第2章では本研究で用いる計算方法について述べた．計算は2段階からなっている．第1段階では embedded atom method 型の原子間ポテンシャルを用いたシミュレーションによって，目的とする欠陥の原子配列を求める．第2段階では，第1段階で得られた欠陥の原子配列のもとで陽電子の波動関数を求め，電子との重なりから陽電子寿命を計算する．本章では以上の計算の基礎となる理論について述べた．

第3章では完全結晶における陽電子寿命の計算について述べた．ここで完全結晶中での陽電子は格子間位置に偏在することを確かめた．また，この計算では後の計算に必要なフィッティングパラメータの値を求めた．

第4章では，まずマトリクス中に孤立した原子空孔における陽電子寿命の計算について述べた．ここで空孔の安定形態を求めるための格子緩和計算が行われた場合とそうでない場合とを比較し，格子緩和計算の必要性を説明した．次にマトリクス中の複空孔について同様の計算を行い，〈111〉複空孔よりも〈001〉複空孔のほうが安定であること，その場合複空孔での陽電子寿命は単体の空孔と大きく変わらないことを示した．

第5章では刃状転位が存在するときの様々な欠陥の形態とそのときの陽電子寿命について述べた．まず刃状転位単体を採り上げたが，寿命は極めて完全結晶に近く，上に述べた 150ps 程度の寿命は得られなかった．次に中間寿命の有力候補と考えられていた刃状転位のジョグについて寿命計算を行ったが，ここでも刃状転位単体と同様，実験値に結びつくような結果は得られず，ジョグは候補からはずされた．しかし刃状転位付近に原子空孔をおいた場合には，最も短い場合で140ps の寿命を得，空孔と転位線との位置関係によっては実験値をよく説明できる結果を得た．従来，刃状転位に空孔が吸収されると転位の上昇が起こり，ジョグのペアを形成すると考えられていたが，ここでのシミュレーションでは空孔の体積はある程度保存されることが示された．しかし複空孔は転位線に吸収され，ジョグと同じ結果を得た．

第6章ではらせん転位に関した計算について述べた．らせん転位自体では実験値を再現できず，また，空孔と相互作用しても空孔における陽電子寿命は大きくは変化されないことがわかった．

第7章では以上の計算結果をまとめ，第8章で変形した鉄において得られる中間の陽電子寿命に対する最も有力な候補として，刃状転位に付着した原子空孔が最も適当であることを結論した．

論文調査の要旨

固体中の種々の格子欠陥の基本的性質を解明することは，材料の強度，照射特性などの研究の基礎をなす重要な課題である．陽電子消滅測定法はこれらの欠陥に関する原子レベルの情報を得るための有力な手段である．特に，原子空孔やその集合体のように広い空間を持つ欠陥が存在する試料の場合に威力を発揮し，これまでに実験，計算のかなり良い一致から得られてき

た．しかし，同じ格子欠陥でも転位の場合には統一的な解釈に至っていない現状である．すなわち，転位線そのものに捕獲された陽電子の寿命であるという解釈と，転位線上のジョグあるいは空孔における寿命であるという意見が対立している．本論文は，主としてこの転位における陽電子の消滅特性を電子論に基づいた計算から明らかにし，変形された結晶に対する陽電子寿命測定結果の解釈に一つの指針を与えることを試みたものである．陽電子は結晶中に入ると電子と対消滅するが，原子空孔のような局所的に電子密度の低い場所に捕獲されるとその寿命が長くなる．このことを利用して結晶中の欠陥のミクロ情報を得るのが陽電子消滅寿命測定法である．本論文においては鉄のモデル結晶中にこの状況を再現し，転位線，転位線上のジョグ，原子空孔その他これらの複合体などにおける陽電子の寿命を計算し，変形した試料の寿命測定において得られている寿命値，すなわち，原子空孔とマトリクスの間の中間値が，実際に結晶中のどの欠陥サイトに対応しているかを詳細に検討している．このような過程を通して，以下にのべるようないくつかの価値ある成果が得られている．

1．結晶中の格子欠陥における陽電子の寿命を計算するのに必要な欠陥の原子構造を，従来用いられていた原子間二体ポテンシャルに替えて，EAM (embedded atom method) タイプの多体ポテンシャルを用いることにより，モデル結晶中に忠実に再現している．具体的には FS ポテンシャル (Finnis-Sinclair potential) を用いて十分大きなモデル結晶中で静的な緩和を行い，鉄中の原子空孔，刃状転位，ジョグその他の安定な欠陥構造を求めている．得られた空孔の形成エネルギー 1.83eV は実験値と比較して妥当な値である．

2．各種の欠陥を含む結晶を十分緩和した後，シュレーデインガー方程式を解くことにより陽電子の波動関数を決定し，電子との重なり積分から消滅速度を得た後，その逆数より陽電子寿命を求めている．最初に完全結晶における寿命計算を行い，陽電子は格子位置に周期的に偏在することを確かめている．

3．マトリクス中に孤立した原子空孔における陽電子寿命は，格子緩和をしない場合には 186psec であるが，格子緩和をした場合には 176sec となり，実験値 170-175psec との良い一致を得ている．これは格子緩和により，空孔の有効体積が約 9 %ほど減少することに起因していることを明らかにしており，この種の計算における格子緩和の重要性を指摘している．

4．マトリクス中の複空孔について同様の計算を行い，〈111〉複空孔，〈001〉複空孔の両方の場合に陽電子寿命を計算し，それぞれ 204psec，180psec と単体の空孔より少し長い値を得ており，また，形成エネルギーとしてそれぞれ，3.57eV，3.50eV の値を得ている．

5．刃状転位が存在する時の様々な欠陥の形態と，その時の陽電子寿命について計算を行っている．刃状転位をモデル結晶中に導入するには，弾性論の解を初期値として用い，結晶全体を十分緩和して最終原子配置を決定している．刃状転位のみが存在する時には，陽電子は転位線の膨張サイトに捕獲され寿命は 117psec と極めて短く，完全結晶中における値 110psec に近いため実験値を説明することが出来ないことを示している．次に実験で得られている中間寿命，すなわち，150psec の有力候補と考えられていた刃状転位のジョグについて寿命計算を行っている．転位線上にジョグを作成するには，中心位置が一原子距離だけすべり面に垂直方向にずれた二本の刃状転位を接合し，結晶全体を十分緩和することによって行っている．しかし，この場合にも刃状転位の場合とほぼ同じ寿命が得られ実験を説明できないことを示している．この原因として，刃状転位芯もジョグの中心部も大きな空隙は存在しないことを指摘している．

6．刃状転位線上に原子空孔をおいた場合に，最も短い場合で 140psec の寿命値を得ている．空孔の位置を転位線に垂直方向に転位線から遠ざけると，マトリクス中での値 176psec に近づいた．これはすべり面直上の転位芯の圧縮歪のために原子空孔の体積が減少しているためであることを示している．したがって，実験で観測されている中間寿命は，刃状転位芯付近に捕獲されている空孔位置で，陽電子が消滅している時の寿命であることを見い出している．原子空孔は変形中にらせん転位線上のジョグのドラッギングにより発生し，刃状転位線に捕獲されていると考えられ，その結合エネルギーも 0.9eV に達することも計算で示している．

7．刃状転位線上の複空孔の場合についても種々の配置について計算を行ったが，空体積を保存することが一般には難しく，つぶれてジョグペアになり単一ジョグの場合と同程度の短寿命しか示さないことを明らかにしている．

以上，要するに本論文は，変形した鉄の陽電子消滅測定において得られている中間寿命の原因を，転位，原子空孔などの格子欠陥を含む鉄結晶中における格子緩和，電子論に基づく陽電子寿命計算などにより明らかにしたものであり，材料物性学，結晶塑性学に寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　坂　本　隆　一（茨城県）
学位記番号　総理工博甲第210号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　低エネルギー水素イオン照射による材料損傷と水素吸蔵に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　吉　田　直　亮
（副　査）　〃　〃　蔵　元　英　一
〃　〃　〃　沖　憲　典
〃　核融合科学研究所　〃　室　賀　健　夫

論文内容の要旨

核融合炉プラズマ対向材料はプラズマからの熱，イオン等の荷電粒子や中性粒子，さらにD-T反応による14.1MeV中性子の照射を受け，過酷な環境下に曝され，これらの粒子負荷，熱負荷により深刻な材料損傷が危惧されている．一方，イオンによるスパッタリングやディスラプション時の大きな熱負荷による材料表面の溶融・蒸発に起因する材料原子の炉心プラズマへの混入は放射損失によるプラズマの冷却および燃料の希釈を引き起こし，プラズマ対向材料の温度変動にともなう吸蔵水素の再放出による水素リサイクリングの増加はプラズマ密度に影響を与える．このようにプラズマ対向材料の挙動はプラズマ閉じ込めにも密接に関係している．これらのプラズマ-表面相互作用（PSI:Plasma Surface Interaction）は，プラズマの蓄積エネルギーの増大につれて重要性が認識されてきている．

現在，プラズマに直接曝されるプラズマ対向材料は主に炭素系材料に代表される低Z材料を用いている．低Z材料の使用により，プラズマの閉じ込め特性は向上したが，将来のD-T燃焼による長時間放電を想定すると低Z材料は耐中性子照射特性，トリチウムインベントリー，エロージョン等に問題があり，強制冷却された高融点金属が有望視されてきている．しかし，高Z材料はプラズマ装置におけるプラズマ対向材料としての使用経験がほとんど無く，プラズマとの相互作用に関する基礎データが不足しており，これらの蓄積が急務である．

核融合炉プラズマ対向材料は周辺プラズマによる水素照射環境下に曝され，照射欠陥のみならず多量の水素が注入される．材料中に注入された水素と欠陥の相互作用は，材料損傷のみならず水素リサイクリング過程やトリチウムインベントリーにも影響を与え，核融合炉プラズマ対向材料開発における最も重要な課題の一つである．周辺プラズマ領域における水素のエネルギーは主に1keV以下であるが，従来，このような低エネルギー領域における系統的な研究はなく，水素照射によりどのような損傷が起き，水素の吸蔵はどのようになっているか，明らかになっていない．

本研究では高Z核融合炉プラズマ材向材料である，モリブデンおよびタングステンにおける低エネルギー水素イオン照射による材料損傷および水素吸蔵機構を原子レベルで把握することを目的として，透過型電子顕微鏡内水素イオン照射による損傷組織のその場観察（*in-situ* TEM）および昇温脱離実験（TDS）を相補的に用い欠陥と水素の相互作用を調べた．

本論文は5つの章から構成されている．第1章では核融合炉プラズマ対向材料における問題点を明確にし，本研究の目的，核融合炉開発における位置づけを明らかにした．

第2章では周辺プラズマ温度に対応する低エネルギー水素イオン照射による損傷組織変化のその場観察が可能である水素動態観測装置および照射後昇温脱離実験に用いた注入元素分析装置の原理と実験方法の詳細，試料作成法について述べた．

