### 研 究 報 告 第 3 9 巻 (通巻4 2 号)

総説		
1)	非等温マルテンサイトと等温マルテンサイトの核生成に関する考察	
	早川 元造	1
2)	MICROENCAPSULATION OF FLAVORS AND OIL BY CYCLODEXTRIN	
	古田 武	9
3)	ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸による青-紫光波帯光変調器の開発	
	阿部 友紀	1 7
業績	リスト — 2008 — ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2 7
講座	による編集	
0.	土木工学講座 ・予圧密した不飽和土の一軸圧縮強度特性	
	清水 正喜・景山 健	5 9
	・砂の一面せん断試験における供試体作製と試験手順に関する考察	
	清水 正喜・古澤 慶祐	6 5
	社会経営工学講座	
<i>O</i> ,	任芸経呂工子講座 ・傾斜堤における断面変形のモデル化と性能評価に関する基礎的研究	
	太田 隆夫・松見 吉晴・木村 晃	7 1

# REPORTS OF THE GRADUATE SCHOOL/FACULTY OF ENGINEERING TOTTORI UNIVERSITY Volume 39, December 2008

) Discussion on Athermal and Isothermal Martensitic Transformation of Zirconia Based Ceramics						
Motozo HAYAKAWA	1					
2) Microencapsulation of Flavors and Oil by Cyclodextrin						
Takeshi FURUTA	9					
3) Development of Bue-Volet Otical Mdulators using ZnSe/ZnMgSSe Asymmetric Coupled Quantum Wells						
Tomoki ABE ·····	1 7					
Abstracts — 2008 —	2 7					
<ul> <li>Civil Engineering Course</li> <li>Unconfied Compressive Strength of Unsaturated Soil Prepared by Consolidation</li> </ul>						
Masayoshi SHIMIZU, Ken KAGEYAMA	5 9					
· Methods of Preparing Specimens and Testiong Procedures for Direct Shear Box Test						
Masayoshi SHIMIZU, Keisuke FURUSAWA	6 5					
<ul> <li>Management of Social Systems Course</li> <li>Study on a model for profile change of rubble mound breakwater and performance evaluation</li> </ul>						
Takao OTA, Yoshiharu MATSUMI, Akira KIMURA	7 1					

### 非等温マルテンサイトと等温マルテンサイトの核生成に関する考察

### 早川 元造 鳥取大学大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

Discussion on Athermal and Isothermal Martensitic Transformation of Zirconia Based Ceramics

#### Motozo Hayakawa

Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Graduate School of Engineering, Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan

E-mail: <a href="mailto:hayakawa@mech.tottori-u.ac.jp">hayakawa@mech.tottori-u.ac.jp</a>

**Abstract:** Classification of martensitic transformation into athermal and isothermal transformation sometimes leads confusion, especially to the scientists who are not familiar with the terminology used in the martensite field. Alternative naming is suggested first. Next, athermal and isothermal kinetics observed in zirconia doped with a small amount of yttria is briefly reviewed. Finally, a kinetic model which qualitatively explains both athermal and isothermal transformations are described as one of possible explanations of such peculiar behavior.

Key Words: Athermal martensite, Isothermal martensite, Thermally activated martensite, Kinetics of martensitic transformation

#### 1. はじめに

マルテンサイト変態とは原子の拡散を伴わず主 としてせん断的なひずみによる一次相変態を指す. この分野になじみのない人からすれば、その名前 から極めて特殊な変態様式を思い浮かべるかも知 れないが、相変態は拡散を伴う変態と拡散を伴わ ない変態に大別でき,拡散を伴わない変態,即ち 無拡散変態の代表的なものがマルテンサイト変態 であることからすれば、ごく一般的な相変態様式 であることを理解していただけると思う. またこ の変態様式は実用的な観点からも極めて重要な役 割を果たしてきている. 先ず第一に鋼の焼き入れ 硬化であり, 刃物や機械部品の硬化に有史以前か ら近代産業に至るまで人類が受けてきた恩恵は計 り知れない. またその重要性から膨大な研究の蓄 積がある. 第二に形状記憶合金やその同類である 超弾性合金である.これらは1960年代に発見され たが,発見当初から科学および実用の両面から多 大の興味を引きつけている. モータや油圧シリン ダー等と比較して、単位質量あたりの出力が最も

大きいので小型のアクチュエータや油圧パイプの 締結など応用範囲は広い.第三の応用としては, 部分安定化ジルコニアとして知られている応力誘 起マルテンサイト変態を利用したセラミックスの 靱化である.

セラミックス材料は耐熱性, 耐食性, 高硬度性 など構造用材料として有用な特性を持っているに もかかわらず, 靱性の欠如により構造用材料とし ての利用がためらわれる場合が多かった. そのよ うな状況下で応力誘起マルテンサイト変態により 靱化された部分安定化ジルコニアはセラミックス の中で最も高い靱性値を示し、セラミックスの利 用拡大に大いに貢献した. 私が最も興味を持ちか つ長期間にわたり研究の対象としてきたのも,こ のジルコニア系のマルテンサイト変態挙動に関し てである. したがって, 定年退職までの最終年度 の寄稿としては、これまでジルコニアのマルテン サイト変態に関する研究のまとめがふさわしいの かも知れないが、科学研究の恒として、やればや るほど未解決の課題が出現し、きりよくまとめら れる状況ではない. ここでは, むしろマルテンサ

イト変態の分野で用いられている「非等温マルテンサイト」と「等温マルテンサイト」の用語に関して日頃気になっていたこと並びにこれら二つの変態様式が同一試料について観察される現象について統一的な解釈の一つの糸口について私見を述べることとした.

### 2. 非等温マルテンサイトと等温マルテンサイト の名称について

一般に、マルテンサイト変態は非等温マルテンサイトと等温マルテンサイト変態に分類される [1]. ここで非等温マルテンサイトは変態量がMs (マルテンサイト変態開始温度) からの過冷度のみに依存し、冷却速度や保持時間などに依存しない、即ち、時間依存性を示さないものである. 一方、等温マルテンサイトは、変態量が温度と時間の両方に依存するものであり、通常TTT線図でと曲線によって表される. 変態のキネティックスに関しては、実験結果は確かにこのような二種類に分類できることはとりあえず問題ないとして、それぞれのモードに対する名称はなんとなくすっきりしないところがある. その理由を先ず述べたい.

先ずそれぞれの英語名を示すと、athermal martensite と isothermal martensite である. athermal の"a" は漢字で書けば「非」を表す接頭語であるので、athermal は本来「非熱的」と訳されるべきものであろう. 熱と温度は明らかに異なる物理料であるのに、これが「非等温」となっているのがまず引っかかる. ひょっとして等温マルテンサイトという概念が先にあり、「等温マルテンサイトではないマルテンサイト」と云う意味で「非等温マルテンサイト」ができたともとれるが、歴史的に見た場合 isothermal martensite より athermal martensite の発見の方が先であることを考えると、この解釈には無理がある.

日本語の方を少しおいておき、もう一度 athermal という語の起源を考えてみる.マルテンサイト変態の特異性が発見される前には、相変態といえば通常温度と時間に依存する過程、即ち熱活性過程によるものであったであろう.それに対して、マルテンサイト変態が冷却温度のみに依存し保持時間に依存しない事実は際だった特徴ととらえられ、非熱的、即ち athermal な変態と呼ばれるようになった、と考える.その後、変態の進行が温度と時間に依存するマルテンサイト変態が発見された.拡散をともなう通常の相変態ではない

にも拘わらず温度と時間に依存する変態挙動は極めて興味深い発見であったに違いない. 温度と時間に依存することは明らかに熱活性化過程を含む現象であるので,これは athermal の a をとり, thermal martensite, あるいは,もっとわかりやすく thermally activated martensite と呼ばれるべきもののように思う.しかしながら現実には,このようなモードのマルテンサイト変態は isothermal martensite とよばれている. 物理現象としては,明らかに熱活性化を含む現象と含まない現象であり,互いに補完的な現象をであるにもかかわらず,それらの呼称が補完的な語になっていないのが些か気になるところである. 私は,この経緯を次のように推察している.

等温マルテンサイトを最初に発見したのは Kurdjumov と Maksimova [2]であるが、彼らはま さに等温保持実験をおこない, その過程でマルテ ンサイトが核生成・成長することを見いだしてい る. 従来マルテンサイトは連続冷却中に核生成・ 成長すると考えられていたことを考えると、全く 新しい現象であり, continuous cooling ではなく isothermal なマルテンサイトと呼んだのが始まり と推察する. Isothermal は現象の本質ではなくむ しろ実験手法である.ここで、"therm"は熱であり 温度ではないので iso-temperature, いや equi-temperature とすべきと思われるふしもあろ うが, isothermal は辞書をみると occurring at constant temperature とあるので等温保持実験を表 す正当な語であり、isothermal martensite の日本語 訳も等温マルテンサイトで問題ない. ギリシャ語 起源の"therm"は熱・温度の両方の意味を持ってい るようである. ちなみに, equi-temperature はラテ ン語起源であるが、成語にはなっていない.

Isothermal と同様に実験条件を表す語として、isobaric(等圧)や isochronal(等時)があるが、これらの反意語は abaric(非等圧)、achronal(非等時)である. 同様に実験条件としての isothermal(等温)に対しては athermal(非等温)が反意語となる. そうすると、日常的に使用されている athermal martensite の athermal も実験条件を表す語として用いられている可能性もある. 即ち、「等温保持ではなく連続冷却によって生じるマルテンサイト変態」であることを示すものであり、最初に述べたように非熱的あるいは非熱活性的マルテンサイトを意味するものでは無いのかも知れない. このように athermal と isothermal を、実験条件を表す語と解釈すれば、これらの語は互いに補完的になっており、かつ対応する日本語である「非等

温」と「等温」は適切な訳であり、全てが整合している。私のかってな思いこみでなんとなくこれらの名称と定義にひっかかっていたのかも知れない。しかしながら、まだ十分納得出来ない点がある。

等温マルテンサイトは温度と時間に依存する変態,即ち熱活性化過程を含む変態と定義されて実施とっている。このような変態を誘起するのに等温保持変態をする必要は全くない。熱活性化過程を含むれるともないのと曲線を切りさえればどのような熱のであっても変態は誘起される。それにンサイトと呼びであったうな変態様式を等温マルテルをでいるであるでででである。いれるでは極めて不合理に思える。いれをいずでいたが、がいるなどないのかも知れないを対していることはほとんどないのかも知れないが、対対に対しているとはほとんどないのからない。少し異なる分野の世界では名称を表対に対ればならない。少し異なる分野の世界では名称を表対に対ればならない。少し異なる分野の大変に対わらず学問の世界では名称を表対の世界では名称を表対に対ればならない。

見かけの現象で分類を行うと、観察の手段が異なると話がかみ合わなくことが往々にして起こる。従って、分類は可能な限り現象の本質に依るのが好ましい。そのような理由で私は、マルテンサイト変態は thermally activated と non-thermally activated martensite に分類するのが適切であろうと考えている。ちなみに、今年夏に開催されたマルテンサイトに関する国際会議(ICOMAT08)で、Laughlin et al.[3]はマルテンサイトの分野で用いられている athermal martensite と isothermal martensite は誤解を招きやすい言葉であり、それぞれ no thermal activation および thermal activation を意味しているとのべている.

ところで Laughlin は規則-不規則変態の分野で 顕著な研究業績がある研究者でありマルテンサイ トの分野に深く関わっているわけではない. 前述 のようにある分野における用語の不整合は他分野 の研究者の方が気づきやすいことを示す好例に思 える. 余談ではあるが, Laughlin は athermal (non-thermally activated)  $\succeq$  isothermal (thermally activated)以外に isothermal 変態のC曲線が非常に 短時間側にシフトして実験上 athermal に見えるも のとして anisothermal martensite を提案していたが, 公演後のコーヒタイムに彼が言うところの anisothermal は単に早い isothermal 変態であるので, 分類としてはやはり, thermally activated と non-thermally activated の二つでよいのではと進言 したが,「まあ,そういう考えでもいいかな」とい うことであった.

## 3. 非等温マルテンサイト (non-thermally activated martensite) の核生成はどのようにしておこるのか?

従来の非等温マルテンサイトおよび等温マルテンサイトはそれぞれ非熱活性型(non-thermally activated)マルテンサイトおよび熱活性型(thermally activated)マルテンサイトを意味することとする.一般に熱活性型マルテンサイトエンブリオの境界を原子あるいは原子の集合が活性化過程により越えてエンブリオが臨界核サイズまで成長することにより起こるものであり,非熱活性型マルテンサイトでは同様の原子あるいは原子の集合の移動が駆動力によっておこると考えられている.このような状況はしばしば図1に示すような図により説明されている.

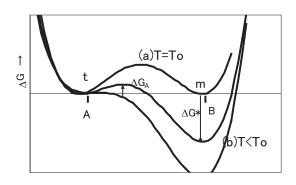


図1. A構造-B 構造間の構造パラメータに対する自由エネルギーの模式図および活性化エネルギーと駆動力の定義.

図1の曲線(a)は母相とマルテンサイト相のギ ブス自由エネルギーが等しくなる温度 To におけ る状態を示しており、曲線(b)は To より幾分温度 が低くマルテンサイト相の自由エネルギーが母相 より低くなった状態を示している. 類似の図で横 軸は母相とマルテンサイト相間のオーダーパラメ ターが取られている場合が多いが, 不均一核生成 モデルを考える限り母相とマルテンサイト相間の 連続した構造パラメータに対するエネルギー曲線 を描いても意味がない. ここではエンブリオと母 相との界面に隣接している一個の原子或いは原子 の集合体の変位或いは配列パラメータであり,注 目している原子あるいは原子の集合体が母相格子 状態にある状態をAにとり、マルテンサイト格子 状態になった状態をBとしている. 縦軸は系の自 由エネルギーを示しており, 注目している原子あ

るいは原子の集合体がA状態からより安定なB状態に遷移するときにエネルギー障壁を越えなければならない状況を示している.このエネルギー障壁は活性化エネルギーであり、A状態とB状態の自由エネルギー差は駆動力に対応する.

熱活性型マルテンサイトはこのエネルギー障壁 を熱活性過程により越えることにより核生成が起 こることは容易に想像できる. 一方, 非熱活型マ ルテンサイトは駆動力により核生成が起こるとい われており、あたかも原子に力が作用しているよ うに受け取られるが、これは容易に理解できない 点がある.まず第1に、なぜ自由エネルギー差が 駆動力になるのか必ずしも明らかでない. 一般に は以下のように説明されている. 例として自由エ ネルギーに  $\Delta G$  だけ差がある  $\alpha$  相と  $\beta$  相の界面を 考え、この界面が $\Delta x$  だけ移動したときのエネル ギー変化は単位面積あたり、 $\Delta G \Delta x$  である. 一方 この界面移動を単位面積あたり力Fが働いた結 果  $\Delta x$  だけ移動したと考えると、その仕事は  $F \Delta x$ と表される. 両者は等しいので  $F = \Delta G$ . よって、 単位体積あたりの自由エネルギー差は単位面積あ たりの力に等しい. 一見この説明は自明のように 見えるが、このような議論が成り立つためには界 面に作用している力が保存力でなければならない [4]. すなわち力と変位が常に平衡している必要が あるが、原子のつぶつぶが見えるようなスケール でこのような前提が成り立つか否かは必ずしも明 らかでない.

第2に、非熱活性型マルテンサイトの核生成に ついてしばしば以下のような説明を見る. 図1に おいて,マルテンサイト相の自由エネルギーがど んどん下がっていくと、A-B間に存在するエネ ルギー障壁の山が次第に低くなり, ついには消滅 し自発的にマルテンサイト変態が起こると云うも のである. A点およびB点をそれぞれ母相構造と マルテンサイト構造とすると、このモデルではエ ネルギー障壁が消滅する前にA点におけるエネル ギーの谷が非常に浅くなるので顕著な格子軟化が 期待されるが, 通常このような極端な格子軟化は 観察されない. しかしながら, 図1では、母相と マルテンサイト界面に接している1個或いは少数 の原子のみを対象としているので, 巨視的な格子 軟化が起こる必然性はない. 従って, この点にお いては必ずしも不合理とは言えない. しかしなが ら,駆動力の増大に伴い,単調に活性化エネルギ 一が下がっていく. このことが果たして実験事実 と整合的か否かを検証する事は極めて重要である. もし, 熱活性型変態から非熱活性化変態へ遷移す るような材料が存在すれば、このような検証実験 をするのに好都合である. 通常, マルテンサイト

変態は非熱活性型か熱活性型のいずれか一方しか 示さないが、両方のモードでマルテンサイト変態 する材料が存在する.正方晶ジルコニアはそのよ うな材料であることが近年見いだされたが、その 経緯について少し述べておく.

ジルコニアは高温側から立方晶(c), 正方晶(t), 単斜晶 (m) の3つの相が存在するが、このうち 正方晶から単斜晶への変態はマルテンサイト変態 であることが知られている.このことを最初に示 唆したのは Wolten[5]であるが、彼は高温 X 線回折 を用いて1000℃近辺で起こる変態・逆変態挙動を 詳細に調べた結果、変態・逆変態のヒステリシス が非常に大きいこと, および変態進行中の途中の 温度で冷却を中断すると変態も停止し, 一定温度 保持では変態が進行しないことの2点よりこの変 態はマルテンサイト変態であるとしている.従っ て明示的には athermal martensite とは述べていな いが, 当然 athermal martensite (non-thermally activated martensite)を意識していたと考えられる. 少し後に、Bansal と Heuer[6]は正方晶-単斜晶変 態によって結晶表面に生じる幾何学的な表面起伏 をマルテンサイト変態の現象論の適用を試みてい る. これらの実験によりジルコニアの t-m 変態は 典型的な非等温マルテンサイトであると一般に考 えられるようになった.

一方,1970年代に入り応力誘起マルテンサイト 変態により靭化が図られた部分安定化ジルコニア [7]や正方晶ジルコニア多結晶体[8]が発見され,ジ ルコニアのマルテンサイト変態は一躍注目の的に なり、多くの研究がなされた、我々の研究グルー プがジルコニアのマルテンサイト変態の研究を開 始したのもこの頃である. 我々の研究に先んじて 佐久間ら[9]は主として金属学的研究手法を用い て c-t 変態挙動に関して顕著な業績を上げていた. 部分安定化ジルコニアが安定立方晶中に析出した 準安定正方晶相により靱化を図るのに対して,正 方晶ジルコニアでは組織全体が準安定な正方晶ジ ルコニアからなっているので, マルテンサイトの 研究にはより適している. また, 部分安定化ジル コニアでは正方晶ジルコニア析出粒の準安定性を 主として析出粒子の大きさによって制御している のに対して, 正方晶ジルコニア多結晶体では結晶 粒径と安定化剤の量によって制御している. 実用 されている正方晶ジルコニア多結晶体では専らイ ットリアが安定化剤として用いられており、最適 な強度・靱性のバランスは 3mol%程度とされてい

イットリア添加正方晶ジルコニア多結晶体はセ

ラミックス材料の中で最も強度・靱性が高いもの であるが、その靱化原理から明らかなように、高 温では靱化機構が働かないのは当然として,200℃ 近辺の保持により準安定正方晶が安定状態である 単斜晶相へ変態し, 靱性が劣化する欠点がある [10]. この等温保持中の正方晶から単斜晶への変 熊は熱活性(等温)マルテンサイトと考えられて いる.この変態をベイナイト変態あるいは拡散支 配の変態と考える研究者[11,12]もいるが、我々は 以下の二つの理由でベイナイトとみなす積極的な 理由はなく, むしろ等温マルテンサイト変態と見 なす方が合理的と考えている. 即ち, ①200℃近辺 では酸素イオンは十分動けてもカチオンの拡散は 起こり得ないため、イオン結晶であるので母相と マルテンサイト相で拡散による組成変化はおこら ないはずである. ②非等温的に生成したマルテン サイトと等温的に生成したマルテンサイトの結晶 構造は同一であり,逆変態温度も殆ど同じである. イットリアを 3mol%程度含むジルコニアの t-m 変 態が等温マルテンサイト変態とすると,純ジルコ ニアの t-m 変態は非等温型マルテンサイトであり, 純ジルコニアと 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有ジルコニアの間 で非等温型から等温型へ変態様式が遷移する事を 示しており、この遷移がどのようにして起こるか は極めて興味深い.

この点を明らかにするために中間組成における 変態温度を調べた結果が図2である. 非熱活性型 と見なされていたマルテンサイトの変態開始温度 (Ms) 温度は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量と共にほぼ直線的に 低下するが、1.75mol%あたりで突然変態がみられ なくなり、室温まで正方晶相が持ち来される. 1.75mol%での Ms は 367℃であり、2mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で の外挿値は 250℃程度であることを考えると、Ms 温度が突然室温以下にまで急激に下がることは考 えにくい. 一方 Ms 温度の延長線上には等温変態 領域が存在することを考えると, 低イットリア濃 度側で観察されている Ms は等温変態のC曲線を 横切って変態した温度を示している可能性がある. もしそうであれば,冷却速度依存性を示すはずで あると考え,少し早い冷却速度で膨張測定を行う と、実際に Ms が若干低下することが見いだされ た. しかしながら、セラミックスのバルク試料の 冷却速度は金属のように速くすることは困難であ る. 特にジルコニアは熱伝導性が低いので、たと え水焼き入れしたとしても急冷は困難であるばか りでなく,冷却時に大きな熱応力が生じ,これが マルテンサイト変態を誘起する恐れがある. この 問題を回避するために, 直径 1mm 程度の微小球

状試料を作製し、これを高温から水焼き入れすることにより急冷を行い、どの程度高温相を室温・で持ち来すことが可能かを調べた。その結果、少なくとも 1.3 mol%以上の  $Y_2O_3$  を含むジルコニアの正方晶相は室温までクエンチ可能であることが明らかとなった。さらにこれらの正方晶相は極めて安定度が低いので室温以下の温度へ冷却する間である。実際室温までクエンチされた正方晶はやもある。実際室温までクエンチされた正方晶は料をサブゼロ冷却すると 1.5 mol%以下の  $Y_2O_3$  を考するジルコニアは液体窒素温度到達までに知ります。これでいるが、そのバースト温度は図 2 に示されているが、その生成温度からこれこそが真の非熱活性型マルテンサイトと考えられる。

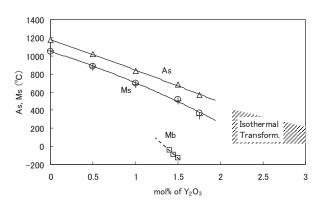


図2. 比較的遅い冷却・加熱実験における t 相から m 相への変態・逆変態温度 (Ms, As), 急冷により室温まで持ち来された t 相をサブゼロ冷却した場合のバースト変態温度 (Mb), および準安定 t 相の等温変態温度領域.

金属材料においてマルテンサイト変態の結晶学的様相を明らかにするためには、通常室温で準安定状態の試料を鏡面研磨し、その後サブゼロ冷却により適当量のマルテンサイトを生成させ、そのマルテンサイトを室温で観察・測定することにより精緻な解析が可能となるが、イットリア含有ジルコニアにおいても急冷可能な微小試料については、 $1.3\sim1.5 mol\%Y_2O_3$ の極めて狭い組成範囲ではあるが、同様の実験手段が利用できることが明らかにされた。

サブゼロ冷却で誘起されるマルテンサイトが真の非熱活性型マルテンサイトとすれば、純ジルコニアでの 1000  $\mathbb{C}$  から 1.75  $\mathrm{mol}$   $\mathbf{Y}_2\mathbf{O}_3$  での 400  $\mathbb{C}$  までの変態温度は熱活性型マルテンサイトの $\mathbb{C}$  曲線を横切った結果生じる変態温度と見るのが自然で

ある.このことをより積極的に検証するため,一旦室温まで急冷して得た準安定正方晶試料を種々の温度で等温保持して変態を観察した結果を図3に示す.明らかに TTT 線図においてC 曲線を示している.また,サブゼロ冷却による非熱活性化マルテンサイト変態の Ms 線も示してある.図3は  $1.45 mol \% Y_2O_3$  についての結果であるが,このように全く同一の試料で熱活性型マルテンサイト変態と非熱活性型マルテンサイトが観察された例は極めて希である.

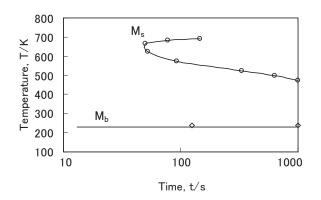


図 3 . 急冷により室温まで持ち来された  $ZrO_2$ -1.45 $mol\%Y_2O_3$  試料の等温変態開始曲線および サブゼロ冷却による Mb 温度.

マルテンサイト変態の核生成機構を論じる上で、 従来の非等温マルテンサイト変態と等温マルテン サイトを統一的に論じる試みがなされている.最 近掛下ら[13]はFe-Mn-Ni合金における非等温から 等温マルテンサイトへの遷移をゆらぎの統計的な 解析により説明するモデルを提唱しているが、そ こでは非等温マルテンサイトは等温マルテンサイトのC曲線が短時間側にシフトした結果であると している.図3に示した実験結果では熱活性型の C曲線の低温側に非熱活性型マルテンサイトの Ms 線が存在しており、上記モデルでは説明でき ない.図3に示すように明らかに異なる曲線によって表される2つの変態キネティックスが統一的 なモデルによって説明できる可能性があるか否か は興味深い.

図3に示されるようなキネティックスを表現出来るモデルの可能性を探ってみた.まだ極めて定性的であるが一つの可能なモデルとして掲げておく.

図 4 は古典的核生成モデルにならって、核生成時の自由エネルギー変化  $\Delta F$  を核のサイズに対してプロットしてものである.  $\Delta F$  は直径 a, 厚さ c

のレンズ状のマルテンサイト核生成に伴う自由エネルギーであり、式(1)で与えられる.

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi k a^3 \Delta g + 2\pi a^2 \gamma \tag{1}$$

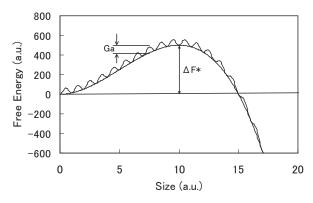


図4. 古典的モデルによる核生成障壁を原子あるいは 原子集団が活性化過程により越える場合の模式 図.

ここで、k=c/aであり、 $\Delta g_v$ は母相とマルテンサイト相間の単位体積あたりの化学自由エネルギー差、 $\gamma$ は母相と核の単位面積あたりの界面エネルギーである。また、なめらかな $\Delta F$  曲線に重ね合わされている波状の関数は核に1原子あるいは数個の原子集団が核にくっつくのに必要な活性化エネルギーの山である。核が自発的に成長するためには、 $\Delta F$  の最大値 $\Delta F^*$ を幾つかの熱活性化過程のピーク $G_a$ をジャンプしながら越えていく必要がある。このような過程での核生成速度は次式で表される[14].

$$v = A \exp\{-G_a / RT\} \exp\{-\Delta F^* / RT\} \qquad (2)$$

ここで、 $\Delta F^*$ は式(1)の極大値であるので次式で与えられる.

$$\Delta F^* = \frac{2\pi\gamma^3}{3k^2\Delta g_y^2} \tag{3}$$

さらに、母相とマルテンサイト相の化学自由エネルギー差は以下の式により平衡温度  $T_0$  からの過冷度  $\Delta T$  と変態の潜熱  $\Delta H$  を用いて以下の式で近似できる.

$$\Delta g_{v} = \frac{\Delta H_{v}}{T_{0}} \Delta T \tag{4}$$

式(3)に式(4)を代入すると、 $\Delta F^* \propto 1/(\Delta T)^2$ なる関係が得られる. ここで  $G_a = \mathrm{const}$  と仮定し、式(2)式より得た核生成速度の逆数を変態開始

時間の目安と考えると,図 5 に示すようにTTT線図において良く知られた C 曲線が得られる.ただし,図 5 は式(2)において  $T_0 = 700$ K, $\Delta F^* = q/(\Delta T)^2$  として係数を適当に選んで計算した結果である.ちなみにC 曲線のJ 一ズより高温側の曲線形状は主に $\Delta F^*$  によって支配され,I 一ズより低温側の曲線形状は $G_a$  によって支配される.それゆえ,I 一ズ以下の部分を用いてArrhenius I つットを得ると,その勾配より活性化工ネルギーI を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.もちろれて、I を求めることができる.

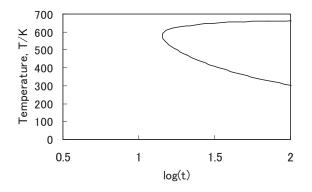


図 5.  $G_a$ を一定として式(2)より得た核生成速度から求めた TTT 線図. 計算に必要な係数は適当に選ばれている.

低温クリープにおける転位の運動などで良く知られているように、熱活性化過程による反応速度は負荷応力によって速められる.この現象は次式のように有効活性化エネルギーが負荷応力により減少するとして扱われる.

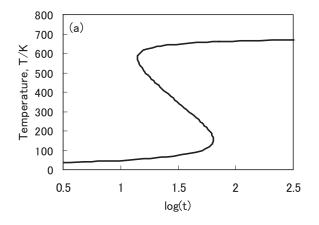
$$G_a^* = G_a - \tau v^* \tag{5}$$

ここで、 $v^*$  は体積の元を持つ係数であるので通常活性化体積とよばれている。  $\tau$  は負荷応力であるが、ここでは駆動力、即ち  $\Delta g_v \propto \Delta T$  とみなす・ $v^*$  は転位クリープでは通常一定とみなされるが、マルテンサイトの核生成ではどのように振る舞うかは不明である。しかしながら、高温では界面を開いて、低温ではよりまとまった原子の集合としたの原子が一個ずりまとまった原子の集合としたのように界面を越えることができないことができる。そうすると(1)式は次式のように書き直すことがであるのである。

$$v = A \exp\{-(G_a - p(\Delta T)^n / RT\} \exp\{-\Delta F^* / RT\}$$

(6)

上式で係数を適当に選び、n=3とおいて計算した結果を図5の場合と同様にTTT線図にプロットしたものを図 6(a)に示す。nの値を大きく取るほどC曲線下の湾が深くなり、その下のスイングバック部の温度依存性が小さくなる傾向が見られる。この図より適当な時間間隔を切り取れば



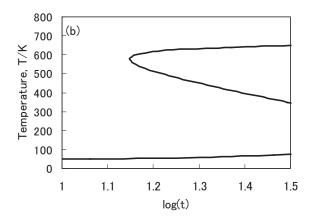


図 6. 式 (6) より得た核生成速度から求めた TTT 線図. (a)は n=3 とした場合であるが,より大きな値を用いると,ノーズ下の湾の深さが大きくなる.(b)は(a)から適当な時間間隔を切り取った例で,図3のような実験結果を再現できることを示している.

