

学位論文審査報告

森重, 秀敬

徐, 超男

長尾, 知浩

古澤, 高志

他

<https://doi.org/10.15017/17234>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (2), pp.223-270, 1991-09-01. 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) 森重秀敬(山口県)
学位記番号 総理工博甲第87号
学位授与の日附 平成3年3月27日
学位論文題目 無水マレイン酸製造用 V-P-O 系
複合酸化物触媒に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇
(副査) 〃 〃 荒井 弘通
〃 〃 〃 森永 健次
〃 〃 〃 持田 勲

論文内容の要旨

無水マレイン酸(MA)は工業的に重要な中間体であり、現在ではその取扱い易さ、経済性の面からブタンを出発原料とした合成法が主流となりつつある。これまでブタンは、その低い反応性のため多くが燃料として用いられてきたが、V-P系複合酸化物を触媒とすることにより、約50~60%の収率(MA選択率:約60%)でMAが得られ、低級パラフィンの有効かつ付加価値の高い反応として大いに関心を持たれている。しかし現段階のMA選択率はそれほど高くなく、完成された触媒とはとうてい言えず、今後MA選択率の向上が図られた高性能な触媒の開発が切望されている。このような現状を踏まえて、本研究ではV-P-O系触媒の高機能化を最終目標としたが、そのためには基礎的知見を得ることが非常に重要である。そこで、V-P-O系触媒の構造やブタン酸化能に多大な影響を与えるP/V比に着目して、触媒バルクへの効果を確認するとともに、表面状態への影響にも目を向け、ブタン酸化反応との関連を明確にした。また触媒の表面状態がブタン酸化反応に対する極めて重要なファクターとなることが明らかとなるにおよび、各種金属カチオン添加による触媒の表面改質を試み、いくつかの優れた添加元素を見出すことができた。本論文は以下に述べる6章より構成される。

第1章ではMA合成におけるブタン酸化法の有用性、およびV-P系複合酸化物触媒の構造・物性について既往の研究を紹介することにより概説し、本研究の意義・目的を述べた。

第2章ではV-P-O系触媒バルクに対するP/V比の影響、およびブタン酸化能との関連について検討した。P/V比は触媒の結晶構造に大きな影響を与え、N₂気流中焼成ではいずれのP/V比においても(VO)₂P₂O₇の単一相となるが、空气中で焼成するとP/V<1.1ではβ-VOPO₄が、またP/V>1.1では(VO)₂P₂O₇が主結晶相として安定に存在し、低原子価バナジウムの安定化に効果的なことが明確となった。過剰のリンは反応雰囲気下での(VO)₂P₂O₇の生成や安定化にも有効であり、高い反応温度でのMA選択率の低下を抑制する優れた効果を示すことがわかった。さらに比表面積に対しても過剰のリンは強く影響を及ぼし、N₂気流中焼成ではP/V=0.95、空气中焼成ではP/V=1.1~1.2で極大値(17~18m²·g⁻¹)が得られた。したがって総合的にはリンをやや過剰に添加したV-P-O系触媒が、その活性や構造の安定性および比表面積のいずれの観点からも最適と判断され、触媒バルクに対する過剰のリンの役割をより明確にすることができた。

第3章ではXPSによりV-P-O系触媒の表面組成や状態を調べブタン酸化能との関連について検討した。触媒表面バナジウムの酸化状態は焼成雰囲気により異なり、N₂気流中では4価、空气中焼成すると5価が主となるが、リンを過剰に添加した触媒では反応雰囲気下で還元が、逆のリンの少ない触媒では酸化が進行し、過剰のリンは表面のバナジウムも低酸化状態に安定化する。一方、V-P-O系触媒の表面組成は、P/V(バルク)>0.85においてバルクよりも表面にリン過剰となり、P/V(バルク)=0.95~1.20では、表面組成がプラトー(P/V=1.6~1.9)な領域が存在するという非常に興味深い知見が得られた。さらに表面組成とMA選択率には強い相関関係が認められ、MA選択率はプラトー領域で最大となることを見出した。

第4章ではV-P-O系触媒中に存在するアモルファス相を分離し、そのブタン酸化能について検討した。このアモルファス相は、P/V=2.0のVO(H₂PO₄)₂を加熱・脱水して得られるもので、(VO)₂P₂O₇粒子の周囲を覆いリン過剰表面層を形成する。アモルファス相を触媒としたブタン酸化反応より、V-P-O系触媒の表面アモルファス相がMA選択的に合成する活性相として機能し、(VO)₂P₂O₇粒子はアモルファス相の比表面積を増加させる一種の担体の役割を担っていることを見出した。

第5章ではV-P-O系触媒の高機能化を目的とした各種金属カチオン添加による触媒の表面改質について検討した。第三成分の添加は触媒の比表面積増加および触媒能の改質をもたらす、Mg, Mn, Fe, Cr添加系ではブタン転化率の増加が顕著であった。しかしMg, Mn, Zn, Fe添加系ではその著しい活性増加にもかかわらず、MA選択率はあまり低下しないため、MA収率は2倍となった。とりわけMgは添加物として最も優れており、低い反応温度ではMA選択率が80%を越え、唯一MA選択率を向上させるものとして有望である。添加金属カチオンは $(VO)_2P_2O_7$ 格子中の固溶するのではなく、共存するアモルファス表面層中に取り込まれてその触媒能を向上させ、さらに生成したMAが逐次的に完全酸化されるのを抑制する効果をもつことが明らかになった。

第6章では本論文を総括し、結論とした。

論文調査の要旨

重要な原料中間体である無水マレイン酸(MA)の製造方法は、V-P-O系複合酸化物触媒の発見によってブタンを出発原料とする合成法へと転換されつつある。この合成法は、ベンゼンやブテンを原料とする従来法に比べて経済性や取り扱い易さの面で優位にあるものの、通常の部分酸化プロセスと比べてまだ低収率であり、触媒の高機能化が強く求められている。本論文は、その基礎となるV-P-O系触媒の構造と性質を、種々の触媒組成および調製条件下で系統的に調べ、活性相としての非晶質相の存在と重要性を初めて指摘し、新しい触媒構造モデルを提案するとともに、それにもとづく触媒改質法を示したものである。

本研究で得られた主な成果は次の通りである。

(1) V-P-O系触媒のバルクの構造や性質に対するP/V原子比の影響を詳細に調べて、P/V比が約1を境としてこれより大きければ V^{4+} からなる $(VO)_2P_2O_7$ 相が主結晶相として安定で高いMA選択率を与えるが、小さければ V^{5+} からなる β -VOPO₄相が生成しMA選択率が低下することを認め、P/V比1を越える過剰のPの存在が低原子価Vと安定化とMAの選択的生成に不可欠であることを明らかにしている。また触媒の比表面積がP/V比で激変し、それが最大となるP/V比1.1~1.2が活性・選択性の両面から実用触媒として最適の組成であることを明らかにしている。

(2) V-P-O系触媒の表面状態をXPSにより調べ、過剰Pによる低原子価Vの安定化が表面ではさらに顕著であることを認めるとともに、表面組成がバルクのそれとは異なり、バルクP/V比0.95~1.20の範囲で表面P/V比一定値(1.6~1.9)のプラトーが現れることを見出している。さらに表面P/V比がプラトー値に達して初めて高いMA選択性が発現することを明らかにし、この領域でMA生成に活性な表面相が形成されることを指摘している。

(3) V-P-O系触媒の調製過程を詳細に検討し、P/V比が1より大きい組成では、P/V比1の中間体 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ から導かれる結晶性 $(VO)_2P_2O_7$ 相の他に、P/V比2の中間体 $VO(H_2PO_4)_2$ から導かれる $VO(PO_3)_2$ 非晶質相が結晶相を包み込むようにして生成していることを明らかにするとともに、中間体段階で分離・抽出した非晶質相が、未分離触媒と同等の比活性を持つことを確認し、これがV-P-O系触媒のMA生成活性を担うことを実証している。

(4) V-P-O系触媒への各種金属イオンの添加効果を調べ、MgやMnなどの添加がMAの生成活性あるいは選択性を増大させ、MA収率の向上に有効であることを見出すとともに、このような効果が非晶質相への添加イオンの取り込みによって発現することを明らかにし、非晶質相の修飾による触媒改質を実証している。

以上、本論文は、V-P-O系触媒の構造と性質を系統的に調べ、MA生成活性を担うのが、従来言われてきた $(VO)_2P_2O_7$ 結晶相ではなく、その上に形成した $VO(PO_3)_2$ 非晶質相であることを初めて明らかにし、MA合成触媒の基礎を確立したもので、触媒化学、表面科学および有機工業化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) 徐超男(中国)
 学位記番号 総理工博甲第88号
 学位授与の日附 平成3年3月27日
 学位論文題目 MICROSTRUCTURE CONTROL FOR TIN OXIDE GAS SENSOR (酸化スズ系ガスセンサの微細構造制御に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山 添 昇
〃 〃 〃 斎 藤 省 吾
〃 〃 〃 荒 井 弘 通
〃 〃 〃 加 藤 昭 夫

論文内容の要旨

半導体ガスセンサは電気抵抗の変化からガスを検知するデバイスであり、ガス警報器などの保安防災用センサとして知られている。最近、プロセス制御や環境計測などへの関心が急速に高まるにつれ、センサの高感度化をはじめとする高性能化が強く要望されつつある。しかし、従来の研究は、そのほとんどが試行錯誤の繰返しによって行なわれたものであり、センサへの基礎的な理解が立ち遅れている。センサの高性能化やインテリジェント化をすすめるためには、基礎に戻ってセンサ作動機構を解明する必要がある。特に、センサ素子の微細構造（粒子径、粒子間の接触、結晶中の不純物）とセンサ特性との関連についての研究が持たれている。本研究は、この様な現状に着目し、SnO₂系がセンサを例としてセンサ特性に対する微細構造の効果や、高感度化の機構を基礎的に解明するとともに、超微粒子の粒子径制御や空間電荷層の厚さの制御による高感度センサの設計指針を明らかにしたものである。本論文はその研究結果についてまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、酸化スズ系ガスセンサを中心に、各種センサ及びガス検知機構について既往の研究を概説し、特に、微細構造に関する知見が著しく不足している現状を指摘するとともに、本研究の目的ならびに概要を述べた。

第2章では、純粋なSnO₂からなる素子についてセンサ特性に対する微細構造の効果を4~27nmの微粒子を用いて検討した。従来、直系数数十nmのSnO₂粒子が用いられて来たが、粒子径が10nm以下の超微粒子になれば、ガス感度は粒子径の減少とともに急激に増大する顕著な事実を見いだした。また、抵抗と粒子径との相関から空間電荷層の厚さが約3nmであることを見出すとともに理論解析により、超微粒子化による増感効果が空間電荷層の厚さに関連していることを指摘した。

第3章では、有効な超微粒子安定化法と粒子径制御法を明らかにした。すなわち、純粋なSnO₂は実用セ

ンサの熱処理条件下では10nm以下の超微粒子を維持できないため、SnO₂の熱焼結を抑制する添加物について系統的に調べた。その結果、一部の添加物は高温での熱処理においても超微粒子の安定化に非常に有効であること、SnO₂粒子径は添加物の種類に強く依存しており、添加剤の種類を選ぶことにより広い範囲で制御できることを明らかにした。これにより、超微粒子を実用センサに利用する道を開いた。また、粒子径分布、ネック径および粒子の空間配位数を透過電子顕微鏡などを用いて求め、純粋なSnO₂および安定化剤を添加したSnO₂の微細構造を明らかにした。

第4章では、種々の安定化剤を用いて粒子径を安定化したセンサ素子を用いて、ガス感度に対する微細構造の効果を明らかにした。すなわち、安定化素子のガス感度におよぼす粒子径効果を詳しく調べて、H₂やCOなどの単純なガスでは純粋なSnO₂素子の場合と同じ粒子径効果が得られ、安定化剤がガス感度に悪影響を与えないことを示すとともに、これによって、従来のものに比べて飛躍的に高いガス感度を実用素子に賦与することを可能にした。また、理論解析により、超微粒子を含んだ広い粒子径範囲に適用できる微細構造モデルを提案した。

第5章では、Alを固溶したSnO₂センサを用いて、空間電荷層の厚さ(L)の影響を定量的に調べ、L、粒子径及びガス感度との相関を明らかにした。すなわち、ゼーベック係数測定からLを定量的に評価し、Alの固溶とともにLが急速に増大すること、このようなLの増大によってSnO₂粒子径が20nm以上においても高いガス感度が得られることを見出した。これにより、前章で提案した微細構造モデルをLの制御という観点から実証するとともに、半導体の電子構造の改質によるセンサの高性能化についての新たな設計指針を得た。

第6章では、本研究で得られた主な結果および結論をまとめ、将来への展望を記述した。

論文調査の要旨

半導体ガスセンサは、酸化物半導体素子の電気抵抗変化から空気中に存在する微量のガスを検出するもので、環境やプロセスの計測・制御のための機能素子として今後の発展が期待されている。しかし、そのためにはセンサ特性の大幅な向上が求められており、それを実現するための高性能素子の設計法の確立が最重要

課題の一つである。本論文は、このような観点から、代表的なセンサ素子である SnO_2 系素子を例として、微細構造とセンサ特性との関係を基礎的に調べ、高感度センサの設計指針を明らかにしたものである。

本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1. 純粋な SnO_2 からなる素子について、一次粒子の直径を 4-27nm の範囲で制御してセンサ特性を調べ、 SnO_2 の空間電荷層の厚さが空気中および被検ガス中で約 3nm であること及びそれとの関連で粒子径 10nm 以下となれば粒子径の減少とともにガス感度が急増することを見出し、センサ素子の超微粒子化がセンサ素子の飛躍的な高感度化のために極めて有効な手法であることをはじめて明らかにしている。

2. SnO_2 の熱焼結を抑制する酸化物安定化剤を系統的に探索し、実用センサの熱処理条件下でも SnO_2 超微粒子を極めて安定に保持する優れた安定化剤を見出すとともに、透過電子顕微鏡観察により安定化された超微粒子が粒子径分布、ネック径、空間配位数などに関して純粋な SnO_2 超微粒子と本質的に同じ微細構造を有することを明らかにしている。

3. 安定化剤により種々の粒子径に安定化された SnO_2 超微粒子からなる素子のセンサ特性を調べ、純粋な SnO_2 超微粒子を用いた場合と同様の粒子径効果が発現することを示し、これにより実用センサレベルでもガス感度の飛躍的な向上のために超微粒子化法が適用できることを明らかにしている。

4. ガス感度に対する粒子径の影響を解析し、接触粒界、ネックおよび個々の粒子本体のそれぞれの特性が支配する 3つの粒子径領域が存在することを示すと同時に、これに適合する微細構造モデルを提案し、粒子径が空間電荷層の厚みの 2 倍と同程度あるいはそれ以下となる超微粒子領域で急激に高感度化する現象を統一的に説明している。

5. 少量の Al^{3+} を固溶した SnO_2 粒子を用いた素子では、20nm 以上の粗大な粒子径であっても高いガス感度が得られることを示すと同時に、これが空間電荷層の厚みの増大に基づくものであることをゼーベック係数測定が明らかにし、上述の微細構造モデルにおいて粒子径と相対関係にある空間電荷層の制御によって高感度化が達成できることを実証している。

以上、本論文は半導体ガスセンサにおける素子の微細構造とセンサ特性との関係を基礎的に明らかにし、微細構造制御による高感度センサの設計指針を確立し

たもので、セラミックス科学およ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) 長尾 知 浩 (鳥取県)
 学位記番号 総理工博甲第89号
 学位授与の日付 平成 3 年 3 月 27 日
 学位論文題目 七員環を含む多環縮合芳香族化合物、シクロヘプタピラジノキノキサリン誘導体の会合体形成能の研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 竹 下 齊
 (副 査) 〃 〃 田 代 昌 士
 〃 〃 〃 今 石 宣 之
 〃 〃 〃 入 江 正 浩

論文内容の要旨

近年、次世代の機能材料として有機化合物にかけられている期待はますます大きくなっている。この際、分子のもつ物性自身を機能とする分子素子の場合、何らかの手段による組織化が不可欠であるが、自ら集合して、組織化できるような分子を設計する事が望まれる。中でも、一定の秩序をもって集合し、その結果として新たな物性を発現するようなポテンシャルをもつ分子の設計は重要である。本論文は非交互共役構造を含む縮合多環芳香族化合物の一種が酸性溶媒中で J-会合体を形成する事を初めて見だし、その J-会合体形成の構造要件を明確にしたもので 6 章から成っている。

第 1 章は序論であり、本研究に関連する分子の会合に関する従来の研究成果を概説すると共に、非ベンゼン系芳香族化合物の物性の特異性を電子共役構造の面から考察し、本研究の意義と背景を示した。

第 2 章では、ジシクロヘプタ [5,6: b] ピラジノ [2,3-g] キノキサリン-3,11-ジオン及びその関連化合物の合成に就いて述べた。著者は著者の属する研究室で開発された P-トロポキノンの簡便合成法によって得られる各種トロポキノ誘導体と 1,2,4,5-テトラアミノベンゼンとを縮合させ、一挙に五環性化合物を合成したこの際、キノン成分の化学量論比を調節する事により非対称構造をもつ誘導体を段階的に得る経路も開拓し

た。同時に、これら合成誘導体の構造を分光学的に精密に解析し、以後の物性的変化を検知・定量・評価する為の指針を得た。

第3章では、第2章で合成した五環性誘導体の紫外・可視吸収スペクトルに於ける溶媒の極性変化と吸収極大の変化の挙動、及びNMRスペクトルに於ける溶媒効果から酸性溶媒中において、五環性誘導体が共役酸との塩を形成することを見いだした。更に、種々の分光測定、特に蛍光スペクトルの測定によって、これらが Stokes 損失の少ない共鳴発光を示すことから、J-会合体であることを証明した。この際、会合種を識別する分光学的知見を解析し、会合の成否、会合体が J-会合体か否かを判別する根拠を提唱した。注目すべき事に、これら J-会合体を形成する系では同時に ESR スペクトルからカチオンラジカル種を生成しているが、紫外吸収スペクトルの濃度変化からこれらカチオンラジカル種は J-会合体の本質的な成分ではない事を証明した。

第4章では、シクロヘプタ[5,6]ピラジノ[2,3-b]フェナジン-10-オン誘導体の分光学的性質を解析し、これらが J-会合体を形成している事を証明した。これら、第3章で述べた五環性誘導体のトロポンの1個をベンゼン環に置き換えた誘導体についての結果によって、J-会合体の形成にはトロポン環は1個でも良い事を導いた。

第5章では、シクロヘプタ[5,6]ジベンゾ[h, j]ピラジノ-[2,3-b]フェナジン-14-オン誘導体など数種の類縁体を系統的に合成し、会合挙動を検討した。即ち、テトラアザアントラセン母核の両端にトロポン核と共に、アセナフチレン、フェナントレンなど、立体的にかさ高さの異なる縮合芳香環を導入したもの、立体的なかさ高さの異なる非環状置換基を導入したものなどの物性解析を行った。それによって、極めて明瞭に、J-会合体の形成にはトロポン環は1個必要である事、窒素原子は4個テトラアザアントラセン環系に配置されている事、環数は5個以上必要な事を見いだした。これらの条件を欠く時は J-会合体は得られない。即ち、テトラアザアントラセン環のピラジン環を除去した、四環性のシクロヘプタ[b]ベンゾ[g]キノキサリン-9-オンでは会合能すらない。また、分子短軸方向にはみ出した芳香環や置換基の立体障害は会合を妨げるが、置換基の位置によって会合速度に大きな差が生ずる事から、会合体の相互作用に関与する水素結合の

サイトを決定した。

第6章では、従来、J-会合体を形成する事の唯一知られているシアニン色素やメロシアニン色素と全く構造要素の異なる棒状多環極性芳香族誘導体が J-会合体を形成することの意義を述べ、この新規構造要素と機能性とを関連づけて、分子設計上の指針を提示し、将来の展望を述べて、結論とした。

論文調査の要旨

近年、次世代の機能材料として有機化合物が注目されるにつれ、分子素子への組織化の観点から集合性をもつ有機分子の合成設計が重要な事になって来た。中でも、一定の秩序のもとに集合し、新たな物性を発現する分子の合成設計は特に重要である。本論文は非交互共役構造を含む縮合多環芳香族化合物の一種が酸性溶媒中で J-会合体を形成する事を初めて見だし、その J-会合体形成の構造要件を明確にしたもので、以下に示す知見を得ている。

1. 各種トロポキノン誘導体と1,2,4,5-テトラアミノベンゼンとを縮合させる事により、一挙に五環性のジシクロヘプタ[5,6: b]ピラジノ[2,3- g]キノキサリン-3,11-ジオン及びその関連化合物を合成した。更に、キノン成分の化学量論比を調節する事により、異なったキノン成分を縮合した多種多様な非対称誘導体も段階的経路で合成した。

2. 上記化合物のアルキル誘導体合成のために、2,2-ジアリルオキシトロポンの Claisen 転位反応を再検討し、主生成物が異常経路によって生成することを証明し、その構造を解明した。

3. これら五環性誘導体の紫外・可視吸収スペクトルに於ける溶媒の極性変化と吸収極大の変化の挙動及び核磁気共鳴スペクトルに於ける溶媒効果から、酸性溶媒中においてこれら誘導体が共役酸との塩を形成して徐々に会合することを見いだした。蛍光スペクトルの測定によって、これら会合体が Stokes 損失の少ない共鳴発光を示すことから、J-会合体であることを証明した。

4. 会合体が生成するか否かも核磁気共鳴スペクトルによって識別できる事を示した。その結果、J-会合体以外の会合種の信頼性ある検出同定が可能になった。

5. これら J-会合体を形成する系では同時に電子スピン共鳴スペクトルにおいて、カチオンラジカル種が検出される事があるが、紫外吸収スペクトルの濃度変

化から、これらカチオンラジカル種は J-会合体の本質的な成分ではない事を証明した。更にこの濃度変化の解析結果から、これらトロポノイド誘導体が従来の既知化合物の100分の1以下の濃度でも J-会合体を形成する事を示した。

6. シクロヘプタ [5,6] ピラジノ [2,3-b] フェナジン-10-オン誘導体の分光学的性質を解析し、これらが J-会合体を形成している事を証明した。これによって、これら J-会合性の多環系色素誘導体にはトロポノ環1個が必須である事を示した。

7. シクロヘプタ [5,6] ジベンゾ [h, j] ピラジノ [2,3-b] フェナジン-14-オン誘導体の類縁体を系統的に合成した。その結果、骨格の強固な、環状置換基は立体障害によって会合を妨げ、骨格の柔軟な鎖状置換基でもその位置によっては会合速度に大きな差が生ずる事を見いだした。

以上、要するに本論文は対称な分子構造をもつ多環芳香族化合物がプロトン化することによって、J-会合体を形成することを初めて見いだし、その性質を明らかにしたもので有機合成化学上、価値ある業績である。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) 古澤高志(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第90号
 学位授与の日附 平成3年3月27日
 学位論文題目 ジベンゾシクロアルカン類の合成と反応性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士
 (副査) 〃 〃 齋藤省吾
 〃 〃 〃 小林宏
 〃 〃 〃 金政修司

論文内容の要旨

ある種のジベンゾシクロアルカン類は生理活性物質の母化合物として知られているが、それらの反応性について現在までに得られている知見は極めて少ない。その一つの原因として、これらの化合物の合成ルートが長く反応性を明らかにするに必要な十分な量を入力するのが困難であったことが考えられる。また、これらの化合物に対する求電子置換反応を用いる官能基の

導入法は一般的に困難である。ジベンゾシクロアルカン類、特にジベンゾ [a, d] シクロヘプテンなどの様な非対称形化合物に対する求電子置換反応において生成する位置異性体の数がベンゼン誘導体の場合のそれと比較して著しく多いことがその一つの理由である。従って、生成物の単離・精製は極めて困難となり、また、特定の位置に置換基を選択的に導入することは従来の方法では殆ど不可能であった。

上記のことから、ジベンゾシクロアルカン類の新しい合成法の開発及び位置選択的に置換基を導入する方法を確立することは架橋芳香族化合物の化学の進歩に寄与するのみならず有機合成化学上価値あることと思われる。

上記の観点より、本論文は種々の芳香族化合物の位置選択的合成に有効であった tert-ブチル基を位置の保護基として用いジベンゾシクロアルカン類、特にジベンゾ [a, d] シクロヘプテン類の合成及びそれらの反応性について種々検討を行ったので七章より構成されている。

第二章においては、まず、合成原料である、ピフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパンの tert-ブチル化反応を検討し、それぞれ対応するジ-tert-ブチル体が生成するが、プロパン体場合には収率が低いことを明らかにした。なお、ジフェニルプロパンの合成についても種々検討したが、目的物を得るに至らなかった。さらに、tert-ブチルベンゼンをジフェニルプロパン体及びジフェニルプロパン体の合成原料とするルートについて検討したが、いずれの場合にも多くの異性体が副生し実用性に乏しいことを明らかにした。

以上のようにして得られたピフェニル及びジフェニルアルカン類のジ-tert-ブチル体のクロロメチル化反応を検討し、それらの結果を第三章にまとめた。すなわち、ピフェニルの場合には、過剰のクロロメチル化剤を用いたにもかかわらずモノクロロメチル体のみしか生成せず目的としたビスクロロメチル体は得られなかった。一方、ジフェニルメタン誘導体の場合には、文献記載方法よりも容易に期待したビスクロロメチル体を得られる反応条件を見いだした。これに反して同一条件下に反応を行ったにもかかわらず、興味あることにジフェニルエタンのクロロメチル化反応では、予想したビスクロロメチル体の生成は認められず、一段階の反応でジベンゾ [a, d] シクロヘプテンとそのク