第3章では水素イオン照射による損傷組織変化のその場観察の結果を示し，照射環境（イオンエネルギー，照射量，照射温度）および試料純度の損傷組織形成に与える影響を明らかにした．

タングステンの水素イオン照射による損傷組織変化は弾き出し損傷を起こす閾エネルギーである2keVを境として大きく異なった．すなわち，十分な弾き出し損傷が起こる4keV以上では転位ループが発生し，弾き出し損傷が起こらないと考えられる2keV以下では透過型電子顕微鏡で観察できるような欠陥形成は見られなかった．モリブデンの水素イオン照射による損傷組織変化もタングステンと同様に強いイオンエネルギー依存性を示したが，モリブデンは弾き出しの閾エネルギー以下でも水素集合体と見られる欠陥が発生した．

タングステンにおいて4keV以上の水素イオン照射により転位ループが発生するが，これらは辷りにより表面に抜けやすく，特に473K以上の温度領域では顕著である．このため，473K以上の高温照射では$1.0\times10^{22}/m^2$まで照射しても転位網を形成するには至らない．また，転位ループは照射後焼鈍によっても表面に抜けることによって消滅し，673Kまでにほとんどの転位ループが消滅する．転位ループが複雑に絡まった転位網組織も照射後焼鈍で回復する．一方，モリブデンに発生する転位ループは973Kまで焼鈍してもほとんど回復が見られなかった．このようにタングステンでは欠陥の蓄積が非常に少ないことが明らかになった．しかし，純度が低くなると欠陥の蓄積は多くなる．

これらの実験結果をもとに，水素イオン照射により発生する欠陥の形成機構についての検討を行った．さらに，本章で明らかにした水素イオン照射による損傷組織を TRIAM-1M の SOL プラズマに曝したプローブ試料の損傷組織と比較することにより TRIAM-1M における水素粒子負荷を推定した．

第4章では透過型電子顕微鏡による損傷組織観察だけでは得られない材料中の水素の挙動を調べるために，昇温脱離実験を用いて様々な照射環境下で重水素イオン照射した試料からの重水素放出スペクトルを測定し，重水素の吸蔵量および重水素捕捉機構に関する検討を行った．従来，照射欠陥（特に原子空孔）と水素の結合力は強いために，照射欠陥は水素吸蔵に大きくかかわっていると考えられてきたが，弾き出し損傷の有無によらず水素の吸蔵量はほぼ等しく，原子空孔と水素の結合は比較的弱く，室温で十分解離し得ることが明らかになった．むしろ，水素の吸蔵には不純物が大きく関与していると考えられる．

第5章では本研究から得られた知見を総括する．

論文調査の要旨

将来のエネルギー源として研究・開発が進められている核融合炉では，プラズマ対向材料と呼ばれる超高温プラズマを直接取りまく材料の開発が最重要課題の一つとなっている．プラズマ対向材料は大きな熱負荷と同時に，プラズマから放出される水素粒子やヘリウム粒子，さらに D-T 反応による中性子等の粒子負荷を受け，それによる厳しい損傷が危惧されている，一方，これらの粒子との相互作用によりプラズマ中に混入した材料原子は，プラズマの冷却や燃料の希釈を引き起こすため，プラズマ保持の観点からも耐プラズマ特性の高い材料が求められている．これらの課題を克服できる高性能なプラズマ対向材料を開発するためには，その基本となる水素やヘリウムと材料の相互作用についての基礎的な理解が不可欠である．

プラズマ対向材料に入射する水素粒子は，数 10eV から数 10keV の幅広いエネルギーを持つが，このエネルギー領域における水素照射による損傷と水素の吸蔵に関する系統的な研究は殆どなされていない．本論文は核融合実験炉のプラズマ対向材料として注目されているモリブデンおよびタングステンを研究対象とし，新たに開発した透過型電子顕微鏡内イオン照射装置を用いた水素イオン（0.5～8keV）照射その場電顕観察実験，および昇温脱離実験を相補的に行い，低エネルギー水素イオン照射による原子レベルでの損傷過程と水素吸蔵機構を研究したもので，以下に述べるような多くの価値ある成果を得ている．

1．水素イオン照射による損傷組織は強いイオンエネルギー依存性を示すことを明らかにしている．すなわち，タングステンにおいては，原子弾き出し損傷を起こす閾エネルギー（2keV）以上では格子間原子型転位ループが発生し，閾値以下では欠陥が観察されない．一方，モリブデンではタングステン同様閾値以上では極めて高密度の転位ループが形成されているが，閾値以下でも水素集合体と見られる欠陥が多量に発生する．

2．転位組織の熱安定が両材料で異なることを明らかにしている．すなわち，タングステンにおいて発生した格子間原子型転位ループは辷りにより表面に抜けやすく，特に 473K 以上の温度領域で顕著であるため，これ以上の高温照射では 1.0×10^{22}ions/m^2 まで照射しても転位網を形成するには至らない．また，転位ループや転位網組織は照射後焼鈍によっても表面に辷り抜けることによって消滅し，673K までにほとんどの転位や転位ループが消滅する．一方，モリブデンは照射的に転位の熱安定性が高く，973K まで焼鈍してもほとんど回復しない．

3．原子空孔の動く高温では，強照射することによりキャビティーが形成されるが，サイズが小さく密度も低いため，損傷として問題とならないことを明らかにしている．

4．欠損反応速度論を用いることにより，観察された転位ループの発生・成長過程を解析し，水素イオン照射下の格子間原子型転位ループの発生速度を決める要因として，原子空孔/水素複合体と格子間原子の相互作用が重要であることを見出している．

5．TRIAM-1M の周辺プラズマに曝したプローブ試料の損傷組織と，イオン照射実験で得られた損傷組織を比較するというこれまでに例の無い手法により，TRIAM-1M において照射損傷をもたらす水素粒子のエネルギーおよびフラックスを評価するとともに，実機においてプラズマから放出される水素粒子がプラズマ対向材料に重大な損傷を引き起こすことを実証している．

6．様々な条件下で重水素イオン照射した試料からの重水素放出スペクトルを測定し，タングステンとモリブデンに注入された重水素は類似した挙動を示すことを明らかにしている．すなわち，室温照射では原子空孔による重水素の捕捉は比較的弱く，不純物が主要な捕捉サイトとなっていること，転位や転位ループに捕捉された重水素は 650-750K で放出されること，さらに，473K 以上の照射では重水素の捕捉は極めて少ないことを明らかにしている．

7．これらの結果を他の材料のデータと比較検討することにより，高温での欠陥蓄積や水素の吸蔵が少ないタングステンは，耐水素プラズマ特性の観点からは極めて優秀な材料であることを明らかにしている．

以上，要するに本論文は，keV エネルギー領域の詳細な水素イオン照射実験から，核融合プラズマ対向材料の有力候補であるモリブデンおよびタングステンについて原子レベルでの照射損傷と注入水素の挙動を明らかにし，耐水素プラズマ特性を評価したものであり，材料物性学，核融合炉工学に寄与するところが大きい．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　Heru Kuncoro（インドネシア）
学位記番号　総理工博甲第211号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　Experimental Study on Geysering in Thermosyphon
（サーモサイホンにおけるガイゼリングに関する研究）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　福　田　研　二
（副　査）　〃　〃　清　水　昭比古
〃　〃　〃　小　山　　繁

論文内容の要旨

二相流を含む伝熱プロセスにおいて温度や圧力や流量が大きく振動する不安定現象が観察されることがある．この現象は装置の安全性，運転性，制御性の観点から悪影響を及ぼすことが多いのでこれについて研究することは重要である．二相流の安定性に関する研究は，Ledinegg により始まり，その後原子力の安全性の問題と関連して多くの研究がなされてきた．特に Boure らは二相流の不安定現象を静的不安定と動的不安定とに分け，さらにそれぞれを細かく分類した．静的不安定性とは，ある外乱で生じた流れの変動が初めの状態に戻らずに，それから離れた別の定常状態に移行する現象のことである．一方，流動不安定において，慣性と流量・圧力損失間のフィードバック効果とが本質的役割を果すとき，これは動的不安定といわれている．さて，特に自然循環のような低流量条件下では静的不安定の一種であるガイゼリングが，動的不安定の一種である密度波不安定と同時に起こることがあるとされ，その場合時にガイゼリングの発生機構に不明確な点が多いため両者の区別が著しく困難であった．

従って，本論文では，主にガイゼリングの発生機構について詳細に調べることを目的とした．更に，ガイゼリングが密度波不安定と共存すると考えられる体系で実験を行い，ガイゼリングと密度波不安定との現象の差異をもとに両者を区別する方法を考察した．本論文の構成は以下の通りである．

第1章では，二相流における不安定現象全般を概説し，本論文の研究目的について述べた．

第2章では，二重管型密閉サーモサイフォンを用いて行った実験結果について示した．実験は作動流体として R113 を用い低熱流束，低圧力状態で行われた．これにより二重管型サーモサイフォンにおけるガイゼリングの発生領域ならびに発生機構について明らかにした．また内部に内管を設置した場合の影響について評価した．

第3章では，下端が閉じている単管型サーモサイフォンを用いた場合のガイゼリングの発生機構について検討し，特にガイゼリングが起こる直前の流体の過熱度および温度分布の影響について調べた．作動流体としては水および R113 を用い，装置はパイレックスガラス製とし内部の流動を目視観察した．水を用いた場合，流体がサブクール状態であっても，その分布の勾配が急で，上端から沸騰が開始し，静圧が変化することに伴い自己蒸発が続くような条件ではガイゼリングが起こる．一方 R113 の場合流体は過熱状態であり，下端から沸騰が開始し，気泡が膨張，上昇する過程でエネルギーを急速に放出しガイゼリングが起こることがわかった．

第4章では，自然環境におけるガイゼリングの機構に関する実験結果について述べた．実験は自然循環冷却の沸騰水型原子炉を模擬するため，タンク内に封入した水を3本の並列ヒータで加熱することにより行った．各々のヒータの周囲には炉心チャンネルを模擬するためにパイレックスガラス管を設置した．実験では加熱入力を増加させるに従い蒸発が始まるが，条件により密度波振動ならびにガイゼリングによると思われる入口流量振動現象が観察された．ある条件では大気泡の発生または急速な沸騰を伴うガイゼリングが観察された．そして自然循環が存在する条件下においてもガイゼリングは第3章で述べた発生機構が起こることがわかった．またチャンネルが長いほど発生する蒸気体積が大きくなるため，流量振動振幅が大きくなる．本実験で観察されたガイゼリング現象においては凝縮の影響もあることが観察された．最後に，ガイゼリングの発生機構を密度波不安定のそれと比較し，その差異について述べ，両者の発生領域を示すマップを作成し，また，両者を現象的に区別する方法について考察した．