図 6(b)のようになるが,この形状は実測される C 曲線型の等温変態と時間依存性のない非等温変態の Ms に類似している.もちろんこの計算結果は幾つかの係数を適当に選んでいるが,仮にこれらの係数をより適切に選ぶことにより実測値を再現することが出来れば,これらの係数自身にそれなりの物理的意義を見いだすことが可能かも知れない.しかしながら他の係数はともかくとして,あまり高いnの値を選んだ場合その値に物理的意義を当てはめるには無理があるように見える.その

ような場合は等温変態とは本質的に異なる機構によりエンブリオから核への成長が起こると考える方が自然であろう.いずれにおいても,エンブリオがどのようにして核に成長するのかが等温および非等温マルテンサイト変態のキネティックスを明らかにする要であることには違いがない.合理的なモデルをたてると共に実験による検証が不可欠である.

#### 4. まとめ

本論文では、最初にマルテンサイト変態の分類として一般に用いられている「非等温マルテンサイト」と「等温マルテンサイト」についる語でもいることを述りの観点から日頃から疑問に思っていることを述りまれるものはそれぞれ核生成が駆動力にはとれるものおよび熱活性化過程により誘起されるものおよび熱活性化過程をより誘起されるものを意味するものであり、本来「非熱活性型マルテンサイト」と呼ばれるべきものと考える.しかしながにから、駆動力は自由エネルギー差によって定義されれいるが、母相とマルテンサイト間の自由に隣接されるが、母相とマルテンサイトは間の自由に隣接されるが、母相とマルテンサイトは間の自由に隣接されて手を押す力となるのかについては、より詳細な議論が必要と思える.

少量のイットリアを含有するジルコニアは等温及び非等温変態の両方のモードで変態することを記れているが、このような試料は両変態は一ドを実験的な側面から解明するのに極めて有用な試料である。一つの可能性として古典的核生和理論において活性化体積の概念を導入した例を紹介した。この場合も外部応力 $\tau$ に相当する力、即ち駆動力が必要となる。この点を自由エネルマルを駆動力が必要となるとができれば、等温マルテンサイトから非等温マルテンサイト変態へのを統一的に説明することの可能性が見えてくる.

#### 参考文献

- [1] 西山善次:マルテンサイト変態,基礎編,丸 善株式会社,(1971) p.174.
- [2] G.V. Kurdjumov and O.P. Maksimova: Dokl. Nauk. SSSR, 61 (1948) 83-86.
- [3] D.E. Laughlin, N. Jones, A.J. Schwartz and T.B. Massalski: Presented at ICOMAT08, Santa Fe, NM, USA, June 29-July 05, 2008.
- [4] 数年前にある国際会議から帰りの飛行機の中で偶然大阪大学の掛下知行教授と隣り合わせの席になり、この問題を議論する機会を得たが、後日頂いた回答である.

- [5] G.M. Wolten: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963) 418-422.
- [6] G.K. Bansal and A.H. Heuer: Acta Metall., 20 (1972) 1281-1289, *ibid* 22 (1974) 409-417.
- [7] R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe: Nature, 258 (1975) 703-704.
- [8] T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold: J. Mater. Sci., 13 (1978) 1464-1470.
- [9] 例えば T. Sakuma: Trans. JIM, 29 (1988) 879-893.
- [10] K. Kobaysshi, H. Kuwajima and T. Masaki: Solid State Ionics, 3/4 (1981) 489-493.
- [11] 中西典彦, 重松利彦, 杉村俊和, 沖中秀行: ジルコニアセラミックス, 8巻 (1986) 71-85.
- [12] H. Tsubakino, K. Sonoda, R. Nozato: J. Mater. Sci. Let., 12 (1993) 196-198.
- [13] T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: Mater. Trans. JIM, 34 (1993) 423-428.
- [14] M. Fine: Introduction to Phase Transformations in Condensed System, Macmillan, (1964).

(受理 平成 20 年 10 月 31 日)

### MICROENCAPSULATION OF FLAVORS AND OIL BY CYCLODEXTRIN

#### Takeshi FURUTA

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan E-mail: takeshi@bio.tottori-u.ac.jp

**Abstract:** Cyclodextrins are used to improve stability of flavor and/or oil via encapsulation of certain specific ingredients that exist by nature in food materials. The method is called often as "molecular encapsulation", because the ingredients are encapsulated in the molecular cavity of cyclodextrins. Cyclodextrins form inclusion complexes with a variety of molecules including flavors, fats and colors. Most natural and artificial flavors are volatile oils or liquids and complexation with cyclodextrins provides a promising alternative to the conventional encapsulation technologies used for flavor protection.

Key Words: Cyclodextrin, Molecular inclusion, Flavor, Inclusion complex

#### 1. INTRODUCTION

Cyclodextrins (CDs) are doughnut shaped cyclic oligosaccharides with an interior cavity and they form specific inclusion complexes with many organic compounds. CDs are made from starch using the CD transglycosylase enzyme to hydrolyze and cyclize the starch to form closed circular molecules or CDs. Typically, these CD molecules contain six, seven or eight glucose molecules and are called  $\alpha$ -,  $\beta$ - or  $\gamma$ -CD. The CD molecule is composed of glucose units which are linked by  $\alpha$ -1, 4 bonding found in starch. The hydrogen and glucosidic oxygen atoms face toward the inside of the CD and form an electron-dense or apolar lining for the cavity of the CD, which can interact with hydrophobic compounds that match the CD cavity to form an association or complex. On the other hand, the polar hydroxyl groups of the glucose monomers face toward the outside of the CD molecule and responsible for the aqueous-solubility properties of the CDs and their complex.

After a century of continuous research and development, CDs have gained certain recognition of its importance in various fields including foods, pharmaceuticals, agricultural, analytical, cosmetics, personal care, etc. Their applications are mainly intended for the entrapment of smaller molecules, stabilization of reactive intermediates, catalysis through encapsulation and as potential molecular transport and drug delivery device [1]. In food related applications, flavor compounds are being encapsulated into CDs for better retention and

protection from various possible means of deterioration, as well as for controlled delivery. In pharmaceutical field, publications were made based on study on solubility enhancement of poor water soluble drugs.

CDs are also being utilized as carriers for controlled release of particular compounds entrapped within cavities [2-5]. Particularly pharmaceutical industry, controlled release systems are desirable to give optimized efficacy, safety and convenience because they can be designed to deliver a drug at a specified rate, for a specific period of time and even at a desired location [6]. Performance of CDs as carrier in controlled release systems can be evaluated by the release characteristics of inclusion complexes at various parameters of interest. Application of a specific inclusion complex is to a great extent dependent on its release characteristic.

#### 2. FUNDAMENTALS OF INCLUSION

#### 2.1. Minimum Water Content Needed for Inclusion

Recently, considerable attention has been focused on the water content required to encapsulate a guest with CDs, in order to study the possibility of the formation of inclusion complexes with low moisture content. The presence of water is essential for the formation of inclusion complexes between CDs and hydrophobic substances. However, no one has yet determined the number of water molecules needed for the inclusion of guest molecules in CDs. We determined the

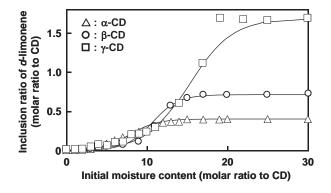


Fig. 1 The formation of inclusion complex between *d*-limonene and CDs with various water contents.

minimum number of water molecules required to encapsulate d-limonene (the guest molecule) in  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and γ-CD by means of a micro-aqueous method, which is used to study enzymatic reactions in organic solvents [7]. First, a CD powder was mixed with d-limonene to make a suspension. A given amount of water was added to the resulting cloudy suspension of CD to obtain an inclusion complex. With this method it is possible to prevent the formation of large agglomerates of CD paste in which the water can not be distributed uniformly. Inclusion complexes between d-limonene and CDs were prepared with various proportions of water by the micro-aqueous method. The amount of an inclusion complex was significantly influenced by the water content in the liquid mixture, as shown in Fig. 1. Inclusion complexes were barely formed at zero water content with all the CDs. The amount of inclusion complex increased gradually in the low moisture content region. However, over specific initial moisture content for each CD, which is roughly 2, 4, and 10 for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -CD, respectively, the inclusion ratio increased exponentially and reached a maximal plateau. The maximum inclusion ratios of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and γ-CD were 0.4, 0.7, and 1.68, respectively. These inclusion ratios suggested that the inclusion stoichiometries between CDs and d-limonene were roughly 2:1, 1:1, and 2:3 for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -CD, respectively.

#### 2.2. Inclusion Complex in Organic Solvent

The most popular method for preparation of a

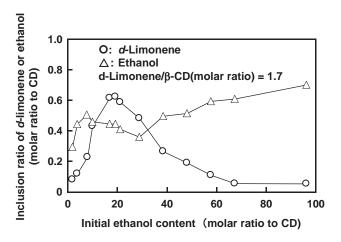


Fig. 2 The formation of inclusion complex of *d*-limonene and ethanol with various ethanol contents.

complex between CD and a drug is to form the inclusion complex in an aqueous solution of CD. However, since various pharmaceutical drugs have low solubility in water, it is very important to develop a new method for the effective formation of the inclusion complexes. Very poorly soluble guests cannot be complexed in any acceptable concentration without using a solvent. It has been shown that the addition of a selected third component such as alcohols or surfactants can affect the formation of CD complexes. However, there were no studies on the preparation of the inclusion complexes with pure organic solvents. This section presents the preparation of inclusion complexes between CDs and the guest in an organic solvent, ethanol. Figure 2 shows the inclusion ratios of d-limonene or ethanol in β-CD against the amount of ethanol added to the slurry [8]. With an increase in the amount of ethanol added to  $\beta$ -CD, the inclusion ratio of d-limonene increased up to a maximum value at the molar ratio of ethanol to β-CD of about 20, beyond which the inclusion ratio decreased. On the other hand, the inclusion ratio of ethanol to β-CD decreased to a minimum at about molar ratio of 30, and then increased with the increase in the ethanol content in the slurry. At higher ethanol content, d-limonene might be prevented by ethanol from the formation of inclusion complex with β-CD.

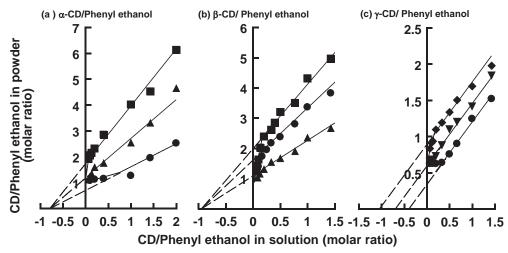


Fig. 3. Correlation of the inclusion ratio of phenyl ethanol in CDs by the inhibited enzyme kinetics of the Michaelis-Menten type.  $\bigcirc$ , d-limonene/CD (molar ratio)=0;  $\triangle$ , 2;  $\blacksquare$ . 5;  $\blacktriangledown$ , 10;  $\diamondsuit$ , 20.

#### 2.3. Competitive Inclusion of Flavors in Cyclodextrin

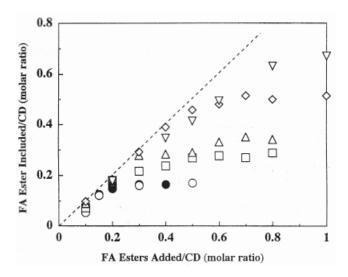
In the previous section, we have demonstrated that there were some competitions of inclusion between two flavor guest compounds. For the inclusion of binary and ternary systems, Furuta et al. [9] demonstrated that the addition of linear alcohol enhanced the inclusion of d-limonene, particularly alcohols of high polarity and short alkyl chain length. In this section, the competitive inclusion of a target flavor molecule into CDs for binary systems is described. The preparation of inclusion complex between the guest compounds and the CDs is basically by the same method described in the previous section. Phenyl ethanol/d-limonene and methyl n-hexanoate/d-limonene were used as model binary systems, using phenyl ethanol and methyl n-hexanoate as target flavors, and d-limonene as an inhibitor. The inclusion ratio of phenyl ethanol or d-limonene of the inclusion complex was investigated against the molar ratio of phenyl ethanol added to CD. For  $\alpha$ -CD, the inclusion ratio of phenyl ethanol increased rapidly with an increase of the initial amount of phenyl ethanol added, followed by a plateau value which depended on the amount of d-limonene. On the other hand, d-limonene included in  $\alpha\text{-CD}$  decreased with the increase in the initial phenyl ethanol content. This implies that phenyl ethanol *d*-limonene might be competitively in the molecular cavity of CD. Double reciprocal plots for phenyl ethanol at three different

d-limonene concentrations are depicted in Figs. 3(a), (b), and (c) for  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD, respectively [10]. The competitive inclusion between phenyl ethanol and d-limonene for each CD could be successfully represented by the double reciprocal plot for the enzyme inhibition kinetics of Michaelis-Menten type. At the low concentration of phenyl ethanol, the reciprocals of the inclusion fractions of phenyl ethanol for  $\alpha$ - and  $\beta$ -CD were correlated well by lines of different slopes, depending on the mixing ratio of d-limonene to phenyl ethanol and intersecting the x-axis at a definite point. This means that noncompetitive inhibited inclusion could be applied between phenyl ethanol and d-limonene for  $\alpha$ - and β-CD. For γ-CD, on the other hand, the uncompetitive type of inhibition was seemed to take place, since the correlation lines had the same slope. The difference of the inhibition type may be attributed to the cavity diameter of the given CD. A larger cavity of γ-CD could include both phenyl ethanol and d-limonene together, indicating the uncompetitive inhibited inclusion. At higher concentration of phenyl ethanol, the correlation lines converged at a point on the independent of the concentration of y-axis, d-limonene and the type of CD. This implies that in the concentration region studied the competitive inhibited inclusion was true between phenyl ethanol and *d*-limonene.

### 3. INCLUSION AND OXIDATION OF PUFA INCLUDED IN CYCLODEXTRIN

#### 3.1. Inclusion Complex of PUFA by Cyclodextrin

The  $\omega$ -3 polyunsaturated fatty acids (PUFA) such as eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) have important physiological functions. These PUFAs are chemically quite reactive, requiring



proper encapsulation in a powder form to protect Fig. 4. Effect of the addition molar ratio of various FAME to  $\alpha$ -CD on the inclusion fraction of  $\alpha$ -CD complex of fatty acid methyl/ethyl ester.  $\nabla$  CAPME;  $\Diamond$  CPRME;  $\triangle$  MYRME;  $\square$  LINME; O EPAEE;  $\blacksquare$  DHAEE

against autoxidation. A molecular inclusion by cyclodextrin was applied for encapsulation of PUFA into powder form. In this section, inclusion of fatty acid methyl/ethyl esters (FAME) with cyclodextrin, and the oxidation process of the powdery ethyl eicosapentaenoate included in  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD are discussed. The inclusion complex powders of FAME with cyclodextrin were prepared by a self-cleaning twin-screw kneader [11] in a nitrogen atmosphere. The dried CD was mixed with FAME of in a nitrogen atmosphere, followed by adding distilled water to an initial moisture content of 30% on dry basis. The powdered mixture was supplied to the twin-screw kneader and kneaded. Nitrogen gas was passed through the kneader to prevent the oxidation during kneading. The kneaded wet slurry was dried in vacuo, followed by grinding and stored in a refrigerator until use. Fig. 4 shows a plot of the amount of FAME included in α-CD against the initial amount of FAME added to  $\alpha$ -CD [12]. The dotted line in Fig. 4 indicates the theoretical value of the included FAME if all of it was completely included into  $\alpha\text{-CD}$ . The included FAME in  $\alpha\text{-CD}$  increased linearly with the amount of added FAME and reached a plateau, indicating the maximum inclusion value. This maximum value decreases with the chain length of the FAME. From the plateau value, we estimated that the average number of  $\alpha\text{-CD}$  molecules required for one mole of EPAEE or DHAEE is about 6.

### 3.2. Isothermal Oxidation of EPA Included in Cyclodextrin

Isothermal autoxidation of EPA inclusion complex powders was investigated with a gas flow type equipment. Since all EPA mixed and kneaded with CDs could not be included in CDs, the dried powders were washed with diethyl ether to remove the adsorbed EPA on the surface of the CD powders. About 0.1 g of the complex powder was placed in a glass bottle, which was stored in an air bath at 50 °C. The gas mixture of oxygen and nitrogen of an equal volume ratio was passed through the glass bottles. After a timed period, the glass bottles were taken out, and the residual amount of EPA was measured with gas chromatograph. The time courses of oxidation of

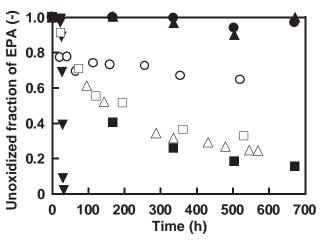


Fig. 5 Retardation of the autoxidation of powdery EPA.  $\blacktriangledown$  Liquid EPA.  $\blacktriangledown$ O in  $\alpha$ -CD,  $\blacktriangle\triangle$  in  $\beta$ -CD,  $\blacksquare\Box$  in  $\gamma$ -CD. Open symbol are unwashed powders, and closed symbols are washed powders. 50 °C and 0% relative humidity.

EPA included in CDs at 50 °C in a dry gas are illustrated in Fig. 5 [13]. The open symbols are the

results for the unwashed powders, and closed symbols represent for washed ones. The oxidation of liquid EPA was illustrated as a control sample in Fig. 5. EPA included in all CDs is quite stable compared to liquid EPA, irrespective of the washing operation. However, the oxidation stabilities of EPA included in  $\alpha$ - and β-CD are markedly dependent on the washing operation. The washed powdery EPA in  $\alpha$ - or  $\beta$ -CD was quite stable against oxidation, and most EPA remained unoxidized for 670 h. The resistances against autoxidation of the unwashed powders are also improved in comparison with liquid EPA, but are inferior to the washed powder. For unwashed complexed α-CD powder, about 25% of EPA was oxidized abruptly in the initial period, which was nearly corresponding to the EPA by the first washing operation. The unwashed EPA powder of β-CD could be oxidized markedly in the initial period, and then gradually with time. For  $\gamma$ -CD, on the other hand, there were no clear differences of the oxidation time course of EPA between the washed and unwashed powder. From these results, it could be concluded that EPA truly included in  $\alpha$ -CD may be quite resistant to oxidation.

### 4. INCLUSION OF FOOD FLAVORS IN CYCLODEXTRIN

### **4.1. Formation of Inclusion Complex of Flavors in** Natural Cyclodextrin and the Release

Molecular inclusion of flavors has been used as a method of converting liquid flavors into a dry form. For food applications of the inclusion complex powder of flavors, a controlled release property has been needed for many food products such as microwave entrees, snacks and desserts, etc. The pharmaceutical industry has utilized the technique as a drug delivery system. However, the release kinetics of the guest compounds from the inclusion complex powder has not yet been fully understood. In this section, the release rate of allyl isothiocyanate (AITC) was investigated at various temperatures and relative humidities for different cyclodextrins. The release of AITC was investigated at various temperatures and relative humidities for different cyclodextrins. The release time courses of AITC from the inclusion complex powders were measured with

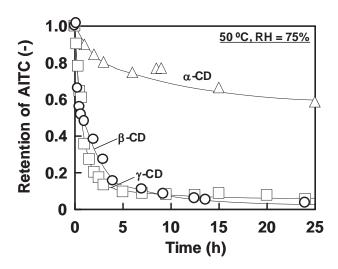


Fig. 6. Release time course of AITC included in the different cyclodextrins.

the same equipment as reported previously [14]. The inclusion powder (ca. 0.1 g) was weighed in glass bottles, and stored in an air bath at a constant temperature. Humid air was blown into the glass bottle to sweep out the AITC released from the powder. At prescribed intervals, the glass bottle was taken out, and the residual AITC was measured by gas chromatography. The retention of AITC was defined as the ratio of the residual amount of AITC to the initial one. Fig. 6 shows the comparison of the retention time-courses of AITC included in  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and γ-CD against the release time at 70 °C and 60% of relative humidity. The AITC included in  $\alpha$ -CD exhibited an extended release. After 25 hours, 60% of the initial amount of AITC still remained in the powder at such a high temperature and humidity. On the other hand, the AITC included both in  $\beta$ - and γ-CD was considerably released during the initial period of release, showing quantitatively a similar release behavior in both cases. This implied that AITC included in α-CD had good controlled released properties. The qualitatively similar results were observed for the different temperatures humidities used. The effect of relative humidity on the time-course of the AITC release is shown in Fig. 7 for the inclusion powder with β-CD [15]. The effect of the relative humidity on the release of AITC was pronounced. As the relative humidity was increased, the release of AITC was greatly accelerated, particularly between 50 to 60% of relative humidity.

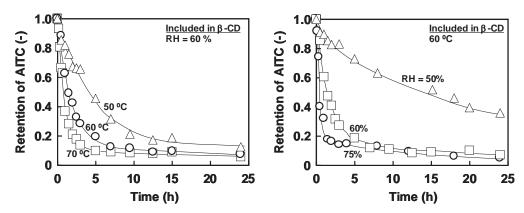


Fig. 7 Effects of temperature and relative humidity on the release of AITC from the inclusion complexes

Table 1. The maximum inclusion ratios of various flavors in modified

Flavor	HP-β-CD	RM-β-CD	TA-β-CD
d-Limonene	0.4	0.66	5
AITC	0.37	0.85	0.4
<i>F</i> Menthol	0.73	0.68	1.1
Ethyl Butyrate	0.48	0.70	0.46
Ethyl propionate	0.45	0.83	0.2-

This suggested that the release of AITC was closely related to the presence and the concentration of water molecules surrounding the powder.

### **4.2.** Inclusion of Flavors in Modified Cyclodextrins and the Release

Recently, some modified CDs were developed and used for inclusion of many chemical pharmaceutical compounds, since they remarkably enhance the solubility. In this section, three kinds of modified CDs, namely 2-hydroxypropyl-β-CD (HP- $\beta$ -CD), randomly methylated  $\beta$ -CD (RM- $\beta$ -CD), and triacetyl-β-CD (TA-β-CD), were used to include flavors such as *d*-limonene, isothiocyanate (AITC), and *l*-menthol [16]. Various flavors were included into modified CDs by solution method and spray drying. In the case of TA-β-CD, owing to its insolubility in water, acetone was used as the medium for encapsulation. Table 1 shows the inclusion ratio (molar ratio of flavor compound to CD in the inclusion complex) of various flavors for the modified CDs. Inclusion ratio depended on the

combination of the flavor and CD. The inclusion ratios of complexes from HP-β-CD and RM-β-CD were less than 1. In the case of TA-β-CD, a continuous increase of inclusion of inclusion ratio of d-limonene with the increase of the initial d-limonene/CD molar ratio was observed. Flavor/RM-β-CD complexes had higher inclusion that from HP-β-CD except ratio Menthol/RM-β-CD complex. Flavor/TA-β-CD complexes showed different inclusion behavior from MT-β-CD and HP-β-CD complexes. Among the three modified CDs, HP-β-CD had the lowest ability of inclusion of all the flavors used. Inclusion complexes were subjected to release experiments under constant relativity humidity (75% and 31%) at constant temperature (50 °C). The release rate constants of flavors were estimated by the following Avrami equation on the basis of the release time-courses of the included flavors.

$$R = \exp[-(k \cdot t)^n] \tag{1}$$

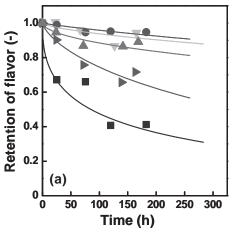
where R (-) is the retention of flavor in the complex powder at time t (s), k (s<sup>-1</sup>) the release rate constant and n the release mechanism parameter.

### Release characteristics of complexed flavors prepared by freeze drying and spray drying

Release characteristics distinctively depended on the type of CD and guest flavor compound. Figure 8 illustrates the release time-courses of the included flavors in RM- $\beta$ -CD by both freeze drying and spray drying. Generally aromatic flavors such as d-limonene and l-menthol were hard to release. However AITC was found to have the most unstable host-guest interaction. The solid lines in the figure are

the correlation curves by equation (1), showing good agreement with the empirical data. Effect of relative humidity of air on release characteristics

Figure 9 shows the release time-courses of d-limonene and AITC for freeze dried inclusion complex powder of HP- and RM- $\beta$ -CD under 31% and 75% RH at 50 °C. The release of d-limonene complexed in RM- $\beta$ -CD is markedly dependent on the relative humidity, while for HP- $\beta$ -CD the release was almost independent of the relative humidity. On the other hand, the release of AITC is dependent on the relative humidity for both CDs. As the storage humidity rises higher, the inclusion complex becomes less stable and the release rate becomes higher.



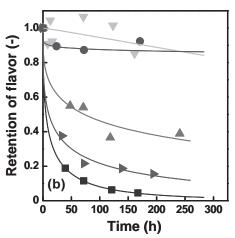
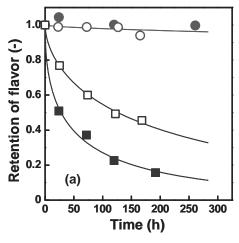


Fig. 8. Release characteristics of complexed flavors prepared by (a) freeze drying and (b) spray drying.  $\bullet$  *d*-Limonene,  $\triangledown$  *I*-Menthol,  $\blacksquare$  AITC,  $\triangle$  Ethyl *n*-butyrate,  $\triangleright$  Ethyl *n*-propionate.



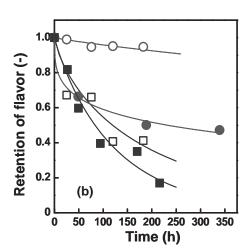


Fig. 9. Effect of relative humidity of air on release characteristics of *d*-limonene and AITC included in (a) HP- $\beta$ -CD and (b) RM- $\beta$ -CD. *d*-Limonene:  $\bullet$  75% RH,  $\bigcirc$  31% RH. AITC:  $\blacksquare$  75% RH,  $\bigcirc$  31% RH.

#### References

- [1] Rudkevich, D.M., and Leontiev, A.V. Molecular encapsulation of gases. Aust. J. Chem., 57, pp. 713-722, 2004.
- [2] Kamada, M., Hirayama, F., Udo, K., Yano, H., Arima, H., and Uekama, K.: Cyclodextrin conjugate-based controlled release system: repeated-and prolonged-releases of ketoprofen after oral administration in rats, J. Controlled Release, 82, pp. 407-416, 2002
- [3] Reineccius, T.A., Reineccius, G.A., and Peppard, T.L.: Encapsulation of flavors using cyclodextrins: comparison of flavor retention in alpha, beta and gamma types, J. Food Sci., 67, pp. 3271-3279, 2002.
- [4] Gibbs, B.F., Kermasha, S., Alli, I., and Mulligan, C.N.: Encapsulation in the food industry: a review, Int.J. Food Sci. Nutr. 50, pp. 213-224, 1999.
- [5] Reineccius, T.A. Reineccius, G.A. and Peppard, T.L.: Flavor release from cyclodextrin complexes: Comparison of alpha, beta, and gamma types, J. Food Sci., 68, pp. 1234-1239, 2003.
- [6] Pagington, J.S.: Beta-cyclodextrin, Perf. & Flav., 11, pp. 49–58, 1986.
- [7] Yoshii, H., Furuta, T., Yasunishi, A., and Hirano, H.: *J. Biochem.* 115, pp.1035-1037 (1994).
- [8] Yoshii, H., Furuta, T., Yasunishi, A., and Hirano, H.: Minimum number of water molecules required for inclusion of d-limonene in the cyclodextrin cavity, J. Biochem., 115, pp.1035-1037,1994.
- [9] Furuta, T., Yoshii, H., Miyamoto, A., Yasunishi, A., and Hirano, H.: Effect of water and alcohols on the formation of inclusion complexes of *d*-limonene and cyclodextrin, Supramol. Chem., 1, pp. 321-325, 1993.
- [10] Shiga, H., Nishimura, H., Yoshii, H., Furuta, T., and Linko, P.: Competitive inclusion of binary flavor mixtures in  $\alpha$ -,  $\beta$  and  $\gamma$ -cyclodextrin, J. Chem. Eng. Japan, 35, pp. 468-473, 2002.
- [11] Yoshii, H., Furuta, T., Okita, E., Toyomi, A., Linko, Yu-Y., and Linko, P.: The increased effect of kneading on the formation of inclusion complexes between d-limonene and b-cyclodextrin at low water content Biosci. Biotech. Biochem., 62, pp. 464-468, 1998.
- [12] Yoshii, H., Furuta, T., Kawasaki, K., Hirano, H., Morita, Y., Shiina, C., and Nakayama, S.: Quantitative analysis of  $\alpha$ -cyclodextrin inclusion complexes with fatty acid methyl/ethyl ester by x-ray diffractometry, Oyo Toshitsu Kagaku, 42, pp. 243,

1995.

- [13] Yoshii, H., Furuta, T., Fijiwara, M., and Linko, P.: Oxidation stability of powdery ethyl eicosapentaenoate included in cyclodextrins and polysaccharide/cyclodextrin mixtures, 日本食品工学会誌, 4, pp. 25-30, 2003.
- [14] Yoshii, H., Furuta, T., Hashimoto, I., Katayama, Y. Liu, X., and Linko, P.: Proceedings of 9th International Cyclodextrin Symposium, Spain, pp. 687-690, 1999.
- [15] Furuta, T., and Yoshii, H.: Release characteristics of allyl isothiocyanate encapsulated in cyclodextrins., Proceedings of 10th International Cyclodextrin Symposium, Michigan, pp. 553-558, 2000.
- [16] Furuta, T., Beak, S-H., Neoh, T-L., and Yoshii, H.: Inclusion and Release Characteristics of Various Flavors in Modified Cyclodextrins Proceedings of Fourth Asian Cyclodextrin Conference (ACC2007), pp. 92-97, 2007.

### ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸による青-紫光波帯光変調器の開発

阿部 友紀 鳥取大学工学研究科情報エレクトロニクス専攻

Development of Bue-Volet Otical Mdulators using ZnSe/ZnMgSSe Asymmetric Coupled Quantum Wells

#### Tomoki Abe

Department of Information and Electronics, The Graduate School of Engineering, Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan E-mail: abe@ele.tottori-u.ac.jp

**Abstract:** In this paper, high efficiency blue-violet optical modulators consists of ZnSe/ZnMgSSe asymmetric-coupled quantum wells (ACQWs) have been developed. The modulator devices were designed based on the finite element method in the framework of the effective-mass approximation and grown by molecular beam epitaxy (MBE) systematically. The new device with an electron-resonant type ACQW of [ZnSe(6 ML)/ZnMgSSe(2 ML)/ZnSe(12 ML)] has revealed a large Stark shift of  $\Delta E > 34$  meV at room temperature in low electric field condition of 480 kV/cm. The maximum modulation depth is 51% with transmission configuration, and the devices show very stable operation. Differential absorption coefficients  $\Delta \alpha$  between reverse bias of 0 and 24V are -26000 cm<sup>-1</sup> at the ground state exciton resonance ( $E_{e1-hh1}$ ), and +11500 cm<sup>-1</sup> in transparent region below the ground state, which is promising for practical waveguide optical modulators for the short wavelength.

