

学位論文審査報告

武末, 勝

小野, 幹幸

松井, 幸子

奥山, 哲也

他

<https://doi.org/10.15017/17199>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (2), pp.232-282, 1990-09-01. 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) 武 末 勝 (福岡県)

学位記番号 総理工博乙第128号

学位授与の日附 平成2年3月20日

学位論文題目 データフロー型計算機の実行制御・資源管理方式の研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 雨 宮 真 人

(副 査) 〃 〃 富 田 眞 治

 〃 〃 有 川 節 夫

 〃 〃 長 田 正

論文内容の要旨

数100台以上のプロセッサから成る複数命令流・複数データ流 (MIMD) 並列計算機は、汎用並列計算機として有望であり、並列処理の単位であるプロセスをプロセッサに割り付けて実行しプロセッサ台数に比例する並列処理性能を得ることを主要な目標にしている。この目標を達成するには、高並列処理を容易に記述できるプログラミング言語と共に、数100以上のプロセスの生成、プロセス間の通信、同期、切替えなどから成る実行制御、生成したプロセスをプロセッサに均等に割り付けるための負荷均等化などの制御・管理機能を高並列処理の隘路にならぬよう構成する方式が重要な課題になる。

MIMD 並列計算機の基礎となる計算機方式としては、線型に並べた命令群をその並び順に逐次的に実行するノイマン型計算機方式と、オペランドが揃った命令 (一般に複数個) から順に実行するデータフロー型計算機方式がある。データフロー型計算機は原理的に並列計算に適しているが、使用可能なプロセッサ数、記憶装置容量などの資源量に合わせた計算の並列度制御 (負荷制御)、共有データの排他的アクセス制御などに必要な並列計算を逐次化する能力が低い。また、ノイマン型計算機の高速度手法として確立しているキャッシュ記憶は、線型に並べた命令・データへのアクセスにおける高い局所性を前提としているので、この前提が成立しないデータフロー型計算機への適用可能性は不明である。

本論文は、この様な観点から行った数100台規模の

プロセッサから成るデータフロー型計算機における実行制御、負荷均等化、負荷制御、キャッシュ記憶、および構造データ (配列、リスト) などの高並列処理と排他的アクセスに関する研究についてまとめたものである。

第1章では、並列計算機システム研究の現状と課題を概観し、本研究の目的、動機、主要成果をまとめて示した。

第2章では、本研究で対象とする制御・管理機能を定め、プロセッサ台数に比例する並列処理性能を得るために、これ等の制御・管理機能の並列実行可能性を徹底的に追求することを第一の方針として設定した。

第3章では、データフロー型計算機での並列処理においては従来は確立されてなかったプロセスの状態と遷移を定義し、プロセスを単位とする並列処理を制御・管理するための基本方式を示した。第4章以下で示す制御・管理方式は、この基本方式を具体化したものである。

第4章では、高並列処理用基本プロセスの命令・プロセス実行制御方式を提案した。命令実行の要となるオペランドマッチには、プロセス対応の記憶領域とその領域内でのセットアソシアティブ連想アクセスを用いた方式を考案した。この方式は従来方式と比べて非常に少ない金物量で実現でき、またデータフロー型計算機におけるプロセス対応の制御・管理の基礎を与える。プロセスの実行環境の生成は、プロセッサに局所的な情報のみで行なえる分散方式とした。基本プロセッサは4段の循環パイプライン構成 (約15ゲート) とし、約1.8MIPSの最高性能を得た。

第5章では、各プロセッサ内の実行状態プロセス数を或る閾値 (N_i) の近傍 ($N_i-2 \sim N_i+1$) に維持すると共に、プロセス間の実行を準深さ方向優先に進める分散型の負荷制御方式を提案した。この方式によって、分割統治法を用いた場合のように高い並列度を有するプログラムでは、その入力データ数を 2^k としたとき、実行に必要な資源量を $O(2^k)$ から $O(k)$ に削減できる。

第6章では、局所的データを用いてプロセッサ負荷を均等化する並列分散型の負荷均等化方式を提案した。また、この方式をオメガネットワークなどの多段結合ネットワークに埋め込んだ形で実現する方法を示した。この方式は、局所的データを用いるので均等化能力が原理的に高く、プロセッサ間での負荷量の差を平均3

にできる。

以上に示した並列実行可能な実行制御、負荷制御、および負荷均等化制御の総合的な効果として、並列度の高いプログラムを64台のプロセッサで実行したとき、1台のプロセッサで実行したときと比べて約53倍の性能が得られた。これにより、数100台のプロセッサから成る MIMD 並列計算機において、有限資源下でプロセッサ台数に比例する並列処理性能を達成できる見込みを得た。

第7章では、負荷制御による実行状態のプロセス数制限を前提として、命令アドレスの最適化、プロセス状態を用いた決定性のブロック置換などの命令・データへのアクセス局所性を高める方法と、その方法に基づくキャッシュ記憶方式を提案した。このキャッシュ記憶は、ノイマン型キャッシュ記憶とほぼ同等（0.1以下）の実用的ミス率を達成でき、またデータフロー型計算機に特有の命令実行順序の可変性を活用することによって、ミス率をさらに低下させることができる。

第8章では、広い応用分野のプログラム中に高並列処理可能なプログラム要素が含まれていることを示すため、リストの各要素を並列に処理する方法を提案し、従来の方法では並列処理が困難であったプログラムに対しては、プロセッサ台数256のとき約200倍の並列処理性能が得られることを明らかにした。また、従来は逐次的にしか行えなかった並行プロセスの順序付けを並列に行う方法を示し、この方法によって、並行プロセスが共有データにアクセスする場合に生じる並列処理性能の低下を小さくできることを明らかにした。

第9章では、本論文の結論と、今後の研究課題を示した。

論文調査の要旨

数100台のプロセッサからなる並列計算機の方式として非同期（MIMD）型の並列計算機方式が有望視されている。MIMD 型の計算機では、プロセスとよぶある一連の処理ステップを並列処理の単位として扱い、多数のプロセスを個々のプロセッサに割り付けて非同期に実行させ、プロセッサ台数に比例する性能を引き出すことを狙いとしている。このような MIMD 型並列計算機を実現する方法として、データの流れて沿って実行を制御するデータフロー計算機方式が注目され、その具体化に向けて種々の研究が行なわれている。データフロー計算機方式では、その実行原理から並列

処理を自然に抽出でき、多数のプロセスを並列に実行することができる。しかし、その反面、使用可能なプロセッサ数やメモリ容量などの資源量に見合った並列実行の制御や、共有データへの排他アクセスの制御、キャッシュメモリの導入など、従来の計算機方式ではすでに実用的技術となっている負荷制御・資源管理の実現が困難であり、これは未解決の問題として残されていた。

本研究は、これまでデータフロー計算機の枠組みでは確立されていなかったプロセスの状態と遷移の概念を明らかにし、プロセスを単位とする並列処理を制御・管理するためのハードウェア基本方式を提案し、データフロー計算機の実行制御、資源管理法に関して次のような成果を得ている。

1. データフロー計算機の命令実行、プロセス実行制御方式を提案している。命令実行の要となるオペランド照合にはプロセス対応に記憶領域を割付け、局所的に連想アクセスを行なう方式を考案している。また、プロセス実行環境の生成・管理は、個々のプロセッサごとに局所的に行なう分散方式を採用し、データフロー計算機におけるプロセス実行制御の基礎を与えている。本方式に基づいて基本プロセッサの設計を行ない、従来の実現方式に比べ10分の1程度（約15kゲート）のハードウェア量で実現でき、1.8MIPSの高性能が得られることを明らかにしている。

2. 各プロセッサ内の実行状態プロセス数がある閾値の近傍に維持し、プロセス間の実行を深さ優先に進める分散型の負荷制御方式を提案している。この制御方式を用いることにより、分割統治アルゴリズムにおいて従来方式では生成される並列プロセスの数が指数オーダーであったものを線形オーダーに抑えることができ、資源量に見合った数のプロセスの生成と実行を制御できることを示している。

3. 局所的データを用いてプロセッサ負荷を均等化する並列分散型の負荷均等化方式を提案し、この方式をオメガ・ネットワークなどの多段結合ネットワークによって実現する方法を示している。本方式によりプロセッサ間の実行状態プロセス数のばらつきが3程度に抑えられ、非常に高い負荷均等化効果が得られることを示している。

4. 以上のような、並列実行制御、負荷制御、負荷均等化制御の総合的な効果をシミュレーションによって評価している。分割統治アルゴリズムのような非常

に高い並列性をもつプログラムを64台のプロセッサで実行したとき、1台のプロセッサで実行したときの約53倍の速度向上が得られることを示し、これによりデータフロー計算機において、有限資源下でプロセッサ台数に比例する並列処理性を達成できる見通しを得ている。

5. 負荷制御によってプロセス実行制御を行なうことを前提として、命令アクセスおよびデータアクセスの局所性を高めるための命令アドレス最適化割付け法を示し、この方法に基づくキャッシュ記憶方式を提案している。本キャッシュ記憶方式により0.1以下のキャッシュ・ミス率を達成でき、ノイマン型キャッシュ記憶方式とほぼ同等の実用的なミス率が得られることを示している。

6. 構造データを高並列に処理する方式として、リスト中の各要素を並列に処理する方法と、共有データへ排他的にアクセスする並行プロセスの順序づけを並行に行なう方法を提案し、これらの方法によって従来並列処理が困難であったプログラムに対して、例えばプロセッサ数256のとき約200倍の高速化が得られるなど高い並列処理効果が得られることを示している。

以上要するに、本論文はデータフロー計算機における実行制御、負荷制御、負荷均等化、キャッシュ記憶、および構造データの高並列処理と排他的アクセスに関する新しい方式を提案し、その方式の有効性をシミュレーションによって明らかにし、数100台規模のMIMD型並列計算機の設計に対する重要な指針を与えられたもので、計算機工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位に値するものと認める。

~~~~~

氏 名 (本籍) 小 野 幹 幸 (熊本県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第129号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 20 日

学 位 論 文 題 目 超高压架橋ポリエチレン電力ケーブルの実用化に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 赤 崎 正 則

(副 査)       〃       〃       村 岡 克 紀

          〃       〃       渡 辺 征 夫

          〃       〃       原     雅 則

## 論文内容の要旨

架橋ポリエチレン電力ケーブル (CV ケーブル) は、導体上にポリエチレンを押し出し被覆し、加熱、架橋させることにより絶縁体を形成した電力ケーブルである。

日本で 6600V CV ケーブルが実用化されたのは、1960年代の中頃であるが、その後、CV ケーブルは保守が簡便で、防災性に優れているという社会的ニーズに支えられて発展し、この30年の間に、適用電圧が上昇し、使用量が急速に拡大した。現在では、新設の 66~154kV 地中送電線路が CV 化されており、その設備量は 5000km-ctt を越えている。さらに近年、接続技術の開発により、275kV CV ケーブルによる長距離送電線路、および 500kV CV ケーブルによる短距離線路が実用化されるに至っている。

この様な CV ケーブルの発展は、固体絶縁であるという利点によるものであるが、反面、油浸絶縁ケーブルのような絶縁紙と絶縁油による複合絶縁システムに較べて、絶縁体中の異物・ボイド・傷等の欠陥の影響を受け易く、課電による絶縁性能の低下が大きい、絶縁体の熱膨張係数が大きいという問題があった。超高压 CV ケーブルの実用化はこれらの課題を解決することにより達成されたものである。

本論文は、超高压 CV ケーブル実用化のための研究結果をまとめたもので、6章からなっている。

第 1 章では、高電圧 CV ケーブルの実用化、発展における技術動向とそれらに対する研究成果を概説し、本論文の概要を述べた。

第 2 章では、超高压 CV ケーブル実現のための不可欠の技術である、耐電圧性能向上、および絶縁体の熱膨張対策に関する検討結果を述べた。すなわち、CV ケーブルの耐電圧特性が、異物、ボイド、電極不整などの欠陥に依存していることを実験により検証し、それら欠陥の除去技術の開発について述べた。特に、絶縁体中のマイクロボイド生成の主要因が、架橋のための加圧・加熱媒体として使用していた高压水蒸気であることを明らかにし、水蒸気を使用しない乾式架橋方式-FZCV 機一の開発を行った。また、この CV 機によるケーブルの特性調査を行い、絶縁体中のマイクロボイド数が水蒸気架橋ケーブルの  $1/10^5$  以下に低減されていること、商用周波耐電圧特性が 20% 以上向上することを述べた。さらにボウ・タイ状水トリーについて調査し、SF<sub>6</sub> ガス含浸がボウ・タイ状水トリーの抑止

に有効であることを示した。

絶縁体の熱膨張については、銅テープ屈曲疲労試験機による実験によって銅テープ遮蔽方式の適用限界を解明し、絶縁体の厚い高電圧 CV ケーブルに対しては絶縁体の熱膨張に追従する金属遮蔽層が必要であることを述べ、ワイヤーシールド方式に関する解析を行った。また、急傾斜地布設等大きな引き留めを必要とする場合を考慮したアルミシース CV を提案し、実用化を行った。

第3章では、接続工法について述べた。特に長距離ケーブル線路実用化に対しては、信頼性の高い中間接続工法の開発が不可欠であり、本研究においては、加熱モールド接続工法を中心に接続技術の開発について述べた。すなわち、加熱モールド接続部の耐電圧性能の向上に対する架橋剤の効果、および加熱・冷却中の均一加圧、冷却条件の適性化が重要であることを述べた。

超電圧 CV ケーブル用終端接続部としては、絶縁体の熱膨張吸収層を設けたコンデンサ型終端の開発について述べた。

第4章では、154kV CV ケーブル、275kV CV ケーブルの実線路への適用例、および 500kV CV ケーブルの実用化研究について述べた。それぞれ、超電圧 CV ケーブル実用化にとって、歴史的な意義を持つものであり、154kV CV、豊島一池袋線は日本最初の架橋ポリエチレンモールド接続工法が採用された線路であり、玉原揚水発電所引出し線は、東京電力最初の本格的な 275kV CV ケーブルの実用線路であり、著者が提案したアルミシースが採用されている。また、開発した 500kV 2500mm<sup>2</sup> 単心 CV ケーブルは、素線絶縁導体、ステンレスシース採用により送電損失の低減を図っており、送電容量 1600MW の世界最大の CV ケーブルである。

第5章では、工場内での部分放電試験を対象として、部分放電検出感度向上に関する検討を行い、検出感度向上のためには S/N の改善、ケーブル部分放電試験用終端コロナフリー化が必要であること、および供試物の静電容量を小さくすることが有効であることを述べ、具体的に装置の開発を行った。

特に、部分放電測定用終端については、シリコン油含浸自己融着テープ巻終端、および純水循環式終端装置の開発を行い、コロナスキャンニング装置については、押出し外部導電層つきケーブルにも適用できる

温水式コロナスキャンニング装置を開発実用化した。

第6章では、総括として研究成果をまとめ、今後の研究課題を述べた。

## 論文調査の要旨

最近の大都市への人口集中と電力需要の増大に伴って、郊外から都心部への地下ケーブルの高電圧化・大容量化が進められている。従来は、高電圧ケーブルは油浸 (OF) ケーブルが使用されていたが、超高压化に必要な大型化が困難であると同時に、災害対策ならびに運転・保守技術の開発は容易でなかった。一方、架橋ポリエチレン (CV) を絶縁材料とする固体絶縁ケーブルは、絶縁耐力の向上と接続技術の進歩によって、超高压化・長距離化に対する信頼性が著しく向上したため、現在では 275kV 級の実用化がなされ 500kV 級の開発も行われている。

本研究は、6600V から 500kV までの CV ケーブルの超高压化・長距離化を達成するために絶縁体中のマイクロボイドの除去技術、接続工法ならびに部分放電 (コロナ) 試験法などの開発について行った内容をまとめたもので、以下の成果を得ている。

1. CV ケーブルの低電界ストレスでの破壊原因を究明するためには破壊の起点を特定する必要がある。著者は、交流破壊試験時の破壊孔を小さくして特定できるようにするために瞬時遮断式耐電圧試験装置を開発している。この装置は直列共振変圧器とサイリスタスイッチとの組合わせにより遮断時間を極端に短くしたもので、これによりケーブル破壊孔を 100  $\mu\text{m}$  程度に抑えることに成功している。その結果、破壊の原因が主として絶縁物中のマイクロボイド、異物 (各種の金属と繊維質) であること、特に水分によるマイクロボイドがボウタイトリ発生の原因になっていることを明らかにするとともに、ケーブルの破壊機構と寿命に関する有用な知見を得ている。

2. 新しい架橋方法として完全乾式連続架橋 (FZCV) 方式を開発している。従来は高温高压の水蒸気を使用していたため、絶縁体中に微小な水分のマイクロボイドが  $10^5 \sim 10^6$  個/mm<sup>3</sup> 発生し、これがボウタイトリの発生の主因となっていた。著者は、加熱・冷却の媒体として加圧されたシリコン油を用いることにより、マイクロボイドの数をおよそ  $1/10^5$  に減少させて交流耐電圧値を約 20% 向上させることに成功している。この方式はシリコン油とポリエチレンの比重がほ

ば等しく架橋中の試料に働く浮力のため、ポリエチレンの「たれ下がり」が防止でき絶縁厚さの厚いケーブルもカタナリ型で製造が可能となり、超高压化と長尺化に適した方式である。

また数 $\mu\text{m}$ のマイクロボイドには $\text{SF}_6$ ガスの含浸が適しているが、この場合でもインパルス特性の向上は困難と考えられていた。著者は、 $\text{SF}_6$ ガスのポリエチレン中への拡散を考慮に入れた含浸機構により絶縁耐力が向上することを理論と実験で実証している。

3. ケーブルの中間接続法として、ケーブルと補強絶縁層の界面に生じ易い微小間隙を除く新しい方法を開発している。この空隙は、OFケーブルでは絶縁油が充填されるのに対して、CVケーブルでは機械的圧力によって融着させていた。著者は、加熱モールド型接続法に改良を加えて加熱と冷却中の均一加圧法を開発するとともに、架橋剤配合ポリエチレンをモールドすることによって、界面においてポリエチレン分子を化学的に結合させることに成功している。また、改良した架橋ポリエチレン押出し装置を設置して、異物管理を徹底化した新しい現場工法を実用化している。これらの改善によって接続部においても $30\sim 40\text{kV/mm}$ の交流耐電圧性能を得て、 $275\text{kV}$  CVケーブルの長距離線路への本格的適用を可能にしている。

一方、終端部ではこれまで照射ポリエチレンテープ巻モールド法が行われていたが、これに用いるストレスコーンの製造には熟練を要したことから普及が遅れていた。著者は、ゴムストレスコーンをスプリングで加圧する新しい方式を採用して $3\text{kg/mm}^2$ 以上の面圧を保持するとともに、高誘電率の中間層を設けて遮蔽層の電界強度を緩和する新しい方式を提案して実用化に成功している。

4. CVケーブルの品質管理に必要な部分放電測定用終端箱と温水コロナスキャンニング装置を開発している。CVケーブルの絶縁体中のボイドや傷、絶縁体と遮蔽層間の空隙、接続部の組立不良に基づくギャップなどは部分放電測定によって検出されるが、CVケーブルからの部分放電は極めて微小で放電電荷量も少なく検出は非常に困難である。たとえば、 $275\text{kV}$ ケーブルの有害ボイドの大きさはおよそ $30\mu\text{m}$ で信号対雑音比を2として、約 $0.001\text{pC}$ の電荷測定が要求される。従来の測定法では、 $805\text{kV}$ の電圧印加のとき検出可能ボイドの大きさは $200\mu\text{m}$ で、これは $10\text{m}$ の試料で $1\text{pC}$ であった。著者は、シリコン油含

浸自己融着テープ巻き終端装置と温水コロナスキャンニング装置を開発してコロナフリーの測定室で測定することにより、長尺ケーブルの品質管理を行っている。

以上要するに、本論文は架橋ポリエチレン電力ケーブルの高電圧化・長距離化を実現するために、絶縁体中のマイクロボイドの減少、接続部の欠陥の除去、および長尺ケーブルの部分放電測定の新しい技術を開発して、超高压電力ケーブルの実用化を可能にしたもので高電圧工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値すると認められる。

氏 名 (本籍) 松 井 幸 子 (東京都)

学 位 記 番 号 総理工博乙第130号

学位授与の日附 平成2年3月20日

学 位 論 文 題 目 SEMANTIC STRUCTURE  
ANALYSIS AND DATABASE  
CONSTRUCTION SYSTEM FOR  
ACADEMIC LITERATURE ON  
SOCIAL SCIENCES  
(社会科学文献の情報解析とデータベース形成システムの研究)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 浅 野 長一郎

(副 査) “ “ “ 雨 宮 真 人

“ “ “ 有 川 節 夫

“ “ “ 赤 崎 正 則

## 論文内容の要旨

計算機処理による情報の社会化は、具体的に情報のデータベース化として実現している。学術情報のデータベース化では、自然科学分野の場合、主として現時的情報が対象となり、人文・社会科学分野では現時的情報ばかりでなく、過去数世紀にわたる遡及的信息も必要である。この長期間の大量かつ多様なデータの特性を反映するデータベース形成には、自然科学分野の場合と異なる新しいシステムの研究開発が必要である。

本研究の目的は、第一に、社会科学分野の学術情報の中核である文献情報の構造を、遡及的信息と現時的情報の両面から計量書誌学的に解析することである。第二は、解析結果に基づいて、社会科学分野の特性を反映した文献情報データベース形成システムを、現在のデータベース理論に即して構築することである。

文献情報データベースには、全文情報のような一次情報を初めとして、さまざまなレベルのものがある。本研究の素材は、文献という物理的実体を描写する書誌情報と、文献内容を描写する主題情報である。これらの二次情報は、従来、必要な文献を検索するためのアクセス・ポイントとして検討されることが多かったが、計量書誌学的分析の対象として量化し利用することもできる。特に、書誌情報は、著者名、標題、出版地、出版年など一見単純な情報であるが、bio-bibliographic approach の適用により、種々の量化された二次情報を生産できる。

研究の方法論上の特徴は、社会科学分野の文献情報について、これまで定性的にいわれてきたことを、文献情報データベースに蓄積されている書誌データや分類データの変量統計解析によって、実証的かつ定量的に明らかにすることにある。したがって、少量のテスト・データではなく、実用規模のデータベースに蓄積された大量データを、本研究の目的に合うように再編成し使用している。理論的特徴としては、初期のデータベース理論と異なり、データベースの記述内容を管理する典拠情報の概念を全面的に取り込んでいる。

すなわち、本研究は、素材と解法の両面から、現時的文献情報および遡及的文献情報の特性を統計的多変量解析の観点から明確化し、社会科学分野の学術研究のためのデータベース形成システムを構築し、その有効性を証明することを目指している。

本論文は、第Ⅰ部から第Ⅳ部までで構成されている。第Ⅰ部は本研究の序論として、自然科学分野の場合と対比して、社会科学分野の学術研究から生みだされる文献情報の特性を統計データで明確化した。検証の素材には、Harvard University の WLS (Widener Library Shelflists) データベースから約80万件の文献の書誌レコードを抽出、再編成し使用した。そして、遡及的文献が必要であるため著者情報が重要であり、現時的文献では主題情報が複雑な構造を持つため組織化が容易ではなく、しかも、時の経過によって情報が別個の意味を持ち、現時的情報から遡及の情報へ転換するという、社会科学の学術情報の特性を明確化した。

第Ⅱ部では、遡及的文献の匿名を含む著者概念に注目し、データベースのレコード・リンケージの技法により、同一人物の著作の名寄せを実現する手法を開発した。まず、著者同定子を使用する名寄せのシステムを設計し、WLS データベースを用いて著者同定実験

を行ない、その精度を検証した。あわせて、遡及的文献の著者記述があいまいで各著者が正確な識別には不十分であり、これを管理するため著者典拠情報が不可欠であることを実証した。ついで、同定結果を用いて同一著者の著作の刊行状況を分析する“REPLOG (REpeated PubLication Over Generation) パターン”による著作の評価システムを設計した。この評価システムは、引用文献分析を行なうだけの機械可読データの蓄積のない過去数世紀にわたる遡及的文献への計量書誌学的分析を可能にするシステムであり、思想史・学説史研究のための主要著者群を自動的に抽出できた。

次に、著者記述の整合性を保つための典拠情報による管理機能の現状を考究し、新しい典拠ファイル構造を設計した。すなわち、世界で最大規模の著者典拠情報を収録している LC (U. S. Library of Congress) の NAF (Name Authorities File, 全105万件、個人名73万件) を統計解析し、著者典拠レコードの中核である参照構造を構成するフィールド群の“共出現パターン”を抽出した。その結果、NAF は、一人の著者に対し複数の著者典拠レコードを作成し、典拠となる一つの著者名だけでは、その著者の全著作物を洩れなく検索できない構造を持っていることを実証した。この欠点を補うため“person-wise principle”に基づく新しい名前典拠ファイルの構造を設計した。その結果、一人の著者に関する全典拠情報を1件の典拠レコードに収録できた。さらに、WLS データベースの著者情報と NAF の著者典拠情報を比較し、膨大な著者典拠情報を収録している NAF ですら、遡及的文献の著者情報の管理には十分でないことを実証した。そして、既存の遡及的文献情報を豊富に含むデータベースや匿名辞典を用いて NAF を再編成することが、17-19世紀の社会科学文献の匿名著者の処理に適切であることを示した。

第Ⅲ部では、20世紀後半の現時的文献の主題情報の組織化に使用されている件名標目表や列举型分類表の構造を批判的に検討し、これらの方法で付与される主題情報への多面的アクセスを可能とする、分析合成型分類表の設計方法を提示した。検討の素材には、QBE (Quarterly Bibliography of Economics) データベース中の現時的文献データ8,470件を使用し、各文献に付与された列举型分類データを整序し、分析合成型分類表に組替えた。すなわち、各文献に付与された複数の分類データの共出現状況を、同一分類項目で文献の

主題が包含される“自己完結率”と、複数の分類項目間の“関連強度”という、二つの尺度を定義して統計解析し、さらに、同一データ群に、多変量統計解析法の階層的クラスター分析を適用して、質的カテゴリーである分類データ間の距離を測定した。これらの技法は、QBE データベース中の和洋の雑誌論文と日本語の学術図書の双方に適用して適切であることを示した。この解析結果を用いて分類項目のグルーピングを行ない、分析合成型分類表に組替えることができた。この分類法は、時の経過によって現時的情報が蓄積されて過渡的情報に転換された場合の処理に適切であることを論証した。

第Ⅳ部では、社会科学分野の学術文献情報のデータベース化の方法を体系化した。過渡的文献を含む大量情報のデータベース化では、既存の複数ファイルを統合しなければならない。このために不可欠な同一文献同定技法として“PYAT 同定システム”を開発した。すなわち、Place (出版地), Year (出版年), Author (著者名), Title (標題) から抽出した文字列を組合せる“PYAT 同定子”では、同定子構成要素の文字列を変化させると同定効率が異なることに着目し、さまざまな文字列からなる同定子を定式化し、同一文献同定実験を行なった。この同定結果に基づいて各同定子構成要素の文献同定キーとしての有効性を評価し、“PYAT 同定システム”を体系化した。

最後に、これまで各部で提示してきた諸技法をサブシステムに含む、文献情報データベース形成システムを構築した。本システムは、データベースの記述内容を管理する典拠情報とその更新過程を組込む必要があるという、近年注目されているデータベース管理システムの新しい手法を取り入れ、また、複数ファイルの統合による分散型データベース形成を可能にしたことに大きな特徴がある。そして、これまで手作業志向であった歴史分析、学説史・思想史分析の分野に計算機を活用した計量書誌学的な統計解析の道を開き、他方、現時的分析では社会科学分野の学際的研究の発展に対処することを可能にした。

付録には、本研究で素材として使用したデータベースや典拠ファイルに関する諸統計、および本研究において文献情報データベース形成システム構築のために作成した主要プログラムを収録した。

## 論文調査の要旨

社会科学分野では、文献が研究の成果であるとともに、研究の素材としてもきわめて重要な役割を占めている。なかでも、特定時点の状況を描写した文献は、それ自体歴史的事象の観測データとみなすことが出来るから、再現実験の出来ない社会事象の場合、特に重要である。従って、数世紀にわたる累積的過渡的文献に関する情報は、社会科学の研究にとって不可欠なもので、それらはデータベースの形で管理されて有効に活用される。しかし、これらは過去数世紀の膨大な文献情報であり、各国での自国の出版物に関する網羅的なデータベース形成以前のものも多い。従って、データベース化の必要性が認められながらも、大量の文献がそれぞれの国の各種図書館などの施設に散在しているために、書誌目録情報として新たに統一的に再編成して集積することは実現不可能である。このため、既存の各種の書誌目録情報を機械可読型に変換した上で統合する分散型システムが考案され、実用に移されている。しかしながら、効率的なデータベース形成システムとしてはまだ確立されていない。

本研究は、社会科学分野における文献情報データベース編成上の問題点を、実証的・定量的に明らかにした上で、具体的な処理システムを作成し、それによって編成されたデータベースを吟味して、処理システムの妥当性を検証している。さらに、書誌情報の構成要素を組合せることによって、各要素を個別に扱うのとは別個の意味が生じることに着目し、このデータ構造の意味論的解釈に基づいて、新しい量化された統計データを作成し、計量書誌学的解析に適合したデータベースとしている。

本論文で示された主要な研究成果は、次の通りである。

1. 社会科学分野の過渡的文献情報における著者情報の重要性に着目し、REPLOG (Repeated Publication Over Generation) システムと呼ぶ、歴史的に重要な人物を統計的に確定し抽出するシステムを考案した。そして、16世紀から1970年代にわたる大量の経済学文献を素材として、その有効性を検証している。

2. 著者情報を過渡的に検索するには、データベース自体の中で著者情報を適切に管理出来る典拠情報が必要である。本研究は、現在、実用的に見て国際的に唯一のものになりつつある米国議会図書館の著者典拠



ファイル（個人名73万件）を統計解析し、その典拠ファイル設計思想とファイル構造に見られる欠陥を指摘し、“Person-wise principle”に基づく新たな構造を提示した。さらに、この典拠ファイルの内容を、適及的文献群から抽出した著者情報と比較し、新たな典拠ファイルのあり方を示している。

3. 社会科学分野の現時的文献の主題情報を対象として、それらが時間の経過とともに歴史的データに価値変化することに着目し、それに対応出来る分類概念を体系化した分析合成型分類システムを設計し、その有効性を検証している。

4. これらの研究結果に立脚し、社会科学分野の文献情報データベース形成システムを設計している。

5. 設計の中核となる考え方は、分散型システムで編成された複数ファイルを対象とし、その統合機能を有するデータベース形成システムを研究することであり、そのために不可欠な同一文献同定技法として、出版地、出版年、著者、書名などから抽出した文字列を識別のキーとする PYAT システムを開発し、その有効性を実証している。

以上要するに、本研究は、個別に編成された文献情報を統合し、データベース化するための技法を開発し、その有効性を検証している。著者は、社会科学分野に限定して実証と評価を行っているが、より広範囲に適用し得るものであり、図書館情報学に寄与するところが大い。よって本論文は学術博士の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏 名（本籍） 奥 山 哲 也（鹿児島県）

学 位 記 番 号 総理工博甲第70号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学位論文題目 収束電子回折の高次ラウエゾーン
パターンに及ぼす動力学的回折効果の研究

論文調査委員

（主 査） 九州大学 教授 沖 憲 典

（副 査） 〃 〃 高見沢 徹一郎

 〃 〃 森 永 健 次

 〃 〃 木 下 智 見

論文内容の要旨

材料に課せられる特性が苛酷かつ多様になるにつれ

て、材料の性能・機能そのものを構造・組成あるいは原子配列と関係づけて微小領域から計測・評価してゆることが要求されている。特に最近では、より高度な性能・機能をもたせるために、原子レベルで制御した材料の創製が行われるようになり、材料の微視的あるいは局所的評価が一層重要になっている。

微小領域から有用な結晶学的情報を得る方法として透過電子顕微鏡法があり、その性能と応用技術はここ数年著しく向上し、最近の装置では数 nm の電子線プローブが得られるように設計されている。収束電子回折法は、この微小電子線プローブを用いた結晶学的評価法であり、材料の微細構造を探る有力な手段として期待されている。この手法で得られる回折パターン（HOLZ パターン）が結晶構造や格子定数に極めて敏感であることから、これまで微小領域の格子定数測定や格子歪みの検出の試みがなされているが、HOLZ パターンの現れ方やそれに及ぼす因子などの基礎的研究が乏しく、この手法の適用範囲や測定精度には幾多の問題がある。

本論文は、まず収束電子回折における HOLZ パターンの出現機構およびそれに及ぼすさまざまな効果について実験と理論の両面から詳細な検討・解明を行い、その成果を基にして材料内の局所的な格子定数の測定や微小格子変位の検出を試みることにより、複雑な動力学的回折理論による計算を必要としない日常的に活用できる材料評価法を確立したものである。

第1章では、収束電子回折法で得られる HOLZ パターンの従来の基礎的研究と応用例について紹介し、実際に格子定数測定を行うときに生じるパターン解析上の問題点を指摘して、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、観察される HOLZ パターンを運動学的に再現することを試みた。例として、IC 基礎として利用されている Si の HOLZ パターンを取り上げ、電子線の波長（加速電圧）と格子定数の2つをパラメーターとした運動学的近似の下で計算した。その結果、実際に観察されるパターンを運動学的に再現するためには、解析に用いる加速電圧を実際の値から ΔE だけ補正した実効加速電圧を利用しなければならないことを指摘した。

第3章では、加速電圧の補正值 ΔE の生じる原因や、あらゆる実験条件の下で観察される HOLZ パターンの解釈を理論的に行うために、多波動力学的回折理論に基づいて検討した。まず、HOLZ パターンの理論計

算に必要なパラメータの決定を行った。次に、HOLZ パターンに影響を与える ΔE と励起される波の数との関係について理論計算を行い、加速電圧の補正值 ΔE の生じる原因が動力的回折効果によって引き起こされる入射電子波のエネルギー分散効果であることを明らかにし、 ΔE の生じる機構を説明した。さらに、理論計算から ΔE の大きさは励起される波の数に大きく依存していることも明らかにした。

第4章では、実際の HOLZ パターン観察を行って ΔE の特徴をとらえるための実験方法についてまとめた。特に明瞭な HOLZ パターンを得るために格子欠陥や試料膜厚の不均一性の少ない薄膜試料の作製法と注意点について述べた。

第5章では、加速電圧の補正值 ΔE に及ぼす因子を明らかにするために、種々の実験条件下で HOLZ パターンの観察を行った。まず、Si および Ge について HOLZ パターンの試料膜厚依存性を調べ、両者とも試料膜厚によって全く異なる2つのパターンが観察され、薄い領域では ΔE は負、厚い領域では正の値をとることを見出し、理論的解析の結果、 ΔE の符号の違いは結晶内に励起される定在波（主に Bloch 波1と Bloch 波2）に起因していることを明らかにした。しかも、試料膜厚によるパターンの現れ方が Si と Ge で異なることを Bloch 波の吸収効果の違いによって説明した。さらに、 ΔE には組成、入射方位および加速電圧依存性があることを見出し、これらが、投影ポテンシャルの大きさに関係していることを明らかにした。

第6章では、以上の結果のもとに、複雑な動力的回折理論を使うことなく、簡単な計算で材料内の局所的な格子定数あるいは格子変位を検出する方法と、得られる格子定数の測定精度および実用材料への適用性について議論した。はじめに、混晶半導体を用いて微小領域の格子定数の見積りを行い、測定精度を検討した。理論計算による ΔE の見積りを行うことなく、HOLZ パターンから格子定数の絶対値を測定するためには、適当な標準試料を用いればよいこと、特に HOLZ パターンが Bloch 波1から形成される場合には、 ΔE の組成依存性が大きいために、標準試料の選択が重要であることを明らかにした。さらに、収束電子回折法の一般材料への適用を試み、Cu-Al 合金について nm オーダーの領域から0.1%の精度で格子定数あるいは格子変位を、しかも場所の関数として測定することに成功した。

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

材料への要求が多様化するに伴い、近年原子レベルで制御された材料が注目され、これらを微視的、局所的に評価することが材料の機能発現機構の解明や新材料の開発、設計のために重要な課題となっている。収束電子回折法は微視的評価法の代表である電子顕微鏡法の一つであり、数 nm オーダーの微小な電子線プローブを用いて得られる高次ラウエゾーンパターン（HOLZ パターン）から、局所領域の格子定数や格子歪みの検出が可能であり、材料の微細構造を探索する有力な評価法として期待されている。しかしながら、HOLZ パターンの出現形態やそれに及ぼすさまざまな因子など基礎的にも未解決の問題が多く、それらの解明および評価法としての収束電子回折法の確立が急務となっている。

本論文は、収束電子回折法で得られる HOLZ パターンの出現形態とパターンに及ぼす動力的回折効果を実験、理論の両面から検討、解明するとともに、その成果の実際の材料への応用を試み、材料内の局所的な格子定数や微小格子変位の検出に成功し、簡便な材料の微視的評価法を確立したものである。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

1. Si の HOLZ パターンを電子線の波長（加速電圧）と格子定数をパラメータとした運動学的近似の下で解析し、観察される HOLZ パターンと一般に行われている運動学的近似で予測されるものとの間にはずれがあること、観察パターンを再現するためには実際の加速電圧を ΔE だけ補正した実効加速電圧を用いなければならないことを指摘している。

2. HOLZ パターンを多波動力的回折理論に基づいて検討し、加速電圧の補正值 ΔE が多波動力的回折効果による入射電子波のエネルギー分散効果に起因することを明らかにするとともに、 ΔE の大きさが励起される波の数に依存することを示している。

3. 種々の条件下で HOLZ パターンを詳細に観察し、加圧電圧の補正值 ΔE に及ぼすさまざまな動力的回折効果を理論計算と対比させて議論している。Si および Ge において HOLZ パターンに試料膜厚依存性があること、すなわち、試料が薄い領域では ΔE が負、厚い領域では ΔE が正となることを見出し、この ΔE の符号の違いが結晶内に励起される2つの定在波、

ブロッホ波 1 および 2, に起因していることを明らかにしている。また, 試料膜厚によるパターンの現れ方が Si と Ge および他の半導体では異なることをブロッホ波の吸収効果の違いで説明している。さらに, ΔE には試料組成, 電子線の入射方位および加速電圧依存性があることを見出し, それらが投影ポテンシャルの大きさに関係していることを明らかにしている。

4. 動力学的回折理論に基づく複雑な計算によらず, 結晶学的に既知の標準試料を用いることによって, HOLZ パターンから材料内の局所的な格子定数あるいは格子変位を検出する新しい方法を提案し, その測定精度を混晶半導体を例にして明らかにしている。また, ブロッホ波 2 からなる HOLZ パターンを選べば標準試料の選択が容易であるが, パターンがブロッホ波 1 から形成される場合には ΔE の組成依存性が大きく, 標準試料の選択が重要となることを指摘している。

5. 上記手法の Cu-Al 合金への適用を試み, 規則相の析出物と周辺の不規則マトリックス領域の格子定数および格子変位を 0.1% の精度で, しかも 20nm 精度の場所の関数として測定することに成功し, 材料の微視的評価法としての収束電子回折法の有用性を示している。

以上要するに, 本論文は収束電子回折における HOLZ パターンの出現形態とそれに及ぼささまざまな効果を実験, 理論の両面から解明するとともに, その成果をもとに複雑な計算を必要としない実用的な微視的材料評価法を確立したもので, 材料科学および結晶回折学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