第5章では，以上の結果をまとめた本論文の結論を示すとともに，今後の研究課題について述べた．

論文調査の要旨

二相流を含む伝熱プロセスにおいて，しばしば温度

や圧力，流量が大きく振動する不安定現象が発生し問題になることがある．二相流の不安定現象には，大別して，ある外乱で生じた流れの変動が初めの状態に戻らずに別の状態に逸走的に遷移する静的不安定と，慣性や種々のフィードバック効果が本質的役割を果たす動的不安定とがある．下端が閉じた体系で内部流体が次第に暖められるとき，突然流体の大部分が沸騰し上部に吹き上げられる現象はガイゼリングと呼ばれ，静的不安定現象の一種であると考えられているが，この現象についての研究は比較的古くから行われているものの定性的なものにとどまり，詳細な発生機構は不明であった．また，下端が開いた管路系等において自然循環のような低流量下では，ガイゼリングが動的不安定現象の一種である密度波不安定と同時に発生することがあり，この場合両者が現象的に類似しているため，両者の現象的差異を明確にすることが必要であった．

このような状況に鑑み，著者はガイゼリングの発生機構について詳細に調べることを目的として研究を行なっている．またガイゼリングと密度波不安定とが共存すると考えられる体系で実験を行ない，現象的特徴の差異をもとにこれら二つの現象を区別する方法を考察している．

まず著者は，二重管密閉二相サーモサイホンを用いて実験をおこなっている．これは密閉二相サーモサイホンの内部に管理を挿入し，内部再循環効果により加熱限界を向上させるものである．著者は作動流体としてR113を用いて内部再循環がある場合のガイゼリングについて，その発生状況，発生機構や発生条件を明らかにしている．

次に著者は，単管型密閉サーモサイホンを用いて実験を行なっている．実験にさいしては作動流体として水あるいはR113を用い，圧力や内部の温度分布等の時間変化を詳細に測定している．また，装置はパイレックスガラス製とし，内部の流動をビデオカメラを用いて詳しく観察している．その結果，ガイゼリングには大きく分けて2種類のタイプがあることを見いだしている．すなわち，作動流体として水を用いた場合，流体温度がサブクール状態であってもその温度分布がある形状に達すれば，上端から布土うが開始するとともに，下部で圧力が低下することにより自己蒸発が起こりガイゼリングに至る．また作動流体としてR113を用いた場合，ガイゼリング前の温度分布は過熱状態であり，下端からまず沸騰が開始し，気泡が膨張，上昇する過程でエネルギーを急速に放出しガイゼリングに至る．

最後に著者は，ガイゼリングと密度波不安定現象とが共存する体系と考えられる，沸騰水自然循環冷却型原子炉を対象に実験を行なっている．実験ではパイレックスガラス製タンク内に封入した作動流体を，3本の炉心チャンネルを模擬した電気ヒーターで加熱している．これにより，自然循環が存在する条件下においてもガイゼリングが上記の2種類の機構で発生すると，炉心チャンネルが長いほど発生する蒸気体積が大きくなるため，流量振動振幅が大きくなること，上部チムニーのサブクール度に応じてそこでの凝縮の効果がガイゼリングに影響を及ぼすことがあること等を見いだしている．さらに，ガイゼリングの発生機構を密度波不安定のそれと比較し，その現象的差異について明らかにし，両者の発生領域を線図によって示している．

以上要するに，本論文はガイゼリングについて実験的に調べることにより，ガイゼリング現象の詳細，その発生機構，作動流体の種類やサブクール度の影響等について明らかにするとともに，自然循環条件等で特に問題となる．密度波不安定現象とガイゼリングとの現象的違いや，両者の発生領域を明示することに成功しており，伝熱流動工学上寄与するところが大きい．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　右近哲哉（佐賀県）
学位記番号　総理工博甲第212号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　電磁場との相互作用がある超音速流れに関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　松尾一泰
（副　査）　〃　〃　益田光治
〃　〃　〃　井上雅弘

論文内容の要旨

プラズマに代表される電磁流体は，流体である一方で導電性という電気的性質を有している．したがって，電磁流体内を流れる電流と磁場が相互作用を行うと，ローレンツ力なる体積力が流れに作用し，流体の電気抵抗によりジュール熱なる熱エネルギーが流れに加わる．この結果，電磁流体を用いれば，電磁場との相互作用により電気エネルギーと流体エネルギーとの相互変換を，機械的に部分を通さずに直接行うことができる．電磁流体の一種であるプラズマは，その高い温度と流動性を利用することにより，MHD発電機，MHD加速機やプラズマジェットなど様々な機器として応用されている．しかし，プラズマ流れに作用するローレンツ力やジュール熱の発生，さらに高温であるために起こる解離や電離などの化学変化は，プラズマ応用機

器内の流れの解析を困難なものとしている．また応用機器内の流れは，超音速流れとなっているものが多く，流れの中に衝撃波が観測されているものも多い．さらに電磁流体を利用する機器の性能は，機器内の流れに強く依存するため，機器の高性能化のために電磁場との相互作用がある流れの特性について，詳しく知る必要がある．しかし，電磁場との相互作用がある超音速流れの研究はいまだ不十分であり，機器内に発生する衝撃波の特性や衝撃波が電気的特性に与える影響など，不明な点が多い．

本論文はこのような観点から，電磁場との相互作用がある場合の超音速プラズマ流れを対象として，その流体力学的特性，流路内に発生する衝撃波の振舞い，さらに衝撃波が電気的特性に与える影響などを解析的及び実験的に明らかにすることを目的として，10章から構成されている．

第1章では，電磁場との相互作用がある超音速プラズマ流れの研究の重要性を述べるとともに，本論文の目的及び構成を述べている．

第2章では，電磁場とプラズマ流れの相互作用についての基礎理論に触れ，従来の研究を概説することにより問題点を明らかにするとともに，本研究との関連を示している．

第3章では，本研究で使用した実験装置と実験方法について説明している．実験に用いる超音速プラズマ流れは，衝撃波管を用いて発生させた．測定内容としては，流れの静圧やプラズマ中を流れる電流密度などを測定するとともに，シュリーレン法による流れの光学観察を行った．

第4章では，断面積一定流路におけるプラズマ流れについて，電圧利用率や流路入口でのマッハ数などのパラメータが流れに与える影響を解析的に調べ，流路が発電機，加速機，減速機として働く条件を明らかにするとともに，断面積が変化しなくても流れが連続的に音速状態を通過できることを示した．さらに実験では，超音速プラズマ流れをシュリーレン法により可視化し，数値解析との比較を行うことにより流れの定性的な特徴を明らかにしている．

第5章では，流路断面積が変化するプラズマ流れにおいて，等速，等温，等圧流れの条件等について解析をしている．これより，各条件で流れは連続的に音速状態を通過することができ，その位置はスロートと異なることを明らかにしている．

第6章では，アルゴンにカリウムをシードしたプラズマを用いたファラデー形 MHD 発電機内の流れを数値解析し，その過渡特性について詳細に調べている．これより，入射衝撃波により誘起される超音速流れと電磁場が相互作用を行うと，二つの反射衝撃波が形成される場合があることを明らかにし，その範囲を示している．

第7章では，まず電磁場との相互作用がある超音速流れ中に発生する衝撃波前後の電気的な関係を解析的に明らかにしている．さらに，実験的に電磁場との相互作用がある超音速流れ中に衝撃波を発生させ，磁場や電場が衝撃波の挙動に与える影響を明らかにするとともに，衝撃波前後の電気的特性について解析結果と比較している．特に，電磁場との相互作用がある流れでの衝撃波と境界層の干渉をシュリーレン法により光学観察するとともに，衝撃波と境界層の干渉が電気的特性に与える影響を明らかにしている．

第8章では，ファラデー形 MHD 発電機内に発生する衝撃波について，下流から上流に伝ぱする微小圧力変動と衝撃波の干渉による衝撃波の安定性を調べることにより，衝撃波が安定に定在できる条件を明らかにしている．特に，安定に定在することができない不安定な衝撃波が発生する条件で運転される MHD 発電機での流動特性及び電気的特性を調べ，背圧の変化に対する衝撃波の位置や発電出力の関係に，ヒステリシスが発生することを明らかにしている．

第9章では，まず電磁場との相互作用がある流れ中に発生する擬似衝撃波に対しての流れのモデルを提案し，解析を行っている．さらに実験により，圧力分布から予測されていた電磁場との相互作用がある流れ場に発生する擬似衝撃波を光学観察により初めて確認し，その流動特性を明らかにしている．

第10章では，本論文の結論と今後の研究課題について述べている．

論文調査の要旨

電磁流体の一種であるプラズマは MHD 発電機や MHD 加速機など，さまざまな機器の作動媒体として使用される．これらの機器内の流れは超音速となっているものが多く，流れの中に衝撃波が観測されているものも報告されている．このような機器の性能はその内部を流れるプラズマの速度に強く依存する．従って，機器の高性能化のためには，機器内の流れを正確に把握することが大切である．しかるに電磁場との相互作用があるプラズマの超音速流れについてはまだ良く分かっていない点が多く，特に衝撃波を伴う流れについてはほとんど解明されていない．

このような観点から，本論文は，電磁場との相互作用がある超音速プラズマ流れを対象として，さまざまな流路における圧力分布や速度分布などの流体力学的特性や流路内に発生する衝撃波の挙動，衝撃波と境界層の干渉及びその干渉が流路の電気出力などの電気的特性に及ぼす影響について，理論と実験の両面から研

究した結果をまとめたものである．

本論文では，まず，断面積一定流路における定常なプラズマ流れについて解析的に調べ，電圧利用率と流路入口マッハ数をパラメータとして流れを分類し，流路が発電機，加速機，及び減速機として働く条件を明らかにしている．また，衝撃波管を用いた実験を行い，断面積一定流路における超音速プラズマ流れをシュリーレン法で可視化し，流れの加速や減速の傾向が上記の解析結果と一致することを示している．さらに，断面積が変化する管路において，流れ方向に速度，温度及び圧力が一定となる条件を解析し，このような流れでは速度が音速と等しい臨界状態となる位置は流路の最小断面部（スロート）と異なることを明らかにしている．

つぎに，衝撃波が断面積一定のファラデー形 MHD 発電流路に入射した場合の流路の始動過程を流れを数値解析している．一般に入射衝撃波背後には流れと逆向きの衝撃波は生じないが，本研究の結果によれば，電磁場との相互作用がある場合，流れと逆向きの衝撃波が一つあるいは二つ形成される場合があり，それぞれの場合の入射衝撃波マッハ数と電圧利用率の範囲を明らかにしている．また上述の衝撃波に関連し，流れと反対方向に伝播する垂直衝撃波と電磁場との相互作用を実験的に調べ，衝撃波の挙動や衝撃波と境界層の干渉による流路の電気的特性の変化を明らかにしている．

さらに，ファラデー形 MHD 発電機の末広流路内に定在する衝撃波に対して，その下流から上流へ伝播する微小圧力じょう乱を与えることにより衝撃波の安定性を解析し，衝撃波が安定に定在できる条件を明らかにするとともに，不安定な場合の衝撃波の挙動や衝撃波の位置と流路の電気出力の関係を示している．また実際の流れでは流路中の衝撃波は境界層との干渉により擬似衝撃波となるが，電磁場との相互作用がある流れ場においても擬似衝撃波が形成されることをシュリーレン法による光学観察と圧力測定によって初めて示すとともに，その流れモデルを提案し，擬似衝撃波による流れの変化を明らかにしている．