Based on above results, a practical Stark-effect waveguide optical modulator in blue wavelength region of ZnSe/ZnMgSSe asymmetric coupled quantum wells (ACQWs) has been demonstrated for the first time. The device structure is a p-i-n diode with the ACQW active region grown by molecular beam epitaxy on  $n^+$ -GaAs. The ridge-shape devices are fabricated by wet-etching, and an effective modulation waveguide-length under a top stripe-electrode is fairly short value of 13  $\mu$ m. The waveguide modulator with an operating wavelength of 458nm exhibits a high modulation depth of 90% (contrast ratio: 10 dB) under reverse bias condition of 41V at room-temperature, and the maximum value of 95% (13 dB) is attained at 68 V.

Key Words: widegap semiconductor, quantum confined Stark effect, optical modulator, ZnSe, II-VI compounds

### 1. はじめに

近年の高度情報化社会の進展に伴う情報処理技術の発展は目覚ましいものがあり、情報通信、情報記録、画像処理、パターン認識、人工知能等と、情報処理の高速化、大容量化への要求は留まるところを知らない。このような社会的要請に応えるために、光ファイバー通信や光記録ディスさるために、光ファイバー通信や光記録ディスさいるの光による情報伝送・記録技術が実用に供され社会に広く普及している。これらの技術を支えているのは、半導体レーザダイオード(LD)、光検出器、光変調器等の半導体光デバイスである。一方、大容量情報処理の中心的役割を果たす演算処理は、現在 Si 集積回路が中心であるが、その微細化加工技術や多層化技術の限界が見えつつある。そこで、従来の Si ベースの電子デバイスに代わって、光のもつ時間的高速性や空間的並列性を利用した

光機能デバイスの開発が要求されるようになって きた。また、光の超高速性の一つとして単一光子 による量子暗号化演算など、情報通信・記録・演 算の分野で、光デバイスのさらなる高速化・高密 度化も求められている。

光記録ディスク用途では CD (Compact Disc), DVD (Digital Versatile Disk) 用に,780nm,630nm の短波長レーザダイオードが開発されてきたが,記録密度向上の観点から発振波長の更なる短波長化(青〜近紫外)が求められてきた。これらの技術的背景の中で,ワイドギャップ化合物半導体の光デバイス応用の研究・開発が活発化してきた。

図 1 に示すように、ZnSe 系 II-VI 族半導体および GaN 系 III-V 族窒化物半導体は、可視光から紫外線領域に対応する広いバンドギャップをもち、ともに直接遷移型のバンド構造を有するため、可視短波長レーザダイオード実現のためのデバイス

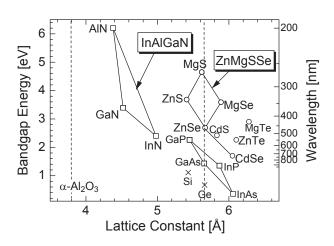


図 1: 代表的な半導体材料の格子定数とバンドギャップの関係.

材料として研究が進められてきた。どちらの材料系も p 型伝導制御に困難を極めたが,1989 年には電子線照射による p 型 GaN の実現[1],1990 年にはプラズマ窒素ドーピングによる p 型 ZnSe エピタキシャル膜の成長[2,3] が可能となった。この2 つのブレークスルー技術の後,結晶成長技術が飛躍的に向上し,両材料系ともレーザダイオードの室温連続発振が検証され[4,5],ZnSe 系は500nm帯,GaN 系は400nm帯を中心に,発振波長のさらなる拡大を目指した活発な研究が進められている[6,7]。

この ZnSe 系レーザダイオードの発振波長域である 520~560nm 帯は、プラスチック・ファイバー(PMMA)の低損失領域であるため、プラスチック・ファイバーを利用した光ファイバー通信の光源として使用することで低損失通信が期待されている。また近年では、InGaN 系レーザダイオード(発振波長 405 nm)の実用化により、青-紫外線短波長領域の光デバイス開発が急速に展開している。現在、InGaN 系 LD は主に Blu-Ray Disk 等の高密度光記録用光源として利用されており、記録密度の向上のために光源のさらなる短波長化が目指されている。

この新波長域にバンドギャップが対応するワイドギャップ材料系は、いずれも励起子結合エネルギーが大きいため、前述したような励起子を利用した光機能デバイスの実現が目標の一つとなる。さらには、室温でも安定した励起子状態が保たれることから、光演算や高速光メモリなどの新機能光デバイス実現の可能性もある。このように、励起子を素子動作のメカニズムとして活用する短波長光デバイスの実現を考えると、励起子結合エネ

ルギーが 21.1meV と大きな ZnSe 系 II-VI 族半 導体が強力な候補となることがわかる。また、 ZnMgSSe 混晶は GaAs 基板に格子整合することから、高品質エピタキシャル膜が成長可能であり、超格子作製上の大きな利点となる。このように、ZnSe 系 II-VI 化合物半導体は励起子の特性を各種光機能デバイスに発現させることが可能となる興味ある材料系であるといえる。

このような ZnSe 系ワイドギャップ半導体の 超格子を利用した可視短波長から紫外線領域の 新たな光変調器等の光機能デバイス実現により、 プラスチック光ファイバー・光バス通信システム、高速近接場光記録システム、高速ホログラム記録システムなどへの展開が期待される。

### 2. ZnSe/ZnMgSSe 結合量子井戸におけるシュタルク効果

#### 2.1 量子閉じ込めシュタルク効果

量子閉じ込めシュタルク効果は、電子と正孔とがクーロン引力により対を形成した複合粒子、すなわち励起子に対する電界効果である。半導体中において励起された電子、正孔はクーロン相互作用を及ぼし合い、励起子という水素原子類似の結合状態を形成し、バンドギャップより励起子結合エネルギーだけ低い準安定状態をとる[8]。

通常のバルク半導体結晶においては極低温でしか励起子効果を観測できなかったのに対して,量子井戸構造では室温においても励起子が作り出す光物性を発現させることが可能となり,量子井戸中の励起子を応用した新しい光デバイスの研究が展開されてきた。

図2のように電子・正孔が量子井戸に閉じ込められている場合,無電界時に対して電界印加時には,電子と正孔の波動関数はそれぞれ逆向きに偏る。この際,電子と正孔の間の遷移エネルギーは

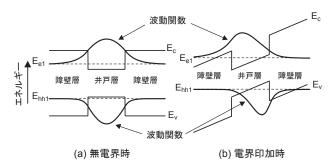


図 2:電界印加時における量子井戸中の電子および正孔の波動関数の変化.

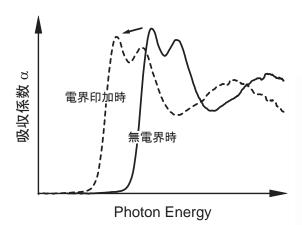


図 3:量子閉じ込めシュタルク効果による 無電界時と電界印加時の吸収係数スペクトルの変化.

減少するが、電子・正孔が励起子状態を保ったままエネルギーシフトが生じる現象を領し閉じ込めシュタルク効果という[9,10]。この両氏閉じ込めシュタルク効果が生じると、吸収係数スペクトルは図3のようになり、無電界時と電界印加時に大きな吸収係数の差が生じる。

この効果を利用したデバイスの代表例としては、量子井戸光変調器[11,12]、光双安定素子[13]、自己電界効果素子(Self Electro-optic Effect Device; SEED) [14,15] などが挙げられる。これらは、主に GaAs/AlGaAs 系[16,17]、光ファイバー通信波長帯に対応した InGaAs/InAlAs 系 [18-20]、 InGaAsP/InP 系 [21,22] で実用的な開発が進められてきた。

### 2. 2 ZnSe/ZnMgSSe非対称結合量子井戸の量 子閉じ込めシュタルク効果

本節では、ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸、対称結合量子井戸および非対称結合量子井戸における励起子のシュタルク効果について述べる。結合量子井戸は、大きな量子閉じ込めシュタルク効果が期待され、デバイス応用上非常に興味深い量子井戸構造である。

量子井戸中準位の遷移エネルギーおよび遷移強度の電界依存性について述べる。本研究では、電子と正孔の波動関数および量子準位は有限要素法により有効質量近似シュレディンガー方程式を解くことで求めた[23]。

図4および図5 は、それぞれ単一量子井戸(SQW)および非対称結合量子井戸(ACQW)の遷移エネルギーおよび遷移強度の電界依存性依

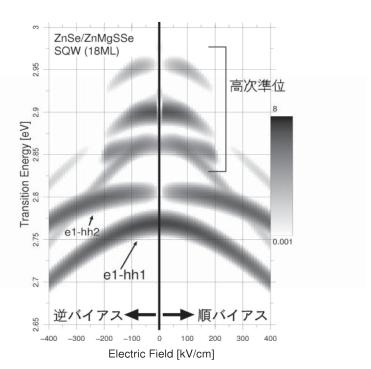


図 4: ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸の遷移 エネルギーおよび遷移強度の電界依 存性.

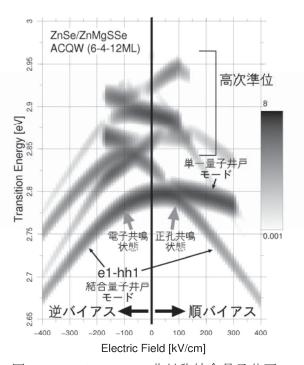


図 5: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 の遷移エネルギーおよび遷移強度の 電界依存性.

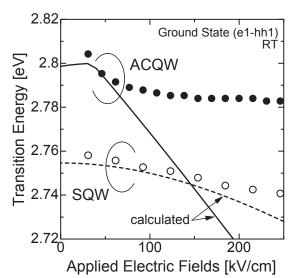


図 6:解析に用いた ZnSe/ZnMgSSe 非対称 結合量子井戸の構造および電子と正 孔の波動関数.

存性である。横軸に電界強度、縦軸に遷移エネルギー、そして濃淡で遷移強度をプロットしてある。なお、遷移エネルギーには熱および構造揺らぎとしてガウス関数を与えている。光変調器に重要な遷移は最も低エネルギー側の電子-正孔の基底準位間の遷移(e1-hh1)である。

ZnSe(18ML)/ZnMgSSe 単一量子井戸(図4) と ZnSe(6ML)/ZnMgSSe(4ML)/ZnSe(12ML) 非対称結合量子井戸(図5) とを比較すると、電界印加による基底準位間の遷移(e1-hh1) の低エネルギー側へのシフト、すなわちシュタルクシフトの様子が大きく異なることがわかる。総井戸幅は同じ18MLであるが、単一量子井戸が電界の2 乗に比例し、かつゆるやかなシュタルクシフトを示すのに対して、ZnMgSSe 障壁層を4ML設けた非対称結合量子井戸のシュタルクシフトは直線的でシフト量が大きいことがわかる。これは、結合量子井戸では電子・正孔の分極作用が大きいためであると考えられる。

電子が共鳴状態となるのは図5の例では-100 kV/cm, 重い正孔が共鳴状態となるのは+90 kV/cm である。2 つの量子井戸間の電子が強く結合する電界条件を利用する非対称結合量子井戸を"電子結合型"と呼び、逆に2 つの量子井戸間の重い正孔が強く結合している電界条件を利用するものを"正孔結合型"と呼ぶことにする。

電子結合型である図5の逆バイアス領域において, 基底準位(e1-hh1) の遷移エネルギーは電界に対して遷移強度を保ったまま大きく変化すること

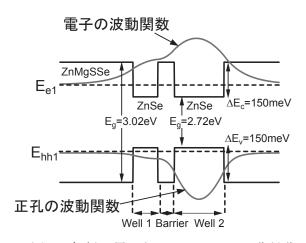


図 7:解析に用いた ZnSe/ZnMgSSe 非対称 結合量子井戸の構造および電子と正 孔の波動関数.

がわかる。つまり、電子結合型の特徴として、シュタルクシフトが大きく、高電界での遷移強度の減少が少ないことが挙げられる。このため、実際の光変調器においても高い変調効率が期待される。

図6に実際に分子船エピタキシー法で作製した ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸(SQW)および非対称 結合量子井戸(ACQW)のシュタルクシフトを示す [23]。図より,非対称結合量子井戸は弱電界領域で単一量子井戸に比べて大きなシュタルクシフトを示すことがわかる。

以上のことより、ZnSe/ZnMgSS 量子井戸を実用的なpin 型光変器の活性層として用いるには、量子井戸構造として電子結合型の非対称結合量子井戸が最も有望であることが明らかとなった。

#### 2.3 結合量子井戸の設計

光変調器の活性層(変調層) には、井戸層: ZnSe, 障壁層: ZnMgSSe の ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸構造を用いた。図 7 に理論解析に用いた量子井戸の構造および電子・正孔の波動関数を示す。本節で行った理論設計は、前節の結果に基づき、電子結合型としている。伝導帯バンドオフセット $\Delta$ Ec は 150meV、価電子帯バンドオフセット $\Delta$ Ev は 150meV とした。有限要素法での解析は要素を0.1 Å ごとに分割して行った。また、井戸層、障壁層の幅の単位 ML (monolayer)は、1ML=2.83 Åとした。

最初に、ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸に おけるシュタルクシフトおよび変調度指標の障壁 幅依存性についてついて述べる。非対称結合量子 井戸の総井戸幅は励起子を十分に量子井戸に閉じ

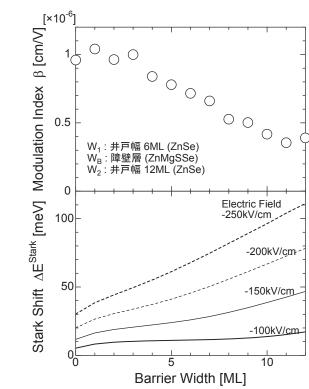


図 8: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 におけるシュタルクシフト  $\Delta$  E<sub>Stark</sub> と変調度指標  $\beta$  の障壁幅依存性.

込めることが可能な 18ML とし、それぞれの井戸 幅は Well 1 を 6ML, Well 2 を 12ML とした。図 8 に ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸におけるシ ュタルクシフト $\Delta E_{\text{Stark}}$ と変調度指標 $\beta$ の障壁幅 依存性を示す。まずシュタルクシフトについて見 ると、障壁幅が増加するに従いシュタルクシフト が増大していくことがわかる。例えば、電界-200 kV/cm で 30meV 以上のシュタルクシフトを得る ためには、2ML以上の障壁幅が必要であることが わかる。また、障壁幅 0ML の場合は単一量子井 戸であるが、この場合はシュタルクシフトが急激 に減少している。これは, 前節で述べたように電 子・正孔の分極が不十分なためであると考えられ る。続いて変調度指標について見ると, 障壁幅が 減少するに従い変調度指標が増加していくことが わかる。障壁幅 4ML 以下から変調度指標は飽和 傾向を示し、3ML 以下ではほぼ一定である。これ は、障壁幅を薄くすることで、電子・正孔の遷移 強度を保ったまま分極を維持すること可能である ためだと考えられ、光変調器への応用には重要で

以上のことより、この非対称結合量子井戸の光

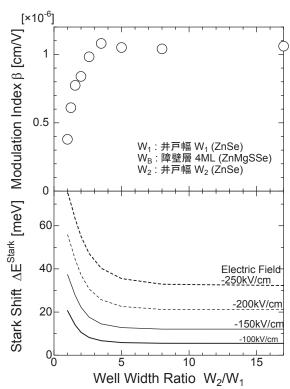


図 9: 井戸幅比  $W_2/W_1$  を変化させた場合 の,シュタルクシフト  $\Delta E_{Stark}$  と変調 度指標  $\beta$ .

変調器への応用に必要な、「大きなシュタルクシフト $\Delta E_{Stark}$ かつ大きな変調度指標  $\beta$ 」をもつ最適な障壁幅は 2ML~4ML であるといえる。

次に、シュタルクシフトおよび変調度指標の井 戸幅比依存性について検討を行う。ZnMgSSe 障 壁幅は4MLと固定し、Well 1 の井戸幅W1 とWell 2 の井戸幅W2 の比 $W_2/W_1$  を変化させた場合の, シュタルクシフト $\Delta E_{ ext{Stark}}$ と変調度指標etaを図 etaに示す。まずシュタルクシフトについて見ると, 井戸幅比 5 以上でほぼ飽和しており、-200 kV/cm の電界印加条件では 20meV のシュタルクシフト しか得られないことがわかる。これは井戸幅比が 大きすぎ, 結合量子井戸が単一量子井戸として動 作しているためであると考えられる。一方, 井戸 幅比 5 以下ではシュタルクシフトが急激に増加 しており、結合量子井戸の特徴が現れていること がわかる。印加電界-200 kV/cm で 30meV 以上の シュタルクシフトが得られる条件は、井戸幅比 2 程度以下である。変調度指標について見ると、井 戸幅比を大きくするに従い変調度指標が増加して いき、井戸幅比3.5 が以上で飽和していることが わかる。また、井戸幅比 1.5 以下では変調度指標 が急激に減衰している。これは対称結合量子井戸

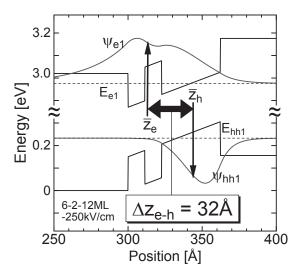


図 10: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 に電界を印加した時の電子および正 孔の波動関数.

の特徴が現れたものであり、前節で述べたように 急激な電子・正孔の分極により遷移強度の低下を 招いた結果であると考えられる。

以上より、「十分なシュタルクシフト  $\Delta$  E<sub>Stark</sub> かつ大きな変調度指標  $\beta$  」をもつ最適な井戸幅比は 2~3.5 であるといえる。

#### 2. 4 結合量子井戸構造最適化

図 10 に、ZnSe(6ML)/ZnMgSSe(2ML)/ZnSe(12 ML)非対称結合量子井戸(以下 6-2-12ML 構造と呼ぶ)に-250 kV/cm の電界を印加した時の電子および正孔の波動関数を示す。この時の電子・正孔の分極変位は 32Å である。この値は ZnSe の励起子ボーア半径と同程度であり、-250 kV/cm 以上の高電界印加時には励起子が解離していると考えられる。室温においては、電界印加に加えて格子の熱振動を受けるため、更に励起子が解離し易い状況にあるといえる。したがって、電界印加時の電子・正孔の分極変位を励起子のボーア半径以下に抑える量子井戸構造が有効であると考えられる。

そこで、この結合量子井戸を基に、前節で理論的最適化を行った範囲で、電界印加時の電子・正孔の分極変位が ZnSe の励起子ボーア半径以下になるように構造を検討した[25]。電子・正孔の分極変位を小さくする方法としては、「障壁幅を狭くすることにより、電界印加時における広い井戸への電子波動関数の分布を大きくすること」が挙げられる。

実際に量子井戸構造を作製し、シュタルクシフトの温度依存性調べたところ、図 11 に示す

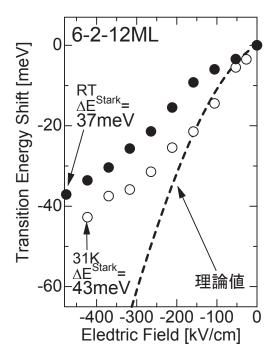


図 11: ZnSe(6ML)/ZnMgSSe(2ML)/ZnSe(12 ML)非対称結合量子井戸のシュタルクシフト.

6-2-12ML 構造が最も励起子の熱解離に対する抑制効果が大きく、室温で 37meV と大きなシュタルクシフトを示した。この値は、シミュレーションで予測された値までは達しなかったものの、室温でのブロードニング 30meV を上回る値であり、実用素子としての光変調器の活性層構造として有望であるといえる。

#### 3. 透過型光変調器の開発

本研究では、透過型光変調器を作製し、その特性評価を行った[25]。透過型光変調器は、実用的な導波型光変調器へ応用するための基礎特性が得られるだけでなく、光変調器アレイを実現することによって空間光変調器としても機能する方式である。

図 12 に作製した透過型光変調器の構造を示す。作製方法は分子線エピタキシー法であり、活性層には電子結合型 ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸を 50 周期もった PIN 型ダイオードである。多重量子井戸間の障壁層は、結合量子井戸と結合量子井戸との間の波動関数が互いに干渉しない 36ML としており、活性層厚は約  $0.8~\mu$ m である。上部のp型層はキャリア濃度向上のためにp-ZnSe (1 ML)/p-ZnMgSSe (9 ML) の超格子を 60 周期成

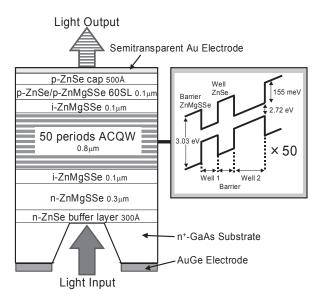


図 12: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 を用いた透過型光変調器の構造.

長し, $0.1 \mu$  m としている。なお,このp-ZnSe/p-ZnMgSSe 超格子は形成される量子準位が活性層の量子準位より十分に高く,光変調動作に影響を与えない。また,MBE 成長の基板温度は230  $^{\circ}$ とした。透過型光変調器のために,GaAs 基板はウエットエッチングにより除去し,光を基板側から入射し素子表面から変調された光を取り出す構造となっている。

はじめに,作製した光変調器の光変調特性について述べる。図 13 に,ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸光変調器の透過スペクトルの逆バイアス依存性,つまり光変調特性を示す。(a) 6-4-12ML 構造,(b) 6-2-12ML 構造,(c) 4-4-14ML 構造のスペクトルである。逆バイアスを 0V から 32V まで印加して透過率測定を行っている。Ee1ihh1 は電子・正孔の基底準位励起子吸収ピークであり,電界印加とともに小さくなり,低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

まず、ゼロバイアス時の基底準位の励起子吸収ピーク位置での変調度を見ると、(b) 6-2-12ML構造の変調度が 51% と最も大きくなっていることがわかる。また、(c) 4-4-14ML 構造の変調度も 48% と、どちらも (a) 6-4-12ML 構造と比較して大きくなっている。これは、第 4-4-44 節で述べたように励起子の熱解離を抑えた効果であると考えられる。6-2-12ML 構造の変調度 51% という値は、活性層厚 0.8  $\mu$ m の透過型変調器としては比較的高い値であり、実用的な素子への展開が可能なレベルであるといえる。

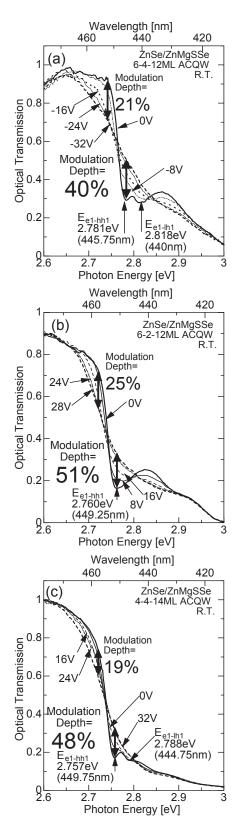


図 13: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 光変調器の光変調特性. (a)6-4-12ML, (b)6-2-12ML, (c)4-4-14ML 構造.

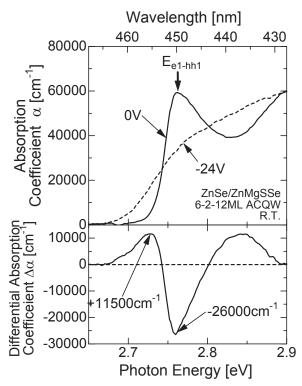


図 14:6-2-12ML 構造の 0V と-24V 印加時 の吸収係数スペクトルおよびその差 分吸収スペクトル.

次に、実用化レベルへの展開として基底準位の励起子吸収ピークより低エネルギー側の透明領域に着目する。この領域での最大変調度は、(a) 6-4-12ML, (b) 6-2-12ML, (c) 4-4-14ML 構造で、それぞれ 21%, 25%, 19% である。透明領域においても、(b) 6-2-12ML 構造が最も変調度が高いことがわかり、励起子の熱解離を抑制することがシュタルク効果型光変調器の設計に重要であることが明らかになった。また、(c) 4-4-14ML 構造は電子・正孔の分極を小さく設計し励起子の熱解離を抑えたものの、シュタルクシフト量は 21meV と小さいことから、透明領域での変調度が小さくなっていると考えられる。

以上の結果より、励起子の熱解離を抑えた 6-2-12ML 構造が最も大きな値を示しており、この 量子井戸構造が光変調器として有望な構造である ことが明らかである。

#### 4. 導波型光変調器の開発

前節までは透過型光変調器の最適化を行って きた。本節では、前節までの量子井戸構造の最適

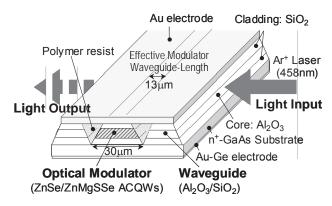


図 15: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 による導波型光変調器の構造.

化を基に、光変調器更なる高効率化を目指した導 波型光変調器の開発について述べる[26]。

まず、前節までに得られた量子井戸構造である 6-2-12ML 構造の 0V と-24V 印加時の吸収係数スペ クトルおよびその差分吸収スペクトルを図 14 に 示す。 導波型光変調器では、 透過型と比較して吸 収領域を長く採ることができる一方, 吸収損失を 抑えるためには無電界での吸収係数が十分小さな 透明領域を用いる必要がある。図 14 から 455nm より長波長側の波長域が透明領域であることがわ かり,動作波長を 458nm に設定すると差分吸収係 数はΔα=7000cm<sup>-1</sup>, 0 バイアス時の吸収係数は α=1400cm<sup>-1</sup>となる。またデバイスの屈折率分布か ら求めた光閉じ込め係数は0.42である。上記パラ メータを用いてシミュレーションを行ったところ, 動作波長 458nm において,変調度 90%以上,吸収 損失 60%以下の導波路長は 10~15μm 程度が適 当であることがわかった。

図 15 に作製した導波型光変調器の構造を示す。活性層構造は図 12 の透過型光変調器と同様であるが,活性層部分はウェットエッチングにより 30  $\mu$  m のリッジ加工を施し,活性層に光を導波させるための  $Al_2O_3/SiO_2$  導波路を光の導入部と取り出し部に電子線蒸着している。デバイス上部には有機薄膜に幅  $13 \mu$  m のオープンストライプを空けて金電極を蒸着している。この電極幅  $13 \mu$  m が光変調器の有効導波路長となる。光変調動作には $Ar^+\nu$ 一ザの波長 458nm の光を用いた。光の入出力には対物レンズを用いて,CCD カメラでモニターしながら導波路にレーザ光を集光し,ピンホールにより出力光のみを取り出して,デバイス特性の評価を行った。

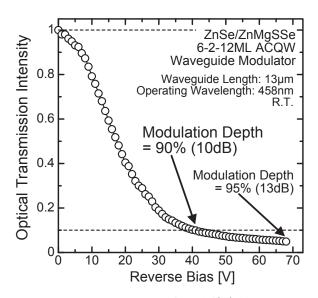


図 16: ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸 による導波型光変調器の動作特性.

図 16 に導波型光変調器の動作特性を示す。逆バイアス 41V 印加時に実用領域である 90%(10dB)の変調度が得られた。 さらに,68V 印加時には 95%(13dB)の変調度を得た[26]。本光変調器の有効 導波路長は,GaAs 系,InP 系の数  $100\,\mu$  m より 1 桁短い  $13\,\mu$  m にもかかわらず,実用領域である 90%の変調度を達成したことは,ワイドギャップ 半導体量子井戸の励起子効果の大きさを示しているものであり,今後 ZnSe 系のみならず GaN, ZnO などのワイドギャップ化合物半導体の励起子を利用した光機能デバイスの開発が期待される。

#### 5. まとめ

本研究では,次世代光半導体光デバイスとして, 青-紫光波帯光変調器の開発を行った。

光変調器の活性層には II-VI 族化合物半導体である ZnSe/ZnMgSSe 非対称結合量子井戸を用い、量子井戸構造を最適化することにより、透過型光変調器で変調度 51%を実現した。さらに、実用的な変調度を目指して導波型光変調器を開発し、動作電圧 41V で変調度 90%(消光比 10dB)、68V で95%(消光比 13dB)の実用領域の光変調器を開発した。

今後,本光変調器を用いた青-紫外線領域での光 通信システムや光記録システムへの発展が期待さ れると同時に,励起子を用いた新たな材料系での 光機能素子開発が期待される。

#### 謝辞

本研究は、安東孝止 教授、笠田洋文 技術職員をはじめ、山田宏氏、板野憲行氏、楠原功氏、大村義人氏、雀部啓太氏、吉田徹氏、山根典嗣氏、西口俊史氏、小銭洋輝氏との共同研究として行ったものです。研究を進める上での御配慮、有益な御助言と御討論、および精密かつ粘り強い実験に対する努力をしてくださった学生諸氏に深く感謝致します。

また,本研究は鳥取大学産学連携地域機構, 鳥取大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー の御協力,および日本学術振興会 科学研究助成, 鳥取大学 教育研究助成,鳥取大学工学部 若手 研究助成の援助を受けて行ったものです。ここ に深く感謝を致します。

#### 参考文献

- [1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2112 (1989).
- [2] K. Ohkawa, T. Karasawa, and T. Mitsuyu, J. Cryst. Growth 111, 797 (1991).
- [3] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, and M. A. Hasse, Appl. Phys. Lett. 57, 2127 (1990).
- [4] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohta, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, Electron. Lett. 29, 1488 (1993).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, Appl. Phys. Lett. 70, 1417 (1997).
- [6] A. Gust, M. Klude, A. Ueta, E. Roventa, and D. Hommel, phys. stat. sol. (b) 241, 727 (2004).
- [7] T. Mukai, S. Nagahama, T. Kozaki, M. Sano, D. Morita, T. Yanamoto, K. Akashi, and S. Masui, phys. stat. sol. (a) 201, 2712 (2004).
- [9] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, Phys. Rev. B 32, 1043 (1985).
- [10] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, Phys. Rev. Lett. 53, 2173 (1984).
- [11] T. H. Wood, C. A. Burrus, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 44, 16 (1984).
- [12] T. H. Wood, C. A. Burrus, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, IEEE J. Quantum Electron. QE-21,

- 117 (1985).
- [13] H. M. Gibbs, S. S. Tarng, J. L. Jewell, D. A. Weinberger, K. Tai, A. C. Gossard, S. L. McCall, A. Passner, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 41, 221 (1982).
- [14] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, Appl. Phys. Lett. 45, 13 (1984).
- [15] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, T. H. Wood, C. A. Burrus, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, IEEE J. Quantum Electron. QE-21, 1462 (1985).
- [16] K. Wakita, Y. Kawamura, Y. Yoshikuni, and H. Asahi, Electron. Lett. 21, 338 (1985).
- [17] K. Wakita, Y. Kawamura. Y. Yoshikuni, H. Asahi, and S. Uehara, IEEE J. Quantum Electron. QE-22, 1831 (1986).
- [18] K. Wakita, Y. Kawamura. Y. Yoshikuni, and H. Asahi, Electron. Lett. 22, 907 (1985).
- [19] H. Temkin, D. Gershoni, and M. B. Panish, Appl. Phys. Lett. 50, 1776 (1987).
- [20] J. E. Zucker, I. Bar-Joseph, B. I. Miller, U. Koren, and D. S. Chemla, Appl. Phys. Lett. 54, 10 (1989).
- [21] H. Temkin, D. Gershoni, and M. B. Panish, Appl. Phys. Lett. 50, 1776 (1987).
- [22] J. E. Zucker, I. Bar-Joseph, B. I. Miller, U. Koren, and D. S. Chemla, Appl. Phys. Lett. 54, 10 (1989).
- [23] T. Abe, Y. Yamada, N. Itano, T. Kusuhara, Y. Ohmura, H. Kasada, and K. Ando, phys. stat. sol. (b) 229, 1081 (2002).
- [24] T. Abe, Y. Ohmura, K. Sasaibe, H. Kasada, and K. Ando, phys. stat. sol. (c) 1, 1058 (2004).
- [25] T. Abe, T. Yoshida, N. Yamane, T. Nishiguchi, H. Kasada, and K. Ando, phys. stat. sol. (c) 3, 1209 (2006).
- [26] T. Abe, N. Yamane, T. Nishiguchi, H. Kozeni, T. Yoshida, M. Adachi, H. Kasada and K. Ando, J. Korean Phys. Society, 53, 94 (2008).