クロメチル誘導体との混合物が得られることを見いだした。さらに、過剰のクロメチル化剤を使用した場合にはビスクロメチル体のみが生成することを明らかにした。また、ジフェニルプロパン体の場合にも同様に分子内閉環反応が起こりジベンゾ[a, d]シクロオクテンとそのクロメチル誘導体の混合物が生成することが明らかとなった。しかしながら、それらの収率は低く、また、過剰のクロメチル化試剤を用いてもビスクロメチル体の選択的生成はできないことが明らかとなった。これらの事実及び先に述べたように、tert-ブチルジフェニルプロパンの合成が必ずしも容易でないことから、上記のプロパン体のクロメチル化反応はジベンゾ[a, d]シクロオクテン体の合成ルートとしては有利でないと思われる。しかしながら、上記の結果は少なくともジベンゾ[a, d]シクロヘプテン類の合成法としては本法が極めて有望であることを示唆している。

第四章においては、先に得られた4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビス(クロメチル)ジフェニルメタンを2,8-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの出発原料とする合成ルートについて検討した。すなわち、このビスクロメチル体のGrignard法やKolbe反応などによる直接炭素-炭素結合形成では目的物の2,8-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの収率は低く二量体に対応する化合物が主生成物であった。そこで所謂サルファー法を用いる合成ルートを再検討することにより、目的物が容易に得られる新しい条件を見いだした。

第五章では、2,8-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの求電子置換反応について検討した。すなわち、臭素化反応、ニトロ化反応及びクロメチル化反応などの求電子置換反応を種々の条件下に行った。前二者の反応においては、目的とした化合物の生成は認められず極めて複雑な生成物の混合物のみしか得られなかった。このような反応系中においてプロトンが生成し得る場合には、恐らくシクロヘプテン環が不安定で開環反応が進行することが複雑な生成物の混合物を与える要因の一つであろう。一方TiCl₄を触媒とするクロメチル化反応は期待したモノ体及びビス体を与えることが明らかとなった。なお、ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンそれ自身のクロメチル化反応を行い対応するモノ体を単離することに初めて成功した。さらに、先に得られたクロメチル-ジベンゾ[a, d]シ

クロヘプテン類の還元でメチル体へと導き、さらに保護基を脱離することにより対応するメチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテン類を選択的に合成できることを初めて明らかにした。以上の結果を詳細に検討して、これら生成物の構造を推定すると共に、ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの3及び7位が親電子試薬に対して活性であることを明らかにした。

第六章では、3,7-ジ-tert-ブチル-1,9-ビス(クロメチル)-及び2,8-ジ-tert-ブチル-4,6-ビス(クロメチル)ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンと種々の芳香族との反応をルイス酸触媒存在下に行い、前者の場合には対応するジベンジル体が生成するが、後者は芳香族の種類によっては[2.1.4]シクロファン体が一段階で容易に生成することを初めて明らかにした。さらに、[1.1.1]オルトシクロファン類の生成が4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビス(クロメチル)ジフェニルメタンとベンゼンとの反応においても認められた。以上の結果は多架橋シクロファン類の合成化学に極めて大きな寄与をなすものである。

第七章では、本研究で得られた成果を要約した。

論文調査の要旨

ジベンゾシクロアルカン類、すなわち[n, m]オルトシクロファンは脂環構造の環員数及びnやmの数の違いによって異なる反応の場を与えることから、それぞれ特異な反応性や機能性あるいは生理活性が期待される一群の化合物である。

本論文において著者は、ジベンゾシクロアルカン類の母化合物の合成は一般に困難であり系統的な研究は殆どなされていないこと、さらに、位置異性体の数が極めて多く、母化合物の親電子置換反応により得られた生成物から目的とする置換体の単離・精製は容易でないこと、従って、またこれら化合物の反応性や機能性を明らかにするのに必要な量を得ることが困難であることに着目して、ジベンゾシクロアルカン類の簡便な合成法の開発と反応性について詳細な研究を行っている。主な成果は次の通りである。

1. 1,3-ジフェニルプロパンの合成ルートを種々検討し、カルコン体の還元によるルートが実用的に有用であることを明らかにしている。

2. ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、及びジフェニルプロパンのtert-ブチル化反応は4,4'-ジ-tert-ブチル-tert-ビフェニル及びジ-tert-ブチル

ジフェニルアルカン類の合成法として優れていることを明らかにしている。

3. 4,4'-ジ-tert-ブチルピフェニルのクロロメチル化反応においては、過剰のクロロメチル化剤を用いたにも拘わらず、2-クロロメチル体のみが選択的に得られ、2,2'-ビス(クロロメチル)ピフェニル体は生成しないことを初めて見いだした。

4. (4,4'-tert-ブチル)-1,2-ジフェニルエタンのクロロメチル化反応においては、導入されたクロロメチル基による環形成が優先的に進行して、3,7-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテン、その1-クロロメチル体及び1,9-ビス(クロロメチル)体の混合物が得られ、2,2'-ビス(クロロメチル)-1,2-ジフェニルエタン体は生成しないことを初めて見だしている。また、(4,4'-ジ-tert-ブチル)-1,3-ジフェニルプロパンの場合にも、環形成が優先し、3,7-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロオクテン及びそのクロロメチル体の混合物が生成することを明らかにしている。

5. 2,8-ジ-tert-ブチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの臭素化、ニトロ化などの親電子置換反応を種々の条件下に検討し、反応系中で発生するプロトンやカチオン類はジベンゾ[a, d]シクロヘプテンのベンジル部位を攻撃して、開環生成物を与えた可能性を指摘している。一方、本化合物のクロロメチル化反応は2,8-ジ-tert-ブチル-4-クロロメチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテン及び2,8-tert-ブチル-4,6-ビス(クロロメチル)ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンを与え、それらの還元反応により対応する2,8-ジ-tert-ブチル-4-メチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテン及び2,8-ジ-tert-ブチル-4,6-ジメチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンが容易に得られることを明らかにしている。

6. ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンそれ自身のクロロメチル化反応では、モノクロロメチル体及びビスクロロメチル体得られるが、それらの還元反応により対応するメチル体に誘導して先に述べた種々のメチルジベンゾ[a, d]シクロヘプテンのスペクトルとの比較検討により、これらクロロメチル体及びビスクロロメチル体の構造を決定し、ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンの5及び8位にクロロメチル基が選択的に導入されたことを明らかにしている。この結果はジベンゾシクロアルカン類の親電子置換反応の配向性に対して重要な示唆を与えるものである。

7. 2,8-ジ-tert-ブチル-4,6-ビス(クロロメチル)ジ

ベンゾ[a, d]シクロヘプテンとベンゼンとの反応では[2.1.4]シクロファン体が生成する新規な反応を見だしている。さらに、各種置換ベンゼンとの反応を詳細に検討し、多架橋シクロファンを与えるか、あるいは対応する2,8-ジベンジル体を与えるかの生成物選択性がベンゼン環上の置換基の種類と位置に支配されることを明らかにしている。なお、3,7-ジ-tert-ブチル-1,9-ビス(クロロメチル)ジベンゾ[a, d]シクロヘプテンとベンゼンとの反応では、3,7-ジベンジル体のみが得られることを見だしている。

8. 上記の反応の拡張として、4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ビス(クロロメチル)ジフェニルメタンとベンゼン類との反応を検討して、トリベンゾノナン誘導体が生成することを明らかにしている。

以上要するに本論文は、ジベンゾシクロアルカン特にジベンゾ[a, d]シクロヘプタン体及びそのメチル誘導体の位置選択的合成法を開発するとともに、それらの反応性について詳細に検討したものであり、構造有機化学、有機合成化学上、価値ある成果である。

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) 山本豪紀(愛媛県)
 学位記番号 総理工博甲第91号
 学位授与の日付 平成3年3月27日
 学位論文題目 1,3-双極性環状付加反応に供する不斉 α , β -不飽和エステルの創製

論文調査委員

(主査)	九州大学	教授	金政修司
(副査)	〃	〃	竹下齊
〃	〃	〃	小林宏
〃	〃	〃	香月勲

論文内容の要旨

最近の有機化学の急速な進展に伴って、有機合成方法論の研究は、単なる骨格合成から立体選択的合成、さらには、一方の鏡像体のみを選択的に合成する高立体選択的不斉合成へと、より複雑な立体化学の制御法の確立を指向している。一方、1,3-双極性環状付加反応は、双極子と親双極子との適当な組み合わせによって多様な骨格を立体選択的に構築できる有用な複素環

合成法なので、高効率的に不斉制御しながらこの反応を行うことができれば、光学活性複素環の優れた合成法を提供することになる。

1,3-双極性環状付加反応では、Diels-Alder 反応と異なって、ルイス酸触媒により双極子や親双極子の反応部位と不斉制御子との間の立体配座を固定して反応に供することができない。従って、高効率的な不斉1,3-双極性環状付加反応を達成するためには、無触媒下においても高い配座安定性を有し、しかも官能基の一方のジアステレオ面が有効に遮蔽され得るキラルな双極子や親双極子を開発する必要がある。高立体選択的な1,3-双極性環状付加反応例が限られている現状では、高ジアステレオ選択的な不斉1,3-双極性環状付加反応の成功例は少なく、一般に適用できる概念に基づいた反応は殆ど知られていない。

1,3-双極性環状付加反応における活性な親双極子である α 、 β -不飽和カルボニル化合物の β 位に不斉制御子を導入したキラル親双極子は、不斉源が反応部位の近傍に位置するので高いジアステレオ面選択性が期待される、広範囲にわたる不斉1,3-双極性環状付加反応への利用ができる、などの利点を有する。この観点から、入手容易で高いジアステレオ面選択性が期待できるアминаール型不斉制御子を β 位に有する α 、 β -不飽和エステルの創製と1,3-双極子環状付加反応について研究した結果を本論文にまとめた。

第1章は緒論で、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、 β 位に種々のアминаール不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステル類の合成を検討した。まず、(S)-N-ベンジルバリノールとメチル(E)-4-オキソ-2-ブテノアートとの縮合では、 β 位にオキサゾリジン不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルが得られたが、2,4-シス体と2,4-トランス体との混合物であり、加水分解に対する不安定さのためにジアステレオマーを単離・精製することはできなかった。そこで、(S)-プロリンから誘導した(S)-2-(アニリノメチル)ピロリジンと α 、 β -不飽和アルデヒドとの反応を行い、 β 位に双環性のペルヒドロピロロ[1,2-c]イミダゾール不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルをジアステレオ選択的に得た。この双環性アминаール不斉制御子を有するオレフィンには、加水分解に対して高い安定性をもつ。さらに、不斉制御子導入時の立体異性体生成の回避と不斉環状付加反応の遷移状態を単純化

する目的で、 C_2 -対称性1,2-ジフェニル-1,2-ジアミノエタンと α 、 β -不飽和アルデヒドとの縮合によりイミダゾリジン不斉制御子を有するオレフィンを合成した。

第3章では、単環性のオキサゾリジン不斉制御子および双環性ペルヒドロピロロ[1,2-c]イミダゾール不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルとN-リチオ化アゾメチンイリドとの反応を検討し、殆ど前例のないアゾメチンイリドの不斉1,3-双極性環状付加反応を高いジアステレオ面選択性で達成できた。X線結晶構造解析と不斉制御子の除去とを基にして環状付加体の絶対立体配置を明らかにし、反応の遷移状態を考察した。まず、 β 位に(4S)-3-ベンジル-4-イソプロピルオキサゾリジン-2-イル不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルは、2,4-シス体と2,4-トランス体との混合物のまま用いてN-リチオ化アゾメチンイリドとの反応を行うと、それぞれの異性体がジアステレオ面選択的に反応した環状付加体が生成した。一方、(3R,7aS)-2-フェニルペルヒドロピロロ[1,2-c]イミダゾール-3-イル不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルとN-メタル化アゾメチンイリドの反応を行い、ジアステレオ選択的に環状付加体を得た。この反応では、syn periplaner 配座の α 、 β -不飽和エステルが反応に関与していることを明らかにした。反応で得られた環状付加体のピロリジン窒素上をトシル保護したのち、不斉制御子を除去して光学的に純粋な4置換ピロリジンを得た。

第4章では、 C_2 -対称性ジアミンから誘導したイミダゾリジン不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルとN-メタル化アゾメチンイリドの反応を検討した。N-フェニル置換 α 、 β -不飽和エステルとの反応におけるジアステレオ面選択性は中程度にとどまったが、N-メチル置換 α 、 β -不飽和エステルとの反応は完全にジアステレオ面選択的であった。さらに、アゾメチンイリドのエステル基や α 、 β -不飽和エステルの窒素上の置換基が遷移状態の安定性に大きく関与し、 α 、 β -不飽和エステルとイリドの組み合わせの違いにより α 、 β -不飽和エステルの反応に主に関与するジアステレオ面が異なることが見いだされた。また、N-フェニル置換 α 、 β -不飽和エステルとの反応で得られた環状付加体のN-トシル体のX線結晶構造解析を基に、(-)-1,2-アニリノ-1,2-ジフェニルエタンの未知の絶対立体配置を1R, 2Rと決定できた。

第5章では、まず、双環性不斉制御子をもつキラル α 、 β -不飽和エステルとリチオ化グリシナートとの Michael 反応を検討した。ジアステレオ選択的に生成した Michael 付加体は、不斉制御子の除去を行った後に光学活性 γ -ラクタムへと誘導し、この反応も、第3章で述べた環状付加反応と同様なジアステレオ面選択性を示すことを明らかにした。ついで、ニトリルオキシドとの 1,3-双極性環状付加反応を検討した。双極性不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルとの反応のジアステレオ選択性は低かったが、N-メチル置換イミダゾリジン不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルとの反応では、2つのレギオ異性体が生成したものの、それぞれのジアステレオ選択性は完全であった。

第6章は、第2章から第5章までの総括である。

論文調査の要旨

立体化学の完全な制御を指向する現在の有機合成化学において、新規な不斉合成法の開発は重要な研究課題の一つである。不斉双極性環状付加反応はキラルな複素環の合成法として有望であるが、この反応を高効率に行う一般的な方法は未だ開発されていない。この背景のもとに、著者は、広範囲の双極性環状付加反応に用い得るオレフィン性親双極子の開発の重要性に着眼し、アセタールあるいはアミナル型不斉制御子を β 位に有する α 、 β -不飽和エステルの創製と双極性環状付加反応について研究した結果を本論文にまとめた。主な成果は次のとおりである。

1. 入手容易な α -アミノ酸から誘導できる (S)-N-ベンジルバリノールおよび (S)-2-(アニリノメチル)ピロリジンとメチル (E)-4-オキソ-2-プテノアートとの縮合により、 β 位にアセタールあるいはアミナル不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステル類を新規合成している。バリノール体からはオキサゾリジン置換の α 、 β -不飽和エステル混合物 (シスおよびトランス体) が得られるのに対し、ピロリジン体からは加水分解に対して高い安定性をもつ双環性ペルヒドロピロロ [1,2-c] イミダゾール置換の α 、 β -不飽和エステルが単一のジアステレオマーとして得られることを明らかにしている。さらに、光学活性 1,3-ジフェニル-1,2-ジアミノエタン類との縮合により C_2 対称性イミダゾリジン不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルを合成している。

2. 単環性オキサゾリジンおよび双環性ペルヒドロピロロ [1,2-c] イミダゾール不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルと N-リチオ化アゾメチンイリドとの 1,3-双極性環状付加反応はほぼ完全なジアステレオ選択性で進行することを見いだしている。前者は anti-periplanar 配座が専ら反応に関与するのに対して、後者は synperiplanar 配座が関与する点で対照的な結果であることを示し、その差異を立体的要因で説明している。

3. C_2 対称性イミダゾリジン不斉制御子を有する α 、 β -不飽和エステルと N-メタル化アゾメチンイリドとの反応では、選択されるジアステレオ面の種類と選択性がイミダゾリジン環窒素上の置換基およびイリドのエステル置換基に大きく依存することを見いだしている。これらの差異は、窒素上の置換基の種類によってイミダゾリジン環の安定立体配座が異なるため、反応に関与する配座が変化する結果であるとして合理的に説明している。

4. N-メチル置換イミダゾリジン不斉制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルの環状付加反応は完全にジアステレオ選択的に進行し、選択されるジアステレオ面の予測も容易に行えるなど、この不斉制御子の有用性を明らかにしている。さらに、これらの研究を通して、従来未知の (-)-1,2-ジアニリノ-1,2-ジフェニルエタンの絶対立体配置を 1R, 2R と決定している。

5. 双環性ペルヒドロピロロ [1,2-c] イミダゾール基をもつ α 、 β -不飽和エステルとリチオ化 N-(2,2-ジメチルプロピリデン)グリシナートとの Michael 反応が完全にジアステレオ選択的に進行することを明らかにし、これを利用して光学活性 γ -ラクタムを合成している。

6. 高ジアステレオ選択的反応の達成が困難とされていたニトリルオキシドとの環状付加反応に、アミナル置換された α 、 β -不飽和エステル類を用いて高い選択性を達成している。特に、メチル置換イミダゾリジン制御子をもつ α 、 β -不飽和エステルとの反応で生成する2つのレギオ異性体は、共にほぼ完全にジアステレオ選択的生成物であることを見いだしている。

以上要するに、著者は、アセタールあるいはアミナル型不斉制御子を β 位にもつ種々の α 、 β -不飽和エステルを創製し、アゾメチンイリドあるいはニトリルオキシドとの双極性環状付加反応およびアゾメチ

ンイリドとの Michael 反応を高いジアステレオ選択性で達成することに成功した。これらの成果は、不斉双極性環状付加反応の分野に新局面を拓いた点で、有機反応化学および有機合成化学上価値ある業績である。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) 李承澤(韓国)
学位記番号 総理工博甲第92号
学位授与の日附 平成3年3月27日
学位論文題目 芳香環及び複素芳香環が縮環した
ビスクロ[4.4.1]ウンデカ-11オン
類の光反応に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士
(副査) “ “ 斎藤省吾
“ “ “ 竹下 齊
“ “ “ 入江正浩

論文内容の要旨

新規な光化学反応の探求や光機能分子のシステム化が光エネルギーの有効利用に重要であることは言をまたない。芳香環あるいは複素芳香環が縮環した双環構造を持つ化合物は、架橋部に由来する特異な反応性及び接近した縮環同士の相互作用に由来する機能性の発現が期待される。しかし、鎖状あるいは単環状の有機分子にくらべ、双環状化合物や複素芳香環化合物の光反応の研究は少ない。

以上のことから、光反応に活性な官能基や複素環を組み込んだ双環状化合物の光反応性を明らかにすることは、有機光化学上価値あるのみならず光エネルギー利用の面からも重要であると思われる。

上記の観点より、本論文は、芳香環及び含窒素複素芳香環が縮環した双環状ケトンであるビスクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オン類の光化学について種々検討を行ったもので、五章より構成されている。第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第2章ではジベンゾビスクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オン類の光反応を検討して、本反応は橋頭位の置換基の有無に大きく影響をうけること、さらに、従来合成困難なジベンゾ縮環10員環化合物が高選択的に得られることを明らかにした。すなわち、橋頭位に2個のエス

テルが置換したビスクロケトン体の光反応では、カルボニル炭素と橋頭位炭素間との結合切断(α -切断)より生成したアシル=アルキル=ジラジカルの脱カルボニル化反応及び水素移動反応を経由して *E*-ジベンゾビスクロデセンジエステル体が選択的に生成しすることを見いだした。また、*E*-ビスクロセン体は反応中光異性化し、最終的に *E*-体と *Z*-体との光平衡混合物を与えた。一方、無置換体及びモノエステル体の光反応では、 α -切断後直ちに水素移動が起こり、それぞれ対応するケテン体が生成した。また、安定な3級ラジカルを生じるモノエステル体の場合のケテン体の生成速度は、無置換体のそれよりも大きいことを見いだした。これらのケテン中間体は、メタノール処理によりジベンゾビスクロデカンモノエステル及びジエステルを与えた。上記の結果は従来合成困難な芳香環縮環10員環化合物の高選択的合成法として、本光反応が有望であることを示唆し、有機光合成化学上価値ある知見である。さらに、カルボニル基の光反応で有効なクエンチャーであるナフタレンが本反応に及ぼすクエンチング効果について検討し、200 mol%のナフタレン共存下反応温度5℃ではクエンチング効果は殆ど認められないが、反応温度を-70℃に低下するとクエンチング効果が顕著に現れること、及び分子内にナフタレンが縮環した誘導体では完全に反応はクエンチされるなど興味ある結果を得た。なお、a) ビシクロ環化合物に特徴的な速やかな環反転運動による架橋位カルボニル基のクエンチャーからの保護、及び、b) カルボニル $n \rightarrow \pi^*$ 三重項状態の寿命の温度依存性、の2つの観点から上記の結果について考察した。

第3章では、第2章で述べたケテン生成反応の機構を重水素同位体を用いて検討した。まず、ジベンゾビスクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オンモノ及びジエステルの加水分解、重水処理、熱的脱炭酸反応により橋頭位に1及び2個重水素が置換した誘導体を高収率かつ高同意体純度で合成した。次いで、重水素化体の光反応を行い、生成物および未反応物中の重水素を測定した結果から、ケテン生成時の水素移動は完全に分子内過程で進行していることを明らかにした。また、その水素移動段階では2次速度論的同位体効果 ($k_H/k_D = 1.09 \pm 0.05$) が観測された。

第4章ではヘテロ芳香環であるピラジン及びそのベンゾ縮環体の合成、コンフォメーション解析、及び光反応について検討した。まず、ピラジン及びそのベン

ゾ体が縮環した5種のビシクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オン類を対応するビス(プロモメチル)体とジメチルアセトンジカルボキシレートとのワンポット反応により合成し、温度可変NMRスペクトルによりそれらのコンフォメーションについて検討した。その結果、ベンゾ芳香環が縮環した類縁体で以前見だされていたタイプのBoat-Chair型コンフォマーの他に、これまで検出されていない積層構造のTwin-Chair型コンフォマーを初めてスペクトル的に確認することに成功した。さらに、ジ[2,3-(5,6,7,8-ジベンゾキノキサリノ)]体は室温で90%以上がTwin-Chair型コンフォマーとして存在していることを見いだした。この現象は、6員環ヘテロ環内に在る電気陰性度の大きい窒素原子が積層配置で最も接近した炭素原子上の電子密度を低下させるため、縮合環間の電子的反発が減少し、Twin-Chairコンフォマーの安定性が増加したためと推論した。この推論は積層配置の化合物を構造設計する際有益な知見を与える。次に、Twin-Chairコンフォマーが多く存在するジ(2,2-キノキサリノ)縮環ビシクロ体をメタノール共存下照射して得られたラジカル種はTwin-Chair構造の寄与のため長寿命で、8ヶ月以上室温で安定に存在し得るのに比べ、Twin-Chair構造が不利なジ(6,7-キノキサリノ)ビシクロ体の照射で生成するラジカル種は不安定で、室温で数時間程度の寿命しかもたないことを見いだされた。また、対応するモノシクロ体はさらに不安定であった。上述したように、短寿命のラジカルを分子内相互作用が可能な積層構造に組み込むことにより安定化できたという興味ある知見が得られた。

第5章では本研究で得られた成果を要約した。

論文調査の要旨

二個の芳香環が縮環したシクロアルカン類、すなわち[n.m]オルトシクロファン類はパラシクロファン及びメタシクロファン類と異なって反応性についての知見はほとんど知られていない。一方、芳香環の種類及び架橋部における置換基の種類の違いによりこれらの立体配座は大きく変わり、それぞれの立体配座が特異な反応の場を提供し得ることが期待できる。特に、互いに接近した分子内の芳香環同士の相互作用に由来する機能的発現には期待がもたれる。このように[n.m]オルトシクロファン類は有機合成化学や有機構造化学の分野において興味ある有機化合物群であるにもか

かわらず、反応性、特に光化学に関する情報は極めて少ない。その原因として、これらの化合物の合成が容易でなく反応性や機能性を詳細に検討するに必要な量の化合物を得ることは困難であったことが考えられる。著者は本論文において、以上の背景に基づき架橋部位に光反応に活性な官能基であるカルボニル基をもつ[3.3]オルトシクロファン的一种である種々の標記化合物を合成しそれらの光化学反応を系統的に検討し、以下に述べる興味ある結果を得ている。

1. ジベンゾビシクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オンのジエステル体の光反応では、通常のカルボニル化合物の場合と異なって容易に脱カルボニル反応と同時に水素移動が進行して対応するジベンゾシクロオクテン体が単一生成物として高収率で生成することを見いだしている。一般に、ケトン体の光反応においては種々の生成物の複雑な混合物が得られるに比較して、上記の反応は単一生成物を与え合成法としても有用である。さらに、モノエステル体及び無置換体の本光反応において生成するケテン中間体をメタノールで捕捉することによりその存在を実証している。このケテン中間体の生成について種々検討しその機構を提案している。

2. 種々のカルボニル化合物の光反応に対して有効な消光剤であるナフタレンの本光反応に及ぼす効果について検討し、その効果は反応温度に依存することを見いだしている。すなわち、反応温度5℃では消光効果はほとんど認められないが、-70℃ではその効果が顕著に認められた。なお、分子内のベンゼン環の代わりにナフタレン環を導入したベンゾナフトビシクロ体の光反応においては、同一分子内のナフタレン環により消光され反応は全く進行しないことを明らかにした。

3. 橋頭位に重水素同位体を導入したジベンゾビシクロ体を高収率かつ高同位体純度で合成して、その光化学反応を詳細に検討し、ケテン中間体の水素移動段階における速度論的二次同位体効果を観測している。

4. ベンゼン環の代わりにピラジン及びキノキサリン環などのヘテロ芳香環を持ったベンゾピラジノ-、ジピラジノ-、ベンゾキノキサロ-及びキノキサロビシクロ体を初めて合成している。それら化合物の立体配座について検討し、ジベンゾ体の場合と異なってboat-chair型のみでなく新たにtwin-chair型立体配座が存在することをスペクトル測定により初めて明らかにした。特に、ジベンゾキノロ体の場合室温では90%以上がtwin-chair型として存在していることが