~~~~~

氏 名 (本籍) 佐 治 啓 市 (愛知県)  
 学 位 記 番 号 総理工博乙第131号  
 学位授与の日附 平成 2 年 3 月 20 日  
 学位論文題目 自動車エンジン空燃比制御用酸素  
 センサに関する基礎的研究

論文調査委員

|       |      |     |     |     |
|-------|------|-----|-----|-----|
| (主 査) | 九州大学 | 教 授 | 山 添 | 昇   |
| (副 査) | 〃    | 〃   | 斎 藤 | 省 吾 |
| 〃     | 〃    | 〃   | 荒 井 | 弘 通 |
| 〃     | 〃    | 〃   | 諸 岡 | 成 治 |

## 論文内容の要旨

モータリゼーションの進展にともない, 自動車排出ガス浄化と燃費効率向上は大きな社会的課題となっている。排出ガス浄化に対しては, 理論空燃比検出用酸素センサを組み込んだ三元触媒浄化システムが開発されたが, その実用化にあたっては, 酸素センサの検出点が理論空燃比から変位することがあり期待通りの浄化性能が得られないという問題が見いだされ, その解明と対策が大きな課題になった。一方, 燃費効率向上に関しては, それと NOx 低減を両立させる新しいエンジンシステムとして希薄燃焼システムが提唱されたが, そのためには酸素濃度に直線的な出力を示す新しいタイプの希薄空燃比検出用酸素センサの開発が必要となった。これらを背景に著者は, 自動車エンジン空燃比制御用酸素センサについて系統的研究を行なった。理論空燃比センサの検出点の変位に関しては, それが非平衡ガス系であることから引き起こされる減少であることを見だし, 変位挙動の実験的および理論的な解明により, 浄化システム実用化のための基礎を提供した。また, 希薄空燃比センサに関しては, 酸素ポンプ作用を用いた新しい概念の限界電流式酸素センサを創案試作し, 清浄ガス中での基本的な酸素検出特性および燃焼排気中での動作特性を調べて, この方式のセンサが希薄燃焼制御用センサとして極めて優れていることを実証した。本論文はこれらの結果をまとめたものである。

第 1 章では, エンジン空燃比制御用酸素センサの必要性和研究の現状を述べ, 本研究の目的および結果の概要を記述した。

第 2 章では, 非平衡な混合ガス系における濃淡電池式ジルコニア酸素センサの起電力挙動を種々のガス系中で調べた結果を述べた。非平衡ガス系でのセンサの起電力急変特性は, 平衡ガス系とは大きく異なるが, それを, 酸素-可燃性ガス当量比 ( $\lambda'$ ) を良い特性値として表すことができること, すなわち, 起電力急変点は, 可燃性ガスが同一であればその濃度によらずある固有の  $\lambda'$  値に合致し, また異なった可燃性ガスに対してはその分子量が酸素分子量に比べて小さいほど大きな  $\lambda'$  値で急変点があらわれることを見いだした。これにより, 起電力急変点の理論空燃比からの変位が, エンジン排気が化学的に非平衡であることに基づくことを明らかにした。

第3章では、非平衡ガス系における濃淡電池式ジルコニア酸素センサの起電力特性が、温度、ガス流速などにどのように影響されるかについて詳細な実験を行ない、起電力特性を特徴づける次の三温度領域が存在することを見いだした。i) 高温領域では気相中でガス系の平衡反応が完結し、起電力急変は理論空燃比 ( $\lambda' = 1$ ) で起こる。ii) 中温度領域では非平衡ガス系となり、起電力急変点の値  $\lambda'_c$  は前章で述べたように可燃性ガスの種類によって決まる一定値となる。このようなセンサ挙動が、電極への可燃性ガスと酸素の輸送が拡散律速になる結果あらわれることを動作モデル (拡散律速モデル) による理論解析によって証明した。iii) 低温領域では、センサ電極の触媒活性低下により、電極雰囲気中に可燃性ガスおよび酸素が高濃度で共存する結果、センサ起電力はガス系の  $\lambda'$  に対して急峻に変化しない。このような知見に基づいて、非平衡混合ガスを用いたセンサ特性の精密な評価およびエンジン排気における起電力急変点の変位挙動の解明にはじめて成功した。

第4章では、多孔質  $\text{TiO}_2$  焼結体から成るチタニア酸素センサを試作し、非平衡混合ガス中での抵抗変化特性を調べた。その結果、白金触媒を添加したセンサの抵抗値は、濃淡電池式ジルコニア酸素センサの起電力と同様に、 $\lambda'$  が理論空燃比から変位したある値のとき急変する特性を示すことを明らかにした。さらに、この抵抗急変点の変位が、センサ表面に生ずるガス濃度境界層の影響であることをモデル解析によって示した。

第5章では、新しい酸素センサとして、ジルコニア固体電解質酸素ポンプ素子に限界電流特性を賦与したタイプの限界電流式酸素センサを考案、試作し、その基本特性を調べた。限界電流を発現させるためのガス拡散律速要素としてピンボール (有孔函体) および多孔質スピネルコーティング層を酸素ポンプ素子に付加した。有孔函体型センサではピンボールの開口面積を陰極面積に比べて充分小さくしたときに限界電流があらわれ、その大きさは、雰囲気中の酸素モル分率の対数関数で表されることを実験および理論解析により明らかにした。一方、より小さな細孔径からなる多孔質コーティング型センサでは、限界電流は酸素濃度にほぼ直線的になることを見いだした。さらに、限界電流の温度依存性については  $640 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度域で、有孔函体型センサでほぼ  $0.08\%/^\circ\text{C}$ 、多孔質コーティング

型センサで  $0.04\%/^\circ\text{C}$  という極めて小さな値が得られた。これらのことから、限界電流式酸素センサは、出力の直線性および温度依存性に極めて優れ、酸素がかなり多く含まれる雰囲気を対象とする実用酸素センサとして十分な機能を果たすことを実証した。

第6章では、限界電流式酸素センサの電流電圧特性に及ぼす  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  および可燃性ガスの影響を検討した。酸素と  $\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{CO}_2$  を含む系では、酸素の限界電流の他に、より高電圧側でこれらのガスが酸素を解離することによる限界電流が観測されるが、センサ印加電圧を  $0.7\text{V}$  程度以下に設定すればこれらのガスは酸素検出を妨害しないことを確認した。一方、可燃性ガスが含まれる場合、酸素の限界電流の大きさは、可燃性ガス濃度とともに直線的に低下するが、希薄燃焼システムでは、排気中の未燃ガス濃度は低いので、妨害も実質的には小さいと結論した。これらにより、本方式の酸素センサが、希薄燃焼システムに極めて適した空燃比センサであることを実証し、希薄空燃比センサ実用化の道を拓いた。

第7章では、本研究結果を要約した。

## 論文調査の要旨

高度技術化社会が深化するなかで、環境問題やエネルギー問題との調和をどのようにかはかるかが大きな社会的課題になりつつある。モータリゼーションにおける自動車排出ガス浄化と燃費効率向上は、そのような典型的課題の一つであり、早急な対応策が求められている。本研究は、ガソリンエンジン自動車について、酸素センサを用いたエンジン空燃比制御によってこの課題に応えようとしたものである。すなわち、排出ガス浄化に関しては、三元触媒浄化システムに組み込んで用いられる酸素センサの排出ガス中での空燃比検出挙動を解明して、浄化システム実用化のための基礎を提供するとともに、燃費効率向上に関しては、それと排出ガス浄化を両立させるものとして注目されている希薄燃焼システムを実現させるために、新しく限界電流式酸素センサを創案した。本研究の主な成果はつぎの通りである。

(1) 可燃性ガスと酸素が共存する非平衡ガス中での濃淡電池式ジルコニア酸素センサの挙動を詳細に検討し、センサの起電力急変点が理論空燃比から変位すること、およびその変位が可燃性ガスと酸素の分子量の比に固有であることを明らかにしている。これにより、排出

ガス中で観測されるセンサの理論急変点からの変位が、非平衡ガス系に由来することを実験的に明確にしている。

(2) 上記急変点の変位が、酸素センサの電極外面に設けられている多孔質セラミック保護層を通しての可燃性ガスおよび酸素の輸送が拡散律速になるとする拡散律速モデルで完全に説明できることを理論および実験の両面から明らかにしている。またこれと関連して、酸素センサの起電力特性を特徴づける三つの温度領域が存在し、上記の変位は、中温度領域で起こることを明確にしている。

(3) 多孔質チタニア焼結体からなる半導体酸素センサについても、非平衡ガス中では抵抗急変点が理論空燃比から変位することを示し、センサ表面に生じるガス濃度境界層の影響であることをモデル解析により明らかにしている。

(4) 希薄燃焼システムに対応するための新しい酸素センサを開発する観点から、ジルコニア固体電解質酸素ポンプ素子にガス拡散律速要素を付加した限界電流式酸素センサを創案し、ガス拡散律速要素としてピンボール（有孔函体）を付加したセンサが、ピンボールの開口面積を陰極面積に比べて充分小さくしたとき、良好な限界電流特性をもつようになり、限界電流は雰囲気中の酸素モル分率の対数関数で表されることを明らかにし、これによって、この方式の酸素センサが可能であることを実証している。

(5) 上記を基礎に、自動車エンジン空燃比センサとしての実用性を考慮して、より小さな細孔径からなる多孔質スピネルコーティング層を付加したセンサを作製し、限界電流が酸素濃度にほぼ比例しかつ温度係数も小さい優れたセンサとなることを実験および理論解析により実証している。さらに、排出ガスに含まれる  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  および可燃性ガスの影響を検討し、酸素ポンプ電圧を適当な値に設定すれば、このセンサが希薄燃焼システム用酸素センサとしてきわめて有用であることを示している。

以上要するに、本研究は、自動車エンジン空燃比制御用酸素センサについて基礎的に検討し、理論空燃比制御のための基礎を提供するとともに、新しい限界電流式酸素センサを開発して希薄燃焼システム実用化の道を拓いたものであり、計測工学、センサ工学および機能材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名（本籍） 連 川 貞 弘（福岡県）

学 位 記 番 号 総理工博甲第71号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学位論文題目 炭化チタンの力学的性質の発現機構