(受理 平成 20 年 10 月 31 日)

### 業績リスト

### -2008-

機	械		工	学	=	冓	座	2	7
心	用:	数	理	工	学	講	座	3	1
知	能	情	報	工	学	講	座	3	3
電	気	電	子	工	学	講	座	3	7
心	用		化	学	=	冓	座	4	3
生	物。	心	用	工	学	講	座	4	6
土	木		I	学	=	冓	座	4	9
社	会	経	営	工	学	講	座	5	3

### 機械工学講座

### **Unsteady Stresses in Wood Plate Caused by Transfer of Heat and Moisture**

小畑良洋

Proc. 7th International Congress on Thermal Stresses (TS2007), Taipei, Taiwan, pp.405-408, June 4-7, 2007.

### Popularization of Wood Windows for Energy Saving House: Standardization and Development of Fire-Proof Wood

小畑良洋, 竹内和敏\*1, 阿部史枝\*2. 金山公三\*3 (\*1福岡県工業技術センター, \*2元 NEDO, \*3産業 技術総合研究所)

Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems Volume III ed. by Naim H. Afgan et al., pp.93-104, World Scientific Publishing Co. OTE. Ltd, Singapore, 2007.

#### 第4章 熱と木材 2. 熱伝導

小畑良洋

木質の物理/日本木材学会編, pp.201-210, 文永 堂出版, 東京, 2007年.

### 回転ローラ間に生ずる接触圧力測定への微小突起 を有する電着銅薄膜の適用

小野勇一, 北岡征一郎, 長谷川達也, 松嶋剛志 日本機械学会論文集(A 編), 第 73 巻, 726 号, pp.238-243, 2007 年 2 月.

## Cyclic Stress Measurement Using Grain Size and Occurrence Rate of Grown Grains in Electrodeposited Copper Foil

小野勇一, 北岡征一郎

Proc. 2nd International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, CD-ROM paper, No.17, 2007.

### 電着銅薄膜に発生する成長粒子の結晶粒径に着目 した繰返し応力測定法

小野勇一, 北岡征一郎 日本機械学会論文集(A 編), 第 73 巻, 736 号, pp.1417-1423, 2007 年 12 月.

### Abrupt slope change in temperature dependency of resistivity in Ni-Fe-O sintered body

鈴木俊太郎<sup>\*</sup>, 中山忠親<sup>\*</sup>, 末松久幸<sup>\*</sup>, 音田哲彦, 赤尾尚洋, 早川元造, 新原晧一<sup>\*</sup>(<sup>\*</sup>長岡技術科学大 学 極限エネルギー密度工学研究センター)

J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, Vol.54, pp.209-212, 2007.

## Specimen-size dependence of the martensitic transformation temperature of yttria doped zirconia

玉木正紀, 音田哲彦, 早川元造

Mater. Sci. Forum, Vols.561-565, pp.2325-2328, 2007.

### Effect of processing conditions of dolomite on the antiviral activity

本池紘一,平野詔三,山名英明\*,音田哲彦,前田尚良,早川元造(\*㈱モチガセ)

Mater. Sci. Forum, Vols.561-565, pp.1125-1128, 2007.

### セラミックス材料の組織制御による強靭化

早川元浩

東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用報告,平成18年度,pp.93-94,2007年4月.

### Grain Growth Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> with a Small Amount of Zirconia

長島正明, 早川元造

Materials Science Forum, Vol.561-565, pp.535-538, 2007.

#### 地域におけるものづくり教育支援

長島正明, 秋山雅彦, 石渕信孝, 野波将宏, 河村 直樹, 小林陽子\*, 早川元造

(\*鳥取大・地域学部)

工学教育, 第 55 巻, 2 号, pp.7-12, 2007 年 2 月.

### 焼結金属歯車の曲げ疲労損傷のAE特性

宮近幸逸,鄭 銀玲\*<sup>1</sup>,金山吉広\*<sup>2</sup>,小出隆夫,小田 哲\*<sup>3</sup> (\*<sup>1</sup> 長安大学,\*<sup>2</sup> 出雲村田製作所,\*<sup>3</sup> 福山大)

日本設計工学会誌, 第42巻, 第3号, pp.158-163, 2007年3月.

### Effects of Heating Conditions on Residual Stress, Hardened Layer and Bending Fatigue Strength of Induction Hardened Sintered Metal Gears

宫近幸逸, 小出隆夫, 小田 哲\*1, 本岡直樹\*2, 上

本圭一\*3, 松本泰久\*4, 片沼秀明\*5, 坪井 始\*1 (\*1福山大, \*2住友電工焼結合金, \*3住友電工, \*4オムロン倉吉, \*5電気興業)

Proceedings of JSME-KSME Joint International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, A12 on CD-ROM, (8p), Jul. 2007.

### **Load Bearing Capacity of Induction-Hardened Rolled Sintered Metal Gears**

小出隆夫,前森隆年\*1,竹増光家\*2,宮近幸逸,難波千秋,(\*1スズキ,\*2諏訪東京理科大)

Proceedings of JSME-KSME Joint International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, A13 on CD-ROM, (8p), Jul. 2007.

### Effects of Pre-Treatment and Heating Time on Hardened Layer and Bending Fatigue Strength of Induction Hardened Gears

宮近幸逸, 片沼秀明\*1, 小出隆夫, 森本達啓\*1, 岩永 淳\*2, 馬田秀文\*3, 小田 哲\*4 (\*1 鳥取大·院, \*2 電気興業, \*3 鳥取県金属熱処理協業組合, \*4福山大)

Proceedings of JSME-KSME Joint International Conference on Manufacturing, Machine Design and Tribology, A14 on CD-ROM, (8p), Jul. 2007.

#### 機械工学年鑑「14・2・1 伝動要素」

宮近幸逸

日本機械学会誌, 第110巻, 1065号, p.54, 2007年8月.

#### 「11.1 運動・動力の伝達と締結の進展」

宫近幸逸

創立110周年記念 機械工学 最近10年のあゆみ 日本機械学会, pp.110-111, 2007年8月.

# RESIDUAL STRESS AND BENDING FATIGUE STRENGTH OF CASE-CARBURIZED THIN-RIMMED SPUR GEARS WITH ASYMMETRIC WEB ARRANGEMENT

宮近幸逸, 薛 衛東\*1, 小出隆夫, 馬田秀文\*2, 野嶋賢吾\*3, 小田 哲\*4, 片沼秀明\*5 (\*1 横浜国大, \*2 鳥取県金属熱処理協業組合, \*3 鳥取県産業技術センター, \*4福山大, \*5電気興業)

Proceedings of the ASME 2007 International Design Engineering Technical Conferences & Computers and Information in Engineering Conference, DETC2007-34047 on CD-ROM, (10p), Sep. 2007.

### EFFECTS OF ROLLING ON LOAD BEARING CAPACITY OF SINTERED METAL GEARS

小出隆夫,前森隆年\*1,竹増光家\*2,宮近幸逸,難波千秋(\*1スズキ,\*2諏訪東京理科大)

Proceedings of the ASME 2007 International Design Engineering Technical Conferences & Computers and Information in Engineering Conference, DETC2007-34065 on CD-ROM, (8p), Sep. 2007.

### Precision Gear Profile with Chromium Alloyed Steel

竹増光家\*1,小出隆夫, 武田義信\*2, Sven Bengtsson\*3 (\*1 諏訪東京理科大, \*2 ヘガネス ジャパン, \*3 Höganäs AB)

Proceedings of the International Powder Metallurgy Conference & Exhibition Euro PM2007, pp.413-418, Oct. 2007.

### Tool Tip Temperatures in End Milling-Application of Infrared Radiation Pyrometer with Optical Fibers

佐藤昌彦, 田中久隆

Proceedings of the 4th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, pp.211-214, Nov. 2007.

### Study on Ball End Milling of Cylindrical Surface (Theoretical Analysis of Machining Error)

Lin LU, 田中久隆, 佐藤昌彦

Proceedings of the 4th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, pp.445-450, Nov. 2007.

### An Experimental Technique for the Measurement of Temperature on CBN Tool Face in End Milling

佐藤昌彦,上田隆司\*,田中久隆(\*金沢大学) International Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol.47, No.14, pp.2071-2076, Nov. 2007.

## DEVELOPMENT OF NANOMETER IMAGE MEASUREMENT SYSTEM WITH TWO-WAVELENGTH INTERFEROMETRY

西本弘之\*1, 小幡文雄, 上原一剛, 山口顕司\*2 (\*1 鳥取県産業技術センター, \*2 米子高専) Proceedings of ICMDT2007, CD-ROM, B09, July 2007.

## FRICTIONAL CHARACTERISTICS OF MACHINE TOOL'S SLIDE GUIDES WITH MICRO-GROOVES AND CAVITIES

上原一剛, 小幡文雄, 小西大二郎\*1, 山崎正人\*2 (\*1 津山高専, \*2 津山高専・専)

Proceedings of the 4th International Conference on Leading Edge Manufacturing in the 21st Century, pp.791-794, Nov. 2007.

## 水圧サーボモータシステムのロバスト制御に関する性能評価(第 1 報 $H_\infty$ 制御手法による制御系設計)

高橋秀和 $^*$ , 伊藤和寿, 池尾 茂 $^*$ ( $^*$ 上智大学) 日本フルードパワーシステム学会論文集, 38-2, pp.13-20, 2007.

## 水圧サーボモータシステムのロバスト制御に関する性能評価(第2報 外乱オブザーバおよびスライディングモード制御手法による制御系設計)

伊藤和寿, 高橋秀和\*, 池尾 茂\* (\*上智大学) 日本フルードパワーシステム学会論文集, 38-2, pp.21-28, 2007.

### マッチング条件を満たさない不連続システムの安 定化制御と油圧アクチュエータ制御への応用

平野麻衣子\*, 伊藤和寿, 田村捷利\* (\*上智大学) 計測自動制御学会論文集, Vol.43, No.3, pp.213-220, 2007.

## 水圧サーボモータシステムのロバスト制御に関する性能評価(第3報 適応制御手法による制御系設計およびこれまでの制御性能の比較)

伊藤和寿, 高橋秀和 $^*$ , 池尾 茂 $^*$ ( $^*$ 上智大学) 日本フルードパワーシステム学会論文集, 38-3, No.3, pp.35-40, 2007.

### Positioning Control of Hydraulic Actuator with Uncertain Input Nonlinearity

伊藤和寿, 申 鉄龍\*(\*上智大学)

Nonlinear Control Systems with Discontinuity: Theory and Applications, In Daizhan Cheng et al. Ed., Tsinghua University Press, pp.127-136, ISBN:978-7-302-16144-80, 2007.

### Adaptive Control of Water Hydraulic Servo Motor System —Rotational Angle and Speed Control— 伊藤和寿,高橋秀和\*,池尾 茂\*(\*上智大学)

Proc. of the 10th Scandinavian International

Conference on Fluid Power SICFP'07, Vol.1(3), pp.77-88, 2007.

### Adaptive Control of Water Hydraulic Cylinder System with High Speed ON-OFF Valve

伊藤和寿, 池尾 茂\*, 倉田 敦\* (\*上智大学) Proc of the 5th International Symposium on Fluid Power Transmission and Control 2007, Vol.1(3), pp.77-88, 2007.

### Benchmark Problem for Automotive Engine Control

大畠 明\*1, 加古純一\*1, 申 鉄龍\*2, 伊藤和寿 (\*1トヨタ自動車, \*2上智大学)

Proc. of SICE Annual Conference 2007, pp.1723-1726, 2007.

### 送風機の低騒音化対策において気を付ける事項 西村正治

ターボ機械, 第35巻, 第10号, pp.27-33, 2007

### **音源の流体音響学 第4章:機械における流体音** 西村正治(吉川 茂\*1,和田 仁\*2 編著)(\*1 九 州大学,\*2東北大学)

日本音響学会編, コロナ社, pp.108-142, 2007.

## Influence of Micro-Bubbles within Ejected Liquid on Behavior of Cavitating Flow inside Nozzle Hole and Liquid Jet Atomization

小田哲也, 高田浩太郎\*, 山本泰之, 大澤克幸(\* ユニバーサル造船㈱)

Proceedings of the 21th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, CD-ROM, pp.1-6, Sep. 2007.

### Aerodynamic Control of High Performance Aircraft Using Plasma Actuators

松野 隆, 川添博光, Nelson, R. C. \*(\* University of Notre Dame)

Proceedings of the 2007 JSASS-KSAS Joint International Symposium on Aerospace Engineering, pp. 44-47, Oct. 2007.

### Development of a Separation Control System Using Pulse-Width-Modulated Plasma Actuators

松野 隆, 川添博光, Nelson, R. C. \*(\* University of Notre Dame)

4<sup>th</sup> International Conference on Fluid Dynamics,

p.3-2-4, 2007.

### サイレント超音速機に関する調査研究(その1) (1) プラズマアクチュエータを用いたサイレント 超音速機の流体制御

川添博光,松野 隆

(社)日本航空宇宙学会宇宙航空研究開発機構契約報告,JAXA-CR-07-001,pp.74-85,2007.

### サイレント超音速機に関する調査研究(その1) (2) 複葉サイレント超音速機の離着陸時の非行安 定法に関する調査:飛行実証のためのテストベッ ド構築

鄭 信圭\*,大林 茂\*,川添博光,松野 隆,倉谷尚志\*(\*東北大学)

(社) 日本航空宇宙学会宇宙航空研究開発機構契約報告, JAXA-CR-07-001, pp.24-42, 2007.

### DBD プラズマアクチュエータ -バリア放電を利用 した新しい流体制御技術

藤井孝藏\*, 松野 隆 (\*JAXA) 日本機械学会流体工学部門ニューズレター流れ, 2007 年 12 月号, 2007 年 12 月.

### Aerodynamic Characteristics of Nonslender Flexible Delta Wing in Pitching Motion

加藤 督, 川添博光, 岡野 真, 松野 隆 Proc. 25th Int. Symp. on Space Tech. and Science (Selected Paper), pp.711-719, 2007.

# Effects of Leading-edge Flaps on Low-Speed Aerodynamic Performance of Supersonic Biplane 倉谷尚志\*, 小川俊広\*, 尾崎修一\*, 大林 茂\*, 松野 隆, 川添博光 (\*東北大学)

Proc. of 2007 JSASS-KSAS Joint Int. Symp. on Aerospace Engineering, pp.280-283, Oct. 2007.

### 応用数理工学講座

### Linearized Analyses of Deformation of the Ultra-thin Lubricant Films under Gas Pressures by the Long Wave Equation

S. Fukui, S. Shimizu, K. Yamane, and H. Matsuoka Microsyst. Technol., Vol. 13, 2007, pp.1339-1345 (Online First:DOI 10.1007/s00542-006-0359-9)

### 分子気体潤滑の数理と数値計算スキーム—CIP 法の適用—

福井茂寿

トライボロジスト, 第 52 巻, 第 7 号, 2007, pp. 519-524

### Deformation characteristics of the ultrathin liquid film surface considering the effects of polar endgroups

S. Fukui, S. Shimizu, K. Yamane and H. Matsuoka Proc. of the STLE/ASME Intl. Joint Tribology Conf. (IJTC2007), Oct. 22-24, 2007, San Diego, California, USA

## Experimental study on effects of contact angle on static and dynamic characteristics of a liquid meniscus bridge in macroscopic scale

H. Matsuoka, K. Ishihara, K. Inada and S. Fukui Proc. STLE/ASME Intl. Joint Tribology Conf. (IJTC2007), Oct. 22-24, 2007, San Diego, USA

## SurfacereconstructionsonSb-irradiatedGaAs(001)formed by molecular beam epitaxyN.Kakuda,S.Tsukamoto,A.Ishii,K.Fujiwara,

T.Ebisuzaki, K.Yamaguchi and Y.Arakawa Microelectronics Journal 38 (2007) 620-624

### An Atomic Seesaw Switch Formed by Tilted Asymmetric Sn-Ge Dimers on a Ge(001) Surface

K.Tomatsu, K.Nakatsuji, T.Iimori, Y.Takagi, H.Kusuhara, A.Ishii and F.komori, SCIENCE 315 (2007) 1696-1698

### Growth simulation of fish-like pit pattern on GaAs(110)

A.Ishii and Y.Oda, J.Cryst.Growth 301-301 (2007) 30-33

### Structure of GaSb/GaAs(001) surface using the first principles calculation

A.Ishii, K.Fujiwara, S.Tsukamoto, N.Kakuda, K.Yamaguchi and Y.Arakawa J.Cryst.Growth 301-302 (2007) 880-883

#### 酸化亜鉛結晶成長の理論的研究

藤原勝敏、石井晃、安東孝止 応用物理, 第 76 巻, 3 号, pp.286-290, 2007 年

### Accuracy control in ultra-large-scale electronic structure calculation

Hoshi. T,

J. Phys.: Condens. Matter 19, 365243, 7 pp, (2007)

### Two-stage formation model and helicity of gold nanowires

Iguchi Y., Hoshi T., Fujiwara T. Phys. Rev. Lett. 99, 125507, 4 pp (2007)

### A numerical method for calculating the Green's function arising from electronic structure theory

Sogabe T., Hoshi T., Zhang S.-L., and Fujiwara T. Frontiers of Computational Science, pp. 189-195, Ed. Y. Kaneda, H. Kawamura and M. Sasai, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2007)

### 風車の理論と設計 (ダリウス風車を中心とした垂 直軸風車の解説)

林 農,河村哲也\*,原 豊,田川公太朗 (\*お茶の水女子大学)【分担翻訳】 インデックス出版, p.488, 2007 年 3 月

(原著: Wind Turbine Design with Emphasis on Darrieus Concept, Ion Paraschivoiu, Polytechnic International Press, p.438, 2002)

#### 回転する螺旋型べん毛による細菌の泳ぎ

後藤知伸

フルードパワーシステム, 第38巻, 5号, pp.258-262, 2007年9月

### Marked differences in volume phase transitions between gel and single molecule in DNA

真山博幸<sup>\*1</sup>, 中井唱, 沢岻英正<sup>\*2</sup>, 辻井薫<sup>\*1</sup>, 吉川研一<sup>\*3</sup> (\*1北海道大学, \*<sup>2</sup>琉球大学, \*<sup>3</sup>京都大学) J. Chem. Phys. Vol.127, p.034901, Jul. 2007.

Weak Interaction Induces an ON/OFF Switch,

whereas Strong Interaction Causes Gradual Change: Folding Transition of a Long Duplex DNA Chain by Poly-L-lysine

秋田谷龍男\*1, 妹尾麻子\*2, 中井唱, 櫨本紀夫\*2, 村田静昭\*3, 吉川研一\*4 (\*1名城大学, \*2名古屋市立大学, \*3名古屋大学, \*4京都大学) Biomacromolecules, Vol.8, pp.273-278, Jan. 2007.

### 知能情報工学講座

### 漫画における表情に着目した情緒タグ付きテキ スト対話コーパスの構築

徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟 自然言語処理, Vol.14, No.3, pp.192-217, 2007 年

### Pattern Dictionary Development based on Non-Compositional Language Model for Japanese Compound and Complex Sentences

Satoru Ikehara, Masato Tokuhisa, Jin'ichi Murakami Masashi Saraki, Masahiro Miyazaki, Naoshi Ikeda International Journal of Computer Processing of Oriental Language, Vol.20, Nos.2, 2 & 3 pp.151-163, 2007.

### Analogical Mapping Method and Semantic Categorization of Japanese Compound and Complex Sentence Patterns

Satoru Ikehara, Masato Tokuhisa, Jin'ichi Murakami Proceedings of the 10th Conference of the Pacific Association for Computational Linguistics, pp.181-190, 2007.

### Statistical Machine Translation using Large J/E Parallel Corpus and Long Phrase Tables

Jin'ichi Murakami, Masato Tokuhisa, Satoru Ikehara International Workshop on Spoken Language Translation 2007, pp.151-155, 2007.

### 重文・複文文型パターン辞書を用いた日英パターン翻訳システムにおける離散記号の解決手法 水田 理夫, 徳久 雅人, 村上 仁一 LACE 第 12 回 2007 年 12 月.

### Web を知識源とする質問応答システムにおける パターン方式とキーワード方式の比較

田村 元秀, 村上 仁一, 徳久 雅人, 池原 悟電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集,基礎・境界, A-13-4, p.195, 2007 年 9 月.

### 非線形言語モデルに基づく文型パターン型言語 知識ベースの開発

徳久 雅人, 池原 悟, 村上 仁一 電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, 基礎・境界, シンポジウム「言語の意味と思考過程」, AS-5-1, pp.S-49-50, 2007 年 9 月.

### 情緒状態と直結した情緒反応を表す用言の結合 価パターン辞書の構築

黒住 亜紀子, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集,基礎・境界,シンポジウム「言語の意味と思考過程」, AS-5-2, pp.S-51-52, 2007 年 9 月.

#### 情緒を表す文末表現の書き換えの試行

前田 浩佑, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, 基礎・境界, シンポジウム「言語の意味と思考過程」, AS-5-3, pp.S-53-54, 2007 年 9 月.

### 重文・複文文型パターン辞書による意訳の可能性 水田 理夫, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟 電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集, 基礎・境界, シンポジウム「言語の意味と思考過 程」, AS-5-4, pp.S-55-56, 2007 年 9 月.

#### 話者選択型音声認識の可能性について

松浦 祥悟, 村上 仁一, 池原 悟 日本音響学会 2007 年秋期研究発表会, 3-Q-9, pp.134,2007 年 9 月.

### 心的状態の解析のための対話行為タグ付きテキ スト対話コーパスの試作

松浦 大樹, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟電子情報通信学会技術研究報告, 思考と言語, TL2006-62, pp.31-36, 2007 年 1 月.

### 音節波形接続型音声合成における自動セグメン テーションの影響

藤尾 聡, 村上 仁一, 池原 悟 電子情報通信学会技術研究報告, 思考と言語, TL2006-53, pp.73-78,2007年1月.

### 日英機械翻訳のための文型パターン辞書の圧縮 に関する検討

片山 慶一郎, 村上 仁一, 徳久 雅人, 池原 悟情報 処 理 学 会 研 究 報 告, 自 然 言 語 処 理, 2007-NL-178, pp.41-46,2007 年 3 月.

### 結合価パターン辞書からの情緒を明示する用言 の知識ベース化

黒住 亜紀子, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟言語処理学会第 13 回年次大会, pp.39-42, 2007 年 3 月.

### 記号と関数による文型パターン汎化効果の総合 評価

金澤 佑哉, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟言語処理学会第 13 回年次大会, pp.51-54,2007 年 3 月.

### 関数・記号付き文型パターンを用いた機械翻訳の 試作と評価

石上 真理子, 水田 理夫, 徳久 雅人, 村上 仁一, 池原 悟

言語処理学会第 13 回年次大会, pp.67-70, 2007 年 3 月.

### 日中機械翻訳に対する結合価パターン翻訳方式 の応用

楊鵬, 村上 仁一, 徳久 雅人, 池原 悟 言語処理学会第13回年次大会, pp.79-82, 2007年3 月.

### 分散型 e-Learning システムにおける学習コンテン ツ管理機能

倉持 一生,本村 真一,川村 尚生,菅原 一孔 情報科学技術レターズ, Vol. 6, pp.379-382, 2007 年 9月

### パスネットワークのための実用的な経路探索システム

川村 尚生, 菅原 一孔

情報処理学会論文誌, Vol. 48, No. 2, pp.780-790, 2007 年 2 月

### **Exercise Management Scheme for a Distributed** e-Learning System

Takao Kawamura, Kazuo Kuramochi and Kazunori Sugahara

Proceedings of the IASTED International Conference on Parallel and Distributed Computing and Systems, pp.460-465, Nov. 2007.

### On the Automatic Generation of Route Bus Timetables According to the Classification of Destinations

Kazunori Toshioka, Takao Kawamura and Kazunori Sugahara

Proceedings of the WSEAS International Conference on SIMULATION, MODELLING and OPTIMIZATION, pp.420-425, Sep. 2007.

### Hardware Realization of Panoramic Camera with Direction of Speaker Estimation and a Panoramic Image Generation Function

Toru Uesugi, Takao Kawamura, Tadaaki Shimizu and Kazunori Sugahara

Proceedings of the WSEAS International Conference on SIMULATION, MODELLING and OPTIMIZATION, pp.268-273, Sep. 2007.

### Management Scheme of Learning Materials on a P2P Web-Based Training System

Kazuo Kuramochi, Takao Kawamura and Kazunori Sugahara

Proceedings of the WSEAS International Conference on SIMULATION, MODELLING and OPTIMIZATION, pp.245-250, Sep. 2007.

### Multi-Agent-based Approach for Meeting Scheduling

Takao Kawamura, Yusuke Hamada, Kazunori Sugahara, Kengo Kagemoto and Shinichi Motomura Proceedings of IEEE International Conference on Integration of Knowledge Intensive Multi-Agent Systems, pp.79-84, Apr. 2007.

### Backup and Recovery Scheme for Multi-Agent-based e-Learning System

Takao Kawamura, Kazunori Sugahara, Syungo Kinoshita, Ryosuke Nakatani and Shinichi Motomura Proceedings of IEEE International Conference on Integration of Knowledge Intensive Multi-Agent Systems, pp.73-78, Apr. 2007.

### Realization of Persistency in a Multi-Agent Framework

Takao Kawamura, Yusuke Hamada, Kazunori Shinichi Motomura, Junya Kishida, Takao Kawamura and Kazunori Sugahara

Proceedings of IEEE International Conference on Integration of Knowledge Intensive Multi-Agent Systems, pp.28-33, Apr. 2007.

### New Implementation of RMI to Protect Integrity and Confidentiality for Mobile Agents

Shinichi Motomura, Takao Kawamura and Kazunori Sugahara

Proceedings of the 3rd International Conference on Web Information Systems and Technologies, Vol. 1, pp.364-370, Mar. 2007.

### User and Application Interface for a Distributed e-Learning System

Takao Kawamura, Kazuo Kuramochi, Junya Kishida, Shinichi Motomura and Kazunori Sugahara

Proceedings of the 3rd International Conference on Web Information Systems and Technologies, Vol. 1, pp.357-363, Mar. 2007.

#### **Multifunctional Outlet with Web Functions**

Hiroshi Akeyama, Yuichi Watani, Takao Kawamura and Kazunori Sugahara

Proceedings of Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, pp.39-42, Dec. 2007.

### マルチエージェントに基づく分散型 e-Learning システムにおけるバックアップと障害復帰

木下 俊吾, 本村 真一, 川村 尚生, 菅原 一孔 第 6 回情報科学技術フォーラム一般講演論文集, 第 4 分冊, pp.41-44, 2007 年 9 月

### 動的輪郭モデルを用いたパノラマ映像からの複数 領域抽出について

上杉 徹,川村 尚生,菅原 一孔 第 6 回情報科学技術フォーラム一般講演論文集, 第 4 分冊, pp.293-296, 2007 年 9 月

### Web サーバ機能を持つ多機能コンセントの開発に ついて

和谷 優一,川村 尚生,菅原 一孔 第 6 回情報科学技術フォーラム一般講演論文集, 第 4 分冊, pp.467-470, 2007 年 9 月

### 方面の分類を考慮した路線バス時刻表の自動生成について

年岡 和徳,川村 尚生,菅原 一孔 第 6 回情報科学技術フォーラム一般講演論文集, 第 4 分冊, pp.441-444, 2007 年 9 月

### 話者方向推定およびパノラマ映像生成機能を持つ テレビ会議用ビデオカメラの開発

上杉 徹, 川村 尚生, 菅原 一孔 電気学会電子回路研究会資料, Vol. ECT-07-46, pp.1-5, 2007 年 6 月

### Hierarchical System-Level Diagnosis based on a Voting Scheme for Identical-Unit-Interconnection Systems

Fukuta, T., Sasama, T., Masuyama, H.

Proceeding of International Conference of Networking, CD-ROM, April 2007.

#### An Effective Method for Searching Old Reprica Holders to Update in Ad Hoc Networks

Nishihara, T., Sasama, T., Masuyama, H.

Proceedings of 2007 International Conference on Wireless and Optical Communications, CD-ROM, May 2007.

# Function Approximation Approach to the Inference of Neural Network Models of Genetic Networks

Kimura,S., Sonoda,K., Yamane,S., Matsumura,K., Hatakeyama,M.

IPSJ Transactions on Bioinformatics, Vol.48, No.SIG5, pp.9-19, 2007.

# Improvement of the Performances of Genetic Algorithms by Using Low-discrepancy Sequences Kimura, S., Matsumura, K.

Transactions of the Society of Instrument and Control Engineers, Vol.E-6, No.1, pp.16-25, 2007.

### Inference of Genetic Networks using a Reduced NGnet Model

Kimura,S., Sonoda,K., Yamane,S., Yoshida,K., Matsumura,K., Hatakeyama,M.