見いだされている。

5. この twin-chair 型配座異性体が多く存在するピシクロ体をメタノール共存下に照射した場合、極めて安定なラジカル種が発生することを初めて見いだしている。

以上要するに本論文は、種々のピシクロ[4.4.1]ウンデカ-11-オン類を合成するとともに、それらの光化学反応について詳細に検討したものであり、有機構造化学、理論有機化学、有機合成化学上、価値ある成果である。

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) 曾 曙 明 (中国)

学位記番号 総理工博甲第93号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 A STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MESOPHASE PITCH-BASED CARBON FIBER
(メソフェーズピッチ系炭素繊維の構造及び物性に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲

(副査) 〃 〃 齋藤 省吾

〃 〃 〃 西村 幸雄

〃 〃 〃 入江 正浩

論文内容の要旨

メソフェーズピッチ系炭素繊維は価格、機能両面から次世代素材として大いに期待されているが、現在の製造法及び繊維物性はいずれも不十分である。原料メソフェーズピッチに対して数多くの問題点が指摘されており、ピッチのコスト削減、安定な紡糸、不融反応性の向上などが上げられる。一方、ピッチ系炭素繊維は PAN (polyacrylonitrile) 系炭素繊維と比べて、高弾性率を示すが、引張、圧縮強度が低い。これらの問題の解決にはメソフェーズピッチならびに製糸法の両面から究明することが必要である。炭素繊維製造工程中の不融と炭化は、製造コストを押し上げる大きな要因であるのみならず、生成炭素繊維の構造、ひいては物性に及ぼす影響も大きい。

本研究では、メソフェーズピッチ系炭素繊維物性を改善することを目標として、ピッチ繊維の不融及炭化反応を制御して、スキナーコア構造の誘導、繊維融着の防止、延伸炭化により、繊維のコアメソジェン分子の溶解性の維持と繊維軸配向の向上を通して、炭素繊維の物性を改善することを検討した。

第1章では、本論文の目的と意義を述べた。

第2章では、“高温不融によるスキナーコア構造の誘導”について記述した。コールタール系メソフェーズピッチ繊維を空气中、昇温速度5及び15℃/minで350℃に昇温し、0～30分不融化した後、さらに昇温速度10℃/minで600℃、1300℃で炭化、仮焼した。得られた炭素繊維断面の光学組織やSEM像の観察から、昇温速度15℃/min、15分の不融で直径10μm程度の繊維にスキナーコア構造を誘導できることを認めた。速い昇温速度と高い不融化温度がスキナーコア構造ならびにコア内の大きなドメイン組織の導入に有利であることを明らかにした。

第3章では、“低温、低酸素濃度不融によるスキナーコア構造の誘導”について記述した。コールタール系メソフェーズピッチ繊維を10 vol.% O₂中、昇温速度15℃/minで230、270℃に昇温し、種々の時間不融化した後、昇温速度1～30℃/min、600℃で炭化、10℃/min、1300℃で仮焼した。炭素繊維断面のSEM像の観察結果から、スキナーコア構造の生成、スキンの厚さ及びコア内の炭素平面の配向、ドメイン組織の寸法が不融条件(温度、時間、昇温速度及び酸素の濃度)と炭化昇温速度に強く影響され、低い酸素濃度が低温(230～270℃)でのスキナーコア構造の誘導に必要であることを明らかにした。これらの結果は、ピッチ繊維の半径方向に伴う酸化剤の浸透と酸化反応によるスキン部分での消費との競争によって決定される不融勾配がスキナーコア構造の生成と相関することを示唆している。速い炭化昇温速度はコア内のメソジェン分子の溶解、成長を促進し、より大きなドメイン組織とそのオニオン配向を与えた。

第4章では、“酸化不融/溶剤抽出によるスキナーコア構造の誘導”について記述した。酸化不融/溶剤抽出から成る二段階不融化を利用し、低温でスキナーコア構造を誘導した。まず、コールタール系メソフェーズピッチ繊維を空気或は10 vol.% O₂中、昇温速度15℃/min、270℃で短時間不融化し、引き続きテトラヒドロフラン(THF)やベンゼンを溶剤として

ソックスレー中で15~300分抽出した後、昇温速度 1~10°C/min, 600°Cで炭化した。スキンの厚さ、コアの直径、ドメイン組織のサイズ及び炭化時の繊維の溶解と融着の制御等に対する酸化不融化時間、抽出時間及び炭化昇温速度の影響を明らかにした。酸化不融化はスキンの厚さやコアのドメイン組織を支配し、溶剤抽出はさらにスキンの不融化を進め、繊維融着を抑制することを分担している。こうした二段不融化により繊維融着を完全に抑制しつつ、スキン厚さ及びコアのドメイン寸法を独立に制御できる。

第5章では、“石油系メソフェーズピッチ繊維のスキナーコア構造の誘導”について記述した。石油系メソフェーズピッチ繊維を270°C, 10 vol.% O₂中短時間、あるいは空气中15分不融化し、引き続き THF で30分抽出した。空气中15分の不融化/THF中30分の抽出、或は 10 vol.% O₂中25分で不融化した後、炭化すると、スキナーコア構造を導入できた。¹H-NMRと¹³C-NMRの分析から、石油系メソフェーズピッチは構成分子中に多量のナフテン環やアルキル側鎖を含み、酸化反応に対する高反応性を有するにもかかわらず、スキナーコア構造を誘導できる範囲が狭いことが判った。不融化した繊維のEPMAによる酸素の繊維半径方向の分布を分析した結果、高い不融化反応性のため、繊維内部の不融化も急速に進行し、スキナーコア構造の導入を難しくしていることを明らかにし、酸化と抽出を組み合わせた二段不融化の有効性を示した。

第6章では、“スキナーコア構造繊維の延伸炭化により生成した炭素繊維の構造と物性”について記述した。種々の不融化条件で不融化したコールタール系メソフェーズピッチ繊維の両端に一定の荷重をかけて5~30°C/min, 600°Cで、あるいは繊維を一定の長さに固定して5°C/min, 1300°Cで炭化し、さらに2500°Cで黒鉛化した。生成した炭化及び黒鉛化繊維の機械物性及びX線回折、SEMによる構造解析から、延伸による繊維物性への改善が繊維の不融化程度に強く依存されることを明らかにした。スキナーコア構造を持つ炭化、黒鉛化繊維はより高い配向性、弾性率を示した。さらに炭化時の延伸により、コア内の炭素平面が緻密に積層しかつ繊維軸方向の配向度が向上し、その結果、繊維の密度と引張強度が改善され、さらに黒鉛結晶を成長させることができた。適当な不融化では、延伸時の繊維表面間の融着が完全に抑制できるとともに、コアのメソジェン分子が延伸により積層、配向し、繊維

の引張強度が大幅に改善できるのであろう。完全な不融化後は、繊維内部のメソジェン分子の溶解性が消失し、延伸しても、分子の配向性及び積層は殆ど変わらず、繊維の構造及び物性への影響が小さい。

第7章では、本論文を要約し、結論を述べた。

論文調査の要旨

メソフェーズピッチ系炭素繊維はその優れた特性から次世代の高機能材料として注目され、広く研究されているが、コスト、強度ともに工業的使用条件を満たすに十分な水準には達していない。メソフェーズピッチの調製法、炭素繊維製糸法の革新が強く期待されている。本論文はピッチ系炭素繊維の製造工程中、ピッチ繊維の不融化過程で繊維強度が増加し、液晶分子の配向が固定されることに注目して不融化条件を選択し、繊維形状と同時に、繊維内部の溶解性を保持することによって、スキナーコア構造を導入できることを明らかにした。この成果に基づき、不融化した繊維を延伸炭化すれば、生成炭素繊維の軸配向性さらに強度を向上できることを見出したものである。本論文の主な成果は次の通りである。

1. 著者は先ず生成炭素繊維にスキナーコア構造を誘導できる不融化条件を探索し、高速昇温 (15°C/min)、高温 (350°C) 及び短時間 (15分) の不融化後、炭化すれば直径 10 μm の炭素繊維にスキナーコア構造を誘導できることを認めている。さらに酸素濃度を 10 vol.% とすれば、230~270°C で不融化しても、スキナーコア構造を導入できることを見出した。

2. 不融化繊維の繊維直径方向の酸素分布を電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて測定し、ピッチ繊維の直径方向の不融化が酸素の拡散供給と酸化反応速度の競争によって決定されることを見出した。高温、短時間不融化では、表面の速い酸化により表面のみが不融化されること及び低濃度の酸素を用いれば、酸素が繊維表面領域で消費されて繊維内部への拡散が抑制されることにより、直径方向に酸化勾配が形成され、スキナーコア構造が誘導できることを明らかにしている。

3. 酸化不融化後、溶媒抽出によりピッチ繊維表面の不融化を完成させることによってスキナーコア構造を容易に誘導できることを見出している。この方法によりスキンの厚さ及びコアの溶解性を独立に制御できる。溶媒が繊維表面近傍に残存する溶融成分を抽出す

ることによって、不融化を完成できることを認め、新しい不融化法を示唆している。

4. 酸化反応性の高い石油系メソフェーズピッチ繊維の空気による不融化では、酸化反応が繊維内部まで急速に進み、スキナーコア構造の導入が空気酸化不融化のみでは難しいことを認めている。これに対して、酸化不融化、溶剤抽出を組み合わせた不融化がスキナーコア構造の導入に有効であることを示している。

5. 不融化程度の異なるピッチ繊維を延伸しながら炭化すると、生成した炭素繊維の引張弾性率、引張強度を顕著に向上できることを見出し、新規な高性能炭素繊維製造法を提案した。不融化程度及び炭化時の延伸条件を選択することにより、生成炭素繊維の密度、黒鉛化度、配向度を向上できることが性能向上の理由であることを明らかにしている。

要するに、本論文はメソフェーズピッチ繊維に不融化条件の選択によりスキナーコア構造を導入できることを明らかにした上に、延伸炭化を施すことによって、生成炭素繊維の引張強度、弾性率を向上できることを示し、さらに炭素繊維の物性の向上をもたらす構造因子を解明した。これらの成果は有機工業化学、炭素材料科学上、価値ある業績であり、工業的な応用も可能である。よって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) 費又慶(中国)

学位記番号 総理工博甲第94号

学位授与の日付 平成3年3月27日

学位論文題目 CARBONIZATION OF COAL TAR PITCH AND ETHYLENE TAR PITCH INTO HIGH GRADE NEEDLE COKE
(コールタールピッチおよびエチレンタールピッチの高品位ニードルコークスへの炭化に関する研究)

論文調査委員

(主査)	九州大学	教授	持田 勲
(副査)	〃	〃	小川 禎一郎
〃	〃	〃	西村 幸雄
〃	〃	〃	蔵元 英一

論文内容の要旨

重質残渣油の高度利用として、ディレードコーキング(Delayed Coking)により、高黒鉛化性炭素材であるニードルコークスが製造されている。ニードルコークスは苛酷な条件で使用される電気製鋼用黒鉛電極の必須骨材として大量に使用され、炭素層面が一軸配向した流れ組織に帰因する極めて低いCTE(熱膨張係数)、黒鉛化時の低いpuffing(不可逆膨張)ならびに高密度が強く求められている。石油系重質油を原料とする場合、ニードルコークスと同時に付加価値の高いガソリンと灯・軽油が高収率(約70wt%)で生成するが、芳香族の高い石炭系重質油(コールタール)からはニードルコークスが唯一の製品であり、石油製品に対する競争力はその品質に依存する。ところで、最近、低品質石炭の配合や省エネルギーのための乾留炉温の低下によって、コールタールピッチ(CTP)はヘテロ元素含量が増加して炭化性が劣化している。そのため、ニードルコークスはモザイク組織を多く含み、CTEが増加し、また、窒素が激しいpuffingを引き起こす。一方、エチレンタールピッチ(ETP)はナフサ分解時に大量に副産されており、芳香性に富む高純度の炭化水素混合物にもかかわらず、炭化反応性が高いため、ニードルコークスや炭素繊維の原料としての利用が難しいとされている。このような高度利用の道を拓くために、ニードルコークスの形成条件、炭化反応機構、原料の組成・構造や炭化条件と生成コークス構造・物性との相関を明らかにし、さらに原料の高度精製・調整法を開発することが必要である。

本研究ではディレードコーカーのモデル炭化装置であるチューブボム(Tube Bomb)を用いて、コールタールピッチおよびエチレンタールピッチの最適炭化条件を原料の組成・構造と関連して検討した。さらに、溶剤抽出によりCTPから有害な含酸素・窒素化合物を分離除去し、また、CTPをETPと共炭化することにより、CTEも窒素含量も低いニードルコークスの調整を試みた。

第1章では、研究の意義と目的ならびに概要について述べた。

第2章では、チューブボムを用いて、キノリン不溶分(QI)を含まないコールタールピッチから市販のニードルコークスに比肩できる性状を有する塊状コークスを調製できることを確認し、生成したコークスの

組織と物性は炭化温度および炭化圧力に強く依存することを明らかにした。ニードルコークスはバルクメソフェーズの形成、ガス発生による流れ状組織の一軸配向の2つのキーステップで生成する。炭化温度が高い場合、炭化反応は極めて活発で、低圧ではメソフェーズの成長が阻害され、且つ、固化時に発泡してフレック状コークスが生成した。圧力の増加と共に炭化反応が滞留する揮発分によって制御され、異方性組織は成長するとともに、固化直前に遅延される適量なガス発生は一軸配向に寄与するため、低CTEのコークスが得られた。しかし、圧力が高過ぎると組織は大きくなるものの、固化時にガス発生量が足りないため、一軸配向が達成されていない。炭化温度を下げると反応の進行はかなり緩和され、固化もガス発生とともに遅延されて、良好なニードルコークスが生成した。温度を更に低くすると炭化反応が著しく遅くなり、低圧ほどガス発生量が大きいので、流れ組織の配向性が向上してCTEが低下した。このように特定の炭化条件における原料の炭化反応性を把握すれば、最適炭化温度と炭化圧力が予測可能である。

第3章では、石炭乾留条件が異なる7種類のコールタールピッチ(QIフリー)をTube Bombで炭化してニードルコークスの原料として評価し、各ピッチの最適炭化条件と組成・構造の特徴との相関を調べた。特定の炭化条件(コーカーの代表的な操業条件、500℃-8Kg/cm²)で炭化すると、形成したコークスには相当の差が認められた。各ピッチについて最適条件で炭化すれば、コークスの物性をかなり改善できることを明らかにした。酸素含有量の高いピッチは炭化反応性が高く、最適炭化温度は低温側になるが、置換基の少ない高芳香族性ピッチは高温炭化が適している。原料ピッチはナフテン水素を多く含有すると炭化進行が緩やかになり、メソフェーズの成長ならびにメソフェーズ分子配向の駆動力であるガス発生に有効に働くので、最適炭化域が広がっている。このようにコールタールピッチの組成・構造を反映する炭化性は石炭の乾留条件に強く依存するため、良好なニードルコークスの製造には各ピッチに適した炭化条件を選択することが必要である。

第4章では、炭化反応性の高いコールタールピッチを用いて、溶剤抽出で分割することにより、高品位ニードルコークスの製造に最適な成分を調べた。ピロール性窒素化合物とフェノール性酸素化合物がメタ

ノール可溶でヘキサン不溶の成分(MS-HI)に濃縮された。MS-HIから生成したコークスは非常に小さいモザイク状で高いCTEと窒素含量を示した。一方、ヘキサン可溶分(HS)からのコークスは窒素含量が低いものの、フェノール性酸素含量が高いため、異方性組織が発達せず、メタノール不溶分(MI)は炭化収率が85wt%と非常に高く、ガス発生が少ないので、流れ組織を形成しなかった。MIとHSを混合して炭化すると生成したコークスは極めて良好な流れ組織を呈し、原ピッチの場合と比べ、CTEが70%、窒素含量が30%低下した。さらにコークスの窒素含量を低減するには、MI中の塩基窒素化合物の分離除去が必要であることが明らかになった。

第5章では、ヘテロ原子をほとんど含まないエチレンタールピッチおよびその水素化処理の炭化性を調べ、ニードルコークスの製造に最適な炭化条件およびETPの改質法を検討した。低温の460℃において8Kg/cm³で炭化すれば、完了時間が10時間と長い、生成したコークスは配向した流れ組織で、 $0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のCTEを示した。CTPとFCCDO(デカントオイル)の最適な炭化温度である500℃と480℃では高炭化反応性のETPはCTEの高いモザイク状組織を与えた。より低温の440℃あるいは高圧力では、小さいモザイク組織コークス(Bottom Masaic Coke)が反応器の底部に生成し、炭化反応が不均一に進行することを示した。NMRおよびGPC分析によりETPが主成分である2~4環の芳香族炭化水素のほか、炭化反応性の高いオレフィン成分や高分子量成分を含んでいることを明らかにした。水素化処理では高分子量成分はあまり分解せず、オレフィンが低溶解力のパラフィンとなり、炭化初期に生成するメソフェーズが相分離・沈降し、ボトムモザイクコークスが生成した。このように均一な流れ組織を有するニードルコークスを実用条件で製造するにはETPの高反応性ならびに炭化マトリックスの低溶解力を制御しなければならないことを示した。

第6章では、エチレンールピッチとコールタールピッチを共炭化することにより、CTEも窒素も低いニードルコークスを調製した。多環芳香族混合物であるCTPは炭化反応性が低く、炭化初期に生成するメソフェーズに対する溶解力が高いため、ETPに少量に混合すれば流れ組織が展開し、ボトムモザイクコークスが消失した。CTPを30-50wt%添加すると、固

化時に ETP からのガス発生が寄与するため、生成したコークスは流れ組織が細長くなり、CTE が $0.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ に低下するとともに、窒素含量もほぼ半減した。炭化温度や圧力が変化してもこの混合ピッチはポトムモザイクコークスを生成せず、炭化完了時間も6時間以下に短縮できた。

第7章では、本論文を要約し、結論を示した。

論文調査の要旨

コールタールを原料とするニードルコークスの製造は我国の独自技術として評価されているが、コールタールが高炉コークス生産の副産物であるため、石炭の種類や乾留条件によって、その組成構造が顕著に変化し、一定品質のニードルコークスを製造することは困難である。また、コールタールから生成するニードルコークスは窒素含量が多く、黒鉛化時にバッフィングと呼ばれる不可逆膨張により、密度が低下することが問題になっている。一方、ナフサ分解時に副生するエチレンタールはヘテロ原子をほとんど含有しないが、炭化反応性が高く、ニードルコークスを生成しないとされている。

本論文はこれらの課題を解決するため、コールタールおよびエチレンタールピッチの炭化過程を小型オートクレーブを使用して追跡し、炭化性と組成構造との相関を解析した。さらにニードルコークス形成を阻害する因子を解明し、その除去、ふたつのピッチの混合共炭化および組成構造に適した炭化条件を検討し、良質ニードルコークスを製造する方法を明らかにした。本論文の主な成果は次の通りである。

1. チューブボムと呼ぶ小型オートクレーブを利用して速い昇温、圧力の調整により、コールタールから商業的にディレドコーカーで生産されるニードルコークスに比肩する構造品質を有するコークスを実験室で容易に調製できることを認めた。この装置を利用して、ニードルコークス形成の過程を明らかにすると同時に炭化圧力、炭化温度の生成コークスに与える影響を解析し、炭化機構の詳細を明らかにした。これらの結果からコールタールの炭化反応性により最適炭化条件を推論できることを示している。

2. 上記の方法により、石炭ならびに乾留条件の異なる七種のコールタールピッチをニードルコークスの原料として評価できることを示した。劣質炭の低温乾留により生成するコールタールピッチでは、アルキル

鎖、含酸素化合物が増加し、炭化反応性が過大となる。一方、高温乾留では芳香族性が著しく高くなり、熱安定性が顕著に向上することを明らかにし、ピッチの組成構造の生成コークス構造への影響を解明している。さらに各ピッチの組成構造に適した炭化条件で炭化することにより、生成するニードルコークスの品質が大幅に向上することを認めている。各最適炭化条件はピッチの反応性を考慮して、炭化機構から設定できることを示している。

3. コールタール中にかなり含有されルフェノール性含酸素化合物、ピロール性含酸素化合物などの極性化合物をメタノール抽出後、ヘキサンで析出濃縮し、コークス原料から分離できることを見出した。これらの極性化合物の除去により、コールタールピッチの炭化性が改善できると同時に、バッフィングの原因となる生成コークス中の窒素を顕著に低減できることを示している。

4. エチレンタールピッチを単独炭化した時ニードルコークスが得られない原因は、本タール中に含まれる高反応性のオレフィンならびに高分子量成分にあることを明らかにしている。比較的低温の 460°C で炭化すれば、これらの成分の反応性が抑制でき、炭化完了には10時間を要するものの、エチレンタールからもニードルコークスが調製できることを明らかにしている。

5. 芳香族性の高いコールタールピッチにエチレンタールピッチ中の高反応性物質を溶解分散して反応性を抑制して共炭化すれば、炭化が均一に進み、かつ、炭化後期におけるエチレンタールピッチからの多量の揮発分発生により、窒素含有量の低い、極めて良好なニードルコークスが調製できることを発明した。

以上要するに本論文はコールタールおよびエチレンタールピッチのニードルコークスへの炭化機構を解析し、生成コークスに影響する原料の組成構造、炭化条件を明らかにした上で、バッフィングを抑制できたニードルコークスを製造する方法を発明したもので、有機工業化学、炭素材料科学上、価値ある業績である。よって、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) 李 志 宏(中国)
 学位記番号 総理工博甲第95号
 学位授与の日附 平成3年3月27日
 学位論文題目 非ベンゼン系芳香族化合物の高圧
 環状付加反応の研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 竹 下 齊
 (副査) 〃 〃 谷 口 宏
 〃 〃 〃 西 村 幸 雄
 〃 〃 〃 金 政 修 司

論文内容の要旨

近年、有機合成化学の発展は目覚ましく、物質科学に関わるあらゆる分野に大きなインパクトを及ぼしている。この分野に於ける本邦科学者の寄与もまた、絶大なものがある。高圧合成の研究に就いても同様で、多くの新知見が蓄積され、小型で簡便な高圧発生装置の開発によって、最早、特殊な分野とは言えない程の発展を見た。然しながら、非ベンゼン系芳香族化合物に対する高圧合成反応の研究は、当初、速度論的研究結果から、高圧条件下の反応加速が過小評価された事もあって、一般の興味を惹くには至らなかった。これに対し、著者の属する研究室では非ベンゼン系芳香族化合物の反応性の知見と速度論的研究の仮想パラメータとの矛盾に着目して、再検討の結果、非ベンゼン系芳香族化合物に就いても、十分に高圧条件下の反応加速があることを実証した。

本研究はこのような経緯の下に展開した非ベンゼン系芳香族化合物の高圧電子環状付加反応の結果をまとめたもので、7章から成っている。

第1章は序論であり、本研究に関連する高圧反応に関する従来の研究成果を概説すると共に、非ベンゼン系芳香族化合物の反応特性を電子の非交互共役構造の面から考察し、本研究の意義と背景を示した。

第2章では、 6π 構造の寄与により、七員環が正に荷電しているトロポイドと電子欠乏性ジエノフィルであるシクロペンテノンとの高圧 Diels-Alder 反応の結果を示した。大気圧下では全く反応しないこの組み合わせにおいて、10000気圧迄の条件下に反応させ、高収率で生成物を得た。生成物選択の圧力依存性からこの反応機構が協奏過程で進む事を証明した。

第3章では、第2章で得られた各種 Diels-Alder 付加体はジヒドロホモバーレノンの誘導体であるので、

空間を通した π -共役が存在する。その結果、特異な[3,3]シグマトロピーを経てジヒドロインデノン誘導体を生成した。この三環性誘導体は抗生物質の一種であるイカルガマイシンの炭素骨格を持ち、その三環骨格の改良合成法を開発した。又、出発物のトロポノイドの置換基により、この光異性化に差が現れ、2-メトキシトロポロン誘導体からの付加体は三員環を含む四環性化合物を与えた。近年、合成科学上、活発な研究が展開されている五員環を複数個含む天然物(キナン類)の新規合成法として有用である。

第4章では、トロポロン類と非環状ジエノフィルとの反応を行った。トロポロンと電子欠乏性オレフィンであるアクリロニトリル、電子過剰性オレフィンであるエトキシエテン、及びフェニル基と共役したオレフィンであるスチレンと α -メチルスチレンとの反応をそれぞれ、10000気圧迄の条件下に検討し、反応の生成物選択性、立体選択性に及ぼす圧力効果を解析した。

更に、これら一連の同一骨格をもつ誘導体のNMRスペクトルを比較検討し、ケミカルシフト及びスピン結合定数による構造解析法を確立した。この結果、スチレン及び α -メチルスチレンからの付加体において、NMRスペクトルからフェニル基の立体配座に差異がある事を見いだした。

第5章では、[8+2]環状付加と[4+2]環状付加が起こる環状ジエノフィルとの付加反応に於ける反応様式を選択性に及ぼす圧力効果について解析を加えた。特に、ジヒドロフランなどオキシエテンと、ケテンアセタールなどジオキシエテンと反応における生成物選択性の差を分子軌道法から説明した。

第6章では、チオフェンのDiels-Alder付加体が後続する酸化的脱硫反応を行うことによって、1,3-シクロヘキサジエノンのシントンとして挙動するとの期待のもとに、幾つかの誘導体についてDiels-Alder反応を行った。チオフェンは複素環としては大きな芳香族性をもつため、Diels-Alder反応には極めて不活性であるが10000気圧以上に加圧以上に加圧する事により、比較的活性なジエノフィルの場合にDiels-Alder付加体を得る事に成功した。更に、ある種のルイス酸の存在下に高圧付加を試みた所、従来未知の反応経路を経る、一種のFriedel-Crafts型置換体が得られる事を見いだした。