以上要するに，本論文は電磁場との相互作用がある超音速プラズマ流れに関して，種々の流路形状における定常流れや始動過程の流れの特性，衝撃波の安定性や，境界層との干渉による擬似衝撃波の特性に関して多くの重要な知見を得ており，これらの成果はエネルギー変換工学上寄与するところが大きい．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　庄　山　英　俊（福岡県）
学位記番号　総理工博甲第213号
学位授与の日附　平成８年３月27日
学位論文題目　電磁場を介した核融合エネルギーの直接変換利用に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　神　田　幸　則
（副　査）　〃　〃　村　岡　克　紀
〃　〃　〃　河　合　良　信

論文内容の要旨

核融合はその単位質量あたりのエネルギー発生量が大きく燃料となる資源が豊富であること等から，エネルギー問題を解決するエネルギー源として期待されている．核融合によるエネルギーを効果的に電気エネルギーとして用いる方法の開発はこれから訪れるであろう深刻なエネルギー問題に対し重要な役割を果たすものと考えられる．また核融合エネルギーは電気エネルギー以外への利用も考えられており，応用例の一つとして宇宙推進システムへの利用が挙げられる．

核融合炉において D-T 燃料を用いた場合のようにそのエネルギーのほとんどを中性子によって占められるようなときは，一旦熱エネルギーへと変換した後にタービン発電機を用いて電気エネルギーへと変換を行わねばならない．このような間接的なエネルギー変換では高い効率は期待できない．しかし D-^{3}He 核融合炉では核融合出力の２／３が荷電粒子の運動エネルギーとして放出される．この荷電粒子のエネルギーは電磁場を用いることによって直接電気エネルギーへ変換することができ，またロケットの推進力として用いることも可能となる．

本研究では核融合エネルギーを電磁場を介して電力や宇宙推進システムにおいて効果的に利用する方法を検討することを目的とする．具体的には発電への利用法として磁場反転配位型核融合炉と慣性核融合炉における直接エネルギー変換効率の検討を行う．また宇宙推進システムへの利用法として慣性核融合ロケットを考え，ロケットの推力への変換効率を検討する．いずれの検討項目に対しても電磁場中でのイオン粒子の挙動解析を行う。

第１章は序論であり，本研究の目的と意義について述べた．

第２章では磁場反転配位型核融合炉において用いられる直接エネルギー変換方式について検討を行った．特に D-^{3}He 磁場反転配位型核融合炉 ARTEMIS の概念設計において 15MeV 陽子に対する変換装置として新しく提案されている進行波型直接エネルギー変換装置に対しその変換効率の検討を行った．

1次元解析により装置内の陽子の挙動を解析した結果78%という高い変換効率を得ることが可能であることが示された．1次元解析においては，実効的な電場の大きさやグリッドに衝突する陽子の損失について考慮されていない。そのために2次元解析を行った。

1次元解析に用いた電位と同じ大きさの電位をグリッドに与えた場合，実効的な電場の大きさは1次元解析で得られた値と比べ小さく，エネルギー変換効率はわずか9%であった。そこで電位を1次元解析の約4倍（6MV）まで大きくしたとき変換効率60%程度を得た。変換効率が1次元解析の結果と比較して20%程度小さい値となったのは，陽子のエネルギーがグリッドへの衝突によって失われるためである．

実際の装置における実効的な電場の大きさは本研究の2次元解析において用いた電場の大きさと異り，またグリッドへの衝突率についても2次元解析の値よりも大きくなると考えられる．従って，最終的な効率を得るためには3次元解析を行う必要がある．

第3章では D-^{3}He 燃料を用いた慣性核融合炉の概念設計における直接エネルギー変換装置の検討を行った．直接エネルギー変換系回路として容量性負荷回路を用いた場合のエネルギー回収効率を検討するため，慣性核融合炉内磁場キャビティにおけるイオンの挙動を解析した．

1次元円柱モデルを用いた理論計算からは100%の回収効率が期待される．しかし，プラズマはその膨張時において反磁性電流を保持するための運動を行うため，プラズマの全てのエネルギーを回収することは出来ないことを1次元円柱モデルを用いたシミュレーションによって明らかにした．実際の炉に対する回収効率を検討するため，磁力線に沿った方向の運動も考慮した2次元解析を行った．磁力線方向へはプラズマは自由膨張するので，エネルギー回収効率は1次元解析の結果に比較して減少し80%程度であった．しかし，この値は直接エネルギー変換系回路として抵抗負荷回路を用いて検討された場合の回収効率20%程度と比較して充分大きく，また静電的に回収が行われた場合の回収効率と同程度である．従って，慣性核融合炉において磁場を介して核融合のエネルギーを直接電気エネルギーへと変換することは有効である．

実際には磁場中で膨張するプラズマの表面にはレイリーテイラー不安定性が生じ，その成長によりプラズマの膨張を効果的に抑えることが困難になり回収効率が低減する．ここで用いた2次元解析ではこの不安定性の成長の影響は考慮しておらず，より現実的なコードを用いた解析を行う必要がある．

第4章においては，Orth により概念設計が行われている慣性核融合ロケット VISTA を対象とし，核融合エネルギーからロケットの推力への変換効率を検討した．

VISTA の設計に基づき，燃焼室において燃料ペレットから超電導コイルを見込む角を50°とし，計算領域内の磁場のエネルギーを初期プラズマエネルギーの5倍とした。推進効率の計算の為にロケット燃焼室内の磁場中におけるイオンの挙動を2次元的に解析した．その結果，推力への運動量の変換効率を64%程度であった．また，本研究で用いた粒子的な計算では変換効率はペレットの質量に依存することがわかった．実際のロケットでは航行中に推力を変化させるためにペレットの質量を変化させるので，推進効率のペレット質量への依存性を定量的に表すような研究が必要とされる．また，膨張時にプラズマ表面に生じるレイリーテイラー不安定性の影響を検討する必要がある．

第5章において本研究のまとめを行った．

論文調査の要旨

核融合は，その単位質量あたりのエネルギー発生量が大きく燃料となる資源が豊富であること等から，新しいエネルギー源として期待されている．核融合エネルギーの電気エネルギーへの効果的変換は，これから訪れるであろう深刻なエネルギー問題に対し重要な役割を果たすものと考えられる．また核融合エネルギーの応用例の一つとして，宇宙推進システムへの利用が検討されている．

核融合炉において，D-^{3}He のように核融合出力の大部分が荷電粒子の運動エネルギーとして放出されるような燃料を選択した場合，荷電粒子のエネルギーは電磁場を用いることによって直接電気エネルギーへ変換することができ，またロケットの推進力として用いることも可能となる．

本研究は，核融合エネルギーを電力や推進力に応用する場合，電磁場を介した効果的利用法を検討することを目的としている．具体的には，電磁場中でのイオン粒子の挙動解析を行うことにより発電への利用法として磁場反転配位（FRC）核融合炉と慣性核融合（ICF）炉における直接エネルギー変換効率，および宇宙推進システムへの利用法として慣性核融合ロケット推力への変換効率を検討したものである．本研究で得られた知見は以下の通りである．

(1) FRC 核融合炉において用いられる直接エネルギー変換方式について検討を行っている．特に D-^{3}He 燃料 FRC 核融合炉の概念設計例 ARTEMIS において，15MeV 陽子に対する変換装置として新しく提案されている進行波型直接エネルギー変換装置（TWDEC）に対しその変換効率を求めている．

まず，1次元解析によって核融合反応で生成された

15MeV 陽子のエネルギー変換効率を計算した結果，78％という高い値を得ることを確認している．その後，実効的な電場の大きさやグリッドに衝突する陽子の損失について考慮するために２次元解析を行っている。２次元解析の結果，電位を１次元解析の約４倍（6MV）まで大きくしたとき変換効率60％を得ている。変換効率が１次元解析の結果と比較して20％程度小さくなるのは，陽子がグリッドへの衝突によってエネルギーを失うためであり，その損失は単純な幾何学的な評価と異なることを示している．

(2) D-^{3}He 燃料を用いた慣性核融合炉の概念設計における直接エネルギー変換装置の検討を行っている．直接エネルギー変換系回路として容量性負荷回路を用いて，慣性核融合炉内磁場キャビティにおけるイオンの挙動を解析している．

まず，１次元円柱モデルを用いた理論計算により，100％の変換効率が期待されることを示している．しかし，１次元円柱モデルを用いたシミュレーションによれば，プラズマは膨張時において反磁性電流を保持するため，プラズマの全てのエネルギーを変換することが不可能であることを示している．

次に，磁力線に沿った方向の運動も考慮するために２次元解析を行い，実際の炉に対する変換効率を検討している．その結果約80％という高いエネルギー変換効率を得ることを示し，慣性核融合炉における磁場を介した核融合のエネルギーの直接発電は有効であることを述べている．

また，磁場中で膨張するプラズマの表面に起こりうるレイリーテイラー不安定性の成長により，変換効率が低減する可能性があることを示し，この観点からのシミュレーションの必要性を述べている．

(3) 慣性核融合ロケットの概念設計例 VISTA を対象とし，ロケット推力への変換効率を検討している．

VISTA のロケット燃焼室内の磁場におけるイオンの挙動を２次元的に解析することにより，推力への変換効率は64％であることを示している．また，本研究で用いた粒子的な計算では変換効率はペレットの質量に依存することを示している．

加えて，前項と同様にレイリーテイラー不安定性の変換効率への影響を検討する必要性を述べている．

以上要するに本論文は，粒子的模型を基にしたシミュレーションにより電磁場を介した核融合エネルギーの効果的利用法についてその可能性を示したものであり，核融合炉工学上価値ある業績である．よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める．

氏　名（本籍）　Ahmed Sayed Ahmed Hassan（エジプト）

学位記番号　総理工博甲第214号

学位授与の日附　平成８年３月27日

学位論文題目　Experimental Investigation of Stall and Surge in Centrifugal Blower With and Without Low Solidity Cascade Diffusers
（小弦節比円形翼列ディフューザ及び羽根なしディフューザ付遠心送風機の失速とサージに関する実験的研究）

論文調査委員

（主　査）　九州大学　教　授　速　水　　洋

（副　査）　〃　　〃　本　田　博　司

〃　　〃　　〃　松　尾　一　泰

論文内容の要旨

旋回失速を含めサージと失速は興味深い現象ではあるが，まだ多くの部分において不明な点が残されている．特に，遠心圧縮機におけるそれらの現象は軸流圧縮機に比べて明らかにされてない部分が多い．サージあるいは失速は不安定な運転状態のひとつであるが，設計においても運転においても避けるべきものである．また，サージ現象において強い振動や騒音を伴うことは周知である．

これらを背景に，本論文は，遠心送風機の作動範囲を広げるため，翼列ディフューザの効果，翼列食い違い角の影響，Bパラメータの影響，ディフューザ通路幅とケーシングトリートメントの影響について詳細な実験を行い，圧力変動と失速とサージの関係を明らかにしたもので，７章より構成される．