Proceedings of the 2007 International Joint Conference on Neural Networks, pp.932-937, 2007.

### Adaptive Use of Technical Indicators for the Prediction of Intra-day Stock Prices

Tanaka-Yamawaki, M., \*Tokuoka, S., ( \*Ricoh Software, Inc.)

Physica A 383, pp.125-133, 2007

### Two Stochastic Phases of the Tick-wise Price Fluctuations and the Price Prediction Generator

Tanaka-Yamawaki, M., \*Tokuoka, S., ( \*Ricoh Software, Inc.)

Proceedings of International Conference on Noize and Fluctuations (AIP) pp. 631-634, 2007

### Adaptive Use of Technical Indicators for the Prediction of High-frequency Price Fluctuations

Tanaka-Yamawaki, M., \*Tokuoka, S., (\*Ricoh Software, Inc.)

KES2007/WIRN 2007, Lecture Notes in Artificial Intelligence, vol. *4693*, (B. Apolloni et al.,Eds.) *II* pp.597-603, 2007

### Trend Predictions of Tick-wise Stock Prices by Means of Technical Indices Selected by Genetic Algorithm

\*Tokuoka, S., Tanaka-Yamawaki, M., (\*Ricoh Software, Inc.)

International Symposium on Artificial Life and Robotics (AROB12-th), B-ConPlaza, Beppu ,Oita,Jan. 25-27, 2007

### Effective Indices to Characterize Short Sequences of Human Random Generations.

\*Mishima, M., Tanaka-Yamawaki, M., (\*Fujitsu Ten, Inc.)

AROB12-th(2007) B-ConPlaza, Beppu ,Oita,Jan. 25-27, 2007

#### 進化計算による tick 価格変動のトレンド予測

徳岡聖二\*,田中美栄子

情報処理学会論文誌 48 巻 SIG 19 (TOM 19), pp.68-74, 2007

### 短い人間乱数による診断可能性と指標の選定

三島雅史\*, 田中美栄子(\*富士通テン(株)) 情報処理学会論文誌 48 巻 SIG 19 (TOM 19), pp.47-54, 2007

#### テクニカル指標を用いたtick価格のトレンド予測

田中美栄子,徳岡聖二 $^*$ ( $^*$ リコーソフトウエア(株))

統計数理研究所共同研究リポート vol.198「経済物理学とその周辺(3)」

pp.35-42, 2007 年 3 月

#### テクニカル指標の動的選択と tick 価格予測

田中美栄子,徳岡聖二\*(\*リコーソフトウエア(株))

情報処理学会研究報告(2007-MPS-66) ISSN0919-6072, pp.29-32, 2007年9月

ハイブリッド制御に基づく二足歩行ロボットの

#### 障害物跨ぎ越え

知幸\*(\*(株)神戸製鋼所)

櫛田大輔, 竹森史暁, 北村章 システム制御情報学会論文誌, 第 51 巻, 3 号, pp.91-97, 2007年3月

### 強化学習を用いたシステムのモデリングと制御 北村章、櫛田大輔、中山万希志\*,西野都\*,前田

シミュレーション, 第 26 巻, 1 号, pp.3-7, 2007 年 3 月

#### **Control Strategy for the Massage Chair Based on Human Skin Elasticity**

Teramae, T., Kushida, D., Takemori, F., Kitamura, A. Proceedings of SICE Annual Conference 2007, 1B 16-2, pp.631-636, Sep. 2007.

### 電気電子工学講座

### Noise reduction system based on LPEF and system identification with variable step size

Sasaoka, N., Watanabe, M., Itoh Y., Fujii, K. 2007 IEEE International Synposium on Circuits and Systems(ISCAS2007), pp.2311-2314, May 2007.

### 伝送路インパルス応答推定を用いた OFDM システム用ガードインターバル長に関する一検討

田中秀明, 笹岡直人, 伊藤良生 信学技報, SIS2007-7, 2007 年 7 月

### 雑音にロバストな方程式誤差アルゴリズムに関する一検討

金川龍一,ジェームスオケロ,笹岡直人,久野英治,伊藤良生,小林正樹

2007 年電子情報通信学会基礎・境界ソサイエティ 大会講演論文集, p.231, 2007 年 9 月

### 可変ステップサイズを用いた ALE 及び騒音再合成 法の実装音に対する一検討

押谷憲幸, 笹岡直人, 渡辺匡哉, 伊藤良生, 藤井健作

2007 年電子情報通信学会基礎・境界ソサイエティ 大会講演論文集,, p.232, 2007 年 7 月

### ALE 及び NEF を用いた騒音抑圧法の基本周期検出 器による演算量削減手法に関する一検討

宮脇敏洋, 笹岡直人, 伊藤良生, 藤井健作信学技報, SIS2007-42, 2007年9月

### A Study on Equation Error Algorithm Based on Correlation Function

Kanagawa, R., Okello, J., Sasaoka, N., kuno, E., Itoh, Y., Kobayashi, M.,

International Symposium on Communications and Information Tecnologies 2007 (ISCIT2007), W4B-3(onCD-ROM), Oct.2007.

### A Noise Reduction Method based on Noise Reconstruction System and ALE with Variable Step Size

Sasaoka, N., Oshitani, N., Watanabe, M., Itoh, Yoshio., Fujii, K., Fukui, Y.,

International Workshop on Smart Info-Media Systems in Bangkok, pp.71-74,Nov. 2007.

### ALE 及び NEF を用いた正弦波騒音及び広帯域騒音抑圧法のステップサイズ制御に関する検討

渡辺匡哉, 笹岡直人, 伊藤良生, 藤井健作信学技報, SIS2007-67, 2007 年 12 月

#### 高機能超音波センサシステムの開発研究

奥雲正樹,赤澤圭治,大北正昭,大木 誠,木村明 彦

平成 19 年電気学会全国大会, 3-027, 2007 年.

### Different Floor Traveling Control of Wheelchair Type Autonomous Mobile Robot DREAM-3

黒川尊史, Kamita Kihato, 伴藤浩之, 木村昭彦, 大木 誠, 大北正昭

平成 19 年電気学会全国大会, 3-053, 2007 年.

### 自己組織化マップを用いた車椅子型移動ロボット DREAM-4 の走行制御に関する研究

横田州史, 島崎尚史, 上田宙史, 白川浩章, 大木誠, 大北正昭

第8回自己組織化マップ (SOM) 研究会 2007 講演論文集, pp.31-34, 2007 年 3 月.

### 自己組織化マップ (SOM) を用いた時系列信号に 対する特定信号識別法の提案

小鉄和広,島崎尚史,松浦弥三郎,大北正昭,大木 誠

第8回自己組織化マップ (SOM) 研究会 2007 講演論文集, pp.39-44, 2007 年 3 月.

### 看護師勤務表自動作成における共存型 GA オペレータの検討

采女真也, 林 重人, 小林靖彦, 大木 誠, 大北 正昭

電子情報通信学会 2007 総合大会, D-8-4, 2007 年 3 日

#### PCNN を用いた特定移動方向検出に関する検討

林 重人,小林靖彦,采女真也,大木 誠,大北 正昭

電子情報通信学会 2007 総合大会, D-12-128, 2007 年 3 月.

### **Effective Genetic Operators of Cooperative Genetic Algorithm for Nurse Scheduling**

Makoto Ohki, Shin-ya Uneme, Shigeto Hayashi, Masaaki Ohkita

4th International Conference on Informatics in

Control, Automation and Robotics (May 2007, ICINCO 2007, Angers, France), pp.347-350, May 2007.

### LK 法と BMGA 法による段階的移動ベクトル推定法の検討

岩田祐児,林重人,采女真也,大木 誠,大北正昭

電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-4-14, 2007 年 9 月.

### SOM を用いた時系列データのマッチング手法に関する一考察

小鉄和広,島崎尚史,河野光,大北正昭,大木誠

電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-4-41, 2007 年 9 月.

#### SOMの前処理としての特徴顕在化手法の検討

島崎尚史, 小鉄和広, 河野光, 大木 誠, 大北正昭

電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-4-42, 2007 年 9 月.

### 動的輪郭モデルを用いた段階的移動ベクトル推 定法の検討

林重人,岩田祐児,采女真也,大木 誠,大北正昭

電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-4-55, 2007 年 9 月.

### ペナルティ調整法を用いて変更に対応した看護 師勤務表最適化の検討

采女真也, 林重人, 岩田祐児, 大木 誠電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-12-5, 2007 年 9 月.

### スケジュール変更に対応した看護師勤務表最適 化の検討

采女真也, 林重人, 岩田祐児, 大木 誠電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, A-12-6, 2007 年 9 月.

### 屋内測位システムを用いた自律移動型車椅子ロボット DREAM-3 における絶対位置推定の提案

上田宙史, 倉田将史, 大北正昭, 大木 誠電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, B-7-1, 2007年9月.

### 車椅子型自律移動ロボット DREAM-3 のフロア間移動のためのエレベータボタン押下実験

伴藤浩之, 堀場孝久, 桜木隆志, 大北正昭, 大木 誠

電子情報通信学会 2007 年ソサイエティ大会, B-20-17, 2007 年 9 月.

### Motion Detection with Lucas-Kanade Method and Block Matching with GA

Shigeto Hayashi, Makoto Ohki, Yuji Iwata, Shin-ya Uneme, Masaaki Ohkita

Proc. of SXTU2007 (Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, Xi'an, China), pp.6-9, Dec. 2007.

#### A Study on Initial State Recognition of Autonomous Mobile Wheelchair Robot DREAM-3

Hitoshi Jyota, Masashi Kurata, Makoto Ohki, Masaaki Ohkita

Proc. of SXTU2007 (Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, Xi'an, China), pp.18-21, Dec. 2007.

### Nurse Scheduling by Using Cooperative Genetic Algorithm

Shin-ya Uneme, Makoto Ohki, Shigeto Hayashi, Masaaki Ohkita

Proc. of SXTU2007 (Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, Xi'an, China), pp.29-32, Dec. 2007.

### A Study on Semi-Automatic Wheelchair Robot DREAM-4 with a Learning Function

Masaki Okugumo, Hiroaki Shirakawa, Hiroshi Jyota, Naohumi Shimasaki, Makoto Ohki, Masaaki Ohkita Proc. of SXTU2007 (Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, Xi'an, China), pp.75-79, Dec. 2007.

### A Characteristic Improvement of the Ultrasonic Sensor System for Autonomous Mobile Wheelchair Robot DREAM-3

Masaki Okugumo, Keiji Akazawa, Kouhei Isoai, Makoto Ohki, Masaaki Ohkita

Proc. of SXTU2007 (Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, Xi'an, China), pp.80-83, Dec. 2007.

### 自己組織化マップを用いた加速度脈波の分類と可視化

浦瀬新也,能宗伸明,馬庭芳朗,藤村喜久郎, 中西功,副井裕

情報処理学会論文誌, Vol. 48, No. 11, pp. 3588-3598, Nov. 2007.

### **Biometrics Authentication Based on Spectrum Features of Electroencephalogram(EEG)**

Miyamoto Chisei, Nakanishi Isao, Hara Hideki, Itoh Yoshio and Fukui Yutaka

Proc. of International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications (ITC-CSCC2007), pp. 141-142, Jul. 2007.

### Biometric Identity Verification Using Intra-Body Propagation Signal

Yorikane Yasuhiro, Nishio Yuuji, Nakanishi Isao, Itoh Yoshio` and Fukui Yutaka

Proc. of International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications (ITC-CSCC2007), pp. 1059-1060, Jul. 2007.

### **Biometric Identity Verification Using Intra-Body Propagation Signal**

Nakanishi Isao, Yorikane Yasuhiro, Itoh Yoshio and Fukui Yutaka

Proc. of 2007 Biometrics Symposium (BS2007), Sep. 2007.

### 見た目が異なる自己組織化マップ - 実際の応用 事例 -

藤村 喜久郎,山村 進,中西 功,副井 裕,徳高 平蔵

第8回 自己組織化マップ研究会 2007 講演論文集, pp. 45--49, March 2007.

### メタボリックシンドローム検診への自己組織化マップの応用・

淡路啓太,遠藤淳平,山村進,馬庭芳郎,徳高平 蔵,藤村喜久郎,大北正昭,田中美栄子,清水忠 昭

第8回 自己組織化マップ研究会 2007 講演論文集,

pp. 51--52, March 2007.

#### 自己組織化マップとその応用 (単行本)

徳高平蔵/編 大北正昭/編 藤村喜久郎/編 シュプリンガー・ジャパン株式会社, 日本語, ISBN-10: 4431723153, ISBN-13: 978-4431723158 , 2007 年 7 月 19 日発売.

### 自己組織化マップの自動クラスタリング - 脈波マップの場合 --

能宗伸明 藤村喜久郎 中西功 第 23 回ファジィシステムシンポジウム講演論文 集, pp. 407--410, September 2007.

#### 球面 SOM を用いた位相保存クラスタ分析

徳高平蔵, 蔭山大輔, 藤村喜久郎, 大北正昭 第 23 回ファジィシステムシンポジウム講演論文 集, pp. 411--414, September 2007.

#### Application of SOM in a health evaluation system

Tokutaka Heizo, Maniwa Yoshio, P.K. Kihato, Fujimura Kikuo and Ohkita Masaaki

6th International Workshop on Self-Organizing Maps Bielefeld/Germany, September 3-6th 2007.

### **Cluster Analysis using Spherical SOM**

Tokutaka Heizo, P.K. Kihato, Fujimura Kikuo and Ohkita Masaaki

6th International Workshop on Self-Organizing Maps Bielefeld/Germany, September 3-6th 2007.

### Calibration of fish-eye camera for acquisition of spherical image

Masao Nakano, <u>Shigang Li</u>, and Norishige Chiba Systems and Computers in Japan, Vol. 38, No. 6, pp.10-20, June, 2007.

### Qualitative localization by full-view spherical image

Shigang Li and Takumi Isago

IEEE International Conference on Automation Science and Engineering (CASE), pp.566-571, September, 2007.

#### 口内領域形状に基づく日本語単音の分類

齊藤剛史, 久木貢, 小西亮介 信学技報 PRMU2006-282, 2007 年 3 月

### オプティカルフロー分布を利用した Mean Shift 追跡

大島直也,齊藤剛史,小西亮介 信学論, Vol.J90-D, No.4, pp.1096-1104, 2007 年 4月

#### トラジェクトリ特徴量に基づく単語読唇

齊藤剛史, 小西亮介

信学論, Vol.J90-D, No.4, pp.1105-1114, 2007 年 4月

### Japanese Phone Recognition using Lip Image Information

齊藤剛史, 久木貢, 小西亮介 IAPR Conference on Machine Vision Applications (MVA2007), pp.134-137, May 2007

### Development of an Intelligent Wheelchair with Visual Oral Motion

齊藤剛史, 高橋範行, 小西亮介

16<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Robot and Human Interactive Communication (IEEE RO-MAN2007), pp.145-150, Aug. 2007

# オプティカルフロー分布を利用した Mean Shift 追跡 色モデルとフローモデルを統合した Mean Shift 追跡の提案

小西亮介, 大島直也, 齊藤剛史 画像ラボ, pp.52-56, 2007 年 8 月

### 唇および口内領域形状に基づくトラジェクトリ特 徴量による読唇

齊藤剛史, 小西 亮介 第 6 回情報科学技術フォーラム (FIT2007), pp.39-40, 2007年9月

### Mobile Robot Navigation by Center Following using Monocular Vision

多田直也,齊藤剛史,小西亮介

SICE Annual Conference 2007, International Conference on Instrumentation, Control and Information Technology, pp.331-335, Sept. 2007

#### Voice Controlled Intelligent Wheelchair

西森雅人,齊藤剛史,小西亮介

SICE Annual Conference 2007, International Conference on Instrumentation, Control and Information Technology, pp.336-340, Sept. 2007

#### **Oral Motion Controlled Intelligent Wheelchair**

齊藤剛史, 高橋範行, 小西亮介

SICE Annual Conference 2007, International Conference on Instrumentation, Control and Information Technology, pp.341-346, Sept. 2007

### Analysis of Features for Efficient Japanese Vowel Recognition

齊藤剛史, 久木貢, 小西亮介

IEICE Information & Systems, Vol.E90-D, pp.1889-1891, Nov. 2007

#### ファジィ目標を持つ DEA モデル

植村芳樹, 西守克己

第 17 回ソフトサイエンス・ワークショップ講演論 文集, pp. 111-112, 2007 年 3 月.

### 面接触型氷温センサを用いた簡易的氷結点測定 法

山本英樹, 雜賀憲昭, 西守克己 氷温科学, 第 10 巻 1 号, pp. 11-14, 2007 年

# Effectiveness of Genetic Algorithm for Arrangement Problem of Multiple Micro-Windmills in Square Area

Ryo Nishimura, Masanori Nakashima, Katsumi Nishimori and Naganori Ishihara

Proc. of The International Conference on Electrical Engineering, Hong Kong, July 2007

### ポジティブリスト対応のためのドリフトしている帯電液滴の導電性ネットによる遮へい

西村 亮, 西守克己, 石原永伯 静電気学会講演論文集'07(2007.9), pp. 57-58, 2007年9月

### 鳥取大学の「持続性ある生存環境に向けての国際 人養成-沙漠化防止海外実践教育カリキュラム-」 に参加して~エネルギー自然環境調査の実施報 告~

西村 亮,西守克己,田川公太朗\* (\*鳥取大学 地域学部)

太陽/風力エネルギー講演論文集(2007), pp. 91-94, 2007年10月

### 簡易な集光装置を取り付けた太陽電池モジュールの発電出力シミュレーション

梅森隆文, 西村 亮, 西守克己, 石原永伯

太陽/風力エネルギー講演論文集(2007), pp. 377-380, 2007年10月

### **Experiments on Electrostatic Pesticide Spraying to Fruit Trees**

Ryo Nishimura, Yoshifumi Hashimoto, Katsumi Nishimori and Naganori Ishihara

Proc. of Bilateral Seminar on Control of Electronic Information between Xi'an University of Science and Technology and Tottori University, pp. 55-62, Xi'an, China, Dec.2007

#### 電力利用効率の時系列DEA分析

西守克己,西村 亮,石原永伯, 第 12 回日本知能情報ファジィ学会中国・四国支大 会講演論文集,pp. 36-37,2007 年 12 月.

### Study on X-ray Absorption Near Edge Structure of Eu Centers in CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu Phosphor Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

T. Kunimoto, T. Honma, A. Yamane, Y. Shao, K. Kakehi, K. Ohmi, and H. Kobayashi Jpn. J. Appl. Phys. Vol.46 (2007), pp. L5874-L5878

### Si Codoped CuAlS<sub>2</sub>:Mn Red Phosphor for White LEDs

T. Tsuji, and K. Ohmi

Proc. 1st Int. Conf. White LED and Solid State Lighting (2007), pp. 481-484.

### Photoluminescent Characteristics of Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce Blue Phosphor for White LEDs

T. Ohashi, and K. Ohmi

Proc. 1st Int. Conf. White LED and Solid State Lighting (2007), pp. 488-491.

#### 

T. Ohashi, T. Sasaki, T. Kotani, M. Nitta, and K. Ohmi Proc. 14th Int. Display Workshops (2007), pp. 921-924.

### F-codoped $BaGd_4Si_3O_{13}$ : Tb Green Phosphor for VUV Excitation

A. Kobayashi, T. Kunimoto, A. Yamane, and K. Ohmi Proc. 14th Int. Display Workshops (2007), pp. 961-964.

### スピンコーティング法による(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 絶縁層を用いた薄膜 EL 素子の作製とエージング特性の評価

尾内由香里、山崎倫敬、大橋隆行、大観光徳、小林洋志、二星 学

電子情報通信学会技術研究報告, Vol. EID2006-44, pp. 1-4 (2007-01).

#### Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce 青色薄膜 EL 素子の作製と評価

宮崎靖守、大橋 剛、大観光徳、小林洋志 電子情報通信学会技術研究報告、Vol. EID2006-45, pp. 5-8 (2007-01).

#### 青色蛍光体材料 Ba<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub>:Ce における発光特性の改 差

大橋 剛、大観光徳、小林洋志 電子情報通信学会技術研究報告, Vol. EID2006-50, pp. 25-28 (2007-01).

#### Xe<sub>2</sub> 分子線励起用 SrGd<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Tb<sup>3+</sup>緑色蛍光体の作 製と評価

山根 明、國本 崇、中島康裕、大観光徳、小林洋志 電子情報通信学会技術研究報告, Vol. EID2006-51, pp. 29-32 (2007-01).

### 高周波マグネトロンスパッタリング法における Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>膜のターゲット依存性

吉田大一郎 西崇宏 岸田悟 J. Vac. Soc. Jpn Vol.51, No.3 (2008), pp.10-12.

### $\label{eq:superconducting} Superconducting & characterization & of $Ni/Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ superconductors$

T. Tokuda, K. Hidaka, S. Kishida Physica C463-465 (2007), pp. 942-944.

#### 青緑色発光 ZnS:Cu,Cl 薄膜蛍光体の作製

酒井 勇一郎, 森上 大輔, 笠井大至, 市野 邦男, 大観 光徳, 小林洋志\*(徳島文理大) 電子情報通信学会技術研究報告, EID2006-53, Vol. 106, No. 499, pp. 37-40, 2007 年 1 月.

# Phase Transition and Extended X-ray Absorption Fine Structure of Melt-Spun Amorphous $Fe_{100-X}Y_X$ Alloys

Takano, H., Yano, K., Nakai, I.

J. Magn. Magn. Mater., Vol.320, pp.1503-1511, 2008.

**アモルファス Ce<sub>x</sub>Ru<sub>100-x</sub> (x=15, 47, 80) の XAFS** 李英杰, 大西直幸, 雨海有佑\*<sup>1</sup>, 村山茂幸\*<sup>1</sup>, 中井 生央(\*1室蘭工大)

第 11 回 XAFS 討論会講演要旨集, pp.15-16, 2008 年 8 月

### New Defect Control for Extremely Long-Lived Widegap Light Emitting Diodes

足立真寬,安東孝止,橋本裕,神崎勝久,大橋修二,森田康裕,阿部友紀,笠田洋文

Proc. 13th Int. Conf. II-VI Compounds, Fr-3, Sept. 2006, Jeju, Korea.

J. Korean Phys. Society, vol.53, no.5 (2008)

### Demonstration of Practical Blue Waveguide Stark-effect Modulators of ZnSe/ZnMgSSe Asymmetric Coupled Quantum Wells

阿部友紀,山根典嗣,口俊史,小銭洋輝,吉田徹,足立真寬,笠田洋文,安東孝止

Proc. 13th Int. Conf. II-VI Compounds, Th-P-156, Sept. 2006, Jeju, Korea.

J. Korean Phys. Society, vol.53, no.1, pp.94-97 (2008)

# High Sensitive Ultraviolet Photodiodes of ZnSSe $n^+$ -i-p Structure on $p^+$ -GaAs with extremely thin $n^+$ -Window layer Grown by MBE

三木耕平, 大下雄太, 堅田大介, 延一樹, 野村まり, 足立真寛, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止 Proc. 13th Int. Conf. II-VI Compounds, Th-P-157, Sept. 2006, Jeju, Korea.

J. Korean Phys. Society, vol.53, no.5 (2008)

### 応用化学講座

### Alkylation of N-Protecting Group Free Indole with Vinyl Ketones Using Iron Salt Catalyst

T. Itoh, H. Uehara, K. Ogiso, S. Nomura, S. Hayase, M. Kawatsura

Chem. Lett. 2007, 36, 50-51.

### Ruthenium-catalyzed linear-selective allylic alkylation of allyl acetates

M. Kawatsura, F. Ata, S. Wada, S. Hayase, H. Uno, T. Itoh

Chem. Commun. 2007, 298-300.

#### gem-Difluorocyclopropane as Core Molecule Candidate for Liquid Crystal Compounds

T. Itoh, M. Kanbara, M. Ohashi, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Kato, K. Miyazawa, Y. Takagi, H. Uno *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1112-1120.

# Enantioselective C-S bond formation by iron/pybox catalyzed Michael addition of thiols to (E)-3-crotonoyloxazolin-2-one

M. Kawatsura, Y. Komatsu, M. Yamamoto, S. Hayase, T. Itoh

Tetrahedron Lett. 2007, 48, 6480-6482.

#### Retention of Regiochemistry of Monosubstituted Allyl Acetates in the Ruthenium Catalyzed Allylic Alkylation with Malonate Anion

M. Kawatsura, F. Ata, S. Hayase, T. Itoh *Chem. Commun.* **2007**, 4283-4285.

### Design of Ionic Liquids as Reaction Media for the Grignard Reaction

T. Itoh, K. Kude, S. Hayase, M. Kawatasura *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7774-7777.

# Synthesis of optically pure cycloalkenols via combination strategy of enzyme-catalyzed reaction and RCM reaction

S-H. Han, T. Hirakawa, T. Fukuba, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Itoh

Tetrahedron: Asymmetry 2007, 18, 2484-2490.

#### イオン液体中の酵素反応

伊藤敏幸

現代化学, No. 432 (3), pp. 28-32, 2007年.

#### イオン液体と触媒

伊藤敏幸

触媒, 第49巻, pp. 226-231, 2007年.

#### Biotransformation in ionic liquid

T. Itoh, "Future Directions in Biocatalysis" Ed. T. Matsuda, Elsevier Bioscience, The Netherlands, Chapter 1, pp. 3-20, 2007. ISBN 978-0-444-53059-2.

### Neutron Diffraction Study on the Defect Structure of Ta-substituted $Zn_2TiO_4$ Oxide Ion Conductors

S. Takai, T. Shinohara, A. Hoshikawa, S. Harjo, K. Oikawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Esaka *J. Ceram. Soc. Japan* **2007**, *115*, 780-785.

### 燃料電池材料-プロトン伝導性酸化物電解質(I) 高温,環境調和型新材料シリーズ

江坂享男

向田雅一編, 日刊工業新聞社, pp. 177-188, 2007 年

#### Synthesis of a Singly Bridged Resorcinarene-dimer by Mannich Reaction with

N,N'-Diethylethylenediamine and Formaldehyde. Self-inclution of Bridging Diazahexamethylene Unit in Methanol

O. Morikawa, S. Matsubara, S. Fukuda, K. Kawakami, K. Kobayashi, H. Konishi

Tetrahedron Lett. 2007, 48, 7489-7492.

### Synthesis and Disproportionation of ABAC-Type Oxacalix[4]arenes

H. Konishi, T. Mita, O. Morikawa, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3029-3032.

Two-Step Synthesis of (Z)-2-[2-Oxo-2,3-dihydro-pyrido[2,3-d]pyrimidin-4(1H)-ylidene]acetamide Derivatives from 2-Chloro-6-methylpyridine-3-carbonitrile

K. Kobayashi, D. Iitsuka, O. Morikawa, H. Konishi *Synthesis* **2007**, 51–54.

Synthesis of (Z)-2-(2H-Isoquinolin-1-ylidene)acetamides by Iodine-Mediated Cyclization of (Z)-3-Amino-3-(2-vinylphenyl)propenamides

K. Kobayashi, K. Hashimoto, T. Shiokawa, O. Morikawa, H. Konishi

Synthesis 2007, 824-828.

# Synthesis of 4,5-Diaminopyrrolo[1,2-a]quinoline Derivatives by a Lewis Acid Catalyzed Reaction of 2-(Pyrrol-1-yl)benzaldimines with Isocyanides

K. Kobayashi, Y. Himei, Y. Izumi, S. Fukamachi, O. Morikawa, H. Konishi

Heterocycles 2007, 71, 691–697.

#### Synthesis of 9-arylamino- and (Z)-9-arylimino-9H-pyrrolo[1,2-a]indoles by reactions of 2-(pyrrol-1-yl)benzaldehydes with arylamines

K. Kobayashi, Y. Himei, S. Fukamachi, M. Tanmatsu, O. Morikawa, H. Konishi

Tetrahedron 2007, 63, 4356-4359.

Synthesis of 1(3H)-Imino-2-benzothiophene and 1-Imino-1H-2-benzothiopyran Derivatives by Reactions of Secondary o-(Vinyl)thiobenzamide Derivatives with Iodine

K. Kobayashi, S. Fujita, M. Hase, O. Morikawa, H. Konishi

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 763-767.

#### A Facile Synthesis of 1,1-Disubstituted Isoindoline Derivatives by Intramolecular Iodoamination of 2-Vinylbenzylamine Derivatives

K. Kobayashi, S. Kondo, K. Hashimoto, S. Fukamachi, O. Morikawa, H. Konishi

Heterocycles 2007, 71, 1827–1835.

Convenient Synthesis of 3-Substituted Benzo[b]thiophenes by Iodine-mediated Cyclization of  $\alpha$ -Substituted 2-(1-Phenylethylthio)styrenes

K. Kobayashi, D. Nakamura, K. Miyamoto, O. Morikawa, H. Konishi

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 1780-1784.

# A Facile Synthesis of Isochromenes Based on Reactions of 2-Lithio- $\beta$ -methoxystyrenes with Carbonyl Compounds

K. Kobayashi, T. Nagaoka, S. Fukamachi, Y. Shirai, O. Morikawa, H. Konishi

Synthesis **2007**, 3032–3036.

# A New Method for the Synthesis of Pyrrolo[1,2-a]quinolines Based on Boron Trifluoride-mediated Cyclization of 1-(2-Oxiranylphenyl)pyrroles

K. Kobayashi, A. Takanohashi, Y. Himei, T. Sano, S. Fukamachi, O. Morikawa, H. Konishi *Heterocycles* **2007**, *71*, 2717–2720.

### Synthesis of Novel UV-Curable Chitosan Derivatives and Their Palladium Adsorption Property

E. Renbutsu, Y.Omura, F. Nakatsubo, S. Minami, H. Saimoto, Y. Shigemasa

Advances in Chitin Science, Vol. IX, Eds. A. Domard, E. Guibal, K. M. Varum, Lu Corum, Montpellier, pp.163-169, 2007.

### Synthesis of UV-curable Chitosan Derivatives and Palladium (II) Adsorption Behavior on their UV-exposed Films

E. Renbutsu, S. Okabe, Y. Omura, F. Nakatsubo, S. Minami, H. Saimoto, Y. Shigemasa *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 697-706.

### Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS

S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, H. Yano

Biomacromolecules 2007, 8, 1973–1978.

### **Excellent Thermal Conductibity of Transparent Cellulose Nanofiber/Epoxy Resin Nanocomposites**

Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku, H. Yano

Biomacromolecules 2007, 8, 2095-2978.

### e-Learning システム (CEAS) を用いた分子の 対称性学習の実施

榊原正明,池田 吉男 大学教育年報,第 12 巻,pp. 54-66,2007 年.

### **Anode Properties of Lithium Storage Alloy Electrodes Prepared by Gas-Deposition**

H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, T. Esaka *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, J146-J149.