第7章は結果と将来の展望を述べて結論とした。

論文調査の要旨

現代の有機合成化学は機能物質の供給源である有機化合物を効率的に創製する使命を持ち、新しい合成反応の開発は大きな意義を持っている。一種の極限条件である超高压下の合成反応の研究も近年、ようやく重視されるようになって来たが、他の方法では多段階を要する目的物が一、二段階で得られるなどの利点を持っている。

本研究はこのような観点から行った非ベンゼン系芳香族化合物の高压電子環状付加反応の結果をまとめたもので、以下に示す興味ある成果を得ている。

1. 共に電子密度の低い π -電子系をもつトロポロン類とシクロペンテノンでは常圧では Diels-Alder 反応は進行しないが、高压下に反応する。この反応に就いて、10000気圧までの生成物分布の圧力依存性から反応が協奏過程で進行する事を証明した。

2. トロポロン類と一連の非環状ジエノフィルとの反応を行った。電子欠乏性オレフィン（アクリロニトリル）、電子過剰性オレフィン（エトキシエテン）、及びフェニル共役オレフィン（スチレンと α -メチルスチレン）との反応に於いて、位置選択性、立体選択性に及ぼす圧力効果を解析し、極性基同士の電子的相互作用の重要性を示した。特に、トロポロンとスチレンとの反応に於ける[8+2]付加体の生成は、ヘテロ原子を置換していないオレフィンに対する初めての例である。

3. これらの Diels-Alder 付加体（ジヒドロホモバーレノン誘導体）の光異性化反応に於いて、トランスアニュラー共役に基づく特異な[3,3]シグマトロピーを経てジヒドロインデノン誘導体が生成することを見いだした。この成果は抗生物質の一種であるイカルガマイシンの炭素骨格の改良合成に道を拓いたものである。

4. 2-メトキシトロポロンより得られる付加体（1-メトキシジヒドロホモバーレノン）を光異性化すると、三員環を含む四環性化合物が生成する事を見いだした。これは五員環を複数含む天然物（キナン類）の新規合成法として有用である。

5. 一連のジヒドロホモバーレノン誘導体の H-及び C-核磁気共鳴スペクトルの化学シフトに及ぼす置換基の効果を詳細に検討し、系統的な構造解析法を確立した。この結果から、スチレン及び α -メチルスチレンから得られる付加物に於いて、フェニル基の優

位立体配座が異なる事を見いだした。

6. 環状ジエノフィルとの付加反応におけるペリ選択性に及ぼす圧力効果について解析を加えた。特に、ジヒドロフランなどオキシエテンと、ケテンアセタールなどジオキシエテンとの反応における位置選択性の差を分子軌道法から説明した。

7. Diels-Alder 反応に不活性なチオフェン類も一種のルイス酸共存下に10000気圧以上と言う複合的な極限条件の下で、電子密度の低いオレフィンと円滑に付加体を生成する事を見いだした。また、同条件下の単純オレフィンとの反応では新奇の反応経路を経て Friedel-Crafts 型置換体が生成する事を見いだした。

以上、要するに本論文はトロポロン類の高压環状付加反応を用いる脂環化合物の有用な合成法を開拓したもので、有機合成化学上、価値ある成果である。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) 粕谷俊郎(福岡県)
学位記番号 総理工博甲第96号
学位授与の日附 平成3年3月27日
学位論文題目 電子ビーム・プラズマ系における不安定波動に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合良信
(副査) 〃 〃 伊藤智之
〃 〃 村岡克紀
〃 〃 渡辺征夫

論文内容の要旨

最近、プラズマ物理・核融合の分野でカオス現象が注目され始めている。カオスとは、決定論的方程式にしたがいながら時間的に変化するにもかかわらず、その軌道が不安定であるために変動がランダムで、予測不可能な運動をいう。運動がカオスにいたる道筋のシナリオの1つとして、Feigenbaum によって提唱された周期倍加現象がある。周期倍加現象によってカオスに至る場合には、制御パラメーターの変化とともに基本波の1/2, 1/4, …の周波数の波が次々と励起されてカオスに至る。このため、サブハーモニクスの研究はカオスの研究にとって重要な課題となっている。プラズマ中の周期倍加現象の観測が最近いくつか報告され

ているが、これらはプラズマシースや放電に関連したものであり、プラズマ中を伝播する波動のカオス現象はまだ観測されていない。

電子ビームをプラズマ中に入射すると、電子ビーム・プラズマ不安定性により電子プラズマ周波数 f_{pe} 近傍の波が励起される。電子プラズマ周波数近傍の波に対しては、電子ビームの熱的広がりに対応して2つのタイプの不安定性が存在することが指摘されている。電子ビームの熱的広がりが小さい場合には分散関係 $\omega = ku$ (ω は角周波数, k は波数, u はビーム速度) のビームモードが不安定となり, f_{pe} より低い周波数で最大成長率をとる。一方, 熱的広がりが大きい場合には分散関係 $\omega \sim \omega_{pe}$ のビームラングミュアモードが不安定となる。このビーム・ラングミュアモードの不安定性は、熱的広がりをもつ電子ビームを発生させることが困難であったためこれまで観測されていない。

本研究では波動系のカオスの研究を行うことを目的として、電子ビーム・プラズマ系を採用し、初めに電子ビーム・プラズマ系における不安定モードおよび、電子のビームモードのサブハーモニクス励起機構と、その振る舞いについて明らかにした。

第1章では、研究の背景と目的を述べた。

第2章では、電子ビーム・プラズマ系における波動の分散特性を流体論と運動論に基づいて詳しく調べた。そして、2流体不安定性と逆 Landau 減衰の最大成長率の比 s を用いて、ビームモードとビーム・ラングミュアモードの2つの不安定波動の励起条件を明らかにした。

第3章では、ダブルプラズマ発生装置を用いて電子ビーム・プラズマ系を実現し、波動分散特性を求めた。電子ビームをターゲットプラズマに入射すると、まずセパレーショングリッド近くでビームモードの不安定波動が励起された。しかし、セパレーショングリッドから遠ざかると、ビームモードにかわってビーム・ラングミュアモードが励起された。このビーム・ラングミュアモードは本研究において初めて実験的に検証された。これは、電子ビームがプラズマ中を進行するうちに不安定波動による散乱や中性粒子との衝突のために速度分布関数の拡散が生じ、ビームの熱的広がりが大きくなり不安定モードの遷移が起きたと考えられる。この不安定モードの遷移は、2流体不安定性と逆 Landau 減衰の最大成長率の比 s がおよそ1.63のときに起こることがわかった。

第4章では、第2章、第3章で明らかになった不安定波動に関する知見をふまえて、ビームモードのサブハーモニクスを励起してその振る舞いを調べ、カオスとパラメトリック崩壊との関連性を考察した。プラズマ中に電子ビームを入射してビームモードを励起し、周波数スペクトルの空間的変化を測定した。この結果セパレーショングリッドから10cm離れたところでビームモードの周波数(65 MHz)の半分の周波数(32.5 MHz)のサブハーモニクスが励起されることを見いだした。さらに、プラズマ密度を変化させるとビームモードの1/4の周波数の波が励起された。このサブハーモニクスの励起機構として周期倍加現象とパラメトリック崩壊の可能性が考えられる。そこで、ビームモードの波にたいしてパラメトリック崩壊が起こる場合に最大成長率をもつ波を理論的に調べた。その結果、ちょうど基本波の1/2の周波数の波が最大成長率をもつことがわかった。しかし、実験で観測されたコヒーレントな周波数スペクトラムは、計算で得られた成長率からは説明できない。また、周波数が1/2の波の振幅が非常に小さいことから、パラメトリック崩壊により周波数が1/4の波を励起することは困難である。従って、サブハーモニクスはパラメトリック崩壊によって励起されたのではなく、周期倍加現象が進行する過程で励起された可能性が高いことを明らかにした。

第5章では各章で得られた結果をまとめ、今後の課題を指摘した。

論文調査の要旨

最近プラズマ中の周期倍加現象 (period doubling) に関する研究が注目されている。これは運動がカオスに至る道筋の一つで、Feigenbaumによればビーム密度や速度等の制御パラメータを変化させると基本波の周波数 f の1/2の波(サブハーモニクス)が励起され、続いて1/4, 1/8, ..., $1/2^n$ の波が次々と励起されてカオスに至るというシナリオである。従って、サブハーモニクスの励起及びその振る舞いはカオスの研究にとって最も重要な課題となっている。これまでに報告されたプラズマ中の周期倍加現象はシースや放電に関連したもので、プラズマ波動の周期倍加現象はまだ観測されていない。

本論文は、プラズマ中の波動系のカオスの研究を行うことを目的として、最も基本的な不安定系である電

子ビーム・プラズマ系を採用し、電子のビームモードのサブハーモニクス励起とその振る舞いについて詳細に研究した結果をまとめたもので、以下の成果を得ている。

1. 電子ビーム・プラズマ系における波動の分散式を流体論と運動論に基づいて導き、電子ビームの熱的広がりより2つのタイプの不安定性が存在することを明らかにしている。即ち、電子ビームの熱的広がりが小さい場合には分散関係 $\omega = ku$ (ω は角周波数, k は波数, u はビーム速度) のビームモードが不安定で、熱的広がりが大きい場合には分散関係 $\omega \sim \omega_{pe}$ (ω_{pe} : 電子プラズマ周波数) のビーム・ラングミュアモードが不安定になる。

2. ダブルプラズマ発生装置を用いて電子ビーム・プラズマ系を実現し、励起される波動の分散特性を干渉法により測定している。その結果、セパレーショングリッド近くではビームモードが励起され、チャンパー壁近くではビーム・ラングミュアモードが励起されることを観測している。このことは、入射された電子ビームが初めは熱的広がりが小さいのでビームモードが励起されるが、電子ビームがプラズマ中を進行するうちに、その熱的広がりが大きくなり、ビームモードに代わってビーム・ラングミュアモードが励起されることを示している。また、不安定モードの遷移は、2流体不安定性と逆 Landau 減衰の最大成長率の比が1.63の時に起こることを見出している。

3. 上記の成果をもとに、電子のビームモード (周波数 65 MHz) のサブハーモニクス (周波数 32.5 MHz) を励起し、その振る舞いを詳しく調べている。その結果、サブハーモニクスはプラズマ中を伝播し、ビームモードとエネルギーのやりとりをしていることを見出している。さらに、プラズマ密度を高くしていくとサブハーモニクスの他に1/4及び3/4の周波数の波が励起されることを観測している。

4. サブハーモニクス及び1/4の波の励起機構をカオスとパラメトリック崩壊の理論から考察している。この結果、電子のビームモードはパラメトリック崩壊に対して、基本波の周波数の1/2の周波数で最大成長率をとるが、波のスペクトルが単色に近いことと、パラメトリック崩壊により励起される $f/2$ の波が $f/4$ の波を励起するには $f/2$ の波の振幅が小さすぎることから、本研究で観測された $f/2$ と $f/4$ の波は周期倍加現象が進行する過程で励起されたことを指摘している。

以上要するに、本論文は、ダブルプラズマ発生装置を用いて電子ビーム・プラズマ系の不安定性を明らかにすると共に、電子のビームモードのサブハーモニクス及び $f/4$ の波を励起し、カオスとパラメトリック崩壊の理論と比較することにより、これらの波は周期倍加現象により励起されたことを明らかにしており、プラズマ物理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る。

氏名 (本籍) 魚住 裕介 (福岡県)

学位記番号 総理工博甲第97号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 位置検出型比例計数管のガス特性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 的場 優

(副査) " " 神田 幸則

" " 和久田 義久

" " 青峰 隆文

論文内容の要旨

ガスを媒体とする放射線検出器、ガス計数管の利用は今日、理学、工学、医学等の基礎研究分野はもとより、医療、工業、農業、宇宙開発等に至るまで、非常に広い範囲の分野に広がっている。この中で比例計数管は、1940年代初頭、比例モードがガス計数管の動作モードとして確立されると共に、急速に広まっていた。しかし、計数管の動作を支配する電子なだれの成長メカニズム及び、1970年代後半に発見されて1980年代初頭に確立された自己消滅ストリーマ (Self-Quenching Streamer: SQS) モードでの放電の成長メカニズム等が十分に理解されていないため、実用装置の設計においては経験的、実験的に決定すべき要因が多数残っているのが現状である。

電子増倍の大きさを表すガス増幅度は、電子なだれの大きさ即ち、出力信号の大きさを決定し、計数管の特性を左右する主要素である。特に、最近重要性が増している位置検出技術においては、S/N比の問題に関わるため特に重要である。しかし、ガス増幅現象の定量的な理解はほとんどなされていない。特に、比例計数管では希ガスと多原子分子ガスとの混合ガスを充填ガスとして使用するが、ガス増幅度の混合比依存性

は原理的には理解されておらず、計数管の設計上の問題点として残されている。更に、電子なだれ及び、SQS における放電の成長の様子を調べることにより、放電のメカニズムに関する重要な知見を得ることが期待でき、また、その結果は位置検出型比例計数管を設計する上でも重要である。

本研究では、位置検出型比例計数管の設計上の指針を得ることを主目的に、比例モード、SQS モードでの動作原理について、特に充填ガスに関わる問題に焦点を当てて実験的、理論的研究を行った。更に、位置検出型比例計数管の応用における、いくつかの問題について考察した。本論文は全6章から構成されており、以下に各章の要点をまとめる。

第1章では本研究の序論として、比例計数管ならびに、位置検出型比例計数管の開発に関する歴史的な背景を整理した。また、これらの動作原理、放電の成長メカニズム、SQS の特性等についての研究を整理し、問題点を指摘すると共に本研究の目的を述べた。

第2章ではまず、電子なだれの増倍過程を簡単なモデルで説明し、電子なだれ中の電子の平均エネルギーからタウンゼントの電離係数 α を決定する方法を提案した。更に、この理論を混合ガスの場合へと拡張した。次に、比例計数管中で成長する放電の陽極芯線周り方位角方向の分布を測定する方法を提案し、重み関数を用いた解析法を公式化した。

第3章では、本研究での実験に使用した装置について述べた。比例計数管として、測定対象によって三種類、原子核実験用の実用機も含めて四種類を製作、使用した。それらの構造、及び付属する測定システムについて詳述した。

第4章では、比例計数管のガス特性についての実験結果を示し、ガス増幅のメカニズムについて考察を行った。まず、比例領域でのガス増幅度について、第2章で述べた理論を用いて実験結果を解析し、電子-ガス分子の各種衝突断面積パラメータを適当に選択することによってガスの種類、混合比、計数管形状が変化する場合にも十分適用できることを示した。また、5種類の希ガスと3種類の多原子分子ガスの組合せ及び、混合比を変えた混合ガスについて実験結果を示し、これらのデータをよく再現する断面積パラメータを決定した。次に、SQS の全電荷量を説明する目的で、比例領域のガス増幅過程に加えて光電離と空間電荷効果とを考慮したモデルを提案した。そして、アルゴン-

二酸化炭素混合ガスについての実験結果を解析し、陽イオンの空間的な密度分布が SQS の発生に強く影響することを示した。また、放電によって生成する陽イオンの陽極芯線周りの分布についての測定結果から、放電の成長の様子について考察した。陽イオンの分布は、低い印加電圧では電子なだれが成長した方向に偏っているが、電圧が上昇して電荷量が増加すると一様に分布し始め、電荷量が飽和する領域ではほぼ一様になること、SQS への遷移により再び偏りが生じるが、更に電圧が上がると一様化することを示した。

第5章では、位置検出型比例計数管の実用上の問題点をいくつか提議し、それらについて実験結果を示して考察を行った。

まず、位置検出型比例計数管を原子核実験用磁気スペクトログラフ焦点面検出器として使用する場合に要求されるガス特性を考察した。特に、陽極印加電圧に関連する陽極芯線の機械的強度の問題は非常に重要であり、印加電圧を低く出来るという点では、従来から使用されてきたアルゴンをベースガスとするよりも、ネオンをベースガスとする混合ガスが実用上優れた特性を有すると結論した。

次に、多芯線比例計数管用の充填ガスとして使用されている、いわゆるマジックガスの位置検出特性についての研究結果をまとめた。全電荷量及び、位置分解能の測定結果から、フレーション濃度1%付近に位置分解能の最良値があること、また、マジックガスの特性が SQS モードに深く関係すること等を示した。

最後に、比例計数管に関する研究の応用例として、実際に行った原子核反応実験について、使用した装置信号処理系、データ解析の手法等を簡単にまとめた。大型の位置検出型比例計数管を最適化し磁気スペクトログラフに搭載して、核反応放出粒子の運動量スペクトルを高分解能で測定することにより、信頼性の高いデータを得ることが可能であることを示した。データ解析から決定した ^{40}Ca の中性子軌道充填率は、最新の理論計算と一致する値であると結論した。

第6章は本研究の結論として、得られた結果を整理すると共に、今後の研究の課題を示した。

論文調査の要旨

比例計数管は、ガスを媒体とする放射線検出器すなわち、ガス計数管の一種であり、原子核研究用をはじめ各種計測用機器の要素として広く利用されている。

しかし、その動作を支配する電子なだれの成長メカニズム及び自己消滅ストリーマ (SQS) モードでの放電の成長メカニズム等が十分には理解されていないため、実用機の設計には経験的、実験的に決定すべき要因が多数残っている。

ガス計数管の特性を左右する主要素は微小放電の大きさを表すガス増幅度であることから、計数管内でのガス増幅現象の定量的理解が必要である。このためには、計数管充填ガス中での放電のメカニズムを電子と分子の相互作用の断面積から説明すること、すなわち微視的取り扱いが望まれる。特に、計数管用充填ガスとして希ガスと多原子分子ガスとの混合ガスが使用されるため、ガス増幅度の混合比依存性についての理解が重要となる。しかし、この様な観点からの研究は極めて少ないのが現状である。

本論文は、ガス計数管の比例モード及び SQS モードでの動作原理について充填ガスに関わる問題に焦点を当てて実験的、理論的に行った研究と、位置検出型比例計数管の応用上のいくつかの問題点について検討した研究の結果をまともたものであり、本論文中に示された主な成果並びに、知見は次のとおりである。

(1) 比例計数管中での電子なだれの増倍過程を微視的にモデル化し、充填ガス中における電子と分子の相互作用断面を使用してタウンゼント第一電離計数を表現しガス増幅度を計算する公式を導いている。また、5種類の希ガス、3種類の多原子分子ガス及び約20種類の混合比の充填ガスを使用して比例計数管のガス増幅度の測定を行い、計算結果と比較して、公式の妥当性を検証している。特に、位置検出型比例計数管用として使用される4種類の混合ガスについては詳細に解析を行い、測定データの定量的説明に成功している。

(2) ガス計数管中で成長する放電の陽極芯線周り方位角方向のの広がり測定する方法を提案し、重み関数を用いた解析方法を確立している。また、信号電極付きの計数管を製作して実験し、提案した方法に基づいて解析を行って、比例モードから SQS モードへの遷移領域における放電の成長メカニズムを明らかにしている。

(3) SQS モードで動作させたガス計数管の全放電電荷量について、光電離と空間電荷効果とを考慮した公式を提案し、実験データを定量的に解析している。特に、アルゴン-二酸化炭素混合ガスについて実験データを詳細に解析し、SQS モードでの全放電電荷

量に陽イオンの空間密度分布が強く影響することを明らかにしている。

(4) 位置検出型比例計数管の充填ガスとして従来から使用されてきたアルゴンをベースとする封入ガスよりもネオンをベースとする方が印加電圧を低くし、芯線の引っ張り強度あるいは電極構造等に関する条件を緩和する点で有利であること、原子核反応実験で焦点面検出器として使用する場合には印加電圧を約 200V 低くし得ることを示している。

(5) 多芯線計数管用充填ガスとして使用されているマジックガスについて、位置検出特性を系統的に測定し、その動作が SQS モードに依っていることを確認している。

(6) 以上の研究の成果を指針として設計製作した位置検出型比例計数管を磁気スペクトログラフに搭載して核反応スペクトルを測定し、核反応実験研究においても極めて質のよいデータを提供し得るようになったと結論している。

以上要するに本論文は、ガス計数管における充填ガスに関連する問題について系統的に実験的、理論的研究を行うことにより、ガス計数管の特性や動作原理について多くの新知見を得ると共に、放射線計測装置の設計に有用な指針を与えるもので原子核工学に寄与するところが大きい。よって本論文は、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) 河野俊彦(福岡県)

学位記番号 総理工博甲第98号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 統計的手法による核反応模型と測定
の整合性の検証

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 神田 幸 則

(副査) " " 相 良 節 夫

" " 的 場 優

" " 河 合 良 信

論文内容の要旨

原子炉構造材構成元素である中重核の MeV 領域に於ける中性子反応断面積評価に際し、核反応模型計算を利用する場合には、光学模型や前平衡過程を考慮した多段階 Hauser-Feshbach 模型が使用されている。

これらの模型計算式には、多くのパラメータが含まれており、それらは数多くの実験データを矛盾なく再現する様に決定する事が必要である。それらのパラメータは、光学模型についてはポテンシャルパラメータ、Hauser-Feshbach 模型については準位密度パラメータである。模型パラメータは何らかの物理的根拠を有し、ある程度値が定まっているので、任意に調節し得るものではない。また、それらのパラメータ間には相関があり、各個独立な決定は不可能なものがあるので、実験データの解析を困難にしている。

本論文では、模型パラメータを確率変数と捉え、そのパラメータの精度を共分散として与えて、統計学的方法で実験値と核反応模型を結びつけパラメータを推定する手法の確立を目的としている。本方法では、与えられた模型パラメータの事前値、実現値としての実験値、及び両者の共分散を定量的に考慮して模型パラメータの事後値を求める。本方法を実際に適用する際の問題点の検討、実験値共分散の結果に対する効果、及び、推定された光学模型パラメータ、準位密度パラメータに対する物理的な考察、検討を5章構成でまとめた。

第1章では、評価済み核反応断面積に対する現在に於ける要請、断面積評価を核反応模型計算で行う必要性について論じ、更に、核反応模型パラメータを推定する場合に、実験値の共分散が重要であることを指摘した。また、低エネルギー中性子の実験解析によって得られた結果を核反応理論の立場から理解する試みについて概説し、本研究の結果を議論する背景を明確にした。

第2章は、統計学についての部分と、核反応理論についての部分から構成されている。前半では断面積の評価に必要な統計学の基礎について記述すると共に、次章以降で用いるパラメータ推定の基本的な式を導出した。後半では、3・4章で断面積評価に用いる光学模型、Hauser-Feshbach 模型、前平衡過程、及びそれらに使用される模型パラメータについてまとめた。

第3章では、Hauser-Feshbach 模型で ^{59}Co 、 ^{58}Ni 、 ^{60}Ni の粒子放出反応断面積を計算する為に必要な光学模型パラメータ、及び準位密度パラメータを統計的手法により、実験値、及び模型パラメータの事前値に矛盾の無い様に推定した。その際問題となる実験値の共分散作成について、実験者が測定データに与えている誤差をそのまま使用する場合と、独自に開発した共

分散作成エキスパートシステムを利用し実験データベースから算出した共分散を使用する場合の結果を比較し、評価結果と実験値共分散との定量的な関係を明らかにした。

第4章では、低エネルギー領域に於ける光学模型パラメータについて議論した。従来この種の計算には通常、広い範囲の質量数・エネルギーで使用可能なグローバル光学模型パラメータが使用されてきた。しかし、その様なパラメータは、高エネルギー領域で決定されたものであり、低エネルギー側での有効性に議論の余地がある。一方、近年、光学模型の詳細な研究によって低エネルギー領域でのパラメータ変化が指摘されている。従って Hauser-Feshbach 模型計算に於いてもこれらの議論を反映させる必要がある。

α 粒子に対する各種のグローバル光学模型パラメータ、及び近年の核物理理論による補正を考慮したパラメータを使用し、それらの結果を比較したが明確な差は現れなかった。

最近詳細な測定がなされている中性子弾性散乱断面積の角度分布と全断面積の測定値から、光学模型パラメータを統計的方法で求める手法を確立した。その手法を球形核である ^{209}Bi の低エネルギー領域に於けるポテンシャルパラメータ推定に適用し、他の解析結果との比較から本研究で確立した手法の有効性を確かめた。さらに、中重核である ^{59}Co 、 ^{58}Ni 、 ^{60}Ni にもこの手法を適用し、低エネルギー領域に於けるポテンシャルパラメータを推定した。これらの結果から、低エネルギーのポテンシャルパラメータがエネルギーに強く依存する事を明らかにすると共に、近年の理論的光学模型での予測を踏まえて議論した。さらに、高エネルギー領域で得られたポテンシャルパラメータをそのまま低エネルギー側に外挿する事が妥当でない事を指摘した。

第5章は、本論文の結論である。

論文調査の要旨

中性子反応断面積評価に際し、直接の測定値がない場合には核反応模型計算が利用される。特に、原子炉構造材構成元素である中重核の MeV 領域に於いては、光学模型及び前平衡過程を考慮した多段階 Hauser-Feshbach 模型が使用されている。これらの模型計算式には、多くのパラメータが含まれており、それらは実験データから決定される。重要なパラメータは、光

学模型についてはポテンシャルパラメータ, Hauser-Feshbach 模型については単位密度パラメータである。模型パラメータは物理学的根拠を有しているために、数値としての制限がある上、パラメータ間には強い相関があり、実験データを基にしたパラメータ算出を困難にしている。更に、測定値、模型計算式、パラメータそれぞれに不確かさを含んでおり、それらを考慮したパラメータ算出法が望まれている。特に、核融合炉開発等で必要な核データには技術的に測定が困難なものが多数あり、模型計算による評価が不可欠となっている。

本研究では、上述の問題を解決する方法として、模型パラメータを確立変数と捉え、パラメータの精度を共分散として与えて、統計的な方法で実験値と核反応模型を結びつけ、パラメータを推定する手法を確立し、更に、具体例への適用を通して問題点の検討、及び推定されたパラメータに対する物理学的な考察、検討を行ったもので、次のような成果を得ている。