論文調査委員

（主 査） 九州大学 教授 吉 永 日出男

（副 査） “ “ 沖 憲 典

“ “ “ 森 永 健 次

“ “ “ 吉 田 直 亮

## 論文内容の要旨

新エネルギーの開発や各種熱機関の発達にともない、耐熱性に優れた構造材料の開発が強く望まれている。遷移金属の炭化物はいづれも融点が極めて高く、有力な候補材料と考えられるが、それらの中で炭化チタンは比重が最も小さく、比強度の点で最も期待されている材料である。しかし、これまでの研究の大部分は不純物の多い焼結材について行われたもので、純度の高い単結晶による研究は少ない。そのため、不純物の影響が少なく粒界の影響もない結晶本来の特性に関しては不明な点が多く残されている。

本研究は、高周波浮遊帯域溶融法で育成した高純度の結晶について、広い温度とひずみ速度範囲でその力学的特性を調べるとともに、電子線回折、透過電子顕微鏡観察、XPS 測定などを行い、炭化チタンの力学的特性とその発現機構について検討したもので、以下の10章より構成される。

第1章では、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べた。

第2章では、本研究全般で用いた単結晶の育成方法や力学的特性の測定方法について述べ、実験結果の解析に用いた剛性率、熱膨張係数および拡散係数などの値を一括して示した。

第3章では、 $\text{C}/\text{Ti}$  原子数比  $x$  が0.59～0.95の5種類の単結晶について圧縮試験を行い、高温変形挙動に及ぼす非化学量論性の効果について調べた。その結果、一般に  $x$  の減少とともに降伏応力が低下し、それと同時に yield drop（降伏直後の変形応力の低下）も小さくなる傾向があるが、 $x=0.75$  では高い降伏応力を示すとともに極めて大きな yield drop が現れること、

この  $x=0.75$  における降伏応力のピークは温度の上昇とともに低下し、2270K 以上では消失すること、2070K 以上の高温では最高融点組成の  $x=0.90$  に小さなピークが現れることなど、炭化チタンの変形挙動は著しく組成に依存することを示した。

第4章では、電子線回折で炭素空孔の規則配列と非化学量論性との関係について調べ、少なくとも室温ではほぼ全非化学量論組成にわたり規則構造が存在し、 $x$  の減少とともに短範囲規則構造から長範囲規則構造へ移行することを明らかにした。また、温度の上昇とともに規則度が減少し、その場観察が可能であった最高温度の 1370K では、 $0.86 \leq x \leq 0.95$  の高炭素組成の結晶はほとんど不規則化することを示した。

第5章では、高温変形組織の  $x$  依存性について調べ、変形後の転位分布は、 $x$  が大きい  $\text{TiC}_{0.95}$  と  $\text{TiC}_{0.86}$  では不均一であり、 $x$  が小さい  $\text{TiC}_{0.75}$  と  $\text{TiC}_{0.59}$  では比較的均一であることを見出した。また、この転位分布の  $x$  依存性を転位速度の有効応力指数  $m^*$  の相違によって説明した。さらに、この  $m^*$  の相違は規則構造の効果として理解できることを示した。

第6章では、降伏点近傍における変形機構を明らかにするために、規則構造の影響をほとんど受けていない  $\text{TiC}_{0.95}$  と規則構造の影響が最も大きい  $\text{TiC}_{0.75}$  について、降伏挙動に及ぼすひずみ時効の効果について調べた。両者は見かけ上同様な yield drop を示すが、 $\text{TiC}_{0.95}$  で現れる yield drop は時効によって回復しないのに対し、 $\text{TiC}_{0.75}$  の yield drop は短時間の時効で回復することを見出した。この結果から、 $\text{TiC}_{0.75}$  で現れる yield drop は、高炭素域の Johnston-Gilman 機構ではなく、転位の周囲での優先規則化による固着効果、いわゆる角野機構によって理解できることを示した。また、第3章で見出された降伏応力の  $x$  依存性は、転位の運動に対するパイエルズ障壁の  $x$  依存性と規則構造の形成による規則強化によって定性的に説明できることを述べた。

第7章では、定常変形状態における変形機構について調べ、降伏点近傍と定常状態では、変形の活性化エネルギーが異なり、したがって変形の律速機構も異なると考えられることを示した。次に、転位組織の立場から変形機構を論じ、定常状態では転位網の生長（網目の粗大化）、すなわち転位の回復によって変形が律速されると考えられることを示した。

第8章では、Nb と Zr を添加した固溶体について

高温変形挙動を調べるとともに XPS による化学シフトの測定を行い、既報の  $\text{TiC-Mo}$  固溶体の高温変形挙動の結果と比較し、炭化チタンの固溶硬化機構について調べた。その結果、Zr による固溶硬化は主に溶質原子と溶媒原子の大きさの相違に基づく寸法効果によるものであるが、Mo による固溶硬化は転位と溶質原子との電子論的相互作用によるものである可能性が高いことを示した。一方、Nb による固溶硬化は Zr や Mo による硬化よりも小さいが、これは寸法効果も電子論的效果も小さいためと考えられることを示した。

第9章では、延性-脆性遷移挙動の問題を取り上げ、実用焼結材の延性の改善について検討した。その結果、Nb の添加によって延性-脆性遷移温度が約 450K も低下することを見出した。Nb 添加の延性向上の効果は、比較的低温での降伏応力を下げ、塑性変形能を増すことによるものであることを示した。

第10章では、本研究を総括し、主要な結論をまとめて示した。

## 論文調査の要旨

新エネルギーの開発や各種熱機関の発達に伴い、耐熱性に優れた構造材料の開発が強く望まれている。遷移金属の炭化物はいずれも融点が極めて高く、有力な候補材料と考えられるが、なかでも炭化チタンは比重が最も小さく、比強度の点で最も期待される材料である。しかし、これまでの研究の大部分は不純物の多い焼結材について行われたもので、純度の高い単結晶による研究例は少なく、結晶本来の特性に関しては不明な点が多く残されている。

本研究は、高周波浮遊帯域溶融法で育成した高純度の結晶について、広い温度とひずみ速度範囲でその力学的性質を調べるとともに、電子線回折、透過電子顕微鏡観察、X線光電子分光測定などを行い、炭化チタンの力学的特性の発現機構について検討したもので、以下の結果を得ている。

(1) C/Ti 原子数比  $x$  が  $0.59 \sim 0.95$  の広い非化学量論組成の結晶について炭素空孔の規則構造を調べ、室温では全組成範囲にわたり規則構造が存在し、 $x$  の減少とともに短範囲規則構造から長範囲規則構造へ移行することを明らかにしている。また、その場観察が可能であった最高温度の 1370K では、 $0.86 \leq x \leq 0.95$  の高炭素組成の結晶はほとんど不規則化することを見出している。

(2)  $x$  の異なる 5 種類の単結晶を育成してそれらの高温変形挙動を調べ、 $x$  の減少とともに降伏応力が低下し、同時に yield drop (降伏直後の変形応力の低下) も小さくなる傾向があるが、 $x=0.75$  の結晶は高い降伏応力と極めて大きな yield drop を示すことを明らかにしている。また、 $x=0.75$  での降伏応力のピークは温度の上昇とともに低下し、2070K では消失すること、2070K 以上の高温では最高融点組成の  $x=0.90$  で小さな降伏応力のピークが現れることも見出ししている。これらの高温変形挙動の  $x$  依存性は、転位の運動に対するパイエルス障壁の  $x$  依存性と規則強化によって定性的に理解できることを示している。

(3) 変形後の転位組織について調べ、化学量論組成に近い  $x=0.95$  と  $0.86$  では転位分布が不均一であるが、化学量論組成からのずれが大きな  $x=0.75$  と  $0.59$  では比較的均一であることを明らかにしている。また、転位速度の有効応力指数  $m^*$  が  $x$  に依存することを見出し、転位分布の  $x$  依存性を  $m^*$  の相違によって説明している。さらに、 $m^*$  の  $x$  依存性は、規則構造の効果によって理解できることを示している。

(4) 降伏点近傍における変形機構を明らかにするために、規則構造の影響を最も強く受けている  $x=0.75$  とほとんど受けていない  $x=0.95$  の結晶について、降伏挙動に及ぼすひずみ時効の効果について調べている。両者は見かけ上同様な yield drop 曲線を示すが、 $x=0.95$  での yield drop は時効によって回復しないのに対し、 $x=0.75$  で現れる yield drop は短時間の時効で回復することを見出ししている。この結果から、 $x=0.95$  の yield drop が Johnston-Gilman 機構によるものであるのに対し、 $x=0.75$  の yield drop は転位の周りでの優先規則化による転位の固着によるものであると推論している。

(5) 定常変形状態における変形挙動を調べ、同じ変形条件においても、定常状態と降伏点近傍では変形の活性化エネルギーが異なり、変形の律速過程が異なることを明らかにしている。また、転位組織の観察から変形機構を論じ、定常状態の変形は転位網の生長(網目の粗大化)、すなわち転位の回復によって律速されていることを示している。

(6) Zr, Nb, Mo を添加した固溶体について高温変形挙動を調べるとともに X 線光電子分光測定を行い、炭化チタンの固溶硬化機構について検討している。Zr による固溶硬化は主に溶質原子と溶媒原子の寸法

の相違に基づく寸法効果によるものであるのに対し、Mo による固溶硬化は転位と溶質原子との電子論的な相互作用によるものであり、Nb による小さな固溶硬化は寸法効果も電子論的相互作用も小さいためであると説明している。

(7) 単結晶について得られた知見をもとに実用焼結材の延性-脆性遷移挙動を調べ、Nb の添加は延性-脆性遷移温度を約 450K も低下させることを見出ししている。この Nb 添加による延性の向上は、Nb 添加が比較的低温での降伏応力を下げ、塑性変形能を増すためであることを示している。

以上要するに、本論文は純度の高い炭化チタンの結晶を育成してその高温変形挙動に及ぼす非化学量論性の効果や固溶硬化について明らかにするとともに、転位の運動に対する規則構造や溶質原子の抵抗を考慮してそれらの効果に解釈を与えたものであって、材料科学及び材料強度学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 松 尾 繁 (福岡県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第72号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 27 日

学位論文題目 超音速内部流動に及ぼす凝縮の影響に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 松 尾 一 泰

(副 査) “ “ 小 野 信 輔

“ “ “ 井 上 雅 弘

“ “ “ 速 水 洋

## 論文内容の要旨

水蒸気や湿り空気などの凝縮性気体が超音速ノズルで急激に加速膨張し冷却される場合、飽和状態に達しても凝縮は起こらず、ある程度過飽和状態になって流れの中に凝縮が起こり、それに伴って凝縮潜熱が放出される。放出潜熱量が大きい場合には、凝縮衝撃波が発生するとともに、凝縮過程の不可逆性により流れの全圧は減少する。また超音速ノズルの始動過程においては垂直状の始動衝撃波と凝縮衝撃波の干渉が起こり、蒸気タービンの翼列を通る流れ場では、ある特定の作動条件において、翼後縁より生ずる斜め衝撃波が凝縮衝撃波と干渉する。

上述のような超音速内部流動において生ずる凝縮現象が流れ場に及ぼす影響について、これまで多くの研究が行われてきたが、現在まだよくわかっていない点が多い。

本論文は、以上の観点に基づいて、水蒸気及び湿り空気が超音速ノズルで膨張する際に生ずる凝縮流れの全圧損失について理論的及び実験的に研究するとともに、凝縮衝撃波を伴う流れ及び凝縮衝撃波を伴わない凝縮流れにおいて、凝縮現象が流れ場の斜め衝撃波や垂直衝撃波に及ぼす影響について実験した結果をまとめたもので、8章より構成されている。

第1章では、凝縮を伴う超音速内部流動に関する研究の重要性を述べるとともに、従来の研究について詳述し、問題点を明らかにして、本研究の目的を具体的に示した。

第2章では、凝縮現象を平衡凝縮と非平衡凝縮に大別し、それらの基本的な考え方を示すとともに、次章以降で用いる用語について説明した。更に凝縮による状態量の変化を考慮し、凝縮の計算に必要な基本的な式の導出を行った。

第3章は、凝縮核の生成と成長についての記述である。すなわち、過飽和状態の蒸気から蒸気分子の衝突合体により生じる凝縮核の古典核生成理論に基づく核生成率の式を導き、液滴の成長速度に関する凝縮の動力学について述べ、次章で用いる諸係数を示した。

第4章では、湿り空気と水蒸気が超音速ノズルで膨張する際に生ずる凝縮による流れの全圧損失を、Runge-Kutta-Gill法で一次元的に数値解析し、実験結果と比較検討した。更に、全圧損失に及ぼす諸因子の効果や損失の機構、及び湿り空気と水蒸気の凝縮による流れの全圧損失の差異について調べた。湿り空気と水蒸気の凝縮による全圧損失は、ノズル入口における初期過飽和度、よどみ点温度、ノズル形状などの初期条件や流れ場の幾何形状に依存するが、凝縮によって単位時間当たり生成される液相の質量とノズルを通る質量流量との比、すなわち液相の質量比、及びノズルの膨張率の二つのパラメータにまとめられることを明らかにした。また、湿り空気と水蒸気の凝縮による流れの全圧損失の差異について、凝縮の開始点における過飽和度と液相の質量化を用いて説明した。

第5章は、本研究で用いた実験装置と実験方法についての記述である。作動気体は湿り空気、実験装置として大気吸込み式超音速風洞を用い、測定部に二次

元円弧ハーフノズルと衝撃波発生装置を設置した。流れ場の可視化法としてシュリーレン法を用い、同時に流れ場の圧力測定も行った。

第6章では、蒸気タービン翼列内の流れに関する基礎的資料を得るために行った研究について記述した。まず測定部に取り付けた衝撃波発生装置より生ずる斜め衝撃波に及ぼす凝縮の影響を光学観察と圧力計測より調べた。その結果、凝縮衝撃波を伴う凝縮領域と斜め衝撃波の干渉パターンは、斜め衝撃波が凝縮領域よりかなり下流にあって凝縮の影響を受ける場合、凝縮領域内にあり、かつ凝縮衝撃波が斜め衝撃波の下流に位置して干渉する場合と上流に発生して干渉する場合の三つに分けることができることを示し、干渉の模式図を用いてそれぞれの流れの状態を定性的に明らかにした。また、凝縮による斜め衝撃波の強さや形状、及び位置の変化、更に凝縮流れがノズル壁面に及ぼす力などを定量的に明らかにし、貯気槽における初期過飽和度やよどみ点温度がこれらの変化に対し大きな影響を与えることを示した。

第7章は、前章と同様の観点から測定部下流の流路断面積を変えることにより、測定部に弱い垂直衝撃波を発生させ、この衝撃波に及ぼす凝縮の影響を実験的に調べた。凝縮による衝撃波の位置や強さ、及び衝撃波背後におけるポストショックエクспанションの強さの変化を定量的に明らかにし、乾き空気の状態における垂直衝撃波やポストショックエクспанションの強さは、凝縮により減少することを示した。更に垂直衝撃波が壁面境界層との干渉により生ずる流れの圧力変動について調べ、衝撃波の位置から圧力変動がほぼ一定となる位置までの流れ場の平均圧力変動は、乾き空気の状態の平均圧力変動に比べ、衝撃波へ流入するマッハ数が小さいほど、また凝縮の効果が大きいほど、減少することを明らかにした。

第8章は、本論文の結論である。

## 論文調査の要旨

水蒸気や湿り空気などの凝縮性気体がノズルで超音速に加速される際の急激な膨張冷却によって生ずる凝縮現象は、大気吸込み式超音速風洞や蒸気タービンの翼列内の流れなどに関連して、工学的に重要な問題の一つである。このため、上述のような超音速内部流動における凝縮現象について、従来より多くの研究が行われ、凝縮の発生条件や発生位置、あるいは凝縮によ



って生じる衝撃波，すなわち凝縮衝撃波の特性などが明らかにされてきたが，凝縮が流れに及ぼす影響についてまだよく分かっていない点も多く，その解明が望まれている。

本論文は，超音速ノズルで凝縮が起こる場合の流れの全圧損失について理論的に研究するとともに，流れ場の斜め衝撃波や垂直衝撃波の挙動に及ぼす凝縮の影響について実験的に研究した結果をまとめたものである。

著者はまず，水蒸気と湿り空気が超音速ノズルで膨張する際に生じる凝縮による流れの全圧損失を数値解析し，実験結果と比較している。その結果，ノズル入口における初期過飽和度，よどみ点温度などの作動気体の初期条件とノズルの幾何形状が流れの全圧損失に及ぼす効果を定量的に明らかにするとともに，全圧損失に及ぼすこれらの諸因子の効果は，凝縮によって単位時間当たり生成される液相の質量とノズルを通る質量流量との比，すなわち液相の質量比とノズルの膨張率の二つのパラメータで整理されることを示している。また全圧損失の大部分は凝縮核が生成される非平衡凝縮領域で起こるが，その下流の液滴の発達領域においても全圧損失は起こることを指摘し，それぞれの領域において全圧損失が生じる物理的メカニズムを説明している。さらに作動気体が水蒸気の場合と湿り空気の場合の流れの全圧損失の差異を明らかにし，これは凝縮開始点における過飽和度の違いが原因であると指摘している。

次に著者は，凝縮を伴う流れ場に発生する斜め衝撃波に対する凝縮の影響について，斜め衝撃波が非平衡凝縮領域よりかなり下流にあって凝縮の影響を受ける場合，非平衡凝縮領域内にありかつ凝縮衝撃波が斜め衝撃波の下流に位置する場合と上流に位置する場合の三つの場合について実験的に研究している。その結果，それぞれの場合の斜め衝撃波と凝縮衝撃波の相互干渉の模式図を示して，流れの状態を説明するとともに，干渉による斜め衝撃波の強さ，形状及び位置の変化を明らかにし，蒸気タービンの翼列内の流れを解明するための基礎的資料を提供している。

さらに著者は，超音速ノズルのスロートのすぐ下流に弱い垂直衝撃波を発生させ，この衝撃波に及ぼす凝縮の影響を実験的に調べ，凝縮による衝撃波の位置や強さの変化を明らかにして，その物理的理由を説明している。また垂直衝撃波が壁面境界層と干渉する流れ

場では，衝撃波のすぐ下流の圧力が減少する，いわゆるポスト・ショック・エクスパンション現象が現れるとともに，干渉により衝撃波下流の流れの圧力変動が誘起されるが，凝縮を伴う流れでは伴わない場合に比べてポスト・ショック・エクスパンションの強さが減少すること，流れ場の圧力変動も凝縮の程度が大きいほど減少することなどを明らかにしている。

以上要するに，著者は本論文において，水蒸気や湿り空気がノズルで超音速に加速される際に生じる凝縮を伴う流れ場について研究し，凝縮による流れの全圧損失や，流れ場の垂直衝撃波及び斜め衝撃波の挙動に及ぼす凝縮の影響について多くの知見を得ており，これらの成果は流動工学上寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏 名 (本籍) 山 本 章 博 (京都府)

学 位 記 番 号 総理工博甲第73号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 27 日

学位論文題目 Studies on Unification in Logic Programming (論理プログラミングにおける単一化の研究)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 有 川 節 夫

(副 査) “ “ “ 浅 野 長 一 郎

“ “ “ 雨 宮 真 人

“ “ “ 藤 野 精 一

## 論文内容の要旨

論理プログラミングとは，記号論理をプログラミング言語として用いることである。導出原理による定理証明の研究から生まれたこの概念は，プログラミング言語 Prolog として実用化されている。論理プログラミングにおいては，プログラムはその意味をモデル理論を用いて表示され，SLD 反駁という完全な証明手続きによって実行される。この特徴から，論理プログラミングは計算機科学の理論的な基礎としても利用されている。しかし，論理プログラミングをそのままの形で利用すると，すべてのデータを項によって表さなければならない。また，その項に用いる関数記号に本来の関数としての機能をもたせることもできない。これらの制限を取り除き，論理プログラミングをプログ

ラミング言語としてより利用し易い形にするためには、単一化を一般化する必要がある。たいていの実働 Prolog 言語処理系では、理論的な基礎付けをもたないまま一般単一化が導入されている。

本研究では、一般単一化を用いる論理プログラミングに意味論を与え、論理プログラミングの拡張に理論的な基礎付けを行った。そのための最も重要な問題は、停止するとは限らない一般単一化手続きを、どのようにして SLD 反駁手続きに導入するかということである。本研究では、以下の二つの方針に沿ってこの問題を解決した。

一つは、等式を関数プログラミングとして用いることが可能となるような論理プログラミングの理論を構成することである。そのために、SLD 導出にナローイングの手続きを導入した。上述の問題は、この二つの手続きを同等に扱い、一般単一化を項の単一化を用いた導出手続きとして定式化することにより解決した。さらに、ナローイングの効率化理論に完全な証明を与えた。

もう一つの方針は、項以外のデータ型に対して停止性を持つ単一化アルゴリズムをみつけることである。本研究では、パターンとよばれる変数つき文字列に注目した。一般には、パターンに対する単一化アルゴリズムは存在しないことが知られている。そこで、単一化アルゴリズムが存在するためにパターンの組が満たす条件を示し、さらに、導出時にその条件が常に成立するようにプログラムの形を制限しても一般性が失われないことを示すことによって、上述の問題を解決した。さらに、従来の形式言語理論との比較を行い、否定の情報も計算可能な論理プログラムのクラスを発見した。

本論文は、こうした論理プログラミングにおける一般単一化の研究をまとめたもので、7章からなっている。

第1章では、論理プログラミングの概念と特徴、および計算機科学と人工知能研究における役割を述べ、単一化を一般化することの必要性和問題点について議論した。

第2章では、以下の章での議論に必要な準備として、論理プログラミングと失敗による否定の理論、一般単一化論理プログラミングの理論、ナローイングの理論を整理した。

第3章では、論理プログラミングにナローイングを

導入するための理論を与えた。最初に、プログラムを、意味を変えることなく標準形に変換したのち、拡張された導出手続きを与えた。またプログラムの宣言的意味と不動点意味を与え、反駁の完全性を証明した。さらに、システムの実現例を示し、プログラム中で記述する制御コマンドの実例を与えた。

第4章では、ナローイングの理論の拡張を行った。まず、ナローイングによる反駁の完全性のために等式に与えた条件を弱いものにした。さらに、ナローイングの効率化に関して、従来から提案されている理論の誤りを修正し完全なものとした。

第5章では、導出原理における抽象化の理論を与えた。まず、抽象化は、もともとの導入目的に反し、探索空間の減少に寄与しないことがあり、一致戦略による偽証明の回避も不完全であることを指摘した。次に、証明図と抽象化の定義を新たに与え、証明図中の単一化と抽象化の関係を明らかにし、一致戦略を完全なものにした。さらに、論理プログラミングにおける失敗による否定と抽象化の関係を与えた。

第6章では、パターンを用いる論理プログラミングとしての EFS の理論を与えた。EFS に論理プログラムの意味論を与えることにより、EFS は、言語の生成系としてだけでなく受理系としても機能することを示した。また、失敗による否定の完全性を示し、失敗による否定と閉世界仮説の関係を与えた。最後に EFS の適用例として統一的な帰納的推論手続きを与え、その完全性を示した。

第7章では、本研究のまとめを行い、研究を進展させて行く上での問題とその解決法について議論した。

## 論理調査の要旨

論理プログラミングは、述語論理をプログラミング言語として活用する新しいプログラミング・パラダイムであり、人工知能、特に知識情報処理において広く利用されている。これは、定理の自動証明の代表的手法である導出原理の研究から生まれたものであり、プログラムは SLD 反駁という完全な証明手続きによって実行され、その意味はモデル理論を用いて表示される。論理プログラミングは、このように理論的基礎が堅固であるため知識情報処理だけでなく、計算機科学の基礎としても定着している。しかし、純粋な論理プログラミングでは、すべてのデータを項によって表現しなければならない、また項を定義する関数記号に期待

される通常の関数としての機能をもたせることもできない。こうした制約を取り除き、論理プログラミングを使い易い形にするためには、その基本である単一化を一般化することが必要である。代表的論理プログラミング言語である Prolog の処理系では、通常、理論的基礎のないまま一般単一化を採用し、利用している。そこで、その基礎となる理論をめざした研究が様々な観点から展開されている。

本論文では、まず (1) 等式を関数プログラミングとして用いることができるような論理プログラミングの理論を構築し、次に、(2) 項以外のデータ型に対して、停止性の保障された単一化アルゴリズムをみつける、という二つの基本方針に沿って、一般単一化を用いる論理プログラミングに意味論と理論的基礎を与え、上記の重要な課題を理論的に解決している。具体的には、論理プログラミングやナローイング等の理論の体系的整理に続いて、以下のような理論的研究を行い完成度の高い多くの成果を得ている。

1. 論理プログラミングにナローイングを導入するための理論を構築し、プログラムを意味を変えずにある種の標準形に変換し、それを対象にした導出手続きを与えている。これによって、SLD 導出とナローイングという二つの手続きを同等に扱うことを可能にし、一般単一化を項の単一化に基づいた導出手続きとして定式化することに成功している。さらに、プログラムの宣言的意味と不動点意味を与え、反駁手続きの完全性を証明し、システムの実現例を具体的に示し、制御コマンドの実例を与えている。