### ガスデポジション法による次世代リチウム二次 電池用合金負極の創製

坂口裕樹

粉体と工業, 第39巻, pp. 61-73, 2007年.

# Ammonia IRMS-TPD Measurements and DFT Calculation on Acidic Hydroxyl Groups in CHA-type Zeolites

K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5980-5987.

## In-situ QXAFS Studies on the Dynamic Coalescence and Dispersion Processes of Pd in the USY Zeolite

K. Okumura, K. Kato, T. Sanada, M. Niwa *J. Phys. Chem., C* **2007**, *111*, 14426-14432.

#### Quantitative Measurements of Brønsted Acidity of Zeolites by Ammonia IRMS-TPD Method and Density Functional Calculation

K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1034-1035.

# IRMS-TPD of ammonia: Direct and Individual Measurement of Brønsted Acidity in Zeolites and its Relationship with the Catalytic Cracking Activity

K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, and M. Niwa *J. Catal.* **2007**, *250*, 151-160.

Cooperative Effect Induced by the Mixing of Na-ZSM-5 and  $Pd/H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  in the Selective Catalytic Reduction of NO with Aromatic Hydrocarbons

R. Yoshimoto, T. Ninomiya, K. Okumura, M. Niwa *Appl. Catal., B: environmental*, **2007**, *75*, 165-171.

Molecular Shape-Selective Detection by Tin Oxide Film Sensor Modified with Chemical Vapor Deposition of Molecular-Sieving Silica Overlayer Using Organic Template

M. Sekiyama, N. Katada, M. Niwa Sensors and Actuators B 2007, 124, 398–406.

#### Analysis of Toluene Adsorption on Na-form Zeolite Using Temperature-Programmed Desorption Method

R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa

J. Phys. Chem., C 2007, 111, 1474-1479.

### **Detection and Quantitative Measurements of Four Kinds of OH in HY Zeolite**

K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa *J. Phys. Chem.*, C **2007**, 111, 894 -900, (2007).

Thermal Transformation Process of a Keggin-Type Mixed Heteropoly Acid, H<sub>4</sub>PNbW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, the Precursor of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-WO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst K. Okumura, K. Yamashita, K. Yamada, M. Niwa *J. Catal.* **2007**, 245, 75-83.

# Role of active oxygen transients in selective catalytic reduction of N2O with CH4 over Fe-zeolite catalysts

T. Nobukawa\*, K. Sugawara\*, K. Okumura, K. Tomishige\*, K. Kunimori\* (\* Tsukuba Univ) *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 342-352.

# Reductive Activation of $O_2$ with $H_2$ Reduced Silver Clusters as a Key Step in the $H_2$ -Promoted Selective Catalytic Reduction of NO with $C_3H_8$ over $Ag/Al_2O_3$

K. Shimizu<sup>\*1</sup>, M. Tsuzuki<sup>\*1</sup>, K. Kato<sup>\*2</sup>, S. Yokota<sup>\*2</sup>, K. Okumura, A. Satsuma<sup>\*1</sup> (\*1 Nagoya Univ., \*2 JASRI) *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 950-959.

### Surface modification of Ni catalysts with trace Pd and Rh for oxidative steam reforming of methane

Y. Mukainakano<sup>\*1</sup>, B. Li<sup>\*1</sup>, S. Kado<sup>\*1</sup>, T. Miyazawa<sup>\*1</sup>, K. Okumura, T. Miyao<sup>\*2</sup>, S. Naito<sup>\*2</sup>, K. Kunimori<sup>\*1</sup>, K. Tomishige<sup>\*1</sup> (\*1 Tsukuba Univ., \*2 Kanagawa Univ.)

Appl. Catal. A 2007, 318, 252-264.

Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane

B. Li<sup>\*1</sup>, S. Kado<sup>\*1</sup>, Y. Mukainakano<sup>\*1</sup>, T. Miyazawa<sup>\*1</sup>, T. Miyao<sup>\*2</sup>, S. Naito<sup>\*2</sup>, K. Okumura, K. Kunimori<sup>\*1</sup>, K. Tomishige<sup>\*1</sup> (\*1 Tsukuba Univ., \*2 Kanagawa Univ.) *J. Catal.* **2007**, *245*, 144-155.

# The importance of Fe loading on the $N_2O$ reduction with $NH_3$ over Fe-MFI: Effect of acid site formation on Fe species

K. Sugawara\*, T. Nobukawa\*, M. Yoshida\*, Y. Sato\*, K. Okumura, K. Tomishige\*, K. Kunimori\* (\* Tsukuba Univ.)

Appl. Catal. B 2007, 69, 154-163.

# Formation and Redispersion of Silver Clusters in Ag-MFI Zeolite as Investigated by Time-Resolved OXAFS and UV-Vis

K. Shimizu<sup>\*1</sup>, K. Sugino<sup>\*1</sup>, K. Kato<sup>\*2</sup>, S. Yokota<sup>\*2</sup>, K. Okumura, A. Satsuma<sup>\*1</sup> (\*1 Nagoya Univ., \*2 JASRI) *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1683-1688.

# Catalytic performance and characterization of $Pd/Ni_{0.2}Mg_{0.8}Al_2O_4$ in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions

M. Nurunnabi<sup>\*1</sup>, Y. Mukainakano<sup>\*1</sup>, S. Kado<sup>\*1</sup>, T. Miyao<sup>\*2</sup>, S. Naito<sup>\*2</sup>, K. Okumura, K. Kunimori<sup>\*1</sup>, K. Tomishige<sup>\*1</sup> (\*1 Tsukuba Univ., \*2 Kanagawa Univ.) *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 154-162.

# In situ time-resolved dynamic surface events on the Pt/C cathode in a fuel cell under operando conditions

M. Tada\*1, S. Murata\*2, T. Asaoka\*2, K. Hiroshima\*2, K. Okumura, H. Tanida\*3, T. Uruga\*3, H. Nakanishi\*2, S. Matsumoto\*2, Y. Inada\*4, M. Nomura\*4, Y. Iwasawa\*1 (\*1 Tokyo Univ., \*2 Toyota Central R&D Labs. Inc., \*3 JASRI, \*4 KEK)

Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 4310-4315.

# Stability Test and EXAFS Characterization of Plasma Prepared Pd/HZSM-5 Catalyst for Methane Combustion

D. Cheng\*, K. Okumura, Y. Xie\*, C. Liu\* (\* Tianjin Univ.)

Appl. Surf. Sci. 2007, 254, 1506-1510.

#### QXAFS 法による触媒活性種の構造解析

奥村 和

触媒, 第 49 巻, 8 号, pp. 648-652, 2007 年.

### 生物応用工学講座

Improvement of 2'-hydroxybiphenyl-2-sulfinate desulfinase, an enzyme involved in the dibenzothiophene desulfurization pathway, from *Rhodococcus erythropolis* KA2-5-1 by site-directed mutagenesis

Ohshiro, T., Ohkita, R., Takikawa, T., Manabe, M., Lee, W. C. \*, Tanokura, M. \*, Izumi, Y. (\*Univ. Tokyo) Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol.71, No.11, pp.2815-2821, Nov. 2007.

The first thermophilic α-oxoamine synthase family enzyme that has activities of 2-amino-ketobutyrate CoA ligase and 7-keto-8-aminopelargonic acid synthase: Cloning and overexpression of the gene from an extreme thermophile, *Thermus thermophilus*, and characterization of its gene products

Kubota, T., Shimono, J., Kanameda, C., Izumi, Y. Biosci. Biotechnol. Biochem., Vol.71, No.12, pp.3033-3040, Dec. 2007.

Structural Stability of Covalently Linked GroES Heptamer: Advantages in the Formation of Oligomeric Structure

Sakane, I., Hongo, K., Motojima, F.\*1, Maruyama, S.\*1, Mizobata, T., Kawata, Y. (\*1 東工大)

J. Mol. Biol. Vol.367, No.4, pp.1171-1185 Mar. 2007.

Aspartases: Molecular Structure, Biochemical Function and Biotechnological Applications

Mizobata, T., Kawata, Y.

Industrial Enzymes: Structure, Function and Applications ed. by J. Polaina, A.P. MacCabe, Springer Science, Dordrecht, pp.547-563, 2007

#### αヘリックス

河田康志

ナノバイオ大辞典,山根恒夫,松永是,民谷栄一 監修,テクノシステム,pp.43-44,2007

#### 高次構造

河田康志

ナノバイオ大辞典, 山根恒夫, 松永是, 民谷栄一 監修, テクノシステム, pp.171, 2007

#### 三次構造

河田康志

ナノバイオ大辞典,山根恒夫,松永是,民谷栄一 監修,テクノシステム,pp.214-215,2007

#### タンパク質

河田康志

ナノバイオ大辞典, 山根恒夫, 松永是, 民谷栄一 監修, テクノシステム, pp.304, 2007

#### 二次構造

河田康志

ナノバイオ大辞典, 山根恒夫, 松永是, 民谷栄一 監修, テクノシステム, pp.401, 2007

#### 分子シャペロン

河田康志

ナノバイオ大辞典,山根恒夫,松永是,民谷栄一 監修,テクノシステム,pp.499-502,2007

#### βシート

河田康志

ナノバイオ大辞典, 山根恒夫, 松永是, 民谷栄一 監修, テクノシステム, pp.511, 2007

### 四次構造

河田康志

ナノバイオ大辞典, 山根恒夫, 松永是, 民谷栄一 監修, テクノシステム, pp.583, 2007

Diastereoselective cycloaddition of chiral 1-acryloyl-2-imidazolidinone and o-quinodimethane generated by reduction of 1,2-bis(bromomethyl)benzene with zinc

Kise, N., Mimura, R.

Tetrahedron: Asym., Vol.18, No.8, pp.988-993, May. 2007.

# Electroreductive crossed pinacol coupling of aromatic ketones with aliphatic ketones and aldehydes

Kise, N., Shiozawa, Y., Ueda, N.

Tetrahedron, Vol.63, No.25, pp.5415-5426, Jun. 2007.

### Kinetics of Molecular encapsulation of 1-methylcyclopropene into α-cyclodextrin

Neoh, T.L., Yamauchi, K., Yoshii, H., Furuta, T. J. Agric. Food Sci., Vol. 55, No. 26, pp. 11020-11026 2007.

# Visual observation of hydrolyzed potato starch granules by $\alpha$ -amylase with confocal laser scanning microscopy

Soottitantawat, A., Ikuta, Y., Yoshii, H., Furuta, T., Päivi, M., Pirkko F., Kaisa, P. (\*1 Chulalongkorn University, \*2VTT)

Starch/Stärke, Vol. 59, pp. 543-548, 2007.

### Encapsulation and release characteristics of carbon dioxide in $\beta$ -cyclodextrin

T-L. Neoh, Yoshii, H., Furuta, T.

J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem., Vol. 56, pp. 125-133, 2006.

# Enhanced effect of RM-β-cyclodextrin on biodegradation of toluene in wastewater by activated sludge

Furuta, T., Ikefuji, S., Tokunaga, K., Neoh, T-L. Yoshii, H.

J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem., Vol. 57, pp. 21-27, 2007.

### Release kinetics of () -menthol from chewing gum

Yoshii, H., Sakane, A., Kawamura, D., Neoh, T-L., Kajiwara H., Furuta, T.

J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem., 57, pp. 591-596 (2007).

### Structural analysis of spray-dried powders by confocal laser scanning microscopy

Soottitantawat, A., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T

Asia-Pac. J. Chem. Eng., Vol. 2, No. 1, pp. 41-46, 2007.

### Innovative crystal transformation of dihydrate trehalose to anhydrous trehalose using ethanol

Ohashi, T., Yoshii, H., Furuta, T.,

Carbohydr. Res., Vol. 342, pp. 819-825, 2007.

### Effect of drying methods on crystal transformation of trehalose

Ohashi, T., Yoshii, H., Furuta, T.

Drying Technology, Vol. 25, pp. 1305-1311, 2007.

# Complex Formation of 10-Undecyn-1-ol with Cyclodextrin Derivatives and Their Antifungal Activity against Rosellinia Necatrix

Yoshii, H., Tanimoto, T., Neoh, T-L., and Furuta, T., 4th Asian Cyclodextrin Conference, P-5, 2007.

### Effect of drying methods on flavor retention of cyclodextrin inclusion complexes

Neoh, T-L., Beak, S-H., Yoshii, H., and Furuta, T., The Proceeding of the 5th Asian-Pacific Drying Confernce, pp. 1091-1096, 2007.

### Encapsulation of MCT oil in modified starches by spray drying

Yoshii, H., Yasuda, M., Tobe, H., Neoh, T-L., and Furuta, T., 233rd American Chemical Society National Meeting, AGFD 81, 2007.

### Encapsulation of proteins by spray drying and crystal transformation method

Yoshii, H., Neoh, T-L., Ohkawara, M., and Furuta, T., Proceeding of the 5th Asian-Pacific Drying Conference, pp. 17-24, 2007.

### **Inclusion and Release Characteristics of Various Flavors in Modified Cyclodextrins**

Furuta, T., Beak, S-H., Neoh, T-L., and Yoshii, H., Proceedings of Fourth Asian Cyclodextrin Conference (ACC2007), pp. 92-97, 2007.

### Visualization of flavor release in the spray-dried particle by confocal laser scanning microscopy

Yoshii, H., Kawamura, D., Neoh, T-L., Ohkawara, M., and Furuta, T., The Proceeding of the 5th Asian-Pacific Drying Conference, pp. 317-336, 2007.

### Genetic Engineering of *Zymobacter palmae* for Production of Ethanol from Xylose

Yanase, H., Sato, D., Yamamoto, K., Mtsuda, S., Yamamoto, S., and Okamoto, K. Appl. Environ. Microbiol., Vol.73, No,8, 2592-2599, Aug. 2007.

# Stabilized production of highly concentrated bioethanol from fermentation broths by Zymomonas mobilis by pervaporation using silicone rubber-coated silicate membrane

Ikegami, T. \*1, Negishi, H. \*1, Yanase, H. \*1, Sakai, K. \*1, Okamoto, M. \*1, Kora, N. \*1, Sano, K. \*1, Haratani, K. \*1, Yanagishita, H. \*1 (\*1 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol.87, 745-751 Sep. 2007

### 木質系バイオマスからの高速度バイオエタノー ル製造技術

簗瀬英司

バイオ液体燃料、監修:鮫島正浩、NTS, pp.115-125, 2007, 6月

### 土木工学講座

Wave — induced Motion and Seismic Response Chracteristics of Floating Bridge Anchored with Submarine Cable and Fender.

Kusaka, T., Ueda, S.

Proc. of the 17<sup>th</sup> ISOPE 2007. pp.2523-2531, July, 2007.

### Reliability of Design Method of Fender Systems for very Large Container Vessels.

Yamase, S., Ueda, S.

Proc. of the 17<sup>th</sup> ISOPE 2007. pp.3699-3705, July, 2007.

### Design Method and Some Examples of Fender System for Pontoon Type Floating Structures

Ueda, S., Kurome, T., Yamase, S., Hineno, M. Proc. of the International Maritime-Port Technology and Development Conference. pp.254-266, Sept., 2007.

### 海中ケーブルと防舷材の複合係留による浮体橋の 波浪中動揺特性と地震応答特性

日下理\*1,福田功\*2,上田茂,白石悟\*3,菅野高弘\*4(\*1中電技術コンサルタント,\*2関西空港㈱,\*3北海道工業大学,\*4港湾空港技術研究所)構造工学論文集,第 53 巻,A,pp.578-588,2007年4月

#### **Very Large Floating Structures**

C.M.Wang \*, S.Ueda, et al. (\*National University of Singapore)

Chap.5 Analysis and design of station-keeping systems, Taylor & Francis, pp.90-111, 2007

### A Simple Procedure to Approximate Slip Displacement of Freestanding Rigid Body Subjected to Earthquake motions

Taniguchi, T., Miwa, T.\* (\*TTK Corporation)
Earthquake Engng Struct. Dyn., Vol.36, No.4, pp.481–501, Apr. 2007.

### Fluid Pressure on Rectangular Rigid Tanks Due to Uplift Motion

Taniguchi, T., Ando, Y.

PVP, Seismic Engineering, ASME, Paper No.

PVP 2007-26447, Jul. 2007.

### Mathematical Solution for Evaluating Fluid Pressure on Rigid Flat-Bottom Cylindrical Shell Tanks Due to Uplift Motion

Taniguchi, T., Ando, Y.

PVP, Seismic Engineering, ASME, Paper No. PVP 2007-26449, Jul. 2007.

### A Basic Study on Water Income and Expenditure of Upstream Region in Loess Plateau

Huang, J., Hinokidani, O., Kajikawa Y., Yasuda, H., Zhang, X.\* (\*Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences)

3<sup>rd</sup> International Yellow River Forum, Proc. Vol.1, pp.301-308, 2007.

### 橋脚部周辺における局所洗掘現象の再現性に関する数値計算モデルの比較

梶川勇樹, 檜谷治

水工学論文集, 第51巻, pp.888-888, 2007年.

#### 千代川における砂州上の植生管理に関する研究

藤田正治\*, 広重敬嗣\*, 檜谷治, 梶川勇樹(\*京都大学)

京都大学防災研究所年報,第 50 号 B, pp.603-614, 2007 年.

### ダム貯水池における選択取水設備を用いた水温 成層コントロールに関する研究

矢島啓,吉川栄\*,石黒潤\*(\*西谷技術コンサルタント)

水工学論文集, 第 51 巻, pp.1391-1396, 2007 年.

### 摩擦体としての土における安定と変形の解析法

榎 明潔

電気書院, 京都, 2007年12月

### Shear Strength Characterization Based on Inter-particle Stresses for Unsaturated Soil

清水正喜, 坂本 創, 西岡龍二

Proc. of the 3rd Asian Conference on Unsaturated Soil, Nanjing, PRC, pp.291-296, Apr. 2007

### Effects of Suction and its History on the Volume Change and Soil-Water Characteristics in Oedometer Compression

清水正喜, 杉浦 豊, 田原志典

Proc. of the 60th Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Canada, pp. 1115-1120, Oct. 2007.

### Shear Strength and Suction Behavior of an Undisturbed Volcanic Soil

清水正喜, 山本大輔.

Proc. of the 13th Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Kolkata, India, Vol. 1, pp. 141-144, Dec. 2007

#### コンクリート診断士合格必携 2007 年度版

笠井芳夫\*<sup>1</sup>, 田澤榮一\*<sup>2</sup>, 井上正一他(\*<sup>1</sup>日本大学名誉教授, \*<sup>2</sup>広島大学名誉教授) 技術書院, 2007 年 2 月

#### 廃瓦を細骨材として用いたコンクリートの物性

井上正一, 黒田 保, 金子泰治\*, 吉野 公(\*大本組)

材料, Vol.56, No.8, pp.730-735, 2007年8月

### フライアッシュによる高炉スラグ骨材コンクリー トの品質改善

吉野 公, 井上正一, 黒田 保, 村山真一\*(\*大成建設)

コンクリート工学年次論文報告集, Vol.29, No.1, pp.147-152, 2007年6月

#### グループ学習による技術者倫理教育の試み

吉野 公,小柳淳二,太田隆夫 平成19年度工学·工業教育研究講演会講演論文集, pp.208-209,2007年8月

### NaCl 溶液に浸せきしたコンクリートの ASR 膨張特性

黒田 保, 井上正一, 吉野 公, 西林新蔵\*(\*中研 コンサルタント)

コンクリート工学年次論文集,第 29 巻,第 1 号, pp.1227-1232,2007 年 7 月

### NaCl溶液および NaOH溶液に浸せきしたコンクリートの ASR膨張挙動

黒田 保, 井上正一, 吉野 公, 西林新蔵\*(\*中研 コンサルタント)

コンクリート構造物の補修,補強,アップグレード論文報告集,第7巻,pp.7-14,2007年11月

### Applicability Evaluation of the Surface Water Exploration to the River Marine Geology

#### Investigation

Fujimura,H,kita,T\*.etc.(\*TK Land and see Investigation Office)

ISOPE-2007 Offshore and Polar Engineering Conference. 2007.

### 簡易調査法による地盤の透水係数の推定の一例 (その2)

砂川伸雄\*,藤村 尚(\*基礎地盤コンサルタンツ(株) 地盤の環境・計測技術に関するシンポジウム 2007 論文集,pp.64-67,2007 年 12 月

### 振動特性を利用した落石危険度振動調査法による 調査事例

藤村 尚,木谷啓二\*1,舞立剛志\*2他(\*1アサヒコン サルタント㈱,\*2西谷技術コンサルタント㈱)

「地盤と建設」地盤工学会中国支部 論文報告集, Vol.25, No.1, pp.155-162, 2007.

#### 自己組織化マップとその応用

徳高平蔵<sup>\*</sup> 編,藤村 尚(分担)他(<sup>\*</sup>鳥取大学名 誉教授)

シュプリンガー・ジャパン,2007

### Probabilistic rockfall encounter analysis using a three-dimensional simulation model

西村 強, 木山英郎

Proceedings of the 11th Congress of the International Society for Rock Mechanics, Vol.11, No.1, pp.641-644, JUL. 2007.

(なお, 本文は同 Congress の Specialized Session CD にも再録された)

#### 3 次元軌跡解析結果を用いた落石遭遇確率の算定 手順

西村 強,橋本純成,木山英郎 土木学会,第 36 回岩盤力学に関するシンポジウム 講演論文集,pp.159-164,2007 年 1 月

### High Seismic Attenuation in the Reflective Layers of the Philippine Sea Suduction Zone, Japan

Petukhin, A., Kagawa, T.

Volcanism and Tectonics of the Kamchatka Peninsula and Adjacent Arcs, AGU Geophysical Monograph series, pp.117-127, 2007.

### The Basin and Crustal Velocity Structure Models for the Simulation of Strong Ground Motions in

#### the Kinki Area, Japan

Iwata, T., Kagawa, T., Petukhin, A., Onishi, Y.J. Seismology, Vol. 12, pp.223-234, DOI 10.1007/s10950-007-9086-7, Jan. 2008.

#### 地震荷重-性能設計への展望

日本建築学会, 緑川光正\*1, 壇一男\*2, 藤堂正喜\*3, 香川敬生 他 13 名(\*1 北海道大学, \*2 清水建設, \*5 戸田建設)

丸善, pp.137-163(第 II 編 3 章): pp.179-192(第 II 編 5 章), 2008 年 3 月.

# Two-dimensional resistivity structure of the fault associated with the 2000 Western Tottori earthquake

Yamaguchi S.\*1, Murakami H.\*2, Iwamoto H.\*1, Takemoto K.\*1, Kitada K.\*1, Shiozaki I., Oshiman N.\*3, Katoh S.\*4(\*1 Kobe Univ., \*2 Kochi Univ., \*3 Kyoto Univ., \*4 Hyogo Pref.)

Earth Planets and Space, Vol.59, No.12, pp. 1211 - 1217, 2007

### 計測震度の分析による鳥取県の地盤震動特性と地 盤構造の関係

野口竜也,西原正典\*1,西田良平\*2(\*1日鉄鉱業株式会社,\*2放送大学)

第 29 回土木学会地震工学論文集, CD-ROM, 206, 2007 年 8 月

### 島根県出雲平野の常時微動から推定される地盤構 造

足立正夫\*1,野口竜也,西田良平\*2,元木健太郎\*3,瀬尾和大\*3(\*1境港総合技術高等学校,\*2放送大学,\*3東京工業大学)

第 29 回土木学会地震工学論文集, CD-ROM, 220, 2007 年 8 月

### 環境配慮・地域特性を生かした干潟造成法中村 允・石川公敏編

松原雄平他9名(分担執筆)

恒星社厚生閣, pp.16-20, pp.45-50, 2007年3月

### 海岸景観向上のための感性設計システムの開発と 活用に関する検討

松原雄平,市村 康\*,小泉知義\*(\*日本ミクニヤ㈱)

海岸工学論文集, 第 54 巻, pp.1306-1310, 2007 年 10 月

### One-line model for predicting shoreline changes due to beach nourishments

Shibutani, Y., Kuroiwa, M., Matsubara, Y. Journal of Coastal Research, Special Issue No. 50, pp.511-515, April, 2007.

### Quasi-3D coastal area model and its application to morphodynamic around river mouth

Kuroiwa, M., Kuchiishi, T., Matsubara, Y.

Proceedings of 32<sup>nd</sup> International Association of Hydraulic engineering and Research Congress, Theme D1b, CD-ROM, July, 2007.

### A 2DH coastal area model and its application to morphodynamic around river mouth

Kuroiwa, M., Kuchiishi, T., Matsubara., Y.

Proceedings of 4th International Conference on Asian and Pacific Coast, pp.1404-1413, Sep.,2007.

# Numerical analysis on submerged structures deformation in consideration for randomness of materials using DEM

Kim, M.\*, Kuroiwa, M., Nishimura, T., Matsubara, Y. (\*Korea Maritime University)

Proceedings of 4th International Conference on Asian and Pacific Coast, pp.1844-1856, Sep.,2007.

### 波浪エネルギーを利用した水質浄化施設周辺の流 れに関する研究

押村嘉人<sup>\*</sup>, 岡本壮平, 黒岩正光, 松原雄平, 永瀬 恭一<sup>\*</sup>, 島田義彦<sup>\*</sup>(\*㈱フジタ)

海洋開発論文集, Vol.23, pp.721-726, 2007 年 6 月

### VOF-DEM モデルを用いた混合粒径砂礫から構成される捨石潜堤の挙動解析に関する研究

金 美錦\*, 黒岩正光, 西村 強, 松原雄平(\*韓 国海洋大学校)

海洋開発論文集, Vol.23, pp.913-918, 2007 年 6 月

### 河口周辺の3次元海浜変形数値シミュレーション に関する研究

黒岩正光, 口石孝幸\*, 松原雄平(\*いであ㈱) 海洋開発論文集, Vol.23, pp.1177-1182, 2007 年 6 月

### 準3次元海浜流モデルを用いた3次元河口砂州形成数値シミュレーション

黒岩正光,口石孝幸\*,松原雄平,砂川真太朗\*(\*いであ㈱)

海岸工学論文集, 第 54 巻, pp.686-690, 2007 年 10 月

### 養浜土砂の移流拡散を考慮した汀線変化予測モデ ルに関する研究

渋谷容子, 黒岩正光, 松原雄平 海岸工学論文集, 第 54 巻, pp.155-160, 2007 年 10 月

### 社会経営工学講座

# 品質指向ソフトウェアマネジメント~高品質ソフトウェア開発のためのプロジェクトマネジメント~

山田 茂,福島利彦<sup>\*</sup> (\* (株)日新システムズ) 全 135 頁,森北出版,東京,2007 年 3 月

# Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp.1-433.

Nakagawa, T.\*1, Pham, H\*2, and Yamada, S. (\*1Aichi Institute of Technology, \*2Rutgers University)

## A framework for discrete software reliability modeling with program size and its applications

Inoue, S. and Yamada, S.

Recent Advances in Stochastic Operations Research, Dohi, T., Osaki, S. and Sawaki, K., Eds., Chapter 1. pp. 63-78, World Scientific, Singapore, 2007.

### Discrete software reliability growth models for distributed systems

Kapur, P.K.\*<sup>1</sup>, Kumar, A.\*<sup>2</sup>, Singh, O.\*<sup>3</sup>, and Yamada, S. (\*<sup>1</sup>University of Delhi, \*<sup>2</sup>Defence Research Development Organization, \*<sup>3</sup>Maharaja Agrasen College)

Quality, Reliability and Infocom Technology, Kapur, P.K. and Verma, A.K., Eds., Chapter 12, pp. 161-165, Macmillan India, Delhi, 2007.

### Generalized discrete software reliability modeling with effect of program size

Inoue, S. and Yamada, S.

IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics (Part A), Vol. 37, No. 2, pp. 170-179, March 2007.

### 組込みソフトウェアの機能変更プロジェクトに おける初期リスクと QCD 達成度の関係に対する定 量化分析

福島利彦\*,春日君夫\*,山田 茂(\*(株)日新システムズ)

プロジェクトマネジメント学会誌, Vol. 50, No. 4, pp. 29-34, 2007 年 8 月.

#### Discrete program-size dependent software

### reliability assessment: Modeling, estimation, and goodness-of-fit comparisons

Inoue, S. and Yamada, S.

IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences, Vol. E90-A, No. 12, pp. 2891-2902, December 2007.

# User-oriented and -perceived software availability measurement and assessment with environment factors

Tokuno, K. and Yamada, S.

Journal of Operations Research Society of Japan, Vol. 50, No. 4, pp. 444-462, December 2007.

### Imperfect debugging modeling for software reliability assessment

Inoue, S. and Yamada, S.

Proceedings of International Workshop on Recent Advances in Stochastic Operations Research II (2007 RASOR Nanzan), Nagoya, Japan, March 5-6, 2007, pp. 89-96.

### Stochastic differential equation modeling for reliability assessment of open source software

Tamura, Y.\* and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of Technology)

Proceedings of International Workshop on Recent Advances in Stochastic Operations Research II (2007 RASOR Nanzan), Nagoya, Japan, March 5-6, 2007, pp. 302-309.

### Software performance evaluation with two kinds of restoration scenarios

Tokuno, K. and Yamada, S.

Proceedings of International Workshop on Recent Advances in Stochastic Operations Research II (2007 RASOR Nanzan), Nagoya, Japan, March 5-6, 2007, pp. 310-317.

### Software reliability growth model based on stochastic differential equations for open source software

Tamura, Y.\* and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of Technology)

Proceedings of IEEE International Conference on Mechatronics, Kumamoto, Japan, May 8-10, 2007, CD-ROM ThM1-C-1, 6pp.

### Bayesian optimal release time based on inflection S-shaped software reliability growth model

Kim, H.S.\*1, Park, D.H.\*2, and Yamada, S. (\*1Chosun University, \*2Hallym University)

Proceedings of the ISSAT International Conference on Modeling of Complex Systems and Environments, Ho Chi Minh City, Vietnam, July 16-18, 2007.

### A study on reducing fraction defective of slit in production-process for rubber parts

Yamada, S. and Ogino, S.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 7-11.

### Optimal software release problems based on customer requirements

Fujiwara, T.\*1, Yamada, S. and Kusumoto, H.\*2 (\*1Fujitsu Peripherals Limited, \*2Fujitsu Limited)
Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 47-52.

### Markovian software service availability measurement with imperfect debugging

Mitoya, Y., Tokuno, K., and Yamada, S.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 58-62.

# A method of dual reliability assessment based on stochastic differential equation for an open source software

Tamura, Y.\* and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of Technology)

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 147-151.

### A two-dimensional Weibull process model for software reliability assessment

Inoue, S. and Yamada, S.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design,

Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 159-163.

# Discrete software reliability modeling based on fault-detection times distribution with testing-coverage

Tanisaki, K., Inoue, S. and Yamada, S.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 164-168.

### Quantitative quality evaluation of software projects based on process metrics

Aoki, T. and Yamada, S.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 265-269.

### Statistical analysis for quality improvement of step at bonding line in the design of resin molding

Yamada, S. and Ikeuchi, Y.

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 376-380.

### Software reliability assessment and versionupgrade problem for open source software

Matsushima, Y., Tamura, Y.\*, and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of Technology)

Proceedings of the Thirteenth ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design, Seattle, Washington, U.S.A., August 2-4, 2007, pp. 406-410.

### プロジェクトリスク、マネジメント課題、および QCD との因果関係

福島利彦\*,春日君夫\*,山田 茂(\*(株)日新システムズ)

第 26 回ソフトウェア品質シンポジウム(SQiP シンポジウム 2007)発表報文集,2007 年 9 月 6 日~7 日,東京,pp.235-242.

### オープンソースソフトウェアに対する最適バージョンアップ時期推定のためのソフトウェアツ ール

田村慶信<sup>\*1</sup>, 肌附康司, 山田 茂, 木村光宏<sup>\*2</sup> (\*1 広島工業大学, \*2 法政大学)

Japan Linux Conference 2007 抄録集第 5 巻, 2007 年 9 月 13 日~14 日, pp. 1-10.

# Software reliability assessment and optimal version-upgrade problem for open source software Tamura, Y.\* and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of

Proceedings of the 2007 IEEE Conference on Systems, Man, and Cybernetics, Montreal, Quebec, Canada, October 7-10, 2007, pp. 1333-1338.

### Software reliability measurement with change point

Inoue, S. and Yamada, S.

Technology)

Proceedings of the Fifth International Conference on Quality and Reliability (ICQR 2007), Chiang Mai, Thailand, November 5-7, 2007, pp. 170-175.

# Optimal version-upgrade problem based on stochastic differential equations for open source software

Tamura, Y.\* and Yamada, S. (\*Hiroshima Institute of Technology)

Proceedings of the Fifth International Conference on Quality and Reliability (ICQR 2007), Chiang Mai, Thailand, November 5-7, 2007, pp. 186-191.

### 離散型ワイブル分布をもつソフトウェア信頼性 モデルと最適リリース問題

井上真二, 山田 茂

統計数理研究所共同研究リポート 203「最適化: モデリングとアルゴリズム 20」, pp. 135-140, 2007 年 3 月.

### 環境係数を導入したソフトウェア可用性評価と 最適リリース問題

得能貢一, 山田 茂

統計数理研究所共同研究リポート 203「最適化: モデリングとアルゴリズム 20」, pp. 255-265, 2007 年 3 月.

### オープンソース・ソフトウェアの最適メジャー・ バージョンアップ時期の推定

田村慶信 $^*$ 、山田 茂 ( $^*$ 広島工業大学) 統計数理研究所共同研究リポート 203「最適化: モデリングとアルゴリズム 20」, pp. 266-274, 2007 年3月.

### テスト網羅度を考慮したソフトウェア信頼性モ デル

谷向和也, 井上真二, 山田 茂 第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム (HISS) 論文集, 2007 年 11 月, 鳥取市, CD-ROM 情報 A-40.

### オープンソースソフトウェアの最適バージョン アップ時刻推定ツール

松島 靖, 田村慶信\*, 山田 茂(\*広島工業大学) 第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム(HISS) 論文集, 2007 年 11 月, 鳥取市, CD-ROM 情報 A-44.

### デバッグ回数に基づくソフトウェアのサービス 可用性評価法

三刀谷祐樹,得能貢一,山田 茂 第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム (HISS) 論文集,2007年11月,鳥取市,CD-ROM情報 B-36.

### ソフトウェアプロセスマトリクスに基づく品質 指向型定量的プロジェクト評価に関する考察

青木俊樹, 山田 茂

第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム (HISS) 論文集,2007年11月,鳥取市,CD-ROM情報 B-44.

### 実験計画法に基づくゴム製品の不良率低減に関 する研究

荻野 傑, 山田 茂

第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム(HISS) 論文集,2007年11月,鳥取市,CD-ROM その他 A-20.

### 実験計画法を用いた面差品質改善のための統計 的分析

池内泰彦, 山田 茂

第9回 IEEE 広島支部学生シンポジウム(HISS) 論文集,2007年11月,鳥取市,CD-ROM その他 A-21.

### An optimal wait policy in two discrete time queueing systems

J. Koyanagi and H. Kawai

Recent Advances in Stochastic Operations Research II (Proc. of RASOR 2007), pp. 136-141 (2007), Nagoya, Japan.

#### Inspection Thresholds for Imperfect Inspection

#### **Based on a Prior State**

Takashi Satow and Hajime Kawai

Proceedings of 13th International Conference on Reliability and Quality in Design, pp.221-225 (2007), Seattle, USA

### 保証サービスがマーケットシェアに及ぼす影響 分析

伊藤秀臣, 佐藤 毅, 河合 一

京都大学数理解析研究所講究録 1559「最適化問題 における確率モデルの展開」, pp.82-92 (2007)

### 非定期点検を伴う2ユニット並列システムの保 全問題

藤原智裕, 佐藤 毅, 河合 一 京都大学数理解析研究所講究録 1559 「最適化問題 における確率モデルの展開」, pp.106-115 (2007)

### A Simple Estimation Diagram for Deposition Configurations of Earth/Sand Dumped from Barges

Yauchi, E.\*1, Matsumi, Y., Asanuma, T\*2. (\*1Chiba Institute of Technology, \*2TOA Corp.)

The Seventeenth International OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, Vo17, No.1, pp.572-578, July, 2007.

### Effect of Large Tidal Variation on Storm Surge in the Western Coast of Korea

Kim, S-Y., Takayama, T.\*1, Yasuda, T.\*2 and Mase, H.\*2 (\*1Institute of Technology for Disaster Management, CDIT, \*2DPRI, Kyoto University)

Proc. of the 4th Int. Conf. on Asia and Pacific Coasts, pp.589-602, 2007.

### 高潮と波浪に及ぼす大潮汐変動の影響に関する 研究

金 洙列,高山知司\*1,安田誠宏\*2,間瀬 肇\*2 (\*1(財)沿岸技術研究センター,\*2 京都大学防災研 究所)

土木学会海岸工学論文集,海岸工学論文集,第 54 巻,pp.276-280,2007.

# Tide-Surge-Wave Coupling Model and Its Application to Surge and Wave Hindcast for Typhoon 0603

Kim, S.Y., Takayama, T.\*1, Yasuda, T.\*2, Mase, H.\*2 (\*1Institute of Technology for Disaster Management,

### CDIT, \*2DPRI, Kyoto University)

京都大学防災年報, No.50B, pp.537-548, 京都大学防災研究所, 2007.

### 公共交通不便地域におけるバスサービスの変化 と住民の反応

谷本圭志,宫崎耕輔\*1,菊池武弘\*2,喜多秀行\*3,高山純一\*1(\*1金沢大学大学院,\*2青森県自動車団体連合会,\*3神戸大学大学院)

運輸政策研究, Vol.9, No.4, Winter, pp.17-23, 2007.1.

### An Analysis of a Relationship of the Service Level of Bus Transport System and the Travel Behavior

K. Miyazaki $^{*1}$ , K. Tanimoto, J. Takayama $^{*1}$  and T. Kikuchi $^{*2}$ 

(\*1Kanazawa University, \*2Automobile Buisiness Association of Aomori)

Proc. of the 11th World Congress on Intelligent Transport Systems, CD-ROM, 2007.6.

### The Analysis which used AIDA Model of the Relation of the Service Level of the Bus Transport System and the Travel Behavior

K. Miyazaki $^{*1}$ , K. Tanimoto, J. Takayama $^{*1}$  and T. Kikuchi $^{*2}$ 

(\*1Kanazawa University, \*2Automobile Buisiness Association of Aomori)

Proc. of the 7th Eastern Asia Society of Transportation Studies, 2007.9.

### 地方部における公共交通計画のためのアクセシ ビリティ指標に関する比較分析

谷本圭志,神山結圭,牧 修平 土木計画学研究・論文集, No.24, pp.677-686, 2007.9.

### 地方部における定住意向と社会生活環境の関係 に関する考察 - 住民のライフステージに着目し て-

谷本圭志,森 健治

環境システム研究論文集, Vol.35, pp.19-27, 2007.10.

### Adaptive Needs Formation for Public Transportation Service in Rural Areas

K. Tanimoto and S. Maki

Proc. of the 2007 IEEE Int. Conf. on Systems, Man

and Cybernetics, CD-ROM, pp.1458-1463, 2007.10.

### 公共交通の社会実験における住民の反応プロセスとサービスレベルに関する一考察

宮崎耕輔\*1, 谷本圭志, 高山純一\*1, 菊池武弘\*2 (\*1 金沢大学大学院, \*2 青森県自動車団体連合会) IATSS Review, Vol.32, No.3, pp.191-198, 2007.10.

### 公共交通の計画情報とサービス格差に関する考 察

谷本圭志, 喜多秀行\*1 (\*1神戸大学大学院) IATSS Review, Vol.32, No.3, pp.199-205, 2007.10.

### リスク負担能力と経営改善努力を考慮した運行 委託契約に関するモデル分析

喜多秀行\*1,松永拓也,蘆田哲也,谷本圭志 (\*1神戸大学大学院)

第 27 回交通工学研究発表会論文報告集, pp.141-144, 2007.10.

### 頭脳流出が途上国の技術進歩と人的資本蓄積に 与える影響

加藤真紀 $^{*1}$ ,福山 敬,安藤朝夫 $^{*2}$ ( $^{*1}$ 文部科学省科学技術政策研究所, $^{*2}$ 東北大学)

応用地域学研究, 第 12 号, pp.83-94, 2007 年 8 月

### 交通基盤施設整備に関する地域連携のモデル分 析

福山 敬, 倉崎慎士\*1 (\*1 八十二銀行) 国際交通安全学会誌, 第 32 巻, 3 号, pp.14-21, 2007 年 10 月

#### 特集「地方分権と地域交通」にあたって

福山 敬

国際交通安全学会誌, 第 32 巻, 3 号, pp.4-5, 2007 年 10 月

#### 東アジアにおける日中 FTA のマクロ経済効果分析

岡本信広<sup>\*1</sup>, 梅崎 創<sup>\*2</sup>, 小池淳司, 川本信秀<sup>\*3</sup>, 玉村千治<sup>\*2</sup>(<sup>\*1</sup>大東文化大学, <sup>\*2</sup> アジア経済研究所, <sup>\*3</sup> 復建調査設計)

東アジア FTA と日中貿易, pp.213-235, アジア経済研究所, 2007

### Dynamic spatial equilibrium models for social cost benefit analysis of transport projects and policies: implementations for Japan, the Netherlands and Hungary

Tavasszy, L., Koike, A., Varga, A. Proceedings of 11th world congress of transport research, WCTR, 2007.

### 独占的競争モデルによる災害の空間的応用一般 均衡分析

小池淳司, 細江宣裕\*1, 下村研一\*2, 片山慎太朗(\*1 政策研究大学院大学, \*2 神戸大学) 国民経済雑誌, 第 196 巻, 4 号, pp.1-18, 2007

### 空間的応用一般均衡モデルを用いた交通需要予 測の事後評価の可能性

小池淳司,大田垣 聡 $^{*1}$ , 土谷和之 $^{*2}$  ( $^{*1}$ エム・アール・アイリサーチアソシエイツ,  $^{*2}$  三菱総合研究所)

土木計画学研究・論文集, Vol.24, pp.67-74, 2007

### 公共事業の便益帰着と費用負担の空間構造

小池淳司, 西尾明子\*1 (\*1価値総合研究所) 土木計画学研究・論文集, Vol.24, pp.51-58, 2007

### 鳥取海岸における沿岸砂州の短期変化について

木村 晃, 大野賢一 海岸工学論文集, 第 54 巻, pp.666-670, 2007 年

### Irregular breaking wave transmission over submerged porous breakwater

Kobayashi, N.\*1, Meigs, L.E.\*1, Ota, T., Melby, J.A.\*2 (\*1University of Delaware, \*2U.S. Army Engineering Research and Development Center)

Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering, Vol. 133, No. 2, pp.104-116, Mar. 2007

### 断面変形を伴う傾斜堤の越波量からみた性能評 価

太田隆夫, 松見吉晴, 木村 晃 海岸工学論文集, 第 54 巻, 2 号, pp.746-750, 2007 年 10 月

### Economic and Environmental Study on Wastewater Treatment System in an Industrial Park Contributing to Regional Economy

Hosoi, Y., Koike, A., Masuda, T.

Proc. 7th International IWA Symposium on Systems Analysis and Integrated Assessment in Water Management, CD-ROM, 2007.

#### 浄水プラントの機器故障の発生とその対策

武市久仁彦\*, 細井由彦(\*兵庫県企業庁) 水道協会雑誌, 第76巻,第3号,pp.16-24,2007 年3月

### 休廃止鉱山の坑廃水処理過程からの金属回収と 最終処分量の削減

門木秀幸\*1,小坂千秋\*2,松本清次\*3,細井由彦 (\*1鳥取県衛生環境研究所,\*2ナガオ株式会社, \*3岩美町鉱害防止協会)

環境化学, Vol.17, No.3, pp.443-452, 2007 年 3 月

### 浄水プラントの維持管理におけるスペアパーツ の運用

武市久仁彦\*, 細井由彦(\*兵庫県企業庁) 水道協会雑誌, 第76巻, 第4号, pp.38-51, 2007 年4月

### 人口減少高齢化地域における下水道整備後の家 計の接続行動に関する研究

細井由彦, 灘 英樹\*, 増田貴則(\*境港市) 環境システム研究論文集,第 35 巻, pp.29-35, 2007 年 10 月

#### 人口減少を考慮した汚水処理施設整備方法の検 討

細井由彦,上地 進\*(\*株式会社三水コンサルタント)

環境工学研究論文集, 第 44 巻, pp.207-215, 2007 年 11 月

### Irrigation Control of Paddy Field to Reduce Pollutant Outflow

Ogawa, A., Masuda, T., Hosoi, Y., Akao, S. The 13th International Symposium of River and Lake Environment, pp.298-300, 2007.

### Semi-Continuous L-Lactate Fermentation of Garbage without Sterile Condition and Analysis of the Microbial Structure

Akao, S., Tsuno, H.\*, Cheon, J.\* (\*Kyoto University) Water Research, Vol.41, No.8, pp.1774-1780, 2007.

Effects of pH and Temperature on Products and Bacterial Community in L-Lactate Batch Fermentation of Garbage under Unsterile Condition

Akao, S., Tsuno, H.\*, Horie, T.\*, Mori, S.\* (\*Kyoto University)

Water Research, Vol.41, No.12, pp. 2636-2642, 2007.

#### 非滅菌模擬生ごみを原料とする高温 L-乳酸発酵 の半連続式培養への適用

赤尾聡史, 津野 洋\*, 堀江 匠\* (\*京大院工) 土木学会論文集 G, 第 63 巻, 1 号, pp.68-76, 2007 年 3 月

### 生ごみからの形態別 L-乳酸塩発酵とポリ乳酸の 合成に関する研究

津野 洋\*, 赤尾聡史, 宫井公太郎\*, 日高 平\*, 堀江 匠\*(\*京大院工) 環境工学研究論文集, 第 44 巻, pp.471-479, 2007 年 11 月

### 講座による編集

土 木 工 学 講 座 59

社会経営工学講座 71

### 予圧密した不飽和土の一軸圧縮強度特性

清水正喜・景山 健 鳥取大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻

Unconfied Compressive Strength of Unsaturated Soil Prepared by Consolidation

Masayoshi SHIMIZU and Ken KAGEYAMA
Department of Management of Social Systems and Civil Engineering
The Graduate School of Engineering, Tottori University
Tottori, 680-8552 Japan
Email: mshimizu@cv.tottoriu.ac.jp

**Abstract**: Unconfined compression tests were conducted on a silt sample. Unsaturated specimens were prepared by applying suction to the saturated sample having been one-dimensionally consolidated. Compressive stress-strain-suction behavior is discussed. Bishop's effective stress and Fredlund et al.'s shear strength equation were applied to explain unconfined compressive strengths. Conclusions show that the suction decreases during compression more for specimens of low initial suction than for those of high initial suction; Bishop's effective stress explains well the strength for specimens of high degree of saturation but underestimates it for specimens of low degree of saturation; and Fredlund et al.'s equation would be applied with the consideration of a nonlinear relationship of the parameter  $\phi^b$  included in the equation with the suction.

Keywords: Unsaturated soil, Unconfined compression test, Unconfined compressive strength, Suction, Effective stress

#### 1. はじめに

本研究の目的は不飽和土の一軸圧縮強度に及ぼすサクションと飽和度の影響を調べることである.これまでに、締固めによって作製した供試体を対象にした[1][2]が、締固めた供試体では、初期状態や結果の再現性がよくなかったため、結果の解釈が難しいという問題があった.

本研究では、締固めでなく、スラリー状の試料を 圧密したあとにサクションを作用させて不飽和化する方法(予圧密法)によって不飽和の供試体を作製 した. 不飽和化するために作用させるサクションの 大きさを変えることで飽和度の異なる供試体を作製 することができる.

本報告では応力 - ひずみ・サクションの挙動を考察するとともに、Bishop の有効応力および Fredlund らの強度式に基づいて、一軸圧縮強度を評価し、それらの一軸圧縮強度に対する適用性を検討する.

#### 2. 試料および供試体作製方法

試料は DL クレーを用いた. 試料の物理的性質を表1に, 粒径加積曲線を図1に示す.

表1 試料の物理的性質

土粒子密度(g/cm³)		2. 701
コンシステンシー	液性限界(%)	NP
	塑性限界(%)	NP
粒度	シルト分(%)	86
	粘土分(%)	14

(NP は非塑性であることを示す)

供試体は不飽和土用三軸圧縮試験装置を用いて作 製した(図2).

図のようにペデスタルに内径 3.5cm の円筒モールドを設置し、そこに含水比 60%で十分に練り混ぜて脱気したスラリー状の試料を流し込んだ. 試料の量は、不飽和化後に供試体高さが約 8cm になるよ

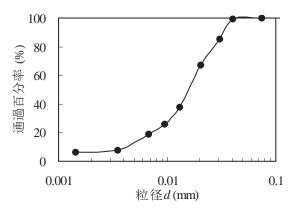


図1 粒径加積曲線

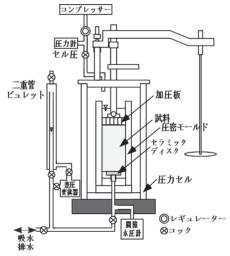


図2 装置図

### うに調整した.

まず、上面排水・底面非排水条件で圧密圧力を8.8、19.8、49.2kPa と段階的に載荷した. 圧密終了後、圧密圧力を8.8kPa まで除荷した. 次に不飽和化のために上面および底面排水条件で所定のサクションを作用させた. また、二重管ビュレットは大気圧に開放し、サクションはセル圧により調節した. なお、この際の圧密圧力は5.7kPa になるように調整した.

サクションの作用により供試体底面から排水し, 供試体は不飽和になった.不飽和化終了後,セル圧 を 0 (大気圧)にして,セルを解体した.その後, 供試体がペデスタル上に残るように,モールドを取 りはずし,一軸圧縮試験に移行した.

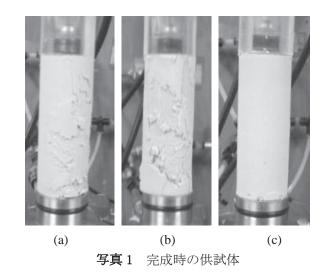
#### 3. 結果および考察

#### 3.1 供試体

供試体の完成時の様子を写真1に示す. (a)(b)はモールド内周面に何も塗布せずに作製したもの,(c)はモールド内周面にシリコンオイルを塗布して作製したものである.

モールド内面に何も塗布せずに供試体を作製すると, (a) (b) の様に表面が剥がれ落ち, 滑らかにならなかった. (b) は試料の空気侵入値 (AEV;後述) より高いサクションを作用させて作製したものであるが, 表面が剥がれ落ちると同時に小さなひび割れなども生じた.

そこで、モールド内周面にシリコンオイルを塗布 し供試体作製を行うと(c)の様に表面が滑らかになった.なお、モールド内で行った供試体作製段階の 結果にはすべての供試体の結果を用いたが、一軸圧 縮試験の結果には表面が滑らかになった供試体のみ を用いた.



3.2 不飽和化過程

### (1) 排水挙動

図3に不飽和化過程における排水挙動を示す. どの試験も同じような挙動を見せたため, 例として, 作用させたサクションが試料の空気侵入値より高い試験 (70kPa) と低い試験 (50kPa) のものを示す. 図より作用させたサクションが高いほうが排水に長時間を要することと排水量が増えることがわかる.

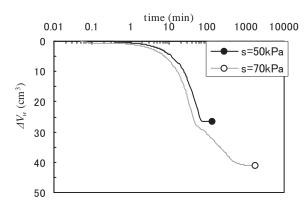


図3 排水挙動

#### (2) 水分保持特性

図 4 に不飽和化時に作用させたサクション(s)と不飽和化終了時の飽和度( $S_r$ ),含水比(w),排水量( $\Delta V_w$ )の関係を示す.

図よりsが約60kPa以下では $S_r$ , w,  $\Delta V_w$ はほぼ一定値を示し,sが60kPaを超えると $\Delta V_w$ は増え始め, $S_r$ ,wは低含水状態へ移行していくことがわかる.このことより,試料の $\Delta EV$ は約 $\delta O$ kPaと判断できる.

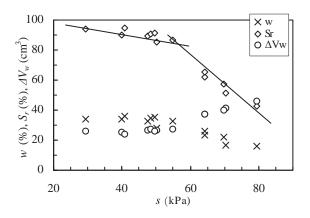


図 4 サクションと飽和度,含水比,排水量の関係 (不飽和化終了時)

#### 3.3 軸圧縮過程

図5に圧縮中におけるサクションと軸方向圧縮応力との関係を、図6に圧縮応力と軸方向圧縮ひずみとの関係を示す。図中、凡例の数字は不飽和化時に作用させたサクションの大きさを表す。塗りつぶしのマークは飽和度の高い試験(サクションが AEV以下)、白抜きのマークは飽和度の低いもの(サクション AEV 以上)を表す。

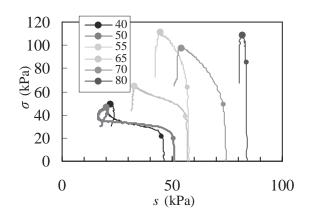


図5 軸圧縮応力とサクションの関係

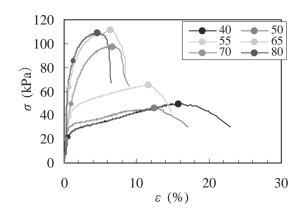


図6 軸圧縮応力と圧縮ひずみ関係

図5より、せん断初期にサクションがほとんど変化しない応力域があり、その応力域を過ぎるとサクションが大きく減少していることがわかる.このサクションが減少し始める点を小さなマークで示している.

また圧縮開始時のサクション(初期サクション) が低いものは圧縮応力がピークに達する前にサクションが一旦上昇し、ピークを過ぎると再び減少した.

図 6 より、せん断初期に見られたサクションの変化が小さい応力域では、ひずみが小さく、この応力域を過ぎるとひずみが大きくなることがわかる.

また、初期サクションが低いものほど圧縮応力最 大時のひずみが大きい.

#### 3.4 一軸圧縮強度の理論的評価

#### (1) Bi shop の有効応力に基づく評価

Bishop の有効応力に基づくと、 $q_u$  は次式で表される[2]

$$q_{\rm u} = \frac{2\sin\phi'_{\rm B}}{1-\sin\phi'_{\rm B}} S_{\rm rf} s_{\rm f} \tag{1}$$

ここに $\phi'_B$  は Bishop の有効応力に関するせん断抵抗角, 添え字の f は破壊時を意味する.

図 7 に $\phi'_B$  の値を 30 $\sim$ 40 $^\circ$  の範囲で変化させたときの  $q_u$  と  $S_{rf}$ ・ $S_{rf}$  の理論的関係,即ち式(1)よる計算値と実験結果を示す。 $\phi'_B=\phi'$ ( $\phi'$ は飽和土の内部摩擦角)と仮定し,三軸圧縮試験から決定した $\phi'=35^\circ$  を適用すると,作用させたサクションが低い試験は実験結果をほぼ説明できるが,作用させたサクションが高い試験は実験結果に相当する $\phi'_B$  に幅のある結果となった.

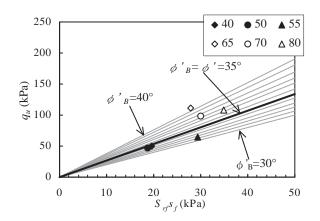


図7 Bishop の有効応力に基づく評価

#### (2) Fredlund らの強度式による評価

Fredlund らは次式で不飽和土のせん断強度  $\tau_f$ を評価することを提案している.

$$\tau_{\rm f} = \sigma_{\rm netf} \cdot \tan\phi' + s_{\rm f} \cdot \tan\phi^{\rm b} \tag{2}$$

 $\phi$ 'は飽和土の有効応力に関する内部摩擦角、 $\phi$ <sup>b</sup> は  $\sigma_{net}$  を一定としたときの  $\tau_f$  に対する破壊時のサクションの影響を表すパラメータである.

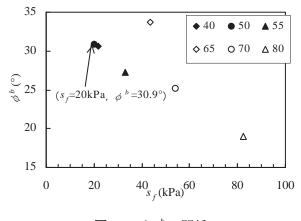
応力円が上式の破壊包絡線に接すると仮定すると

$$q_{\rm u} = \frac{2\cos\phi'}{1-\sin\phi'} s_{\rm f} \cdot \tan\phi^{\rm b} \tag{3}$$

という式が成り立つ.式(3)から $\phi$ <sup>b</sup>のサクション依存性について考察する.式(3)より,

$$\phi^{b} = \tan^{-1} \frac{q_{u}}{\left(\frac{2\cos\phi'}{1-\sin\phi'}\right) \cdot s_{f}}$$
 (4)

この式から、 $q_u$ と  $s_f$ の実験値に対応する $\phi^b$ を求めることができる.そのようにして求めた $\phi^b$ を  $s_f$ に対してプロットすると図 8 を得る.図より、 $s_f$ が大きくなるにつれ $\phi^b$ が小さくなっていることがわかる.



**図8** s<sub>f</sub>と  $\phi$ <sup>b</sup>の関係

図 9 は、 $s_f$  が最小となった結果( $s_f$ =20kPa= $s_f$ )、 $\phi^b$ =30.9°= $\phi^b$  $_r$ )を基準として $\phi^b$  と  $s_f$  を正規化し、 $\phi^b/\phi^b$  $_r$  と  $s_f/s_f$  の対数との関係を示したものである.傾向からはずれた 1 つのプロットを除くと、次の直線的な関係で近似できる.

$$\frac{\phi^{b}}{\phi_{r}^{b}} = a \log \left( \frac{s_{f}}{s_{fr}} \right) + 1 \quad (a は定数)$$
 (5)

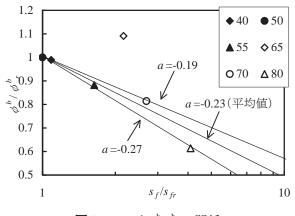


図9  $s_f/s_{fr}$  と $\phi^b/\phi^b_r$ の関係

図中に、上限と下限に相当するaの値、および、その平均値を示した。aの各値に対して式(5)から $\phi^b$ を $s_f$ の関数として表すことができる。その関係を用いて、式(3)より $q_u$ と $s_f$ の関係を計算できる。結果を図 10に示す。図中、3本の曲線はaの各値に対応する計算値、プロットは実験結果である。

図 10 より、 $\phi^b$ の  $s_f$ に対する非線形性を考慮することによって実験値をある程度説明することができる。非線形性を考慮しないと Fredlund らの強度式では実験値を説明することが困難である。

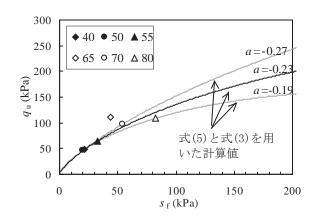


図 10 Fredlund らの強度式による評価

#### 4. 結論

#### (1) 供試体作製

供試体作製時にモールド内周面にシリコンオイルを塗布することにより、モールドを取りはずした際の供試体表面の乱れを防ぐことができた.

#### (2) 圧縮応力とサクション・ひずみ関係

応力 - サクション・ひずみの挙動は圧縮中のサクションの変動が大きいものと小さいものに分けることができる. 初期サクションの低いものは, サクシ

ョンの変動が大きく、圧縮応力が最大になるまでの ひずみが大きい.一方、初期サクションの高いもの は、サクションの変動が小さく、圧縮応力が最大に なるまでのひずみが小さい.

また、初期サクションが高いものほど一軸圧縮強度は大きい.

#### (3) 強度特性

Bishop の有効応力に基づくと、飽和度の高い供 試体の一軸圧縮強度  $q_u$  は評価できるが、飽和度の 低い供試体の強度  $q_u$  は過小評価される.

Fredlund らの強度式では幅広い飽和度の試験結果を説明するためには、 $\phi^b$ のサクション依存性を考慮しなければならない.

#### 謝辞

本研究の一部は,第二著者が土木工学科卒業研究 として実施したものであり,土木工学講座榎明潔教 授,技術部岩成敬介氏にご指導を賜った.また,実 験に際して寺方淳治氏にお世話になった.記して謝 意を表する.

#### 参考文献

- [1] 清水正喜,木下聡,西岡龍二:締固めた不飽和 土の締固め特性と一軸圧縮挙動,土木学会第 61 回年次学術講演会,Ⅲ-363,2006.
- [2] 清水正喜,柳瀬佳史:締固めた不飽和シルトの一軸圧縮強度特性:粒子間垂直応力に基づく考察,土木学会第62回年次学術講演会,Ⅲ-107,2007.

(受理 平成 20 年 10 月 6 日)

### 砂の一面せん断試験における供試体作製と試験手順に関する考察

清水正喜·古澤慶祐 鳥取大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻

Methods of Preparing Specimens and Testiong Procedures for Direct Shear Box Test

Masayoshi SHIMIZU and Keisuke FURUSAWA
Department of Management of Social Systems and Civil Engineering
The Graduate School of Engineering, Tottori University
Tottori, 680-8552 Japan

Email: mshimizu@cv.tottoriu.ac.jp

**Abstract:** The objective of the study is to improve the method of conducting shear box tests on dry sand. An improved method of preparing specimens is proposed. By the method, specimens of a specified density can be prepared with high reproducibility. It is also discussed how the behavior of normal stresses are affected by the procedures, to be followed before shearing, for detaching one shear box from the other box and for fixing the detached box.

Key Words: Direct shear box test, Dry sand, Normal stress, Shear strength.

#### 1. 序論

著者らは、不撹乱火山灰質粘性土や乾燥砂を対象として、加圧板側および反力板側で垂直応力を測定・制御できる一面せん断試験機を用いて、一面せん断試験に特有の供試体周面摩擦が強度特性に与える影響について考察してきた[1,2,3]. 本研究では乾燥砂のせん断試験を実施する際に問題となる供試体の作製方法を改善すること、また試験機の機構に起因して生じる操作手順に関する問題を解決することを目的としている.

砂の一面せん断試験における供試体の作製方法について、地盤工学会基準[4]では、漏斗を用いて砂を自由落下させる方法が規定されている.即ち、先端を塞いだ状態で漏斗内に試料を入れ、所定の高さから試料を落下させる.次に、試料の上面を平らに仕上げ、締固め用具などで試料上面から押さえて所定の密度になるように締固める.緩詰めの供試体は試料を一回の投下で作製するが、密な状態にするときには試料を 2~3 層に分けて行う.この方法では、特に密詰めの場合に、層に分けることで供試体の密度が均一でなくなることが懸念される.

著者らは、これまでの研究[2]において、1回の 落下で試料をせん断箱に投入した後、手に持った 木槌で所定の距離からせん断箱を叩いて締め固めることにより供試体を作製した.この方法では、層に分けないので、層別締固めに起因する密度の不均一を抑えることができると思われるが、その反面、木槌で叩く力を一定にすることが困難なため、相対密度の高い再現性を期待できないという問題がある.

本報告では、空中落下法と打撃法を併用した供 試体作製方法を新たに提案し、その方法によると 再現性の高い供試体作製が可能であることを示す。 また、上下せん断箱間の隙間の有無や、せん断前 にせん断箱を固定する操作手順が垂直応力の挙動 に及ぼす影響について考察する。

#### 2. 試料および供試体作製方法

#### 2.1 試料

試料は豊浦砂である. 土粒子密度  $2.637g/cm^3$ , 最大および最小間隙比はそれぞれ  $e_{max}$ =0.990,  $e_{min}$ =0.605 である. 粒径加積曲線を図1に示す.

#### 2.2 空中落下法

空中落下法において,落下高さ,漏斗の形状お

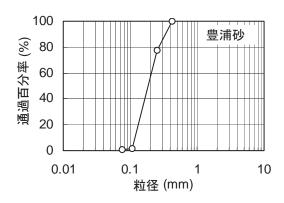


図1 試料の粒径加積曲線

よび漏斗口の口径による密度への影響を検証した. (1)漏斗形状の影響

試験には、図2に示す2種類の形状の漏斗を用いた. V 型漏斗は紙製で JISA1224 および JGS0161 で規定されているものである. Y 型漏斗はプラスチック製で、本体部分が円錐形で頂上部から管が伸びでいる.

落下高さは漏斗先端と試料上面の距離であり, 試料の投下中,一定に保つ(図3).

結果を図4(a)と(b)に示す. (a)は V 型漏斗, (b)は Y 型漏斗を用いたときの結果である. 漏斗の



図2 漏斗

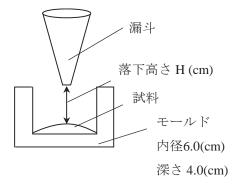
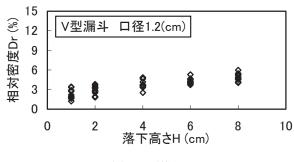
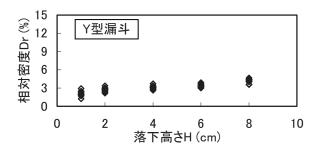


図3 空中落下法







(b) Y型漏斗 図4 落下高さと相対密度の関係 (漏斗形状の影響)

形状に依らず、落下高さを大きくすると相対密度 は大きくなる傾向はあるが、最大落下高さでも相 対密度 10%を超えていないことがわかる.

このことから漏斗の形状に依らず落下高さを変えるだけで相対密度の幅広い調整は無理であると判断した. なお,落下高さは最大 8cm としたが,それ以上にすると試料がモールド外に落ちること,また落下高さを一定に保つことが困難であったためである.

#### (2)漏斗口径の影響

V 型漏斗を用いて口径を変化させて, 口径による 相対密度への影響を調べた. 試験方法は上記と同

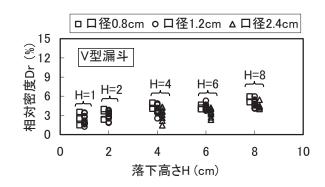


図5 落下高さと相対密度の関係(口径の影響)

じで、試験結果を図5に示す. なお、図を見やすくするために同じ落下高さであっても口径ごとに横軸の位置を変えている. 各落下高さにおいて、口径が大きくなると相対密度が低くなる傾向を認めることができる. しかし、同じ条件であっても、ばらつきも大きいので、この結果から口径による影響を明確に結論することは難しい.

#### 2.3 空中落下と打撃による締固め

#### (1) 予備実験

木槌を用いて締固める場合,従来行っていたように手で叩く方法では供試体の再現性に乏しい. そこで,一定の打撃力を与える方法として柄の端を支点として自由に振り下ろして締固める方法を新たに考案した.この方法で安定した所定の密度を得られるか,また,広い範囲の密度の調整が可能かを検討した.

図6に示すような装置で落下高さと打撃回数を 変えて試験を行った.容器は砂の最大・最小密度 試験用のモールドである.

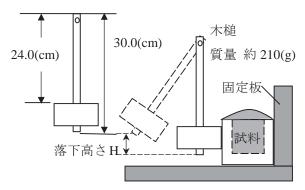


図6 木槌を用いた締固め装置

まず、地盤工学会基準[4]の緩詰め供試体作製方法に順じて空中落下させた.次に、試料を山盛りにした状態で木槌を落下させてモールドを打撃する.打撃方向を90度ずつ変えて計4方向から打撃した.以下、一つの方向で叩いた回数を打撃回数と言う.打撃後、余盛り分を直ナイフで除去して供試体表面をを水平にした.各試験条件(木槌落下高さと打撃回数)で5回以上試験した.

結果を図7および図8に示す.

図7は、打撃回数を1回として木槌落下高さを変えた場合の結果である。この図より、落下高さに比例して相対密度が大きくなっているのがわかる。打撃回数1回では落下高さを最大10cmにして

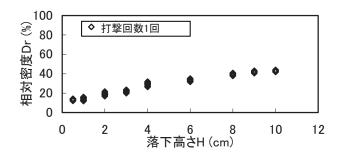


図7 打撃回数一定締固め試験

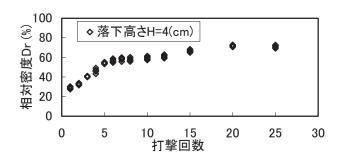


図8 落下高さ一定締固め試験

も得られる相対密度は高々40%である.

図8は、落下高さを 4cm に固定し、打撃回数を変えた場合の結果である.この図より、打撃回数が多いほど相対密度が大きくなっていること、さらに、約 20~80%の広い範囲の相対密度にできることがわかる.

また、両図より、試験条件が同じであれば、相対密度に高い再現性があることがわかる。落下高さは木槌の柄の長さ以上にはできないが、打撃回数には限界がない。よって本研究では打撃回数を変化させることによって、所定の密度の供試体を作製することにした。

#### (2) せん断箱での締固め

予備実験では、試料を山盛りにした状態で打撃して、余盛り分を直ナイフで除去することで供試体を水平にしたが、せん断箱ではその方法は使用できない. せん断箱の深さが供試体初期高さより深いからである. そこで、次の方法で締固めた.

所定量の試料を締固めた後、供試体の上面を水平にならしたのでは供試体表面部とそれ以外とで相対密度に差が生じてしまう恐れがある.よって供試体の上面を水平に保って締固める方法を考えた.即ち、図9に示すように、空中落下後上面を水平にならしておき、その上に押さえ板(約500g)を載せ、上面を水平に保ったまま締固めを

行った. なお, 上面をならすのに, 押さえ板を用いた. この過程で試料が締固められることになるが, そのときの相対密度は高々15~20%であった.

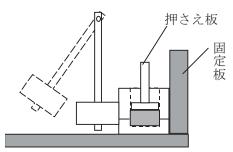


図9 せん断箱での締固め方法

この方法による結果を図 10 に示す. 結果として図のように緩詰めから密詰めの広い範囲の相対密度の供試体が得られていることがわかる. また,同じ打撃回数であれば相対密度の変動も少ないので,供試体作製が高い再現性をもって行える. よってこの方法は有効であると判断した. 次章で示すせん断試験の結果は,この方法で作製した供試体に対して行ったものである.

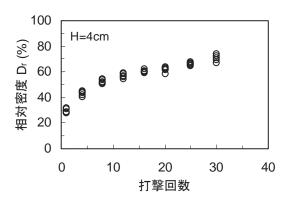


図10 せん断箱を用いた締固め

#### 3. 一面せん断試験の操作手順の影響

### 3.1 上せん断箱固定手順

一面せん断試験に使用した装置は上せん断箱固定,下せん断箱可動タイプである.図 11 にせん断箱の構造と作用荷重を模式的に示した.せん断中は上せん断箱が固定用反力板に固定されていなければならない.圧密過程の前に固定するか圧密後に固定するか,二通りの方法が考えられる.両方

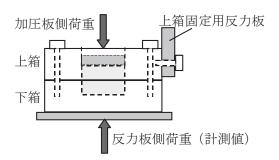


図11 せん断箱の構造と作用荷重

法で固定した場合の結果を比較する.

結果を図 12(a) および(b) に示す. 図(a) は圧密過程の前に上箱を固定した場合, (b) は固定しない場合である. 図中,  $\sigma_M$  は加圧板側,  $\sigma_F$  は反力板側の垂直応力である.

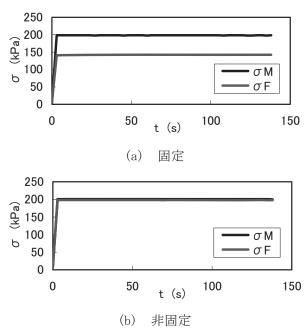


図12 圧密過程における上箱固定の影響

両図を比較すると、圧密過程に入る前に上箱を固定すると、 $\sigma_M$ と  $\sigma_F$ の差が大きくなることがわかる.これは、せん断箱を固定した状態で圧密荷重(加圧版側の垂直荷重)を作用させると供試体とせん断箱周面との摩擦によって、作用荷重の一部が固定用反力板が受け持ってしまうからであると考えられる.結果として、反力板側の垂直荷重が作用荷重より小さくなる.

以上のことより、上せん断箱の固定は圧密過程 終了後に行うほうが好ましいと言える.

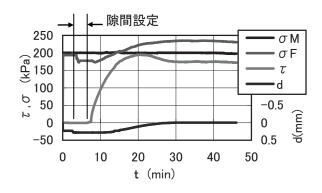
#### 3.2 隙間設定操作の影響

上せん断箱と下せん断箱の隙間は、圧密過程終 了後に隙間設定ネジで上せん断箱を持ち上げるこ とによって設定する.供試体周面とせん断箱内周 面との間に摩擦があるので供試体には上向きの力 を与えることになる.この操作が垂直応力に与え る影響について検討した.

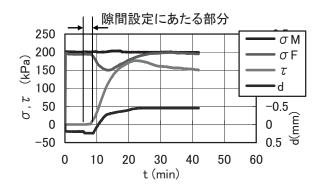
隙間を設定した場合としない場合について, 圧密から (隙間設定および) せん断に至る過程で垂直荷重を連続的に計測した. 密詰めの供試体を対象にした.

圧密過程前に上箱は固定せず,せん断過程直前に固定した.即ち,隙間を設定した場合は隙間設定後に,隙間を設定しない場合は圧密直後に固定した.隙間を設けた場合は,せん断中に隙間が保たれるように堅固に固定したが,隙間を設けない場合には,固定によって上箱が下箱を過度に押さえつけることがないように上箱固定ねじを適度に締め付けた.

結果を図 13(a)と(b)に示す. 図中, τはせん断応



(a) 隙間あり



(b) 隙間無し 図13 隙間設定の影響

力,d は垂直変位である.垂直変位は正の値が供試体の収縮を表す.2 本の縦線の間が隙間設定時である.

図 13(a) より,隙間設定の初期において,垂直変位 d がほぼ瞬時にわずかに増加(供試体圧縮)し,やや遅れて反力板側垂直応力  $\sigma_F$  が減少している.隙間を設定する前に,上下せん断箱締結用のネジ  $(4 \times a)$  をはずさなければならないが,その操作によって d に変化が生じたと思われる(隙間を設けない場合にも d に同様の変化が生じた.図(b)参照).一方, $\sigma_F$  の減少は上せん断箱を持ち上げるという隙間設定の操作によって生じたと思われる.隙間を設けない場合には  $\sigma_F$  は減少していないからである(図(b)参照).

隙間を設定することによって反力板側垂直応力が低下すると、 $\sigma_F$ が圧密時とせん断開始時とで異なることになる。 $\sigma_F$ 一定の定圧せん断試験を行うときに注意しなければならない。

次にせん断過程での  $\sigma_F$  の挙動について比較する. 一般に,隙間を設定してせん断すると,供試体が膨張すると供試体には周面摩擦に起因する下向きの力が働いて,結果として反力板側垂直応力が増加する.実際,隙間を設定した試験ではそのような挙動を示している(図 13(a)). なお,体積膨張によって上せん断箱も下せん断箱も上向きの力を受けることになるが上せん断箱に作用する上向きの力は固定板が受け持つ.下せん断箱に働く上向きの力は供試体に働く下向きの摩擦力と相殺される

一方,隙間を設定しない場合(図(b)),先に触れたが,せん断前に,上下せん断箱締結用のネジを緩めたことによって d がわずかに増加したが  $\sigma_F$  は大きく減少していない.次に,せん断開始とともに急激に d が減少(体積膨張)して  $\sigma_F$  は急激に減少した.これは,体積膨張によってせん断箱内周面に上向きの力が働いたためである.下箱に働いた上向きの力も(恐らくその大部分が)固定板によって受け持たれたと考えられる.

これについては上箱の固定度も影響していると考えられる. 隙間無しの場合に上箱の固定を緩くしたと先に述べたが、やはり上下方向に固定されていたのではないかと思われる. 今後さらに検討しなければならない.

#### 3.3 強度定数に対する隙間設定の影響

上下せん断箱間に隙間を設けた場合と設けない場合でせん断抵抗角を比較した. 緩詰めと密詰めのそれぞれの供試体に対して加圧板側定圧試験を実施した. せん断抵抗角 $\phi_a$  はせん断応力最大時のせん断応力と垂直応力の比から求めた. 垂直応力として加圧板側垂直応力  $\sigma_M$  と反力板側垂直応力  $\sigma_F$  のそれぞれを用いて整理した. 結果を表 1 に示す.

表1 試験条件別のせん断抵抗角

試験条件	緩詰め		密詰め	
	$\sigma_{\mathrm{M}}$	$\sigma_{\rm F}$	$\sigma_{\mathrm{M}}$	$\sigma_{\mathrm{F}}$
隙間有	37. 4°	37.6°	46. 2°	45. 3°
隙間無	36.0°	38. 4°	44.1°	44. 2°

緩詰めの場合,  $\sigma_M$  で整理すると隙間を設けた方が $\phi_d$  が大きくなり,  $\sigma_F$  で整理すると隙間の有無による違いがほとんど生じなかった.

密詰めの場合,  $\sigma_M$  で整理しても  $\sigma_F$  で整理しても  $\phi_d$  は隙間を設けた方が大きくなった.

以上のことより、隙間を設定しないと上下せん 断箱間に摩擦が発生してせん断抵抗角を大きく推 定する、と安易に考えることが妥当でないことが わかる.

なお,反力板側定圧試験や定体積試験など,他 の試験方法でも同様の結果が得られるかどうかは 現時点では不明である.

#### 4. 結論

本研究で考案した砂供試体作製方法によれば, 木槌落下高さを一定にして打撃回数を変えること によって緩詰めから密詰めに至る供試体を高い再 現性をもって作製することができる.

- 一面せん断試験において,
- 1) 上下せん断箱間の隙間は圧密過程終了後に設けた方がよい.
- 2) 隙間を設ける操作によって,反力板側垂直応力が変化する. そのため,せん断開始時に,加圧板側垂直応力と反力板側垂直応力が異なる.
- 3) 隙間を設けないでせん断するとせん断箱を固定することの影響を評価することが困難になる.

総合的に判断すると、垂直応力の変化を測定しつつ隙間を設けてせん断する方がよい.

#### 謝辞

本研究の一部は第二著者の土木工学科卒業研究 として実施された.ご指導を賜った土木工学講座 榎明潔教授,技術部岩成敬介氏に謝意を表する.

#### 参考文献

- [1] Shimizu, M. and Yamamoto, D.: Shear Strength and Suction Behavior of an Undisturbed Volcanic Soil, Proc. of the 13th Asian Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Vol. 1, pp. 141-144, Kolkata, India, 2007.
- [2]清水正喜,山本大輔,硲 博則:定圧一面せん 断試験に基づく砂の強度特性,地盤工学会中国 支部論文報告集,地盤と建設,Vol.24,No.1, pp.97-100,2006
- [3]清水正喜,古澤慶祐:一面せん断試験による砂の強度特性-周面摩擦の影響-,土木学会中国支部研究発表会発表概要集,Ⅲ-50,2008
- [4]地盤工学会:「土質試験の方法と解説-第一回 改定版-」, pp. 564-574, 2000.

(平成20年10月6日受理)

### 傾斜堤における断面変形のモデル化と性能評価に関する基礎的研究

太田 隆夫·松見 吉晴·木村 晃 鳥取大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻

Study on a model for profile change of rubble mound breakwater and performance evaluation

Takao OTA, Yoshiharu MATSUMI and Akira KIMURA
Department of Management of Social Systems and Civil Engineering
Graduate School of Engineering, Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan
E-mail: ohta@sse.tottori-u.ac.jp

**Abstract:** This study deals with a model for profile change of rubble mound breakwater based on the experimental results. The model profiles are given by composite sine curve corresponding to the degree of damage. The model profile and a time-averaged numerical model are applied to computation of reflection coefficient, runup height and overtopping rate to evaluate the wave dissipation performance. The measured and computed reflection coefficient and runup height do not change much with damage progression of the breakwater. As for the overtopping rate, the computed result shows different tendency from the experimental result.

Key Words: Rubble mound breakwater, Profile change, Performance-based design

#### 1. はじめに

現在,海岸・港湾分野では,耐波安定性能,消 波性能等を統合的に照査する性能設計法の導入が 計られている. この設計法では, 構造物の被災に 伴う形状変化がもたらす各種性能の劣化の度合い と、構造物の社会的重要度で性能レベルが評価さ れる. したがって、性能設計法の確立に当たって は,構造物の被災進行に伴う各性能の変化特性を 明らかにする必要がある.また,形状変化に伴う 性能劣化を予測・評価することができれば、修復 時期の的確な判定, およびメンテナンス・ライフ サイクルコストの算定に適用されることが考えら れる. 本研究では, 傾斜堤体を対象として, まず, 水理模型実験で得られた断面変化のデータをもと に断面形状のモデル化を行う. つぎに、消波性能 の評価指標として反射率, 越波流量および打ち上 げ高を取り上げて, モデル断面と数値計算モデル によりこれらを求める. 評価指標の実験値および 計算値により, 傾斜堤の消波性能に及ぼす断面変 形の影響について検討する.

#### 2. 水理模型実験

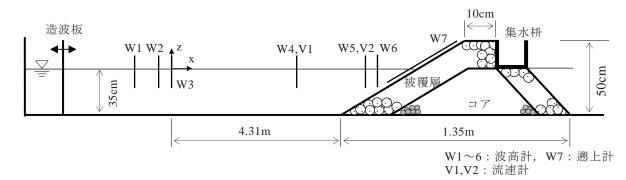
本研究で用いる実験データは、これまでに著者

らが行った実験[1][2]で得られたものである.これらの実験では、傾斜堤の断面変形と、傾斜堤の性能評価指標として取り上げた打ち上げ高、越波量および反射率との関係を見出すことを目的としている.実験の概要を以下に記す.

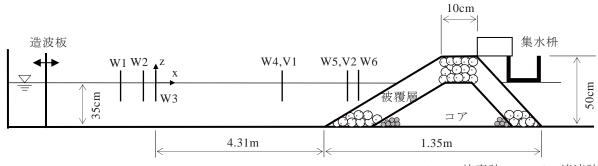
実験は、図1(実験1)および図2(実験2)に示すような初期断面形状で、被覆層およびコア部からなる堤体(前面勾配 1:1.5、後面勾配 1:1)で行った。図1と2では、傾斜堤岸側斜面の形状と、越波量測定のための集水枡の設置位置だけが異なる。被覆層砕石の代表粒径( $D_{n50}$ )は 2.52cmであり、コア部に用いた砂利の中央質量は 3.75gである。また、すべての砕石の質量は、35~50gの間にある。

不規則波の期待スペクトルとして JONSWAP スペクトル (集中度パラメータ $\gamma_c$ =3.3, ピーク周期  $T_p$ =1.6s) を用い、20 分間の造波信号(744 波)を作成した.この信号データをもとに、有義波高  $H_{1/3}$   $\leftrightarrows$  8.5, 10.5cm の不規則波を造波した.ただし、 $H_{1/3}$   $\leftrightarrows$  8.5cm の波は、初期断面における砕石層の締固めのために最初の 20 分間だけ作用させた.

堤体の断面形(岸沖方向)の測定には、レーザー変位センサを用いた.波を20分間作用させるごとに3測線で堤体断面を測定し、その平均をとって断面形とした.初期断面を基準として、堤体の



**図1** 実験装置(実験1)



W1~6:波高計, V1,V2:流速計

図2 実験装置(実験2)

変形量を表すダメージパラメータ  $S = A_e / D_{n50}^2$ 

 $(A_e:$  侵食面積)を求めた. また, 堤体の天端背後に集水枡 (実験 1 では幅 40.8cm, 実験 2 では幅 37cm) を置き, 20 分間ごとの越波量を計測した.

一様水深部(水深 35cm)に 4 本 (W1~W4), 傾斜堤前法面上に 2 本 (W5, W6) の波高計を設置して水位を計測し、W1~W3 のデータより反射率を求めた。また、実験 1 (の 2 回目) では、初期断面の前法面上約 2.5cm の位置に遡上計 (W7) を設置し、打ち上げ波の水位を計測した。

実験においては、波の作用累積時間が3時間程度になるまで、同じ造波信号による波を繰り返し作用させ、これを2回ずつ行った.

### 3. 実験結果と断面形状のモデル化

図3,4に堤体断面変化を示す.図の横軸は、W3を原点に岸向きを正としたx座標、縦軸は静水面から上向きを正としたz座標である(図1,2参照).波の作用時間の増加につれて、静水面付近が浸食され、転落した石が前法面下部に堆積して、緩い逆x字形の断面となっていることがわか

る.

図 5 、6 は、ダメージパラメータ S、反射率  $K_R$  と作用累積波数 N との関係を示したものである. 実験 1 および 2 の 1 回目(test1-1, test2-1)では、N の増加に伴って S がほぼ単調に増加している. 実験 1 の 2 回目(test1-2)では一旦収束する傾向を示した後再び増大し、実験 2 の 2 回目(test2-2)では、N=4000 以降であまり変化がない.  $K_R$  は、いずれの実験でも、N の増加につれて徐々に低下しているが、その変化量は 0.06 から 0.07 程度と小さい.

図 7 、8 には、無次元越波流量  $q_o$   $/(2gH_{m0I}^3)^{0.5}$  、 と相対打ち上げ高  $R_{1/3}$   $/H_{m0I}$  と N との関係を表す。ここに、 $q_o$  : 単位時間、単位幅あたりの越波量、 $H_{m0I}$  : 入射波のエネルギースペクトルから求めた有義波高、 $R_{1/3}$  : 1/3 最大打ち上げ高である.実験2の2回目を除いて、無次元越波流量は、N の増加、すなわち浸食の増大とともに増加する傾向が見られる.ただし、断面変形の形状の違いなどにより、越波量は実験ごとに大きく異なる.相対打ち上げ高は、浸食が大きくなるにつれ減少していく傾向を示している.

図 5 に示したように、同一条件下の実験でも s の変化は異なり、これにより特に越波量が影響を受ける.したがって、断面の変形量と、傾斜堤の性能評価指標の一つである越波量との定量的な関係を見出すには、s の値に対応して断面形状を決めることができれば、上述の定量的評価がしやすくなると考え、断面形のモデル化を試みた、まず、計4回の実験で得られた

断面形のデータを重ね合わせたところ、S の大小によらず、断面が変化しない点はほぼ一定であることがわかった。この点と、堤体前法面の法先・法肩の3 点を基準(固定)点として、2つの $\sin$  曲線で断面形を与えた。 $\sin$  曲線の振幅は、S の値に対応する浸食面積  $A_e$  と $\sin$  曲線の面積が等しくなるように決定した。堆積部分の面積は  $A_e$  に等しいものとしている。図9、10 に、S を 10 および20 とした場合のモデル断面(太い実線)と、実験

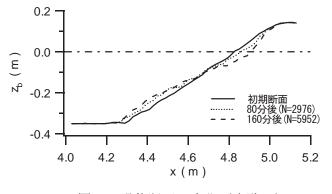


図3 堤体断面の変化(実験1)

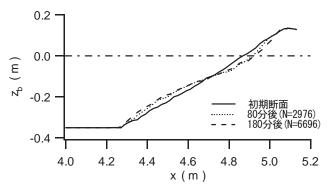


図4 堤体断面の変化(実験2)

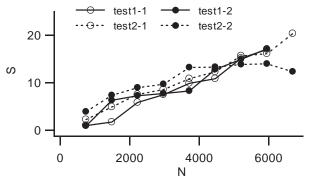
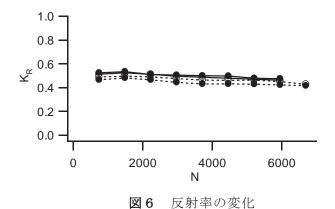


図5 ダメージパラメータの変化



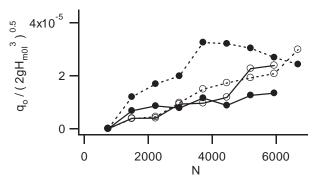


図7 越波流量の変化

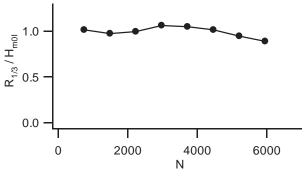


図8 打ち上げ高の変化

で得られた断面形のうち S の値が同程度であるもの (破線および鎖線)を示した。モデル断面は実験での断面形をほぼ近似していることがわかる。この方法により、与えられた S の値に対して断面形を一義的に決めることができる。なお、モデル断面では法先を固定しているため、実験結果との相違が見られるが、水深が大きい位置であるため、

波に及ぼす影響は小さい.

#### 4. 数値計算モデルと計算結果

本研究では、Kobayashi・de los Santos[3]による、時間平均型波浪変形モデルと越波流量算定のための確率モデルを組み合わせたものを用いた。波浪

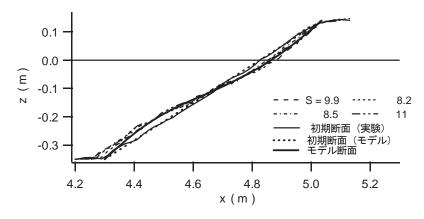


図9 断面形状のモデル化 (S=10)

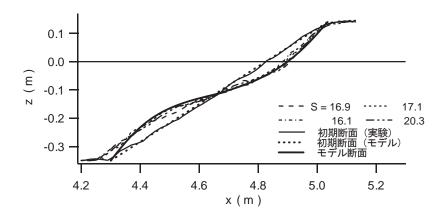


図 10 断面形状のモデル化 (S=20)

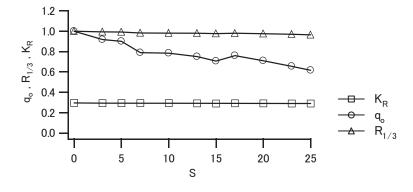


図11 反射率,越波流量および打ち上げ高の変化(計算値)

変形モデルは、時間平均された連続式、運動量方程式およびエネルギー方程式に基づくもので、水位および透過性堤体内外の流速の平均値・標準偏差、エネルギーフラックスおよびエネルギー逸散率を計算することができる.

越波流量算定モデルでは、まず、堤体前法面上に仮想的に遡上計があるとして、波浪変形モデルで得られた水位変動の平均値と標準偏差から、打ち上げ波の水位の平均値と標準偏差を求める.これらを用いて1/3最大打ち上げ高を推定し、さらに打ち上げ高の確率分布をWeibull分布と仮定して、経験式により越波流量を算定する.数値モデルの詳細については、参考文献[2]、[3]を参照されたい.

この数値モデルと、3. に述べたモデル断面を用い、S の値をO (初期断面)から 25 の間で 11 個設定して計算を行った.図 11 に計算結果のうち、反射率  $K_R$ 、越波流量  $q_o$ 、1/3 最大打ち上げ高  $R_{1/3}$  を示す。 $q_o$  と  $R_{1/3}$  は、それぞれの S=0 での値で除したものである。また  $K_R$  は、汀線でのエネルギーフラックスが反射されると仮定して求めている[3]. S の増加につれ、 $q_o$  は減少, $K_R$ ,  $R_{1/3}$  はほぼ一定で, $K_R$ ,  $R_{1/3}$  については実験結果と同じ傾向を示しているが、 $q_o$  は逆の傾向となっている。実験においては、断面変形が小さいうちは数波の大きな波による越流であったのが、変形の進行に伴って飛沫状の越波の発生が増加するようになり、このことが  $q_o$  の実験値と計算値で傾向が異なる原因と考えられる.

### 5. おわりに

#### 参考文献

- [1] 太田隆夫, 松見吉晴, 木村 晃:傾斜堤体の 被災変形に伴う消波性能変化について, 土木 学会海岸工学論文集, 第53巻, pp.711-715, 2006.
- [2] 太田隆夫, 松見吉晴, 木村 晃: 断面変形を 伴う傾斜堤の越波量からみた性能評価, 土木 学会海岸工学論文集, 第54巻, pp.746-750, 2007
- [3] Kobayashi, N and F.J. de los Santos: Irregular wave seepage and overtopping of permeable slopes, J. Waterw., Port, Coastal, Ocean Eng., Vol. 133, No. 4, pp. 245-254, 2007.

(受理 平成 20 年 10 月 30 日)