1) ^{59}Co , ^{58}Ni , ^{60}Ni の MeV 領域での中性子反応断面積計算を光学模型、及び Hauser-Feshbach 模型で行い、その計算に必要な光学模型パラメータ・単位密度パラメータをベイズ推定法を用いて算出している。その際、実験共分散を、実験者が報告している誤差をそのまま用いた場合と、本研究で求めた統一基準による場合を比較している。その結果、統一基準の方が、断面積の測定値をより良く再現するパラメータを推定する事を示している。

2) 推定したパラメータによる Hauser-Feshbach 模型計算で、 α 粒子放出断面積は全体的に実験値よりも小さい傾向がある事を示している。この事から低エネルギー領域での α 粒子の光学模型パラメータに問題がある事を指摘している。

3) 前項の結果を解決する目的で、 ^{58}Ni を例として、 α 粒子の光学模型パラメータを、一般的に使用されているグローバルパラメータ、高エネルギーでの弾性散乱実験解析から得られたエネルギー依存性を持つパラメータ、及び、それを分散理論を用いて低エネルギー側に外挿したパラメータの3つの場合について、Hauser-Feshbach 模型で α 粒子放出エネルギースペクトルを計算し、実験値と比較している。しかし、それらの結果の差は小さく、Hauser-Feshbach 模型計算では α 粒子の光学模型パラメータの選択の影響が小さい事を明らかにしている。

4) 以上の以上の結果をふまえ、むしろ、中性子光学模型パラメータに問題があるとの考察から、従来一般に使用されているグローバルパラメータでは測定値を計算で再現する事が困難である事を指摘し、中性子光学模型パラメータを、微分弾性散乱断面積と全断面積の測定値から同時に推定する手法を確立している。本手法は、最近両断面積について精度の高い実験がなされている中重核に対して、特に有用である。

5) 光学模型ポテンシャルパラメータ相互には強い相関が見いだされ、各々を独立に決定する事は困難であるため、従来はパラメータの幾つかを固定する事でこの問題を避けてきた。本手法ではパラメータ間の相関をベイズ推定によって取り扱う事ができるため、総てのパラメータを同時に推定している。この手法を球形核である ^{209}Bi のパラメータ推定に適用し、この核に対する他の解析結果との比較から本手法の有用性を確認している。

6) 光学模型パラメータを入射エネルギーの変化に沿って逐次推定を行った結果から、それらがエネルギーに依存する事を示している。これは近年の理論的光学模型研究で明らかにされつつあるポテンシャルパラメータのエネルギー依存性に相当するものであると結論している。更に、この手法を ^{59}Co , ^{58}Ni , ^{60}Ni に適用し、低エネルギー領域でこれらの核種のポテンシャルパラメータもエネルギーに依存する事を示している。特に、ポテンシャルの形状パラメータが、高エネルギーではグローバルパラメータと同様にエネルギー依存性がなく、ほぼ一定値をとるのに対し、低エネルギーではエネルギーに強く依存する事を明らかにするとともに、近年の理論的光学模型での予測を踏まえて議論している。又、高エネルギー領域で得られたポテンシャルパラメータをそのまま低エネルギー側に外挿する事は妥当でない事を指摘している。

以上要するに、本論文は光学模型・Hauser-Feshbach 模型計算に必要なパラメータの不確かさ、それらから計算される核反応断面積の不確かさ、及び、測定値の誤差を考慮する事で、統計的手法によって模型計算と測定との整合性を検証したものであり、原子核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) 仲原 彰 治(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第99号
 学位授与の日附 平成3年3月27日
 学位論文題目 プラズマジェット点火による希薄混合気の燃焼促進効果に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小野 信 輔
 (副査) 〃 〃 松尾 一 泰
 (副主査) 九州大学 教授 速水 洋
 〃 〃 〃 益田 光 治

論文内容の要旨

往復動内燃機関における希薄混合気の燃焼改善を目的として、点火能力強化などの研究が行われてきた。この中でプラズマジェット点火は、広域な領域において瞬時の火炎形成が可能で、特に希薄燃焼において点火改善及び初期燃焼時間短縮効果が大きく、初期火炎域形成促進効果や、混合気に濃度分布を持つ内燃機関における確実な点火などが期待できると考えられている。しかしながら、現在までの研究の多くが定性的な性能記述にとどまっており、プラズマジェット点火を実機に適用するためには、解明すべき課題が山積している。

本論文では、このプラズマジェット点火の基本的性質を明らかにすることを目的として、定容燃焼容器を用いて水素あるいはメタンを燃料とした空気との希薄混合機の燃焼を取り扱う基礎実験を行い、代替燃料にも対応した問題点も同時に明らかにしながら、実用化のための基本的部分の解明を行った。

そこでまず、プラズマジェット点火による基本的な初期火炎域の形成の特性を調べ、プラズマジェット点火の燃焼促進効果を定量的に判断する基準を検討した。

その後、実機での点火特性を推測するために、プラズマジェット点火による燃焼促進効果に影響を及ぼす因子に関する検討を行った。

第1章緒論では、本研究の目的について述べるとともに、プラズマジェット点火の特徴と、この点火方式に関する従来の研究についてまとめ、本研究の方針を明確にした。

第2章では、実験装置及び実験方法について述べた。この章で、本研究で用いたプラズマジェットイグナイタの構造、点火回路、及び燃焼状態の比較基準として

用いた火花点火栓について述べた。

また本研究で行った、燃焼圧力の測定、シェリーレン法による燃焼過程の観察、燃焼効率の測定について述べた。

第3章では、プラズマジェット点火による基本的燃焼過程の観測結果、燃焼促進効果の評価法、さらにその評価法の実験結果による検証について述べた。

プラズマジェット点火による燃焼割合の増加は燃焼初期段階で顕著であり、その後火花点火と類似の燃焼を示し、充電エネルギー E 、キャビティ容積 V_p が大きく、オリフィス直径 d が小さいほど、その効果は大きくなるが、メタン混合気の場合にプラズマ物質の噴出が速すぎると、その噴流境界での速度勾配の大きいところでは火炎伸長のため点火源となりにくいことを明らかにした。

また、プラズマジェット点火によるメタンの希薄可燃限界拡大効果も、この理由によりあまり期待できないが、一旦点火すると、その大きな初期火炎域による安定燃焼のため、火花点火よりも大きな燃焼効率を得られることを明らかにした。希薄可燃限界当量比 ϕ_c は、 E と、ジェットの進入深さの特性値 L^+ (=キャビティ容積/オリフィス断面積 = $4V_p/\pi d^2$) で表されるパラメータ $\sqrt{E/L^+}$ で整理できることを明らかにした。

これらの結果をもとに、プラズマジェット点火による燃焼圧力波形を火花点火のそれと比較し、プラズマジェットの効果が持続している時間から燃焼促進量 $\Delta\tau_p$ を定義した。この $\Delta\tau_p$ を用いてプラズマジェット点火による燃焼促進の評価を行い、 $\sqrt{L^+ \cdot E}$ と良い相関をもつことを明らかにした。

第4章では、プラズマジェット点火による初期火炎形成に影響を及ぼす因子として、エネルギー供給速度、キャビティ形状及び放電経路、燃焼室内初期圧について検討を行った。

実験により、燃焼室内初期圧の変化はプラズマジェットの噴出特性を変化させるが、大気圧の場合と同様な整理ができることを明らかにした。また、初期火炎域は長時間放電の場合に広がるが、短時間放電の場合には小さく、不安定になることを明らかにした。

第5章では、流動混合気にプラズマジェット点火を用いるとき、火花点火で知られている従来の現象がどのように変化するか、またどのように燃焼改善が行われるかを検討した。

実験により、プラズマジェット点火によるスワール

中の希薄可燃限界は、流速の影響をあまり受けず、 $\sqrt{E/L^+}$ が大きいほど、 ϕ_c が小さくなることを確認した。またスワール場においては、火炎塊の燃焼室中心への移動により燃焼が遅れるが、保炎効果を持たせる構造とすることによって、プラズマジェットの影響によって得られる広い初期火炎域をさらに増加させ、効果的な燃焼促進が期待できることを明らかにした。

また、混合気が流動状態にある場合についても、 $\Delta\tau_p$ が $\sqrt{L^+ \cdot E}$ で整理できることを明らかにした。

第6章は結論で、本研究で明らかになったことを要約して述べた。

論文調査の要旨

火花点火機関においては、混合気形成及び混合気流動などによる燃焼促進のほかに、安定した初期火炎形成を行うことが必要である。近年、高効率・低公害をめざした希薄燃焼機関の開発が進められているが、燃焼速度の低下や点火の不確実性の増大のため従来方式の火花点火では対処に限界がある。従来方式では狭い電極間の放電プラズマから火炎が形成発達し、電極による冷却や流れの抑制作用のため初期の火炎発達が非常に遅く、また混合気の不均一などの原因による失火を生じやすく、高効率燃焼のための点火時期の制御性が悪い。

本論文は、これらの欠点を改善するための点火方式の一つである「プラズマジェット点火」を実用化するために行った基礎研究をまとめたものである。

プラズマジェット点火は比較的小さな容積中で高エネルギー放電を行わせ、その中の物質を一部プラズマ状として、オリフィスを通してジェットとして噴出させ、それを点火源とするものである。しかしながらその点火特性については、点火源の構造との関連で不明の点が多い。本論文はプラズマジェットの特性と、混合気点火特性の関連を実験的に検討し、点火源として具備すべき条件を解明したものである。

著者はまず、モデル燃焼装置を用いてプラズマジェットによる点火と火花点火による燃焼特性を比較検討し、プラズマジェット点火による燃焼率の増加は燃焼初期に顕著であるが、その後は火花点火による燃焼過程に類似したものとなることを見出し、前者による燃焼過程が、後者による燃焼過程に緩和するまでの時間 $\Delta\tau_p$ を初期燃焼促進効果を表す因子として導入することによって各種パラメータの影響を普遍的に評価でき

ることを示している。この評価法を用いて点火特性を検討することによって、初期火炎の形成は、プラズマジェットの到達距離が大きく、またジェットのエネルギーが大きいほど促進されるが、小さいオリフィス直径で到達距離の大きい場合には境界での速度勾配による火炎伸長作用のため点火性能が劣化することを明らかにしている。

ついで著者はプラズマジェットによる点火過程のモデルについて検討し、実験結果から、ジェットの影響を受ける領域が近似的にジェットの到達距離とオリフィス有効直径の積に比例するととして、その領域中の可燃物質の量に比例して初期燃焼の促進効果が得られるものと考えることによって、 $\Delta\tau_p$ がジェットの特性進入深さ L^+ (点火源キャピティ容積/オリフィス断面積) と供給エネルギー E の関数として $\sqrt{L^+ \cdot E}$ と強い相関を持つことを示している。

また点火能力については、導入された混合気中のエネルギー密度に依存するものと考えたと $\sqrt{E/L^+}$ に依存することを示している。メタン空気の希薄混合気の可燃限界濃度と点火能力の関係を実験的に検討することによって希薄可燃限界が $\sqrt{E/L^+}$ に依存していることを確かめてモデルの妥当性を検証している。

さらに著者は実機に適用するため基礎試験として混合気初期圧力の影響、キャピティへのエネルギー供給方法の影響、混合気流動の影響について検討している。燃焼室初期圧力はプラズマジェットの噴出特性を変化させるが、火炎伸長作用など限界領域の特性を除けば、大気圧下の結果と同様な整理ができることを明らかにしている。また、初期火炎域は長時間放電の場合に広がるが、短時間放電の場合は小さく、伸長作用を受けてバフ状火炎を生じ易く不安定になることを見出している。混合気流動の影響についてはスワール、スキュー流を想定した実験を行い、初期火炎形成後の火炎挙動は流れ場の影響を受けて変化するが、希薄可燃限界や $\Delta\tau_p$ は静止混合気の場合と同様な整理ができることを明らかにしている。しかしながら、実機で燃焼促進手段として用いられるスワール場においては、プラズマジェット点火のように点火源から離れたところに火炎を形成すると、火炎保持ができないため、中心集中火炎となってその後の火炎伝播が遅れることを見出し、保炎作用をもつ点火源構造によって大きな改善ができることを示している。

以上要するに、著者は本論文において、プラズマジ

ェット点火の特徴は化学的に活性化なジェットが広い領域を瞬時に点火して大きな初期火炎域を形成し得る能力にあることを示し、その能力の評価法、実機条件に適合させるための影響因子の評価法について多くの知見を得ておりその成果は燃焼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) 山形幸彦(福岡県)  
 学位記番号 総理工博甲第100号  
 学位授与の日附 平成3年3月27日  
 学位論文題目 プロセッシングプラズマ中の電界の  
 レーザー計測法に関する研究  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 村岡克紀  
 (副査) " " 西村幸雄  
 " " " 前田三男  
 " " " 益田光治

## 論文内容の要旨

プラズマプロセッシング法は、エッチングを中心とした半導体のドライ製造技術として、またアモルファス太陽電池や超伝導等の薄膜の生成技術として必要不可欠のものとなっている。このプラズマプロセッシングでは、各種原子・分子の運動エネルギーや回転・振動・解離・電離等の化学反応のモード間の平衡が達成されない場合が多く、一般的な状況の把握が困難であるため、現在まで学問的体系化よりも各種の試行錯誤的な手法による工業的な『物作り』の方が先行してきた。しかし、このような状況は今や限界に近づいており、プラズマプロセッシング技術の学問的立場からの体系化、一般化の要求が切実なものとなっている。

ところで、プラズマプロセッシングでは、反応プレカーサーを生成するために、低圧グロー放電プラズマ中の電離・解離・再結合などの種々の衝突過程を利用する。そのエネルギーの源は電子衝突であり、従って、電子密度、電子エネルギー分布関数に大きな影響を与えている電界がこの反応系を支配していると言っても過言ではない。また電界は基板へのイオンフラックスやプラズマ-固相反応にも関与している重要なパラメータである。従って、このプラズマ過程を理解し、モデリングを通じてプラズマプロセス技術をさらに発

展させるためには、プラズマ中の各種生成物の反応の断面積および密度・速度分布関数の時間推移・空間分布とともに、電界(1V/mm~1kV/mm)を高精度(±10%以内)、高時間・空間分解(10ns, 1mm以下)で測定することが極めて重要な課題となる。

プロセッシングプラズマ中の電界測定法として、原子・分子のシュタルク効果を利用したレーザー計測法はきわめて優れた方法であるが、現在まで、その測定条件、被測定原子・分子は限られており、またそれらの測定精度、適用可能範囲について統一的な研究はなされておらず、いわばまだ原理検証の段階にあると言える。しかしながら、昨今のプラズマプロセッシングの急速な進歩や応用面における多様化を考えると、電界の標準的計測法を一刻も早く確立する必要がある。

本研究は、レーザー計測法をプロセッシングプラズマ中の電界の標準的測定法とするべく、その測定精度・限界及びそれらを決定している因子を明らかにし、それらの考察を基にして、被測定原子・分子や適用条件の拡大を検討したものであり、本論文は5章よりなる。

第1章は、現在の産業界において放電プラズマが様々な分野で応用されている中で、特に機能性薄膜・新素材生成に利用されているプロセッシングプラズマの担う役割について述べ、その学問的体系化のための電界計測の必要性を示した。

第2章では、低圧グロー放電中の種々の電界測定法を挙げ、その原理やプロセッシングプラズマに用いる際の長所、短所を述べた。その考察に従って、原子・分子のシュタルク効果に基づくレーザー計測法が、プロセッシングプラズマ中の電界測定に対して最良の方法であり、今後の改良によって、標準的な計測法となりうる可能性を秘めていることを示した。すなわち、プロセッシングプラズマ中の電界を、必要とされる測定範囲、精度、時間・空間分解能で測定するには、オプトガルバノ効果を利用して原子・分子のシュタルク効果を観測するレーザーオプトガルバノ法(LOG法)、近接準位間のシュタルク効果をレーザー蛍光で観測する方法(LIF法)、が適用可能であることを示した。LOG法は、特に原子のリードベリ準位へ励起した場合、極めて高精度で電界を得られる優れた方法であるが、その測定精度・下限を決定している因子が明らかでないこと、測定条件・測定対象が限られていること、に問題があることを示した。LIF法は、他の方法に比べて優れた時間・空間分解能を有しており、RF放電の電

界測定に最も有効と考えられるが、分子定数や衝突などに起因する不確定さのため、LIF信号を予め既知の電界で較正する必要があるがその手法が確立されていないこと、測定条件・測定対象が限られていること、に問題があることを示した。

第3章では、Heのリュドベリ単位のシュタルク効果を計算し、三重項よりも一重項の方が顕著なシュタルク効果を示すこと、高単位へ励起することで測定下限が改善されること、を数値的に初めて示した。またHeの直流グロー放電内の電界測定にLOG法を適用し、陰極降下電圧と放電電圧が高精度で一致することから、グロー放電中の電界を高精度(±1%以内)で測定できることを示した。さらにLOG法の測定下限を決定している様々な要因について解析し、その考察に基づいて、測定下限を入射レーザーのスペクトル幅 $\Delta\lambda_L=1.9\text{ pm}$ 、及び励起単位 $n=19$ で決定される値 $9.5\text{ V/mm}$ まで低下させた。またLOG法をプロセシングプラズマ中の電界計測法として一般化するときの問題点に関して、放電ノイズ、分光学的データの必要性を指摘した。

第4章では、優れた電界測定精度を有するLOG法を用い、放電プラズマ内の電界を基準電界としたLIF信号の較正法を開発した。この方法をBCIラジカルに適用し、従来の方法では較正できなかった高電界( $E>100\text{ V/mm}$ )において初めて較正值を得た。得られた較正結果からレート方程式を用いて衝突の効果を評価し、BCIラジカル双極子モーメント $\mu=0.93\pm 0.02\text{ Debye}$ を得るとともに、高電界( $E>100\text{ V/mm}$ )において本較正結果が正しい値となることも示した。またLIF法を電界測定に適用する際の被測定原子・分子の満たすべき条件を分光学的な立場から分類して示した。

第5章では、本研究で得られた成果についてまとめ、さらに今後の発展の可能性を示して総括とした。

## 論文調査の要旨

各種分子・原子中での低圧グロー放電により生成したプラズマ中の化学反応を利用してラジカルを形成し、そのラジカルと放電中に装置した基板の反応により、基板上に薄膜を堆積したり、基板をエッチングする技術は、プラズマプロセシングと呼ばれる。小規模には以前から行われてきた薄膜形成のプロセス技術であるが、数年前からIC・LSI等の半導体集積回路形成法

として主流となったこと、さらには太陽電池用アモルファスシリコン薄膜や超伝導薄膜の形成にも有効であることが明らかになってきたため、より高度な技術開発が活発になってきた。それらの開発では、1) 低圧グロー放電中では、熱力学的各種モード間の平衡が成立しない極めて複雑なプラズマ系を構成していること、2) 開発の主導が当面の技術確立を求められる産業界主導で進められてきたこと、の二つの理由により、放電条件を変えた時に得られる薄膜を評価するという、中間のプラズマプロセスをブラックボックス的に扱う試行錯誤的方法がとられてきた。しかし、半導体の集積度をより上げたり、各種堆積薄膜の機能性を向上させたり、経時変化を減少させるためには、精密なプラズマ制御が必須であることが認識され始めた。

低圧グロー放電中で、表面反応を支配する反応性ラジカル形成の原動力は電子の運動エネルギーであるが、それは電界による加速と、低圧ガスとの弾性・非弾性衝突により決定される。また、エッチングやイオンブレーティングのような荷電粒子の表面との作用を利用するプロセスでは、シース内での荷電粒子の加速を支配するのは電界である。このように、放電気体中の電界はプロセシングプラズマ中の反応過程を理解する際に基本的に必要な情報であるが、その直接の局所的測定は、従来用いられてきた探針法、その他の方法とも原理的困難性が多く有用な手段となっていない。

著者は、最近大きく進展してきたレーザー分光法を用いれば、プロセシングプラズマ中の電界測定が行えることに着目し、同法の検知限界を決めている要因の同定から、較正法の確立、さらにはプロセシングプラズマに用いる際の一般化に際しての問題点を検討しており、以下の成果を得ている。

1. レーザー分光法による電界計測法について比較検討した結果、プロセシングプラズマで求められる測定要件を満たすのは、電界によるリュドベリ単位のスペクトル線のシュタルク分裂を測定する方法と、電界による単位密度間の混合を利用する方法であることを指摘した。これらを観測するには、前者については、リュドベリ単位の寿命が長いことから蛍光観測が出来ないため、その程度を放電電流・電圧特性の変化により検出するレーザーオプトガルバノ(LOG)法、後者については、低単位でも混合単位間のエネルギーギャップが狭いものを選べば蛍光観測が可能であり、シュタルク混合の結果を禁制線の強度として観測する

レーザー蛍光 (LIF) 法とするのが適当であることを示した。このうち、LOG 法はシュタルク分裂の測定から極めて高精度で電界を決定できるが、その測定限界を決めている原因が明らかでないことに問題があること、LIF 法は原理的に時間・空間分解能に優れているが観測した蛍光強度から電界強度を求める時に不確定要因が大きいことを指摘し、プロセシングプラズマでの電界測定法として確立するのに必要な方向づけを行っている。

2. LOG 法に関して、各種原子についてリユドベリ単位のシュタルク分裂を計算する手法を開発し、その計算に必要な分光データを指摘している。また、分光データのそろっている He 原子について詳細な計算を行って、実験データの解釈への基礎づけを行った。その結果、三重項より一重項の方が顕著なシュタルク効果を示すこと、より高準位へ励起することで測定下限が改善されることを数値的に初めて明らかにしている。

つづいて、直流グロー放電の陰極シース部の電界測定に、エキシマレーザー励起色素レーザーを用いた LOG 法を適用し、高精度での電界決定ができることを示している。また、同法の電界測定下限を決定している要因を解析し、その結果原子のドップラー効果で決まる下限 9.5V/mm の電界まで測定可能なことを初めて明らかにしている。

以上の結果および一般化の考察に基づき、極めて高精度の電界測定法である LOG 法の基礎づけを与えると同時に、同法をプロセシングプラズマへ適用する上で最大の問題は放電ノイズであることを示している。

3. LIF 法について、得られる蛍光強度から電界強度を求めるための較正を、LOG 法の電界測定の高精度性を用いて放電プラズマ中で行う方法を開発している。すなわち、この較正を  $\text{BCl}_3$  を微量含有した He ガス中の低圧直流グロー放電中に行い、 $\text{BCl}$  ラジカルからの蛍光強度を He 原子のレーザー励起による LOG 法で求めた電界値と比較し、従来の静的な方法では較正できなかった 100V/mm 以上の高電界において初めて較正值を得ている。また、その正当性をレート方程式により実証するとともに、 $\text{BCl}$  ラジカルの双極子モーメント値  $\mu = 0.93 \pm 0.02$  Debye を得ている。

また、LIF 法を電界測定に用いる際の被測定原子・分子の満たすべき条件を分光学的な立場から考察して、以下の結論を得ている。すなわち、原子に適用する場合、プロセシングプラズマ中の電界計測に要求される

精度・分解能を満すには、励起準位及びそのエネルギー差はそれぞれ  $n=4\sim 6$ 、 $\Delta E < 9.9 \times 10^{-24}$  J が必要とされ、それを満たす被測定原子は He, Li であることを示している。また、2 原子分子に適用する場合、必要とされる遷移は  $^1\Pi - ^1\Sigma^+$  および  $^2\Pi - ^2\Sigma^+$  であり、その測定精度、測定可能範囲は  $J'$  および  $\mu/q$  で表されることを示し、 $J'=5$  に励起した場合、 $\mu/q = 10^3 \sim 10^5$  Debye  $\cdot$  mm に対して 10V/mm が測定可能となることを示している。さらに、電界測定が可能な原子・分子密度の下限は、衝突によるクエンチング等が無視でき、放射寿命が数 10ns の場合で、およそ  $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  であることを示している。

以上要するに、本研究はプロセシングプラズマ中の電界計測にレーザー分光法を適用する際の限界を明らかにし、新較正法を開発するとともに、同法を標準的計測法として確立しているものであり、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) 朴 昞 徳 (韓国)

記号記番号 総理工博甲第101号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 隔壁で仕切られた閉空間内の乱流自由対流

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤 井 哲

(副査) " " 尾 添 紘 之

" " 藤 井 丕 夫

" " 福 田 研 二

## 論文内容の要旨

内部に隔壁を有する長方形閉空間内の自由対流に関する研究は建物内の2室間の熱移動の問題と関連して1980年代から盛んに発表されるようになった。室の高さを2mとすると、空気の流れ熱伝達を支配するパラメータであるレイレイ数は  $10^9 \sim 10^{10}$  のオーダーである。従来のモデル実験では小さく模型でこの程度のレイレイ数を得るために、主として供試流体として水が用いられているが、(1) 空気と水とはプラントル数が異なる、(2) 水の実験では輻射伝熱の影響が明らかにできない、などの問題が残されている。また、従来の理論的研究は主として、単純化された境界条件のもと

で低レイレイ数の層流域についてなされており、建物内と同じオーダの高レイレイ数の乱流域の計算が正確にできる段階に至っていない。

以上の背景の下に、本論文は隔壁によって仕切られた長方形閉空間内における乱流自由対流を伴う伝熱特性を明らかにするものである。まず、プラントル数が空気とほぼ同じであるフロンガス R114 ( $C_2Cl_2F_4$ ) を供試流体として用いて、高さ 47.9cm, アスペクト比 (高さ対隔壁と加熱面あるいは冷却面の間の長さの比) 3.3の小型模型 ( $Ra_x=10^7\sim 10^9$ ) で実験を行った。次に、空気の供試流体として用いて、高さ 2m, アスペクト比 1.33の大型模型で実験を行った ( $Ra_x=10^7\sim 10^9$ )。さらに、2つの模型で得られた結果を比較し、フロンガスによる小型模型実験により実物の室内空間内の対流熱伝達特性が予測できることを検証した。

第1章では従来の長方形単純閉空間内の高レイレイ数域の自由対流熱伝達に関する研究及び長方形閉空間の内部に部分隔壁あるいは完全隔壁がある場合の熱伝達研究について調査し、残された問題点を明かにし、本研究の目的を示した。