第２章では，従来の研究結果をまとめている．羽根車出口とディフューザ翼前縁との間の領域における羽根車後流によるサージ発生について言及したもの，部分失速，全失速，マイルドサージ，ディープサージなど失速とサージの典型的な特性を分類する研究が行われている．本研究において，弦節比0.69，食違い角70度の小弦節比ディフューザ遠心送風機の場合，羽根なしディフューザより作動範囲が広く，圧力回復が良いことに着目することを述べた．

第３章は，本研究で使用した低比速度型遠心送風機実験装置と測定装置及び実験方法についての記述である．高い周波数応答性をもつ圧力センサーを用いてディフューザ，送風機の吸込管およびプレナム室における壁面静圧の時間変動を計測するシステムについて述べた．

第４章では，第１段階として，食違い角が異なる２

種類の小弦節比円形翼列ディフューザと，比較のために羽根なしディフューザをとりつけた送風機の実験を行った．圧力計測結果に基づいて，失速とサージの発生，食違い角の影響および失速が始まる位置について議論した．その結果，翼列ディフューザの場合，非定常流動の始まりは翼列ディフューザ入口部の前方羽根なしディフューザ部で現れること，部分的な失速が生じるものの旋回失速へは移行することなくサージ状態になること，さらに，翼列食違い角の増加とともに失速とサージが遅延されることなどを明らかにするとともに，ディフューザ翼列と羽根車動翼との相互作用について議論した．

次に，第2段階として，羽根車の回転数を変えてBパラメータを4種類変えた実験，さらにはプレナムタンクの有無によるBパラメータの影響についての実験を行った．その結果，大容積であるプレナム系は送風機の最大流量の40%で明白なサージが見られるが，プレナムタンクなしの場合には旋回失速が最大流量の15%まで起きないことを示した．

第5章では，第3段階の実験として，羽根なしディフューザを用いてケーシングトリートメントおよびディフューザ通路幅の影響について実験を行った．ケーシングトリートメントについては円周溝を取り付けて行った．その結果，送風機圧力係数およびディフューザ圧力回復係数はケーシングトリートメントを行った場合には低下するものの，旋回失速の発生は回避できた．また，ディフューザ通路幅の影響については，ディフューザ通路幅が羽根車出口幅と同じ場合よりもやや狭い場合の方が圧力係数は改善され，安定な流量範囲もさらに広がることを示した．

第6章は，系の動力学モデルによる数値シミュレーションについての記述である．Bパラメータの影響について数値解析を行い，この結果を実験結果と比較し，よく一致することを示した．

第7章では，以上の結果をまとめて本論文の結論を示すとともに，今後の研究課題について述べている．

論文調査の要旨

遠心圧縮機や遠心送風機はガス圧送用として広く利用されている．圧縮機などの運転できる流量範囲はチョーク流量とサージ流量によって支配される．省エネルギーの観点より，高効率化は勿論重要であるが，運転できる流量範囲の拡大も極めて重要である．サージは圧縮機流量の減少によって引き起こされる圧縮機を含む管路系の一次元的な不安定流動現象であるが，ほとんどの場合，羽根車またはディフューザの失速と密接に関連している．このため，遠心圧縮機における失速とサージについては古くから多くの研究がなされてきたが，軸流圧縮機の場合に比べてまだよく分かっていない点も多く残されており，その解明が望まれている．

本論文は，低比速度型遠心送風機を用いて，くい違い角が異なる2種類の小弦節比円形翼列ディフューザあるいは羽根なしディフューザをとりつけて，局所変動圧力および時間的変動流量などを詳細に計測して，失速およびサージについて実験的に研究した結果をまとめたもので，以下の点を明らかにしている．

まず，小弦節比円形翼列ディフューザをとりつけた場合，翼列の負荷が小さい場合でもディフューザ翼列と羽根車動翼との相互作用が大きいこと，失速の兆候は翼列ディフューザ入口の前方羽根なし部に現れることを示している．また羽根なしディフューザの場合には最高効率点より小流量側では旋回失速が発生するが，本翼列ディフューザの場合は，部分的な失速は発生するものの旋回失速へ移行しないこと，翼列くい違い角が失速やサージ限界に影響することなどを明らかにしている．

次に，管路系全体の動特性を示す無次元パラメータ（Bパラメータ）の影響について，羽根車の回転数あるいはプレナムタンク容量を変えた実験を行っている．その結果，サージサイクルの振幅に及ぼす回転数の影響は流量係数のみに現われ圧力係数には現われないこと，プレナムタンクがないシステムでは旋回失速が生じるものの運転範囲を最大流量の15%程度の小流量まで広げられることを示している．

さらに，羽根なしディフューザについて，円周溝形ケーシングトリートメントおよびディフューザ通路幅の影響について実験を行っている．その結果，ケーシングトリートメントを行った場合には，平行型羽根なしディフューザと比較して圧力係数の低下があるものの，旋回失速の発生は回避できることを明らかにしている．また，ディフューザ通路幅を羽根車出口幅よりもやや狭くすることによって圧力係数ならびに流量範囲を改善している．最後に，簡単なモデルによる数値シミュレーションを試み，実験におけるBパラメータの影響をうまく説明している．

以上要するに，著者は本論文において遠心送風機内の局所変動圧力を詳細に計測して，失速やサージ現象に関して多くの重要な知見を得ており，これらの成果は流動工学上寄与するところが大きい．よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　朴　　壽　泉（韓国）
学位記番号　総理工博甲第215号
学位授与の日附　平成8年3月27日

学位論文題目　固体の熱伝導率と熱拡散率の非接触同時測定法に関する研究

論文調査委員

（主　査）　九州大学　教　授　藤井丕夫

（副　査）　〃　〃　今石宣之

〃　〃　〃　清水昭比古

論文内容の要旨

固体の熱物性値，特に熱伝導率や熱拡散率を簡便，迅速かつ精度良く測定することは，新素材，複合材料，傾斜機能材料など新規に開発される様々な工業材料の熱的特性を評価する上で必要不可欠である．また，医療工学やバイオテクノロジーなどの分野においては，生体組織の熱物性値を in vivo で測定する方法の開発が重要な課題の一つとなっている．この場合，生体組織内にセンサーを挿入する侵襲的な方法では，生体がセンサーなどの異物に対して敏感に反応するため，正しい熱物性値を得ることが困難であり，非接触，非侵襲的な方法の開発が必要とされる．

固体の熱伝導率の測定には，これまで平板材料を用いた定常法が標準的な測定法として用いられてきたが，一方，装置が簡便なことから流体に対して適用されてきた非定常細線法も使われている．また，固体の熱拡散率測定の簡易法として開発されたレーザフラッシュ法は，数多くの研究と計測技術の進展によって高精度の測定も可能となり，最近では固体試料の熱拡散率測定の最も汎用的な方法となっている．

本論文は，レーザ加熱と表面温度測定という点ではレーザフラッシュ法と同様であるが，加熱と測温とをいずれも非接触で，しかも片面のみで行うこと，熱伝導率と熱拡散率が同時に測定されることなど，従来の方法とは全く異なる新しい測定法の開発を試みたものである．本測定法を確立することにより，等方性固体のみならず，異方性を有する固体の熱物性値の迅速な測定が可能となる．さらに，本測定法は生体組織の in vivo 測定にも応用できるものである．

本論文は以下の各章から構成されている．

第１章では，固体の熱物性値の測定法に関する従来の研究について概説し，本論文の意義と目的とを明確にした．

第２章では，黒色塗料が塗布された等方性固体の表面がステップ的に加熱される場合について，二次元の非定常熱伝導方程式の数値解析を行った．解析結果から表面温度応答と固体の熱物性値との関係を詳細に検討し，表面からの対流およびふく射による熱損失の影響を明らかにした．同時にこれらの熱損失の影響を陽に含まない形の無次元表面温度応答曲線を求めた．この温度応答，すなわち，マスタープロットから熱物性値に対して敏感な特性を抽出し，測定値とのフィッテイングを通して固体の熱伝導率と熱拡散率を同時に算出する手法を提案した．

第３章では，第２章で提案した手法に基づき標準的な試料についての測定を行った．まず，熱物性値が既知である固体試料を用い，試料表面に塗布された黒色塗料層の熱物性値とレーザ光の吸収率を評価した．続いて，アクリル樹脂，塩化ビニール樹脂，ベークライトおよびシリコンゴムについて，それぞれ，熱伝導率と熱拡散率を測定し，既存の文献値と比較検討した．さらに，これらの結果に基づき，本測定法の妥当性を検証するとともに，数値シミュレーションに基づく測定誤差の検討を行い，本測定法による測定時間は３～４秒程度，また測定誤差は熱伝導率および熱拡散率についてそれぞれ７％および15％であることを確かめた．

第４章では，第２章で提案した等方性固体に関する測定原理を，多層材料，傾斜機能材料，複合材料あるいは生体組織などの熱的異方性をもつ固体に拡張するための手法を提案した．まず，異方性が x, y 方向に二次元的な場合について，三次元の非定常熱伝導方程式に基づく数値解析を行い，熱的異方性が表面温度応答に及ぼす影響を理論的に明らかにした．そして，熱的異方性に敏感な温度応答についてのマスタープロットを求め，それらに基づいた異方性固体の熱伝導率および熱拡散率の各方向成分を同時に算出する手法を提案した．

第５章では，異方性をもつ固体試料として，紙，塩化ビニールフィルムおよびポリエチレンフィルムの積層ブロックを作製し，これらの試料について，第４章で提案した測定原理に基づき，層方向および層に直角な方向の熱物性値を同時に算出した．そして，紙の積層ブロックについては非定常細線法による測定値と一致することを確かめた．また，等方性固体の場合と同様に，本測定法の妥当性の検証および測定誤差を明らかにした．さらに，異方性が三次元的な場合，すなわち，x, y, z 全ての方向で熱伝導率と熱拡散率が異なる場合の測定法について検討を加えた．

第６章は本論文の総括である．

論文調査の要旨

新素材，複合材料，傾斜機能材料など新規に開発される様々な工業材料の熱物性値，特に熱伝導率や熱拡散率を精度良く測定することは，これらの材料の実用化に際して熱的特性を把握するために必要不可欠である．また，医療工学やバイオテクノロジーなどの分野においては，生体組織の熱物性値の in vivo 測定法の開発が重要な課題の一つとなっている．生体はセン

サーなどの接触や挿入に対して敏感に反応するため，正常な熱物性値を得るためには，非侵襲的でしかも非接触で測定する必要がある．従来，固体の熱伝導率については，平板状試料を用いた定常法による測定が一般的に行われてきたが，最近ではレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定が数多く行われている．いずれも，測定に際して固体の試料を装置にあわせて高精度に成形する必要があり，上述の新素材や生体などに適用するには難点も多い．

本論文は，加熱をレーザで，温度測定を赤外線温度計でそれぞれ行うことにより，固体の熱伝導率と熱拡散率とを同時にしかも非接触で測定できる，新しい測定法の開発を試みたものである．固体表面を局所的，ステップ的に加熱し，加熱部近傍の二次元的な表面温度分布の経時変化を測定するところに，従来の方法とは基本的に異なる特徴がある．