2. 項書換え系の手法であるナローイングの理論を拡張し、ナローイングによる反駁の完全性を保証するために等式に課すべき条件を弱めることに成功し、効率化に関する従来の理論の誤りを修正し、完全な証明を与えている。

3. 導出原理における探索空間を減少させる目的で導入された抽象化の手法について研究し、まず、その手法が必ずしも本来の目的に合致しないこと及び一致戦略による偽証明の回避も不完全であることを指摘している。続いて、証明図と抽象化の新しい定義を与え、証明図における単一化と抽象化の関係を明らかにして、一致戦略を完全なものにし、さらに、論理プログラミングにおける失敗による否定との関係を明らかにしている。この研究により、抽象化の新しい応用を可能にしている。

4. 形式言語の生成系としても知られている EFS が、文字列を対象にした論理プログラムとみなせることを発見して、これが受理系としても機能することを示し、パターンを対象にした論理プログラミングとしての EFS の緻密な理論を与えている。この理論により、形式言語理論の豊富な成果を直接的に論理プログラミングの研究に取り込むことを可能にして、実際に形式言語の帰納推論の統一的枠組みと手続きを与え、その完全性を証明している。さらに、EFS の枠組みの中で否定と停止性を議論するのに便利な具体的なクラスを提示し、一般の論理プログラムにおいても、同様なことが可能であることを示唆している。

以上要するに、本論文は論理プログラミングにおける単一化の一般化に関する多くの重要な問題を理論的かつ体系的に解決し、実際に使われている種々の技法に理論的基礎を与え、また、論理プログラミングと形式言語の生成・受理機構との融合をはかり、さらに、否定と停止性を具体的に究明したもので、計算機科学に寄与するところが大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏 名 (本籍) 松 嶋 茂 憲 (福岡県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第74号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 27 日

学位論文題目 酸化スズ系ガスセンサにおける貴金属の増感作用に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 山 添 昇

(副 査)                      〃                      〃 斎 藤 省 吾

〃                      〃                      〃 荒 井 弘 通

〃                      〃                      〃 持 田 勲

## 論文内容の要旨

酸化物半導体ガスセンサは、素子の電気抵抗変化からガスを検知するデバイスである。簡単な構造であるにも関わらず、ガス感度や安定性が優れており、酸化スズ系ガスセンサを中心に、ガス警報器などの保安防災用センサとしての有用性が広く認められているが、最近ではプロセス制御、環境計測、食品管理、臭い計測などへの応用も注目されている。しかし、従来研究の主眼が応用に向けられてきたこともあって、基礎的な理解が立ち遅れており、種々の観点からの研究が待

たれている。その一つが、ここで取り上げた貴金属の増感作用に関するものである。すなわち、酸化物半導体ガスセンサには、ガス感度や応答速度などを改善することを目的としてほとんどの場合、経験的に微量の貴金属が添加されているが、貴金属がなぜこのような顕著な増感作用を示すかについては、まだ殆ど解明されていない。このような状況を踏まえて本論文は、最も代表的な Pd を添加した SnO<sub>2</sub> 系ガスセンサをおもな研究対象として選び、貴金属と SnO<sub>2</sub> との間の電子的相互作用という観点から増感作用の解明を行ったものである。すなわち、電子的相互作用の存在を分光学的方法などにより明確にし、また、それがセンサ特性に対して示す役割や貴金属の存在状態との関連を明らかにするとともに、貴金属の効果を利用した新しい半導体ガスセンサを開発した。本論文は、以下に述べる6章から構成されている。

第1章では、SnO<sub>2</sub> 系ガスセンサを中心に、各種センサおよびガス検知機構についての既往の研究を概説し、本研究の目的ならびに概要を述べた。

第2章では、貴金属と SnO<sub>2</sub> との間に働く電子的相互作用の存在およびそれとセンサ特性との関連について検討した。XPS 測定の結果、SnO<sub>2</sub> 粉末に貴金属として Pd や Ag を添加した試料では、添加量がある範囲であれば、Sn および O のスペクトルの結合エネルギー値 (BE 値) が無添加試料と比較して低 BE 値側にシフトしており、かつこのシフトは試料を還元処理すれば消失することを見出した。これは酸化状態では、貴金属と SnO<sub>2</sub> との接触界面に Schottky 障壁が形成されるためであり、これにより貴金属と SnO<sub>2</sub> は電子的相互作用を行っていることを明らかにした。このような相互作用の存在は、金属-半導体接触ダイオードの I-V 特性によっても確認した。XPS の BE 値シフトは添加量に大きく存在し、比較的小さな添加量で最大となるが、この挙動はセンサ特性の挙動とよく対応していることを明らかにし、電子的相互作用がセンサ特性を決める重要な因子であることを示した。

第3章では、TEM 観察によって SnO<sub>2</sub> 表面における Pd 粒子の形態や分布をはじめ明らかにするとともに、それらと電子的相互作用との関連を明らかにした。TEM 観察には、常用温度よりも高い900℃で焼成した SnO<sub>2</sub> が適していることがわかり、これに Pd を含浸法により添加した試料について行った。Pd 添加量を変えて TEM 観察を行い、低添加量 (3wt% 以下)

では、Pd 粒子は平均粒子径 (D) が 6nm 以下の微細な粒子として存在し、これを越せば D が急増すること、SnO<sub>2</sub> 表面積当りの粒子密度 (m) は 3wt% で比較的鋭い極大となることなどを明らかにした。一方、XPS 測定をあわせて行ない、Pd 添加量変化に伴う BE 値のシフトの挙動が m の挙動とよく対応することを見出し、BE 値シフト (電子的相互作用) が、m と強く関連していることを示唆する結果を得た。また、Pd 粒子は、試料の酸化還元によって形態を変えることや SnO<sub>2</sub> との間に特定の方位関係を持っていることなどの知見を得た。

第4章では、含浸法よりも Pd 粒子を SnO<sub>2</sub> 上に高分散で担持する方法として、SnO<sub>2</sub> 表面に Pd 錯体を化学的に固定化する方法 (表面固定化法) と Pd 超微粒子コロイドを吸着させる方法 (コロイド法) を取り上げ、TEM 観察やセンサ特性測定から含浸試料との特性の違いを検討した。TEM 観察から、表面固定化法やコロイド法で調製した試料は含浸試料に比べて、微細な Pd 粒子が高分散しており、Pd 粒子密度 (m) が増加するだけでなく、粒子径も揃っていること、および Pd 粒子の分散性は含浸法<コロイド法<表面固定化法の順に高くなることを明らかにした。このような Pd 粒子の存在状態の変化と対応して、空気中における素子抵抗や低温側におけるガス感度がこの順に増加することを見出し、これは表面固定化法やコロイド法で調製した試料では、含浸法に比べて電子的相互作用が起り易くなるためであると結論した。

第5章では、貴金属の効果を新しい半導体ガスセンサ開発に応用する立場から、エタノールセンサおよびダイオード型ガスセンサについて検討した。エタノールセンサについては、SnO<sub>2</sub> に塩基性金属酸化物、なかでも La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加するとエタノールガス感度が大幅に増大するという新たに見出した知見を基礎に、さらにこれに少量の Pd あるいは Pt を加えて応答性や感度を改善した。これによって、極めてエタノールに高感度でかつ応答性に優れた高性能なエタノールセンサを開発することに成功した。また、ダイオード型ガスセンサについては、Pt と SnO<sub>2</sub> の組合せが CO に対して高いガス感度を持っていることを見出し、従来のダイオード型センサに例がない CO 感度と選択性の優れたセンサ開発の可能性を示した。

第6章では、本論文を総括し、結論とした。

## 論文調査の要旨

酸化物半導体を主成分とするセラミック素子の電気抵抗変化から可燃性ガスを検知する酸化物半導体ガスセンサは、種々の優れた特徴をもつことからすでに広く実用化されているが、基礎的な理解がまだ十分でなく、今後に期待されている高性能化や新センサ開発に向けて解明しなければならない問題が多く残されている。ガス感度や応答速度の改善を目的として経験的にセラミック素子に添加されてきた貴金属の役割も、まだ解明されていないものの一つである。本研究は、センサ特性にとってきわめて重要なこの貴金属の役割を、 $\text{SnO}_2$  系ガスセンサをモデル系として、X線光電子分光 (XPS) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察などの手法によって基礎的に解明するとともに、貴金属の作用を利用した新センサの開発を行ったもので、本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) Pd および Ag を添加した  $\text{SnO}_2$  試料について詳細な XPS 測定を行い、添加量がある範囲にあれば、Sn および O の結合エネルギー (BE) が純粋な  $\text{SnO}_2$  よりも低 BE 側にシフトしていることや、そのシフトが試料の還元・再酸化により可逆的に消失・再生されることを見出している。このような挙動は、貴金属の酸化状態の変化と連動して、貴金属粒子と  $\text{SnO}_2$  との接触界面でのショットキー障壁が増大したりあるいは減少したりすることに由来するものであり、ガスセンサにおいてもこのような機構を通じて素子の電気抵抗変化が起こることを明らかにしている。

(2) 上記の BE 値シフトが貴金属の添加量に顕著に依存し、BE 値シフトが最大となる最適添加量が存在すること、およびこのような添加量依存性が、センサのガス感度の添加量依存性ときわめてよく対応していることを示し、これによって、上述の電子的相互作用に由来する増感が貴金属の増感作用において、きわめて重要であることを明確にしている。

(3)  $\text{SnO}_2$  に Pd を添加した試料について一連の TEM 観察を行い、3wt%以下の低添加量では、Pd 粒子は平均粒子径 (D) が 6nm 以下の微細な粒子として存在し、これを越せば D が急増することなどを示し、Pd の分散状態と添加量との関係をはじめて明らかにしている。さらに、分散状態に関係したいくつかのパラメータのうち、 $\text{SnO}_2$  単位表面積あたりの Pd 粒子数 (m) が XPS の BE 値シフト挙動とよく対応

することを明らかにし、m をいかに増大させるかがガスセンサ設計にとって重要であることを示している。

(4) 新しい Pd 添加法として、 $\text{SnO}_2$  表面に Pd 錯体を化学的に固定化する方法 (表面固定化法) および Pd コロイド微粒子を吸着させる方法 (コロイド法) を検討し、TEM 観察からこれらの方法がこれまで常用されてきた含浸法よりも、微細で粒子径もそろった Pd 粒子を与えること、とくに、表面固定化法は最も有効であり、低添加量でも高い Pd 粒子密度 (m) が得られることを明らかにし、あわせてセンサ特性測定によって、これが高いガス感度の発現につながることを示している。

(5) 貴金属の増感作用を新しいセンサ開発に応用する観点から、 $\text{La}_2\text{O}_3$  添加により  $\text{SnO}_2$  系センサのエタノール感度が向上するという新たに見出した知見を基礎として、さらにこの系に Pd や Pt を添加した二重増感素子を試作検討し、これがきわめて高感度かつ高速応答性のエタノールセンサとなることを示している。また、 $\text{SnO}_2$  と貴金属を組合せたダイオード型センサを試作検討し、CO に高い感度と選択性を示すというこれまでに報告例がない新しいセンサ素子が得られることを示している。

以上要するに、本論文は、酸化スズ系ガスセンサにおける貴金属の増感作用について、その発現機構を状態分析や形態観察を基礎として解明するとともに、有効な貴金属の添加方法や貴金属の作用を利用した新センサの開発を行ったものであって、機能材料工学およびセンサ工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 徐 新 非 (中国)  
 学 位 記 番 号 総理工博甲第75号  
 学位授与の日附 平成2年3月27日  
 学位論文題目 アゾベンゼン誘導体からなる  
 Langmuir-Blodgett 膜の凝集構造  
 の制御および機能の発現

## 論文調査委員

|       |      |     |         |
|-------|------|-----|---------|
| (主 査) | 九州大学 | 教 授 | 斎 藤 省 吾 |
| (副 査) | 〃    | 〃   | 田 代 昌 士 |
|       | 〃    | 〃   | 山 添 昇   |
|       | 〃    | 〃   | 梶 山 千 里 |

## 論文内容の要旨

Langmuir-Blodgett 技術を用いれば、機能分子を組織化しその配向、配列の制御が可能となる。そのため、LB 法は機能材料設計の有効な手段の一つとして注目され、盛んに研究されている。

LB 法より作成した LB 膜における分子の凝集構造は基本的に次の二つの要素に支配されると考えられる。一つは、成膜分子自身の化学構造であり、第二は、それをとりまく分子環境である。後者は多成分混合膜において、機能をもつ分子に対する他の混合成分のマトリックス（媒体）としての効果を意味する。本研究はこのような基本理念に基づき、まず膜の凝集構造と成膜分子の化学構造および分子環境との相関を明らかにした。その上、凝集構造を制御した LB 膜における機能発現についての知見を得た。

第 1 章では、最近の研究動向を紹介し、その中で解決されねばならない問題点を指摘して、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章から第 4 章までは、モデル化合物としてアゾベンゼン誘導体  $C_8H_{17}AzoOC_3H_5CO_2H$ 、 $C_8H_{17}AzoOC_5H_{10}CO_2H$ 、 $C_{12}H_{25}OAzoOC_5H_{10}CO_2H$  および  $AzoOC_{10}H_{20}CO_2H$  を用いて単分子膜の形成、LB 膜の凝集構造およびモルホロジーについて調べ、成膜分子の構造設計による機能性 LB 膜の凝集構造の制御について考察した。

これらのアゾベンゼン誘導体からなる単分子膜の形成過程において気体状態は存在せず、分子間の相互作用がはじめて存在していることを示した。LB 膜の凝集構造は累積形式の如何によらず、本質的には成膜分子の化学構造に支配されていることを明らかにした。また、アゾベンゼン単位を両親媒性分子の末端部に有するような構造、あるいは、適度に長いアルキル基はアゾベンゼン発色団の配向および H-会合に有利であることを示し、成膜分子の構造設計によってアゾベンゼン単位の配向を制御できることを明らかにした。さらに、LB 膜のモルホロジーに対して基板の上げ下げ操作の影響が強いが、下層分子の配列状態の影響がより支配的であることを示し、下層分子の配列状態を制御することによって LB 膜のモルホロジーの制御が可能であることを明らかにした。

第 5 章では、成分分子間の相互作用などを考慮した上で、分子設計を行い、アゾベンゼン誘導体  $AzoOC_{10}H_{20}CO_2H$ 、 $C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  および  $C_{10}H_{21}OAzoNO_2$  を合

成した。これらのアゾベンゼン誘導体を用いて、二種類の二成分混合膜を作成しその凝集構造を調べ、分子環境を制御する立場から単分子膜および LB 膜の凝集構造の制御について検討した。

$C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  と  $AzoOC_{10}H_{20}CO_2H$  の混合膜において 1:1 の混合比で分子レベルでの混合が実現できた。このことをかさ高い機能基が幾何学空間的にちょうどかみ合うように密にパッキングしやすいことから説明した。 $C_{10}H_{21}OAzoNO_2$  と  $C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  の混合膜においても分子レベルでの混合が実現できた。それによって  $C_{10}H_{21}OAzoNO_2$  が単分子膜において垂直配向するように制御できた。混合成分の分子設計を行えば、分子レベルでの二成分混合が実現でき、さらには機能分子の会合状態、配向構造も制御できることを明らかにした。

第 6 章と第 7 章では、第 5 章まで得られた成果に基づいて、LB 膜における焦電機能と可逆的感光機能の発現について検討し、LB 膜をデバイス化するにあたっての基礎知識を得た。

$C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  単分子膜および  $AzoOC_{10}H_{20}CO_2H$  /  $C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  (1:1) 混合膜を用いてアラキジン酸との非対称 LB 膜を作製し、その非対称構造に基づく焦電効果を評価した。いずれの LB 膜においても、非対称構造に基づく焦電効果が観測できた。 $AzoOC_{10}H_{20}CO_2H$  /  $C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  混合膜においては、配向モードに基づく焦電信号が観測され、焦電定数は単独膜における焦電定数の約 2 倍であり、焦電材料を設計する上で、新しい知見を得た。

$C_{12}H_{25}OSACO_2H$  単独膜、 $C_{12}H_{25}OSACO_2H$  /  $C_{19}H_{39}CO_2H$  および  $C_{12}H_{25}OSACO_2H$  /  $C_{10}H_{21}OAzoCO_2H$  混合膜においてサリチリデンアニリン発色団のホトクロミック挙動について調べた。種々の分子環境におけるサリチリデンアニリン発色団の熱反応を解析し比較検討した。 $C_{12}H_{25}OSACO_2H$  単独膜における熱反応速度は、溶液中における熱反応速度の 100 万分の 1 に抑えられていることを示し、ホトクロミック物質を LB 膜に組み込むことによって、その熱反応を制御できることを明らかにした。また、熱反応の制御には分子の凝集構造の制御が非常に重要であることを示し、より密なパッキング構造の形成、あるいは、水素結合が形成されるように、混合成分の設計を行えば、熱反応の制御は可能であることを明らかにした。

第8章は本研究の総括である。これまでの研究から得られた成果をまとめ、今後の展望と課題について述べた。

## 論文調査の要旨

有機電子材料あるいは分子素子は将来のオプトエレクトロニクスを構築するために極めて重要であり、材料あるいは素子中の有機分子の配列を制御することが機能向上をもたらす本質的な鍵である。Langmuir-Blodgett (LB) 技術は機能分子を組織化し、その配向・配列を制御する有力な手段であり、近年その研究が活発である。しかし、光・電子機能の発現を担う大きな $\pi$ 共役系発色団を含む両親媒性分子からなるLB膜中の分子配列制御には解決すべき問題点も多く、さらに配列制御と膜の機能発現の関係を組織的に研究した例は少ない。

本論文は、LB膜中の分子凝集構造を成膜分子の化学構造とそれを取りまく分子環境の二つの観点から研究し、凝集構造を制御することを試み、さらに凝集構造が制御されたLB膜で予測通りの機能を発現させることを意図したものであり、以下の成果を得ている。

1. 疎水鎖長及び発色団と親水基との間隔を異にする数種のアゾベンゼン誘導体からなるLB膜の凝集構造を、単分子膜形成過程と累積形式を変化させて研究し、LB膜中の分子配列を支配するのは成膜分子の化学構造であることを明らかにした。その結果、適切な長さの疎水鎖の選択などにより、例えばアゾベンゼン基のH-会合を実現できるような分子設計と膜設計の密接な相関関係を示した。

2. LB膜中の発色団の吸収スペクトルの異方性に注目した分光学的測定により、膜中の発色団の配向を決定する簡便な手法を提案した。この方法とX線回折法の併用により、LB膜中の成膜分子の傾きのみでなく、分子中の発色団の向きも決定できることを明らかにした。

3. 2種類の成膜分子を混合することにより配列し難い一方の分子の配向性を向上させる二つの方法を提案した。一つの方法は、かさ高い発色団が幾何学空間的に互いにかみ合うような密なパッキングを実現させるものである。他は疎水鎖及び発色団は同一で親水末端基の構造を異にする2成分の混合による方法である。いずれの場合も混合比1:1付近で分子レベルでの2成分混合が可能であることを示し、この混合法が発色

団の配向制御に有効であることを示した。

4. アゾベンゼン誘導体単分子膜とアラキジン酸( $C_{19}H_{39}COOH$ )単分子膜とからなる非対称LB膜を作製し、予想通り、非対称構造に基づく焦電効果が発現することを実証した。また、サリチリデンアニリン発色団を含む両親媒性分子からLB膜を作製し、サリチリデンアニリンが有するホトクロミック機能の中の熱的消色反応速度が溶液中における反応の100万分の1に抑えられることを示し、光メモリ機能の安定性向上にLB膜凝集構造が有利であることを明らかにした。

以上、本論文は機能原子団としてかさ高いアゾベンゼン発色団等を含む分子からなるLB膜の凝集構造と機能発現について研究し、LB膜中の発色団の配向性を評価する手法を開発し、膜中の分子凝集構造が成膜分子の化学構造と分子環境によって制御できることを明らかにし、さらに、特異な分子凝集構造から予測通りの機能が実現することを実証したもので、物理化学、電子材料工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 邹 德 春 (中国)

学 位 記 番 号 総理工博甲第76号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学 位 論 文 題 目 耐熱性高分子誘電材料の基礎物性に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 斎 藤 省 吾

(副 査) “ “ 高見沢 徹一郎

“ “ “ 荒 井 弘 通

“ “ “ 入 江 正 浩

## 論文内容の要旨

本論文は、近年開発された代表的な二系列の新しい耐熱性高分子誘電材料の分子構造、凝集構造と、電気物性及び分子運動を中心とした基礎物性に関する研究をまとめたものである。

優れた耐熱性及び電気絶縁性を有するポリパラバン酸誘導体高分子は高温絶縁材料、特に高温絶縁ワニス材料として注目されている。しかし、その基礎電気物性の詳細についての研究は少ない。本研究は分子構造と電気物性及び分子運動との関係を解明することを目的の一つとして、二種類のポリパラバン酸誘導体

(PP-M, PPA-TM) の電気絶縁の性質及び分子運動について詳しく調べた。

シアン化ビニリデン／直鎖脂肪酸ビニルエステル系共重合体は大きな圧電係数を示し、初めての非晶性耐熱高分子強誘電体ともいわれている新規機能性高分子である。しかし、そり大きな圧電定数を発現する分子機構についてはほとんど解明されていない。特にすべての機能の基本となる凝集構造と分子運動について多くの課題が残されている。本研究では、側鎖の長さがそれぞれ異なる一連のシアン化ビニリデン／直鎖脂肪酸ビニルエステル系共重合体 (P (VDCN/VAc) 系) と言う高分子について誘電測定に存在する諸問題を解決しながら、室温から230℃までの非常に広い温度範囲にわたって、より再現性を持つ、しかも直流伝導成分と誘電緩和成分が温度軸上も周波数軸上もよく分離した形の誘電データを得ることができた。また、得られた誘電データを常誘電理論の立場及び強誘電理論の立場の両方から詳しく解析して、この系の高分子の凝集構造と双極子の動きを中心とした分子運動のメカニズムを明らかにした。特に、強誘電体理論に基づく解析結果より P (VDCN/VAc) 系高分子は強誘電体の熱力学理論に従う挙動を示していることが明らかになった。

この論文は以上のような内容を六章に分けて記述した。各章の概要は以下の通りである。

第一章は、序論として、高分子誘電材料の基本概念と特徴及び高分子誘電材料の諸機能性材料中にある位置づけについて述べたあと、さらに高分子誘電材料の発展の歴史、今日存在する主な課題について述べた。

第二章は、ポリパラバン酸誘導体 (PP-M, PPA-TM) の分子構造と基礎物性についての研究結果を記述することを中心とするものである。ここでは、まず高分子の耐熱性と電気絶縁及びその評価手法について簡単に触れた。そして、電気絶縁性を評価する意味から調べた両試料の直流伝導の性質について検討した。さらに分子構造と分子運動及び誘電吸収について、誘電測定の結果に基づいて両試料の分子構造の相違とそれを反映した誘電緩和特性の相違を検討し、室温から250℃までの広い温度範囲で起きている誘電吸収の原因となる分子運動の機構を解明した結果を述べた。最後に二試料とも優れた耐熱性と電気絶縁性を有する高分子であることと、耐熱性を向上する方法としては分子主鎖にベンゼン環やパラバン酸環、または、フェニ

ルやジフェニル基などの導入が効果的であることを結論として第二章をまとめた。

第三章は、まず、P (VDCN/VAc) 系高分子に関する研究の背景とその分野に残る主な課題及びそのような課題に取り組むとき解決しなければならない問題について述べた。そして、本研究で用いた幾つかの解決手法を詳しく紹介した後、その解決手法によって始めて温度軸上も、周波数軸上も明確に観測された誘電転移現象を初めとした誘電異常現象を検討し、側鎖の長さの影響をも含めてこの系の高分子の誘電異常挙動についての全面的議論を展開した。更に熱測定の結果と誘電測定の結果を総合してその誘電異常現象をまとめた。

第四章は、代表的な P (VDCN/VBu) の誘電データに重点を置いて誘電転移現象を中心にして常誘電理論の立場から詳しい解析を行った。ここで、VBu は酪酸ビニルである。解析した結果から、転移温度以下、転移温度及び転移温度以上のそれぞれの温度領域での双極子の動きと双極子間の相互作用の変化及びそれに伴う凝集構造の変化を検討した。さらに側鎖が異なる他の誘導体についても同様に解析して、広い温度領域での側鎖の動きとその動きが転移温度を境にして逆転すると言う非常に興味深い現象を見て出した。最後に側鎖の長さと試料の熱履歴の転移現象に対する影響について述べた。

第五章は、常誘電体理論から見た誘電転移を初めとした誘電異常挙動を強誘電理論の立場から考察した。その強誘電理論を用いた解析によって、今まで言われてきた P (VDCN/VAc) が強誘電体らしい挙動があると言う非常に現象的な判断とは違い、初めて、強誘電体に従う熱力学的理論式での判断から P (VDCN/VAc) 系高分子が広い温度範囲で強誘電体的挙動を示し、第三、四章で検討した誘電転移と誘電特性の熱履歴依存性が強誘電体に由来するものとしても解釈できることを明らかにした。