第2章ではフロンガス R114 を供試流体とした小型模型の実験結果を示すとともに、同一模型で先になされた空気の実験結果との比較を行った。フロンガスの場合の隔壁表面温度及び流体温度の高さ方向にはほぼ直線的に増加し、系全体の温度分布は隔壁の水平中心軸に対して軸対称であること、及びフロンガスの場合の流体の温度成層の勾配は空気の場合より高い値となることを示した。また、シャドウグラフ法による隔壁に沿う境界層の観察より、フロンガスの境界層はその前縁から乱竜であることを明らかにした。さらに、隔壁面の局所熱伝達係数は境界層の流れ方向に増加することを見出すとともに、 $0.11 < X^*/H < 0.94$  の部分で次式で表わされる局所ヌセルト数とレイレイ数の相関関係式を得た。

$$Nu_x = 0.067Ra_x^{0.4}, \quad (2 \times 10^7 \leq Ra_x \leq 8 \times 10^9)$$

さらに、加熱面と冷却面の温度条件が与えられた場合に、本章で得られた温度成層勾配及び対流熱伝達の式を組み合わせて、閉空間内の隔壁の熱伝達特性が予測できることを示した。

第3章では、空気を供試流体として実物大の模型 (高さ=2m) で実験を行い、加熱面温度が一樣な場合及び加熱面流束がほぼ一樣な場合について伝熱特性

を検討した。隔壁表面及び空気温度は加熱面の温度条件に関わらず高さ方向に直線的に変化すること、加熱面が熱流束一様に近い場合の空気の温度成層勾配は加熱面温度一樣の場合より高い値になること、及び隔壁の輻射伝熱量は加熱面の温度分布条件に関わらず隔壁通過熱量の60%以上となることを明らかにした。また、隔壁に沿う境界層内の温度変動の観察により、境界層はその前縁から乱れていることを明らかにした。さらに、加熱面温度が一樣の場合の隔壁の  $0.25 < X^*/H < 0.75$  の部分の局所熱伝達係数に関する次の実験式を得た。

$$Nu_x = 0.048Ra_x^{0.4}, \quad (2 \times 10^7 \leq Ra_x \leq 2 \times 10^9)$$

さらに、第2章の場合と同様に、加熱面及び冷却面の温度条件が与えられた場合に、温度成層勾配及び対流熱伝達の式と輻射伝熱の関係式を組み合わせ、閉空間内の隔壁の熱伝達特性が予測できることを示した。

第4章では2章のフロンガスを用いた小型模型実験の結果と3章の空気をを用いた大型模型実験の結果 (加熱面温度が温度一樣の場合) と比較した。隔壁表面及び流体の高さ方向の温度分布に関しては、大型模型の結果と小型模型の結果は類似であるが、流体の温度成層勾配に関しては、フロンガスを用いた小型模型の方が空気をを用いた大型模型より大きい。また、局所ヌセルト数とレイレイ数の相関関係に関しては、大型模型のヌセルト数は小型模型のそれに比べて約30%程度低いことを明らかにした。比較を行った大型模型と小型模型はアスペクト比及び温度成層勾配が異なるなどの相違点はあるが、室内空間の熱移動においては輻射熱交換量が全体の60%以上を占めることを考えれば、実用にはフロンガスを用いた小型模型によって、室内空間における自由対流熱伝達が模擬できる。

第5章は、本論文の総括である。

## 論文調査の要旨

住居空間の伝熱は快適性の要求から重視されるようになった。それは輻射と対流と伝導の複合問題である。しかし、輻射と伝導による熱交換の計算法は確立されているが、対流については未解明の点が多い。特に現象を支配するパラメータであるグラスホフ数が比較的大きいので、数値解の信頼性が乏しく、実験の精度も低いのが現状である。更に、単一平板の場合すなわち単純な環境層問題の場合についての伝熱現象の創成は



ほぼ確立されているが、閉空間についてはまだ不明確である。

本論文はこれらの問題の解明のために、壁面で仕切られた閉空間内の自由対流について行われた実験的研究である。実験は鉛直加熱面と鉛直冷却面で構成された長方形断面の空間の中心に鉛直隔壁をおくことによって作られた小さい閉空間内（高さ  $H=0.48\text{m}$ 、アスペクト比3.3）のフロン114ガスの自由対流および実物に大きな空間内（高さ  $H=2\text{m}$ 、アスペクト比1.33）の空気の流れについて行われた。

小空間内のフロンガスの実験では、系の全体的な温度分布の特徴は同一の装置で行われた空気の場合の結果と類似であるが、以下のような新しい知見が得られた。

- (1) 流体の温度成層の勾配は空気の場合より大きい。
- (2) 隔壁に沿う境界層はその前縁から乱れている。このことは同じグラスホフ数の単独平板の場合と異なる。また天井面および床面の近くの温度にも時間変動がある。
- (3) 隔壁の上下端の隅部を除けば、局所熱伝達係数  $\alpha$  は境界層の流れ方向に増加する。
- (4) 境界層の流れ方向に測った距離を  $X$  とすれば、 $0.11 < X/H < 0.94$  の部分での  $\alpha$  は次の無次元式で表される。

$$\text{Nu}_x = 0.067\text{Ra}_x^{0.4}, \quad 2 \times 10^7 \leq \text{Ra}_x \leq 8 \times 10^9$$

ここにヌセルト数  $\text{Nu}_x = \alpha X / \lambda$ 、レイレイ数  $\text{Ra}_x = X^3 g \Delta T \text{Pr} / T_\infty$ 、 $\lambda$  は流体の熱伝導率、 $g$  は重力の加速度、 $\Delta T$  は壁と流体の局所温度差、 $\text{Pr}$  はプラントル数、 $T_\infty$  は境界層の外側の流体の温度である。上式で表される  $\text{Nu}_x$  は単独平板のそれより大きい。

(5) 平均熱伝達係数は  $H/2$  の高さの壁温と境界層の前縁から  $H/5$  の高さの流体温度の差を代表温度差とすれば、隔壁なしの閉空間についての従来の結果と一致する。

大空間内の空気の実験では、次のことが明らかになった。

- (1) 系の温度分布、境界層の特徴は小空間のフロンの実験結果と同様である。
- (2) 空気の流れ成層の勾配はフロンの場合より小さい。
- (3) 空気の流れ成層の勾配と隔壁通過熱流束の分布は加熱面の条件によって、すなわち、一様温度の場合

か一様熱流束の場合かによって、また天井面、床面の熱損失によって著しく影響を受ける。

(4) 加熱面の温度分布が一様の場合については、 $0.25 < X/H < 0.75$  の部分の局所熱伝達の無次元式として次式が得られている。

$$\text{Nu}_x = 0.048\text{Ra}_x^{0.4}, \quad 2 \times 10^7 \leq \text{Ra}_x \leq 2 \times 10^9$$

この式の係数はフロンの場合より約30%小さい、著者はその原因を空間のアスペクト比の違いによる環境流の強さと温度成層の勾配の違いによると推定している。

更に著者は、以上の実験結果をもとにして、加熱面と冷却面の温度、壁面の輻射率、熱損失が与えられた場合に、隔壁の温度分布と通過熱流束分布および空気の温度成層を正確に予測できることを示した。

以上要するに、本論文は隔壁で仕切られた閉空間内の伝熱特性をフロンガスを用いた小型模型と空気の実物大の模型について実験的に研究し、それらの類似点と相違点を見出すとともに、閉空間内の乱流自由対流熱伝達の特徴を明らかにしたものであり、熱エネルギーシステム工学上価値ある業績である。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) 池上康之(福岡県)  
 学位記番号 総理工博第102号  
 学位授与の日付 平成3年3月27日  
 学位論文題目 新しい冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプシステムに関する研究  
 論文調査委員

|      |      |    |    |    |
|------|------|----|----|----|
| (主査) | 九州大学 | 教授 | 藤井 | 哲  |
| (副査) | 〃    | 〃  | 本田 | 博司 |
|      | 〃    | 〃  | 今石 | 宣之 |
|      | 〃    | 〃  | 吉田 | 駿  |

### 論文内容の要旨

ヒートポンプは省エネルギーおよびエネルギーの有効利用に役立つ有効なシステムであり、エネルギー需要の拡大および環境問題の深刻化とともにその高性能化が不可欠となってきている。しかし、多くの圧縮式ヒートポンプには、第2回モントリオール議定書締約国会議において指定された特定フロン(CFC)が用いられているのが現状であり、特定フロン以外の新しい冷媒を用いたシステムの開発が急務となっている。ま

た、非共沸混合冷媒を用いたヒートポンプについても、(a) ロレンツサイクルにより成績係数を高める、(b) 冷媒の組成調節により負荷に応じた制御を行う、(c) 熱源条件に応じて最適な組成の媒体を選択する、などの理由により開発が行われつつある。

本論文は、これに関連して特定フロンの新しいフロン系冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプの性能評価、および混合冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプシステムの高性能化に関する実験およびシミュレーションの成果をまとめたものである。

第1章では、新しい冷媒の開発の現状および非共沸混合冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプに関する従来の研究について以下の点を指摘し、本論文の目的および意義を明らかにした。(1) 新しい冷媒の物性に関する研究は精力的に行われ特定フロンの候補の冷媒は絞られつつあるが、それらを用いたヒートポンプのサイクル特性およびその性能については明らかにされていない。(2) 非共沸混合冷媒を用いた圧縮式ヒートポンプシステムについての実験的および理論的研究が行われつつあるが、非共沸混合冷媒を用いただけでは成績係数が高くなり、高性能化のための系統的な研究は行われていない。

第2章では、冷媒の熱力学的性質の推算に用いた修正 BWR 状態方程式について検討した。また、推算に必要な偏心係数および相互作用パラメータの値を本論文で対象とした霊媒について決定した。

第3章では、伝熱面積  $F$  と熱通過係数  $K$  の積を交換熱量  $Q$  で除した値すなわち対数平均温度差をパラメータとして与えた場合の性能計算を行った。新しい冷媒 (R142b, R152a, R134a, R123, R141b, R22/R142b, R22/R152a および R134a/R141b) および従来用いられている冷媒 (R22, R114, R12, R11 および R22/R114) について性能評価を行い、熱源条件、 $FK/Q$  の値および組成が成績係数に及ぼす影響を明らかにした。その結果、 $FK/Q$  の値とともに成績係数は増大するが、単成分冷媒の場合には混合冷媒の場合より小さい  $FK/Q$  の値で成績係数がほぼ一定となるので、大きい  $FK/Q$  が達成できれば混合冷媒を用いて高い成績係数が得られることを確認した。また、凝縮器および蒸発器での熱源水の温度変化に対して最適な冷媒の組合せ及び組成が存在することを示した。

第4章では、平滑管および内面溝付管を伝熱管とする二重管向流式凝縮器および蒸発器から成る圧縮式

ヒートポンプシステムの実験結果を示した。冷媒には R22 と特定フロン R114 の混合物を選んだが、その理由は、(1) 各単成分冷媒の熱物性値が正確であること、(1) 気液平衡などの混合冷媒の物性値に対する情報があること、(3) 両冷媒の沸点差が比較的大きいこと、である。実験は、一定の蒸発器熱源水の流量と入口温度および凝縮器熱源水入口温度に対し、熱出力 (凝縮器での伝熱量) と凝縮器熱源水の温度上昇が設定値になるように圧縮機の回転数および膨張弁の開度を適当に調節して行い、熱源条件が成績係数に及ぼす影響を明らかにした。また、(1) 混合冷媒を用いると、熱伝達係数が単成分冷媒より小さくなり成績係数は低下する、(1) 溝付管を用いると平滑管より平均熱伝達係数  $K$  は高くなるが、伝熱面積  $F$  との積、 $FK$  値がほぼ等しければ成績係数も等しくなる、(3) 混合冷媒では冷媒の蒸発器出口過熱度を小さくするほど成績係数は向上するが、単成分冷媒ではある値以下ではほぼ一定となる、などの結果を示した。

第5章では、凝縮器および蒸発器での熱伝達を過熱蒸気域と飽和二相域に分け、それぞれの平均熱伝達係数を与えて、サイクルの熱計算を行った。そして、実測値による正確な熱伝達係数を与えればヒートポンプの成績係数が正確に見積れることを示した。さらに、本実験における凝縮および蒸発の熱伝達係数の整理式を用いたシミュレーションを行い、熱交換器の性能および圧縮機効率が成績係数に及ぼす影響を明らかにした。その結果、混合冷媒を用いて単成分冷媒より高い成績係数を得るためには、(1) 温度変化が比較的大きい熱源条件であること、(2) 伝熱を促進するだけでなく伝熱面積を十分に大きくすること、(3) 冷媒の蒸発器出口過熱度をできるだけ小さくすること、が必要であることを明らかにした。

第6章は、本論文の総括である。

## 論文調査の要旨

成層圏におけるオゾン層破壊の原因および地球温室効果の増加の原因となる特定のフロンの使用および製造が2000年までに全面的に禁止されることになった。それにともない、特定フロンにかわる代替フロンへの転換が緊急な社会問題となっている。

冷凍・空調システムに使用される冷媒の選択は難溶性、低毒性、適度な安定性の観点から総合的に検討される。そして、現在では、蒸気圧曲線の特性の類似性

から、R11 および R12 の代替物質としてはそれぞれ R123 および R134a が有望視されている。しかし、これらの冷媒は熱力学的性質と輸送性質が互いに異なるので、既存の冷凍・空調システムに代替冷媒を用いたときに、性能がどの程度変化するかを明らかにする必要がある。更に、非共沸混合冷媒を用いれば使用温度条件への適合が容易になるとともに、ロレンツサイクルを行わせることによって、成績係数を増加させ、省エネルギーに役立つであろうとの予想に基づき、多くの研究が行われている。しかし、いずれの研究も冷媒の組合せ、その組成比、使用温度条件が限定され、しかも伝熱特性を考慮した実機の特性の解明に役立つものは少なく、非共沸混合冷媒のメリットがあらわれる条件は不明確である。

本論文は、これらの問題の解明の手掛かりを得るために、新冷媒の選択の基準を明らかにすることを目的として、特定フロン、代替フロンおよびそれらの非共沸混合物を用いたヒートポンプシステムの性能予測を理論的に行い、その実験的検証を試みたものである。

著者は、飽和圧力に関する実測値が得られる単成分冷媒、気液平衡に関する実測値が得られる混合冷媒として、次の物質をとりあげた。単成分代替冷媒候補; R134a, R152a, R142b, R123, R141b, 混合代替冷媒候補; R134a/R141b, R22/R142b, R22/R152a, 現在使われている冷媒; R22, R12, R114, R11, 現在使われている混合冷媒; R22/R114, そしてそれらの実測値を用いて修正 BWR 方程式における偏心係数および混合冷媒については異分子間相互作用パラメータを確定した。

性能予測計算では民生用および高温用システムを想定した場合について、高温側と低温側の熱源水の出入口の温度、凝縮器と蒸発器の伝熱性能をあらわす  $FK/Q$  ( $F$ : 伝熱面積,  $K$ : 熱通過率,  $Q$ : 熱交換量) および組成比をパラメータとして与えて、成績係数  $COP$  を求めた。そして、各パラメータの影響を明らかにするとともに次の知見を得た。

(1) すべての場合に、 $COP$  は  $FK/Q$  の増加とともに増加する

(2) 単成分冷媒のうちでは R142b の  $COP$  が最大である。圧力が低すぎてそれが使用不可能な場合には R152a の  $COP$  が最大である。

(3) R11 とその代替物 R123 および R12 とその代替物 R134a を比較した場合、すべての条件で代替物

の  $COP$  が低い。

(4) 混合冷媒は熱源条件および  $FK/Q$  に対して最適な冷媒の組合せおよび組成比が存在する。熱源温度の変化が比較的大きい場合には R134a/R141b の  $COP$  が最も高く、それが比較的小さい場合には R22/R142b の  $COP$  が高い。

(5)  $FK/Q$  の値が等しい場合で比較すると、混合冷媒の  $COP$  が単成分のそれより高い。

実験は二種類の水冷の二重管向流式の凝縮器と蒸発器 (内管の内径 22.4mm, 長さ 12m の平滑管および平均内径 17.38mm, 長さ 9m の内面加工管) からなるヒートポンプシステムを用い、R22/R114 を作動媒体として行った。そして、その実験条件に対応した理論計算を行って、両者を比較した。全般的には、さきの性能予測計算の際に得られた諸パラメータの影響を再確認するものであったが、新しく得られた知見は次のものである。

(1) 混合冷媒では蒸発器出口過熱度を小さくするほど  $COP$  が高くなるが、単西武冷媒では過熱度約 5K 以下ではほぼ一定となる。

(2) 凝縮器と蒸発器の過熱蒸気域と二相流域の平均熱伝達係数を正確に与えれば、ヒートポンプシステムの性能を正しく見積ることができる。

(3) 混合冷媒では、熱伝達係数が単成分冷媒よりかなり小さいので、 $COP$  は単成分冷媒より低下する。混合冷媒の特徴を生かすためには伝熱の飛躍的促進が必要である。

要するに本論文は、伝熱特性を考慮した熱力学的サイクル解析によって、圧縮式ヒートポンプシステムの性能予測の方法および新冷媒の選択の方法を明らかにしたものであり、熱エネルギーシステム工学上価値ある業績である。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) 高 雷 (中国)

学位記番号 総理工博甲第103号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 An Experimental Study of Condensation of Non-azeotropic Refrigerant Mixtures of HCFC22 and CFC114 inside Horizontal Tubes

(非共沸混合冷媒 HCFC22 +  
CFC114 の水平管内凝縮に関する  
実験的研究)

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤井 哲  
(副査) 〃 〃 本田 博司  
〃 〃 藤井 丕夫  
〃 〃 松尾 一泰

## 論文内容の要旨

1970年代の石油危機以来、石油消費節減のために新エネルギーおよび省エネルギー技術の開発が盛んに行われてきた。しかし、人口の増加および人々の生活が豊かになるにつれて、世界の石油の消費量は未だに増加しつつある。また、石油は人類の宝として、それをただのエネルギー源として燃やすよりもって有効に使わなければならない。そのために、原子エネルギーや自然エネルギーなどの新エネルギーの開発を進める必要がある。それと同時に、エネルギーを有効に使うために省エネルギー技術を積極的に開発する必要がある。省エネルギー技術開発の一つとして非共沸混合冷媒を用いた高性能ヒートポンプの研究が注目されている。何故なら、非共沸混合冷媒が向流型熱交換器で相変化する時、冷媒温度は流れ方向に変化する。この特性を蒸気圧縮式ヒートポンプに応用すれば、成績係数が高くなる可能性があるからである。それについて実験や予測計算の結果が公表されているが、それらは凝縮器および蒸発器の伝熱性能が成績係数に大きく影響することを示した。非共沸混合冷媒の相変化においては蒸気相および液相に濃度変化分布が生じ、熱伝達に有効な温度差が小さくなり、凝縮器および蒸発器の伝熱性能が低下するからである。従って、非共沸混合冷媒の蒸気圧縮式熱交換機の性能を正確に予測するには凝縮器および蒸発器の伝熱特性を定量的に把握する必要がある。

本研究は比較的正確な物性値が得られる非共沸混合冷媒 HCFC22+CFC114 を供試流体として用い、水平の平滑管および内面溝付管について、凝縮の実験を行い、非共沸混合冷媒の凝縮熱伝達特性および内面溝付管による伝熱促進について検討したものである。

第1章では、本研究に関連した従来の研究について調査し、問題点を明らかにし、本論文の目的および構成を述べた。

第2章では、本研究に用いたポンプ循環式および蒸気圧縮式ヒートポンプの実験装置および実験方法について説明した。

第3章では、非共沸混合冷媒を用いることによって、与えられた凝縮器出入口における熱源水の温度上昇について冷媒バルク温度と熱源水温度の差を管軸方向にほぼ一定に保ち得ることを実験的に明らかにした。また、測定した伝熱管外壁面の管周方向温度分布は純冷媒と非共沸混合冷媒とで異なる特性を示した。純冷媒の局所ヌセルト数については、野津らの半実験式を実験結果として比較し、修正した。その修正式は純冷媒の結果を約20%の精度でまとめることができる。また、非共沸混合冷媒の局所ヌセルト数(代表温度差にはバルク露点温度と管内壁面温度との差をとる)は純冷媒に比して低下することをその式との比較で示した。

第4章では、蒸気コア内の局所物質伝達について検討した。非共沸混合冷媒の液膜の局所ヌセルト数(代表音戸差には気液界面温度と管内壁面温度との差をとる)が第3章で得られた純冷媒の式で表せると仮定して、気液界面での温度と蒸気および液の質量分率を求め、凝縮質量流速および物質伝達係数の流れ方向の分布を算出した。そして、蒸気コア内の物質伝達係数について、以下の実験式を提案した。

$$Sh = 0.02Re^{0.8} Sc^{0.4} \quad (5 \times 10^3 < Re < 10^5, 0.4 < Sc < 0.7)$$

ここには Sh はシャーウッド数、Re はレイノルズ数、Sc はシュミット数である。

第5章では、圧力損失について検討した。測定した静圧降下と熱交換量から推算した運動量変化による圧力降下の流れ方向分布を示した。それらの値より摩擦による圧力降下を算出し、それを Lockhart-Martinelli の手法で整理した。実験結果は Lockhart-Martinelli の結果と約30%の精度で一致した。また、純冷媒 HCFC22 の結果は Hashizume の断熱二相流の結果とよく一致することを示した。

第6章では、液膜熱伝達係数と蒸気コアの物質伝達係数に関する実験式を組み合わせることによって、二重管向流型凝縮器における非共沸混合冷媒と熱源水との熱交換特性の予測計算を試みた。その結果はこの方法で非共沸混合冷媒を用いた凝縮器の正確な熱的設計が可能であることを示した。

第7章では、内面溝付管の実験結果について検討した。局所ヌセルト数については、平滑管の結果と比較

し、純冷媒についても混合冷媒についても内面溝付管による熱伝達係数の増加を示した。蒸気コア内の局所物質伝達については、第4章に説明した方法で蒸気の局所シャーウッド数を求め、平滑管の実験結果と比較し、内面溝による物質伝達の促進効果は蒸気速度が速い部分にのみ現れることを示した。さらに、第5章に説明した方法で摩擦による圧力降下と整理し、平滑管のそれと比較した。そして内面溝による影響はほとんど現れないことを示した。

### 論文調査の要旨

成層圏におけるオゾン層破壊および地球の温暖化に特定のフロン類が関与していることが明らかになり、それらを他のフロンあるいは、その混合物に取り替えることが国際的な課題となっている。このことに関して、冷凍・空調システムやヒートポンプシステムについては、新冷媒に適合する圧縮機や熱交換器等の要素機器を新規に開発すべきか、従来のものの転用が可能か否か、更に現在使用されているおびただしい数の冷凍・空調機器に新冷媒を用いた場合に性能がどの程度低下するかを予測することは緊張な課題である。

冷凍・空調システムの性能の予測について、媒体の熱力学的特性のみでは不十分であって、伝熱特性も考慮しなければ適切な判断ができないことが、徐々に関係者のコンセンサスとなりつつある。一方混合冷媒を用いてロレンツサイクルを構成すれば、単成分冷媒より性能を高める可能性が議論されているが、その場合に及ぼす伝熱特性の影響については研究が開発されたばかりである。

以上の状況をふまえて、本論文はロレンツサイクルへの応用を想定して二成分混合冷媒を用いた対向流型凝縮器の伝熱特性を研究したものである。伝熱管には水平の平滑管と内面溝付管が用いられている。冷媒としては露点との差が大きく、かつ熱力学的物性と輸送物性が比較的正確に求められている HCFC22 と CFC114 の混合物が選ばれている。

著者はまず単成分冷媒の伝熱の実験結果をもとにして、現在最も確からしいとされている野津らの局所ヌセルト数の式を修正して新しい式を提案し、それを用いて二成分混合冷媒の実験結果を整理した場合に、一般的に熱伝達の低下が現れ、その程度が組成比および凝縮量に大きく影響されることを示した。

次に著者は、凝縮液については二成分混合冷媒の場

合にも単成分冷媒の場合の局所ヌセルト数の式が成り立つこと、温度、濃度などの状態量に断面平均値を用いることなどの単純化の仮定をして、気液界面の温度と濃度を推定し、気液界面とバルク蒸気との間の物質伝達係数を算出した。そして、それから局所シャーウッド数と気相レイノルズ数との関係の式を見出した。この式は広範囲の組成比や凝縮量に対して、かなりよい相関を示している。

更に著者は得られた局所ヌセルト数の式と局所シャーウッド数の式を組み合わせることによって、凝縮器の管軸方向の諸状態量の変化および完全凝縮に必要な伝熱面積を正確に予測できることを示した。

伝熱促進効果が期待される内面溝付管の実験結果についても、著者は同様な整理を行い、単成分冷媒については管出口近くの蒸気流速が遅い部分を除けば50%程度局所ヌセルト数が増加し、二成分混合冷媒の場合の増加割合はそれより若干小さいことを明らかにした。また局所シャーウッド数については、管入口近くでは内面溝付管の方が大きくなるが、他の部分では平滑管と同じ式で表されることを明らかにした。

圧力効果に関する実験結果は、従来の方法に従って整理し、摩擦による圧力効果の寄与は単成分冷媒も二成分混合冷媒も、平滑管も内面溝付管もほぼ同じ式で表されることを示した。

要するに、本論文は、二成分混合冷媒の水平平滑管内および内面溝付管内の凝縮熱伝達に関して、気相側と液相側の伝熱の寄与を分離して式化し、それを組み合わせることによって、広範囲の組成比や凝縮量に対して、他の種類の二成分混合冷媒の場合にも適用可能な全体の伝熱特性を予測する方法を見出したものであり、熱エネルギーシステム工学上価値ある成果である。よって本論文は工学博士の論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 木村 宏(徳島県)