著者はまず，熱伝導率が方向に依らない等方性固体を対象に，試料表面に黒色塗料が塗布された場合について，表面の微小領域（直径～2mm 程度の円形領域）がステップ的に加熱されるときの二次元非定常熱伝導方程式を数値的に解いている．その結果，表面温度応答と固体の熱物性値との関係を詳細に明らかにするとともに，表面からの対流およびふく射による熱損失の影響を評価している．さらに，これらの熱損失を差し引いた正味の加熱熱流束を用いて表面温度を無次元化し，無次元時間であるフーリエ数との関係，すなわち無次元温度応答曲線（マスタープロット）を求めている．このマスタープロットをもとに，温度応答の測定結果から試料の熱伝導率と熱拡散率を同時に算出するための手法を提案している．この測定法は，試料の片面のみを使用した測定であること，および熱伝導率を直接算出できることから，従来のレーザフラッシュ法に比べて優れている．ただし，レーザ加熱量の絶対値および赤外線温度計による温度測定精度の現状を考慮した場合，本測定法による誤差は，熱伝導率および熱拡散率のそれぞれについて７％および15％以内である．以上の理論的検討に加えて著者は，標準的な試料についての測定を行っている．まず，試料表面に塗布された黒色塗料層の熱物性値とレーザ光の吸収率の値を，塗布の仕方と関連づけて評価している．続いて，アクリル樹脂，塩化ビニール樹脂，ベークライトおよびシリコンゴムについて，それぞれ，熱伝導率と熱拡散率を測定し，いずれの試料についても先に評価した測定誤差以内で既存の文献値と一致する結果を得ている．

さらに著者は，本測定法を熱伝導率が方向によって異なる，多層材料や複合材料あるいは生体組織などの異方性固体に拡張するための手法を提案している．この方法は，三次元の非定常熱伝導方程式の数値解析結果に基づいたもので，等方性の場合に比して若干複雑であるが同様な手順で，異方性固体の熱伝導率および熱拡散率の各方向成分が同時に算出される．この手法により，異方性が二次元的であるいくつかの積層ブロック試料について測定を行い，積層方向およびそれに直角な方向の熱伝導率を同時に求めている．このうち紙の積層ブロックについては非定常細線法による既存の測定値と一致することを確かめている．なお，異方性が三次元的な場合については，本測定法をそのまま適用することは困難であるが，熱伝導率のそれぞれの方向成分を分離して測定する可能性は残されていることを指摘している．

以上要するに，本論文は固体の表面をレーザ光により局所的に加熱したときの加熱部近傍の表面温度応答を赤外線温度計により測定することで，固体試料の熱伝導率と熱拡散率を同時にしかも非接触で算出できる，新しい原理に基づく固体の熱物性測定法を確立したものである．よって本論文は博士（工学）に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　李　賢哲（韓国）
学位記番号　総理工博甲第216号
学位授与の日附　平成８年３月27日
学位論文題目　A NUMERICAL SIMULATION FOR THE WATER MASSES AND CIRCULATIONS OF THE YELLOW SEA AND THE EAST CHINA SEA
（黄海と東中国海の水塊と循環に関する数値シミュレーション）
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　竹松正樹
（副　査）　〃　〃　今脇資郎
〃　〃　〃　増田　章

論文内容の要旨

黄海と東中国海は，北西太平洋の縁辺海で，その主要部は，水深が 200m 以下のよく発達した大陸棚上に位置する．この海域の漁業生産性は大きく，活発な漁労活動が続いてきた．しかし，最近では沿岸地域の産業開発による海洋汚染の深刻化が懸念されており，閉鎖性海域である黄海，東中国海での海水の形成過程と循環に関する研究の必要性がますます高まっている．

今まで，この海域では，周辺国により多くの海洋観測が実施されて来たが，潮流速度が恒流の速度よりはるかに大きく，また活発な漁労活動のために係留式測

流観測が困難であったため，直接的な恒流観測は少なかった．また，水深が浅いために，地衡流計算からは精度の良い流速の推定は困難であった．そのために今なお，この海域の循環像は確立していないのが現状である．

本研究では自由表面を持つ3次元原始方程式海洋モデル（RIAMOM）を開発し，このモデルを用いて，黄海，東中国海の現実的な地形，気象条件や海峡での境界条件などを総合的に考慮して，水塊の形成過程と循環の形態及び季節変動を調べるための数値実験を行った．本論文は以下の全7章で構成されている．

第1章では，黄海と東中国海の地形上の特性と海況の一般的な特徴を述べた．海洋気象，潮汐作用及び黒潮の影響などを概観した後，研究方法と目的などを記述した．

第2章では，開発された海洋モデルの特性と構造及びテストランの結果が示されている．この新たに開発された海洋モデルの主な特性は，以下の通りである．まず，長時間の時間積分で小規模な渦構造から発生する非線形不安定現象を押さえるため，ポテンシャル・エンストロフィーが保存される，一般化された荒川スキームを，水平運動量方程式の移流項に適用した．次に，海底地形付近に現れる水平運動量の鉛直移流効果をできるだけ正確に表現した．すなわち海底地形の斜面に沿った水平運動量の移流を考慮した．最後に，海面は自由表面とした．内部モードと外部モードを分離して計算するスキームを使用することによって，外部重力波による時間間隔への制限を大幅に緩和した．このモデルのテストのために，密度一様及び成層した海での地形性ロスビー波についての実験を行った．モデルの数値解と解析解を比較した結果，今回開発したモデルが十分な信頼性をもっていることが明らかになった．

第3章では，開発されたモデルを，黄海と東中国海に適用するために必要な境界条件と強制力条件などについて述べた．この海域の活発な潮汐現象は，ムンクーアンダソンスキームによって表現される鉛直拡散係数によってパラメーター化される．開放境界での体積輸送量と，台湾海峡と台湾東部での黒潮の鉛直水温，塩分分布は，観測された資料から決定した．風応力は天気図から計算された資料を使用した．

第4章では，計算された水塊と循環の季節変動について述べた．まず，この海峡で起こる可能性がある波動現象のスピンアップタイムを考慮して，モデルランを7年間行い，最後の1年間について，冬季と夏季の循環と海況特性を調べた．

黄海，東中国海の大陸棚上では，冬季の表面冷却によって，鉛直的に均一な水温分布になり，等温線は等深線とほぼ平行になる．東中国海の南部大陸棚上（水深100m～200m）では，北東向の流れが通年存在するが，冬季の表層では，強い北西季節風の影響を受けて，北東流が消え，黒潮域から東中国海大陸棚への表面水の侵入現象が起こる．九州南西部で通年存在する高気圧性循環や夏季の黄海中央部の底層に発達する黄海底層冷水もよく再現され，この水塊の周辺では潮汐の鉛直混合作用によって形成された潮汐前線が分布する．

黄海底層冷水の形成過程を詳しく調べるため，北緯36°断面の温度と速度場の季節変化を調べた．

その結果，冬季の冷却によって形成された冷水が，春，夏に上層に形成される水温躍層，及び韓国及び中国沿岸部に発達する潮汐前線の発達によって黄海底部に固有の冷水として取り残されるのが示された．

速度場の季節変化からは，黄海の底層冷水域では，水温分布から推測される流れの領圧成分に比べ，順圧成分が卓越し，通年の高気圧性循環が存在していることが示される．この循圧性循環を維持している主要因は，対馬海峡での強制流出条件であることが分かった．

済州島南西海域の底層に低温水が分布していることは，1995年6月に，済州島南西海域において行われた観測においても確認されているが，この底層低温水は，冬季に済州島南西部で形成された低温水が，春と夏にかけて水温躍層の下に取り残されたものであり，舌状の分布特性は潮汐の鉛直混合作用と対馬暖流の移流効果によって形成されることが明らかになった．これは，夏季に黄海底層冷水が南下によって形成されるという従来の説とは異なる説明を与えている．

第5章では，モデルの結果から海面での熱収支を計算し，既存の観測，計算結果と比べた．その結果，対馬暖流の体積輸送量の75％は済州島と九州間を通過することがわかった．済州海峡（済州島と韓国南岸間）では，対馬暖流の体積輸送の25％を担う東向流が通年あることが示された．

次に各開放境界を通して流入，流出する海水の塩分総量を計算した．その結果，対馬暖流の平均塩分度は，一年中台湾海峡での塩分度より高かった．それは，黒潮から大陸棚へ塩分の輸送があることを示唆し，塩分束から推定された黒潮から大陸棚への体積輸送量は対馬暖流輸送量の約30％になった．

第6章ではラグランジアントレーサーを用いて海水の移動形態を調べた．その結果，東中国海の南部海域において，黒潮表層水の侵入は主に冬季に起こり，侵入した海水の一部は黄海まで流入することが分かった．

第7章では全体のまとめを行った．

論文調査の要旨

よく発達した大陸棚上に位置する黄海と東中国海は，

漁業生産性が大きく，活発な漁労活動が続いてきた．今まで，この海域では，周辺国により多くの海洋観測が実施されて来たが，漁労活動と大きい潮流速度のために直接的な恒流観測は少なかった．そのために今なお，この海域の循環像は確立していないのが現状である．また，最近では沿岸地域の産業開発による海洋汚染の深刻化が懸念されており，閉鎖性海域であるこの海域での海水の形成過程と循環に関する研究の必要性がますます高まっている．

このような観点から，本論文は自由表面を持つ3次元海洋モデル（RIAMOM）を開発し，このモデルを用いて，黄海と東中国海での水塊の形成過程と循環の形態及び季節変動について調べた結果をまとめたものである．

本論文では，開発された海洋モデルの特性と構造及びテストランの結果が示されている．このモデルの主な特性は，まず，長時間の時間積分で小規模な渦構造から発生する非線形不安定現象を押さえるため，一般化された荒川スキームを用いている．次に，海底地形の斜面に沿った水平運動量の移流を考慮することによって，海底地形付近に現れる水平運動量の鉛直移流効果をより正確に表現している．また，このモデルでは内部モードと外部モードを分離して計算することによって，自由表面で発生する外部重力波による時間間隔への制限を大幅に緩和している．

モデルのテストのために，密度一様及び成層した海での地形性ロスビー波についての実験をした結果，モデルが十分な信頼性をもっていることが明らかになっている．

つぎに，本論文では，開発された数値モデルを用いて，黄海と東中国海について行った数値シミュレーションの結果から以下の成果を得ている．

(1) 数値実験で得られた，季節変動する水温分布と循環形態は既存の観測結果とよく一致している．

(2) 済州島南西海域の底層低温水が数値実験でよく再現されている．モデルの結果から，その底層低温水は，冬季に済州島南西部で形成された低温水が，春と夏にかけて水温躍層の下に取り残されたものであり，舌状の分布特性は潮汐の鉛直混合作用と暖流の移流効果によって形成されることが示されている．