第六章は、本研究によって得られた成果をまとめた上、この研究に関する問題点と将来の展開について述べた。

## 論文調査の要旨

高分子誘電体は電気絶縁材料として古くから電子技術の発展に貢献してきたが、電子デバイスの微小化、高密度化に伴いその耐熱性並びに安定性に関する要請



は著しく増大している。一方、高分子誘電体に能動的な機能を付与し、高い付加価値をもつ電子材料をめざす研究も活発である。いずれの場合も、誘電体物性の基本である誘電的性質と導電的性質を分子レベルで理解し、これら特性を制御することが重要課題である。

本論文は、以上のような背景のもとに、新しく開発された2系列の耐熱性高分子誘電材料の基礎物性を解明し、有用な電子材料を開発するための指針を確立するために実施されたものである。すなわち、ポリパラバン酸系誘電体については耐熱性高周波絶縁材料としての基礎物性、シアン化ビニリデン系誘電体については圧電・焦電材料開発の基礎となる誘電性及びその異常性を明らかにしたもので、以下の成果を得ている。

1. 高分子骨格構造を異にする2種類のポリパラバン酸誘導体からなるフィルムの誘電性と導電性を広い温度域にわたって測定し、微弱な誘電異常分散は極性パラバン酸基がフェニル基と連動する分子運動に起因すること、微小な伝導電流はイオン性不純物によるものであることを明らかにしている。この結果、高温高周波における誘電損を低減させる分子設計の考え方を明らかにし、さらに材料の高純度化が低周波における特性向上に有効であることを示している。

2. シアン化ビニリデン-脂肪酸ビニルエステル交互共重合体系誘電体フィルムは高温域において異常に高い誘電率をもつことを明らかにしている。この挙動を複素誘電率の周波数分散スペクトルを通して明らかにするため、まず共重合体フィルムの精製法を確立し、さらに誘電スペクトルに関する短時間評価システムを開発している。

3. 多種類のシアン化ビニリデン共重合体系のいずれもが、数度以内の狭い温度域で誘電周波数分散スペクトルが急激に増大し、誘電率及び誘電損失のいずれもが急増するという異常現象を示すことを明らかにした。この異常現象は常誘電体では認め難いものであり、むしろ熱力学的固相転移と考え、熱測定データとの一致を示して、これを誘電転移と名付けた。さらに、誘電転移温度より高温域における誘電特性データ及び共重合体の側鎖長の効果などから、誘電転移は強誘電-常誘電転移現象とみなせることを示している。

4. シアン化ビニリデン共重合体系の誘電異常現象を強誘電体理論を用いて解析し、この転移はキュリー転移でありしかも1次転移と見なすことができることを示している。この結果は、この系の高分子フィルム

は有機材料としては特異な強誘電体であることを提示したことに相当し、さらにその分子的起源は側鎖間の強い相互作用にあることを明らかにしている。

以上、本論文はポリパラバン酸誘導体系高分子の誘導性と導電性の起源を明らかにして耐熱性高周波絶縁材料の設計指針を示し、シアン化ビニリデン系高分子の誘電異常現象を周波数分散スペクトルの形で評価し、その起因を明らかにして非晶質強誘電体という新しい機能材料開発の基礎を固めたもので、高分子科学及び電子材料工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 吉 留 俊 史 (鹿児島県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第77号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学 位 論 文 題 目 電子分光法による簡単な有機化合物の電子励起状態

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 小 川 禎一郎

(副 査) “ “ “ 西 村 幸 雄

“ “ “ 持 田 勲

“ “ “ 山 添 昇

## 論文内容の要旨

化学反応の素過程の詳細な解明は、研究室や工業的規模での複雑な反応の理解に不可欠な情報を与える。近年、真空技術、計測技術、電子機器等の進歩により、物理化学的測定がより精密かつ正確に行えるようになり、その対象を原子や二原子分子といった簡単な系からより複雑な多原子分子や有機化合物に広げることが可能になってきた。物理化学的手法の中でも電子衝撃発光スペクトル法や電子エネルギーロススペクトル法は、励起エネルギーの授受の担い手として光の代わりに電子をもちい、光励起における吸収スペクトル法と同じような原理で励起過程や励起状態について豊富な情報を与えるほか、三重項状態、対称禁制状態、高励起状態といった光励起の不得手とする状態が関与した過程の貴重な研究手段となっている。しかしこれらの方法による従来の研究はほとんど原子、二原子分子などの簡単な系に留まっていた。

本研究では以上のようなことを念頭に置き、複雑な有機化合物等も試料とすることができる電子エネルギー

ギーロススペクトル測定装置の試作を行った。試料としてアセチレン、メタノール、ジメチルエーテルを選び、それらの電子エネルギーロススペクトルあるいは電子衝撃発光スペクトルを測定した。スペクトルの衝突エネルギー依存性や散乱角度依存性から、従来情報の少なかった有機化合物の三重項状態検出などの研究が行えることを示した。本論文は次の6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の意義と目的について述べるとともに基礎となる理論について述べた。本論文の構成を説明した。

第2章では、電子エネルギーロススペクトル測定装置の試作について述べた。本装置の心臓部である同心半球型電子エネルギー分析器と円筒型四電極電子レンズ系については、その中での電子の軌跡を解析的に求め、本研究に最適なものを設計、試作した。さらに、高い真空度を達成し、残留磁場を2～3ミリガウスまで小さくすることで、数eVといった低エネルギー電子を自由に制御できた。化学的に興味ある多原子分子を試料としても安定に動作するよう試料室を差動排気し、衝突室外（分光領域）を十分高真空度に保った。ヘリウム、窒素、エタノール、ベンゼンの電子エネルギーロススペクトルを測定することで、性能を確認し、実験上のノウハウを確立した。本装置が電子-分子衝突素過程の研究、とくに従来研究例のほとんどない有機化合物を対象とした研究に十分な性能を持つことを示した。

第3章では、アセチレンを試料として、4eV付近の低エネルギー領域に現れる親分子自身の電子衝撃発光スペクトルと電子エネルギーロススペクトルを測定し、電子による励起過程について考察した。スペクトルは光励起けい光スペクトルと比較して、構造がなく、より幅広かった。これから、電子による励起では光励起と異なり、対称禁制な低い振動状態へも遷移し発光することを明らかにした。

第4章ではメタノールの電子エネルギーロススペクトルを色々な衝突エネルギー、散乱角で測定し、その電子励起状態についての知見を得た。低衝突エネルギー、大散乱角でのスペクトル中に、新しい五つのバンドを見だし、スペクトルの散乱角依存性からこれらが一重項→三重項遷移であることを明らかにした。これら電子励起三重項状態励起のエネルギーレベルは6.3, 7.5, 8.15, 9.0, 9.35eVであった。本研究の

ように低衝突エネルギー領域の電子衝突励起に着目した電子エネルギーロススペクトル測定は、直接的な測定方法の少ない有機化合物の三重項励起状態の強力な研究手段であることを示した。

第5章では、ジメチルエーテルの電子エネルギーロススペクトルを測定し、電子励起状態について考察した。6.4, 7, 7.5, 8.2, 8.85eVに新しく五つの電子励起三重項状態を見だした。光吸収スペクトルで $2b_1 \rightarrow 3p_{b_1}$ 遷移の振動状態に帰属されていたバンド(7.80eV)が、 $3p_{b_1}$ とは異なる電子状態への対称禁制遷移であることを散乱角依存性から明らかにした。このような複雑な分子でも低散乱角から大散乱角にわたる電子エネルギーロススペクトルを測定することで、重なり合った電子状態を区別して測定可能であることを示した。

第6章では、本研究の成果とその意義をまとめ、さらに将来への展望を述べ総括とした。

## 論文調査の要旨

化学反応の機構解明や分子の合成法の体系化の基礎として、分子の励起状態やその動的過程の解明が求められており、そのため高感度・高分解能な新しい計測法の必要性が高まっている。原子物理学の分野で発展してきた分子と電子の衝突相互作用を利用する電子分光法は、複雑な分子の励起状態の新しい計測法として注目されている。電子分光法による分子の高励起エネルギー状態の解明は、光励起に比べてより測定が容易であり、また低電子エネルギー・大散乱角での測定により光励起では選択則のため検出困難な励起状態の構造やエネルギーを明らかにしうる特徴を有している。なかでも、電子衝撃発光スペクトル法や電子エネルギーロススペクトル法のいろいろな有機化合物への適用や、その電子励起状態の研究は未開拓の分野である。

本研究は、電子衝撃発光スペクトル法と電子エネルギーロススペクトル法の有用性に着目し、新しい高性能な測定装置を開発し、それによりアセチレン・メタノール・ジメチルエーテルなどの有機分子の電子励起状態およびその遷移過程について知見を得、これらの方法の有用性を示したものである。その主な成果は次の通りである。

1. 従来電子エネルギーロススペクトル法は簡単な分子の測定に用いられてきており、有機化合物の測定は装置が汚れるため避けられてきた。著者はいろいろ

な技術的な改良を行い、有機化合物の電子エネルギーロススペクトル測定に適した装置を設計し試作した。この装置によれば、散乱電子エネルギーは 2eV まで、その散乱角は110度まで、かつ分解能は 60meV までの測定が可能である。この装置でヘリウムや窒素のスペクトルを測定してその性能を確認し、この装置が化学的研究に耐え得ることを示した。

2. アセチレンの電子衝撃発光スペクトルと電子エネルギーロススペクトルを測定し、その電子励起状態とそこからの発光過程を解明した。幅広く構造のない電子衝撃発光スペクトルが観測され、その発光のしきい値からこれがアセチレンの最低励起状態からの発光であると結論した。スペクトルの形状は光励起の蛍光スペクトルとかなり異なっているが、これは電子による励起過程が非共鳴的であるとして説明した。

3. メタノールの電子エネルギーロススペクトルを測定し、光学近似の成立する高電子エネルギーによるスペクトルと、低電子エネルギー・大散乱角で測定されたスペクトルはかなりの差があることを見いだした。これは低エネルギー・大散乱角ではボルン近似が破れ、相対的にスピン禁制遷移が強くなるためとして説明した。5つの一重項—三重項遷移を新たに見いだし、対応する一重項—一重項遷移とのエネルギーのズレを求め、これらが酸素原子の  $2p\pi$  軌道 ( $2a''$ ,  $7a'$  分子軌道) から三重項リドベルグ軌道への励起に帰属した。

4. 同様の方法でジメチルエーテルの電子エネルギーロススペクトルを測定し、この場合も光学近似の成立する高電子エネルギーで測定したスペクトルと、低電子エネルギー・大散乱角でのスペクトルとはかなりの差があることを認めた。この差を解析して5つの一重項—三重項遷移を新たに見いだし、酸素原子の  $2p\pi$  軌道 ( $2b_1$  分子軌道) から三重項リドベルグ軌道への遷移に帰属した。

以上、本論文は電子衝撃発光スペクトル法と電子エネルギーロススペクトル法を利用して分子の電子励起状態、特に三重項励起状態を解析する手法を発展させ、この方法を応用してアセチレン・メタノール・ジメチルエーテルの電子励起状態を明らかにしたもので、分子計測学・分子構造論ならびに化学反応論に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏 名 (本籍) 小 城 宏 樹 (宮崎県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第78号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 27 日

学 位 論 文 題 目 超音波フラクトグラフィーによる  
高分子材料の動的破壊に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 高 橋 清

(副 査) “ “ 蔵 元 英 一

“ “ “ 吉 田 直 亮

“ “ “ 吉 永 日出男

“ “ “ 村 上 敬 宜

## 論文内容の要旨

き裂が材料中を高速で進行する動的破壊はき裂先端に蓄えられている歪みエネルギーの急激な解放を伴う不安定現象である。これは重要な構造物等においては避けなければならない危険な現象であるが、その研究のための実験手法は非常に限られており、そのために未解決の問題も数多く残されている。

本論文は脆性的な破壊を起こす高分子材料のポリメチルメタクリレート及びアラルダイト B を対象として、横波超音波に対する動的き裂の応答に着目した新しい超音波フラクトグラフィーについて研究したものである。すなわち、破壊面に残された超音波線の解析から、100m/s を越える速度で進行中のき裂の先端数 mm 以内の領域における力学状態を定量的に知る新しい方法を提案し、かつその応用を試みたものであり 7 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、動的破壊の研究の背景および問題点について述べるとともに、本論文の目的と内容を記した。

第 2 章では超音波クラフトグラフィーの原理と実験法について記した。破面解析を通じて得られる破面うねりの最大傾斜角度に注目し、これを動的き裂の横波超音波への応答量を表すパラメータとした。

第 3 章では横波超音波の絶対振幅の測定を行った。横波超音波に対するき裂の応答性を定量的に知る上でその振幅を測定することは不可欠であるが、ここでは超音波による光の回折および偏向を利用したいわゆるラマン・ナス法を横波超音波に应用することを試みた。その結果、この研究で用いられる横波超音波の振幅としてポリメチルメタクリレートに対し  $10^6$ Pa、アラル

ダイトBに対して  $10^3$ – $10^5$ Pa という値を得た。また、横波超音波の振幅は振動子の近傍の近距離音場において複雑な挙動を示すが近距離音場以外ではほぼ指数関数的に減衰することを振幅測定及び超音波の可視化の両面から明らかにした。

第4章では横波超音波に対する動的き裂の応答量に及ぼすモードⅠ動的応力拡大係数  $K_{ID}$  の効果を調べた。き裂の応答量は横波超音波の振幅の増加に伴いほぼ線形的に増加し、モードⅠ動的応力拡大係数の増加とともに減少することを明らかにした。また、単位振幅の横波超音波に対するき裂の応答量を定義し、この量がモードⅠ動的応力拡大係数と一意の関係にあること、さらにき裂速度の増加によるモードⅡ動的応力拡大係数  $K_{II}$  の変化を無視した場合には、この量はモードⅠ動的応力拡大係数と逆比例の関係にあることを示した。

第5章では横波超音波に対する動的き裂の応答量に及ぼすモードⅡ動的応力拡大係数の効果を調べた。ここではまず横波の動的応力場による進行き裂の応力拡大係数について考察し、Sihらの式に基づいてモードⅡ動的応力拡大係数の横波入射角度依存性を調べた。一方、き裂の応答について横波入射角度依存性を実験的に調べ、これがモードⅡ動的応力拡大係数の横波入射角度依存性にはば一致することを明らかにした。この結果から、き裂の応答量はモードⅠとモードⅡの動的応力拡大係数の比  $K_{II}/K_{ID}$  に比例した形で表せることを示した。この場合の比例定数はき裂速度の影響をうけず一定値をとり、ポリメチルメタクリレートにたいして1.5程度の値を得た。

第6章では第5章までに得た結果を用いてモードⅠ動的応力拡大係数のき裂速度・き裂加速度依存性の検討を行った。その結果同一き裂速度で比較したとき、き裂の加速域での単位振幅の横波超音波に対するき裂の応答量の値はき裂の減速域での値より大きくなる傾向を得た。このことからモードⅠ動的応力拡大係数はき裂速度のみならずき裂加速度にも依存し同一のき裂速度で比較した場合き裂の減速域での値の方がき裂の加速域での値より大きくなるというコースティック法による結果の妥当性を示した。

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

き裂が秒速100メートル、あるいは1,000メートルと

いう高速度で材料中を進行する動的破壊はき裂先端の大きな歪エネルギーの急激な解放を伴う不安定現象の一つである。このような高速き裂が構造物中において発生した場合にはその機能が失われるだけでなく、時には人命への危害のおそれがある。したがってその発生を未然に防止することが必要であり、また、万一発生した場合にはそれをいかに停止させるかが重要となる。この動的破壊においては、進行するき裂周辺の動的応力状態とそれに対する材料の応答性すなわち動的靱性など力学的諸パラメータを正確に把握することが必要であるが、不明な点が数多く残されている。

本論文は強力な横波超音波を付加したとき動的き裂がこれに応答して進展経路を変えることを利用した超音波フラクトグラフィー法により、モデル試料としてポリメチルメタクリレートおよびエポキシ樹脂を用いて動的破壊について詳細に検討したもので、以下の結果を得ている。

(1) これまで主として液体中の縦波超音波の振幅測定に用いられてきたラマン・ナズ法を高分子材料中の横波 (SV 波) の振幅測定に応用し、その定量的な測定に成功している。すなわち 200kHz から 500kHz までの低周波超音波の計測のために光学系に工夫をこらし、横波超音波による光の回折現象及び偏向現象を利用した二つの異なる方法により振幅評価を行い、 $10^3$ – $10^5$ Pa の振幅の超音波に対していずれの方法もほぼ等しい値が得られること、低周波の超音波に対しては後者の方法が位置的分解能にすぐれていることを明らかにしている。

(2) 横波超音波に対する動的き裂の応答量に及ぼす超音波振幅とモードⅠ動的応力拡大係数  $K_{ID}$  の効果を調べ、き裂の応答量は振幅の増加に伴いほぼ線形的に増加するが  $K_{ID}$  の増加とともに単調に減少することを見いだしている。また、単位振幅の横波超音波に対するき裂の応答量を定義し、この量が  $K_{ID}$  と一意の関係にあること、さらにき裂速度の増加によるモードⅡ動的応力拡大係数  $K_{II}$  の変化が無視できる場合には、応答量は  $K_{ID}$  と逆比例の関係にあることを示している。

(3) 横波による  $K_{II}$  の横波入射角依存性を Sihらの式に基づいて求め、き裂の応答の横波入射角依存性とほぼ一致することを明らかにしている。また、この結果と(2)の結果から、き裂の応答量はモードⅠとモードⅡの動的応力拡大係数の比  $K_{II}/K_{ID}$  に比例するこ

とを示している。この場合の比例定数はき裂速度の影響を受けない定数となることを明らかにし、ポリメチルメタクリレートに対して1.5程度の値を得ている。

(4) 超音波フラクトグラフィーによって  $K_{Id}$  のき裂速度およびき裂加速度依存性を検討し、同一き裂速度で比較したとき、単位振幅の横波超音波に対するき裂の応答量はき裂の加速域の方が減速域の値より大きくなることを明らかにしている。このことおよび(3)の結果から、 $K_{Id}$  はき裂速度のみならずき裂加速度にも存在し、同一のき裂速度で比較した場合にき裂の減速域での値の方がき裂の加速域での値より大きくなるというコースティック法で得られている結果の妥当性を明らかにしている。

以上要するに、本論文は固体中における低周波横波超音波の振幅をラマン・ナズ法により測定し、この超音波に対する動的き裂の応答量を定量的に調べることにより高速破壊の力学的研究を準微視的な立場から行うことを可能とさせたもので、破壊力学および材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

~~~~~

氏 名 (本籍) 金 熙 済 (韓国)

学 位 記 番 号 総理工博甲第79号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学 位 論 文 題 目 プラズマ中の水素原子挙動のレーザー蛍光法による研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 赤 崎 正 則

(副 査) 〃 〃 小 川 禎一郎

〃 〃 〃 村 岡 克 紀

〃 〃 〃 前 田 三 男

論文内容の要旨

プラズマの研究は、当初の経験的手法から最近になってようやく精密科学的手法による系統的研究段階に入ろうとしている。すなわち当初は電圧、電流、電極形状、ガス圧、ガス流量等の放電条件を変化させて得られるプラズマの温度、密度などを測定して、それらを各種応用目的に必要なプラズマパラメータ領域に近づけようとしたものであった。そこでは放電とプラズマのパラメータの間のギャップが大きいため、その間をつなぐのは主として各研究者の過去の経験を基にし

た直観的洞察力に頼ってきた。ところが、このような経験的プラズマ研究の状況に変化を生じさせるようになったのは、二つの要因が契機になっている。その一つは、各方面でのプラズマの利用が高度になり、プラズマの電子温度・電子密度をより精密にコントロールしたり、またこれらマクロなプラズマパラメータばかりでなく、プラズマ中の原子・分子を含めた粒子構成までも応用に必要な最適値を求められることが多くなってきたことである。そのためには放電パラメータの変更によりプラズマ構造の何に影響を与えているのかを明らかにすることが求められ始めたのである。二つ目は、最近のプラズマ計測技術の進展によって、従来不可能だった計測が可能になり、そのような応用上の必要に応えることができるようになったことである。

以上を背景として、本研究では最も基本的な元素であり、また実用上も重要な水素プラズマにおける水素原子密度の維持機構を明らかにするための計測法の開発を行い、それを用いて得られた結果についてプラズマ工学的立場の検討を行った内容をまとめたものである。本論文は5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の意義と要約について述べた。

第2章では、粒子計測法として有用性が示されてきたレーザー蛍光法を、水素原子計測に適用する場合のライマンアルファ ($L\alpha$) 励起とライマンベータ ($L\beta$) 線への二光子励起に関して、原理と特徴及び問題点について述べた。すなわち、 $L\alpha$ 直接励起はすでに計測法として確立されているが、真空紫外光を用いること及び適用密度上限に問題があること、 $L\beta$ 二光子励起に対してはこのような問題がないが光源に要求される性能の評価や密度決定の精度に対する定量的評価が必要であることを示した。

第3章では、低圧グロー放電プラズマにおける水素原子挙動を解明するために、荷電粒子と水素電子の詳細な測定を行った。まず、電子温度の決定機構について検討を行い、損失項を正当に評価すれば流体方程式を基にした取扱いが正しい電子温度を与えることを示した。また、電子密度の放電管軸方向のこう配とシース厚さが電子温度に及ぼす程度について定量的に検討し、それを基に実験値を評価した値は、本実験条件下では電子密度のこう配の効果は無視できるが、シースの厚さの影響は0.2~0.3eV (10%程度)であることを初めて明らかにした。さらに、密度揺動の測定によ

りイオン音波が発生していることを確認し、これによる強いプラズマ乱れにより電子の実効衝突周波数が増大し、電子のエネルギー分布関数がマックスウェル分布になることを説明した。

次いで、中性粒子である水素原子の挙動を解明するため $L\alpha$ レーザー蛍光法により低圧グロー放電中の水素原子計測を行い、水素原子密度は放電電流にほぼ比例すること、及び水素原子の温度はほぼ室温であることを見出した。これらの結果に静電探針による電子温度・密度、空間電位等の測定結果と水素原子密度維持機構に対する考察結果を併せて水素原子の生成・消滅とその放電パラメータ依存性に関する考察を行った。その結果、水素原子密度は $(0.6\sim 2)\times 10^{18}\text{m}^{-3}$ であり、放電電流 ($0.1\sim 0.4\text{A}$) に比例して増加すること、その原因は電子密度が放電電流に比例して増加することによることを示した。また、水素原子密度は電子衝突による水素分子の解離による生成と、壁面での再結合による水素原子の消滅とのバランスにより決定されることを指摘した。

第4章では、高温プラズマ周辺部での水素原子計測に重点をおいて、二光子励起レーザー蛍光法による水素原子計測技術の確立を行った。まず光源に要求される性能を評価し、周辺プラズマ領域での計測に必要な光源の性能を明らかにした。次いで、本計測法による水素原子密度の決定精度を支配している要因を明らかにして、密度の決定精度を評価するために、試作した光源を用いて蛍光観測実験を行った。その結果から、本計測法による水素原子密度の検知下限は、 $1\times 10^{14}[\text{m}^{-3}\cdot\text{MW}\cdot\text{sr}]$ であることを示した。

第5章は、総括であり、本研究で得られた成果についてまとめるとともに、今後の発展の方向を示した。

論文調査の要旨

水素は最も基本的な元素の1つで、合成化学やプロセス工業で重要な役割を果たしているばかりでなく、核融合反応の燃料ともなるものである。特に、プラズマプロセス装置や超高温プラズマ装置内の反応を制御して高効率運転を実現するためには、水素原子密度の時間的・空間的分布の高精度測定が不可欠である。したがって、このような反応性の気体や超高温プラズマ中の水素原子密度を非接触で測定する技術の開発が望まれている。

本研究は、プラズマ中の水素原子密度をレーザー蛍

光法で高い時間・空間分解能で測定するために、ライマンアルファ ($L\alpha$) 線による励起とその蛍光観測 (以下 $L\alpha$ 蛍光法と呼ぶ) およびライマンベータ線による励起とバルマアルファ ($H\alpha$) 線の蛍光観測 (以下 $H\alpha$ 蛍光法と呼ぶ) を行う方法を取り上げ、それぞれの検知限界について詳細に検討し、それをプラズマ現象解明に適用したもので以下の成果を得ている。

1. プラズマ中の水素原子密度測定に、レーザー蛍光法を適用する条件の検討を行っている。その結果、 $L\alpha$ 蛍光法によれば基底状態の水素原子密度が高感度で測定でき、かつ絶対値の信頼性が高いが、これには真空紫外 (VUV) 光の発生と測定が必要であることを、および検知上限が $(1\sim 10)\times 10^{17}\text{m}^{-3}$ になることを示している。一方、 $H\alpha$ 蛍光法によれば VUV 光の発生と観測が不要で光学系が簡素化されるが、絶対値較正に当っては、レート方程式の解析精度の定量的評価が必要であると指摘している。これらの検討に基づいてプラズマ中の水素原子密度測定に $L\alpha$ 蛍光法と $H\alpha$ 蛍光法を適用する場合の光学系の設計と測定密度の評価を行っている。

2. $0.5\sim 15\text{mTorr}$ の低気圧グロー放電の維持機構を明らかにしている。まず、電子温度の表現式に関する従来の理論を詳細に検討した結果、荷電粒子の損失項を正當に評価すれば、液体方程式に基づいた取扱いが正しい電子温度を与えることを見出している。この結果を実験的に確かめるために、水素ガス中のグロー放電を探針測定により調べて確認するとともに、損失項が水素の場合と大きく異なるアルゴンガス中のグロー放電についても証明して、一般的妥当性を示している。さらに、水素ガス中の水素原子密度の測定に、 $L\alpha$ 蛍光法を適用して精度の高い測定を行うとともに、上記荷電粒子の理論・実験結果と併せて、放電管壁での水素原子の反射係数の評価を行っている。

なお、グロー放電の陽光柱内ではイオン音波に基づくプラズマの乱れが生じていて、電子の衝突周波数が増大してそのエネルギー分布がマックスウェル分布になることを明らかにしている。

3. 高温プラズマ周辺部での水素原子密度測定のため、 $H\alpha$ 蛍光法を開発している。まず、光源に要求される性能の評価を行った結果、波長 205.17nm で出力 10mJ 、スペクトル幅 10pm 、パルス幅 10ns 程度が必要であることを示している。次に、その評価を基に可変波長の ArF レーザー励起重水素ラマンレーザーを

試作して、最大出力 18mJ、スペクトル幅 85pm の性能を得ている。これを用いて、水素圧力 1.7Torr の直流放電管の水素原子の蛍光観測から、密度測定精度はファクター 2 以下であること、また検知下限は光電子増倍管のショット雑音で決定され、この値がレーザーパワーと蛍光受光立体角の積に反比例して下ることから、観測長 20mm に対して $1 \times 10^{14} \text{m}^{-3} \cdot \text{MW} \cdot \text{sr}$ であることを明らかにしている。また、本法を高温プラズマ装置へ適用する場合の設計例を示している。

以上要するに、本論文はプラズマ中の水素原子密度をレーザー蛍光法により高い時間・空間分解能で測定する方法を開発し、 $L\alpha$ 蛍光法により低気圧グロー放電中の水素原子挙動を明らかにし、また $H\alpha$ 蛍光法により高温プラズマ中の水素原子計測の指針を与えたもので、プラズマ工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏 名 (本籍) 汪 怡 平 (中国)

学 位 記 番 号 総理工博甲第80号

学位授与の日附 平成 2 年 3 月 27 日

学 位 論 文 題 目 超音速 MHD 発電流路の流動特性  
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)       〃       〃 赤 崎 正 則

〃       〃       〃 小 野 信 輔

〃       〃       〃 渡 辺 征 夫

## 論文内容の要旨

エネルギー資源の高価格化や量的制約という問題の解決には、代替エネルギーの開発とともにエネルギー資源を可能な限り有効に利用する技術開発が重要である。このような観点から、近年 MHD 発電方式を採用した発電プラントの実現が積極的に検討されているが、その実用化のためには、発電機の電気的特性はもちろん、発電流路内部の流れに対する詳細な研究が必要である。すなわちプラントの定常発電時のみならず、負荷の短絡や開放時、燃焼器内部における異常燃焼時、および超電導コイルの異常による磁場の急変時などにおける発電特性に関する情報を収集しなければならない。MHD 発電流路内の流動特性については、従来よ

り多くの研究がなされてきたが、それらの研究はおもに発電特性との関連におけるものが多く、発電流路内に発生する波、特に非定常時において発生する波動とその内部構造に関する研究はほとんどなく、まだ不明な点が多く残されている。

本論文は、超音速 MHD 発電流路内の流れの流体力学的特性を明らかにし、過渡現象が流れに与える影響や、流路内の衝撃波現象およびその構造を究明することを目的とし、10章より構成されている。

第 1 章では、MHD 発電の実用化の重要性および開発研究の現状を概観するとともに、超音速 MHD 発電流路内の流動特性に関する問題点を明らかにし、本研究の必要性と目的を具体的に示した。

第 2 章では、MHD 発電の作動流体である弱電離プラズマの特性について述べ、発電流路の流れの計算に必要な基礎式および無次元パラメータについて説明した。さらに、MHD 発電機を分類し、それらの電気効率と出力電力の関係を示し、電気的特性を明らかにするとともに、発電流路の流れを定常流れと非定常流れに大別し、従来の研究を詳述した。

第 3 章は、本研究で用いた実験装置と実験方法についての記述である。作動気体はカリウムをシーディングしたアルゴンで、実験装置はショックタンネルの末端に発電流路とダンプタンクを設けたものである。発電流路は末広形と定断面積形の 2 種類を用いた。流れ場の可視化法としてシュリーレン法を用いるとともにスペクトル線反転法による温度測定や、圧力および電気的諸量の測定も行った。

第 4 章では、本実験に使用した MHD プラズマの性質を把握するために行った研究について記述した。よどみ室における流れの各々のパラメータの計測を行うとともに、測定結果より、最適の実験条件を決定した。

第 5 章では、ショックタンネルにおける流れを一次元、非粘性、非定常とみなし、ランダム・チョイス法により発電流路の始動過程について数値解析し、光学観察と圧力測定による実験結果と比較検討した。その結果、ショックタンネルの始動時間と背圧の関係や、背圧の変化による流路内の流れのパターンの変化など、始動過程に対する新たな知見が得られた。

第 6 章では、フアラデー形発電流路内の流れを準一次元理論により数値解析し、流路内の流れのマッハ数や衝撃波の存在領域などに対する負荷、磁界の強さ、摩擦係数、流路の形状などの影響を明らかにした。ま

た、MHD プラズマ流れをカラーシュリーレン法を用いて可視化し、解析結果と比較検討した。その結果、従来理論的に予測されていた電極の角から発生するプラントル・マイヤ膨張波や斜め衝撃波を実験的に初めて確認した。また発電流路内に発生する一連の衝撃波は、ローレンツ力が大きくなると、 $\lambda$ 形状から $\lambda$ 形状へ遷移することがわかった。

第7章では、前章と同様の観点からダイアゴナル形発電流路内の流れについて準一次元数値解析を行い、光学観察による実験結果と比較し、流路内の定常流動特性を調べた。その結果、発電流路において磁気干渉パラメータが大きいくほど、すなわちローレンツ力が大きいくほど流れはチョークしやすくなることを示した。また、ローレンツ力はダイアゴナル係数とホール係数の大小関係に強く影響され、流路内のホール係数がダイアゴナル係数の絶対値より大きい場合には入口の負荷率が大きいくほど流れは減速されるが、その逆の場合には負荷率が小さいほど流れは減速されることを明らかにした。

第8章は、ファラデー形発電流路における非定常流れに関する記述である。まず一次元数値解析で衝撃波の挙動を明らかにし、実験においては流路の入口、出口の形状を変化させることにより、発電流路内に衝撃波を発生させ、光学観察と圧力測定によって非定常特性を調べた。その結果、磁場を印加した場合、ローレンツ力により境界層が剥離しやすくなるため、衝撃波と境界層の干渉が激しくなり、衝撃波の形状が変化するのが観察された。

第9章では、ファラデー形発電流路における急な圧力上昇を擬似衝撃波によるものと考え、Crocco のショックレスモデルを MHD プラズマ流れに適用した数学モデルを考案し、数値解析を行った。その結果、擬似衝撃波が存在しない場合の圧力分布は減少し続けるのに対し、擬似衝撃波が存在する場合の圧力分布は増加あるいは流路途中で最大値を持つ分布となることなどが明らかになった。

第10章は、本論文の結論である。

## 論文調査の要旨

MHD 発電は高温の電離した気体を作動気体とするため、作動気体の温度は極めて高い。したがって MHD 発電機を従来の火力発電プラントの前段に設けると、全体の効率は大幅に向上し、石炭や石油などの

エネルギー資源は従来より有効に利用できる。このような観点から、近年 MHD 発電システムをトッピングサイクルとする火力発電所の実現が積極的に検討されている。

従来の MHD の発電流路の特性に関する研究では、発電流路における作動気体の流速が音速より小さい亜音速 MHD 発電に関するものが多いが、MHD 発電機の出力密度は流路内の流速の二乗に比例して増加するから、流速はできるだけ速い方が望ましい。しかし超音速にすると、衝撃波の発生や流れのチョークなど、超音速流れに特有の現象が現われ、超音速 MHD 発電に関しては現在はまだよく分かっていない点が多い。

本論文は、超音速 MHD 発電流路内の定常流れや過渡流れの流体力学的特性を明らかにすることを目的として、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。

著者は実験装置としてショックタンネルの末端に発電流路とダンブタンクを接続した装置を用いているので、まず、発電流路の始動過程についてランダム・チョイス法による数値解析を行い、実験結果と合わせて考察し、始動過程における伝達衝撃波、反射衝撃波および始動衝撃波の挙動や、流路の初期圧力と始動時間の関係を明らかにしている。

始動過程終了後、発電流路の流れは定常流れとなるが、著者はファラデー形とダイアゴナル形の発電流路の定常流動特性を数値解析と実験により調べている。その結果、流路内の流れのマッハ数や衝撃波の定在位置に対する負荷、磁場の強さ、管摩擦係数、および流路の形状の影響を明らかにしている。またファラデー形とダイアゴナル形のいずれの発電流路に対しても、ローレンツ力が大きいくほど流れはチョークしやすくなることを指摘している。さらにファラデー形では負荷率が小さいほどローレンツ力が大きくなるのに対し、ダイアゴナル形の場合のローレンツ力は、ダイアゴナル係数とホール係数に依存し、ホール係数がダイアゴナル係数の絶対値より大きい場合には、ローレンツ力は負荷率が大きいくほど大きくなるが、その逆の場合には負荷率が大きいくほど小さくなることを明らかにしている。また発電流路内の流れをカラーシュリーレン法を用いて可視化し、従来理論的に予測されていた電極の角からのプラントル・マイヤ膨張波や斜め電撃波を実験的に初めて確認し、シュリーレン写真のマッハ角から得られたマッハ数分布は計算結果とよく一致す



ることを示している。

つぎに著者は、発電プラントにおける負荷の短絡や開放、あるいは超電導コイルの異常による磁場の急変など、異常運転時の流れの基礎的資料を得るため、フラデー形発電回路の入口と出口の形状を変化させることにより発電回路内に衝撃波を発生させ、その形状や挙動を調べている。その結果、磁場を印加すると流路内の衝撃波の形状は下流側に凸状に湾曲することなどを見出し、その理由を説明している。

最後に著者は、フラデー形発電回路における擬似衝撃波に関する流れモデルを提案している。このモデルは通常の気体の流れにおける擬似衝撃波に対するクロックのショックレスモデルをMHDプラズマ流れに適用したもので、磁場がない場合、圧力は擬似衝撃波の区間で流れ方向に単調に増加するが、磁場を印加するとローレンツ力の影響により、流路途中に最大値をもつ分布になることなどを明らかにしている。

以上要するに、著者は本論文において、超音速MHD発電流路内の流れについて理論と実験の両面から研究し、フラデー形とダイアゴナル形発電流路の定常流動特性や流路内に発生する衝撃波の挙動およびMHDプラズマ流れにおける擬似衝撃波に関して多くの知見を得ており、これらの成果は、エネルギー変換流動工学上寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏 名 (本籍) 尾 崎 明 仁 (愛媛県)

学 位 記 番 号 総理工博甲第81号

学位授与の日附 平成2年3月27日

学位論文題目 降水の影響を考慮した建築の熱負荷に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 片 山 忠 久

(副 査) 〃 〃 藤 井 哲

〃 〃 〃 渡 邊 俊 行

〃 〃 〃 宮 武 修

論文内容の要旨

建築外壁は、内外表面における吸放湿と降水とともなう外表面からの吸水により、気相水分を含む気乾状態から液相水分を含む湿潤状態に至るまでの幅広い含水状態にある。しかし、建築の熱負荷や室温の予測を

目的として、建築外壁の伝熱現象を解析する場合には、外壁は常に気乾状態に保たれるものと仮定し、壁面と周囲空気の熱伝達是对流と放射の影響を総括した総合熱伝達率 (慣用値 $23\text{W/m}^2\text{K}$) により処理されることが多い。すなわち、従来の建築外壁伝熱では、降水と吸放湿にともなう水分移動は無視されており、僅かに防露設計の観点から吸放湿が考慮されるのみであった。また、建築外壁の水分移動が顕熱・潜熱負荷へ及ぼす影響に関する研究はほとんど見られず、これらの定量的な解析が待たれている。

本論文は、建築外表面の熱・水分伝達に関する基礎実験、降水と吸放湿を考慮した建築外壁の熱・水分同時移動の数値解析、既往の非定常伝熱計算式により降水の影響を簡易的に考慮した熱負荷計算、および従来の拡張デグリーデー法に降水の影響を考慮した期間熱負荷計算法の提案などを行い、建築の熱負荷に及ぼす降水と吸放湿の影響について明らかにしたものである。

第1章では、本研究の目的、既往の研究および本論文の構成と概要について述べた。

第2章では、離散時間系の壁体非定常伝熱計算について、既往の各種計算式を α 変換法を用いて統一的に誘導し、式相互の関係を検討した。壁体の重み関数に基づく離散時間系の計算法には、大別して時系列型と逐次型の2種類があり、時系列型には、応答係数法、伝達係数法、時系列公比法などが、逐次型には、逐次積分法、項別公比法、蓄熱熱流法などが含まれることを系統的に明らかにした。また、具体的な5種類の多層平面壁体を例に、特性関数の精密解と近似解のそれぞれについて、2種類の異なる入力波形と時間間隔を用いた場合の各計算式の計算量、記憶量および計算精度を比較検討した。実用計算法としての観点から3%程度の誤差を許容すれば、壁体の特性関数として壁層の近似四端子行列に基づく近似解を用い、さらに必要根数以降を瞬間熱流項として処理した場合の逐次状態遷移法による計算量、記憶量が最も少なくなることなどを明らかにした。

第3章では、建築外表面の熱・水分伝達に関する境界条件について考察した。試料への給水と送風の設備を有し、試料表面に模擬太陽光の照射が可能な実験装置を使用して、試料の含水条件、試料表面の気流、温度および照射条件を制御することにより、任意の外界気象条件に応じた伝熱現象を再現し、熱伝達および熱と物質伝達の連成現象下における対流熱伝達と物質伝

達について、これらに作用する各パラメータとの関係を検討した。熱流が上向きの場合の共存対流熱伝達、および熱流と水分流が上向きで連成する場合の共存対流物質伝達について近似整理式を提示した。また、強制対流と比較して、温度差および濃度差に基づく自然対流の影響が比較的小さい自然風下の建築外表面においては、実用上、共存対流熱伝達は風速の一次関数で与えられることや、近似的に Lewis の関係が成り立つことなどを明らかにした。

第4章では、外界気象条件下における建築外壁の熱と水分の同時移動現象を解析した。従来の福岡標準気象データに降水量データを加味した新たな標準気象データを作成し、熱・水分同時移動方程式を使用して、降水と内外表面の吸放湿が気泡コンクリート壁体の表面温度および貫流熱負荷に及ぼす影響について検討した。降水と吸放湿を考慮した精密法は、水分移動を無視した従来法と比較して、6、7月の貫流熱取得が約36%減少し、12、1月の貫流熱損失が約12%増加すること、防水層を有する一般建築壁体では、潜熱負荷は顕熱負荷の約2～8%にすぎないことなどを明らかにした。さらに、壁体内部の水分移動は無視し、建築外表面からの水分蒸発のみを考慮した簡易計算法を提案し、熱・水分同時移動方程式による精密法と比較して、3～8%程度の誤差範囲で期間貫流熱負荷が求められることを明らかにした。

第5章では、従来の総合熱伝達率および相当外気温度に、降水による建築外表面からの水分蒸発を加味した新たな総合熱伝達率と総合相当外気温度を定義し、拡張デグリーデー法にこれらを適用することにより、降水の影響を考慮した期間熱負荷計算法を提案した。さらに、南面に窓のある2種類の室モデルを対象として、福岡における期間熱負荷の算出例を示した。従来法と比較して、降水の影響を考慮した期間熱負荷は、冷房負荷において約6%の減少、暖房負荷において約7%の増加があること、総合熱伝達率の慣用値 $23\text{W/m}^2\text{K}$ は、結果的に冷房負荷については外表面からの水分蒸発による影響を適度に見込み、暖房負荷については約20%安全側に見込んだ数値であることなどを明らかにした。

第6章では、各章で得られた知見をまとめて総括とした。

論文調査の要旨

建築外壁は、気相水分を含む気乾状態から液相水分を含む湿潤状態に至るまでの幅広い含水状態にある。しかし、建築熱負荷や室温の予測を目的として建築外壁の伝熱現象を解析する場合には、外壁は常に気乾状態に保たれていると仮定することが多く、顕熱・潜熱負荷に及ぼす水分移動の影響に関してはほとんど研究されていないのが実状である。

本論文は、建築外壁の熱と水分の同時移動現象を実験および数値計算により解析し、建築の熱負荷に及ぼす降水と吸放湿の影響を定量的に明らかにしたものである。

著者はまず、離散時間系の壁体非定常伝熱計算について、既往の各種計算式を α 変換法を用いて統一的に誘導し、式相互の関係を明らかにするとともに、具体的な多層平面壁体を例に、4種類の計算式の計算量、記憶量および計算精度を比較している。その結果、壁体の特性関数として壁層の近似四端子行列に基づく近似解を用い、さらに必要根数以降を瞬間熱流項として処理した場合の逐次状態遷移法が最も実用的な計算法であることなどを明らかにしている。

次に著者は、建築外表面の熱・水分伝達に関する基礎実験を行い、熱対流が上向きの場合の共存対流熱伝達、および熱対流と水分対流が上向きで連成する場合の共存対流物質伝達について近似整理式を提示している。また、温度差および濃度差に基づく自然対流の影響が小さく、強制対流が支配的な自然風下の建築外表面においては、実用上、共存対流熱伝達率は風速の一次関数で与えられることや、近似的に Lewis の関係が成り立つという結果を得ている。

更に著者は、熱・水分同時移動方式を使用した数値計算により、降水と内外表面の吸放湿が気泡コンクリート壁体の表面温度および貫流熱負荷に及ぼす影響について考察している。その結果、水分移動を無視した従来法と比較して、梅雨季6、7月の貫流熱取得は約36%減少し、冬季12、1月の貫流熱損失は約12%増加すること、防水層を有する一般建築壁体では、潜熱負荷は顕熱負荷の約2～8%にすぎないことなどを明らかにしている。また、また既往の非定常伝熱計算式により降水の影響を簡易的に考慮した熱負荷計算法を提案し、熱・水分同時移動方程式による精密法と比較して、3～8%程度の誤差範囲で期間貫流熱負荷が求

められることを明らかにしている。

上記の結果を踏まえて著者は、水分蒸発を加味した新たな総合熱伝達率と総合相当外気温度を定義し、拡張デグリーデー法にこれらを適用することにより、降水の影響を考慮した期間熱負荷計算法を提案している。福岡における期間熱負荷の算出例を示し、降水の影響を考慮した期間熱負荷は従来法と比較して、冷房負荷において約6%減少し、暖房負荷において約7%増加すること、総合熱伝達率の慣用値 $23\text{W/m}^2\text{K}$ は、結果的に冷房負荷については外表面からの水分蒸発による影響を適度に見込み、暖房負荷については約20%安全側に見込んだ数値であることなどを明らかにしている。

要するに本論文は、建築外壁の熱と水分の同時移動現象を実験と数値計算の両面から明らかにし、建築の熱負荷に及ぼす降水の影響を定量的に解析したもので、熱エネルギーシステム工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏 名 (本籍) 真 鍋 由 雄 (愛媛県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第132号

学位授与の日附 平成2年4月25日

学位論文題目 電子サイクロトロン共鳴プラズマを用いた薄膜作製とその応用に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 赤 崎 正 則

(副 査)       〃       〃 斎 藤 省 吾

〃       〃       〃 村 岡 克 紀

〃       〃       〃 河 合 良 信

## 論文内容の要旨

薄膜作製技術は、近年の半導体分野を含む電子工業の急速な進歩とともに飛躍的に成長を遂げてきた。とくにプラズマを用いた薄膜作製技術によれば、他の薄膜作製技術に比べて低い基板温度での薄膜が可能であり、また堆積速度も速くできるなどの特徴を持つために、多種多様な薄膜作製技術の中でプロセッシングプラズマとして重要な位置を占めるに至っている。しかしながら、最近の電子工業の発展によって従来のプラズマを用いた薄膜作製技術に比べ、より高い量産性、またはより広い基板材料の選択性、さらにはより良好な

薄膜が作製できることが要求されてきた。このような要求を可能にする薄膜作製技術の一つとして、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 条件を満たすマイクロ波と磁場強度によって発生する ECR プラズマが注目され、各種材料の薄膜作製に応用され始めてきた。この理由は、ECR プラズマが他のプロセッシングプラズマに比べて、電子温度及び電子密度が高く、また動作圧力において2桁近く低いので、イオン種やラジカル種を多量に発生し、基板上まで容易に輸送できるからである。

ところで、ECR プラズマを用いた薄膜作製技術の従来の研究は、得られた薄膜の諸特性とその薄膜を応用したデバイスへの応用の関係を調べたものや、ECR プラズマのパラメータを各種プラズマ計測法によって測定したもの等、断片的なものに限られており、プラズマ生成と得られたプラズマの計測から、薄膜作製、その応用までを系統的に把握した研究は、ほとんど見あたらなかった。このために、ECR プラズマを用いて各種材料の薄膜を作製する場合には、それぞれのプラズマ装置ごとに良好な薄膜を得るための作製条件を求めなければならない、このことは開発研究を行なう上で問題となってきた。

このような背景のもとに、本研究は、ECR プラズマの性質に関する考察から、薄膜作製、その応用までを一貫して取りあげ、その結果を指導原理として、化学的気相成長 (CVD) 法による窒化シリコン (SiN) 薄膜、透明低抵抗酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜、およびスパッタ法による圧電性 ZnO 薄膜の作製に関して開発方針を明らかにしたものである。

本論文は6章から構成されている。

第1章は、緒言であり、プラズマを用いた薄膜作製に関する従来の研究を概観し、本研究の意義と目的を述べた。

第2章では、プラズマ装置の構成とその基本特性について示し、ECR プラズマを薄膜作製へ応用する観点から、プラズマ計測によって ECR プラズマの性質を明らかにした。その結果、ECR プラズマは他のプロセッシングプラズマに比べて、2倍の電子温度と2桁以上の電子密度を持つことを示した。また、得られたプラズマパラメータを用いてラジカル種やイオン種の生成量を推定した。その結果、ECR プラズマを用いた薄膜作製は、他のプロセッシングプラズマによる薄膜作製に比べ、低い基板温度で良好な薄膜を速く作製できる可能性があることを示した。

第3章では、ECR プラズマを用いた CVD (ECR プラズマ CVD) 法を取りあげ、この方法を SiN 薄膜の作製に適用し、作製条件と得られた薄膜の構造、及び基礎的な性質に関する検討を行った。その結果、ECR プラズマ CVD 法によって基板温度が60℃以下で作製した SiN 薄膜は、600℃以上で作製した熱 CVD 法の膜と同等なプロセスングプラズマによる作製法の膜に比べて、電気的性質（絶縁破壊電界強度、抵抗率）において優れていることを示した。ECR プラズマ CVD 法で作製した SiN 薄膜が優れた諸特性を有するのはプラズマ中に生成された窒素分子ラジカルとイオンの量に関係があることを、プラズマ発光分光分析などを用いて明らかにした。さらに、本法を用いることによって、プラスチック基板上に絶縁薄膜を低温で作製できることを示した。

第4章では、ECR プラズマ CVD 法を透明低抵抗 ZnO 薄膜の作製に適用し、作製条件と得られた薄膜の結晶構造および電気的性質、光学特性に関する検討を行った。その結果、本法で得られた ZnO 薄膜は、他の作製方法の薄膜や他の材料の透明低抵抗薄膜に比べて、可視光領域における透過率（86%以上）、抵抗率（ $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）において優れた特性を有することを明らかにした。さらに、プラズマ計測の結果を用いた解釈により、この優れた特性を持つ原因を明らかにした。

第5章では、ECR プラズマをスパッタ法に適用して、圧電性を示す ZnO 薄膜を作製し、得られた薄膜の結晶性および基礎的な弾性表面波特性に関する検討を行った。その結果、得られた ZnO 薄膜は圧電性を有することを示し、弾性表面波特性について評価した結果、測定値は理論値の90%であり、従来の作製法による膜の最高値と同じであることを明らかにした。また、高い信頼性を持つ構造の弾性表面波フィルタを作製する時に問題であった薄膜の抵抗率の低下に対して銅を ZnO 薄膜に添加することを提案した。その有効性を確認するために、弾性表面波特性を含む電気的性質に関して調べた結果、添加した ZnO 薄膜は、添加していない ZnO 薄膜に比べて抵抗率において3桁以上増加して目的を満足しているのに加えて、弾性表面波の損失においても半分に低減したことを示した。

第6章は総括であり、本研究の成果をまとめるとともに、今後の展望を示した。

## 論文調査の要旨

半導体分野を含む電子工業において薄膜機能デバイスの多機能化と複合化は年々進みつつあり、目的に応じた作製法の多様化と薄膜の高品質化を図ることは重要な課題である。プラズマを用いる薄膜作製は原料の種類と独立にプラズマの性質を制御できるので、化学的気相成長法（CVD 法）、スパッタ法などの多様な薄膜作製法に適用できるという特長をもっている。特に、マイクロ波と磁界を組合わせた電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを用いた薄膜作製法は、高密度・高励起プラズマが得られるので、従来法より広範な基板の選択性と高い量産性を可能にするばかりでなく、高品質膜を得る可能性があるので極めて有望な方法である。しかし、この方法を用いた薄膜作製に関する研究開発の歴史は比較的新しく、これに関する理解はあまり進んでいない。したがって、ECR プラズマの基礎的な性質の考察から薄膜作製とその応用までを一貫して取り扱うことは、薄膜作製法の確立にとって不可欠な研究課題である。

本論文は、以上の観点から ECR プラズマを用いて作製した薄膜を機能デバイスに応用するための基礎的な特性を得るとともに、薄膜作製に必要なプラズマの性質を明らかにすることを目的として行った研究の結果をまとめたもので、以下の成果を得ている。

1. 窒化物や酸化物薄膜の作製に適すると考えられる窒素ガスと酸素ガスの ECR プラズマについて、その性質を探針特性とプラズマ発光分析法を用いて検討している。その結果、電子温度は従来のプロセスングプラズマに比べて2倍以上高いこと、またこのときの発光種には従来のプロセスングプラズマの場合と異なり、窒素ガスを使用した場合には窒素分子イオンが、酸素ガスを使用した場合には酸素原子が多量に含まれていることを初めて明らかにしている。したがって窒素ガスと酸素ガスの ECR プラズマは十分に活性化されていて、これらのプラズマがそれぞれ窒化物と酸化物の薄膜作製に適していることを指摘している。さらにこれらの観測結果をレート方程式を用いて理論的に説明している。

2. ECR プラズマを用いた CVD 法（ECR プラズマ CVD 法）を窒化シリコン（SiN）薄膜の作製に応用し、他の作製法の膜との比較検討を行った結果、60℃以下の基板温度で作製した膜の諸特性が600℃以上の基板

温度での熱 CVD 法で作製した膜と同等の膜質を有することを見出している。すなわち弗化水素酸緩衝液によるエッチング速度は 0.5nm/分で光学ギャップは 5.2eV 以上、抵抗率は  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  以上で、絶縁破壊強度は 10MV/cm を得ている。著者はこれらの優れた性質は、プラズマ発光分析の結果から、ECR プラズマ中に多量に生成される窒素分子イオンに起因することを明らかにしている。

3. ECR プラズマ CVD 法を酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製に適用し、基板温度・酸素分圧・堆積速度と結晶構造との関係を検討している。その結果、ガラス基板温度が 100℃ 以下のときは非晶質の膜が出来るが、100℃～200℃では結晶質となり特に 200℃近くでは C 軸配向膜が得られること、およびこのときの格子定数が単結晶の値とほぼ同じで、従来のスパッタ法で作られた ZnO 薄膜の値より小さいことなどを見出している。これらの結果から、この方法によれば従来の方法より 100℃程度低い温度で、膜中の欠陥が少なく緻密な膜ができることを確かめている。

4. ECR プラズマをスパッタ法に應用して ZnO の作製を行い、作製条件と結晶構造や抵抗率の関係を検討している。得られた ZnO 薄膜は強い圧電性を示し、弾性表面波における等価電気機械結合係数は理論値の 90% 以上を得ている。また薄膜の抵抗率の低下を防ぐために銅の添加を試みた場合、この銅添加薄膜は無添加薄膜に比べ 3 桁以上大きい抵抗率を示すとともに強い圧電性を有することを確認し、さらに弾性表面波素子として工業的に応用できることを実証している。

以上要するに、本論文は薄膜の品質の改善と機能デバイスへの応用に対する指針を与えるとともに、薄膜作製のための ECR プラズマの性質を明らかにしたもので、プラズマ工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 飯 野 光 明 (東京都)

学 位 記 番 号 総理工博乙第133号

学位授与の日附 平成 2 年 4 月 25 日

学位論文題目 潤滑油の劣化・変質過程評価に関する化学的研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 竹 下 齊

(副 査) 〃 〃 西 村 幸 雄

|   |   |   |         |
|---|---|---|---------|
| 〃 | 〃 | 〃 | 持 田 勲   |
| 〃 | 〃 | 〃 | 山 本 雄 二 |
| 〃 | 〃 | 〃 | 今 石 宣 之 |

## 論文内容の要旨

産業用機械・装置は、高性能化、小型・高精密化が急速に進展しており、高効率な生産が求められて工場の無人化、メンテナンスフリー化が指向されている。この為、熱的に厳しい環境が出現し、潤滑油は劣化・変質し易くなっており、更に、輸出機械の増大により、従来国内では経験の無い幅広い温度環境への対応が求められている。

潤滑油は、現在 200 万 kl/年 使用されているが、これらの機械産業の発展を支えるものとして重要性が増している。特に、その主機能である潤滑作用、冷却作用、シール作用は国際的にも高レベルのものが求められており、劣化・変質による性能低下は機械損傷や生産低下を引き起こす為重要な研究課題である。

本研究は、機械設計や生産管理の基礎となる潤滑油の劣化・変質現象を化学的観点より研究した結果について述べたものであり、先ず、実験室的評価法として最も多用されている各種酸化試験の劣化・変質影響因子と試験法間の酸化劣化の苛酷度を数学モデルで示した。次いで、より実用に近い酸化劣化試験法として、薄膜状態で酸化劣化を行う装置を開発し、その性能と応用範囲を明らかにした。更に、実操業での劣化・変質を把握するため、製鉄工場での圧延機用油膜受油並びに発電所の発電機用タービン油について広範囲、長期間にわたる劣化・変質実態を化学的に追跡し、劣化・変質の把握と予測を可能とし、実操業における潤滑油管理法を明らかにした。また、潤滑油酸化防止剤の 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (DBPC) の劣化・変質物の生成過程を追跡し、DBPC 変質機構とこれに及ぼす化学的環境を明らかにしたもので、以下の 7 章より構成される。

第 1 章では、潤滑油の主要機能と研究の歴史的経緯を述べ、劣化・変質に関する従来の知見と未解決の課題を提示し、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では、これまで不明であった各種酸化試験法毎の劣化・変質影響因子 (試料油量、触媒量、試験温度、酸素量) と DBPC 消耗量、全酸価上昇、色相などの性状変化との関係を定量化し、試験法相互の誘導

期間比較を可能とした。

第 3 章では、機械・装置内での劣化・変質を再現する新評価法について述べた。

薄膜・局部加熱部を有する回転式薄膜酸化試験装置 (RTOT) と循環式薄膜劣化試験装置 (COT) を開発し、既存の酸化試験法と比較した結果、劣化・変質影響因子を任意に設定でき、少ない試料油で精度よく短時間で酸化劣化評価ができること、更に、一定時間毎の DBPC 残存量と性状変化から実情に近い劣化・変質過程追跡ができることを明らかにした。

第 4 章では、圧延機用油膜軸受油の劣化・変質を解析した結果について述べた。

我が国の主要製鉄工場の圧延機より採取した軸受油 146 検体を用いて、物理化学性状の精密解析を実施し、劣化・変質実態を解析した。特に、軸受損傷原因となる潤滑油の水分離性能と劣化・変質との関連を解析し、これを数学モデルで示し、性状変化予測を可能とし、潤滑管理の基礎データを得ることが出来た。

第 5 章では、発電機タービン油の劣化・変質過程を 1978～1986 年の間 3～7 年間にわたり、使用油の物理化学性状測定と機器分析を実施し、これを解析した結果、DBPC 減少と酸化寿命減少は発電機毎に固有の傾向があり、寿命減少速度定数 ( $k$  値) と酸化防止剤減少速度定数 ( $s$  値) で劣化・変質速度が比較出来、一つの数学モデルで示せることを明らかにした。また、使用油中の DBPC 変質物を GC-Mass で分析した結果、8 種類の変質物を確認し、この内、従来の研究で報告の無い 4,4-di-hydroxy-3,5 3',5'-tetra-tert-butyl phenol と 4,4'-methylene bis 2,6-di-tert-butyl phenol を検出した。この結果、発電機潤滑系統内での劣化・変質環境は従来の研究方法とは著しく異なる反応条件下にあることが明らかとなった。

第 6 章では、機械・装置を化学反応装置と想定し、化学構造既知の DBPC は、熱・触媒等の化学的環境により、特定の変質物を与えるとの観点に立ち、発電機使用油中の平均的な DBPC 変質物存在量と酸化実験での DBPC 変質物生成過程および生成量を対比させた結果、いずれの酸化実験法も単独では発電機使用油と DBPC 変質物生成比率が異なり、化学的環境が異なることを確認した。また、酸化実験での変質物の生成と消滅過程の解析結果から、DBPC 変質物生成機構を明らかにし、実用面からは、種々の酸化実験の組み合わせによる劣化・変質の判断が重要であることを

示した。

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

産業用の機械、装置の安定した運転稼働の為には常に摩擦による装置の損耗の対策として、潤滑が不可欠である。従来、潤滑現象及び潤滑剤の研究は主として機械工学的観点からの研究が盛んであった。最近に至り、化学の領域に於ける微量物質の分析同定法の進歩、不安定物質の取り扱い法や合成法の発展により、漸やく、複雑な油状混合物に種々の添加物を含む潤滑油の系に対しても化学的なアプローチが可能になって来た。

本論文はそのような背景の下に、潤滑油の疲労劣化の過程を化学的に追跡し、装置の安定した長期運転の為の評価法を確立したもので、以下のごとき成果を得ている。

1. 従来の経験的手法に基づく幾つかの潤滑油変質劣化過程の評価法に変わるものとして、変質劣化に対する影響要素を作動環境の面から、熱的、光化学的、界面化学的因子に分ける一方、複雑な潤滑油成分の劣化を、組成や構造がより単純で、化学的取り扱いが容易な添加剤の変化に置き換えてシミュレートするモデルを提案した。この際酸化防止剤として配合されている 2,6-ジ(t-ブチル)-p-クレゾールなど、立体的にかさ高いフェノール類を指標物質とすることが、誘導期間を持つ潤滑油の変質のプロセスの解析には最適であることを示した。
2. 潤滑油の基質油の調製法の差による被酸化活性部の変化から、作動条件下で劣化に影響する官能基の反応性を見積もる実用的な方法を提案し、酸化防止剤添加のプログラムを導いた。
3. 潤滑油添加剤のフェノール誘導体数種をモデル条件下に分解し、生成物の消長を経時的に精査して、それらの相互関係を決定した。このことから、分解生成物の相対比と装置の作動環境の差異 (苛酷度) を関連づけて、複雑な組成を持つ潤滑油の変質過程をモニターし、装置の安全運転を行うための実用的な方法を確立した。
4. 添加剤フェノール誘導体のラジカル的酸化分解の反応に対する紫外光、可視光の効果を比較して作動条件下の反応場の環境を評価し、変質速度を定量化した。これにより、作動条件を考慮に入れた添加剤配合の最適条件設定の指針を導いた。

5. 作動条件の異なる潤滑油の典型例として、銅板圧延用及び発電機タービン用油を選び、それぞれの実験装置における指標物質の変化を分析した。その結果、実験室的手法による著者の半経験的モデルとの間に良好な相関を認めて、信頼性を確かめた。

これらの成果は潤滑油を通じて、作動状態の装置を保守管理する上で初めて分子レベルでの定量的な制御を可能にしたもので、現に幾つかの生産現場で採用され、長期間安定した操業を続けている。

以上要するに、本論文は複雑な化学反応が併発する潤滑系のモニターの手段に普遍的に用いられている添加剤の中から立体的にかさ高いフェノール誘導体を指標物質として選び、その化学的变化を光反応、高圧反応並びに界面反応の観点から解析して、信頼性の高い評価システムを提案し、その有効性を実証したもので、工業化学、潤滑工学、安全工学に寄与する所が大きい。よって、本論文の内容は工学博士の学位論文を授与される資格があるものと認める。

氏 名 (本籍) 田 中 淳 二 (福岡県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第134号

学位授与の日附 平成2年4月25日

学位論文題目  $\alpha$ -官能化シランの反応と合成化学への展開

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 金 政 修 司

(副 査)       〃       〃       江 藤 守 総

〃       〃       〃       竹 下    齊

〃       〃       〃       田 代 昌 士

## 論文内容の要旨

最近の有機合成化学の急速の進歩は、新しい合成反応・試薬の開発に負うところが大きい。この流れの中にあって、有機ケイ素化合物のもつ特異な化学的性質が注目され、活発な研究の対象となってきた。ケイ素の特性を活かした合成反応の研究は、1) ケイ素原子上での求核置換反応が容易である、2)  $\beta$ 位のカチオンが安定化される、3)  $\alpha$ 位のカルボアニオンが安定化される、などのシリル基の性質を利用するものである。なかでも、シリル基の $\alpha$ 位のカルボアニオンとカルボニル化合物との縮合反応は、Peterson 反応としてオレフィン生成の最も有用な方法論となっている。

そこで、 $\alpha$ 位に官能基を有するケイ素化合物は、カルボアニオンを利用しての炭素-炭素結合の形成と同時に官能基を導入できる点で、興味ある合成試薬である。しかし、この分野で、次に示す重要な研究課題が未開拓のまま残されていた。即ち、1)  $\alpha$ -ヘテロ置換シランの、 $\alpha$ -ヘテロあるいは $\alpha$ -シリル置換カルボアニオン種への変換と親電子試剤との反応、2)  $\alpha$ 位にアニオン安定化官能基を有するビニルシランへの Michael 付加と、生成したシリル安定化カルボアニオン種を用いる連続反応、である。以上の観点から、本論文では、 $\alpha$ -ヘテロ置換シラン及び $\alpha$ -官能化ビニルシランの反応について詳細に研究し、これらの反応の合成化学的有用性を確立することを目的とした。

第1章は緒論で、まず、従来の $\alpha$ -官能化シランを用いた研究例を概観した。ついで、本研究の目的を述べ、その学問的意義、合成化学的有用性について触れた。

第2章では、 $\alpha$ -アミノシラン及び $\alpha$ -オキシシランの反応について述べた。 $(\alpha$ -アミノベンジル)シラン及びアミノメチルシランは非プロトン性極性溶媒中でフッ素イオンにより脱シリル化され得る。生成したアニオン種はアルデヒドと反応して、 $\beta$ -アミノアルコールを与える。同様の条件下での $(\alpha$ -オキシベンジル)シランとアルデヒドとの反応及び Peterson 反応は、それぞれ、一方の水酸基が選択的に保護された非対称 1,2-ジオール及びビニルエーテルを与え、ビニルエーテルの酸加水分解はケトン類の有用な合成法を提供する。また、ブチルリチウムあるいは金属リチウムの作用による新規な脱シリル化反応を見だし、生じたアニオン種とアルデヒドとの反応で得られる $\beta$ -アルコキシアルコールの合成化学的有用性を明らかにした。

第3章では、有機金属試薬の $\alpha$ -チオ及び $\alpha$ -スルフィニルビニルシランへの Michael 付加反応と、この反応で生成した $\alpha$ -シリル安定化カルボアニオンを用いる Peterson 反応について検討した。フェニル 1-(トリメチルシリル)ビニルスルフィドへの Michael 付加は、アクセプターが2分子反応して、シクロプロパン誘導体を与える。この反応は、シリル基を嵩高くすることによりほぼ完全に抑制できたが、同時に Michael 付加により生成したアニオンの反応性も著しく低下した。より大きなアニオン安定化能をもつ $\alpha$ -スルフィニルビニルシランへの Michael/Peterson 連続反応で

は、Grignard 試薬あるいは有機リチウム試薬のいずれを求核種として用いても、Michael 付加及び種々のアルデヒドとの Peterson 反応は好収率で進行し、この連続反応がビニルスルホキシドの合成法として有用であることが明らかとなった。

第4章では、メチル 2-(トリメチルシリル)プロペノアートへの Michael/Peterson 連続反応について述べた。有機リチウム化合物を求核種とする Michael/Peterson 連続反応では、アクセプターが1分子関与した1:1付加生成物を与えるのに対し、求核種として Grignard 試薬を用いると、アクセプターが2分子関与した1:2付加生成物が専ら生成する。エステルエノラートを用いる Michael/Peterson 連続反応では、反応条件の適当な選択により、1:1付加生成物と1:2付加生成物とを合成し分けることができた。

第5章では、 $\alpha$ -シリルビニルケトンアクセプター分子として用いる Michael/Peterson 連続反応について検討した。Grignard 試薬を求核種とする Michael/Peterson 連続反応は両段階とも好収率で進行し、1:1付加体由来のオレフィンの高い立体選択性で与える。この反応の立体選択性を支配する要因を明らかにした。

第6章では、メチル 2-(トリメチルシリル)プロペノアートへの有機金属試薬の立体選択的 Michael 付加及び Michael/アルキル化連続反応について述べた。Grignard 試薬を求核種として用いるエーテル溶媒中での Michael 付加は、1:2付加生成物のみをジアステレオ選択的に与える。一方、有機リチウム化合物を求核種として用いる Michael/アルキル化反応が高ジアステレオ選択的に進行するのに対して、Michael/プロトン化のジアステレオ選択性は低い。これらの反応において、中間体金属エノラートのキレーションによる安定化が、高い立体選択性の発現と深く関係することを明らかにした。

第7章は、第2章から第6章までの総括である。

## 論文調査の要旨

炭素-金属結合をもつ有機金属反応剤は、陰性の炭素反応点を提供できるため、炭素-炭素結合形成を基礎とする有機合成化学において極めて重要な役割を担っている。その中であって、比較的陰性な金属であるケイ素原子をふくむ有機ケイ素試剤は、合成が容易で空气中で安定に取扱えるなどの他の有機金属反応剤に

はない特長をもつため、その特異な化学的性質の解明に伴って幅広く合成に用いられるに至り、現在の有機合成化学の隆盛に多大な貢献をなしてきた。特に、シリル基の $\alpha$ 位に発生されたシリル安定化カルボアニオンのカルボニル基への求核付加反応は最も広汎に利用されている重要な反応である。

本論文は、 $\alpha$ -ヘテロ置換シランの脱シリル化、脱プロトン化あるいはビニルシランへの有機金属求核剤の付加反応により $\alpha$ 位に官能基をもつカルボアニオン種が容易に生成し得ることに着目し、従来殆ど研究例の知られていない $\alpha$ -官能化シランの反応とその合成化学的利用を詳細に研究した結果をまとめたものである。主な成果は次のとおりである。

1.  $\alpha$ 位に窒素、酸素などのヘテロ置換基をもつシランからのヘテロ置換カルボアニオン種の生成を検討し、1)  $\alpha$ -アミノシランは、非プロトン性極性溶媒中でフッ素アニオンにより脱シリル化されて、前例の殆どないアミノ置換カルボアニオンを生成する、2)  $\alpha$ -オキシシランは、脱シリル化あるいは脱プロトン化の後カルボニル化合物と反応して、それぞれ、1,2-ジオールあるいはビニルエーテルを与える、3) これらのシランは、非プロトン性極性溶媒中でブチルリチウムあるいは金属リチウムからの一電子挙動を伴う新しい脱シリル化反応を起こす、などの新知見を得た。この研究により、ヘテロ置換有機ケイ素試剤の特異な反応性が明らかにされると共に、 $\beta$ -アミノアルコール、一方の水酸基が選択的に保護された1,2-ジオール、非対称ケトンの新規な合成方法論が開拓された。

2. ビニルシランへの有機金属求核剤の付加反応が、強塩基による $\alpha$ 位での脱プロトン化法（従来法）に代わる新しいアニオン調製法となり得ることを見いだしている。イオウ官能基によるアニオン安定化が期待できる $\alpha$ -チオビニルシランと有機リチウム求核剤との反応では、期待した1:1付加体アニオンは生成するものの、1:2付加体アニオンからの分子内閉環によるシクロプロパン体が主生成物として得られること、マグネシウム求核剤は反応しない、などの問題点が明らかにされた。これに対して、 $\alpha$ -スルフィニルビニルシランは種々の有機リチウムおよびマグネシウム求核剤と容易に反応し、生成した1:1付加体アニオンはカルボニル化合物との反応を経てビニルスルホキシドを好収率で与える。

3. この新しいシリル安定化カルボアニオンの調製



法は、エステルおよびアシル基などのカルボニル基を  $\alpha$  位にもつビニルシランと種々の有機金属求核剤との付加反応にまで拡張できる一般性の高い方法論となり得ることを明らかにしている。エステルとの反応では、1 : 1 付加体アニオンと 1 : 2 付加体アニオンの生成が競争的に起こるが、求核剤の種類および反応条件の適切な選択により、両者をつくりわけることができる。これに対し、大きなアニオン安定化能をもつケトンの場合には、専ら 1 : 1 付加の段階で反応は完結する。このようにして調製された付加体アニオンとカルボニル化合物との縮合反応は、多置換  $\alpha, \beta$ -不飽和エステルおよびケトンの優れた一段階合成法を提供する。

4. エステル基をもつビニルシランと有機マグネシウム求核剤とのエーテル溶媒中での付加反応は極めて高い立体選択性を示し、さらに、生成した付加体アニオンのアルキル化および Michael 付加はもとより、水の添加による反応停止ですら完全に立体選択的に起こることを見いだしている。高選択性の発現は、中間体としてのマグネシウムエノラートが 8 員環キレート形成により安定化されることに起因し、溶媒和能の大きなテトラヒドロフラン溶媒中での反応あるいはリチウム求核剤を用いた反応では、選択性は著しく低下する。これらの反応は、通常の方法では合成の困難な  $\alpha$ -シリルエステルの高立体選択的合成法となる。

以上要するに、著者は、ヘテロ置換シランおよびビニルシランを利用してのヘテロ置換カルボアニオン種の新しい調製法を見だし、汎くその合成化学的利用を研究した。特に、ビニルシランを用いる反応は、求核剤を選択することにより種々のシリル安定化カルボアニオンへと導ける一般性の高い方法であり、今後の有機ケイ素化学の発展に大きく貢献するものと期待される。これらの研究結果は有機合成化学の分野における重要な成果であり、よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏 名 (本籍) 崔 洛 三 (韓国)

学位記番号 総理工博甲第82号

学位授与の日附 平成 2 年 5 月 28 日

学位論文題目 Acoustic Emission and Micro-mechanistic Failure Processes in Short Glass Fiber Reinforced Poly (ethylene terephthalate)

(ガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレートのアコースティック・エミッションと微視的損傷機構)

#### 論文調査委員

|       |      |     |     |     |
|-------|------|-----|-----|-----|
| (主 査) | 九州大学 | 教 授 | 高 橋 | 清   |
| (副 査) | 〃    | 〃   | 蔵 元 | 英 一 |
| 〃     | 〃    | 〃   | 吉 田 | 直 亮 |
| 〃     | 〃    | 〃   | 梶 山 | 千 里 |

#### 論文内容の要旨

近年、短繊維強化高分子複合材料 (以下 SFRP) の破壊の微視的な機構を研究するためにアコースティック・エミッション (AE) 計測がしばしば行われている。この中には AE 波の振幅の事象数分布 (振幅分布) を繊維や樹脂およびその界面における破壊過程に対応させて解析しようとする試みがある。しかしながら高分子複合材料は粘弾性的な性質をもち、AE 波のエネルギーの減衰はかなり大きい事が予想される。またその破壊については試験片の表面および破断面の観察が主に行われ、その機構に対する情報が限られている。

本研究ではガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレート (SGFR-PET) を対象として、試験片中の AE 波の減衰を定量的に計測し、AE 振幅分布に及ぼすその効果を調べた。また試験片の表面と内部における微視的損傷機構や応力場を検討し、その振幅分布の解析を試みた。損傷機構については繊維の体積含有率 ( $V_f=1\text{wt.}\%, 30\text{wt.}\%, 60\text{wt.}\%$ ) をパラメータとして調べた。本論文は 7 章からなっている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景や目的およびその構成を記した。

第 2 章では実験法について記した。実験材料としては SGFR-PET 単軸引張り試験片を用いた。AE 振幅分布測定に及ぼす AE 波の減衰の効果について、試験片ゾーニング法を用いて定量的に調べた。試験片の表面での破壊様相は光学顕微鏡および走査型電顕により観察した。試験型の内部については薄片法を用いて偏光顕微鏡で調べた。

第 3 章では AE 振幅分布に及ぼす AE 波の減衰効果について検討した。AE 波の減衰係数 ( $\alpha$ ) は擬似 AE 波を用いて  $V_f$  をパラメータとして求めた。 $V_f$  の増加に伴い、 $\alpha$  と  $V_f$  との線形的関係を仮定したとき

に予想される値以上に大幅な $\alpha$ の減少を観測した。減衰の補正を行うと試験片のAE振幅分布は各ゾーンでほとんど同じようになる事がわかった。すなわち、SFRPのAE波の振幅分布測定にあたってはAE波の減衰効果が無視できない事が示された。また試験片の変形の増加に伴いAE振幅値は相当に大きくなった。

第4章ではSGFR-PET試験片の表面および内部で生じる微視的な損傷の過程を調べた。試験片の表面部では $V_f$ の減少に伴い、繊維端で主に形成される引張りクラックが巨視的な破壊の発生に重要な役割を演じた。しかしながら試験片の内部についてはその表面部と異なった。すなわち、 $V_f$ の小さい試験片(1wt.%)ではシアーバンドが繊維端の周辺部で成長した。そして、繊維と樹脂との界面部でシアーバンドの“後遺層”とも言うべき層状部が形成された。シアーバンドはその界面に沿って繊維の長さ方向に進んだ。このシアー損傷はより長い繊維で優先的に起こった。またこれに伴った繊維の引抜きや繊維端での空洞化およびその成長が巨視的な破壊の始まりになった。一方、 $V_f$ のより大きい試験片(30wt.%, 60wt.%)では内部だけではなく表面部においても界面で発生したシアークラックが樹脂中のシアークラックを引き起こし、これが巨視的な破壊の発生に大きな役割を果たした。

第5章では有限要素法を用いてSFRP試験片の表面および内部における繊維端での応力場を解析した。繊維端での周辺部ではその内部が表面部より八面体シアー応力の値が大きくなった。このシアー応力は繊維のアスペクト比の増加に伴い増加した。この計算結果は、多くのシアークラックが試験片の内部で発生し、より長い繊維で優先的に進展するという第4章の実験結果と一致した。この事はSFRPの破壊の一般的な特徴と考えられた。

第6章では荷重や変形の増加に伴ってAE振幅値が増加するという第3章の結果についての解釈を試みた。第4章および第5章の結果に基づいたその振幅の増加原因は、(1) ワイブル分布に従う強度を持つ繊維のぜい性的な破断、(2) 樹脂中および繊維・樹脂間の界面での応力場に依存した破壊進展モードや進展速度および異なる面積を持つクラッキングの発生、(3) 異なる面積を持つ界面部での摩擦などにあると結論された。

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

エンジニアリングプラスチック及びその複合材料の用途は年々広がりを見せ、この材料の変形・破壊機構に関する正確な知識を得ることは材料設計、製造及び応用の各分野において重要なこととなっている。しかしながらこの種の材料の外的条件に対する力学的応答、特に破壊挙動は極めて複雑で、その解析・評価の手法はまだ確立されていない。ここで取り上げられているガラス短繊維強化プラスチック(SGFRP)についてもその例外ではない。SGFRPの表面もしくは内部における微視的な損傷の発生から破局的な最終破断に至るまでのさまざまな過程で発生する超音波、いわゆるアコースティックエミッション(AE)波については、損傷の非破壊的評価への利用の可能性が指摘されてきた。AE波が非破壊的評価手段として利用できるようにするには、材料内部のAE波の発生・伝播の過程ならびに微視的損傷の発生過程そのものに対する正確な知識が必要とされる。このような背景にあって本研究は代表的なエンジニアリングプラスチックの1つであるポリエチレンテレフタレート(PET)をガラス短繊維で強化した複合材(SGFR-PET)を試料として減衰を考慮したAEの振幅分布について研究すると共に、損傷の微視的過程の詳細な観察結果をもとにそのモデリングを行ったもので、以下の成果を得ている。

1. 繊維体積含有率( $V_f$ )が1wt.%, 30wt.%, 60wt.%のダンベル形試験片を用いて、ゾーニング法によりAE振幅分布測定に及ぼすAE波の減衰効果を定量的に調べている。すなわち、AE波の減衰係数( $\alpha$ )を $V_f$ をパラメータとして求め、両者の関係が線形的と仮定したときに予想される値を大幅に上回る $\alpha$ の減少を観測している。減衰の補正を行うと試験片のAE振幅分布は各ゾーンでほとんど同じようになることを示し、強化プラスチックのAE波の振幅分布測定にあたってはAE波の減衰効果が無視できないことを明らかにしている。
2. 各体積含有率の試験片中に生じる微視的な損傷を表面については光学顕微鏡と走査形電子顕微鏡によりまた内部については薄片化した試料を偏光顕微鏡により、それぞれ調べている。試験片の表面部では $V_f$ の減少に伴って主に繊維端で形成される引張りクラックが巨視的な破壊につながることを示している。一方、

試験片の内部では損傷の機構に違いが見られることを見出している。すなわち、 $V_f$  の小さな試験片 (1wt.%) ではシアーバンドが繊維端の周辺部で成長を続け、繊維と樹脂の界面でこれまで知られていなかった特異なシアーバンド後遺層が形成されることを指摘している。シアークラックはその界面に沿って繊維の長さ方向に進む。このシアー損傷はより長い繊維で優先的に起こり、またこれに伴う繊維の引抜きと繊維端での空洞化ならびにその成長が巨視的破壊につながることを示している。さらに  $V_f$  のより大きな試験片 (30wt.%, 60wt.%) では内部だけではなく表面部においても繊維と樹脂の界面で発生するシアークラックがさらに樹脂中でのシアークラックを引き起こし、これが巨視的な破壊の発生に大きな役割を果たすことを示している。以上の結果をもとに著者は  $V_f$  の異なる各試料毎に微視的損傷過程のモデリングを行っている。

3. 有限要素法を用いて SGFRP 試験片の表面及び内部における繊維端での応力場の解析を行っている。その結果繊維端の周辺部においては表面部よりも内部の方で八面体シアー応力の値が大きくなることを示している。このシアー応力は繊維のアスペクト比の増加に伴い増加している。これらの計算結果は、多くのシアークラックが試験片の内部で発生し、より長い繊維で優先的に進展するという実験結果とよく一致し、単に SGFR-PET だけの特徴ではなく、広く短繊維強化高分子複合材料の特徴を表すものとして著者はとらえている。

4. 損傷過程に関する研究結果をもとにして荷重あるいは変形の増加に伴い AE 振幅値が増加するという実験結果について考察を加えている。すなわち、振幅増加の原因は損傷機構の違いに基づくものよりはむしろ各種の損傷が変形の増大に伴ってより大きな振幅の AE 波を発生させることにあるとしている。

以上要するに、本論文は代表的な短繊維強化熱可塑性高分子材料の 1 つであるガラス短繊維強化ポリエチレンテレフタレートを取り上げ、その変形と破壊発生の過程で生じるアコースティックエミッション波の振幅分布ならびにアコースティックエミッション波発生の源となる微視的損傷過程について新しい知見を得ており、材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 中 島 英 治 (佐賀県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第135号

学位授与の日附 平成 2 年 5 月 28 日

学 位 論 文 題 目 金属材料の高温変形機構に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 吉 永 日出男

(副 査) “ “ 沖 憲 典

“ “ “ 森 永 健 次

“ “ “ 小野寺 龍 太

## 論文内容の要旨

金属材料の変形機構に関する理解は転位論の進歩によって急速に深められたが、高温変形に関しては拡散の効果が高いために未解決の問題が多く残されている。本研究は変形挙動の異なる純金属と固溶硬化合金について、高温変形の律速過程を調べ、変形抵抗の発現機構を検討するとともに、その成果を実用材料に見られる異種溶質原子による複合効果および固溶硬化と分散強化の複合強化に適用したもので、以下の 9 章より構成される。

第 1 章では、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、これまで純金属の高温変形機構が回復律速かすべり律速かという最も基本的な問題に対して統一した結論が得られていなかった原因を追究し、この問題を解決し得る新しい方法を提案して、回復律速であることを示した。

第 3 章では、これまでの報告の間で大きな相違があった回復の効果を含まない純粋な加工硬化率  $h$  と加工硬化の効果を含まない純粋な回復速度  $r$  について、その相違が測定法の相違に基づくものなのか、用いた試験片の相違に基づくものなのかを明らかにするために、同じ方法で作製した純アルミニウム試験片と同じ試験機を用いて、代表的な測定法である応力急変法、ひずみ速度急変法および応力緩和法によってこれらの値を求め、測定法による  $h$  と  $r$  のばらつき、 $h$  と  $r$  に及ぼす粒界すべりなどの効果について検討した。その結果、測定法による  $h$  と  $r$  の相違は高々 30% 以下で、これまでの報告値の大きな相違は、試験片の作製過程の相違か、測定誤差が大き過ぎたかのどちらかであることが知られた。また、定常変形状態で求めた  $h$  と  $r$  は回復律速の変形からの期待に反し、 $h$  は応力のみならず温

度にも依存し、 $r$ の活性化エネルギーは自己拡散の活性化エネルギーの約2/3であった。このような $h$ と $r$ の異常な温度依存性は定常変形状態における転位構造の温度依存性に起因するものと推論した。

第4章では、前章の推論を実証するために、転位構造を同じにしていろいろの温度で $h$ と $r$ を測定する方法を考案し、回復律速の変形から期待される通り、 $h$ は温度に依存せず、 $r$ の活性化エネルギーは自己拡散の活性化エネルギーに一致することを示した。この結果は前章で推論した定常変形状態における転位構造が温度に依存することを間接的に実証したものと考えられる。

また、遷移クリープの初期に異常に小さな活性化エネルギーの変形が存在するのを見出し、その変形機構について理論的解釈を与えた。さらに、クリープの初期段階から定常段階に至るまでの $h$ と $r$ の変化について考察した。

第5章では、立方晶系の固溶硬化合金であるAl-MgとFe-Mo合金について応力急変法による変形機構の同定を行い、変形が転位のすべり運動律速であることを示した。すべり律速となる理由は転位がその回りに形成された溶質原子の雰囲気を引きずりながら運動するためと考察した。

薄膜効果とオフコントラスト効果を考慮して透過電子顕微鏡法による転位密度の高精度測定を行い、応力急変法等の間接法で求めた転位密度が約10倍も過大となっていることを示し、また、その原因は転位の易動度の理論値が過小評価であるためと推論した。

内部応力の発生原因についても検討し、透過電子顕微鏡法による転位間相互作用の観察から、運動転位と林転位の相互作用によって吸引型ジャンクションが形成されるためであることを明らかにした。

第6章では、前章で推論された転位の易動度の過小評価の問題について理論的検討を加え、転位と溶質原子の相互作用に溶質原子の濃化による緩和の効果を考慮すると、実測値をほぼ満足に説明し得ることを示した。

第7章では、異種溶質原子による複合効果を取り上げ、Al-Mg、Al-CuおよびAl-Mg-Cu合金の高温変形挙動を比較・検討し、MgとCuの固溶硬化に及ぼす効果は加算的で、Cu濃度の約2倍がMg当量となることを示した。また、その理論的妥当性を示した。

第8章では、固溶硬化と分散強化の複合硬化につい

て検討した。すなわち、Al-Mg固溶硬化合金とこれにAl<sub>6</sub>Mn粒子を時効析出させたAl-Mg-Mn合金の高温変形挙動を比較検討して、低ひずみ速度域では両強化は加算的であるが、高ひずみ速度となるにつれて分散強化の効果が減少することを見出した。また、その原因が転位密度の増加にあることを実験的に示すとともに、理論的にその妥当性を示した。

第9章では、本論文を総括し、本研究で得られた主要な結論を要約するとともに、今後の問題点について述べた。

## 論文調査の要旨

金属材料の変形機構に関する理解は転位論の進歩によって急速に深められたが、高温変形に関しては拡散の効果が大きいために未解決の問題が多く残されている。

本研究は、変形挙動の異なる純金属と固溶硬化合金について、高温変形の律速過程を調べ、変形抵抗の発現機構を明らかにするとともに、その成果を実用材料に見られる異種溶質原子による複合効果及び固溶硬化と分散強化の複合硬化の解明に適用したもので、以下の結果を得ている。

(1) 純金属の高温変形機構については、これまで回復律速であるかすべり律速であるかという最も基本的な問題が未解決のまま残されていたが、この問題を解決し得る新しい解析法を提案し、高純度アルミニウムを用いて回復律速であることを明らかにしている。また、固溶硬化合金については、Al-Mg及びFe-Mo合金を用い、すべり律速であることを明らかにし、その理由は転位がそのまわりに形成された溶質雰囲気を引きずるためであると考察している。

(2) 回復律速の場合の変形応力の主因は転位同士の長距離相互作用による内部応力で、変形による加工硬化と焼きなましによる回復の競合によって決まるが、この加工硬化率 $h$ と回復速度 $r$ を応力急変法、ひずみ速度急変法、応力緩和法の3種の方法により分離測定し、いずれの方法によっても同等の値が得られることを示している。また、定常変形状態におけるこれらの値は従来の回復律速からの予測に反し、 $h$ は変形応力のみならず温度にも依存すること、 $r$ の温度依存性から求められる活性化エネルギーは自己拡散の活性化エネルギーの約2/3となることを明らかにしている。この結果から、従来の定説に反し、転位組織は変形形

力のみならず温度にも依存すると推論している。

(3) この推論の妥当性を調べるために、転位組織を同じにしていろいろの温度で  $h$  と  $r$  を評価する方法、すなわち、応力負荷による瞬間塑性ひずみと負荷直後のクリープ速度から解析する方法を考案し、回復律速の変形から予測されるとおり、 $h$  は温度に依存せず、 $r$  の活性化エネルギーは自己拡散の活性化エネルギーと一致することを示している。

また、遷移クリープの初期に異常に小さな活性化エネルギーの変形が存在することを新たに見出し、その変形機構について理論的解釈を与えている。さらに、クリープの初期段階から定常段階に至るまでの  $h$  と  $r$  の変化について考察している。

(4) 固溶硬化合金の変形応力は溶質雰囲気を引きずるための有効応力と転位同士の相互作用による内部応力の和で与えられるが、この両応力成分を応力急変法によって分離測定できることを示している。

転位易動度の従来の理論値を用いると有効応力成分から間接的に求められる転位密度は、透過電子顕微鏡法で直接求めた転位密度より約10倍も過大評価となることを明らかにしている。また、その原因を従来の易動度の理論値が過小評価となっているためと考え、転位と溶質原子の相互作用に溶質原子の濃化による緩和の効果を取り入れて易動度の再評価を行っている。再評価値を用いると、間接法でも直接法と同等の転位密度が得られることを示している。

内部応力の発生原因についても透過電子顕微鏡法によって調べ、運動転位と林転位の相互作用によって吸引型ジャンクションが形成されるためであることを明らかにしている。

(5) 固溶硬化に及ぼす異種溶質原子の複合効果を明らかにするために、Al-Mg、Al-Cu 及び Al-Mg-Cu 合金の変形挙動を比較検討し、Mg と Cu の効果は加算的で、Cu の Mg 当量は約2となることを示している。また、再評価した転位の易動度を用い、得られた結果の妥当性を理論的に明らかにしている。

固溶硬化と分散強化の複合効果を明らかにするために、Al-Mg 固溶硬化合金と、Al<sub>6</sub>Mn 粒子を析出分散させた Al-Mg-Mn 合金の高温変形挙動を比較検討し、低ひずみ速度域では両効果は加算的であるが、ひずみ速度が大きくなるにつれて分散強化の寄与が減少することを見出している。この原因は転位密度の増加にあることを実験的に示すとともに、その妥当性を理論的

に明らかにしている。

以上要するに、本論文はこれまで統一した結論が得られていなかった純金属と固溶硬化合金の高温変形機構と変形応力の発現機構を明らかにするとともに、その知見を固溶硬化に及ぼす異種溶質原子の複合効果及び固溶硬化と分散強化の複合効果に適用したもので、金属材料学及び材料強度学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏 名 (本籍) 西 山 宣 昭 (福岡県)

学 位 記 番 号 総理工博乙第136号

学位授与の日附 平成2年5月28日

学 位 論 文 題 目 炭素活性種の素反応過程に関する  
動力学的研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 西 村 幸 雄

(副 査) “ “ “ 小 川 禎一郎

“ “ “ 荒 井 弘 通

“ “ “ 持 田 勲

## 論文内容の要旨

近年の原子一分子反応研究においては、反応生成物の角度分布、速度分布、内部エネルギー状態分布等の動力学的知見が精力的に蓄積されつつある。始原系から生成系へのエネルギー分配を明らかにすることによって、反応ポテンシャル曲面の形状を探ろうとするものだが、このような素反応過程に関する微視的知見は、大気、燃焼系といった複数の素反応からなる系全体の動的挙動を理解する上でも重要である。

本研究において対象となる炭素原子、CH、C<sub>2</sub> ラジカルなど炭素活性種は、大気、燃焼系における重要な反応種であり、その反応動力学は興味深い。これら炭素活性種の関与する反応については、反応速度定数の測定はかなり多くの動力学的情報がかきわめて欠乏した反応系である。本研究では、これら炭素活性種の反応について、その生成物の振動、回転など内部エネルギー状態分布を測定し、反応動力学に関する知見を得ることを目的とした。

第1章では、本研究の目的と意義を記述した。

第2章では、“実験装置及び解析方法”について記述した。反応種同志を気相中で衝突させたとき、生成

物が電子励起状態にある場合は化学発光法により、また基底状態にある場合はレーザー誘起蛍光法により、生成物の内部エネルギー状態分布を測定した。得られた生成物の振動、回転分布は統計論的に予測されるprior分布と比較することによって生成過程について検討した。第3章で述べる炭素原子とHI分子との反応については、古典的軌道計算により生成物の振動、回転分布を直接的にシミュレートして、実験結果と比較した。

第3章では、“C(<sup>3</sup>P)とHIとの反応”について記述した。Ar(<sup>3</sup>P<sub>2,0</sub>)とCOとの解離性励起移動反応を利用して、基底状態<sup>3</sup>Pの炭素原子を選択的に生成させ、HIと反応させた。その結果、C(<sup>3</sup>P)とHIとの反応によってCH(X<sup>2</sup>Π)が生成することをレーザー誘起蛍光法によって見だし、その振動分布を測定した。また実験的に得られたCH(X)の振動分布を古典的軌道計算によって吟味した結果、本反応は引力性の強いポテンシャル曲面上でのH+LH(H: heavy atom, L: light atom)質量効果に由来する二次衝突の影響がCH(X)の振動分布に強く反映されていることが明らかになった。さらに、C(<sup>3</sup>P)とHIとの反応とはほぼ同等の質量効果が期待できるO(<sup>3</sup>P)とHIとの反応についても古典的軌道計算を行い、結果を比較した。O(<sup>3</sup>P)とHIとの反応より生成するOH(X)は、C(<sup>3</sup>P)とHIとの反応により生成するCH(X)に比べてより振動励起され、これはO(<sup>3</sup>P)とHIとの反応がより反発性のポテンシャル曲面で起こり、2次衝突による生成物の初期振動エネルギーの回転、並進への再分配が抑えられるためであることがわかった。

第4章では、“CH/CDラジカルとNOとの反応”について記述した。炭素励起状態C(<sup>1</sup>D)とH<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>との反応を利用することによって、振動基底状態にあるCH/CDラジカルを高濃度で得ることができた。CHとNOとの反応によって生成するNH(A)の振動、回転分布を発光スペクトル法によって測定した。そのエネルギー分布の傾向としては、生成物の振動よりはむしろ回転へのエネルギー分配率が大きく、したがってC(<sup>3</sup>P)とHIとの反応(第3章)において認められたH+LH質量効果に基づく二次衝突の影響が、本反応のエネルギー分配においても重要であると考えられた。この結論は、CDとNOとの反応によって生成するND(A)の振動、回転分布を同様に測定して得られた、ND(A)とNH(A)とのエネルギー分配に対する同位

体効果からも支持された。さらに、NH(A)/ND(A)の振動、回転分布を統計分布と比較した場合、反応は短寿命の活性錯合体を経て進行すると推定され、これを検証するために行った速度論的同位体効果 $k_H/k_D$ の測定、及び遷移状態理論に基づいて導出されているBigeleisenの式による解析によって支持された。

第5章では、“C<sub>2</sub>ラジカルとNOとの反応”について記述した。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、COのArのアフターグロー反応によってC<sub>2</sub>ラジカルを生成させた。C<sub>2</sub>の電子状態のうち、基底状態X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>、及び第1励起状態a<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>とがNOとの反応によってCN(B)、CN(A)を与えることが明らかとなった。同時に、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>をC<sub>2</sub>ラジカル源として用いたときにC<sub>2</sub>(a)が選択的に生成することを認め、この系を用いて生成物CN(B)の振動、回転分布、及びCN(A)の振動分布を測定した。第4章でのCHとNOとの反応とは対照的に、生成物の回転よりはむしろ振動へのエネルギー分布が大きいことがわかり、本反応では質量効果に由来する二次衝突は重要でないことが推定された。さらに、生成物の振動、回転分布の実測値と統計分布との比較から、反応は長寿命錯合体を経て進行するものと考えられた。

第6章では、本論文を要約し、結論を述べた。

## 論文調査の要旨

高圧気体中や凝縮系での反応は共存する気体や溶媒の影響を受け、化学種本来の反応性についての情報が失われることが多い。化学種本来の特性を明らかにし、化学反応を制御するためには、化学反応を原子・分子間衝突あるいは分子間衝突の立場から捉え、その動力学的挙動を原子・分子レベルで解明することが重要な研究課題となっている。本研究は、エネルギー状態の定まった炭素活性種の反応について、反応の余剰エネルギーが生成物の内部エネルギー状態にどのように分配されるかを、レーザー誘起蛍光法及び発光スペクトル法を用いて決定し、その反応のダイナミクスを明らかにしたものである。本研究の主な成果は次の通りである。

1. C(<sup>3</sup>P)原子とヨウ化水素との反応によって生成するCH(X<sup>2</sup>Π)ラジカルについて共存するガスによる衝突緩和の影響を補正することにより、初期振動分布を決定することに成功している。このCHラジカルは振動励起されており、 $v=1$ の状態と $v=0$ の状態のポピュレーション比は0.45であったことを見出している。

反応の余剰エネルギーの振動状態に対する分配率は典型的な直接水素引き抜き反応に比べて小さく、 $C(^3P)$  原子ヨウ化水素との反応のポテンシャルが引力型であり、水素原子から炭素原子へ移行する際に両原子と数回の衝突を繰り返すためであると結論している。

2.  $CH(X^2\Pi)$  ラジカルと一酸化窒素との反応において、生成する  $NH(A^3\Pi)$  ラジカルの振動・回転状態が統計的な分布より励起されていること、振動より回転状態へのエネルギー分配率が大きいこと、並びに 50% 以上の余剰エネルギーが生成系の並進エネルギーともう一つの生成物である一酸化炭素の内部エネルギーに変換されることから、 $CH(X)$  ラジカルと一酸化窒素との反応が四中心遷移状態を経由する直接反応であることを明らかにしている。

3. アルゴン準安定原子とメタン及び一酸化炭素との反応により生成する  $C_2$  ラジカルには  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  状態の二つの電子状態が含まれていることを明らかにすると共に、 $C_2(X)$  ラジカルを消光させた時の発光スペクトルの変化から  $C_2(X)$  と一酸化窒素との反応によって  $CN(A^2\Pi, B^2\Sigma^+)$  を生成するチャネルがあることを初めて見出している。

4. アルゴン準安定原子とアセチレンとの反応が  $C_2(a^3\Pi)$  状態を選択的に与えることを見出し、 $C_2(a)$  ラ

ジカルと一酸化窒素との反応によって生成する  $CN(A, B)$  ラジカルの振動・回転分布を初めて決定している。反応が長寿命の四中心錯合体を経て進行するため、 $CN(B)$  の振動・回転状態分布は統計的であると結論している。また、 $C_2(X)$  が混在する場合との  $CN(A)$  の振動温度の比較から、 $C_2(a)$  と一酸化窒素との反応により生成する  $CN(A)$  の振動励起は  $C_2(X)$  との反応の場合より小さいと推定している。

5.  $CH(X)$  および  $C_2(a)$  ラジカルと一酸化窒素との反応は、前者が直接反応により、後者が長寿命錯合体を経て反応が進行するにもかかわらず、生成物の振動へのエネルギー分配は、前者の方が小さい。このことから、四中心遷移状態を経る直接反応においても水素原子のような軽原子は生成物として分離するまでに周りの原子と数回の二次的な衝突を起こすことを明らかにしている。

以上要するに、本研究は、希ガス放電フロー法を用いてエネルギー状態の規定された炭素活性種を生成させ、簡単な分子との反応のエネルギー分配を研究し、それらの反応機構を明らかにしたもので、分子反応動力学、反応論、分光学、大気化学及びプラズマ工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。