学位記番号 総理工博乙第145号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 STUDIES ON INDUSTRIAL SAMPLING INSPECTION PLANS AND THE SUPPORT SYSTEM  
(工場生産における抜取検査方法と設計支援システムの研究開発)

## 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 浅野 長一郎  
(副 査)     〃       〃     有川 節 夫  
          〃       〃     日高 達 夫  
          〃       〃     工藤 昭 夫

## 論文内容の要旨

近年のハイテク・高速・大量生産を背景とする生産形態にあっては、原材料の受入・製造・出荷の各段階において大きな役割を果たす、著しい高品質・高信頼性に合致した、多様な抜取検査法の展開が不可欠である。これらは品質管理技法として、計数・計量の抜取検査方式が一部標準化され、JIS や ISO 規格等で広く適用されているが、今日の生産形態や環境は従来と著しく異なり、高度技術付与製品に対する社会的要請からは非常に遅れている現状にある。したがって、従来に代わる新しい理論的抜取検査方式の研究開発が必要視されている。とくに、エレクトロニク・コンポーネント製造工程では、精密工作の高速化・安定大量化・品質寿命の長期化から、品質水準と品質分布の型・ロットの構成法等に関し、従来とは異なる新しい先端的な検査方式の研究開発が不可欠な課題になっている。

本研究では、このような必要性のもとに実行可能な理論的検査と品質保証に関する新しい諸種の方式の提唱を行なう。すなわち、従来の抜取検査が正規性または二項分布性を前提とし、比較的単純な工程またはロット構成を対象とした方式であったのに対し、本研究では多様なロット構成の場合にも高い検査精度を保持するノンパラメトリック抜取検査方式を新規に提唱し、それらの検査特性を明確にする。

本論文は 1 章と 2 部からなり、第 1 章は本論文の序論として、抜取検査法の構築と検査特性について文献的考察を行い、本研究の位置付けを行っている。

第 1 部は 3 章からなり、第 2 章では品質分布に関して前提条件の少ないウイブルコックソンとコルモゴロフ-スミルノフのノンパラメトリック法によって、新しい 1 段階およびそれらを拡張した 2 段階の検査方式を提唱し、諸種の品質分布に対する検査特性を示している。ここで、品質分布の非正規性としては、寿命分布や信頼性に関連する指数型・矩形型および汎用性をもつワイブル型を取り扱っている。同時に、これらの提唱方式が従来に比して、極めて緩い条件の下で同等または優れた検査特性を有することを示している。第 3

章では、前章をさらに拡張し多段階の検査方式を提唱している。ここでは、主としてワルド以来の逐次確率比検定方式に焦点をあて本研究の意図するワイブル分布等の品質分布およびそれらの混合分布に関して新しい多段階方式を提唱し、同時にそれらの検査特性を詳細に示している。また、近年とくに ISO では検査成績によって工程を制御し、検査の厳しさを切り換え、さらに罰則的に検査の適用除外をも含む、いわゆる調製型検査方式を具体的に ISO-3951 として提唱している。この動向に対し、わが国でも ISO 方式の批判とともに JIS 化が検討されている。第 4 章では、この ISO 方式に関し、静的および動的特性を明確化し、また本研究の意図であるロット構成と品質分布に依存せず、また迅速に実行可能な新しい方式を提示している。特に、この方式では理論の具体的な定式化は相当に複雑になり、数値表の提示にも難点が生じる。そのため、本研究では総合的な検査特性の評価手段としてシミュレーションによって、検査標本数および検査特性曲線の選択に関する新しい検査方式を構築し、非正規の品質分布に関する検査特性を提示している。

第 2 部は、4 章からなり、第 1 部で述べた研究に対する広範な理論的道具として、マイクロコンピュータ対応の会話型汎用統計解析 (Micro-NISAN) システムを機能拡張し、支援システムとして設計開発された成果を提示する。

第 5 章は第 2 部の序論として、マイクロコンピュータ対応の統計解析ソフトウェア・システムの研究開発に関する位置付けと設計目標について論述した。第 6 章では、100 個以上の実行可能モジュールからなる Micro-NISAN システムの構成および機能構成の提示を行う。本システムの機能は (1) データ管理、(2) 統計解析、(3) 統計知識獲得、(4) システム管理に大別できる。データ管理には、本システムの構造に従った NDF ファイルへの変換、NDF ファイルのデータに対する変換、データ値の表示機能等が含まれる。統計解析機能群では、主要な統計解析機能を包含している。統計知識獲得の機能群は、国際的にも他の統計解析パッケージに見られない Micro-NISAN 独自の機能であり、データ解析において種々の統計解析技法を適用する際の理論的特性の抽出機能である。本研究の第一部で提示した抜取検査方式の研究開発および特性調査に関する多くの成果は、当範疇に含まれる機能の適用結果である。シミュレーション動作をベースとするコマ

ンドとして研究開発され、広範な利用者のニーズに対応できる。第7章では、本システムの動作制御方式に関する特徴点を提示している。マイクロコンピュータではメインフレームコンピュータと異なり、物理的操作環境あるいは資源に制約条件が存在する。これらの条件下でシステムの汎用性や操作性あるいは拡張性を高めるために、コマンド群の管理にインデックスおよび属性の2重ファイルを導入し、コマンドの実行管理にはバッチコマンドの反復適用方式を採用する。これらにより、操作の自由度を高めるとともにコマンド処理の高速化も達成できる。第8章では、統計知識機能に含まれている抜取検査関連コマンドの具体的な機能および処理条件を、操作例と共に提示する。それらには、1段階および多段階抜取検査方式の探索的研究支援コマンド、調整型抜取検査方式の特性研究支援コマンド、順序・極値統計量の分布特性表示コマンド等が含まれる。

## 論文調査の要旨

電子部品等の高技術付与製品の生産現場では、精密工作の高速化・安定大量化・製品寿命の長期化などに伴い、新たな抜取検査法の研究開発が要求されている。特に、品質保証の観点から、品質分布に関する正規性の制約を受けない高精度な検査方式が必要となる。本研究は、このような必要性を満たすため、新しい抜取検査法を提唱し、そのための設計・開発に有用な支援システムの研究開発を行ったものである。従来のJISやISOで標準化された抜取検査法は、品質分布に正規性または2項分布性を仮定した方式であったが、本研究ではまず、これらの理論的背景が統計的仮説検定論や検定過程論であることに着目し、1段階および多段階の抜取検査に関するノンパラメトリック検査法を提案し、適用範囲の拡大と検査精度の向上を図っている。ついで、最近に標準化されたISO-3951に関し、その数学的モデルに基づき静特性および動特性の解析法を考案して、具体的に検証している。さらに、より広範囲な入力品質分布に対応でき、また性能を改善する方式を研究し、その効果を検証している。

また、第2部では本論文で提唱した新しい抜取検査方式の研究および複雑な設計に対する、強力な支援システムの構成および実現した諸機能を提示している。

これらの研究・開発を通じて、以下の重要な成果を得ている。

1. ウイルコクソンとコロモゴロフ=スミルノフのノンパラメトリック検定を用いた新しい1段階の抜取検査方式を提案している。この方法は標本の品質特性に関し順位情報を利用するだけで、分布に関する前提条件は緩やかである。本論では、寿命分布や信頼性に関する指数型・矩形型およびワイブル分布を想定し、具体的にシミュレーションによって検出力を評価し、正規性を仮定した既存の方法より優れていることを明らかにしている。

2. 多段階の抜取検査法では、ノンパラメトリックな多段階検査方式を提案し、その検査特性を検証している。ここでは、指数分布およびワイブル分布の混合分布に関して、検出力と平均標本個数の上で、多段階方式およびウイルコクソン検定の優秀性を明らかにしている。

3. ISO-3951は検査成績に基づいて検査の厳しさを制御する適応型の方式で数値的評価が困難とされているが、その総合的性能評価法として、著者は系統的な入力品質に対する静特性および不規則変動する入力品質に対する動特性を求める方法を提案している。すなわち、検査状態の推移をマルコフ連鎖モデルで定義し、各検査状態の生起確率および平均出検品質と平均検査個数を求め、さらにソフトウェアによって編成しグラフ表示する手法を提示している。

4. マイクロコンピュータを動作環境とする汎用統計解析パッケージMicro-NISANの固有の機能として、統計知識獲得機能群に含まれる抜取検査法の設計支援コマンドを作成し、その有効性を明らかにしている。

以上要するに、本論文は高技術付与製品の生産現場に必要な抜取検査方式として、広範に適用可能なノンパラメトリック法による新しい1段階および多段階検査方式を提唱し、またISO-3951検査法の静的・動的性能を解明して方式を抜本的に改善し、さらに有効な支援システムを実現したものであり、情報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) 道家 暎 幸(東京都)  
学位記番号 総理工博乙第146号  
学位授与の日付 平成3年3月27日  
学位論文題目 COMPARATIVE STUDY ON  
NUMERICAL METHODS FOR

MAXIMUM LIKELIHOOD  
ESTIMATION AND DEVELOP-  
MENT OF MLE-SYS SYSTEM

(最尤推定法のための数値解法の  
比較研究と MLE-SYS システムの  
研究開発)

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 浅野 長一郎  
(副査)     〃       〃     有川 節夫  
          〃       〃     日高 達  
          〃       〃     工藤 昭夫

## 論文内容の要旨

現象構造を示す数学モデル内の未知母数の推定に、最尤推定法は一般的な方法として頻繁に適用される。この方法は、単純な構造模型のとき最尤解が陽に得られるが、実際の現象はそれほど単純でなく母数推定は適切な初期値を与え反復収束法によって数値解を求める最尤解は統計数値面で一致性や漸近有効性等の好ましい性質をもつが、一般に非線形連立尤度方程式の場合、当該モデルに適合すると思われる解法を選択しても、解法の適合性、初期値の選択によって局所解、不適解、解の振動等が出現し、最尤推定の実行は難渋することが少なくない。これらは、多数母数の同時推定、母数に対する制約条件尤度関数曲面の複雑さ、一意解の存在性、また収束判定条件や最大反復回数などにも依存する。

本論文では、いくつかの分布密度関数に関し17個の無制約最適化解法と5個の有制約最適化解法を適用し、解法の有用性を比較研究し、また有用なシステムを研究開発しており、8章からなる。

第1章は本論文の目的と比較研究の対象モデルを概説している。

第2章では、ワイブル分布に関し最尤推定を17個の無制約最適化解法で適用した。最急降下法は単位集合がコンパクトならば、大域的収束性をもち、2次関数に関して1次収束する。ここでは、等高線マップから平坦で緩い勾配の尤度関数曲面が示され、少ない反復で高い尤度を得て1次近似の方向探索が適合していることを確かめた。また、Newton-Raphson法は、ある点で勾配がベクトルがゼロベクトルでヘシアンが正則なら局所的収束性をもち、超1次か2次の収束する。しかし、この方法は不適解が出現し、平坦な曲面での

探索に適合しない。線形探索とNewton-Raphson法の併用は単位集合がコンパクトでヘシアンが正定値なら大域的収束性をもち、目的関数が強凸なら超1次収束する。この解法是最急降下法と同様の推定値を得、平坦な曲面での探索に線形探索の必要性を確認した。Marquardt法は少ない反復で線形探索とNewton-Raphson法の併用と同様の推定値を得た。準Newton法は目的関数が凸関数で単位集合がコンパクトなら任意の対称正定値行列に対し大域的収束性をもち、超1次収束する。共役勾配法は単位集合がコンパクトとすると超1次収束する。共役方向法の1つであるPowell法は2次関数に対して高々n回の反復で目的関数の最小点に到達するが、この場合は局所解で停止している。これは、各方向ベクトルの共役性が保たれていないためである。直接探索法は尤度が低い局所解で停止し、これらの解法は有用でないことが判る。

第3章では、5個の有制約最適化解法を、等式制約の下でワイブル分布に関し検討した。勾配射影法は許容領域の境界線上の探索を行い、Kuhn-Tucker条件を満足するまで探索を行う。この解法は他の4解法に比較し最も優位であった。ペナルティ法、バリア法、乗数法などの変換法は拡大目的関数に無制約解法を適用するもので、いずれも同様の結果を得たが、勾配射影法ほど高い尤度が得られない。逐次2次計画法は正定値対称行列から方向ベクトルを求め線形探索でベクトルで新しい正定値対称行列をつくる。この解法は線形探索で制約条件を導入する必要がある。

第4章では、混合正規分布に関して22個の最適化解法を適用し有用性を比較した。最急降下法は、収束点に近づくとジグザクに降下方向をとり効果的でない。Newton-Raphson法と線形探索とNewton-Raphson法の併用は、局所解に収束し、不適解もしばしば出現した。このような平坦な尤度関数曲面には、この解法の2次関数での近似は必ずしも適切でない。準Newton法と共役勾配法は初期ベクトルに関係なく同じ推定値を得、他の解法に比較して高い尤度を示した。他の解法はワイブル分布の場合と同様に局所解に収束し有用でなかった。

第5章では、多変量指数分布について母数推定を行った。尤度関数曲面は等高線マップよりワイブル分布の場合と同様の形状を示した。推定結果はワイブル分布の結果と同様に準Newton法、共役勾配法、最急降下法が、他解法に比し優位であった。



第6章では、MLE-SYS システムは、諸種の独創的機能をもって研究開発した最尤推定システムであり、この特徴、構成、機能の有用性を概説した。本MLE-SYS システムは、パソコン利用を前提に、統計学や数値解法の知識を有しない利用者にも最尤解を有利に得られるように開発された。このシステムは、数値解法の選択と其中途変更・初期値の設定と初期値の変更等に種々の独創的な制御機能により、日常の利用を目的とする。本システム的设计思想として、解析技法の充実、解法複合補完的運用、収束問題への対処、利用操作の簡易化、新研究成果・解法の追加、さらにこの実現のため、入力機能、初期値や解法の変更などの制御機能、制約条件に対するチェック機能、等高線マップ表示機能の諸機能を開発した。

第7章では、潜在クラスモデルに関し、MLE-SYS の解法と等高線マップ機能を併用しその有用性を示した。第8章では、要約と今後の課題を述べた。

### 論文調査の要旨

最尤推定法は数学モデルの未知母数を推定する際に頻繁に適用される。しかし、尤度方程式が非線形連立方程式の場合には、簡単に最尤推定量が得られることは稀である。そこでは非線形最適化解法によって、適当な初期値から反復収束の手順で未知母数を推定しているが、解法や初期値の選択によっては、局所解、不適解、解の振動等が現れ、最適解を得るのは困難である。

本研究は、最尤推定における代表的な数値計算法として17通りの無制約最適化解法と5通りの有制約最適化解法をとりあげ、尤度関数の最大値への収束の様相を調べ、各解法の特性と有用性を比較研究している。また、これらの結果から最適解を得るのに有効な種々の新しい機能を考究し、最尤推定支援システムMLE-SYSを開発している。さらに、潜在クラスモデルの母数推定に関し、このMLE-SYSシステムの諸機能を適用して、その有用性を具体的に検証している。

これらの研究・開発を通じて以下の重要な結果を得ている。

1. 無制約および有制約の22通りの最適化解法を、ワイブル分布、混合正規分布、多変量指数分布の母数の最尤推定において比較研究し、分布関数曲面と解法特性、初期値の設定、解に関する無制約・有制約条件、および尤度関数の最大値などを収束の観点から吟味している。すなわち、無制約解法では共役勾配法や準

Newton法が、初期値や尤度関数曲面の形状に依存せず高い尤度関数値を示し有用であるが、最急降下法やNewton-Raphson法は尤度関数曲面の形状によって必ずしも有用でなく、直接探索法はつねに有用でないことを示している。他方、有制約解法では勾配射影法が境界上の探索を効果的に行い優れているが、ペナルティ法などの変換法は尤度関数曲面の形状に大きく依存している。

2. パソコンによって最尤推定の数値計算を行うために、無制約・有制約の22通りの最適化解法を登録し、等高線マップ図示・初期値の設定と変更・解法の中途変更などを可能とする新しい有用な機能をもつMLE-SYSシステムを研究開発している。本システムは分布関数・制約条件・データの入力をメニュー方式で容易にする工夫もこらしている。

3. 最尤推定の過程で尤度曲面を把握する等高線マップ機能を開発し、その有用性を示している。すなわち、等高線マップ機能を、適切な解法の選択、収束過程の検討、収束解の吟味に活用している。MLE-SYSシステム内の最急降下法、Newton-Raphson法を等高線マップ機能と適用し、このシステムの有用性を示している。

4. 潜在クラスモデルの母数推定に新しい計算アルゴリズムを開発し、その有用性を示している。

以上要するに、本研究は、最尤法による分布の未知母数推定に関し、22通りの非線形最適化解法の有用性を比較研究し、さらにこれらの解法の選択、初期値の設定、制約条件の付加、関数曲面の等高線マップ等に新しい機能をもつ有用な最尤推定支援システムMLE-SYSを研究開発したもので、情報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) 島津 明(福岡県)

学位記番号 総理工博乙第147号

学位授与の日附 平成3年3月27日

学位論文題目 日本語文の解析法に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 日高 達

(副査) 〃 〃 雨宮 真人

〃 〃 〃 有川 節夫

〃 〃 〃 松尾 文碩

## 論文内容の要旨

計算機が機械翻訳や質問応答などを行なうためには、先ず、文の構文構造と意味構造を抽出する文解析が必要である。この問題に対して、英語が対象の場合、文の句構造を先ず解析し、次に動詞と名詞との間の意味的制約（格関係）を適用して文の意味構造を解析する方法が一般的である。一方、日本語では、語順の自由性や格要素の省略（ゼロ代名詞）などの現象のため、意味構造に重点をおいた、格関係による解析を主とする方法が多く試みられてきている。自然言語の解析としては、しかしながら、これだけでは不十分である。格関係以外にも、名詞と名詞、動詞と動詞、動詞と名詞などの間の意味関係がある。さらに、助動詞、副動詞、終助詞などで表される法情報もある。また、日本語の解析では文節を基本単位とする文解析がよく用いられているが、文要素が埋め込まれた名詞句などに関しては文節だけでは不十分な面もある。従って、より一般的な日本語文を扱うためには、それらの多様な意味関係および意味関係と構文構造との対応についてモデル化し、モデルに基づく効率的な解析法を確立する必要がある。

一般に、文は構文的に曖昧であり、構文解析と意味解析とを適切に統合して、曖昧性を解消することが重要である。そのとき、文構造の曖昧さの度合いが大きいと、意味解析の計算量も大きくなるので、効率的な文解析が望まれる。この点に関して、人間は、一般に、語を順に読み込みながら、隣接した語句が構文的・意味的に関係付けられるなら、それらを句にまとめ上げていくことにより、文全体を実時間で処理している。すなわち、全数的な計算をしないで、そのような処理を基本にして、適切な解を早期に導いていると推察される。このようにして日本語の構文構造の制約のもとで最初に得られる構文構造を、木表現の特徴から、左枝分れ構造と呼ぶ。従来、このような観点からの研究は少なく、実効的な成果は、まだ得られていない。一般に、文解析結果としては、すべての解を出力するか、最初に得られる解を単に出力している程度である。解析の能率や適切さを向上させるために、左枝分れ構造の解析を優先する一般的で効率的な方法が望まれる。

意味解析では、多様な意味関係表現の解析が問題となる。名詞と動詞の間の格関係の場合、格関係の推定に重要な格助詞が表現されているとは限らない。助詞

の省略や副動詞が用いられる場合があり、さらにゼロ代名詞がありうるので、解析は単純ではない。また、日本語文に多い「AのB」という形の名詞句は、形は単純だが、名詞AとBの間の多様な意味関係が陽に表現されていないため、解析は単純ではない。意味関係の解析は、従来、主に、格解析について、格フレームと格要素の単純な照合法が示されている程度である。このため、多様な意味関係を扱う方法の確立が必要である。

本研究は、日本語文を対象に、多様な意味関係を統一して扱う言語モデル、および、効率的な構文解析法に意味解析を加え、効率的に文解析する方法を提案する。また、意味解析については、正解を優先的に抽出するためのヒューリスティックスを示す。名詞と名詞の間の意味関係に関しては、特に、助詞「の」が結ぶ名詞の関係の詳細に分析し、名詞の意味的性質と機能により解析する方法を示す。文解析の実験プログラムは、科学技術関係の文などに適用し、有効性を確認している。

本論文は8章と付録から構成される。

第1章は序論である。本研究の背景、位置付け、各章の概要について述べる。

第2章では、日本語の性質を考慮し、かつ多様な文構造を捉えるためのモデルとして、格関係に加え、名詞と名詞、動詞と動詞、動詞と名詞などの間の意味関係を骨子にして、文構造を構成的、再帰的に捉える拡張格構造モデルを述べる。

第3章では、拡張格構造モデルに基づく辞書として、構文情報、意味カテゴリ、意味関係フレームからなる意味辞書を示す。

第4章では、先ず、能率がよく種々の制御方略がとれるチャート構文解析法をベースに、構文解析と意味解析とを統合する基本枠組を述べ、次に、解析の部分状態を適当に選択して左枝分れ構造の解析を優先する制御法を示す。

第5章では、拡張格構造モデルによる意味解析法として、意味関係フレームを用いる意味関係解析、助詞の省略や副動詞などを考慮して適切な解を求めるヒューリスティックスを示す。

第6章では、助詞「の」が結ぶ名詞の意味関係に関して、詳細で系統的な分類、語の性質・機能を用いる意味解析法などを述べる。

第7章では、文解析法の質問応答および機械翻訳へ

の適用を取り上げ、領域知識による曖昧性の解消、「A の B」と英訳との関係、実験システムなどについて述べる。

第8章は、結論であり、本論文のまとめと今後の研究課題を述べる。

付録では、各章を補足する資料を示す。

## 論文調査の要旨

入力文の文法構造を解析する構文解析と、意味構造を解析する意味解析は自然言語の機械処理で最も重要な要素技術であり、形式言語理論の文解析手法を応用した構文解析法や述語と名詞句の間の格関係を単一化演算により抽出する意味解析法が研究されている。

一般に自然言語の文は構文的に曖昧であり、つまり一つの文が多数の文法構造をもち、この曖昧さは、さらに意味解析を行って、意味的に不適合な文法構造を排除することにより解消される。しかし、従来の意味解析手法は構文解析によって得られた文法構造に基づいて行われるため、文法的な曖昧さの数だけ意味解析手順を繰返すことになり、構文的曖昧さの大きい自然言語では解析に時間がかかり過ぎる欠点があった。また、従来の意味解析は名詞句と述語の間の格関係を解析するものが殆どで、他の品詞間の意味関係の解析については殆ど手がつけられていなかった。

本論文は、日本語の構造的特性を用いて、構造的に正解の可能性の高い文法構造を優先的に効率よく抽出する構文解析法、および構文解析と意味解析を並行して行う融合形の解析方法を研究したものである。

著者はまず、意味的に適正な日本語の文法構造においては、文に内在する句が左近接の係り文節をもつことが多いことに着目し、左近接性の高い文法構造を優先的に抽出し、さらに意味解析も並行して行う高速な文解析法を提案している。これは、文脈自由文法の構文解析法であるチャート法における句指標の生成を、左近接性の高い句の指標から優先的に生成するようにコントロールすることにより、正解の可能性の高い、つまり左近接性の高い文法構造を効率よく優先的に抽出する構文解析法となっている。

著者はまた、名詞句と用言の間の格関係に加え、名詞と名詞、動詞と動詞、動詞と名詞の意味関係を整理し、意味関係のリスト構造として句や文の意味を記述している。特に、日本語の名詞句に多い“名詞+助詞「の」+名詞”の形をした句の意味を3種類、計

86の意味関係を用いて記述することにより、日英機械翻訳において、この形式の名詞句の訳語選択がかなりうまくいくことを、実験により示している。これは、今まで難しいとされてきた日本語名詞句の意味解析に一つの方向性を与えるものである。

さらに著者は、本論文で提案した構文解析法において、句指標を生成するときに、並行して、単一化演算によって句の意味解析を行う、構文解析と意味解析を融合した高速な文解析法を提案している。この解析法を日英機械翻訳システムの入力文解析部に適用し、解析時間の短縮と名詞句翻訳の質向上において本解析法が有効であることを実証している。

以上要するに、本論文は日本語の構文解析と意味解析を統合した新しい高速文解析法と、名詞句の詳細な意味解析法を提案したもので、情報システム学上寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) Nelson Mugabi Ndiwalana  
(ウガンダ)  
学位記番号 総理工博甲第104号  
学位授与の日付 平成3年6月3日  
学位論文題目 Experimental Investigation of Free-Convection Condensation of Binary Vapour Mixtures on a Smooth Horizontal Tube (二成分混合蒸気の水平平滑管外自由対流凝縮に関する実験的研究)

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤井 哲  
(副査) ♪ ♪ 本田 博司  
♪ ♪ ♪ 今石 宣之  
♪ ♪ ♪ 深野 徹

## 論文内容の要旨

近年、動力サイクルやヒートポンプ及び冷凍サイクルにおいて、多成分混合物を作動媒体として用いて、サイクルの効率向上及び装置の小型化を図る試みが、新しい省エネルギー技術として注目されている。その要素技術を提供するものとして、多成分蒸気の凝縮熱伝達に関する研究は重要な課題となっている。多成分蒸気の凝縮の研究は、化学工業における物質の分離、

濃縮及び精製の要素技術を確立する上でも重要であり、特にその基礎的研究として、二成分蒸気が体積力対流的に凝縮し、かつ凝縮液が混ざりあう場合の熱伝達に関する実験が、従来から数多くなされてきた。しかし、それらの大部分の研究は、熱伝達特性を単一成分蒸気の層流体積力対流膜状凝縮に関する Nusselt の理論と比較しているのみであり、全体的にデータのばらつきは大きく、蒸気と伝熱面との温度差が小さい場合には実験値は Nusselt の理論値より低下することを定性的に明らかにしたに過ぎなかった。そして、一部の研究者が、実験精度以外のデータのばらつきの原因として、蒸気層の物質伝達の関与、凝縮液の形態及び流動状態が異なることを指摘しているが、体系的な研究はほとんどなされていない。

本論文は、比較的正確な物性値データが得られているメタノール、エタノール、n-プロパノール及び水の単一成分蒸気並びにそれらの組合せからなる二成分蒸気が単一水平円管上で体積力対流凝縮する場合の凝縮形態の観察と熱伝達の測定を行い、凝縮形態及び熱伝達に及ぼす物質の組合せ、組成比、熱流束の影響を明らかにすることを試みたものであり、5章から構成されている。

第1章では、まず、二成分蒸気の体積力対流凝縮に関する従来の研究成果を紹介した。そして、残された問題点を指摘し、本論文の目的及び構成を示した。

第2章では、本研究に用いた実験装置及び凝縮熱伝達特性を解明するのに必要な周囲蒸気の温度と圧力、伝熱管温度、伝熱量、凝縮量などの測定方法及び測定精度について述べた。

第3章では、実験装置及び測定方法の信頼性を確かめるために行ったメタノール、エタノール及びn-プロパノールの単一成分蒸気の水平平滑管上の体積力対流凝縮の実験結果について考察した。まず、測定した蒸気温度と蒸気圧力の関係より、凝縮伝熱管と、蒸気発生用ヒータを同一容器内に備えた本実験装置では周囲蒸気は飽和状態であることを確かめた。次に、冷却水の温度変化と流量の測定結果より求めた伝熱量は、凝縮量の測定結果より算出した伝熱量と±5%以内の差異で一致することを確かめた。さらに、蒸気のアルコール類の凝縮液は安定で平滑な膜状となること及び液膜の熱伝達係数の測定値は Nusselt の理論値と±15%以内で一致することを示した。

第4章では、メタノール、エタノール、n-プロパ

ノール及び水の組合せからなる二成分蒸気の水平平滑管上の体積力対流凝縮の実験結果について詳述した。

まず、二成分蒸気の鉛直平板上での層流体積力対流膜状凝縮に関する従来の理論を拡張して得られる水平円管上の層流体積力対流膜状凝縮の液膜熱伝達及び蒸気層物質伝達の式について概説し、その計算例を示した。そしてこれらの理論式を組み合わせて予測される気液界面温度を用いて液膜熱伝達のデータを整理する方法(方法1)、蒸気層の物質伝達に関する理論式と伝熱量の凝縮量の関係式を組み合わせて予測される気液界面温度を用いて液膜熱伝達データを整理する方法(方法2)について説明した。次に、アルコール類と水の二成分蒸気においては、アルコール濃度及び熱流束に依って滴状、縞状、リング状及び膜状の四つの異なる凝縮形態が現われることを見出し、観察写真により、1) アルコール濃度が低い場合は凝縮形態は熱流束に依らず滴状となること、2) アルコール濃度が高い場合、凝縮形態は、熱流束の増大とともに滴状、縞状、リング状、リップル状の乱れを伴う膜状と変化すること、3) アルコール濃度がさらに高い場合、凝縮形態は、熱流束の増大とともに縞状、リング状、リップル状の乱れを伴う膜状となること、4) 共沸点近傍では熱流束に依らず平滑な膜状となることを示した。一方、アルコール類の二成分蒸気においては組成に依らず平滑な膜状となることを見出した。これらの観察結果をもとに、熱流束と蒸気の組成との関係で凝縮形態の分類のマップを作成するとともに、方法1によって計算された濃度差によるマランゴニ数  $Ma_x$  を用いて凝縮形態が分類できること、即ち、 $Ma_x > 2000$  では滴状、 $100 < Ma_x < 2000$  では縞状あるいはリング状、 $Ma_x < 100$  では膜状となることを見出した。さらに、方法2で求められた液膜ヌセルト数の実験値は、液膜が平滑膜状とした場合の理論値に比して、1) 滴状の場合、2~7倍、2) 縞状及びリング状の場合、2~3倍、3) リップル状の乱れを伴う膜状の場合、1.6~2倍となること、及び平滑な膜状の場合の実験値は理論値とよく一致することを見出した。そして、滴状、縞状及びリング状の場合の液膜ヌセルト数  $Nu_{Ld}$  は、概略、次式で表わせることを見出した。

$$Nu_{Ld} = 6.3 \times 10^{-8} Bo^{0.5} (Ga_{Ld} Pr_L / Ph)^{0.85}$$

ここに、Bo はボンド数、 $Ga_{Ld}$  はガリレオ数、 $Pr_L$  はプラントル数、Ph は相変数である。

第5章は、本論文の総括である。

## 論文調査の要旨

二成分あるいは多成分蒸気の凝縮器は化学プラントで広く用いられている。その際の伝熱設計は個々の物質について経験値と静止膜理論によって行われている。最近は動力プラントや熱変換システムにおいて、媒体として二成分混合物を用い、蒸発、凝縮の過程における成分組成と温度の変化の特性を利用して効率を高めたという要求の下に開発研究が行われている。化学プラントの凝縮器では比較的余裕をもった設計が行われるが、エネルギー関連の凝縮器では、効率を高めるのが目的であるので、蒸気と伝熱面との温度差をできる限り小さくし、かつ小形化するオプティマルデザインが要求される。本論文は、これらの開発に寄与するための基礎研究の一つとして行われた二成分混合蒸気の水平平滑管外自由対流凝縮に関する実験的研究をまとめたものである。

実験に用いられた混合蒸気はメタノール、エタノール、*n*-プロパノールおよび水の組合せである。凝縮管は外径 18mm、有効長さ 385mm の銅製の水平円管であり、内部を流れる水で冷却される。この管が内径 300mm、長さ 390mm のガラス製の密閉容器内に設置され、容器の下部にたまった凝縮液が電気ヒータで加熱・蒸発される。蒸気状態は最初に封入された液組成、供給電力および冷却水の温度と流量を制御することによって設定される。

著者はまず単一成分蒸気について実験し、膜状凝縮を確認するとともに、伝熱特性については Nusselt の理論と比較することによって、実験装置の信頼性を確かめた。さらにアルコール類の混合蒸気の凝縮液膜は滑らかな膜状であり、その伝熱特性は境界層理論に基づく藤井らの方法による予測値とよく一致することを確認した。

アルコール類と水の混合蒸気の凝縮の場合には凝縮液は滑らかな膜状とならず、滴状、縞状、リング状、リップルを含む膜状および滑らかな膜状の凝縮があらわれることを見いだした。また、これらの形態は混合蒸気のバルク濃度と熱負荷に依存する。たとえば比較的低エタノール蒸気濃度が高い場合には熱負荷の増加とともに上述の順に凝縮形態が変化する。著者はこれらの形態の出現を示す地図を熱流束対濃度の座標上に作成するとともに、層流膜状凝縮理論から算出した濃度

差に基づくマランゴニ数を用いても、概略の分類が可能であることを示した。

伝熱特性に関しては、著者は以下の結果を得た。液膜が滑らかでない場合には、気相側の物質伝達に関する藤井らの式と熱流束の実験値を用いて気液界面温度を算出し、その温度と冷却面温度の差に対する液膜の熱伝達係数を算出した。そしてこの値は、滑らかな膜状の場合に比して、滴状凝縮では 2~7 倍、縞状リング状凝縮では 2~3 倍、リップルを含む膜状凝縮では 1.6~2 倍になることを示した。さらに液膜のヌセルト数の概略値を計算するために、従来から用いられているガリレオ数、プラントル数、相変化数のほかにボンド数を導入して、新しい一つの式を提案した。

以上要するに、本論文では、水平円管上の自由対流凝縮において、アルコール類の混合蒸気の場合には液膜が滑らかであり、理論との一致が良好であることを確認し、アルコール類と水の混合蒸気の場合には滑らかな液膜のほかに滴状、縞状、リング状、リップルを含む膜状の凝縮形態があらわれることを見だし、それらが出現する条件およびそれぞれの伝熱特性を明らかにしたものであり、熱エネルギーシステム工学上価値ある成果である。よって本論文は工学博士の論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 坪井利行(岡山県)  
 学位記番号 総理工博甲第105号  
 学位授与の日付 平成3年6月3日  
 学位論文題目 プラズマガス(炭化水素, シラン, 塩化水素)の電子衝撃による励起解離過程の研究

### 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   |
|      | 〃    | 〃  | 村岡 | 克紀  |

## 論文内容の要旨

励起状態にある原子・分子の構造や電子状態もしくは励起分子の分解・イオン化等の反応素過程の研究は、化学反応機構の解明やその制御に関する基本的な情報を与える。最近、高真空下で電子-分子衝突により生成する解離種の発光の測定から、衝突過程における相

相互作用と励起状態が関与する素反応過程や励起エネルギーに関する詳しい情報が得られるようになった。本論文は高真空下で水素原子を含む分子を電子衝撃し、生成する励起水素原子のバルマー線の発光を測定し分子の励起解離過程について考察したもので6章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の意義と目的及び背景について述べ、本論文の構成を説明した。

第2章では、実験法について述べた。電子衝撃発光スペクトル測定装置は大別して電子-分子衝突を行う衝突室、生じた発光を観測する光学系、自動計測や記録を行うマイクロコンピュータによる制御系の3つの部分から成る。これらの装置とその性能について説明した。また、正確な電子エネルギーを知るために必要な電子エネルギーの補正やデータ処理の方法についても示した。

第3章では脂肪族飽和炭化水素（エタン、プロパン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン）の電子衝撃により生じるバルマー線のドップラー線形を測定し、その電子エネルギー依存性より励起解離過程について研究し、炭素数依存性について考察した。これらの試料についてバルマー $\alpha$ 線のドップラー線形を測定し、主量子数3の励起水素原子 ( $H^*(n=3)$ ) の並進運動エネルギー分布を求め、その結果エタンの電子衝撃で生成する  $H^*(n=3)$  には4つの成分が存在し、 $H^*(n=3)$  を生成する励起解離過程は少なくとも4つあることを示し、他の試料もこれに類することを示した。エタンについては、バルマー $\beta$ 線の励起関数を測定し、第1~3成分と対応する3つのしきい値 (19.6, 24, 31eV) を見つけた。また、バルマー $\beta$ 線のドップラー線形も測定し、主量子数4の励起水素原子 ( $H^*(n=4)$ ) の並進運動エネルギー分布も求め、 $H^*(n=3)$  とよく似ていることを示した。エタンの場合、第1成分は1.5eVにピークを持つ成分であり、 $(2a_{2u})^{-1}$  状態に収れんするリドベルグ状態より生成し、解離過程は  $H^*(n=3) + C_2H_5$  である。第2成分は非常に小さな並進運動エネルギーを持つ相対強度の小さい成分であり、 $(2a_{1g})^{-1}$  状態に収れんするリドベルグ状態より生成し、解離過程は  $H^*(n=3) + CH_3 + CH_2$  である。第3成分は3.5eVにピークを持ち、全ての試料において高エネルギーで支配的となる成分であり、二電子励起状態より生成する。第4成分の分布範囲は炭素数の増加に伴い小さい方へ移動しその値はエタン (9-14eV)、プロ

パン (8-12eV)、*n*-ペンタン (7-10eV)、*n*-ヘキサン (7-10eV) である。それは二電子励起状態から得られる反発力の低下によるものである。また、第1成分と第3成分の相対強度には炭素数依存性があることがわかり、それは主に解離の速度に関係すると結論した。エタン、プロパンの第1成分と第3成分は、メタンのものと対応する励起状態から生成していることを示し、並進運動エネルギー分布のピークの違いは、過剰エネルギーの差によるものであることを示した。

第4章ではシランの電子衝撃により生じるバルマー $\alpha$ 線と $\beta$ 線のドップラー線形を測定し、それより主量子数3と4の並進運動エネルギー分布、並進運動エネルギー別発光断面積を求め、その電子エネルギー依存性および主量子数依存性により励起解離過程について研究した。得られた並進運動エネルギー分布からは、両者とも3つの成分が確認でき、それは0.5eV付近にピークを持つ第1成分と2.5eVにピークを持つ第2成分と高エネルギー範囲に分布する第3成分である。第1成分は  $(3a_1)^{-1}$  状態のサテライト状態に収れんするリドベルグ状態を経て生成し、解離過程は  $H^*(n=4) + SiH(X) + H_2(X)$ ,  $H^*(n=4) + SiH_2(X) + H(n=1)$  等が考えられる。第2成分は  $(2t_2)^{-2} (nR)^2$  等の二電子励起状態より生成すると思われる。また、並進運動エネルギー分布には主量子数依存性があることがわかり、それは主に第1成分と第2成分の相対強度の違いによるものであることを示した。

第5章では塩素水素の電子衝撃により生じるバルマー $\beta$ 線のドップラー線形を3つの異なる観測角 (55°, 90°, 125°) で測定し、角度差ドップラー線形を求め55°の観測角で測定したドップラー線形より並進運動エネルギー分布を求めた。また、バルマー $\beta$ 線の偏光度も測定し、異方性に関する詳細な研究を行った。並進運動エネルギー分布より3つの成分が確認できた。それは、3eVにピークを持つ第1成分、5eVにピークを持つ第2成分、主に10eV付近に分布する第3成分である。角度差ドップラー線形の測定により、第1成分と第3成分には異方性があるが、第2成分には異方性はないことが分かった。第2成分の励起状態に関してイオンコアの状態が $^2\Pi$ とするならば、トータルの対称性は $^1\Sigma^+$ 状態であるので、リドベルグ電子は $\pi$ 軌道にいることを結論した。

第6章は結語であり、第3~5章に述べた本研究の成果をまとめ結論とした。

## 論文調査の要旨

励起状態にある原子・分子の構造や反応過程の研究は化学の基礎として重要であるばかりでなく、プラズマ過程理解の基礎としての意義を有し重要な研究課題である。分子と電子の衝突相互作用を利用して分子を高励起状態に励起する方法は、光励起に比べて実験が容易であるほか光学禁制状態への励起が容易となる特徴を有するため、分子の励起解離過程を研究する新しい測定法として注目されている。

本論文は高真空下において、プラズマ過程で重要ないくつかの水素を含む分子を電子衝撃し、生成する励起水素原子のパルマー線の発光スペクトルを高分解能で測定し、並進運動エネルギー別発光断面積を求め、その結果を用いてこれらの分子の励起解離過程について考察し、特に光学禁制遷移の寄与を明らかにしたものである。

本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. 脂肪族炭化水素の代表としてエタンを選び、その励起解離過程を詳しく調べている。パルマーβ線の励起関数を測定して3つのしきい値を見いだしている。また、パルマーα・β線のドップラー線形を干渉計を用いて高分解能で測定し、励起水素原子の並進運動エネルギー分布を求め、生成する励起水素原子に4つの成分があることを認めている。第1成分は並進運動エネルギー分布のピークを1.5eVに持ち、最初のしきい値に対応し、 $(2a_{2u})$ 軌道から電子がイオン化したイオン状態に収斂するリドベルグ状態を経由して生成したものと帰属している。第2成分は小さい並進運動エネルギーを持ち、二つ目のしきい値に対応し、 $(2a_{1g})$ 軌道から電子がイオン化したイオン状態に収斂するリドベルグ状態を経由して生成したものと帰属している。第3成分は並進運動エネルギー分布のピークを3.5eVに持ち、三つ目のしきい値に対応し、高電子エネルギーで最も強い成分であり、2電子励起状態より生成するものと帰属している。第4成分は大きな並進運動エネルギーを持ち、高い2電子励起状態の解離により生成したものと帰属している。

2. プロパン・ペンタン・ヘキサンについても同様な測定を行い、励起解離過程を調べ、エタンの場合と比較している。これらの分子の電子衝撃により生成する励起水素原子にもやはり4つの主要成分があることを認め、それらはエタンの4つの成分と良く似ている

ことを結論している。分子が大きくなると共に第3成分の強度が相対的により大きくなり、また第4成分の並進運動エネルギー分布が低エネルギー側にずれていくことを認め、高励起状態での過剰エネルギーの差によるものと説明している。

3. シランの電子衝撃による解離過程を詳しく研究している。パルマーα、β線のドップラー線形と励起関数を測定し、並進運動エネルギー分布を求め、シランからの励起水素原子の生成には3つの主要な過程があることを見いだしている。第1成分は並進運動エネルギー分布のピークを0.5eV付近に有し、 $(3a_1)^{-1}$ 状態のサテライト状態の一つに収斂するリドベルグ状態を経由して生成するものと結論している。第2成分は並進運動エネルギー分布のピークを2.5eV付近に有し、2電子励起状態の解離により生成するものと帰属している。第3成分は大きな並進運動エネルギーを有し、高い2電子励起状態を経由して生成するものと推定している。

4. 塩化水素の電子衝撃による励起解離過程についても詳しく解析している。パルマーβ線のドップラー線形を3つの観測角より求め、並進運動エネルギー分布による解離過程の解析の他、偏光度の結果と合わせ解離の異方性について詳しく検討している。並進運動エネルギー分布より3つ励起解離過程が共存していることを確認し、その内の第1成分と第3成分の生成に異方性があることを結論している。

5. エタン・プロパン・ペンタン・ヘキサン・シランの電子衝撃による励起水素原子生成過程について、並進運動エネルギー別の生成断面積を求めている。これはプラズマ過程のシミュレーションに有用な基礎データを提供している。

以上、本論文は電子衝撃発光スペクトル法を利用してプラズマ過程で重要な気体分子の励起解離過程を解析し、並進運動エネルギー別生成断面積を求めたもので、分子計測学・化学反応論・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) 中島 慶治(福岡県)

学位記番号 総理工博乙第148号

学位授与の日付 平成3年6月3日

学位論文題目 水素分子と電子との衝突による超

## 励起状態の励起解離過程

## 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   |
|      | 〃    | 〃  | 村岡 | 克紀  |

## 論文内容の要旨

超励起状態とは、中性分子の励起状態のなかでイオン化ポテンシャルより高い準位を持つ状態のことである。これには、①イオンの基底状態に収れんする Rydberg 状態の振動・回転励起状態、②内核電子の励起、または二電子励起による励起状態、の二種類がある。超励起状態は連続的なイオン状態に埋もれて存在するため、実験的にも理論的にも研究が難しい領域であり、水素分子のように電子がたった2個しかない系でもその性質は十分に理解されていない。電子衝撃によれば、光では励起困難な高い励起状態にも容易に遷移が起り、超励起状態の解明に適した研究方法である。

本研究では、水素分子と電子との衝突により生成する水素分子の超励起状態に焦点を当て、(a) 超励起状態の解離の同位体効果、(b) 電子衝撃により励起解離を起こす超励起状態の対称性、(c) 水素分子イオンの解離性再結合における超励起状態の影響の3つの点に着目して実験的・理論的研究を行った。(a)のためには、HDの電子衝撃による解離の同位体効果を、(b)ではH<sub>2</sub>からのBalmer線の角度差ドップラー線形・ドップラー線形の偏光成分の測定を行った。また、(c)では水素分子イオンの多チャンネル量子欠損理論(MQDT)により解離性再結合を理論的に取り扱った。これらにより、水素分子と電子の衝突過程での超励起状態の役割についての知見を得た。

第1章序論では本研究の目的と意義を述べ、論文の構成を説明した。併せて本研究に現れる重要な概念について解説した。

第2章では、本研究で使用した高分解能電子衝撃発光スペクトル装置、及び、角度可変型ドップラー線測定装置との性能について述べる。本装置が水素分子からの解離原子の生成状態を測定する上で十分な性能を持つことを示した。

第3章では、同一分子内に同位体原子を含む最小の分子であるHDの、電子衝撃により生成する励起水

素原子(H\*, D\*)からのBalmer発光を高分解能測定し、H\*, D\*の生成比を求めた。HDの超励起状態からの解離過程では、遅い成分(①型の超励起状態からの解離)はD\*をより多く生成するが、速い成分(同②型)では同位体効果は全く無いことが分かった。また、励起イオンHD<sup>+</sup>の解離でもD\*をより多く生成することが分かった。

第4章では、電子衝撃による超励起状態からの解離過程の対称性を知る目的で、ドップラー線形の観測角度依存性を理論的に考察した。発光する解離原子の電子ビームに対する異方性と解離軸に対する原子の発光の異方性の両方を考慮して、ドップラー線形の角度依存性をシミュレーションした。この結果、角度依存性の解析は2つの観測角で測定したドップラー線形の差(角度差ドップラー線形)を求めれば容易になり、解離の異方性と発光の異方性を分離して求めることが可能であることが分かった。

第5章では、角度差ドップラー線形理論を水素分子の電子衝撃解離に適用するため、H<sub>2</sub>の電子衝撃により生成するBalmer発光のドップラー線形を角度可変型ドップラー線形測定装置を用いて測定した。結果を先の理論により解析し、H<sub>2</sub>の解離過程の対称性を考察した。この結果、H<sub>2</sub>から生成する励起水素原子の速い成分は、 $\Sigma_u^+$ の対称性を持つ二電子励起状態、 $^1\Sigma_u^+(2p\sigma_u)(nl\sigma_g)$ から生成していることが分かった。また、測定した角度差ドップラー線形を理論的にシミュレーションすることにより、生成した励起水素原子の解離軸に対する偏光性も求められた。

第6章では、H<sub>2</sub>の電子衝撃により生成するBalmer線の偏光成分の測定を行い、水素分子の励起解離過程毎の偏光度を分離した。励起水素原子の遅い成分は最大で10%以下の偏光度しかないのに、速い成分では20%を越える偏光度が観測された。このことと第5章で得た解離軸に対する偏光性から、速い成分では、異方性パラメータbが1.2程度であることが分かった。また、ドップラー線形の偏光成分を理論的にシミュレーションすることにより、高い衝突エネルギーでは、速い成分には複数の二電子励起状態からの解離過程が混在していることが分かった。

第7章では、水素分子イオンと低速電子ビームの衝突による超励起状態の生成過程を研究するため、MQDTによる水素分子イオンの解離性再結合過程、及び、イオンの振動励起過程の理論的研究を行った。こ



の結果、この二つの過程ともに二電子励起状態 $^1\Sigma_u^+$  ( $2p\sigma_u$ ) $_2$  状態を経由する反応が支配的であることが分かり、水素プラズマのような系では、超励起状態が反応全体を支配する鍵であることが結論できた。

第8章では、本研究の成果から水素分子と電子の衝突過程における超励起状態の役割についてまとめ、さらにこの研究分野の将来の展望を述べて総括とした。

## 論文調査の要旨

イオン化ポテンシャルより高い励起状態である超励起状態は、イオン状態に埋もれて存在するため、実験的にも理論的にも研究が困難な対象であり、水素分子のように電子がたった2個しか存在しない系でもその性質は十分に理解されていない。水素分子の超励起状態の解離により生成する励起水素原子には並進運動エネルギーの小さい遅い成分と、並進運動エネルギーの大きい速い成分があることが知られているが、それらの解離過程の詳細は未解決であった。

本論文は水素分子と電子との衝突により生じる超励起状態に注目し、生成する励起水素原子のバルマー線の発光スペクトルを高分解能かつ複数角度で測定し、超励起状態の解離の動的効果を実験的に明らかにするとともに、多チャンネル量子欠陥理論により超励起状態の動的過程を理論的に考察したものである。

本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1. 分子と電子との衝突により生成した解離種の発光スペクトルのドップラー線形の角度依存性の測定のための装置を開発し、この分野の研究進展を道を開いている。

2. 発光スペクトルのドップラー線形が分子の解離過程とどのように関連するかを理論的に考察し、ドップラー線形の角度依存性が、①分子の解離方向の入射電子ビーム方向に対する異方性、②解離種の発光方向の分子の解離方向に対する異方性、の二つのパラメーターで記述できることを示している。この結果をもとに、2つの角度からドップラー線形を測定しその差(角度差ドップラー線形)を取れば、分子解離の異方性に関する2つのパラメーターを分離して決定できることを明らかにし、超励起分子の解離過程の研究に有効な手法を提示している。

3. 水素分子の同位体の一つであるHD分子と電子とを衝突させ、バルマー線の同位体差を利用して励起水素原子と励起重水素原子の生成比を求め、同位体効果には主量子数依存性や電子エネルギー依存性があることを見いだしている。同位体効果を示すのは水素の励起解離過程の内、最も小さいしきい値を持つ成分と、35-45 eV にしきい値を持つ速い成分であることを示し、この同位体効果を Demikov 遷移機構に基づき説明している。

4. 水素と電子の衝突過程で生じるバルマー $\alpha$ ,  $\beta$ 線の角度差ドップラー線形を測定し、超励起状態からの解離過程の異方性を検討している。27eV 付近にしきい値を持つ速い成分は電子ビームに平行な方向への解離により生成し、これにより解離に関与する状態の対称性は $^1\Sigma_u$ であり、( $2p\sigma_u$ ) ( $n1\sigma_g$ ) 型の超励起状態を経由して解離していることを示している。より大きなしきい値を持つ速い成分は電子ビームに対し垂直な方向に解離し、対称性は $\Pi_u$ であることを示している。また高電子エネルギーにおいてドップラー線形が非対称となることから、運動量移行の効果があることを明らかにしている。

5. バルマー線の偏光度を高分解能で測定して、速い成分の偏光度と遅い成分の偏光度を別々に求め、速い成分の方が大きな偏光度を有することを示している。速い成分の偏光度の解析より、 $\Pi_u$ 対称性を有する超励起状態は( $2p\pi_u$ ) ( $n1\sigma_g$ )と考えられ、角度差ドップラー線形の解析結果と良い一致を得ている。

6. 超励起状態を理論的に取扱うため多チャンネル量子欠陥理論を発展させ、水素分子イオンと電子との衝突相互作用による解離性再結合過程や振動励起過程の断面積を計算し、いろいろな超励起状態の寄与を求めている。この両過程とも中間に $^1\Sigma_g$  ( $2p\sigma_u$ ) $_2$  状態を経由する過程が支配的であることを示している。

以上、本論文は新しい実験的理論的手法を開拓して、水素分子と電子との衝突により生じる超励起状態の動的過程を多角的に研究したものであり、分子計測学・化学反応論・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。