(3) 黄海底層冷水とそれにともなう水温前線はモデルによってよく再現されており，その形成機構として，冬季の冷却によって形成された冷水が，春，夏に上層に形成される水温躍層，及び韓国及び中国沿岸部に発達する潮汐前線の発達によって黄海底部に固有の冷水として取り残される過程が再現されている．速度場の季節変化からは，黄海の底層冷水域では，水温分布から推測される流れの傾圧成分に比べ，順圧成分が卓越し，通年の高気圧性循環が存在していることが示されている．

(4) 海峡を通過する流れの体積輸送量を調べた結果，対馬暖流の体積輸送量の75％は済州島と九州間を通過し，済州海峡（済州島と韓国南岸間）では，対馬暖流の体積輸送の25％を但う東向流が通年あることが示されている．

(5) ラグランジアントレーサーを用いて対馬暖流の起源について調べた結果，対馬暖流は，北東進する東中国海の大陸棚水が，黒潮系水と混合しながら，九州西部の水深 100～200m 海域に収斂して形成されるのが示されている．この結果はアルゴスブイの追跡結果と非常によい一致を見せている．

以上要するに，本論文は3次元海洋モデル（RIAMOM）を開発し，それを用いて行った数値実験から黄海と東中国海での水塊の形成と循環の形態などについて多くの重要な知見を得ており，これらの成果は同海域での海況の理解に寄与するところが大きい．よって本論文は博士（理学）の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　小　松　幸　生（廣島県）
学位記番号　総理工博甲第217号
学位授与の日附　平成8年3月27日
学位論文題目　新しい非線形伝達計算法に基づく次世代型波浪予報モデルの開発
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　今　脇　資　郎
（副　査）　〃　〃　竹　松　正　樹
〃　〃　〃　増　田　　章

論文内容の要旨

波高や周期といった巨視量だけでなく，スペクトル形をも正確に予報する次世代型の汎用波浪予報モデルを開発することは風波の研究における最大目標の一つである．そのためには，風波成分波間の共鳴相互作用による非線形エネルギー伝達 T を高精度で効率良く計算する方法の整備が不可欠である．しかしながら，現在最新鋭の第3世代 WAM モデルが採用している離散相互作用近似法（WAM 法）では波浪予報の精度向上が期待できない．この方法は連続的に無数にある共鳴4波の配置を唯1組の配置で代表させるものなので，スペクトル形に敏感に依存する T を求める手段としては精度と汎用性に著しく欠けるからである．そこで，本研究では，次世代型波浪予報モデル開発のために，高精度で効率の良い非線形エネルギー伝達計算法を新たに開発し，これを組み込んだ予報モデルを用いて波浪発達の力学を調べた．その過程で実用水準の

簡便で高精度な計算法を開発することができた．本論文は，これらの成果をまとめたものであり，全体で6章から構成されている．

最初の第1章では研究の背景と目的を述べ，論文の構成を概観する．

続く第2章では，効率的な T の計算法を新たに提案し，その特性を主に WAM 法との比較において論じた．この計算法（RIAM 法）は Masuda の厳密計算法を基とし，4波相互作用の対称性など，非線形エネルギー伝達の特質を最大限利用して開発したものである．典型的なスペクトルに適用したところ，Masuda 法と同等の安定性と精度ならびに汎用性を有することが分かった．これは，周波数・方向集中度の大きいスペクトルや双峰性のスペクトルに対して著しく精度が落ちる WAM 法に比して RIAM 法が特に優れている点である．また，RIAM 法のモデル径数に対する依存性を調べて，計算精度を損なわないためには，周波数 ω の分解能として $\Delta\omega/\omega=0.1$，波向 θ の分解能として $\Delta\theta=10°$ 程度が必要であること，この分解能では特異点処理が不可欠であることを示した．さらに，波数が大きく異なる共鳴成分波間の相互作用が小さいという性質を利用し，共鳴4波の最大周波数と最小周波数の比を $Cr=3$ で制限することにより，計算精度を落とさず計算効率を元（$Cr=7$）の約3倍に上げることができた．このときの RIAM 法の計算速度は Masuda 法の約300倍に達した．最後に，RIAM 法を風波スペクトルの時間発展に適用し，WAM 法と比較した．まず，定常風の下では，RIAM 法による波高と主要周期は WAM 法に比べて成長が速く飽和値自体も大きい．また，飽和スペクトルの低周波側で RIAM 法が主方向に単一の峰を持つ方向分布を呈するのに対して，WAM 法は斜め向きに二つの峰を持つ奇妙な方向分布を呈することが分かる．次に，風速・風向を急変させた実験では，RIAM 法が急変前の主方向成分のエネルギーを低周波側に移すのに対して，WAM 法はこの現象が再現できなかった．さらに，準平衡形スペクトルの高周波側に瘤や窪みがある場合について非線形伝達関数のみによる応答を調べると，WAM 法が瘤や窪みを別の周波数域に新たに生じさせるという非現実的な応答を示すのに対し，RIAM 法は瘤や窪みを速やかに消失させ滑らかな形状のスペクトルに復元させることが分かった．

第2章で開発した RIAM 法を適用し，第3章では様々な形のスペクトルに対する非線形エネルギー伝達 T の特性やスペクトルの時間発展に果たす T の役割を調べた．まず，共鳴4波間のエネルギー交換に関する Masuda の描像を吟味した．その結果，内側の共鳴対から外側の共鳴対へとエネルギーが実際に流れていることが確認できた．次に，スペクトルの方向集中度 s が増大すると T の強度が増すとともに，主方向の側面に T の正の極大値を生じるようになることが分かった．これは，尖り過ぎた方向分布をなだらかにしスペクトルの形を調整する効果を T が持つことを示している．また，高周波側に瘤を持つ双峰性のスペクトルの T は，峰を形成する各々のスペクトルに対する T を単純に重ね合わせたものにならない．波数の近い二つの峰では，瘤をへこませスペクトルを全体として滑らかな形に向かわせようとする相互作用が強く働く．逆に二つの峰の波長や波向が大きく異なる場合の相互作用は弱い．最後に，RIAM 法に基づく予報モデル（RIAM モデル）によって様々な状況でスペクトルの時間発展を調べた．特に，非線形エネルギー伝達のみで発展する場合，標準から外れたスペクトルから出発しても常に普遍的なスペクトルに漸近していくことが分かった．しかも，風なしで実現されたこの準平衡スペクトル形は，風が吹き続けた場合の飽和スペクトル形に概して良く似ているのである．以上の結果は，普遍的な準平衡状態のスペクトル形を決めるのに非線形エネルギー伝達の調節機能が最も大きいことを強く示唆するものである．

前章までで論じた RIAM 法は Masuda 法の約300倍の計算速度を有するものの，約2千組の共鳴配置を処理するために WAM 法の2千倍の計算時間を要する．このため，現時点の電算機能力では多数の空間格子を扱う予報モデルに適用することは難しい．そこで，第4章では，実用水準にまで RIAM 法を簡単化した方法（SRIAM 法，Simple RIAM 法）を新たに開発した．まず，非線形伝達 T への寄与が有意な配置は伝達関数の特異点および，特異点周辺の正則点付近に集中しているという性質を利用し，代表共鳴配置20組を選び出す．次に，最適化によって相互作用係数を決定した．その結果，計算速度が単純計算で WAM 法の約20倍に収まり，SRIAM 法は十分実用に耐えるものとなった．しかも WAM 法の精度が著しく低下する周波数・方向集中度が大きいスペクトルや双峰性のスペクトルに対しても，SRIAM 法の精度と安定性が RIAM 法に遜色ないことが分かった．さらに，種々の条件の下でスペクトルの時間発展推算に SRIAM 法を適用したところ，波高や周期といった巨視量だけでなく微視的なスペクトル形でも RIAM 法とほとんど同じ結果を得ることができた．つまり，SRIAM 法は RIAM 法と同程度の汎用性を有するということができるのである．

第5章では，第4章までに作成した予報モデルによって波浪の発展を推算し，これを水槽実験および外洋観測で得られた結果と比較しながら，現行の波浪予報

モデルの問題点と今後の進むべき研究方向を議論した．その際，モデルの方向分解能依存性や平衡域スペクトルを維持する力学についても考察し，特に風入力項 I と散逸項 D の既存の表現に見られる欠点を指摘する．まず，波高や周期といった巨視量については観測結果と波浪予報モデルの結果がほぼ一致するが，スペクトル形については一致しないことが分かった．次に，この不一致をより精密に調べるために，制御された水槽実験値とモデル推算値を比較した．予報モデルの各エネルギー入出力項の定式化が正確ならば，定常場では，エネルギー入出力項の和と放射（伝達）項は釣り合うはずである．しかし，今回の水槽実験に関する限り，両者が釣り合う例は見い出されなかった．この不一致には D の既存の表式の欠陥が関係していると推測される．本研究で用いた Komen et al. による表現やその他の表現は，一様定常の風の場のスペクトルが吹送距離の増加とともに経験的な形に漸近するよう調節しているだけのかなり粗雑なものに過ぎないからである．

最後に第6章で結果を要約し，全体を総括した．

論文調査の要旨

波高や周期といった巨視量だけでなく，スペクトル形をも正確に予報する汎用波浪予報モデルを開発することは風波の研究における最大目標の一つである．そのためには，風波成分波間の共鳴相互作用による非線形エネルギー伝達 T を高精度で効率良く計算する方法の整備が不可欠である．しかしながら，現在最新鋭の第3世代 WAM モデルが採用している離散相互作用近似法（WAM 法）では波浪予報の精度向上が期待できない．この方法は連続的に無数にある共鳴4波の配置を唯1組の配置で代表させるものなので，スペクトル形に敏感に依存する T を求める手段としては精度と汎用性に著しく欠けるからである．

本論文は，高精度で効率の良い非線形エネルギー伝達計算法を新たに開発し，これを組み込んだ予報モデルを用いて波浪発展の力学を調べたもので，以下の成果を得ている．

(1) Masuda の厳密計算法を基とし，4波相互作用の対称性など非線形エネルギー伝達の特質を最大限利用して効率的な T の計算法（RIAM 法）を新たに開発し，Masuda の厳密計算法と同等の安定性と精度並びに汎用性を保ちつつ，計算時間を300分の1に減少させることに成功している．その際，計算精度を損なわないためには，周波数 ω の分解能として $\Delta\omega/\omega=0.1$，波向 θ の分解能として $\Delta\omega=10°$ 程度が必要であること，この分解能では特異点処理が不可欠であることを明らかにしている．さらにその発展として，現時点の電算機能力で十分実用に耐える簡便で高精度な計算法 SRIAM 法を開発している．

(2) RIAM 法（とこれを組み込んだ波浪予報 RIAM モデル）と WAM 法（とこれを組み込んだ WAM モデル）とを比較して，前者の有用性と後者の幾つかの欠陥を明らかにしている．とくに，WAM 法では周波数・方向集中度の大きいスペクトルや双峰性のスペクトルに対して著しく精度が落ちることが示されている．また，WAM モデルによる推算では，定常風の下で波高と主要周期の成長が遅く飽和値自体も小さいこと，飽和スペクトルの低周波側で斜め向きに二つの峰を持つ奇妙な方向分布が現れること，高周波側の瘤や窪みがあると別の周波数域に瘤や窪みを新たに生じさせる場合があることが明らかにされている．こういった欠陥が RIAM 法では克服されている．

(3) 非線形エネルギー伝達の特性とこれが波浪スペクトルの発展において演ずる役割について多くの知見を得ている．先ず，共鳴4波間で内側共鳴対から外側共鳴対へのエネルギー輸送が卓越することを確認している．これは，スペクトルピーク振動数がエネルギーを獲得するという直感に反するように見える現象に対する Masuda の議論を裏付けるものである．また，非線形エネルギー伝達の働きで，波数の近い二つの峰を持つ双方性スペクトルで高周波側の瘤をへこませスペクトルを全体として滑らかな形に向かわせる相互作用が働くこと，逆に二つの峰の波長や波向が大きく異なる場合の相互作用は弱いこと，尖り過ぎた方向分布をなだらかにしスペクトルの形を調整する効果があること，標準形から外れたスペクトルから出発しても殆ど常に普遍的なスペクトル形に漸近していくことが示されている．

(4) 波高や周期といった巨視量につついては外洋観測結果と RIAM モデルの推算結果がほぼ一致するがスペクトル形については一致しないこと，制御された水槽実験値とモデル推算値でもエネルギー入出力項の和と放射（伝達）項が釣り合わないことなど，高精度の非線形エネルギー伝達計算法を基に，非線形エネルギー伝達以外の，現行波浪予報モデルの問題点を取り出すことに成功している．

以上要するに，本論文は，風波成分波間の共鳴相互作用によって生じる非線形エネルギー伝達を求める高精度で効率の良い準厳密計算法を開発し，更にその発展として現時点の電算機能力で実用可能な簡便計算法を提出して，波浪予報モデル開発の上で障害となってきた非線形エネルギー伝達計算という困難な問題をほぼ解決するとともに，ここで開発した準厳密計算法を組み込んだ波浪予報モデルを摘要することによって非線形エネルギー伝達が波浪発展に果たす役割や現行波浪予報モデルの問題点を明らかにするなど波浪の力学

について多くの重要な知見を得たもので，海洋物理学に寄与するところが大きい．よって本論文は博士（理学）に値するものと認められる．

氏　名（本籍）　山辺国昭（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第248号
学位授与の日附　平成8年4月22日
学位論文題目　1,2-ジオキセタンを中間体とする分子の化学発光機構に関する研究
論文調査委員
（主査）　九州大学　教授　竹下　齊
（副査）　〃　〃　田代昌士
〃　〃　〃　今石宣之

論文内容の要旨

現在，用いられている光源は多かれ少なかれ，熱の発生をともない，エネルギー損失も少なくない．もし，効率よく，光だけを放出する冷たい光源が出来れば理想的である．このような光源のモデルは生物発光や化学発光に見ることができる．

化学発光は反応エネルギーが直接電子エネルギーに変換され，励起生成物を作り，これが基底状態に戻るとき現れる現象であり，直接，生成物が発光する直接化学発光，添加した蛍光物質エネルギーが移動して発光する間接化学発光がある．これら発光の鍵となる化学励起の基本過程は限られており，過酸化物の分解，電子移動反応に代表される．

化学発光を呈する反応は数多く知られており，強く発光するルミノール，アクリジニウム塩，シュウ酸エステル，ベンゾフラノンなどが有名である．化学発光の機構は，この30年にかなり明らかにされてきたが，発光反応は複雑で，細部にわたって記述できるまでには至っていない．

本論文では非プロトン溶媒中，カルボニル基に隣接する α-水素を持つ，有機化合物が塩基触媒空気酸化によって化学発光することを提唱し，ピルビン酸，ベンゾイン，芳香族ケトン，アシルアントラセン，アシルフェナトレン，ベンゾフラノンの各誘導体で化学発光することを検証した．さらにカルボニル基はないが，同じ蛍光性母核を持つアクリジン，アクリジニウム塩の化学発光はその強度において，大きく異なっていたのでその原因を明らかにした．

これらの有機化合物の化学発光量子収率，化学励起収率，スピン選択性，発光強度，発光時間などの発光特性は置換基の種類，位置によって大きく異なることを見出した．

第1章では，本論文に関係する既往の研究について調査し，本研究の意義と一般的な化学発光過程によるkinetics，および本論文の概要を述べた．

第2章では，α-水素を持つ有機物として，フェニルピルビン酸，芳香族ケトン，ベンゾイン誘導体について述べたもので，置換基の種類（無置換，メトキシ基，ヒドロキシ基）によるスピン選択性の相違と発光反応スキームを想定し，これらの化学発光量子収率，化学励起収率などの特性を明らかにした．

フェニルピルビン酸は p-位に電子供与性の大きなヒドロキシ基が置換すると，励起一重項が生成し，直接発光が現われる．また，DBA，DPA 添加によっても間接発光が現れたことから，励起三重項も生成するが，三重項化学励起収率は一重項化学励起収率に比べて小さい．メトキシ置換体と無置換体はともに励起三重項を生成し，DBA 添加によって間接発光が現われた．これらの化学励起収率はいずれも 10^{-4} オーダーと検定し，これらの化学発光は主反応ではないことを確かめた．

芳香族ケトンはベンジルフェニルケトン，フェニルアセトン，プロピオフェノンについて検討した．

ベンジルフェニルケトンではピルビン酸と同様，ヒドロキシ基がベンジル基に結合した時，励起一重項が生成して発光した．しかし，ベンゾイン基に結合した場合には発光しない．これは α-水素の脱離が低下するためと考察した．また，このベンジルフェニルケトンのヒドロキシ置換体は励起三重項も生成するが，これがジオキセタン分解におけるビラジカル機構と電子移動機構による分解が競争しているためであることを示した．

芳香族ケトンの α-水素をヒドロキシ基，メトキシ基に置換したベンゾインとそのエーテルの発光量子収率は，対応するデソキシベンゾインの100倍，10000倍に増加した．しかし，p-ヒドロキシベンゾインとそのエーテルの発光能は低下した．これは芳香族ケトン，フェニルピルビン酸が励起一重項を生成して発光したことと異なることを見出した．

第3章では，芳香族多環化合物のアセチルアントラセン，アセチルフェナントレンにおけるアセチル基の位置による発光特性の違いについて述べた．即ち，1-アセチル，2-アセチルアントラセンは励起三重項のホルムアルデヒドからの TS-エネルギー移動による間接発光が現われた．この時の間接化学発光量子収率を測定した．また，560 nm に DMSO 中では見られず，DMF 中でゆっくり現れる直接発光も見られた．この発光機構は生成する励起三重項のホルムアルデヒドと溶媒の DMF とでエキシプレックスを生じ，これがア

ントラセンカルボン酸にTSエネルギー移動して発光すると考察した．この見かけの化学発光量子収率は1-アセチル体の方が約10倍ほど大きい．

また，9-アセチルフェナントレンでも1-アセチル，2-アセチルアントラセンと同様な遅延発光を495 nmに認めたのでこれについて議論した．

第4章では，発光強度が強く，カルボニル基に隣接するα-水素を持つ，環状ケトンのベンゾフラノン誘導体について直接化学発光を調べた．発光機構を推定し，置換基の種類によって化学発光量子収率の違いを調べ，考察を加えた．この原理は化学発光が集魚燈に応用できることを示した．

さらに，可視部の強い直接発光と共に，新たに，紫外部にも可視部の発光の1/1000程度の弱い発光が現れることを発見した．この両成分の発光は一つの前駆体からの分解による発光であることを確認した．これらの発光は電子移動によることを明らかにした．

第5章では，アクリジン類とアクリジニウム塩類のジオキセタンを中間体とする直接発光の発光量子収率における逆のアルキル基効果を，アクリドンアニオンの生成収率，蛍光量子収率，一重項化学励起収率を調べ，アルキル基の違いによって一重項化学励起収率が極端に異なるためであることを見出した．

第6章では，化学発光量子収率，蛍光量子収率などの測定方法と本研究で使用した化合物の合成法について述べた．

第7章では，本研究で得られた結果を総括した．

論文調査の要旨

現在用いられている光源は熱の発生が避けられず，エネルギー損失が無視できない．従って，光だけを放出する冷たい光源の開発の意義は大きい．この観点から生物発光及びその化学的基礎としての化学発光の研究が重要である．

化学発光の機構は，既に基本的部分は解明されているが，複雑な発光の反応機構の細部は依然明確でない．本論文では非プロトン溶媒中，カルボニル基に隣接するα-水素を持つ有機化合物の塩基触媒空気酸化によって生成するヒドロキシジオキセタンに基づく化学発光をピルビン酸，ベンゾイン，芳香族ケトン，アシルアントラセン，アシルフェナントレン，ベンゾフラノンなど，各種官能基誘導体について検討し，あわせて，蛍光性母核を持つアクリジン，アクリジニウム塩からの化学発光機構を詳細に検討したもので，以下に示す新知見を得ている．即ち，

1）カルボニル基に隣接するα-水素の酸性度が，ヒドロキシジオキセタンの一重項収率に影響することを見出して，発光強度との関係を定量的に解析した．

2）一重項-三重項間の系間交差によって電子供与性置換基をもつ芳香族ケトンが微弱な遅延発光（間接発光）を起こすことをジブロモアントラセンを添加することによって検出し，その量子収率の測定に成功した．

3）ヒドロキシジオキセタンの分解の際に発生する三重項励起種が一重項分子種からの系間交差のみならず，ビラジカル機構による段階機構によって，独立に生成することを見出した．

4）発光量子収率の極めて高い芳香族ケトンとして，ベンゾイン及びそのメチルエーテル誘導体を見出した．即ち，これらの発光収率は対応するデソキシ誘導体の100倍，10000倍に達することを見出した．

5）芳香族置換ケトンから導かれるジオキセタンの分解に電子移動機構が関与することを証明した．

6）1-アセチル，2-アセチルアントラセンから導かれるジオキセタンは分解時にホルムアルデヒドの励起三重項を生ずるが，その間接発光が溶媒依存性を示すことを見出した．即ち，アントラセンカルボン酸との間で，励起錯合体（エクシプレックス）を形成出来る*N,N*-ジメチルフォルムアミド中でのみ，TS-エネルギー移動による間接発光を観測した．

7）最も発光量子収率の高い，ベンゾフラノン誘導体の発光を利用して，化学発光を光源とする集魚灯を開発して，漁業への応用を提案した．この方法は現に実用化されている．

8）アクリジン及びアクリジニウム塩の化学発光強度が大きく異なっている理由を中間体ジオキセタンに置換しているアルキル基効果の電子効果によって説明した．

以上，要するに本論文は種々の置換基を有する芳香族ケトン類の塩基触媒によるジオキセタン類の生成とその分解過程の制御によって，任意の波長の化学発光を起こさせることを可能にしたもので，その成果は有機合成化学，有機光化学，有機工業化学上，価値ある業績である．

よって，本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる．