

立 命 館 大 学

理 工 学 研 究 所 紀 要

第71号

MEMOIRS

OF THE

INSTITUTE

OF

SCIENCE & ENGINEERING

RITSUMEIKAN UNIVERSITY

KUSATSU, SHIGA, JAPAN

NO. 71

2012

CONTENTS of No. 71, 2012

<一般論文>

1. Ultrashort Pulse Generation by Active Mode-Locking Based on Impulse Modulation
..... Dang Trang Nguyen and Akihiro Morimoto 1
2. A product expansion for Drinfeld discriminant functions Yoshinori Hamahata 9
3. A note on finite Dedekind sums in function fields Yoshinori Hamahata 19
4. 滞留性を考慮した複合砥粒の開発とその研磨特性
..... 一廻穂直聡・村田 順二・谷 泰弘・張 宇 25
5. Atomic Structure and Lattice Dynamics of Cu(001) Surface Studied
by High-resolution Medium Energy Ion Scattering
..... Taishi Matsuda, Yuta Aiba, Ryota Ichiba, Akio Hayashi,
Akihiko Fujii, Jyunki Morimoto and Yoshiaki Kido 37
6. 無限関係モデルを用いた大腸菌の表現型マイクロアレイ解析
..... 杉澤 仁・福田 一・森 浩禎・谷口 忠大・伊藤 将弘・遠里由佳子 49
7. Freezing Effect for Catalytic Ink Containing Nafion Chihiro Kaito, Yoshio Saito and Hitoshi Suzuki 59
8. 蓄電池劣化抑制型知的可変速充電システムの開発
..... 福井 正博・青木 智志・平田 崇人・加藤 啓路・山本 祐介 67
9. Newly Diagnosis of Malignant Glioma by the Expression of Metallothionein Isoforms
..... Mai Kobayashi, Kenji Doi, Naofumi Kaneko, Hitoshi Sasaki, Koji Arizono and Nobuhiro Ichikawa 73
10. Statistical Theory of an Assembly of the Stokes Parameters Hiroshi Kuratsuji 81
11. 大型研究装置成果報告書 87
12. 理工学研究所記事 121

Ultrashort Pulse Generation by Active Mode-LockingBased on Impulse Modulation

Dang Trang Nguyen and Akihiro Morimoto

Femtosecond optical pulses are generated by an actively mode-locked fiber ring laser. Modelocking is realized by a fiber ring cavity which includes an optical intensity modulator and an internal erbium-doped fiber amplifier. To generate femtosecond pulses, impulse modulation is employed. The physical mechanism is analyzed. The mode-locking generates the optical pulses with a pulse-width of about 500 fs. Furthermore, by applying an external erbium-doped fiber amplifier at the output of the fiber ring, the output optical pulses are simultaneously amplified and compressed to a pulse-width of about 310 fs.

Keywords; Mode locking, Fiber laser, Femtosecond optical pulses, Modulation, Electrooptic

E-mail: gr0119ei@ed.ritsumei.ac.jp (D. T. Nguyen)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Ritsumeikan University,
Kusatsu, Siga 525-8577, Japan

1. Introduction

In recent decades, with the development of various erbium-doped fibers, fiber lasers have received much attention, because of the numerous advantages such as simple doping procedures, low loss, and the possibility of pumping with compact, efficient diodes [1]. In addition, enhancement of the fiber nonlinearity owing to long interaction lengths and large signal intensities is an additional advantage of fiber lasers. Some different cavity configurations can be built with fibers and fused-fiber couplers, including linear Fabry-Perot, ring, and combinations of both. Among those configurations, fiber ring lasers have been widely investigated [2-4, 9-11].

In addition to offering continuous-wave operation, fiber lasers can be mode-locked to generate ultrashort optical pulses. Mode-locked fiber lasers are valuable sources of high-quality ultrashort optical pulses. Passively mode-locked fiber lasers can generate femtosecond pulses [4,5] or very low repetition rate [6,7]. However, the passively mode-locked fiber lasers are sensitive. By slight changes in surrounding conditions the passive lasers can generate multiple pulses per a round-trip at random times [8]. In addition, once the stable passive mode-locking is achieved, a relatively narrow parameter range is acceptable.

Actively mode-locked fiber lasers are capable of producing transform-limited optical pulses with variable pulse-widths in the picosecond range and multi-GHz repetition rates [10-14]. Recently, the employment of all-fiber acousto-optic modulator [15], which was based on intermodal coupling induced by standing flexural acoustic waves, or electro-optic modulator [16], which incorporated a poled twin-hole fiber as the active element, in the fiber ring laser cavity has been reported. These modulators work at the round-trip frequency of the cavity and allow the mode-locking to generate relatively long pulses in subnanosecond range. In addition, the actively mode-locked fiber lasers can generate femtosecond pulses by the use of a complex phase-locked loop technique [17] or a Sagnac loop with an internal phase modulator driven by short voltage pulses from CMOS circuit [18].

In this paper, we propose a simple method to generate femtosecond optical pulses by an actively mode-locked fiber ring laser, which includes an intensity modulator and an erbium-doped fiber amplifier (EDFA). The intensity modulator is driven by an electrical pulse generator, which produces effective short open-time windows. As a result, ultrashort pulses can be generated inside the fiber ring cavity.

2. Experimental setup

The experimental setup of the actively mode-locked fiber ring laser is shown in Fig.1. The fiber ring laser consists of a guided-wave dual-electrode Mach-Zehnder optical intensity modulator (Sumitomo Osaka Cement T-DEH1.5-20-ADC), an EDFA (Fiber Labs AMP-FL8013-CB-13), a polarization controller (P.C.), and a 10/90 output coupler. The output is characterized by an optical spectrum analyzer, an autocorrelator, and an oscilloscope.

In actively mode-locked fiber lasers, to shorten pulses, fast and large modulation is required. Here, we employed impulse modulation. The impulse modulation operates based on driving two electrodes of the intensity modulator by two electrical pulse trains generated by an electrical pulse generator.

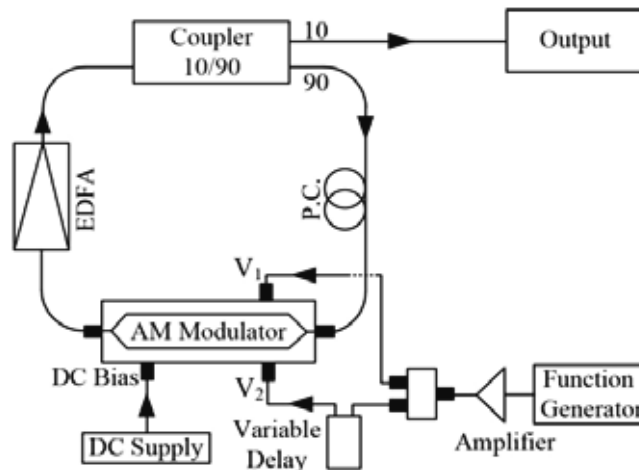


Figure1. Experimental setup of the actively mode-locked fiber ring laser.

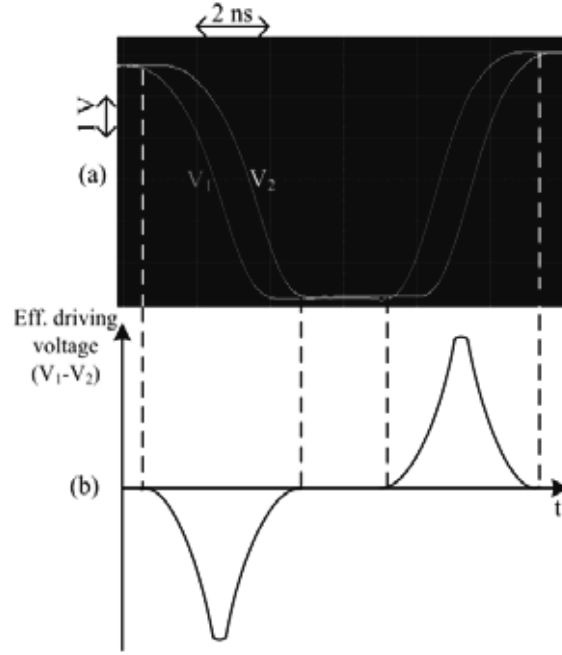


Figure2. (a) Measured result of two driving signals fed into two electrodes of the intensity modulator. (b) Modeled effective driving signal.

The electrical pulse generator consists of a function generator (Agilent 33250A) and a power amplifier (R&K AA180-RS). The generated electrical pulses from the function generator are amplified by the amplifier working in saturation mode. By using a broadband power splitter, the output of the amplifier is divided into two arms with one is delayed by a variable delay.

In our experiment, the function generator produced the shortest electrical pulses, which have a pulse-width of 8 ns and a risetime of 5 ns. Fig.2 (a) shows the measured result of two driving signals fed into two electrodes of the intensity modulator, where the delay-time is 1 ns. It can be seen that the electrical pulses are amplified and shaped to the driving pulses with a risetime of about 2 ns.

3. Impulse modulation for mode-locking

The physical mechanism of the ultrashort pulse generation will be described in detail by characterizing the impulse modulation. The effective driving signal is the combination of two driving signals in Fig. 2 (a). According to operation characteristics of the dual-electrode Mach-Zehnder optical intensity modulator, the effective driving voltage applied to the intensity modulator can be generally modeled as Fig.2 (b).

Fig.3 (a) shows measured transmission factor of the intensity modulator as a function of applied DC bias. The modeling effective driving voltage is applied. The inset shows the modeled temporal transmission profile of the intensity modulator with two ultrashort pulses. The experimental result of the temporal transmission profile is shown in Fig.3 (b) when DC bias was set at 2.5 V.

The operation of the impulse modulation inside the fiber ring cavity is similar to that described above. However, if two output pulses are different amplitude, only one pulse survives in the laser cavity after many round-trips. In contrast, if two output pulses are same amplitude by tuning the optical bias, two pulses exist in the laser cavity. These analyses will be experimentally demonstrated in the next section.

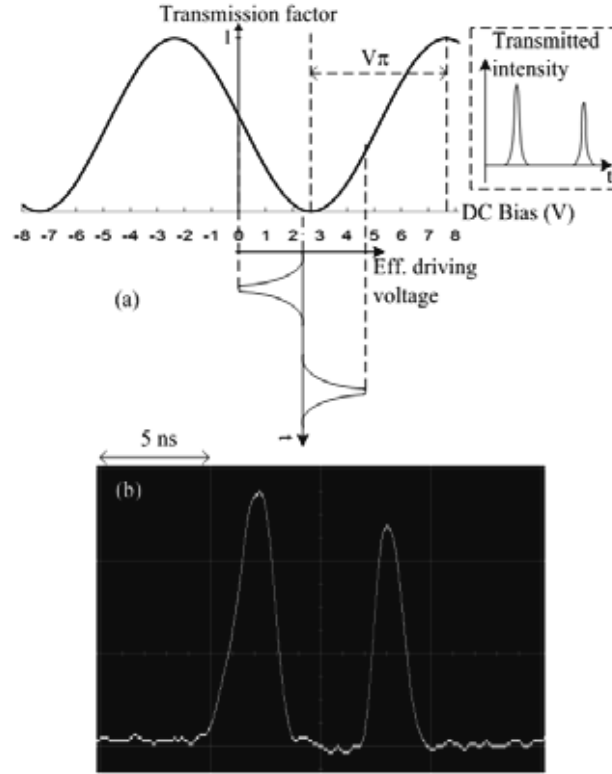


Figure 3. (a) Measured transmission factor of the intensity modulator as a function of applied DC bias; the applied effective driving voltage modulates the transmitted intensity about the bias point. The inset shows the modeling temporal transmission profile of the intensity modulator. (b) Measured result of the temporal transmission profile of the intensity modulator as DC bias at 2.5 V.

4. Results and discussion

a. Mode locking

The round-trip frequency of the employed fiber ring cavity in Fig. 1 is $f_m = 9.188$ MHz. In our experiment, the impulse modulation carried out at this fundamental frequency. The variable delay was set at 1 ns. The DC bias of the intensity modulator was set at 2.5 V. The output power of the internal EDFA was about 20 mW.

The output ultrashort pulses were measured by an autocorrelator (Alnair Labs, HAC-150). Fig. 4 shows the experimental autocorrelation trace of the actively mode-locked fiber ring laser. The autocorrelation trace width is about 770 fs (FWHM). By assuming sech^2 pulse profile, the pulse-width is about 500 fs. The output spectrum of the actively mode-locked fiber ring laser is displayed in Fig. 5. It can be seen that the 3 dB spectral bandwidth is about 0.38 THz.

A fast photo diode connected to an oscilloscope was used to characterize the output pulse trains. Fig. 6 shows the pulse trains of the actively mode-locked fiber ring laser at different bias points of the impulse modulation. As analyzed in the last section, two pulses with different amplitude would be generated when DC bias was set at 2.5 and 2.9 V. Therefore, after mode-locking only one pulse exists in each round-trip of the laser cavity as shown in Fig. 6 (a) and (c), respectively. Meanwhile, two pulses with same amplitude would be generated when DC bias was set at the minimum transmission point of 2.7 V. As a result, after mode-locking both pulses still survive in each round-trip of the laser cavity as shown in Fig. 6 (b).

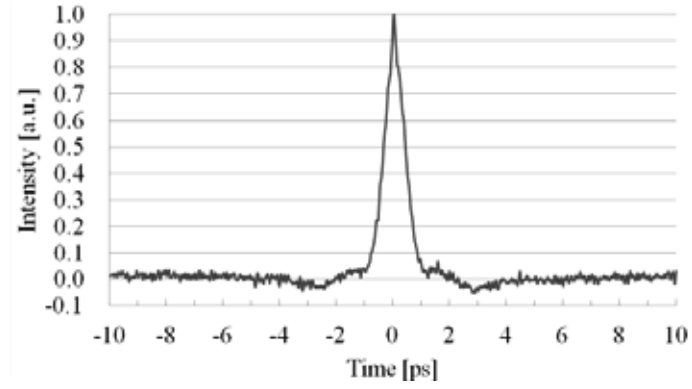


Figure4.Experimental autocorrelation trace; the pulse-width is about 500 fs if assumed pulse profile is sech^2 .

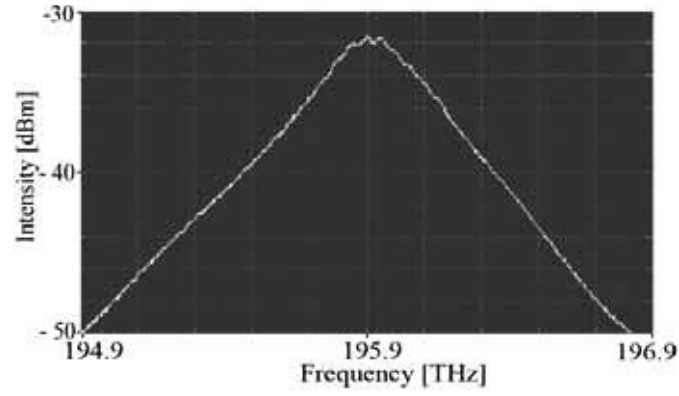


Figure5.Output spectrum; the FWHM spectral bandwidth is about 0.38 THz.

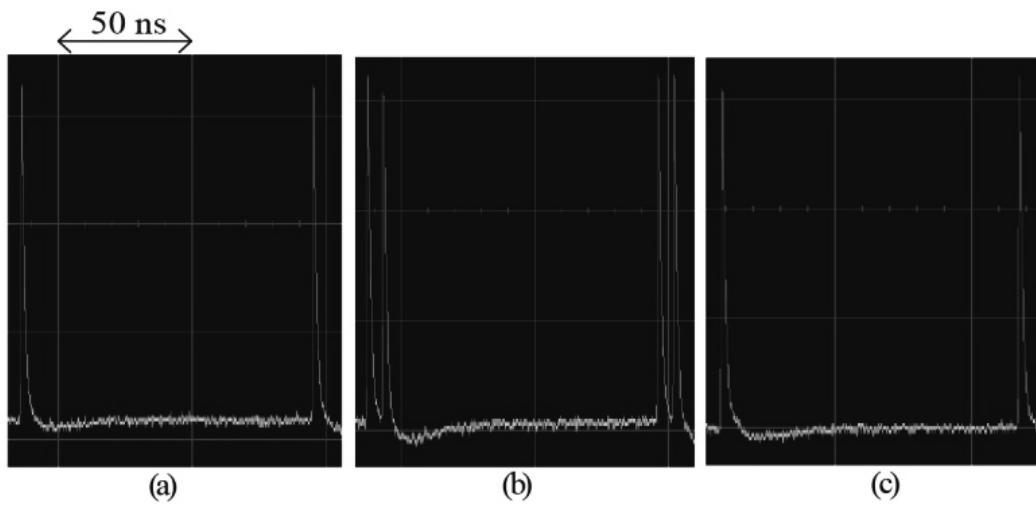


Figure6.Output optical pulse trains with DC bias was set at (a) 2.5 V, (b) 2.7 V, and (c) 2.9 V, respectively.

b. Using an external EDFA

The output pulses of the fiber ring laser will be simultaneously amplified and compressed by using an external EDFA (Fiber Labs AMP-FL8011-CB-22). In the external EDFA, the pulse energy increases and the pulses evolve into fundamental solitons [19], which carry out pulse compression.

The experimental autocorrelation trace after the use of the external EDFA is shown in Fig. 7. It can be seen that owing to the effects of the external EDFA, the optical pulses are compressed to an autocorrelation trace width of about 480 fs (FWHM). The pulse-width is about 310 fs if assuming sech^2 pulse profile. Fig. 8 shows the spectrum after the use of the external EDFA, the FWHM spectral bandwidth is about 0.49 THz. The average output optical power of this setup is about 50 mW.

Furthermore, the influence of the delay-time of the variable delay on the pulse-width of the output pulses in two cases, without and with the external EDFA, is also studied. The relationships between the delay-time and pulse-width are shown in Fig. 9. As the delay-time increases from 1 to 4 ns, the pulse-width of the case without the external EDFA increases from 500 to 800 fs. This increase can be attributed that the peaks of the effective driving signal will widen as the delay-time increases. As a result, the mode-locking will generate longer pulse duration. Because of stability characteristics of fundamental soliton inside the external EDFA, the pulse-width of the case with the external EDFA slightly increases from 310 to 370 fs as the delay-time increases from 1 to 4 ns.

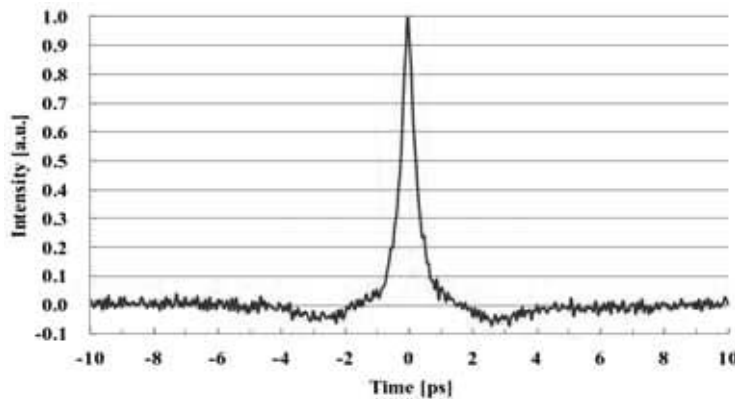


Figure 7. Experimental autocorrelation trace after the use of the external EDFA; the pulse-width is about 310 fs if assumed pulse profile is sech^2 .

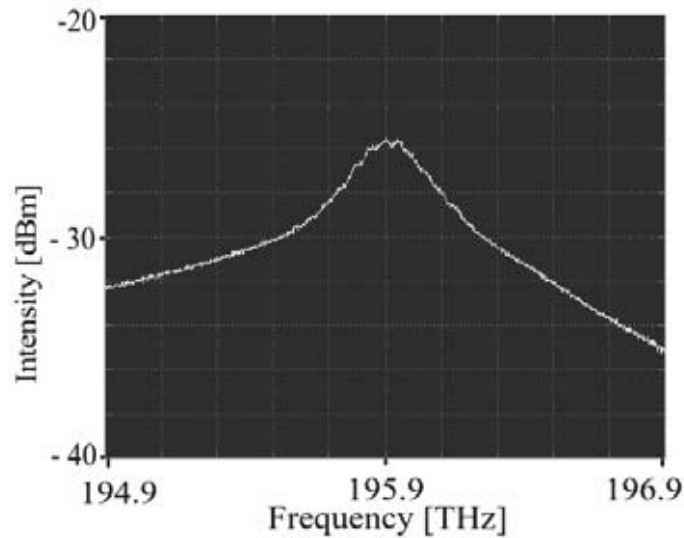


Figure 8. Output spectrum after the use of the external EDFA; the FWHM spectral bandwidth is about 0.49 THz.

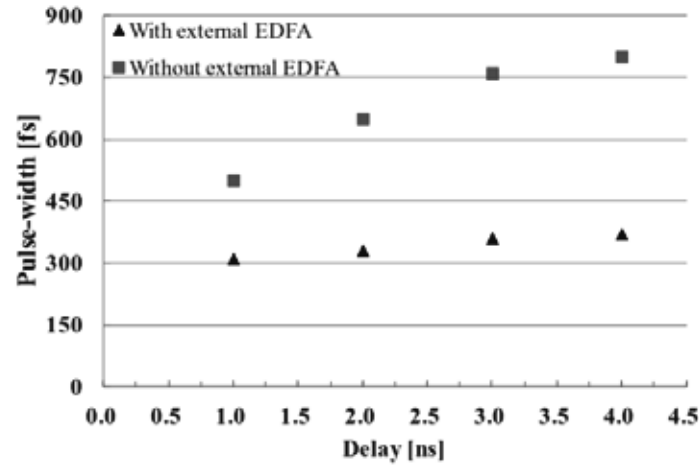


Figure 9. Relationship between the delay-time and pulse-width of the output pulses, with and without the external EDFA.

5. Conclusion

We have proposed a simple new method to generate femtosecond optical pulses by actively mode-locked fiber ring laser. The operation of this laser is realized by an optical intensity modulator and an EDFA. Impulse modulation is employed to generate femtosecond pulses. The experimental results show that the ultrashort optical pulses with duration of about 500 fs are obtained by the actively mode-locked fiber ring laser. In addition, the output pulses are simultaneously amplified and compressed to a pulse-width of about 310 fs by applying an external EDFA at the output of the fiber ring.

References

- [1] L. E. Nelson, D. J. Jones, K. Tamura, H. A. Haus, and E. P. Ippen: Appl. Phys. B, vol. **65** (1997), pp. 277.
- [2] M. Hirano, R. Yotsutani, and A. Morimoto: IEICE Trans. Electron., vol. **E94-C** (2011), pp. 132.
- [3] M. Hirano and A. Morimoto: Opt. Review, vol. **18** (2011), pp. 13.
- [4] D. Panasenkov, P. Polynkin, A. Polynkin, J. V. Moloney, M. Mansuripur, and N. Peyghambarian: IEEE Photon. Tech. Lett., vol. **18** (2006), pp. 853.
- [5] K. Tamura, H. A. Haus, and E. P. Ippen: Electron. Lett., vol. **28** (1992), pp. 2226.
- [6] S. Kobtsev, S. Kukarin, and Y. Fedotov: Opt. Express, vol. **16** (2008), pp. 21936.
- [7] L. J. Kong, X. S. Xiao, and C. X. Yang: Laser Phys. Lett., vol. **20** (2010), pp. 359.
- [8] I. N. Duling III: Opt. Lett., vol. **16** (1991), pp. 539.
- [9] D. T. Nguyen, J. Abou, and A. Morimoto: Opt. Review, vol. **19** (2012), pp. 337.
- [10] K. Koizumi, M. Yoshida, T. Hirooka, and M. Nakazawa: Opt. Express, vol. **19** (2011), pp. 25426.
- [11] M. Nakazawa, E. Yoshida, and K. Tamura: Electron. Lett., vol. **32** (1996), pp. 1285.
- [12] K. Zoiros, T. Stathopoulos, K. Vlachos, A. Hatziefremidis, T. Houbavlis, T. Papakyriakopoulos, and H. Avramopoulos: Opt. Commun., vol. **180** (2000), pp. 301.
- [13] H. Feng, W. Zhao, S. Yan, and X. P. Xie: Laser Phys., vol. **21** (2011), pp. 404.
- [14] Z. Li, C. Lou, Y. Gao, and K. T. Chan: Opt. Commun., vol. **185** (2000), pp. 381.
- [15] M. Bello-Jimenez, C. Cuadrado-Laborde, A. Diez, J. L. Cruz, and M. V. Andres: Appl. Phys. B, vol. **105** (2011), pp. 269.
- [16] N. Myren, and W. Margulis: IEEE Photon. Tech. Lett., vol. **17** (2005), pp. 2047.
- [17] M. Nakazawa and E. Yoshida: IEEE Photon. Tech. Lett., vol. **12** (2000), pp. 1613.
- [18] M. Malmstrom, W. Margulis, O. Tarasenko, V. Pasiskevicius, and F. Laurell: Opt. Express, vol. **20** (2012), pp. 2905.
- [19] G. P. Agrawal: IEEE Photon. Tech. Lett., vol. **2** (1990), pp. 875.

A product expansion for Drinfeld discriminant functions

Yoshinori Hamahata¹⁾

Abstract. The classical discriminant function $\Delta(\tau)$ has a product expansion

$$\Delta(\tau) = (2\pi i)^{12} q \prod_{n=1}^{\infty} (1 - q^n)^{24},$$

where $q = e^{2\pi i \tau}$. In a previous paper [10], a product expansion was given for the Drinfeld discriminant function over $\mathbf{F}_q(T)$. In this paper, a product expansion is given for Drinfeld discriminant functions defined by certain isogenies over an arbitrary function field.

Keywords; Drinfeld module, Drinfeld modular form, discriminant function, product formula.

E-mail: hamahata@fc.ritsumei.ac.jp

¹⁾Institute for Teaching Learning, Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, JAPAN

1 Introduction

Notation

$\mathbf{F}_q$: the finite field with q elements

K : a function field in one variable over the field of constants $\mathbf{F}_q$

∞ : a fixed place of K

A : the ring of elements in K that are regular outside ∞

$|\cdot|$: the absolute value at ∞

K_∞ : the completion of K with respect to $|\cdot|$

$\mathbf{F}_\infty$: the constant field of K_∞

C_∞ : the completion of an algebraic closure of K_∞

$\doteq$: equal up to an element of $\mathbf{F}_q^*$

The classical discriminant function $\Delta(\tau)$ has a product expansion

$$(1) \quad \Delta(\tau) = (2\pi i)^{12} q \prod_{n=1}^{\infty} (1 - q^n)^{24},$$

where $q = e^{2\pi i \tau}$. In a result analogous to (1), Gekeler [3] gave a product expansion for the Drinfeld discriminant function $\Delta(\omega_1)$ of rank two over a rational function field. This result can be generalized in two respects. On the one hand, the result was expanded for the Drinfeld discriminant function $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ of arbitrary rank $r \geq 2$ ([10]). On the other hand, let us consider Drinfeld modules over a function field K rather than over a rational function field. For every non-zero integral ideal $\mathfrak{n}$ of A , we can define the discriminant function $\Delta_{\mathfrak{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ from an isogeny between certain rank r Drinfeld modules. If $K = \mathbf{F}_q(T)$, we see that $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = T \Delta_{(T)}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$, hence $\Delta_{\mathfrak{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ is a generalization of $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ in a sense. In [4], Gekeler gave a product expansion for $\Delta_{\mathfrak{n}}(\omega_1)$. The purpose of this present paper is to give a product expansion for $\Delta_{\mathfrak{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$. The remainder of this paper proceeds as follows. Section 2 reviews some facts of Drinfeld modules. Section 3 presents the main result, after some preparations. Section 4 proves the theorem.

2 Preliminaries

The exposition in this section is based on that of Gekeler [4].

Let τ be the endomorphism of the additive group scheme $\mathbf{G}_a$ over C_∞ defined by $x \mapsto x^q$. Let $C_\infty\{\tau\}$ denote the polynomial ring over C_∞ with the commutation rule $\tau c = c^q \tau$ ($c \in C_\infty$). For each $P = \sum_{i=0}^n c_i \tau^i \in C_\infty\{\tau\}$ with $c_n \neq 0$, put $D(P) = c_0$ and $l(P) = c_n$.

Let the ideal class group of A be denoted by $\text{Pic}(A)$. For each ideal class $(\mathfrak{a}) \in \text{Pic}(A)$, take a fixed rank one sgn-normalized Drinfeld module, denoted by $\rho^{(\mathfrak{a})}$, and define $\Lambda^{(\mathfrak{a})}$ as the corresponding A -lattice for $\rho^{(\mathfrak{a})}$. When Λ is homothetic to $(\mathfrak{a})$, define $\xi(\Lambda) \in C_\infty \setminus \{\infty\}$ by $\xi(\Lambda)\Lambda = \Lambda^{(\mathfrak{a})}$. Put $e_{(\mathfrak{a})}(z) = e_{\Lambda^{(\mathfrak{a})}}(z)$. Then we see easily that $\xi(\mathfrak{a})e_{\mathfrak{a}}(z) = e_{(\mathfrak{a})}(\xi(\mathfrak{a})z)$ ($z \in C_\infty$).

For A -lattices $\Lambda \subset \Lambda'$ of the same rank, let $\mu(\Lambda, \Lambda')$ be the corresponding morphism. Take a

non-zero integral ideal $\mathbf{a}$ and fractional ideal $\mathbf{b}$ of K . Put $\mu = \mu(\Lambda^{(\mathbf{b})}, \mathbf{a}^{-1}\Lambda^{(\mathbf{b})})$. Let $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ denote the rank one Drinfeld module associated with $l(\mu)^{-1}\mathbf{a}^{-1}\Lambda^{(\mathbf{b})}$. Then, there exists a morphism $\rho_{\mathbf{a}}^{(\mathbf{b})}: \rho^{(\mathbf{b})} \rightarrow \mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ corresponding to the morphism of A -lattices given by $l(\mu)^{-1}: \Lambda^{(\mathbf{b})} \rightarrow l(\mu)^{-1}\mathbf{a}^{-1}\Lambda^{(\mathbf{b})}$. We now have the following properties about $\rho_{\mathbf{a}}^{(\mathbf{b})}$:

1. $D(\rho_{\mathbf{a}}^{(\mathbf{b})}) = l(\mu)^{-1}$.
2. If $\mathbf{a} = (f) \neq (0)$, then $\rho_{(f)}^{(\mathbf{b})} = l(\rho_f^{(\mathbf{b})})^{-1}\rho_f^{(\mathbf{b})}$ (see the proof of Proposition 5.4 in Gekeler [4]).

The next two lemmas can be verified easily:

Lemma 2.1

$$\rho_n^{(\mathbf{a})}(X) = \prod_{u \in n^{-1}\mathbf{a}/\mathbf{a}} (X - e_{(\mathbf{a})}(\xi(\mathbf{a})u)).$$

Lemma 2.2

$$\prod_{0 \neq u \in n^{-1}\mathbf{a}/\mathbf{a}} e_{(\mathbf{a})}(\xi(\mathbf{a})u) = D(\rho_n^{(\mathbf{a})}).$$

The A -lattice corresponding to $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ is homothetic to $\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}$, and so $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ is isomorphic to $\rho^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}$. Comparing the leading coefficients of $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ and $\rho^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}$, we see that $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ is sgn-normalized. Since $\mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})}$ and $\rho^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}$ are sgn-normalized, there exist isomorphisms

$\theta(\mathbf{a}, \mathbf{b}): \mathbf{a} * \rho^{(\mathbf{b})} \rightarrow \rho^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}$ given by elements of $\mathbf{F}_{\infty}^*$, and these isomorphisms differ at most by elements of $\mathbf{F}_q^*$.

Example 2.3 Let $A = \mathbf{F}_q[T]$ and $K = \mathbf{F}_q(T)$. If $\rho^{(A)}$ is the Carlitz module, then every $\theta(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ is 1.

Until the end of this section, let $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ be an integral ideal and fractional ideal of K , respectively.

Lemma 2.4 If $\mathbf{a} \neq 0$, then

$$(2) \quad \theta(\mathbf{a}, \mathbf{b})\rho_{\mathbf{a}}^{(\mathbf{b})}(e_{(\mathbf{a})}(\xi(\mathbf{a})z)) \doteq e_{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}(\xi(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})z) \quad (z \in C_{\infty}).$$

Proof. Using the results of Gekeler [4], Ch. IV, the left-hand side of (2) becomes

$$e_{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}(\theta(\mathbf{a}, \mathbf{b})D(\rho_{\mathbf{a}}^{(\mathbf{b})})\xi(\mathbf{b})z) \doteq e_{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}(\xi(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})z).$$

Definition 2.5 For a fractional ideal $\mathbf{c}$ of K , define

$$t_{\mathbf{c}}(z) = \frac{1}{\xi(\mathbf{c})e_{\mathbf{c}}(z)} = \frac{1}{e_{(\mathbf{c})}(\xi(\mathbf{c})z)} \quad (z \in C_{\infty} \setminus \mathbf{c}).$$

Lemma 2.6 Let $\mathbf{a} \neq 0$. For $c \in \mathbf{a}$, put $\mathbf{a}' = (c)\mathbf{a}^{-1}$. Then

$$(3) \quad e_{(\mathbf{b})}(\xi(\mathbf{b})cz) \doteq \theta(\mathbf{a}', \mathbf{a}'\mathbf{b})\rho_{\mathbf{a}'}^{(\mathbf{a}'\mathbf{b})}(t_{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b})}(z)^{-1}) \quad (z \in C_{\infty} \setminus \mathbf{c}).$$

Proof. The left-hand side of (3) can be written as $\rho_c^{(b)}(e_{(b)}(\xi(\mathbf{b})z))$, which is equal to

$$(4) \quad \theta(\mathbf{a}', \mathbf{a}'\mathbf{b})\rho_{\mathbf{a}'}^{(\mathbf{a}'\mathbf{b})}(\theta(\mathbf{a}, \mathbf{b})\rho_{\mathbf{a}}^{(b)}(e_{(b)}(\xi(\mathbf{b})z)))$$

up to an element of $\mathbf{F}_q^*$. By Lemma 2.4, (4) becomes the right-hand side of (3).

Lemma 2.7 *Let $\mathbf{a}$ and $\mathbf{n}$ be non-zero integral ideals of K , and let $\mathbf{b}$ be a fractional ideal of K . Take a non-zero $f \in \mathbf{n}$, and put $\mathbf{m} = (f)\mathbf{n}^{-1}$. If $a \in \mathbf{m}\mathbf{a}$, then*

$$(5) \quad e_{(b)}(\xi(\mathbf{b})az/f) \doteq \theta((a)\mathbf{m}^{-1}\mathbf{a}^{-1}, \mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{n})\rho_{(a)\mathbf{m}^{-1}\mathbf{a}^{-1}}^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{n})}(t_{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{n})}(z)^{-1}) \quad (z \in C_\infty).$$

Proof. The left-hand side of (5) becomes

$$(6) \quad \rho_a^{(b)}(e_{(b)}(\xi(\mathbf{b})z/f)) \doteq \theta(\mathbf{a}\mathbf{h}, \mathbf{b}\mathbf{h})\rho_{\mathbf{a}\mathbf{h}}^{(b\mathbf{h})}(\theta(\mathbf{m}, \mathbf{b})\rho_{\mathbf{m}}^{(b)}(e_{(b)}(\xi(\mathbf{b})z/f))),$$

where $\mathbf{h} = (a)\mathbf{m}^{-1}\mathbf{a}^{-1}$. By Lemma 2.6, the right-hand side of (6) can be expressed in the form

$$(7) \quad \theta(\mathbf{a}\mathbf{h}, \mathbf{b}\mathbf{h})\rho_{\mathbf{a}\mathbf{h}}^{(b\mathbf{h})}(e_{(b\mathbf{n})}(\xi(\mathbf{b}\mathbf{n})z))$$

up to an element of $\mathbf{F}_q^*$. Using 5.4 in Gekeler [4], Ch. IV, (7) becomes

$$\theta(\mathbf{h}, \mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{h})\rho_{\mathbf{h}}^{(\mathbf{a}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{h})}(\theta(\mathbf{a}, \mathbf{b}\mathbf{n})\rho_{\mathbf{a}}^{(b\mathbf{n})}(e_{(b\mathbf{n})}(\xi(\mathbf{b}\mathbf{n})z))),$$

which is equal to the right-hand side of (5) by Lemma 2.4.

3 Main result

Let $\Lambda = \mathbf{a}_1\omega_1 + \cdots + \mathbf{a}_{r-1}\omega_{r-1} + \mathbf{a}_r$ be an A -lattice in C_∞ , and let $\mathbf{n}$ be a non-zero integral ideal of K . Let $\phi_n^A : \phi^A \rightarrow \phi^{n^{-1}\Lambda}$ be the isogeny corresponding to the inclusion $\Lambda \hookrightarrow \mathbf{n}^{-1}\Lambda$.

Definition 3.1 We call $\Delta_n = \Delta_n(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = l(\phi_n^A)$ the *Drinfeld discriminant function* associated with $\mathbf{n}$.

Remark 3.2 (i) $\Delta_n(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ is the restriction of a modular form of weight $q^r - 1$ in the sense of Goss [7] and is defined on the Drinfeld symmetric space Ω^r .

(ii) If $\Delta_a = \Delta_a(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = l(\phi_a^A)$ for $a \in A$, then $\Delta_a = a \cdot \Delta_{(a)}$ is valid.

Example 3.3 Let $A = \mathbf{F}_q[T]$ and $K = \mathbf{F}_q(T)$. Take a rank r Drinfeld module $\phi^A : A \rightarrow C_\infty\{\tau\}$ corresponding to the A -lattice $\Lambda = A\omega_1 + \cdots + A\omega_{r-1} + A$ and write $\phi_T^A = T + g_1(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})\tau + \cdots + g_{r-1}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})\tau^{r-1} + \Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})\tau^r$. It is known that $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ is a Drinfeld modular form. A product expansion of $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ was discussed in a previous paper [10]. In view of Remark 3.2 (ii), we see that $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = T \cdot \Delta_{(T)}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$.

Certain polynomials that are similar to cyclotomic polynomials will now be introduced.

Definition 3.4 Let $\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1}$ be fractional ideals of K , and let $\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1}$ be integral ideals of K . Define

$$F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1}) = \left(\sum_{i=1}^{r-1} \theta(\mathbf{n}_i, \mathbf{g}_i) \rho_{\mathbf{n}_i}^{(\mathbf{g}_i)}(X_i^{-1}) \right) X_1^{q^{\deg \mathbf{n}_1}} \dots X_{r-1}^{q^{\deg \mathbf{n}_{r-1}}}.$$

We call this polynomial the $(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})$ -th multiple inverse cyclotomic polynomial. When $r = 2$, we write $F_{\mathbf{n}_1}^{(\mathbf{g}_1)}(X_1)$ for $F_{(\mathbf{n}_1)}^{(\mathbf{g}_1)}(X_1)$.

Example 3.5 Let $A = \mathbf{F}_q[T]$ and $K = \mathbf{F}_q(T)$. If $\rho^{(\mathbf{g}_i)} = \rho$ is the Carlitz module and $\mathbf{n}_i = (a_i)$ ($1 \leq i \leq r-1$), then $\theta((a_i), \mathbf{g}_i) = 1$ by Example 2.3, and $\rho_{(a_i)} = \rho_{a_i}$ holds. Hence, we have

$$F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1}) = \left(\sum_{i=1}^{r-1} \rho_{a_i}(X_i^{-1}) \right) X_1^{q^{\deg a_1}} \dots X_{r-1}^{q^{\deg a_{r-1}}},$$

where the right-hand side is $f_{(a_1, \dots, a_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1})$ in [10].

Proposition 3.6 The following are valid.

(i) $F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1}) = \sum_{i=1}^{r-1} F_{\mathbf{n}_i}^{(\mathbf{g}_i)}(X_i) X_1^{q^{\deg \mathbf{n}_1}} \dots X_{i-1}^{q^{\deg \mathbf{n}_{i-1}}} X_{i+1}^{q^{\deg \mathbf{n}_{i+1}}} \dots X_{r-1}^{q^{\deg \mathbf{n}_{r-1}}}.$

(ii) $F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1})$ has degree $q^{\deg \mathbf{n}_1 + \dots + \deg \mathbf{n}_{r-1}} - 1$.

(iii) If $r \geq 2$, then

$$F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_r)}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_r)}(X_1, \dots, X_r) = F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1}) X_r^{q^{\deg \mathbf{n}_r}} + F_{\mathbf{n}_r}^{(\mathbf{g}_r)}(X_r) X_1^{q^{\deg \mathbf{n}_1}} \dots X_{r-1}^{q^{\deg \mathbf{n}_{r-1}}}.$$

Proof. (i) and (iii) are clear from Definition 3.4, and (ii) follows from (i).

Let $\Lambda = \mathbf{a}_1 \omega_1 + \dots + \mathbf{a}_{r-1} \omega_{r-1} + \mathbf{a}_r$, and put $\mathbf{c}_i = \mathbf{a}_i^{-1} \mathbf{a}_r$ ($1 \leq i \leq r-1$). For each ω_i , set

$$t_i = t_{\mathbf{c}_i}(\omega_i) = \frac{1}{\xi(\mathbf{c}_i) e_{\mathbf{c}_i}(\omega_i)} = \frac{1}{e_{(\mathbf{c}_i)}(\xi(\mathbf{c}_i) \omega_i)} \quad (1 \leq i \leq r-1).$$

Let $\mathbf{n}$ be a non-zero integral ideal of K , and put

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_1 / \mathbf{a}_1 \times \dots \times \mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_i / \mathbf{a}_i \quad (1 \leq i \leq r).$$

Take a non-zero element $f \in \mathbf{n}$, write $\mathbf{m} = (f) \mathbf{n}^{-1}$, and set

$$\mathbf{M}_i = \mathbf{m} \mathbf{a}_1 / f \mathbf{a}_1 \times \dots \times \mathbf{m} \mathbf{a}_i / f \mathbf{a}_i \quad (1 \leq i \leq r-1).$$

Then, we see easily that each $\mathbf{u} \in \mathbf{N}_i$ can be represented by $(b_1/f, \dots, b_i/f)$ for a certain $(b_1, \dots, b_i) \in \mathbf{m} \mathbf{a}_1 \times \dots \times \mathbf{m} \mathbf{a}_i$. Let $\mathbf{b}$ be an element of $\mathbf{M}_i$ represented by $(b_1, \dots, b_i)$. There is a bijection between $\mathbf{N}_i$ and $\mathbf{M}_i$ given by $\mathbf{u} \leftrightarrow \mathbf{b}$. For $b_i \in \mathbf{m} \mathbf{a}_i$, we put $\mathbf{h}_i(b_i) = (b_i) \mathbf{m}^{-1} \mathbf{a}_i^{-1}$. Then we define

$$H(t_1, \dots, t_{r-1}) = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{b} \in \mathbf{M}_{r-1}} F_{(\mathbf{h}_1(b_1), \dots, \mathbf{h}_{r-1}(b_{r-1}))}^{(\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1}).$$

The main result of this paper will be presented.

Theorem 3.7 We have

$$\Delta_{\mathbf{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) \doteq \frac{\theta(\mathbf{n}, \mathbf{a}_r)^{q^{(r-1)\deg \mathbf{n}-1}} D\left(\rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)}\right)^{-1} \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{r\deg \mathbf{n}-1}} t_1^{k_1} \dots t_{r-1}^{k_{r-1}}}{H(t_1, \dots, t_{r-1})} \\ \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in A_r} \frac{F_{((a_1)\mathbf{a}_1^{-1}, \dots, (a_{r-1})\mathbf{a}_{r-1}^{-1})}^{(\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})^{q^r \deg \mathbf{n}}}{\prod_{\mathbf{b} \in \mathbf{M}_{r-1}} F_{(\mathbf{h}_1(a_1 f + b_1), \dots, \mathbf{h}_{r-1}(a_{r-1} f + b_{r-1}))}^{(\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})},$$

where

$$k_i = \sum_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a}_i \in \mathbf{a}_i} \left(q^{(r-2)\deg \mathbf{n}} \sum_{b_i \in \mathbf{m}\mathbf{a}_i / f\mathbf{a}_i} q^{\deg(a_i f + b_i) - \deg \mathbf{a}_i - \deg \mathbf{m}} - q^{r\deg \mathbf{n} + \deg \mathbf{a}_i - \deg \mathbf{a}_i} \right) \\ + q^{(r-2)\deg \mathbf{n}} \sum_{b_i \in \mathbf{m}\mathbf{a}_i / f\mathbf{a}_i} q^{\deg b_i - \deg \mathbf{a}_i - \deg \mathbf{m}}$$

for each i ($1 \leq i \leq r-1$).

Remark 3.8 For $(\mathbf{a}) \in \text{Pic}(A)$, let

$$\varsigma_{(\mathbf{a})}(s) = Z_{(\mathbf{a})}(S) = \sum_{\substack{\mathbf{m} \subseteq A \\ \mathbf{m} \sim \mathbf{a}}} |\mathbf{m}|^{-s},$$

where $S = q^{-s}$, and the sum is over all integral ideals in A that belong to $(\mathbf{a})$. Then, each k_i is written as

$$k_i = (q-1) \left(q^{(r-2)\deg \mathbf{n}} Z_{(\mathbf{a}_i^{-1}\mathbf{n})}(q) - q^{r\deg \mathbf{n}} Z_{(\mathbf{a}_i^{-1})}(q) \right).$$

Using the notation in Example 3.5, Theorem 3.7 yields the previous result [10].

Corollary 3.9 Let $A = \mathbf{F}_q[T]$ and $K = \mathbf{F}_q(T)$. Let $\rho^{(A)} = \rho$ denote the Carlitz module and set $\pi = \xi(A)$. Then

$$\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) \doteq \frac{\pi^{q^r-1}(t_1, \dots, t_{r-1})^{q^{r-1}-1}}{h(t_1, \dots, t_{r-1})} \\ \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in A^{r-1}} \frac{f_{(a_1, \dots, a_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})^{q^r}}{\prod_{\mathbf{c} \in \mathbf{F}_q^{r-1}} f_{(a_1 T + c_1, \dots, a_{r-1} T + c_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})},$$

where

$$h(t_1, \dots, t_{r-1}) = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{c} \in \mathbf{F}_q^{r-1}} f_{(c_1, \dots, c_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1}).$$

Remark 3.10 In the case where $A = \mathbf{F}_q[T]$ and $K = \mathbf{F}_q(T)$, Breuer and Rück [1] gave a product expression for $\Delta(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$ in terms of $e_{\Lambda_{r-1}}(z)^{-1}$ ($\Lambda_{r-1} = A\omega_1 + \dots + A\omega_{r-1}$), which is a local parameter “at the cusp”. It is possible to give a similar product expression for $\Delta_{\mathbf{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})$. In this paper, we are interested in the product expression in terms of $F_{(\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_{r-1})}^{(\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_{r-1})}(X_1, \dots, X_{r-1})$ for use in future work.

4 Proof of Theorem 3.7

Step1. Let $u_i = a_i \bmod \mathbf{a}_i \in K/\mathbf{a}_i$ ($1 \leq i \leq r$). Then,

$$e_{\mathbf{u}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = e_{\Lambda} \left(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r \right) := e_{\Lambda} \left(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i + a_r \right)$$

is independent of the choice of a representative of u_i . Let $\phi_{\mathbf{n}}^{\Lambda}$ be the isogeny corresponding to the inclusion $\Lambda \hookrightarrow \mathbf{n}^{-1}\Lambda$. We write

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{n}^{-1}\mathbf{a}_1/\mathbf{a}_1 \times \dots \times \mathbf{n}^{-1}\mathbf{a}_i/\mathbf{a}_i \quad (1 \leq i \leq r).$$

Then we obtain

$$\phi_{\mathbf{n}}^{\Lambda}(X) = \Delta_{\mathbf{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) \prod_{\mathbf{u} \in \mathbf{N}_r} (X - e_{\mathbf{u}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})),$$

which yields

$$\Delta_{\mathbf{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u} \in \mathbf{N}_r} \frac{1}{e_{\mathbf{u}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1})}.$$

Lemma 4.1 Assume that $r \geq 2$. Put

$$\begin{aligned} \Lambda_r &= \mathbf{a}_1\omega_1 + \dots + \mathbf{a}_{r-1}\omega_{r-1} + \mathbf{a}_r, \\ \mathbf{A}_i &= \mathbf{a}_1 \times \dots \times \mathbf{a}_i \quad (1 \leq i \leq r). \end{aligned}$$

Then

$$e_{\Lambda_r}(z) = e_{\mathbf{a}_r}(z) \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in \mathbf{A}_r} \frac{e_{\mathbf{a}_r}(z) + e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}{e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}.$$

This is verified by induction on r .

By Lemma 4.1, we obtain

$$e_{\mathbf{u}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = e_{\mathbf{a}_r} \left(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r \right) \\ \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in A_r} \frac{e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r) + e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}{e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}.$$

Thus, it follows that

$$(8) \quad \Delta_{\mathbf{n}}(\omega_1, \dots, \omega_{r-1}) = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u} \in N_r} \frac{1}{e_{\mathbf{u}}(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r)}$$

$$(9) \quad \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in A_{r-1}} \prod_{\mathbf{u} \in N_r} \frac{e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}{e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r) + e_{\mathbf{a}_r}(\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i)}.$$

Step 2. Invoking $\xi(\mathbf{a}_r)e_{\mathbf{a}_r}(z) = e_{(\mathbf{a}_r)}(\xi(\mathbf{a}_r)z)$, the right-hand side of (8) becomes

$$\begin{aligned} & \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{rdeg n} - 1} \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u}_r \in \mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_r / \mathbf{a}_r} e_{\mathbf{a}_r} \left(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r \right)^{-1} \\ & \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u} \in N_r} \prod_{\mathbf{u}_r \in \mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_r / \mathbf{a}_r} e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) \left(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r \right) \right)^{-1} \\ & = \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{rdeg n} - 1} D(\rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)})^{-1} \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u} \in N_r} \rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)} \left(e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) \left(\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i \right) \right) \right)^{-1} \\ & \quad \text{(by Lemmas 2.1 and 2.2)} \\ & = \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{rdeg n} - 1} D(\rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)})^{-1} \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{u} \in N_{r-1}} \left[\theta(\mathbf{n}, \mathbf{a}_r)^{-1} e_{(\mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{n}^{-1} \mathbf{a}_r) \sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i \right) \right]^{-1} \\ & \quad \text{(by Lemma 2.4)} \\ & = \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{rdeg n} - 1} D(\rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)})^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{b} \in \mathbf{M}_{r-1}} \left[\theta(\mathbf{n}, \mathbf{a}_r)^{-1} \sum_{i=1}^{r-1} \theta((b_i) \mathbf{m}^{-1} \mathbf{a}_i^{-1}, \mathbf{c}_i) \rho_{(b_i) \mathbf{m}^{-1} \mathbf{a}_i^{-1}}^{(c_i)} (t_i^{-1}) \right]^{-1} \\
 & \quad \text{(by Lemma 2.7)} \\
 & = \frac{\theta(\mathbf{n}, \mathbf{a}_r)^{q^{(r-1) \deg \mathbf{n}-1}} D \left(\rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)} \right)^{-1} \xi(\mathbf{a}_r)^{q^{r \deg \mathbf{n}-1}} \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{b} \in \mathbf{M}_{r-1}} t_1^{q^{\deg h_1(b_1)}} \dots t_{r-1}^{q^{\deg h_{r-1}(b_{r-1})}}}{H(t_1, \dots, t_{r-1})}.
 \end{aligned}$$

Step 3. Invoking $\xi(\mathbf{a}_r) e_{\mathbf{a}_r}(z) = e_{(\mathbf{a}_r)}(\xi(\mathbf{a}_r) z)$, (9) becomes

$$\begin{aligned}
 & \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in \mathbf{A}_{r-1}} \frac{e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right)^{q^{r \deg \mathbf{n}}}}{\prod_{\mathbf{u} \in \mathbf{N}_r} \left[e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right) + e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} u_i \omega_i + u_r) \right) \right]} \\
 & = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in \mathbf{A}_{r-1}} \frac{e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right)^{q^{r \deg \mathbf{n}}}}{\prod_{b \in \mathbf{M}_r} \left[e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right) + e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} b_i \omega_i / f + \xi(\mathbf{a}_r) b_r / f) \right) \right]} \\
 & = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in \mathbf{A}_{r-1}} \frac{e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right)^{q^{r \deg \mathbf{n}}}}{\prod_{b \in \mathbf{M}_{r-1}} \rho_{\mathbf{n}}^{(\mathbf{a}_r)} \left(e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i + \sum_{i=1}^{r-1} b_i \omega_i / f) \right) \right)} \\
 & \quad \text{(by Lemma 2.1)} \\
 (10) \quad & = \prod_{\mathbf{0} \neq \mathbf{a} \in \mathbf{A}_{r-1}} \frac{e_{(\mathbf{a}_r)} \left(\xi(\mathbf{a}_r) (\sum_{i=1}^{r-1} a_i \omega_i) \right)^{q^{r \deg \mathbf{n}}}}{\prod_{b \in \mathbf{M}_{r-1}} \left(\sum_{i=1}^{r-1} \theta((a_i f + b_i) \mathbf{m}^{-1} \mathbf{a}_i^{-1}, \mathbf{c}_i) \rho_{(a_i f + b_i) \mathbf{m}^{-1} \mathbf{a}_i^{-1}}^{(c_i)} (t_i^{-1}) \right)}.
 \end{aligned}$$

(by Lemma 2.6)

For each non-zero element $\mathbf{a} \in \mathbf{A}_{r-1}$, we multiply both the numerator and the denominator of (10) by

$$\prod_{b \in \mathbf{M}_{r-1}} t_1^{q^{\deg h_1(a_i f + b_1)}} \dots t_{r-1}^{q^{\deg h_{r-1}(a_{r-1} f + b_{r-1})}},$$

to obtain

$$\prod_{0 \neq \mathbf{a} \in A_{r-1}} \frac{t_1^{k_1(a_1)} \dots t_{r-1}^{k_{r-1}(a_{r-1})} F_{((a_1)\mathbf{a}_1^{-1}, \dots, (a_{r-1})\mathbf{a}_{r-1}^{-1})}^{(\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})^{q^r \deg \mathbf{n}}}{\prod_{\mathbf{b} \in M_{r-1}} F_{(\mathbf{h}_1(a_1 f + b_1), \dots, \mathbf{h}_{r-1}(a_{r-1} f + b_{r-1}))}^{(\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_{r-1})}(t_1, \dots, t_{r-1})},$$

where

$$k_i(a_i) = q^{(r-2) \deg \mathbf{n}} \sum_{b_i \in m\mathbf{a}_i / f\mathbf{a}_i} q^{\deg(a_i f + b_i) - \deg \mathbf{a}_i - \deg \mathbf{m}} - q^{r \deg \mathbf{n} + \deg \mathbf{a}_i - \deg \mathbf{a}_i}$$

$$(1 \leq i \leq r-1).$$

Step 4. The k_i in Theorem 3.7 is given by

$$\sum_{0 \neq \mathbf{a}_i \in \mathbf{a}_i} k_i(a_i) + q^{(r-2) \deg \mathbf{n}} \sum_{b_i \in m\mathbf{a}_i / f\mathbf{a}_i} q^{\deg \mathbf{h}_i(b_i)},$$

which completes the proof.

References

- [1] F. Breuer, H.-G. Rück, Drinfeld modular polynomials in higher rank, *J. Number Theory* **129** (2009), 59-83.
- [2] P. Deligne, D. Husemöller, Survey of Drinfeld modules, *Contemporary Math.* **67** (1987), 25-91.
- [3] E.-U. Gekeler, A product expansion for the discriminant function of Drinfeld modules of rank two, *J. Number Theory* **21** (1985), 135-140.
- [4] E.-U. Gekeler, *Drinfeld Modular Curves*, Springer Lecture Notes in Math. **1231**, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [5] E.-U. Gekeler, On the coefficients of Drinfeld modular forms, *Invent. Math.* **93** (1988), 667-700.
- [6] E.-U. Gekeler, Drinfeld modules and local fields of positive characteristic, In: *Geometry & Topology Monographs 3: Invitation to higher local fields Part II* (2000), Sec. 4, 239-253.
- [7] D. Goss, π -adic Eisenstein series for function fields, *Comp. Math.* **41** (1980), 3-38.
- [8] D. Goss, Modular forms for $\mathbf{F}_r[T]$, *J. Reine Angew. Math.* **45** (1980), 16-39.
- [9] D. Goss, *Basic Structures of Function Field Arithmetic*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [10] Y. Hamahata, On a product expansion for the Drinfeld discriminant function, *J. Ramanujan Math. Soc.* **17** (2002), 173-185.
- [11] D. Hayes, Explicit class field theory in global function fields, In: “*Studies in Algebra and Number Theory*”, *Adv. Math. Supp. St.* **6** (1979), 173-217.
- [12] D. Hayes, A brief introduction to Drinfeld modules, In: “*The Arithmetic of Function Fields*” (eds. D. Goss et al) (1992), de Gruyter, Berlin, 1-32.

A note on finite Dedekind sums in function fields

Yoshinori Hamahata¹⁾

Abstract. We introduce higher-dimensional Dedekind sums in function fields. Our Dedekind sums, which are defined using finite-dimensional $\mathbf{F}_q$ -linear spaces, are different from those defined in our previous papers. We establish the reciprocity law for these Dedekind sums.

Keywords; Dedekind sum, reciprocity law, function fields.

E-mail: hamahata@fc.ritsumei.ac.jp

¹⁾Institute for Teaching Learning, Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga
525-8577, JAPAN

1. Introduction

For coprime integers a and c with $c > 0$, the classical Dedekind sum $s(a, c)$ is defined by

$$(1) \quad s(a, c) = \frac{1}{4c} \sum_{k=1}^{c-1} \cot\left(\frac{\pi ka}{c}\right) \cot\left(\frac{\pi k}{c}\right).$$

The transformation formula for the Dedekind η -function yields the reciprocity law

$$(2) \quad s(a, c) + s(c, a) = \frac{a^2 + c^2 + 1 - 3ac}{12ac}.$$

The Dedekind sum was generalized by Rademacher, who introduced the homogeneous sum $s(c; a, b)$ in which the fraction $\pi k/c$ in the right-hand side cotangent function above becomes $\pi kb/c$ with an integer b coprime to c . For pairwise coprime integers a, b, c , Rademacher's reciprocity law is expressed as a three-term reciprocity law given by

$$(3) \quad s(c; a, b) + s(a; b, c) + s(b; c, a) = \frac{a^2 + b^2 + c^2 - 3abc}{12abc}.$$

Zagier [7] generalized this by considering sums of the form

$$(4) \quad \frac{1}{c} \sum_{k=1}^{c-1} \cot\left(\frac{\pi ka_1}{c}\right) \cdots \cot\left(\frac{\pi ka_d}{c}\right)$$

where the integers $a_1, \dots, a_d$ are each coprime to the positive integer c . He proved the $(d+1)$ -term reciprocity law for these sums (see [5, 6, 7] for basic results).

In previous papers [1, 2], we introduced higher dimensional Dedekind sums in finite and function fields, respectively. These sums are similar to Zagier's Dedekind sums. In this paper, we introduce another type of higher dimensional Dedekind sums in function fields. Our Dedekind sums are defined by using finite dimensional $\mathbf{F}_q$ -linear spaces, where $\mathbf{F}_q$ is the finite field with q elements. The remainder of this paper is organized as follows. In Section 2, after presenting some notations, we introduce a new type of higher dimensional Dedekind sums in function fields, and we state its reciprocity law. In Section 3, we prove the reciprocity law. In Section 4, we consider two dimensional Dedekind sums associated with the $\mathbf{F}_q$ -linear space $\mathbf{F}_q$, and we establish their explicit reciprocity laws.

2. Higher-dimensional Dedekind sums

Let $\mathbf{F}_q$ be the finite field with q elements, and let T be an indeterminate. Let C_∞ denote the completion of an algebraic closure of $\mathbf{F}_q((1/T))$. Let V be a non-zero finite-dimensional $\mathbf{F}_q$ -linear subspace in C_∞ . For such V , we define the product

$$(5) \quad e_V(z) = z \prod_{0 \neq v \in V} \left(1 - \frac{z}{v}\right).$$

The product $e_V(z)$ has the following properties:

(E1) The map $e_V: C_\infty \rightarrow C_\infty$ is $\mathbf{F}_q$ -linear and V -periodic;

(E2) $e_V(z)$ has simple zeros at the points of V , and no other zeros;

(E3) $de_V(z)/dz = 1$.

For a positive integer k ,

$$(6) \quad E_k(V) = \sum_{0 \neq v \in V} v^{-k}$$

is called the *Eisenstein series* of weight k for V . We use the convention $E_0(V) = -1$. The function $z/e_V(z)$ is expressed as a formal power series by

$$(7) \quad \frac{z}{e_V(z)} = - \sum_{k=0}^{\infty} E_k(V) z^k.$$

For further properties of $e_V(z)$, we refer to [3, 4]. Choose $a_0, \dots, a_d \in C_{\infty} \setminus \{0\}$ such that $a_i/a_0 \notin \mathbf{F}_q(V)$ ($i = 1, \dots, d$), where $\mathbf{F}_q(V)$ denotes the field generated by V over $\mathbf{F}_q$.

Definition 1 We define the *higher-dimensional Dedekind sum* $s_V(a_0; a_1, \dots, a_d)$ by

$$(8) \quad s_V(a_0; a_1, \dots, a_d) = \frac{1}{a_0} \sum_{0 \neq v \in V} e_V\left(\frac{a_1 v}{a_0}\right)^{-1} \cdots e_V\left(\frac{a_d v}{a_0}\right)^{-1}.$$

The sum $s_V(a_0; a_1, \dots, a_d)$ is a mixture of Dedekind sums defined in [1, 2]. The reciprocity law for this sum is expressed as follows:

Theorem 2 If $a_i/a_j \notin \mathbf{F}_q(V)$ ($i \neq j$), then

$$(9) \quad \sum_{i=0}^d s_V(a_i; a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_d) = \frac{(-1)^d}{a_0 \cdots a_d} \sum_{\substack{i_0 + \cdots + i_d = d \\ i_0, \dots, i_d \geq 0}} a_0^{i_0} \cdots a_d^{i_d} E_{i_0}(V) \cdots E_{i_d}(V).$$

3. Proof of Theorem 2

Put

$$(10) \quad F(z) = \frac{1}{e_V(a_0 z) \cdots e_V(a_d z)}.$$

The set of all poles of $F(z)$ is $\bigcup_{i=0}^d a_i^{-1}V$. Since $a_i^{-1}V \cap a_j^{-1}V = \{0\}$ if $i \neq j$, $F(z)$ has a simple pole at each non-zero element in $\bigcup_{i=0}^d a_i^{-1}V$. For $v \in V \setminus \{0\}$,

$$(11) \quad \text{Res}_{v/a_i}(F(z)dz) = \text{Res}_{v/a_i}(e_V(a_i z)^{-1} dz) \prod_{j \neq i} e_V\left(\frac{a_j v}{a_i}\right)^{-1}.$$

The equality $e_V(a_i z)^{-1} = a_i^{-1} \sum_{w \in V} (z - a_i^{-1}w)^{-1}$ implies that $\text{Res}_{v/a_i}(e_V(a_i z)^{-1} dz) = 1/a_i$. Hence, we have

$$(12) \quad \text{Res}_{v/a_i}(F(z)dz) = \frac{1}{a_i} \prod_{j \neq i} e_V\left(\frac{a_j v}{a_i}\right)^{-1}.$$

By Lemma 5.1 in [2], it holds that

$$(13) \quad \sum_{w \in \bigcup_{i=0}^d a_i^{-1}V} \text{Res}_w(F(z)dz) = 0,$$

which is rewritten as

$$(14) \quad \sum_{i=0}^d s_V(a_i; a_1, \dots, a_{i-1}, a_{i+1}, \dots, a_d) + \text{Res}_0(F(z)dz) = 0.$$

Since $a_i z / e_V(a_i z) = -\sum_{k=0}^{\infty} E_k(V) a_i^k z^k$, we obtain

$$(15) \quad F(z) = \frac{(-1)^{d+1}}{a_0 \cdots a_d z^{d+1}} \prod_{i=0}^d \left(\sum_{k_i=0}^{\infty} E_{k_i}(V) a_i^{k_i} z^{k_i} \right).$$

Therefore, the residue of $F(z)$ at 0 becomes

$$(16) \quad \text{Res}_0(F(z)dz) = \frac{(-1)^{d+1}}{a_0 \cdots a_d} \sum_{\substack{i_0 + \cdots + i_d = d \\ i_0, \dots, i_d \geq 0}} a_0^{i_0} \cdots a_d^{i_d} E_{i_0}(V) \cdots E_{i_d}(V).$$

This completes the proof.

4. Two-dimensional Dedekind sums

Let $a, b, c \in C_{\infty} \setminus \{0\}$ such that $a/c, b/c \notin \mathbf{F}_q$. The Dedekind sum

$$(17) \quad s(c; a, b) := s_{\mathbf{F}_q}(c; a, b) = \frac{1}{c} \sum_{0 \neq \zeta \in \mathbf{F}_q} e_{\mathbf{F}_q}\left(\frac{a\zeta}{c}\right)^{-1} e_{\mathbf{F}_q}\left(\frac{b\zeta}{c}\right)^{-1}$$

is called a *homogeneous Dedekind sum*, which is similar to Rademacher's Dedekind sum. Note that by the property (E1), $s(c; a, b)$ is zero if $q > 3$. Hence, we assume that $q = 3, 2$. We present an explicit expression for the reciprocity law of this sum. Since $e_{\mathbf{F}_q}(z) = z - z^q$, we have $z/e_{\mathbf{F}_q}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^{n(q-1)}$. Hence, it follows that

$$(18) \quad E_k(\mathbf{F}_q) = \begin{cases} -1 & (\text{if } q-1 \mid k) \\ 0 & (\text{if } q-1 \nmid k) \end{cases}.$$

By Theorem 2, we have obtained an analog of Rademacher's reciprocity law:

Theorem 3 For $a, b, c \in C_{\infty} \setminus \{0\}$ such that $a/b, b/c, c/a \notin \mathbf{F}_q$,

$$(19) \quad \begin{aligned} & s(c; a, b) + s(a; b, c) + s(b, c, a) \\ &= \begin{cases} \frac{a^2 + b^2 + c^2}{abc} & (\text{if } q = 3) \\ \frac{a^2 + b^2 + c^2 + ab + bc + ca}{abc} & (\text{if } q = 2) \end{cases}. \end{aligned}$$

The Dedekind sum

$$(20) \quad s(a, c) := s_{F_q}(c; a, 1) = \frac{1}{c} \sum_{0 \neq \zeta \in F_q} e_{F_q}\left(\frac{a\zeta}{c}\right)^{-1} e_{F_q}\left(\frac{\zeta}{c}\right)^{-1}$$

is called an *inhomogeneous Dedekind sum*, which is similar to the classical Dedekind sum (1). From Theorem 3, the following result is obtained.

Theorem 4 For $a, c \in C_\infty \setminus \{0\}$ such that $a, c, c/a \notin F_q$,

$$(21) \quad s(a, c) + s(c, a) = \begin{cases} \frac{a^2 + c^2 + 1}{ac} & (\text{if } q = 3) \\ \frac{a^2 + c^2 + 1 + a + c + ca}{ac} & (\text{if } q = 2) \end{cases}.$$

This is an analog of (2).

References

- [1] A. Bayad, Y. Hamahata, Higher dimensional Dedekind sums in finite fields, *Finite Fields Appl.* **18** (2012), 19-25.
- [2] A. Bayad, Y. Hamahata, Higher dimensional Dedekind sums in function fields, *Acta Arithmetica* **152** (2012), 71-80.
- [3] E.-U. Gekeler, On the coefficients of Drinfeld modular forms, *Invent. Math.* **93** (1988), 667-700.
- [4] E.-U. Gekeler, Finite modular forms, *Finite Fields Appl.* **7** (2001), 553-572.
- [5] F. Hirzebruch, D. Zagier, *The Atiyah-Singer Theorem and Elementary Number Theory*, Publish or Perish, Inc., Berkeley, 1974.
- [6] H. Rademacher, E. Grosswald, *Dedekind Sums*, Math. Assoc. Amer., Washington, DC, 1972.
- [7] D. Zagier, Higher dimensional Dedekind sums, *Math. Ann.* **202** (1973), 149-172.

滞留性を考慮した複合砥粒の開発とその研磨特性

一廻穂直聡¹⁾、村田順二²⁾、谷泰弘²⁾、張宇²⁾

Development of composite abrasives considering stagnation of abrasives and their polishing characteristics

Naoaki ICHINOHO¹⁾, Junji MURATA²⁾, Yasuhiro TANI²⁾, Yu ZHANG²⁾

The composite abrasives have been developed for improving dispersibility and cleanability of conventional abrasives which are cerium oxide for glass polishing. The composite abrasives consist of polymer particles as mother particles and abrasives as child particles. Child particles are attached to the surface of mother particles by mechanical force. In this study, the effects of stagnation of abrasives on the polishing characteristics are investigated through some experiments. First, polymer particles that include silica particles and polymer particles that have nonspherical shape are employed. When using nonspherical particles, removal rate of polishing using composite abrasives is 50 % higher than that of conventional polishing. Second, the effects of polishing conditions on the polishing characteristics are investigated. Finally, WO₃ particles are added into slurries of composite abrasives after classification. As a result, polishing characteristics of composite abrasives after classification were increased because stagnation of composite abrasives was improved.

Key Words :Polishing, Abrasive Grain, Surface Roughness, Cerium, Composite abrasives

E-mail : rm001050@ed.ritsumei.ac.jp(N. Ichinoho)

¹⁾ 立命館大学大学院理工学研究科総合理工学専攻、²⁾ 立命館大学理工学部機械工学科、

¹⁾ Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University

²⁾ Department of Mechanical Engineering, Ritsumeikan University,
Kusatsu, Shiga, 525-8577, Japan

1. 緒 言

近年、需要が大きく増加しているガラス製品の最終仕上げには遊離砥粒研磨法が用いられている。遊離砥粒研磨法は砥粒と研磨パッドと呼ばれる工具を用いて工作物を加工する方法であり、ガラス研磨には古くはベンガラとピッチが用いられていたが、近年ではガラス研磨に対する需要の高まりから、高効率な研磨が行える酸化セリウムとポリウレタン樹脂研磨パッドの組み合わせが主流となっている⁽¹⁾。この酸化セリウムを用いたガラスの研磨では他の砥粒による研磨に比べて、高い研磨能率や高品位な仕上げ面を得ることが可能である。しかし、酸化セリウムはその供給の多くを輸入に頼っており、最近では特定国の輸出規制などから価格の高騰が問題となっている。そのため、酸化セリウムの使用量削減技術の確立は急務となっている。筆者らはこの問題に対し、砥粒と母粒子のコアシェル構造を持つ複合砥粒の適用をもって解決できると考えている。

酸化セリウムは比重が約 7g/cm^3 と大きいために水中での沈降速度が速く、さらに再分散も難しいため、スラリーとして用いる際に分散剤が添加される⁽²⁾⁽³⁾。しかし、この分散剤の添加が研磨能率を低下させる原因となっている。一方、複合砥粒では比重が約 1g/cm^3 程度のポリマ微粒子を母粒子に用いて、砥粒と複合化することで比重を軽減し、分散剤を使うことなく分散性を高めている。さらに、複合砥粒は研磨能率を 20% 程度向上させることができることが分かっている⁽⁴⁾。これは加工域に $10\mu\text{m}$ 程度の大きな粒子が存在することで、研磨パッドと工作物の直接接触の機会が減っているためと考えられる。今後、より深刻さを増すレアアースの供給問題に対して更なる研磨能率の向上が必要である。そのためには複合砥粒を用いた研磨における研磨能率向上のための要因を模索し、改善しなければならない。

本研究では、更なる複合砥粒の高効率化のために加工域での滞留性に着目し、新規に母粒子の形状、比重や粒径について変更を試みた。また複合砥粒の製作条件について最適化を行い、さらに複合砥粒の研磨能率の加工条件依存性について検討を行った。また洗浄性向上と酸化セリウムの使用量削減のため、複合砥粒に付着しなかった砥粒を別の粒子に置き換えて実験を行い良好な結果が得られたので、報告する。

2. 滞留性を改善した複合砥粒の開発

これまでの研究⁽⁴⁾において、複合砥粒の母粒子は真球状のポリマ微粒子を採用してきた。研磨能率と母粒子の物性には非常に密接な関係があることが分かっており、特に変形強度に依存していることが示唆されていた⁽⁴⁾。変形強度に依存する原因のひとつとしては、前章で記述を行った研磨パッドと工作物の直接接触が減少した結果、複合砥粒に圧力が効率よくかかっていることが挙げられる。

本研究では、変形強度の最適値を取るだけでは研磨特性の更なる向上は果たせないと考え、加工域における複合砥粒の滞留性に注目した。研磨パッド上での砥粒の動きを拘束し、加工域での滞留性を改善することで研磨能率が向上することは他の研究においても報告されており⁽⁵⁾、研磨パッド上の砥粒の動きを抑制することで、砥粒と工作物間の相対速度が増加することや、同時作用砥粒数の増加によって、研磨能率が増大し酸化セリウムの使用量削減に繋がると考えた。そこで、加工域での滞留性改善のために母粒子の比重や形状について改良を行った。今回用いた母粒子であるポリマ微粒子および子粒子である酸化セリウム砥粒の特性を表 1 に示す。

U-600T (株式会社根上工業製、以下 PU 粒子と呼称) はこれまで用いてきた真球状のポリウレタン粒子であり、その比重は 1.19g/cm^3 と軽い。そこで、滞留性向上を目的としてウレタン粒子の比重を大きくするため、PU 粒子に対し粒径が $0.5\mu\text{m}$ の真球状シリカ粒子 (比重: 2.63g/cm^3) がそれぞれ 30, 45, 60wt% の割合で添加した US-630T, US-645T, US-660T (株式会社根上工業製、それぞれ US(30), US(45), US(60) 粒子と呼称) を採用した。粒子中のシリカ濃度を増加させることによって、母粒子の比重は $1.37, 1.53, 1.63\text{g/cm}^3$ と増加している。US(30) 粒子の外観を図 1(a)、表面の拡大図を図 1(b) に示す。ポリマ微粒子は真球状を保っているが、図 1(a) に挿入されている断面図を見るとシリカ粒子がポリマ微粒子内部に存在していることが分かる。また、図 1(b) の矢印で示す部分より、シリカ粒子の一部は母粒子表面に露出していることが見て取れる。

複合砥粒の製作には、酸化セリウム (昭和電工株式会社製, SHOROX A-10) とシリカ入り粒子を重量比で 12 : 1 の割合で 4 分間混合を行った。混合には株式会社トーシン製ラボニーダーミル TDR-100 1M 型を使用し、混練

温度の設定は 200℃で製作した．その結果，図 1(c)に示すように砥粒の付着量が十分ではなく，ポリマ微粒子表面が直接見える部分が多かった．そこで，ラボニーダーミルの設定温度を 230℃に上昇させて再度製作を行った結果，図 1(d)のように砥粒を母粒子の全面に付着することができた．これはシリカ入りポリマ微粒子の融点が 215℃付近であることが原因であると考えられ，ポリマ微粒子の表面が溶けることによって砥粒が付着しやすくなっていることが考えられる．このことから，シリカ入り粒子を用いた複合砥粒の製作には 230℃の条件が適していると考え，US(30)粒子の他にも US(45)粒子および US(60)粒子についても 230℃で 4 分間攪拌混合を行い，複合

Table 1 Characteristics of mother particles and abrasives

Particle name	PU	US(30)	US(45)	US(60)	UD1	UD2	UD3	CeO2
Model name	U-600T	US-630T	US-645T	US-660T	FF-611T	FF-613T	FF-621T	A-10
Mean diameter [μm]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.37
Specific gravity [g/cm ³]	1.19	1.37	1.53	1.63	1.31	1.38	1.16	6.96
Material	Polyurethane	Polyurethane Silica	Polyurethane Silica	Polyurethane Silica	Polyurethane, polymethylmethacrylate	Polyurethane, polymethylmethacrylate	Polyurethane, polymethylmethacrylate	Cerium oxide
Characteristics	-	SiO ₂ content 30 wt%	SiO ₂ content 45 wt%	SiO ₂ content 60 wt%	Nonspherical surface	Nonspherical shape	Nonspherical surface	-

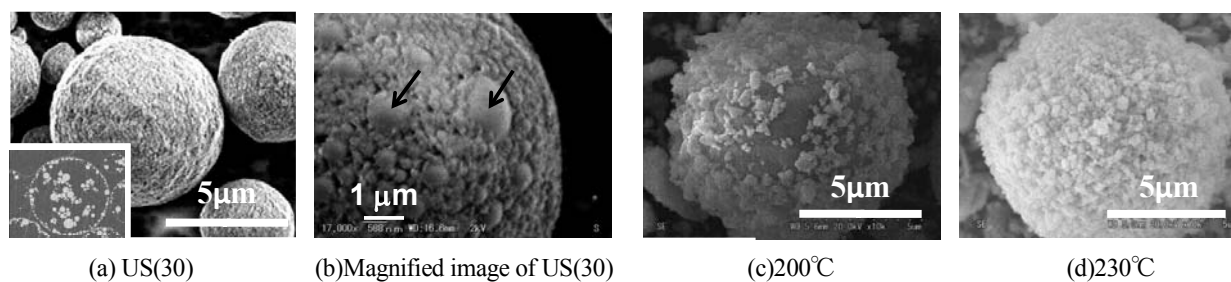
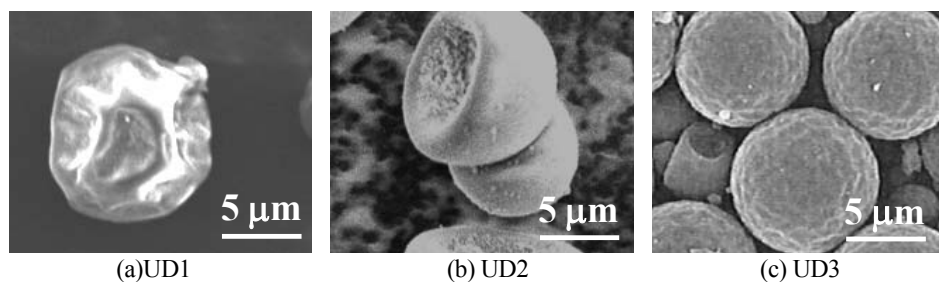

 Fig.1 SEM images of SiO₂ mixed mother particles and composite abrasives, the insets in Fig.(a) shows section figure of US(30)


Fig. 2 SEM images of nonspherical mother particles

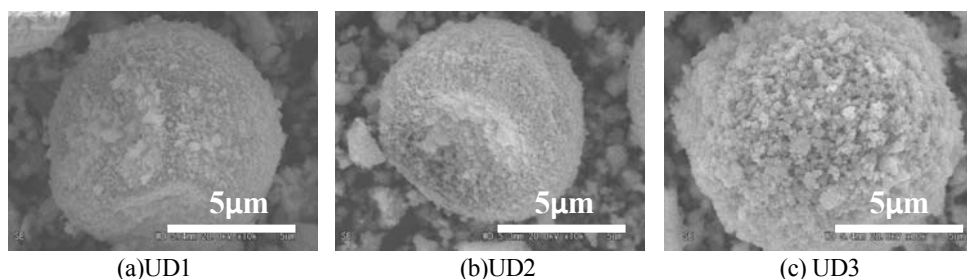


Fig.3 SEM images of composite abrasives using nonspherical particles

砥粒を製作した。その結果、全ての粒子において、砥粒の母粒子表面への全面的な付着が観察された。

次に、母粒子の形状を転がりにくいものとする事で複合砥粒の滞留性向上を図り、図2に示すような非真球状の形状の母粒子を採用した。本研究で使用した異形母粒子は根上工業株式会社製 FF-611T, FF-613T, FF-621T (それぞれ UD1, UD2, UD3 粒子と呼称) の3種類で、ポリウレタンと架橋ポリメタクリル酸メチルの共重合体粒子である。この二種類の材料について、その配合比を変更することで形状の制御が可能となっている。UD1 粒子と UD3 粒子はそれぞれ表面に凹凸を持った形状をしており、凹凸の形状が異なっている。UD1 粒子は凹凸の程度が大きく、数が少ない。それに対し、UD3 粒子は細かい凹凸が数多く存在しているのが特徴である。また UD2 粒子はお椀のような形状をしている。異形粒子は表1に示されるような物性を持っており、酸化セリウムと UD1 粒子を重量比で 12:1 の割合で 230℃、4 分間ラボニーダーミルで混合して製作した。その結果、図 3(a)のように母粒子表面の全面に付着させることが可能になった。他の粒子についても複合化の際には 230℃で行った。その結果、図3に示すように全ての粒子で母粒子表面の全面に砥粒の付着が見られた。また、水に分散させた複合砥粒を乾燥させ、観察を行っても子粒子は付着状態を保っていた。

シリカ入りの高比重粒子と異形粒子を用いて製作した複合砥粒を用いて、表2に示す研磨条件で研磨実験を行った。研磨装置には、定盤径が 380mm の片面精密ラッピング装置 (株式会社岡本工作機械製作所製, SPL15) を用いた。工作物にはソーダガラスを使用し、3 個の工作物を直径 90mm の治具に中心から半径で 35mm の位置に 120 度間隔で配置した。工作物表面は前処理として GC#1200 (昭和電工株式会社製) 砥粒を用いてラッピングを行い、表面粗さ Ra を約 0.4 μm に揃えてから実験を行った。研磨パッドは、酸化セリウム含有の発泡ポリウレタンパッド (九重電気株式会社製, KSP-66A) を用いた。研磨パッドの表面は研磨装置上にて刃先曲率半径が 1mm のバイトを使用して、切込み量 150 μm 、バイト送り速度 10mm/min、パッド回転速度 200rpm の条件でフェイスングを行った。その後、#100 のダイヤモンド電着ドレッサを用いてドレッサおよびパッド回転速度 60rpm の条件でドレッシングを 10 分間行った。研磨能率 P は研磨前後の工作物の重量差を電子天秤にて測定し、工作物の比重から平均的な除去速度を算出した。仕上げ面粗さ R は白色光干渉式非接触 3 次元表面形状・粗さ測定機 (Zygo New View5032, 以下 Zygo と表記する) を用いて、カットオフ値 80 μm の高域フィルタを適用し平均粗さ Ra の測定を行った。

シリカ入り粒子の複合砥粒を用いた場合の研磨特性を図4に示す。いずれの複合砥粒を用いた研磨も酸化セリウム砥粒のみで行う従来研磨に比べると高い研磨能率を発現した。特に、US(30)粒子を母粒子に用いた複合砥粒研磨では、従来研磨に比べて研磨能率が約 33%向上した。また、この結果は従来の真球状ポリウレタン粒子であ

Table 2 Polishing condition

Polishing machine	Lapping machine SPL-15 Okamoto machine tool works, Ltd
Workpiece	Sodalime glass: $\phi 20 \times t 10 \text{ mm}$ Surface roughness: Ra 0.4 μm
Pressure	20kPa
Work/Lap rotation	60min ⁻¹
Polishing time	30min
Polishing pad	Cerium pad KSP-66A Kokonoe electric Co.,Ltd..
Abrasives	Composite abrasives, CeO ₂ (SHOROX A-10, Showa Denko K.K.)
Concentration of slurry	3wt% in deionized water
Supply rate of slurry	25mL/min

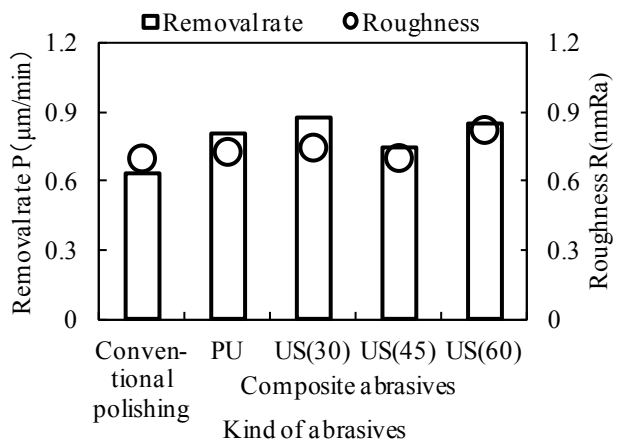


Fig.4 Polishing characteristics of composite Abrasives with US particles

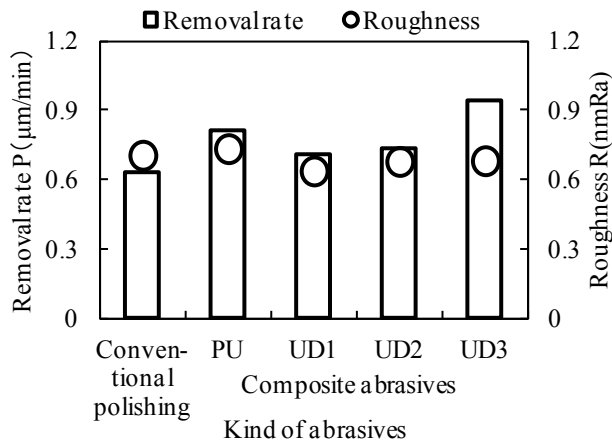


Fig.5 Polishing characteristics of composite abrasives with UD Particles

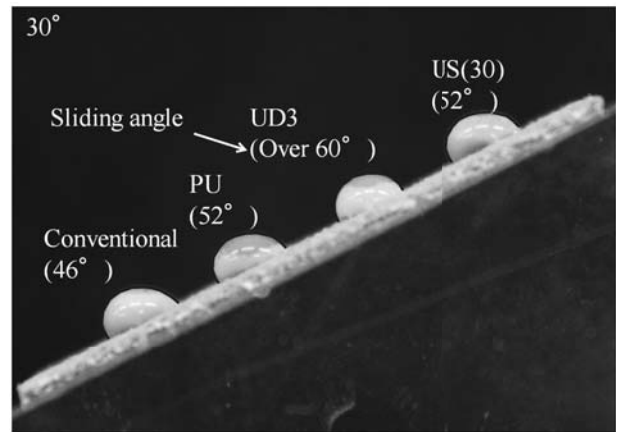


Fig.6 Sliding angle of composite abrasives

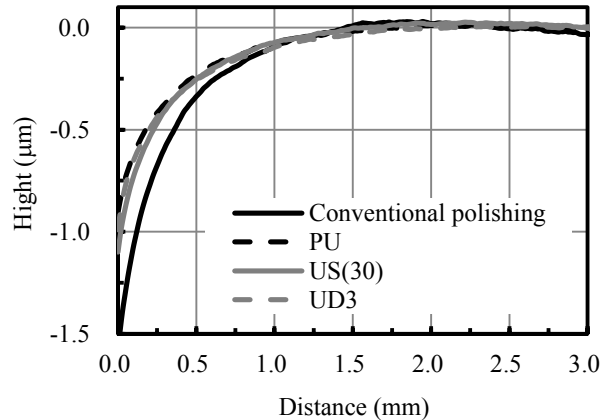
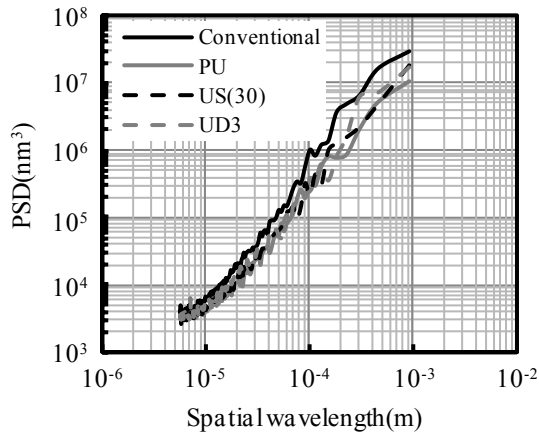


Fig.7 Power spectral density profiles of polished glass surfaces Fig.8 Improvement of edge geometry using by composite abrasives

る PU 粒子の複合砥粒を用いた研磨と比較しても高い研磨能率である。この結果は、単位砥粒あたりの切り込み量増加が原因であると考えられる。一方で、シリカ粒子の添加量を増やすと研磨特性は悪化する傾向にあった。仕上げ面粗さは複合砥粒では従来研磨よりも悪化することが確認された。これは単位砥粒あたりの切り込み量が増加したためであると考えられる。また、シリカ入りの母粒子に関してはシリカ粒子の添加量を増やすことで、母粒子の変形強度など機械的物性が変化し、さらにはシリカ粒子が母粒子表面に露出する量が増え、研磨特性に悪影響を与えたためではないかと考えられる。次に異形粒子を母粒子に用いた時の複合砥粒の研磨特性を図5に示す。異形粒子についても、今回採用した全ての複合砥粒で従来研磨よりも高い研磨能率を発現することが分かった。また、異形粒子を母粒子に用いた場合は、シリカ入り粒子と異なり全ての複合砥粒を用いた研磨で仕上げ面粗さが改善されることも判明した。特に、UD3 粒子を用いた複合砥粒研磨は、今回の実験の中でも最も優れた研磨特性を示した。研磨能率は従来研磨と比較して約 50% 向上しており、これは研磨時間を 2/3 に短縮することが可能なことを意味しており、酸化セリウムの使用量を約 30% 低減することができる。これらの複合砥粒を用いた際に研磨能率が向上する原因について、滞留性が関与していることが考えられる。その滞留性を評価するためにスラリーの滑落角の測定を行った。具体的には研磨パッド上にマイクロピペットを用いて 0.1mL ずつ滴下し、その後研磨パッドを徐々に傾け、スラリーが滑り落ちる研磨パッドの角度を計測した。各スラリーの滑落角を図6に示す。酸化セリウムが単体で分散しているスラリーに比べ、複合砥粒が分散しているスラリーでは全般的に

滑落角が大きくなる傾向となった。最も研磨能率が高かった UD3 粒子を用いた複合砥粒を分散したスラリーで最も滑落角が大きくなる結果となり、滑落角と研磨能率には強い相関があり、滑落角が大きいほど研磨能率が高くなることを示している。これらの結果から改良を行った母粒子によって滞留性を改善し、複合砥粒の研磨特性を向上させ、酸化セリウムの使用量を削減できることが分かった。

最後に、ガラス工作物の加工面についてさらに詳しく解析を行った。まず、工作物表面の粗さに関するパワースペクトル密度 (Power spectral density; PSD) 解析を行った。PSD 解析は特定の空間波長での振幅強度に関連するパラメータで表面を解析するものであり、空間波長ごとでの凹凸の程度を考慮した解析となっている。図 7 は研磨加工後のガラス工作物表面を測定したデータを基に PSD 解析を行った結果である。測定を行った空間波長の全領域 ($10\mu\text{m}$ から 1mm の範囲) にて、全ての種類の複合砥粒研磨が通常研磨よりもガラス工作物表面のパワースペクトル密度が小さく、特に長空間波長領域において顕著な傾向を示した。さらに、研磨加工後の工作物の縁形状についても、計測を行い評価を行った。その結果を図 8 に示す。通常研磨では $1.5\mu\text{m}$ 程度の縁だれが発生しているのに対して、複合砥粒研磨では同じ研磨パッド、同じ加工条件下でも縁だれが $1.0\mu\text{m}$ 程度まで軽減されていることが判明した。これは酸化セリウム単体よりも、直径の大きな複合砥粒が加工域に存在することで、工作物外縁の研磨パッドへのめぐりこみを抑えるためであると考えられる。

3. 複合砥粒の研磨特性の加工条件依存性

上述のように形状や比重について改良を行った母粒子を用いて複合砥粒を製作し、その研磨特性について検討した結果、異形粒子の UD3 粒子を用いた複合砥粒が最も高い研磨能率を示した。異形粒子を母粒子に用いることで研磨能率の向上を果たしたが、その原因を解明するため、表 2 の加工条件を基本にして、速度、圧力、砥粒濃度、分散剤の添加の有無、スラリー流量を変更して実験を行った。そして、これらの条件が研磨特性に与える影響について調査するため、複合砥粒を用いた研磨とセリアのみの通常研磨で比較を行った。図 9 に定盤/工作物回転速度と研磨能率の関係を、図 10 には研磨能率と研磨圧力の関係をそれぞれ示す。通常研磨および複合砥粒を用いた研磨共に、回転速度および研磨圧力に対し、Preston の法則通りほぼ線形的に増加する傾向が確認された。回転速度が 30rpm の時には、通常研磨と複合砥粒では同程度の研磨能率であったが、回転速度を $60, 90\text{rpm}$ と大きくすることにより複合砥粒を用いた研磨の方が高い研磨能率を得る結果となった。これは高回転速度領域において、砥粒により大きな遠心力が作用している状態で、複合砥粒の滞留性の効果が顕著に表れることで研磨能率が向上したと考えられる。また、研磨圧力に関しては、 10kPa の時に複合砥粒を用いた研磨と通常研磨の研磨能率は同程度となったが、 20kPa と 30kPa の時は高い研磨能率を示し、 30kPa の条件下では砥粒のみの研磨の研磨能率の増加に比べ、複合砥粒の研磨能率の増加はより大幅なものとなった。これは従来の砥粒と複合砥粒で工作物と研磨パッドの間隔が変わることに由来していると考えられる。従来の砥粒は粒径が小さいため、高压の条件下では工作物と研磨パッドの直接接触している面積が増え、砥粒と工作物が接触している面での圧力が少ない。一方、

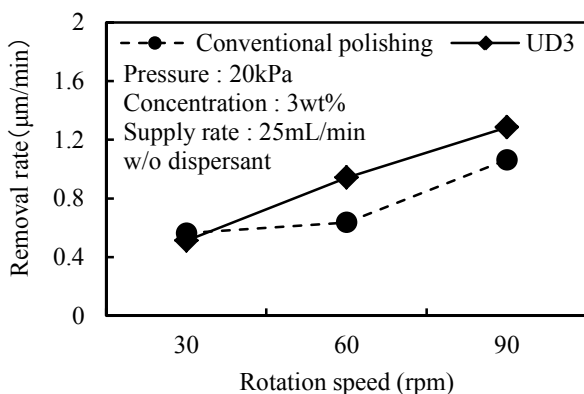


Fig. 9 Relationship between removal rate and rotation rate

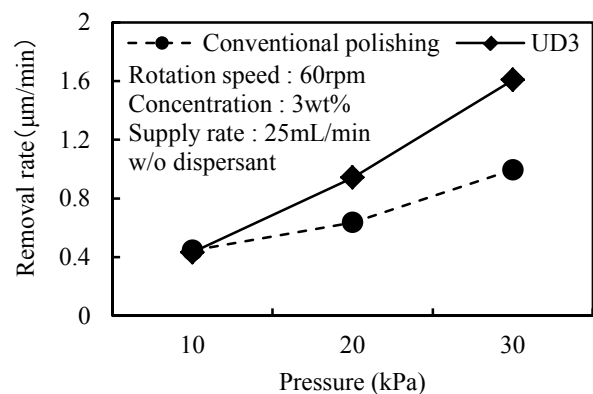


Fig. 10 Relationship between removal rate and pressure

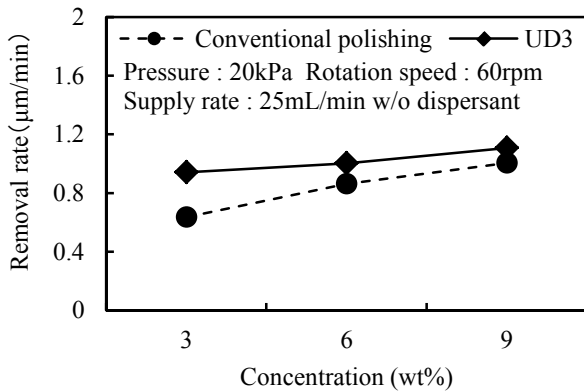


Fig. 11 Relationship between removal rate and concentration of abrasives

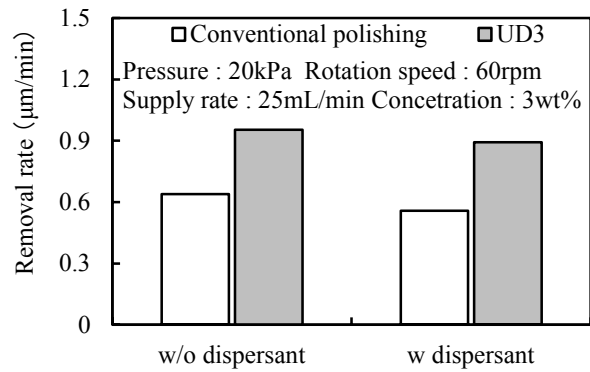


Fig. 12 Effect of dispersant on removal rate

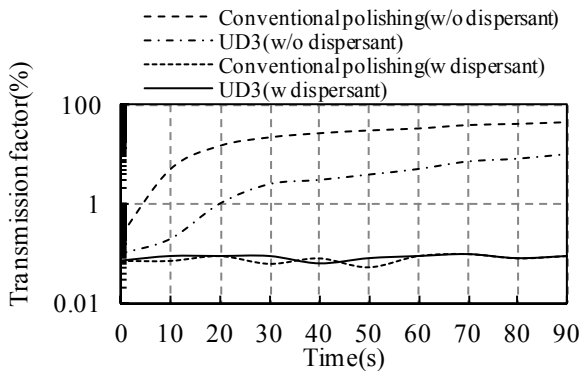


Fig. 13 Characteristics of precipitation of composite abrasives

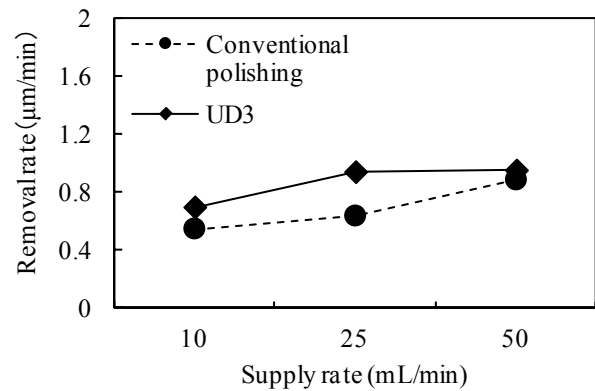


Fig. 14 Effect of Supply rate of slurry

複合砥粒は従来の砥粒に比べて粒径が大きいため、工作物と研磨パッドの間隔を広げることができ、高圧条件下においても、研磨パッドと工作物の直接接触を防ぎ、砥粒へ効率良く圧力を与えることができると考えられる。

次に、スラリー中の砥粒濃度と研磨能率の関係について評価を行った。その結果を図 11 に示す。通常研磨と複合砥粒を用いた研磨が、それぞれ大きく異なる特徴を持っていることが分かった。通常研磨では、砥粒濃度の増加に伴い、研磨能率の上昇傾向が見られた。複合砥粒を用いた研磨では、通常研磨と違い、低濃度の条件でも高い研磨能率を発現した。この結果から、従来の砥粒で行っていた研磨に比べて、複合砥粒を用いた研磨では研磨能率を維持したまま砥粒濃度を低くすることが可能であり、これは酸化セリウムの使用量削減に大きく寄与できるものと期待される。

さらに、スラリーに対する分散剤の添加による研磨特性への影響について評価した。第 1 章でも記述したように酸化セリウムの比重は比較的大きく、水への分散性が悪く、攪拌を行わなければただちに沈殿が生じる。そのため、一般的に研磨の現場ではスラリーへの分散剤の添加が行われている。今回の実験では、砥粒にこれまで使用した酸化セリウムに分散処理を施したもの（昭和電工株式会社製、SHOROX A-10 KT）を用いた。図 12 に実験結果を、図 13 に各スラリーの透過率の経時変化を示す。スラリーの透過度の経時変化を光電センサ（株式会社キーエンス製耐油・防水光電センサアンプ PX-10、耐油・防水光電センサヘッド PX-H72G）を用いて計測し、スラリーの沈降特性の評価を行った。スラリーの透過度が小さいほど、分散が良い傾向になる。分散剤を添加した砥粒を用いた場合も、複合砥粒を用いた研磨が通常研磨を上回る研磨能率を発揮することが確認された。また、いずれの場合も分散剤を添加した時に研磨能率の低下が見られたが、これは分散剤の効果によって砥粒が滑りやすくなり、加工域での砥粒の滞留性が低下したためであると考えられる。さらに沈降特性を評価した結果、分散剤

が添加されている砥粒を使用して製作した複合砥粒も分散状態は良好であり、複合砥粒製作時の熱では分散剤が除去されていないことが分かった。

最後に、スラリー流量と研磨能率の関係について評価を行った。その結果を図 14 に示す。砥粒のみの研磨では徐々に研磨能率が向上していくのに比べて、複合砥粒研磨では 25mL/min の時にピークを迎え、50mL/min の時には研磨能率に変化が無かった。これは、スラリー濃度の場合と同様に、複合砥粒の場合、滞留性が良いために少量の研磨液流量で研磨特性が飽和することを意味している。

4. 分級複合砥粒の加工特性と滞留性の関係

前報⁽⁴⁾にて、複合砥粒を製作する際に母粒子に付着されなかった酸化セリウム砥粒の分級を行った。分級することで、余分な酸化セリウムを除去し、複合砥粒のみで研磨を行うことで、洗浄性を高め更なる酸化セリウムの使用量削減に繋がる。そこで、本研究では PU 粒子や研磨能率の高かった DM3 粒子の複合砥粒について分級作業を行い、研磨特性への影響について検証した。

分級には前報と同じ沈降分級法を用いた。分級前後の複合砥粒の粒度分布を図 15 に示す（株式会社セイシン企業製, LMS-2000e を使用）。分級前の複合砥粒の粒度分布は図 15(a) に示すように広い領域で粒径が分布しており、ポリマ微粒子の平均粒径である 10 μ m と酸化セリウムの平均粒径である 1 μ m 付近にピークが二つ立っていることが分かる。そのため、複合砥粒全体の平均粒径は約 5 μ m となっている。一方、分級後の複合砥粒の粒度分布は図 15(b) に示されるようにシャープな分布になっている。このことから、母粒子に付着しなかった 1 μ m 程度の酸化セリウムが取り除かれていることが分かる。分級して得た U-600T と FF-621T の複合砥粒を用いて、表 2 の条件で研磨実験を行った結果を図 16 に示す。双方の複合砥粒において研磨能率の低下が発生した。しかし、FF-621T の複合砥粒は U-600T の複合砥粒に比べて研磨能率の低下が抑制されていた。これは FF-621T が複合砥粒の滞留性を改善させているためであると考えられる。さらに表 3 に示すように複合砥粒は分級前後で比重が異なっており、比重が小さくなった滞留性に悪影響を及ぼしていると考えられる。

分級した複合砥粒の研磨能率向上には、複合砥粒の動きを抑制する比重の大きい粒子を添加することが効果的であると考え、表 3 に示す比重の重い三酸化タングステンの適用を行った。表 3 に示す酸化セリウム砥粒とポリマ微粒子、複合砥粒の分級前後の比重から、分級時に摘出された酸化セリウム砥粒の重量を導き出した。その結果、分級前の状態では分級した複合砥粒と砥粒の割合が重量比で約 1:3 程度であることが分かった。そこで、スラリーに分級を行った後の複合砥粒を 0.75wt% とし、これに酸化セリウム砥粒および平均粒径 0.8 μ m の三酸化タングステンを 2.25wt% 混合し、研磨実験を行った。また、三酸化タングステンのみを 2.25wt%, 5wt%, 10wt% 混合したスラリーを作製し、研磨実験を行い三酸化タングステン単独での研磨特性を調査した。分級した複合砥粒に酸化セリウムを追加した実験の結果を図 17 に示す。まず、分級した複合砥粒に酸化セリウム砥粒を追加することで研磨能率の回復が見られ、未分級の複合砥粒とほぼ同等の研磨能率を示した。次に、三酸化タングステンを分級した複合砥粒に追加した実験の結果を図 18 に示す。三酸化タングステンを添加した場合も研磨能率が向上し

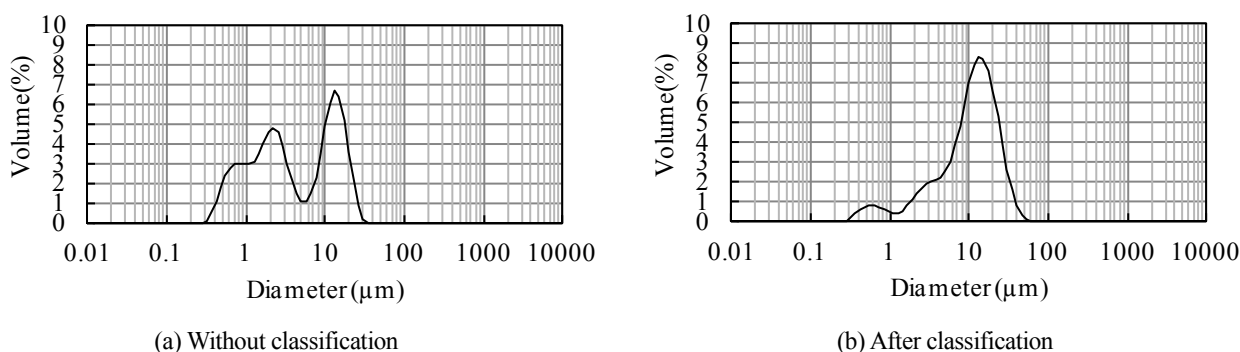


Fig. 15 Grain diameter distribution of composite abrasives

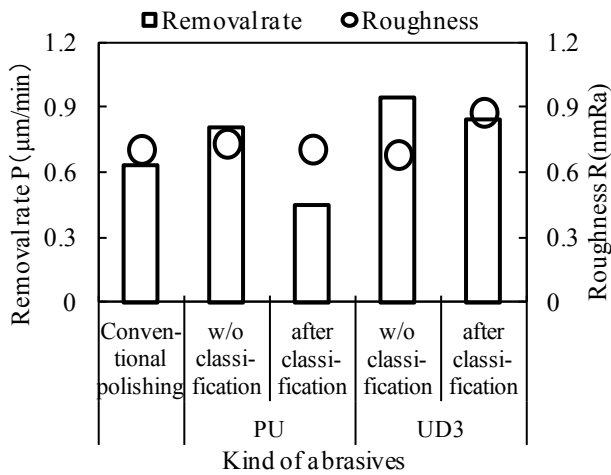


Fig. 16 Effect of slurry classification on polishing characteristics

Particles	Mean diameter[μm]	Specific gravity [g/cm ³]	Material
A-10	1.2	6.96	Cerium oxide
WO ₃	0.8	7.16	Tungsten trioxide
Composite abrasive FF-621T before classification	2.58	4.96	Cerium oxide and polymer particle
Composite abrasive FF-621T after classification	10.6	2.84	Cerium oxide and polymer particle

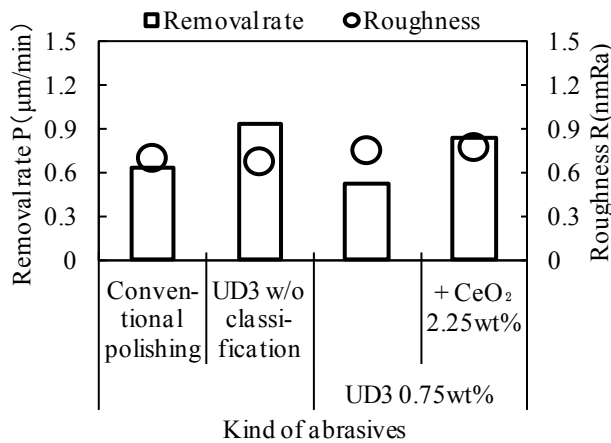


Fig. 17 Polishing characteristics of composite abrasives after classification added CeO₂ particles

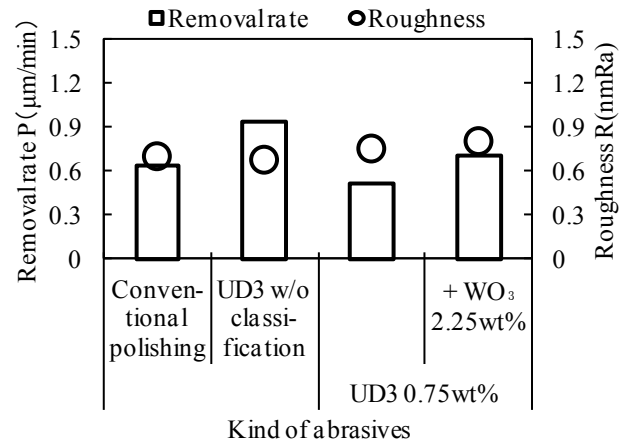
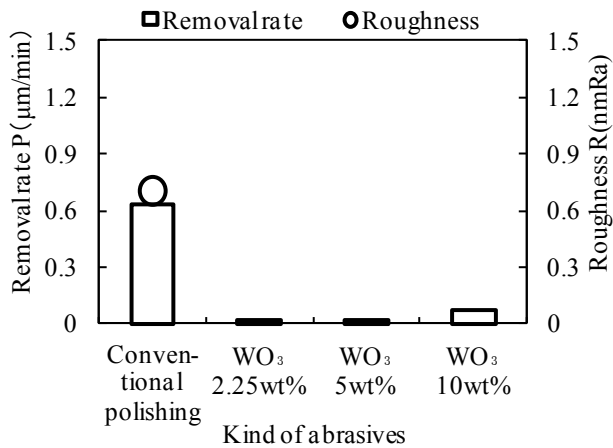
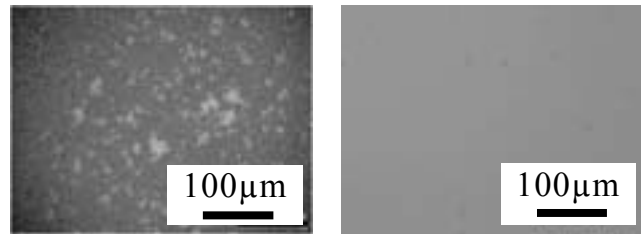


Fig.18 Polishing characteristics of composite abrasives after classification added WO₃ particles

た。また、同時に三酸化タングステンのみで研磨を行った実験の結果（図 19）から、三酸化タングステン単体には研磨作用がほとんど無いことが分かっており、これらの結果から三酸化タングステンは複合砥粒の動きを阻害し、加工域での滞留性を高める効果があると考えられる。また、分級した複合砥粒と三酸化タングステンを混合したスラリーを用いて研磨を行った後の加工面について、洗浄性を評価するため 1 分間超音波洗浄をした後の状態をマイクロスコプ（株式会社キーエンス製、VHX-1000）で観察した。観察した表面を図 20 に示す。図 20(a) の従来研磨後の表面に比べると、図 20(b) の複合砥粒と三酸化タングステンをを用いて研磨した後の表面は、砥粒の付着がほとんどなく、清浄な面であることが分かる。このように洗浄性についても向上しており、これは前報で報告した分級した複合砥粒の洗浄性向上効果と、三酸化タングステンがガラスと親和性を持っていないことが原因であると考えられる。

これらの結果から、複合砥粒を用いた研磨では研磨作用の多くが複合砥粒つまり母粒子表面に付着した砥粒によるものであり、付着しなかった砥粒が研磨作用に直接関わることは少なく、あくまで複合砥粒の動きを阻害するためだけに使用されていたということが導き出される。動きを阻害する粒子を全く研磨作用のない粒子に置き換えても同等の研磨能率を発現することができ、今回の三酸化タングステンをを用いた実験では、酸化セリウムの使用量は従来研磨法と比較して約 80% 低減することが可能になっている。

Fig.19 Polishing characteristics of WO₃ particles

(a)Conventional polishing

(b)UD3+WO₃

Fig.20 Improvement of cleanability by composite abrasives

5. 結 語

酸化セリウムの使用量削減技術に関して、複合砥粒の適用を試みた。さらなる複合砥粒の研磨能率向上のために、加工域での砥粒の滞留性に着目し、改善を行い下記の結果を得た。

1. 複合砥粒の滞留性向上のために母粒子に改良を行ったところ、比重について改善したウレタン粒子中に30wt%シリカが配合したUS(30)粒子を複合砥粒の母粒子に使用したところ、従来研磨比で約33%の研磨能率向上を果たした。また、形状について改善を行った表面にディンプル形状を持った異形粒子であるUD3粒子を母粒子に用いたところ、従来研磨比で約50%の研磨能率向上を果たした。

2. 複合砥粒のスラリーについて滑落角を計測したところ、異形粒子の砥粒の滞留性の向上が判明した。また、PSD解析や縁形状についても調査したところ、全てにおいて複合砥粒を用いた研磨が通常研磨よりも優れていた。

3. 複合砥粒研磨の加工条件依存性について検証したところ、UD3粒子を用いた複合砥粒では従来研磨に比べて、薄いスラリー濃度や少ないスラリー流量でも高い研磨能率を発現することが判明し、酸化セリウムの使用量削減に効果があることが分かった。

4. セリウムの使用量削減のため、複合砥粒に含まれる余剰な酸化セリウムを取り除く分級作業を行った。その結果、研磨能率の低下が見られたが、加工域での滞留性が向上している異形粒子の複合砥粒の方が研磨能率への影響が少なかった。

5. 分級した複合砥粒に酸化タングステンを添加したところ、研磨能率の上昇が見られ、酸化セリウムの使用量を80%低減できることが分かった。また、このスラリーを用いて研磨を行った時、加工後の工作物の洗浄が容易になることが判明した。

謝 辞

本研究にあたりポリマ微粒子をご提供頂きました根上工業(株)の関係各位に感謝致します。また 本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 希少金属代替プロジェクト「精密研磨向けセリウム使用量低減技術開発および代替材料開発」の援助を受けて行われました。ここに深く謝意を表します。

文 献

- (1) 河西敏雄, “研磨加工技術”, 表面技術, Vol.57, No.11(2006), pp.744-751
- (2) 山田康博, 山口武亮, 研磨用砥粒分散剤及び研磨用スラリー, 日本国特許 2001-294848 (2001).
- (3) 増田知之, 小原進彦, ガラス研磨用研磨材およびそれを用いた研磨方法, 日本国特許 2000-144112 (2000).

- (4) 一廻穂直聡, 山口雄也, 櫻井健行, 谷泰弘, 金泰元, “洗浄性を考慮した複合砥粒の開発とその研磨特性”, 日本機械学会論文集 C 編, Vol.75, No.757(2009), pp2429-2434
- (5) 佐藤誠, 亀山哲也, 野波亨, 佐々木節夫, “隙間材入りガラスディスク研磨スラリーの開発 : 脂肪酸塩の研磨性能に対する効果”, 精密工学会誌論文集, Vol.71, No.7(2005), pp916-920

Atomic Structure and Lattice Dynamics of Cu(001) Surface Studied by High-resolution Medium Energy Ion Scattering

Taishi Matsuda, Yuta Aiba, Ryota Ichiba, Akio Hayashi, Akihiko Fujii,

Jyunki Morimoto and Yoshiaki Kido

Molecular dynamics (MD) simulations for Cu(001) surface using the embedded-atom method predicted a significant top-layer contraction and second-layer expansion as well as strongly enhanced thermal vibrations in both surface normal and lateral directions. In this study we analyze the relaxation of the Cu(001) surface together with the enhanced and correlated thermal vibrations by high-resolution medium energy ion scattering (MEIS) using 120 keV He^+ ions. The relaxed surface structure is determined by a simple trigonometry using the shadowing effect. We also measure the MEIS spectra under the conditions of $[00\bar{1}]$ -, $[10\bar{1}]$ - and $[11\bar{1}]$ -incidence and random-, $[101]$ -, $[111]$ - and $[221]$ -emergence. The surface peak observed is decomposed into each scattering component from the top-, 2nd-, and 3rd-layer atoms using asymmetric line shapes given by the coupled channel method. The close encounter probability (P_{CL}) for each layer atoms derived in such a way is compared with that calculated from the Monte Carlo simulations of ion trajectories along the above major crystalline axes by varying the enhanced vibration amplitudes and correlations. The simulation continues until the calculated P_{CL} values coincide with those derived from the layer-by-layer analysis of the observed MEIS spectrum. The results obtained are compared with the predictions of the MD simulations and the Debye model.

Key Words; Relaxed Cu(001) Surface, Enhanced and Correlated Thermal Vibrations, Medium Energy Ion Scattering

E-mail: ykido@se.ritsumei.ac.jp (Yoshiaki Kido)

*Department of Physics, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University,
Kusatsu, Shiga-ken 525-8577, Japan*

1. Introduction

The (111) surface of a crystal taking a face-centered cubic lattice (fcc) is close packed and thereby most energetically stable. Therefore, another one such as (001) surface generally tends to be relaxed significantly and sometimes reconstructed to lower the surface energy. The Cu(001) has a typical relaxed surface without reconstruction. According to previous investigations based on spectroscopic techniques[1-5] and theoretical calculations[6], the top inter-layer is contracted, while the 2nd inter-layer expanded. In addition, strong enhancements of the root-mean-square thermal vibration amplitudes take place in both lateral ($u_{//}$) and surface normal ($u_{\perp}$) directions compared with the bulk thermal vibration amplitude (u_{bulk}). For precise analysis, however, correlated thermal vibrations should be taken into account in any techniques. Despite that, in many cases, the correlation effect has not been considered. Only the previous MEIS analysis[4] employed a simple reduction factor which took account of the correlation effect to some extent.

Previously, we determined the top interlayer distance as well as enhanced and correlated thermal vibrations of the close-packed Cu(111) surface by high-resolution medium energy ion scattering (MEIS)[7]. It was revealed that the top interlayer distance is slightly contracted by 0.5 % and the thermal vibration amplitude in surface normal direction ($u_{\perp}$) is significantly enhanced by 70 %, while only slightly enhanced by 10 % in the lateral direction ($u_{//}$). The results presented above are in agreement with the molecular dynamics (MD) simulations using the embedded-atom method (EAM)[7]. However, the correlation coefficient determined by MEIS to be +0.24 is considerably smaller than that (+0.40) estimated from the MD simulations for the nearest neighbor atoms in the [101]-string. The correlation coefficients for the atoms located in other strings were not analyzed because of some experimental constraint.

In this study, we determine precisely the top and 2nd inter-layer distances for Cu(001) by the shadowing effect resulting from a particle nature of medium energy He ions, which indeed makes shadow cones behind surface atoms. Monte Carlo (MC) simulations of ion trajectories along some major crystal axes allow for calculating the close encounter probability P_{CL} for each layer atoms by varying the enhanced thermal vibration amplitudes and correlations. The MC simulation is continued until the calculated P_{CL} values coincide with those derived from the layer-by-layer analysis of the observed MEIS spectrum. In such a way, we determine the enhanced thermal vibration amplitudes ($u_{//}, u_{\perp}$) of the top-layer atoms as well as the correlation coefficients between the 1st and 2nd nearest neighbor atoms in the [101] and [001] strings for the motion perpendicular to each string. Therefore, it is essential to employ a reliable line shape for each scattering component. The previous MEIS spectrum analysis[7] used asymmetric Gaussian shapes. It was found out later that the line shape for the scattering component from the top layer atoms was well reproduced by an exponentially modified Gaussian (EMG) profile[8,9]. This EMG line shape was also applied successfully to analysis of the MEIS spectra observed for Au nano-clusters[10,11]. Thus we employ the EMG line shape to deconvolute the observed MEIS spectrum in the present analysis. The results obtained here are compared with the theoretical predictions by the Debye approximation and the MD simulations employing the EAM potentials[12].

2. Experimental

Copper is a typical well conductive metal taking a fcc crystalline structure with a lattice constant of $a = 3.615 \text{ \AA}$ (Debye temperature: $\Theta_D = 315 \text{ K}$)[13]. We purchased a disk-shaped and mirror-finished Cu(001) substrate with a purity of 4N from Surface Preparation Laboratory (SPL). The clean Cu(001) surface was prepared by many cycles of sputtering with 0.75-1.5 keV Ar^+ followed by annealing at 650°C for 10 min in ultrahigh vacuum (UHV) and then a (1×1) clear image was observed by reflection high energy electron diffraction (RHEED). No surface contaminations of C and O were confirmed by Auger electron spectroscopy and high-resolution MEIS. Then the sample was transferred to an UHV scattering chamber and mounted on a 6-axis goniometer. A 120 keV He^+ beam was incident on the sample surface and scattered He^+ ions were energy-analyzed by a toroidal electrostatic analyzer (ESA) with an energy resolution of $\Delta E/E \cong 1 \times 10^{-3}$ (full width at a half maximum: FWHM)[14,15]. Such an excellent energy resolution allowing for layer-by-layer analysis was achieved mainly by making a well collimated beam size of 0.18 mm in the horizontal plane and a good spatial resolution of $40 \text{ }\mu\text{m}$ of the position sensitive detector connected to the toroidal ESA. The detection efficiency and the solid angle subtended by the toroidal ESA detector were $\varepsilon = 0.44$ and $\Delta\Omega = 7.64 \times 10^{-5} [\text{str}]$, respectively. It is crucial to measure precisely an integrated beam current. For this purpose, the sample was positively biased by $+90 \text{ V}$ to suppress secondary electron emission and the beam current was conducted to ground via an ammeter. In order to avoid radiation damage to the sample surface, we shifted the beam position after accumulating a beam current of $1 \text{ }\mu\text{C}$.

Figure 1 shows a typical MEIS spectrum (circles) observed for 120 keV He^+ ions incident along the $[10\bar{1}]$ -axis and backscattered to the $[101]$ -direction. Two surface peaks correspond to the scattering components from two Cu isotopes, ^{63}Cu (69 %) and ^{65}Cu (31 %). The thick and thin solid curves, respectively are best-fitted total spectrum and decomposed scattering components from the top, second and third layer Cu atoms. The close encounter (hitting) probabilities for the 2nd- and 3rd-layer Cu atoms are

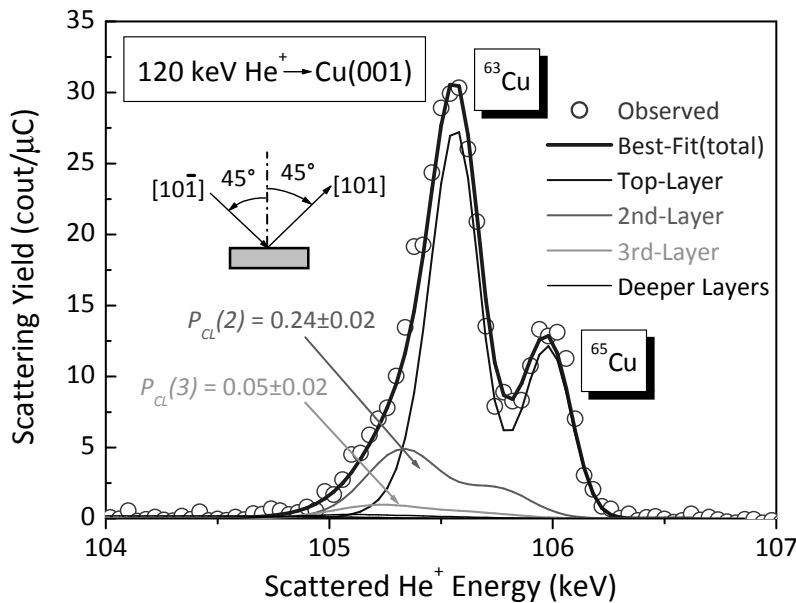


Fig.1. MEIS spectrum (circles) observed for 120 keV He^+ ions incident along the Cu- $[10\bar{1}]$ -axis and scattered to 90° ($[101]$ -axis). Thick and thin solid curves denote best-fitted total and decomposed spectra, respectively.

deduced to be 0.24 ± 0.02 and 0.05 ± 0.02 , respectively by deconvoluting the surface peak. How to decompose the MEIS spectrum will be described later in detail.

3. Monte Carlo Simulations of He Ion Trajectories

The scattering yield from the n -th layer atoms, Y_n is expressed by

$$Y_n = Q (d\sigma/d\Omega) N\Delta x \varepsilon \eta_+ P_{CL}(n) / \cos \theta_{in}, \quad (1)$$

where $E_{out}^{(n)}$ is the emerging energy of He^+ ions scattered from the n -th layer atoms, Q number of incident He^+ ions, $d\sigma/d\Omega$ differential scattering cross section, $N\Delta x$ number of target atoms [atoms/cm²] and η_+ He^+ fraction. The close encounter probability for the n -th layer atoms is denoted by $P_{CL}(n)$ and θ_{in} is an incident angle with respect to surface normal. We employed the scattering cross sections proposed

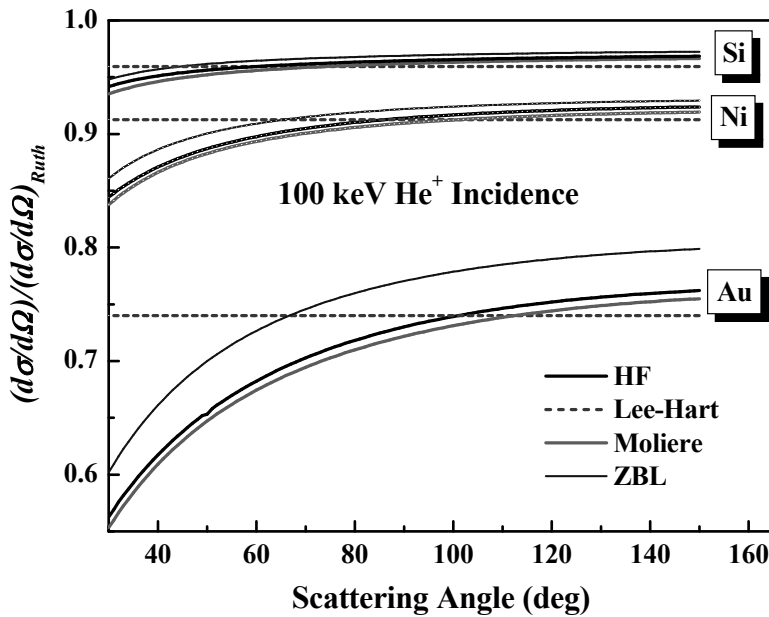


Fig.2. Normalized scattering cross sections dependent on inter-atomic potential for 100 keV He ions scattered by Si, Ni and Au atoms, as a function of scattering angle. Thick solid curves denote the scattering cross sections calculated from HF (black) and Molière (green) potentials. Thin blue curves and red dashed lines are cross sections given by ZBL potential and Lee-Hart formula, respectively.

by Lee and Hart[16], which gives good approximations for relatively low Z-number atoms. Figure 2 shows the scattering cross sections calculated using ZBL[17], Molière potentials and the Lee-Hart approximation for 100 keV He^+ ions scattered from ^{14}Si , ^{28}Ni and ^{79}Au as a function of scattering angle, which are normalized by Rutherford scattering cross sections. Here, the scattering cross sections labeled by HF were calculated using the potentials which were derived by solving the Poisson equation assuming the Hartree-Fock-Slater atomic model[18,19]. It is clearly seen that the scattering cross sections calculated from the Molière potential agree well with those derived from the HF potential in spite of slight underestimate. The simple Lee-Hart expression gives good approximation for Si and Ni in a wide range of scattering angle. In the present analysis, we employed the Lee-Hart formula to calculate the scattering cross sections. In this MEIS spectrum analysis, we used the asymmetric line shape expressed by the EMG function, which was proposed by Grande et al.[8]. The EMG function is given by

$$f(E - E_{out}^{(n)}) = \frac{1}{2\sigma_0} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_0} \left\{ 2(E - E_{out}^{(n)}) - \frac{\sigma_n^2}{\sigma_0} \right\} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E - E_{out}^{(n)} - \sigma_n^2 / \sigma_0}{\sqrt{2}\sigma_n} \right) \right\}\right] \quad (2)$$

where σ_0 is an asymmetric parameter calculated by the coupled channel method[20,21] and σ_n is the energy spread of emerging He^+ ions backscattered from the n -th layer atoms. The square of the energy spread is expressed by

$$\sigma_n^2 = \Omega_0^2 + \Omega_{LS}^2 N \, nd\{K^2 / \cos \theta_{in} + l / \cos \theta_{out}\} \quad (3)$$

where N and d are atomic number density and inter-atomic distance, respectively and K is a kinematic scattering factor. In the present case, the system energy resolution (standard deviation) is

$$\Omega_0 = 10^{-3} E_{out}^{(1)} / 2.3548$$

The energy straggling Ω_{LS} is given by the Lindhard-Scharff formula (v : ion velocity)[20],

$$\begin{aligned} \Omega_{LS}^2(E) &= 0.5 \times \{ 1.36 \chi^{0.5} - 0.016 \chi^{1.5} \} \times (4\pi Z_i^2 e^4 Z_2), \quad (\chi \equiv (v/v_B)^2 / Z_2 \leq 3) \\ v_B &= 2.188 \times 10^8 \quad [\text{cm/s}] \quad e^2 = 14.40 \times 10^{-8} \quad [\text{eV cm}] \end{aligned} \quad (4)$$

If the line shape is exactly given, the MEIS spectrum for He^+ ions scattered from the top layer atoms should be uniquely synthesized. The line shape for each scattering component from the n -th layer atoms was obtained by calculating the energy straggling using the Lindhard-Scharff formula. Using such well defined line shapes, we can decompose a MEIS spectrum uniquely into each scattering component from subsurface atomic layers. Decomposing the observed MEIS spectrum shown in Fig. 1 deduced the close encounter probabilities of 0.24 ± 0.02 and 0.05 ± 0.02 for the 2nd and 3rd layer atoms, respectively, the He^+ fraction of 0.55 and enhanced energy loss, 1.4 times that given by Ziegler's semi-empirical formula[17].

The enhanced thermal vibration amplitudes of the top-layer atoms as well as correlations between the first and second nearest neighbor atoms can be derived by calculating the close encounter probability, $P_{CL}(n)$ for each layer atoms. We performed Monte Carlo simulations of He ion trajectories and calculated

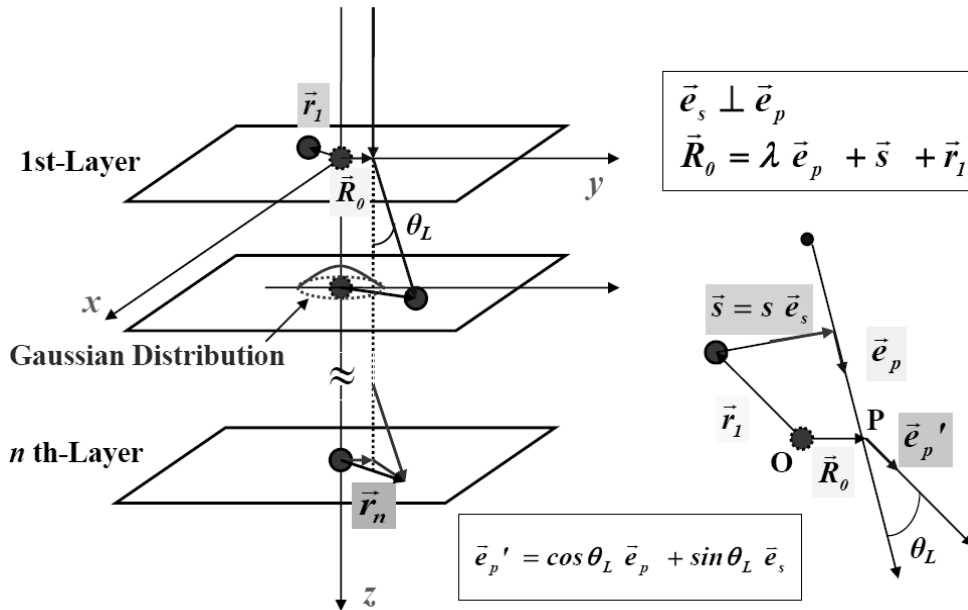


Fig. 3. Ion trajectory along a string. The ion undergoes a series of small-angle collisions from thermally displaced lattice site atoms in the string.

the close encounter probabilities by varying the $u_{//}$ and $u_{\perp}$ values and the correlation coefficients until the calculated $P_{CL}(n)$ values coincide with the observed ones. Note that the close encounter probability is normalized by that for atoms undergoing no shadowing effect, for example, top-layer atoms. Figure 3 shows the schematic of a trajectory of an ion incident along some major crystalline axis. In the case of medium energy He^+ incidence, the time for passing close to a lattice site atom is $\sim 10^{-17}$ s, while the period of the thermal vibrations of Cu at room temperature (RT) is estimated to be $\sim 2 \times 10^{-14}$ s at least from the Debye cut-off frequency ($\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar$; k_B : Boltzmann constant, $\hbar$: Planck constant). Therefore, the lattice site atoms can be regarded to be at rest during the passage of He ions. The ion incident along a crystalline row taken as the z -axis undergoes a sequence of discrete small-angle deflections by the screened Coulomb potential of the atoms along the string. The incident position in the 1st layer is denoted as $\vec{R}_0$, which is generated by uniform random numbers. The position of the atom in the n -th layer $\vec{r}_n$ is given taking into account the enhanced thermal vibration amplitudes and correlation coefficients assumed appropriately. The normalized close encounter (hitting) probability for the n th-layer atoms located in a crystal string (z -axis) is calculated assuming a single-row approximation[23] by

$$\begin{aligned}
 P_{CL}(n) &= \int \dots \int \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r}_0 + \vec{\Delta}_n) d^2 \vec{r}_1 d^2 \vec{r}_2 \dots d^2 \vec{r}_{n-1} d^2 \vec{r}_0 \\
 &= \int \dots \int \varphi(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{2n-1}, \xi_{2n}) d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_{2n-1} d\xi_{2n} \\
 &= Q \int \dots \int \frac{\varphi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2n})}{q(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2(n-1)})} \cdot \frac{q(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2(n-1)})}{Q} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2n} \\
 &\equiv \frac{Q}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\varphi(\xi_1^{(j)}, \xi_2^{(j)}, \dots, \xi_{2n}^{(j)})}{q(\xi_1^{(j)}, \xi_2^{(j)}, \dots, \xi_{2(n-1)}^{(j)})} \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\xi_1 = \frac{x_1}{\sigma_x^{(1)}}, \quad \xi_2 = \frac{y_1}{\sigma_y^{(1)}}, \quad \dots, \quad \xi_{2n-3} = \frac{x_{n-1}}{\sigma_x^{(n-1)}}, \quad \xi_{2n-2} = \frac{y_{n-1}}{\sigma_y^{(n-1)}}, \quad \xi_{2n-1} = \frac{X_n}{\sigma_x^{(n)}}, \quad \xi_{2n} = \frac{Y_n}{\sigma_y^{(n)}}, \quad \text{where } \sigma_x^{(n)} \text{ is a root-mean-}$$

square thermal vibration amplitude (1D: one-dimensional) of the n th-layer atoms in the x -direction and $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n-1})$ is the correlated $2(n-1)$ -dimensional position vector.

$$\begin{aligned}
 \varphi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2n}) &\equiv \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{2n} |S_{2n}|}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2n} \sum_{k=1}^{2n} (S_{2n}^{-1})_{ik} \xi_i \xi_k \right] \\
 q(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2(n-1)}) &= \frac{1}{A} \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{2(n-1)} |S_{2(n-1)}|}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2(n-1)} \sum_{k=1}^{2(n-1)} (S_{2(n-1)}^{-1})_{ik} \xi_i \xi_k \right] \\
 Q &\equiv \int \dots \int q(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2(n-1)}) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2(n-1)} = 1 \quad (6)
 \end{aligned}$$

Here, A is an incident area, $\vec{R}_n : (X_n, Y_n) \equiv \vec{R}_0 + \vec{\Delta}_n$ the ion crossing position in the n th-layer, N the number of incident ions, and S is the correlation matrix given by $S_{ij} = \langle \xi_i \cdot \xi_j \rangle$ ($\langle \rangle$ means a time average), where $\xi \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2(n-1)})$ is the correlated $2(n-1)$ -variate normal distribution. The normalized and correlated position vector ξ is expressed by $\xi = T^{-1} \eta$, where $\eta \equiv (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_{2(n-1)})$ is the normalized position vector generated by assembling the normal distribution of the $2(n-1)$ -univariate independent random variables and the transformation matrix T is given by $\tilde{T} T = S^{-1}$ [24]. A nuclear encounter would have taken

place if the atom residing in the n -th layer were located exactly at $\vec{r}_n = \vec{R}_n = \vec{R}_0 + \vec{\Delta}_n$. Note that only the coordinates in the (x, y) planes are relevant to the problem. We also assumed no correlations between the x and y positions. We determine the enhanced thermal vibration amplitudes, $u_{//}$ and $u_{\perp}$ and the correlation coefficients, S_{ij} in such a way that the assumed values reproduce the close encounter probabilities derived from the observed MEIS spectrum analysis.

The relaxed inter-layer distances, enhanced thermal vibration amplitudes of the top-layer atoms and the correlation coefficients for the first and second nearest neighbor atoms derived from the observed MEIS spectrum analysis are compared with theoretical predictions calculated from the Debye model and the MD simulations using the EAM potential of the FBD (Foiles-Baskes-Daw) type[12]. The bulk and correlated thermal vibration amplitudes are simply expressed by the Debye approximation. The time-varied atomic displacement can be regarded as a wave function, which is expressed by superimposing the standing lattice waves as follows ($\vec{l}$: lattice vector):

$$\vec{u}(\vec{l}) = \sum_{\vec{q}} \sum_{\sigma} \left(\frac{\hbar}{2NM\omega_{q\sigma}} \right)^{1/2} \vec{e}_{q\sigma} [a_{q\sigma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{l}) + a_{q\sigma}^+ \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{l})], \quad (7)$$

where σ , $\vec{e}_{q\sigma}$ and $\omega_{q\sigma}$ represent a vibrational mode (longitudinal or transverse, acoustic or optical), the unit vector directed to wave vector $\vec{q}$ and the corresponding angular frequency of the mode, respectively. The atomic mass and atomic number density are denoted by M and N , respectively and $a_{q\sigma}$ and $a_{q\sigma}^+$ are creation and annihilation operators satisfying the exchange relation. The correlated vibration amplitude between the n -th nearest neighbor atoms is expressed as the following expectation value.

$$\begin{aligned} & \langle \Phi | (\vec{u}(\vec{l}) \cdot \vec{u}(\vec{l} + n\vec{d})) | \Phi \rangle \\ &= \left(\frac{\hbar}{2NM} \right) \sum_{\vec{q}} \sum_{\sigma} \frac{1}{\omega_{q\sigma}} \langle \Phi | [a_{q\sigma} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{l}) + a_{q\sigma}^+ \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{l})] [a_{q\sigma} \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{l} + n\vec{d})) + a_{q\sigma}^+ \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{l} + n\vec{d}))] | \Phi \rangle \\ &= \left(\frac{\hbar}{2NM} \right) \sum_{\vec{q}} \sum_{\sigma} \frac{1}{\omega_{q\sigma}} \langle \Phi | a_{q\sigma} a_{q\sigma}^+ \exp(-in\vec{q} \cdot \vec{d}) + a_{q\sigma}^+ a_{q\sigma} \exp(in\vec{q} \cdot \vec{d}) | \Phi \rangle = \left(\frac{\hbar}{2NM} \right) \sum_{\vec{q}, \sigma} \frac{1}{\omega_{q\sigma}} (2n_{q\sigma} + 1) \cos[n\vec{q} \cdot \vec{d}] \\ &= \frac{\hbar}{M\Omega_{BZ}} \sum_{\sigma} \int \frac{1}{\omega_{\sigma}(\vec{q})} \left\{ \frac{1}{\exp[\omega_{\sigma}(\vec{q})\hbar/k_B T] - 1} + \frac{1}{2} \right\} \cos[n\vec{q} \cdot \vec{d}] d\vec{q} \end{aligned} \quad (8)$$

where d and Ω_{BZ} are the inter-atomic distance in the string and the volume of the first Brillouin zone, respectively. The correlated thermal vibration amplitude for a monatomic crystal is given by

$$\langle \vec{u}(\vec{l}) \cdot \vec{u}(\vec{l} + n\vec{d}) \rangle = \frac{6\pi\hbar}{M\Omega_{BZ}} \int_0^{q_D} \frac{q}{v} \left\{ \frac{1}{\exp(qv\hbar/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right\} \frac{2\sin(ndq)}{nqd} dq, \quad \frac{4\pi}{3} q_D^3 = \Omega_{BZ} \quad (9)$$

where $v = (4\pi/3N)^{1/3} (k_B \Theta_D / 2\pi\hbar)$. If one lets $n = 0$, the root-mean-square bulk thermal vibration amplitude (three-dimensional) is obtained. For Cu at RT, the Debye approximation gives the bulk thermal vibration amplitude of 0.084 Å. Figure 4 shows the correlation coefficients for the motion perpendicular to the [101]-string calculated from the MD simulations[7] and Debye model. The u_{bulk} value of 0.085 Å and the correlation coefficients for the nearest neighbors derived from the MD simulations coincide well with those calculated from the Debye approximation ($u_{bulk} = 0.84$ Å), although slight deviations are seen for the nearest neighbor distance longer than $6 \times \sqrt{2}a$.

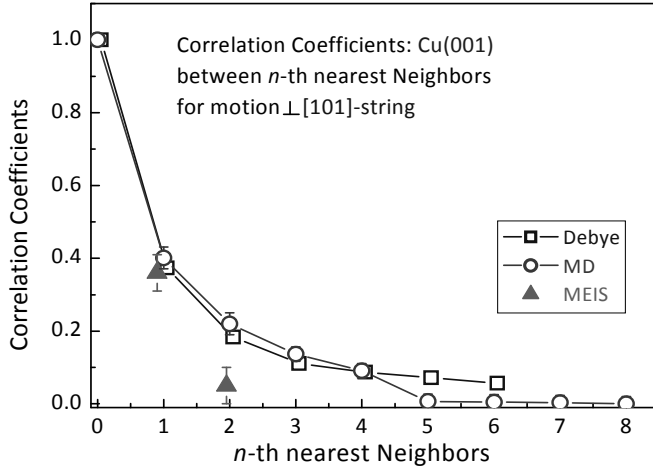


Fig.4. Correlation coefficients calculated from MD(open squares) and Debye model (full circles) for neighboring Cu atoms in the [101]-string for motion perpendicular to the [101]-string.

4. Results and Discussion

In the present study, we determine the relaxed inter-layer distances, enhanced thermal vibration amplitudes and correlation coefficients between the first and second nearest neighbor atoms for the motion perpendicular to the [001] and [101]-axis. To do that, MEIS spectra were measured for various scattering geometries, as indicated in Fig. 5. First we determine the relaxed interlayer distance between the top and second layer d_{12} and that between the 2nd and 3rd layer d_{23} . This can be made by a simple trigonometry. We performed polar scans around (i) the [101]-axis at the [100]-azimuth and (ii) around the $[11\bar{2}]$ -axis for 120 keV He^+ ions scattered mainly from the 2nd layer for the case of (i) and mainly from the 3rd and 4th layers for the case of (ii) and from deeper layer atoms (see Fig. 5 and Figs. 6(a) and (b)).

In the case of (i), the angle giving a scattering yield minimum shifts by $+0.46 \pm 0.05^\circ$ from the [101]-axis for the scattering component mainly from the top-4th layers and that for the scattering component mainly from the 3rd-4th layers in the case of (ii) shifts by $+0.1 \pm 0.05^\circ$ from the $[11\bar{2}]$ -axis.

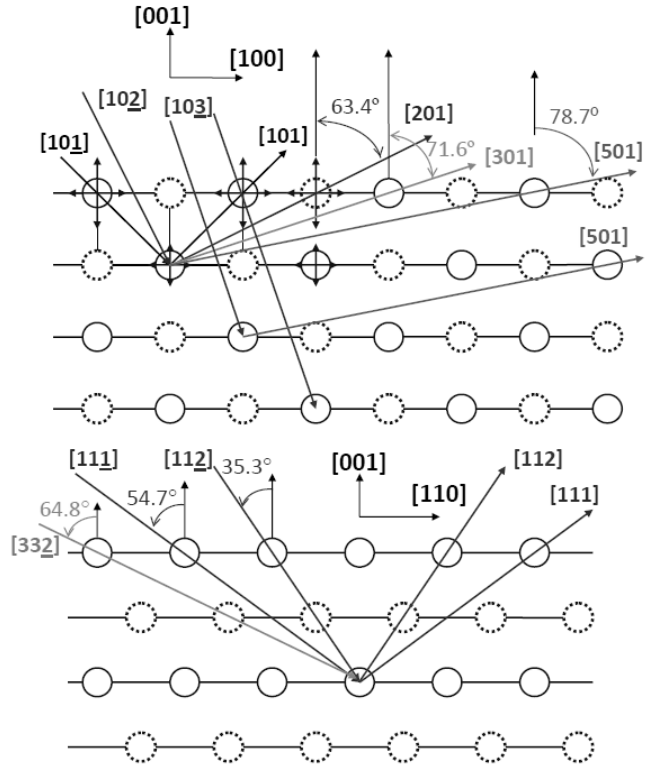


Fig.5. Side views of various scattering geometries in (010)- and $(1\bar{1}0)$ -plane. Lattice site atoms denoted by solid circles and dashed circles belong to a different scattering plane.

As the results, d_{12} and d_{13} are determined to be 1.779 ± 0.005 and 3.602 ± 0.007 Å, respectively and thus

the top-layer contraction of 1.6 % and the 2nd-layer expansion of 0.9 %. This result is consistent with the data given by the previous MEIS analyses[3,4] and significantly different from the SXRD data (160 K)[5].

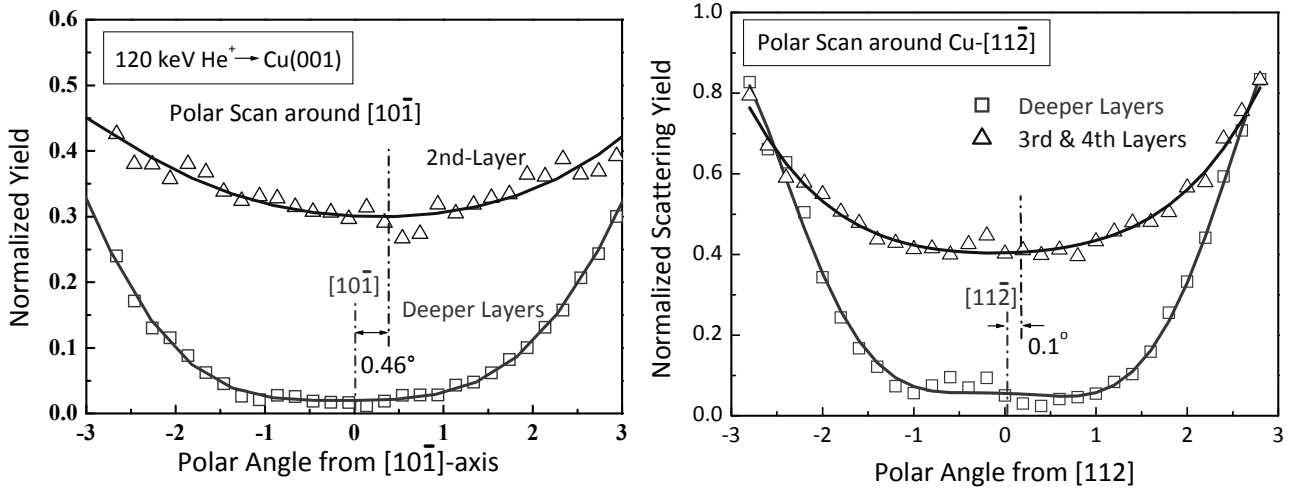


Fig. 6. (a) Polar scan spectrum around $[10\bar{1}]$ -axis observed for scattering components mainly from 2nd layer (triangles) and from deeper layers (circles). (b) Polar scan spectra around $[11\bar{2}]$ -axis observed for scattering components mainly from 3rd and 4th layers (triangles) and from deeper layers (circles). Solid curves denote polynomial least square fitting.

Next, we derive the enhanced thermal vibration amplitudes of the top-layer atoms in the vertical and lateral directions. The root-mean-square bulk thermal vibration amplitude u_{bulk} was determined previously for Cu(111) by taking a polar scan around the $[00\bar{1}]$ -axis for scattering components from deeper layers (mainly from 5th and 7th layers). The simulated polar scan profile which was obtained by calculating the close encounter probabilities for deeper layer atoms was best fitted to the observed one by assuming an appropriate u_{bulk} value. Figure 7 indicates the observed (squares) and simulated polar scan spectra as a function of polar angle around the $[100]$ -axis. Obviously the assumption of $u_{bulk} = 0.085 \text{ \AA}$ gives the best-fit, which coincides with the value of $0.085 \pm 0.002 \text{ \AA}$ calculated from the MD simulation and agrees well with the value of $0.084 \text{ \AA}$ derived from the Debye approximation.

We measured the following four MEIS spectra for 120 keV He^+ ions (i) (ii) incident along the $[11\bar{1}]$ -axis and scattered to the $[111]$ - and $[221]$ -direction, (iii) the $[00\bar{1}]$ -incidence and scattering to 80° about 3° off from the $[100]$ -azimuth, and (iv) the $[10\bar{1}]$ -incidence and scattering to the $[101]$ -direction. The close encounter probabilities obtained by the observed MEIS spectrum analysis are indicated in Table I. In the case of (i) and (ii), $u_{//}^{(l)}$ and $u_{\perp}^{(l)}$ for top-layer atoms are the fitting parameters, which are determined by best-fitting both the surface peak involving the scattering components from the top-, 2nd-, 3rd- and 4th-layer atoms. We neglected the correlations between 1st nearest neighbors because of the small values, $S_{12}^{111} \cong 0.145$ and $S_{12}^{221} \cong 0.079$. The close encounter probabilities for the 3rd and 4th-layer atoms are deduced to be 0.30 and 0.17 for the ions passing along the $[111]$ - and $[221]$ -axis, respectively. Here, we assumed the approximation that the scattering event happening in the incident path is

independent of that in the exit path and time reversibility holds for the emerging path. Figure 8 shows the combination of $(u_{//}^{(1)}, u_{\perp}^{(1)})$ which reproduces the close encounter probabilities for the 3rd and 4th-layer atoms measured under the conditions (i) and (ii). The crossing point for the two curves gives the actual values of 0.136 and 0.129 Å for $u_{//}^{(1)}$ and $u_{\perp}^{(1)}$, respectively. The result obtained here reveals strongly enhanced thermal vibrations, 1.60 and 1.52 times the bulk thermal vibration amplitude of 0.085 Å for both lateral and surface normal directions, respectively, which are significantly larger than the previous reports[3-6]. Interestingly, the enhancement in the lateral direction is larger than that in the surface normal direction, quite different from the (111) surface[7]. This trend is consistent with the MD simulations[6] and previous MEIS analysis[4].

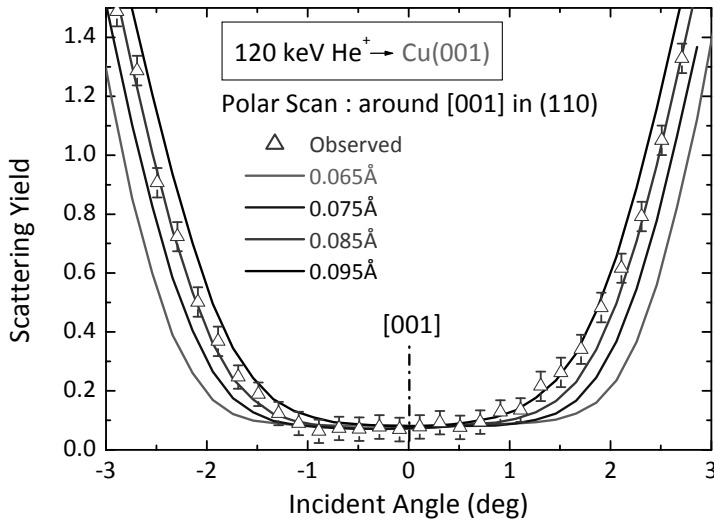


Fig.7. Observed polar scan spectrum (squares) around [001]-axis in $(1\bar{1}0)$ plane for scattering component mainly from 5th-7th layers. Solid curves denote simulated polar scan profiles assuming 1D-thermal vibration amplitude of 0.065, 0.075, 0.085 and 0.095 Å.

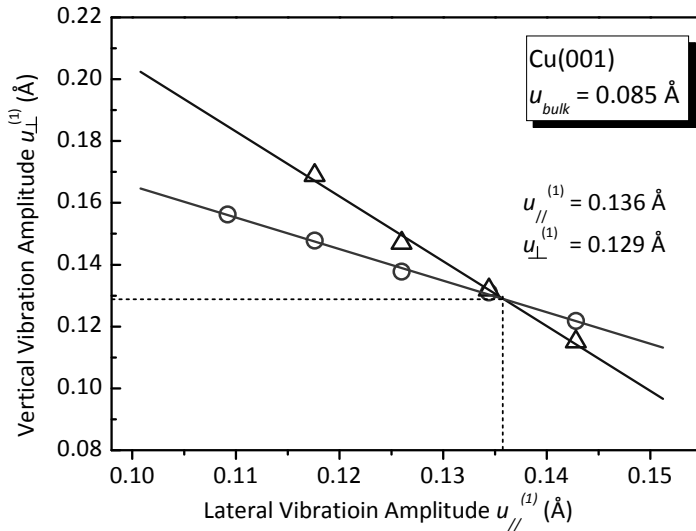


Fig.8. Points $(u_{//}, u_{\perp})$ satisfying the close encounter probabilities, 0.30 and 0.17 for the 3rd and 4th layer atoms for incident along the [111]- and [221]-axis, respectively. The crossing point ($u_{//}^{(1)} = 0.136$, $u_{\perp}^{(1)} = 0.129$ Å) gives just the real enhanced thermal vibration amplitudes of the top layer atoms.

Then we determine the correlation coefficients between the 1st nearest neighbor atoms for the motion perpendicular to the [001]- and [101]-strings from the close encounter probabilities derived by decomposing the MEIS spectra observed under the conditions of (iii) (see Fig. 9) and (iv). As the results, the correlation coefficients are determined to be $S_{12}^{001} = 0.26$ and $S_{12}^{101} = 0.30$. In the analysis of the

[101]-incidence, we assumed that the thermal vibration amplitude of the 2nd-layer atoms is equal to u_{bulk} . In order to reproduce the close encounter probability for the 3rd layer atoms, the thermal vibration amplitudes for the 2nd and 3rd-layer atoms should be also enhanced significantly, particularly in surface normal direction. We roughly estimated the enhanced thermal vibration amplitudes of $u_{//}^{(2)} \equiv u_{\perp}^{(2)} = 0.12 \pm 0.01$ and $u_{//}^{(3)} \equiv u_{\perp}^{(3)} = 0.09 \pm 0.01$ Å and also anticipated the correlation coefficient between the 2nd nearest neighbors, $S_{13}^{101} = 0 \sim +0.1$. Then the S_{12}^{101} value is corrected to be 0.36 ± 0.05 . In the previous study[7], we estimated the correlation coefficient of $S_{12}^{101} = +0.20 \pm 0.08$ for the Cu(111) surface, considerably smaller than that predicted by the Debye and MD simulation. This is certainly due to neglecting the enhanced thermal vibrations of the 2nd-layer atoms. Note that the enhancement in the surface normal direction does not affect the close encounter probabilities for the $[00\bar{1}]$ -incidence. The correlation coefficients estimated above are consistent with the results calculated from the Debye approximation and MD simulations (see Fig. 4). Of course, such strong positive correlations come from the nature of acoustic phonon modes. Only acoustic phonons appear for the crystalline lattice with one atom per primitive cell.

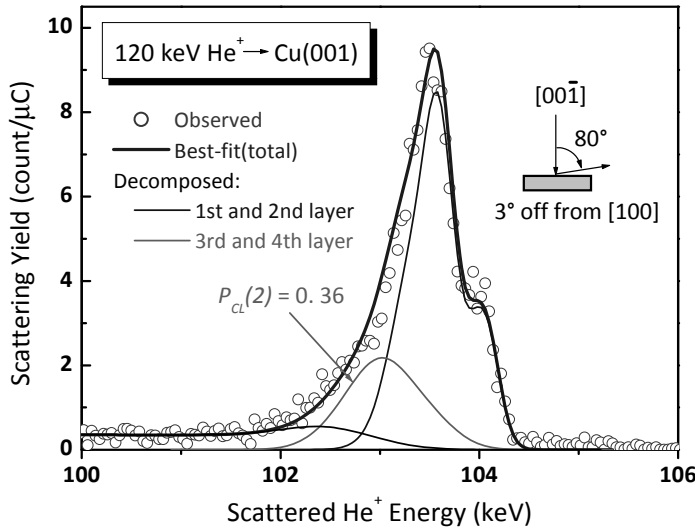


Fig.8. MEIS spectrum (circles) observed for 120 keV He^+ ions incident along the $[00\bar{1}]$ -axis and scattered to 80° about 3° off from the $[100]$ -azimuth (random direction). The thick solid curve is the best-fitted total spectrum assuming the close encounter probability of 0.36 for 3rd and 4th-layer atoms (equivalent). Thin solid curves correspond to decomposed spectra from the top, 2nd and deeper layers.

5. Conclusion

High-resolution MEIS analysis for the Cu(001) surface revealed the top-layer contraction of 1.6 % and the 2nd-layer expansion of 0.9 %. This result is consistent with the data given by the previous MEIS[3,4] and MD simulation[6]. We also determined the thermal vibration amplitudes for the top-layer atoms in both lateral and surface normal directions, strongly enhanced by 60 % and 52 %, respectively in the lateral and vertical directions, which are in agreement with the data obtained by previous MEIS[4] and MD[6]. Interestingly, the enhancement in the lateral direction is larger than that in surface normal direction, quite different from the close-packed Cu(111) surface[7]. In addition, significant enhancement also occurs for the 2nd-layer atoms. Considering the surface relaxation and enhanced thermal vibrations, we estimated the correlation coefficients between the 1st nearest neighbor atoms to be 0.26 ± 0.03 and 0.36 ± 0.05 for the motion perpendicular to the $[001]$ - and $[101]$ -string, respectively. The correlation coefficient between the

2nd-nearest neighbor atoms in the [101]-string was found to be too small below +0.1. The results of correlation coefficients obtained here are consistent with the MD simulations using the EAM potential[7].

Acknowledgments

The authors would like to appreciate K. Mitsuhashi for his support in the MEIS measurement. Thanks are also due to K. Tominaga for calculating the correlation coefficients based on the Debye model.

References

- [1] H.L. Davis and J.R. Noonan, Surf. Sci. **126** (1983) 245.
- [2] D.M. Lind, F.B. Dunning, G.K. Walters and H.L. Davis, Phys. Rev. **B 35** (1987) 9037.
- [3] Q.T. Jiang, P. Fenter and T. Gustafsson, Phys. Rev. **B 44** (1991) 5773.
- [4] D.E. Fowler and J.V. Barth, Phys. Rev. **B 52** (1995) 2117.
- [5] O. Mirionets, H.L. Meyerheim, C. Tusche, P. Zschack, H. Hong, J. Jeutter, R. Felici and J. Kirschner, Phys. Rev. **B 78** (2008) 153401.
- [6] L. Yang, T.S. Rahman and M.S. Daw, Phys. Rev. **B 44** (1991) 13725.
- [7] T. Okazawa, F. Takeuchi and Y. Kido, Phys. Rev. **B 72** (2005) 075408.
- [8] P.L. Grande, A. Hentz, R.P. Pezzi, I.J.R. Baumvol, and G. Schiwietz, Nucl. Instrum. Methods **B 256** (2007) 92.
- [9] M. Hazama, Y. Kitsudo, T. Nishimura, Y. Hoshino, P.L. Grande, G. Schiwietz and Y. Kido, Phys. Rev. **B 78** (2008) 193402.
- [10] H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima and Y. Kido, Nuclear Instruments and Methods **B 268** (2010) 2281.
- [11] M.A. Sortica, P.L. Grande, G. Machado, and L. Miotti, J. Appl. Phys. **106** (2009) 114320.
- [12] S.M. Foiles, M.I. Baskes and M.S. Daw, Phys. Rev. **B 33** (1986) 7983.
- [13] D.S. Gemmell, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 129.
- [14] T. Nishimura, A. Ikeda and Y. Kido, Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 1671.
- [15] Y. Kido, T. Nishimura, Y. Hoshino and H. Namba, Nucl. Instrum. Methods **B 161-163** (2000) 371.
- [16] S.R. Lee & R.R. Hart, Nucl. Instrum. Methods **B 463-467** (1993) 463.
- [17] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and W. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1985).
- [18] E. Clementi and C. Roetti, Atomic and Nucl. Data Tables **14** (1974) 177.
- [19] A.D. McLean and R.S. McLean, Atomic and Nucl. Data Tables **26** (1981) 197.
- [20] G. Schiwietz, Phys. Rev. **A 42** (1990) 296.
- [21] P.L. Grande and G. Schiwietz, Nucl. Instrum. Methods **B 132** (1997) 264.
- [22] J. Lindhard and M. Scharff, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **27**, no.15 (1953).
- [23] J.F. van der Veen, Surf. Sci. Rep. **5** (1985) 199.
- [24] D.P. Jackson and J.H. Barrett, Computer Phys. Commun. **13** (1977) 157.

無限関係モデルを用いた大腸菌の表現型マイクロアレイ解析

杉澤仁¹⁾, 福田一²⁾, 森浩禎³⁾, 谷口忠大⁴⁾, 伊藤将弘⁵⁾, 遠里由佳子⁵⁾

Phenotype Microarray Analysis of *Escherichia coli* using Infinite Relational Model

Hitoshi Sugisawa¹⁾, Hajime Fukuda²⁾, Hirotada Mori³⁾, Tadahiro Taniguchi⁴⁾,
Masahiro Ito⁵⁾, Yukako Tohsato⁵⁾

To elucidate the environmental dependency of genes, we focused on quantitative data of a phenotype microarray (PM) of *Escherichia coli* wild-type strain (BW25113) and 300 single-gene knockout mutants. We adopted an Infinite Relational Model for the PM data. The result showed that gene mutants encoding enzymes of homoserine synthase and cysteine synthase exhibited reduced NADH synthesis in mediums containing amino acids.

Keywords: Phenotype MicroArray, Biclustering, Infinite Relational Model, Nonparametric Bayesian Model

Email: y.tohsato@gmail.com

- 1) 立命館大学大学院理工学研究科情報理工学専攻生命情報科学コース
- 2) 立命館大学大学院理工学研究科情報理工学専攻人間情報科学コース
- 3) 奈良先端科学技術大学院大学バイオサイエンス研究科
- 4) 立命館大学情報理工学部知能情報学科
- 5) 立命館大学生命科学部生命情報学科

1) Dept. of Bioinfo., Graduated School of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ, Kusatsu, Shiga
525-8577, Japan

2) Dept. of Humaninfo., Graduated School of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ, Kusatsu, Shiga
525-8577, Japan

3) Graduate School of Biological Sciences, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5,
Takayama, Ikoma, Nara 630-0101, Japan

4) Dept of Human & Computer Intelligence, College of Information Science & Engineering,
Ritsumeikan Univ, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

5) Dept of Bioinfo, College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

緒言

大腸菌は、ATP や NADH などのエネルギー分子を生産する基本的な役割を果たす遺伝子の多くが、ヒトを含むあらゆる真核生物と共通している。そして、エネルギー代謝に関わる重要なプロセスを担っている遺伝子を欠失させても、細胞の生存を保とうとする頑強性を持つ[1]。この頑強性の維持には、重複遺伝子や代替経路が果たす役割が大きいという報告[2,3]があるが、グルコースなど限られた培地条件でのみの検証であり、栄養源によって欠失された遺伝子の必要性が変化する環境依存性に対して十分な検討は行われていない。そこで本研究では、遺伝子の環境依存性から代謝の頑強性を明らかにするために、Phenotype MicroArray (PM)[4]によって測定された大腸菌の野生株 BW25113[5]と一遺伝子欠失株 300 種の表現型マイクロアレイデータに着目した。

PM は最大 1920 種類の培地条件で 15 分ごと 24 時間の細胞増殖過程を観察するハイスループットシステムである[4]。このとき、細胞内で生産される NADH とテトラゾリウムが酸化還元反応を起こす事で生じるホルマゼン色素の量が、NADH 生産量として測定される。NADH 生産量は ATP 生産量や細胞の増殖と密接に関わるため、PM による測定の結果は表現型の定量的な観測といえる。野生株は 10 回、欠失株は 2 回測定されており、一遺伝子欠失株には大腸菌全遺伝子欠失株セット“Keio collection” [5]から中央代謝経路に関わる 300 種が選ばれている。

本研究では、PM データから、特定の培地条件で野生株と比べて著しく変化する欠失株群を明らかにするため、バイクラスタリング (biclustering) 法である無限関係モデル (Infinite Relational Model : IRM) [6]を適用した。加えて、IRM とそれ以外のバイクラスタリング法の精度の違いを PM データで比較し、IRM の有効性を確かめた。

方法

PM データの前処理

以下の 1～6 の前処理[7]により、PM データを $300 \times 1,199$ のベクトルデータに変換した(図 1)。

1. 1,920 種類の培地条件から野生株の NADH 生産量が 10 回中 6 回以上ゼロの場合は対象から除外する (野生株が生育可能な培地条件として 1,199 培地条件が選択された)。
2. 大腸菌の対数増殖期での NADH 生産量に注目するために、24 時間中で NADH 生産速度が 2 時間毎で最大となる時の傾きを抽出する。
3. 野生株の 10 回の実験の平均値 b_{wj} と、欠失株 i の 2 回の実験の平均値 b_{ij} を、培地条件 j ごとに算出する。
4. $l_{ij} = \log_2 (b_{ij}/b_{wj})$ から、正規化された Z 値を式(1)により算出する。

$$z_{ij} = \frac{l_{ij}}{\sqrt{\frac{2(N_j \sigma_{wj}^2 + \sigma_{wall}^2)}{N_j + 1}}} \quad (1)$$

N_j は培地 j で野生株が生存を示した回数、 σ_{wj} は b_{wj} の標準偏差、 σ_{wall} は全培地条件における野生株の NADH 生産量の標準偏差にあたる。野生株の生存回数が少ない条件の標準偏差 σ_{wj} は全体の標準偏差である σ_{wall} に近い値にとるよう補正される。そして Z 値 z_{ij} の分布を標準正規分布と仮定することにより P 値 p_{ij} に変換する。

5. すべての p_{ij} から $FDR \leq 0.1$ となる閾値 α を選択する ($\alpha=0.0017$)。

6. α 以下の p_{ij} で, l_{ij} が野生株と比べて欠失株が増加した場合は+1, 減少した場合は-1, それ以外は 0 に変換する.

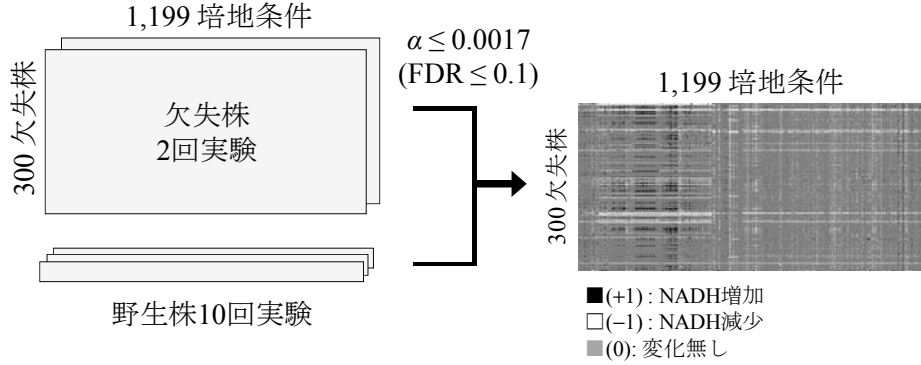


図 1 : PM データのベクトル化

無限関係モデル

IRM は, 与えられたデータがこういった分布から生成されたのか推定する際に, 統一の枠組みで多様な分布を考慮できるノンパラメトリックベイズ推定の 1 つであり, 2006 年に Kemp らによって提案された[6]. IRM は, 任意の分割数に対する多項分布を生成するディリクレ過程 (Dirichlet Process: DP) によって, クラスタ数を自動的に推定する. DP は Chinese Restaurant Process (CRP)[8]によって構成される. 事前分布には, 多項分布を連続値に拡張したディリクレ分布を利用し, 事後分布には, DP によって分割されたデータが示す平均値の分布を用いる. そして, 事後分布が事前分布 (ディリクレ分布) に近似する様にデータの分割を更新する. IRM は, 一般に 2 値の行列に対して適用されてきたが, 3 値行列や実数値行列への拡張だけでなく, 次元の拡張も可能である. そこで本研究では, 3 値化された行列のための拡張 IRM を実装した.

拡張 IRM における事前分布から事後分布を生成する確率を算出する生成モデルは $R: T^1(\text{欠失株}) \times T^2(\text{培地条件}) \rightarrow \{+1, 0, -1\}$ (図 2) に対し, 式(2), (3), (4)によって与えられる.

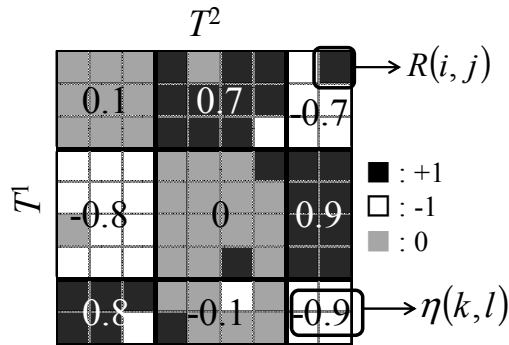


図 2 : IRM の生成モデルに利用するパラメータ模式図

$$z^s | \gamma \sim \text{CRP}(\gamma) \quad (s=1,2) \quad (2)$$

$$\eta(k,l) | \beta \sim \text{Dir}(\eta(k,l); \beta, \beta, \beta) \quad (k \in C^1, l \in C^2) \quad (3)$$

$$R(i,j) | z^1, z^2, \eta \sim \text{Mult}(R(i,j); \eta(z_i^1, z_j^2)) \quad (i \in T^1, j \in T^2) \quad (4)$$

T^1 もしくは T^2 における分割をクラスタ, $T^1 \times T^2$ の組み合わせをバイクラスタとよび区別するとき, C^s は T^s を K^s 個に分割したクラスタ, z^s は T^s の全要素に対するクラスタ割当を示す潜在変数となる. $\eta(k, l)$ は各バイクラスタにおける $R(i, j)$ の平均値を示し, $\text{Dir}(\eta; \beta, \beta, \beta)$ と $\text{Mult}(R; \eta)$ はそれぞれディリクレ分布と多項分布を

示している. β はディリクレ分布の形状を決定するパラメータであり, γ は CRP に用いるパラメータである. ここで, η の事後確率である $P(R|z^1, z^2, \eta)$ と η の事前確率である $P(\eta(k, l)|\beta)$ は, 式(5)と(6)により計算する.

$$P(R|z^1, z^2, \eta) = \prod_{i,j} P(R(i, j)|z^1, z^2, \eta) = \prod_{k \in C^1, j \in C^2} \eta_{+1}(k, l)^{m_{+1}(k, l)} \eta_0(k, l)^{m_0(k, l)} \eta_{-1}(k, l)^{m_{-1}(k, l)} \quad (5)$$

$$P(\eta(k, l)|\beta) = \text{mult}(\eta(k, l); \beta, \beta, \beta) = \frac{\eta_{+1}(k, l)^\beta \eta_0(k, l)^\beta \eta_{-1}(k, l)^\beta}{C(\beta, \beta, \beta)} \left(C(\beta, \beta, \beta) = \frac{\Gamma(\beta)\Gamma(\beta)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta + \beta + \beta)} \right) \quad (6)$$

η_s ($s = +1, 0, -1$) はバイクラスタ (k, l) の中で値 s が占める割合を示し, m_s はバイクラスタ (k, l) における値 s の個数を示している. Γ はガンマ関数を示している. そして, $P(R|z^1, z^2, \beta)$ は z^1, z^2 の事前確率であり, CRP によって構成される IRM の尤度関数である $P(z|\gamma)$ は式(7)で与えられる.

$$P(z_{1:n}|\gamma) = \frac{\gamma^K \prod_{k=1}^K (m_k - 1)!}{\gamma(\gamma+1) \cdots (\gamma+n-1)} \quad (7)$$

式(5)と式(6), 式(7)を用いると, IRM が最大化すべき z^1, z^2 の事後確率は, 式(8)となり, z^1 に対するギブスサンプリングは式(9)で表される.

$$\begin{aligned} P(z^1, z^2 | R, \beta, \gamma) &\propto P(z^1 | \gamma) P(z^2 | \gamma) P(R | z^1, z^2, \beta) \\ &= P(z^1 | \gamma) P(z^2 | \gamma) \int P(R | z^1, z^2, \eta) P(\eta | \beta) d\eta \\ &= P(z^1 | \gamma) P(z^2 | \gamma) \prod_{k \in C^1, l \in C^2} \frac{C(m_{+1}(k, l) + \beta, m_0(k, l) + \beta, m_{-1}(k, l) + \beta)}{C(\beta, \beta, \beta)} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} P(z_i^1 = k^* | z_{-i}^1, z_j^2, R_i, \eta) &\propto P(z_i^1 = k^* | z_{-i}^1) P(R_i | z_i^1 = k^*, z_{-i}^1, z_j^2, \eta) \\ &= \begin{cases} \frac{m_{-i, k^*}^1}{n-1+\gamma} \prod_{l \in C^2} \frac{C(m_{+1, +i}(k^*, l) + \beta, m_{0, +i}(k^*, l) + \beta, m_{-1, +i}(k^*, l) + \beta)}{C(m_{+1, -i}(k^*, l) + \beta, m_{0, -i}(k^*, l) + \beta, m_{-1, -i}(k^*, l) + \beta)} & (k^* \text{ が既存のクラスタ}) \\ \frac{\gamma}{n-1+\gamma} \prod_{l \in C^2} \frac{C(m_{+1, +i}(k^*, l) + \beta, m_{0, +i}(k^*, l) + \beta, m_{-1, +i}(k^*, l) + \beta)}{C(\beta, \beta, \beta)} & (k^* \text{ が新規のクラスタ}) \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

$m_{s, -i}$ ($s = +1, 0, -1$) は x_i が取り除かれた状態においてバイクラスタ (k, l) で値 s が占める割合を示し, $m_{s, +i}$ は z_i が割り当て直された状態においてバイクラスタ (k, l) で値 s が占める割合を示している. 式(9)によって得られたギブスサンプリングの更新式にしたがって式(8)の事後確率が最大化するまで任意の z_i のサンプリングを繰り返す. この操作は z^2 がサンプリングされた場合も同様に行われる. これらサンプリングを経て, IRM はランダムに値が並んでいる行列を並び替えることで隠れたブロック構造を見つける(図 3).

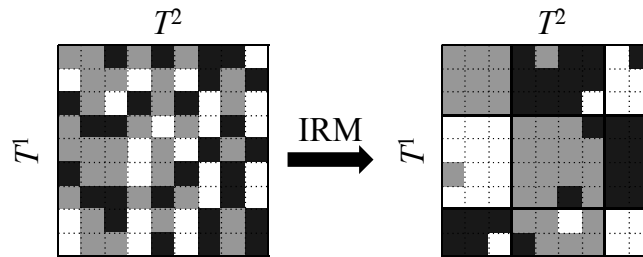


図 3 : IRM の実行例

一般的なバイクラスタリング手法

マイクロアレイデータに IRM を適用した報告はない。しかし、これまでさまざまなバイクラスタリング法が提案され、マイクロアレイデータに適用されている [9-16]。それらは、抽出するバイクラスタ間に重複を許すか許さないか、さらに、入力データが実数値か離散値かで分類することができる (表 1)。例えば CC は 2000 年に生物の網羅的データを前提に提案されたアルゴリズムであり、実数値の行列を入力として要素の重複を許したバイクラスタを出力する。本研究では、ソフトウェア BicAT によって公開されている CC [9] と ISA [11], OPSM [12], R のライブラリ biclust で公開されている Spectral [17] の 4 つを IRM との比較に用いた。実数値を入力とする CC, ISA, Spectral には、野生株と欠失株の比 (b_{ij}/bw_j , 詳細は前処理を参照) を与えている。

表 1: バイクラスタリング法の分類

	重複あり	重複なし
実数値	<u>CC</u> [9] FLOC [10] <u>ISA</u> [11]	<u>Spectral</u> [17]
離散値	<u>OPSM</u> [12] Bimax [13] Bimodule [14] HT [15] PDNS [16]	<u>IRM</u> [6]

DAVID を用いた遺伝子クラスターの機能分類

バイクラスタリング結果の分析と解析法の評価には、DAVID データベース (<http://david.abcc.ncifcrf.gov/>) による遺伝子の機能分類を用いた。DAVID を用いることで、遺伝子と Gene Ontology (GO) の対応に基づき、クラスターとなった遺伝子群の中に特定の機能を持つ遺伝子が有意に多く存在するかを、フィッシャーの正確確率検定によって判定できる。フィッシャーの正確確率検定とは、母集団と標本集団を 2 分類に分け、標本集団が示す分類の偏り様を母集団から生成できる確率を算出する有意差検定である。対象となるクラスターに含まれる遺伝子のうち、特定の GO term が割り当てられる遺伝子の数を a , そうでないものを b , 対象となる生物種が持つ遺伝子のうち、同様の Go term が割り当てられる遺伝子の数を c , そうでないもの d としたとき、クラスター内に特定の GO term が有意に偏っているかを表す P 値を式(10)で計算する[18]。

$$p = \frac{\binom{a+c}{a} \binom{b+d}{b}}{\binom{a+b+c+d}{a+b}} \quad (10)$$

なお、GO は遺伝子に対してカテゴリーの広さに応じた階層的な機能分類であり、今回はより細分化された機能分類を用いて遺伝子クラスターの機能分類を行うために、Biological Process に属する GO term の 4 階層と 5 階層を対象とした。

クラスター間における重複度の評価

重複を許すバイクラスタリングにおいて、任意のクラスター間 A, B に含まれる遺伝子群の重複度を明らかにす

るために、クラスタ間の Simpson 指数（式(11)）の平均値を求めた．

$$Simpson(A, B) = \frac{|A \cap B|}{\min(|A|, |B|)} \quad (11)$$

結果と考察

IRM の適用結果

IRM の実行結果（ハイパーパラメータ $\beta = 0.5$, $\gamma = 0.5$ ）を図 4 に示す．欠失株と培地条件それぞれの IRM 実行結果において、要素を最低 2 個以上含むものだけをクラスタとみなした．これは、IRM の性質上、NADH 生産量の変化パターンが他のどの要素とも似ていない欠失株や培地条件は、ただ 1 つの要素から構成されるクラスタとして判定されるためである．このとき、300 種の欠失株は 19 個のクラスタに分割され、1199 種の培地条件は 25 個のクラスタに分割された．そして、クラスタ A～H において、DAVID で P 値が 0.05 以下となる GO term が割り当てられた(表 2)．表の GO term は最も小さい P 値となったものを選んでいく．

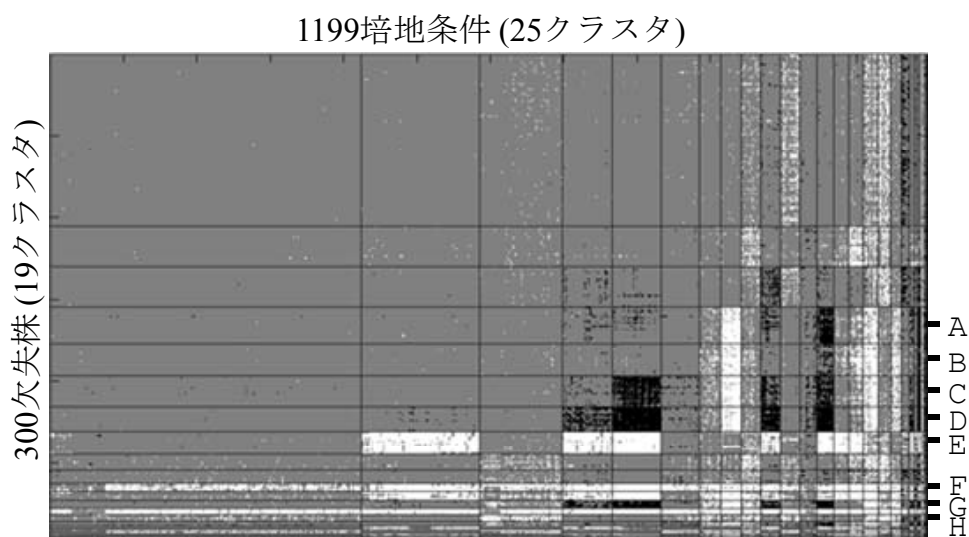


図 4 : IRM の実行結果

表 2 : GO term の割り当てられた 8 欠失株クラスタ

クラスタ	欠失株	GO term	P 値
A	<i>ΔacrD, ΔadhE, ΔascB, ΔcycA, ΔfbaB, ΔfocB, ΔfrdB, Δfrd</i>	Monosaccharide metabolic process	3.10E-03
	<i>D, ΔgalM, ΔglnB, ΔglvC, ΔkefC, ΔnanK, ΔpckA, ΔpfkB, ΔpflA, ΔtktB, ΔulaB, ΔulaF, ΔxapR, ΔybiC, ΔyccX</i>		
B	<i>Δacs, ΔadhP, Δagp, ΔbglB, ΔcadC, ΔchbF, ΔfocA, Δgln</i>	Carbohydrate catabolic process	1.60E-03
	<i>Q, ΔnorR, ΔnrdF, Δpgm, ΔpheP, ΔphoE, ΔpuuC, ΔpykF, ΔspeF, ΔtpiA, ΔybdO, ΔybeF, ΔyiaY</i>		
C	<i>ΔascF, ΔdhaL, ΔfrdA, ΔfrmA, ΔgapC, Δglk, ΔglpX, Δglv</i>	Fermentation	2.60E-02
	<i>G, ΔmalX, ΔnhaR, ΔnrdE, ΔpflB, ΔproY, ΔpykA, ΔsgrR, ΔspeC, ΔtdcD, ΔyafC, ΔytjC</i>		

D	<i>ΔaroP, ΔabgI, ΔcadA, ΔfrdC, ΔglnK, ΔglvB, ΔhcaR, Δhyi, ΔkefB, ΔldcC, ΔnhaB, ΔptsG, ΔtalA, ΔtalB, ΔygbI</i>	Carbohydrate catabolic process	3.50E-03
E	<i>ΔcysK, ΔexoX, ΔlysA, ΔmetA, ΔmetB, ΔmetC, ΔmetE, ΔmetR, ΔproB, ΔpurF, ΔserB, ΔthrA, ΔthrB, ΔthrC</i>	Nitrogen compound biosynthetic process	2.20E-11
F	<i>ΔaceE, ΔaceF, ΔatpF, ΔatpH, ΔsdhB</i>	Generation of precursor metabolites and energy	1.80E-03
G	<i>ΔackA, ΔgpmI, ΔpfkA, Δppc, ΔsucC</i>	Generation of precursor metabolites and energy	3.80E-03
H	<i>ΔpgpA, ΔtolQ, ΔtolR, ΔyqiC</i>	Bacteriocin transport	7.20E-03

クラスタ E に含まれる 14 欠失株は、表の GO term 以外にも Cellular nitrogen compound biosynthetic process (GO:0044271, $p = 2.2 \times 10^{-11}$) や Cellular amino acid biosynthetic process (GO:0008652, $p = 8.6 \times 10^{-11}$) など多くのアミノ酸生合成を示す GO term が割り当てられた。そして、*ΔthrA*, *ΔthrB*, *ΔthrC*, *ΔmetA*, *ΔmetB*, *ΔmetC*, *ΔmetE* は、トレオニンまたはメチオニン合成経路を触媒するタンパク質をコードする遺伝子群の欠失株にあたる (図 5)。トレオニンは、解糖系の最終生産物であるピルビン酸の合成に利用され、メチオニンは TCA 回路の代謝中間体であるスクシニル CoA の合成に利用される。以上より、野生株ではアミノ酸を栄養源にして正常に増殖を行えるが、アミノ酸を栄養源としてエネルギー生産を行う必要がある場合に、トレオニンやメチオニンの合成機能を失うことで大腸菌の増殖能が著しく低下したと考えられる。一方、クラスタ F に含まれる欠失株は、培地条件に依存することなく NADH 生産量を減少しており ATP 合成酵素のサブユニットである *atpH* や *atpF* の欠失株含まれた。そして、培地条件に著しく依存して表現型を見せた欠失株には、機能未知遺伝子の欠失株が多く含まれた。なお、一部の培地条件において NADH 生産量を顕著に増加させる欠失株が多く存在するが、その現象を引き起こす機構は明らかではない。

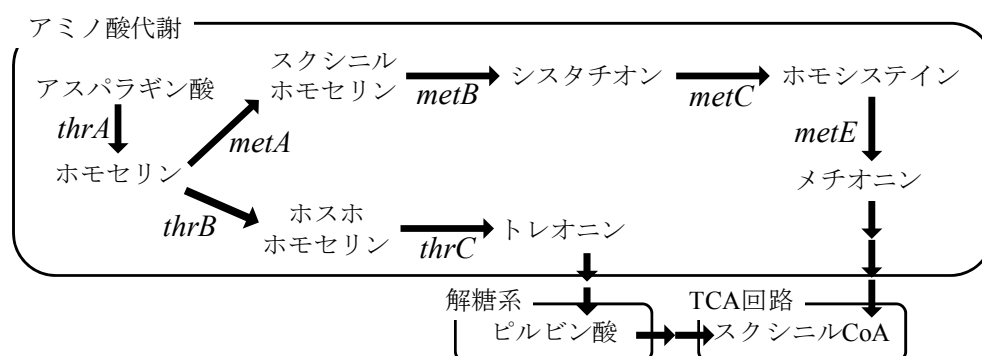


図 5 : クラスタ E に含まれる欠失遺伝子と代謝経路の対応

IRM に用いたパラメータの影響

IRM 実行時におけるパラメータ値の変動がバイクラスタリング結果に及ぼす影響を評価した。本解析に用いた拡張 IRM には、パラメータとして、PM データを 3 値化する際の閾値である α と、事前分布となる多項分布の形状を決定する β と、クラスタ数に影響する γ がある。これら 3 種のパラメータに対して、 $\alpha = 0.0017$, $\beta = 0.5$, $\gamma = 0.5$ を基準に、それぞれ 1 種類ずつを変化させて IRM を実行し、DAVID によって $p < 0.05$ となる

GO term が割り当てられた欠失株クラスタ数を求めた (図 6). 横軸は変動させたパラメータとその値を示し、縦軸はそれぞれの IRM 実行結果において GO term が割り当てられたクラスタ数を示している. $p < 0.01$ となる GO term が検出されたクラスタ数にはばらつきが見られるものの, $p < 0.05$ となる GO term が検出されたクラスタ数は常に 7 個ないしは 8 個であった. このことから, IRM は設定したパラメータに関わらず, 安定した結果を返すことがわかる.

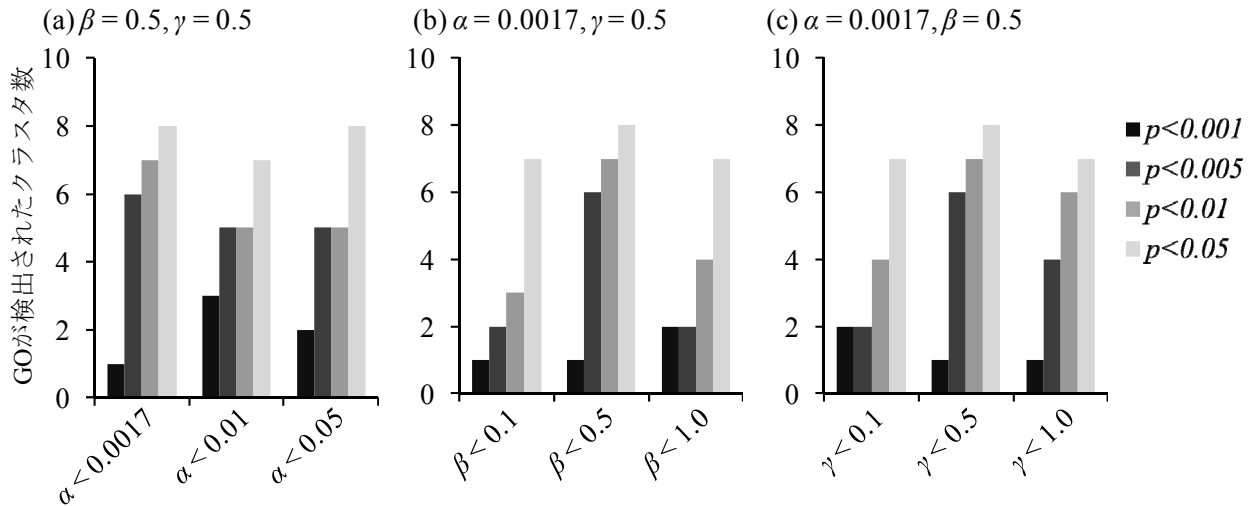


図 6 : パラメータを変えたときの IRM により得られるクラスタ数の変化

IRM と他のバイクラスタリング法の比較

IRM を含めたバイクラスタリング法の結果に対して, 遺伝子の機能分類である GO term を用いた評価を行った[13] (図 7). 横軸にアルゴリズム名を, 縦軸に GO term を基準に欠失された遺伝子の機能に有意な偏りが見られた欠失株クラスタの数を示している. なお, フィッシャーの正確確率検定によって得られる P 値の閾値を 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 と変え, 得られるクラスタ数をすべて算出した. このとき, $p < 0.05$ となる GO term が検出された欠失株クラスタの数は IRM が 8 個と最も多かった. しかし $p < 0.001$ では, 最も多かったのは OPSM の 5 個であり, IRM は 1 個に留まった. つまり, IRM が生物学的に意味のあるバイクラスタを検出する精度は PM データにおいて優れているが, GO term の偏りにばらつきがあることがわかる. なお ISA は GO term が割り当てられたクラスタを抽出できなかったため, 今後の解析からは除外している.

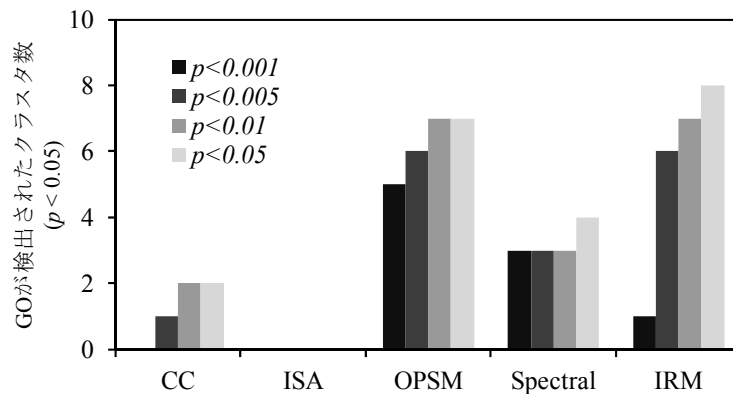


図 7 : バイクラスタリング手法の比較

CC と OPSM は、クラスタ間に重複を許すアルゴリズムである。そこで、欠失株クラスタ間の重複度を Simpson 指数の平均 (図 8) と、抽出された欠失株クラスタのクラスタサイズ (図 9) を比較した。図 8 において、IRM と Spectral はバイクラスタの重複を許さないため Simpson 指数は 0 である。一方、OPSM は Simpson 指数が高く、同じ重複を許す CC と比べても欠失株クラスタ間での重複が多い。つまり、OPSM は GO term を比較的多く検出できるが、機能的には似たものを繰り返し抽出する傾向があることがわかる。そこで、4 種類のアルゴリズムのクラスタサイズの分布を確認した (図 9)。IRM は GO term が検出されたすべての欠失株クラスタが 30 個以下の欠失株から構成しており、生物学的に解釈しやすいサイズのクラスタを返していた。一方の OPSM では、300 欠失株のうち 200 以上含むクラスタを抽出していた。PM データの対象となった欠失株が中央代謝に関わる遺伝子の欠失であることを考慮すると、ほぼすべての欠失株を含むクラスタが得られたことは打倒な結果であるが、生物学的な解釈を行うには分割が不十分ともいえる。

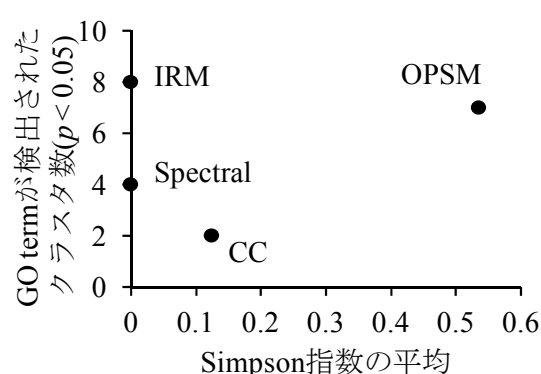


図 8: クラスタの重複度

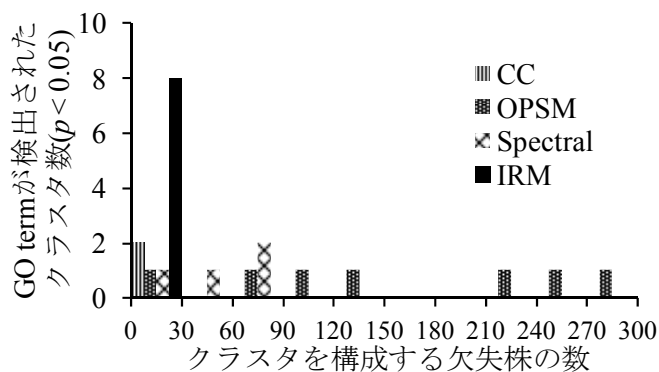


図 9: クラスタサイズの分布

まとめと今後の課題

PM によって測定された 300 種の欠失株の NADH 生産量データに対して、IRM によるバイクラスタリングを行った。IRM の実行結果の中から機能的関連を持つ遺伝子の欠失株によって構成されるクラスタを判断するために、GO による機能分類の偏りをフィッシャーの正確確率検定を用いて解析した。そして、PM データに対する IRM の有効性を検証するために、IRM と、他のバイクラスタリング手法である CC, ISA, OPSM, Spectral の実行結果を、GO term が有意に偏る欠失株クラスタ数、クラスタ間の重複度、クラスタサイズによって比較した。その結果より、アミノ酸を含む培地条件で NADH 生産量を顕著に減少させる欠失株の存在を明らかになった。加えて、IRM と他手法の比較において、IRM は最も細分化されたクラスタを形成しつつ、機能が有意に偏った遺伝子の欠失株クラスタを抽出することが示された。

今後の課題として、欠失株の内部挙動をとらえるために、細胞内における酵素の発現量や代謝産物に注目した網羅的データも含めた解析をあげる。また、IRM をさまざまな種類のマイクロアレイデータに適用することも試みたい。

参考文献

- [1] M. Ito, T. Baba, H. Mori: Functional analysis of 1440 *Escherichia coli* genes using the combination of knockout library and phenotype microarrays, *Metab Eng.*, 7: 318–327, 2005.

- [2] G. Giaever, AM. Chu, L. Ni, C. Connelly, L. Riles, S. Veronneau, S. Dow, A. Lucau-Danila: Functional profiling of the *Saccharomyces cerevisiae* genome, *Nature*, 418: 387–391, 2002.
- [3] N. Ishii, K. Nakahigashi, T. Baba, M. Robert, T. Soga, A. Kanai, T. Hirasawa, M. Naba, K. Hirai, A. Hoque: Multiple high-throughput analyses monitor the response of *E. coli* to perturbations, *Science*, 316: 593–597, 2007.
- [4] B.R. Bochner: Global phenotypic characterization of bacteria, *FEMS Microbiol Rev*, 33: 191–205, 2009.
- [5] T. Baba, T. Ara, M. Hasegawa, Y. Takai, Y. Okumura, M. Baba, K.A. Datsenko, M. Tomita, B.L. Wanner, and H. Mori: Construction of *Escherichia coli* K-12 in-frame, single-gene knockout mutants: the Keio collection, *Mol Syst Biol.*, 2: 2006.0008, 2006.
- [6] C. Kemp, J. Tenenbaum, T. Griffiths, T. Yamada, N. Ueda: Learning systems of concepts with an infinite relational model, *Proc 21st AAAI Conf*, 381–388, 2006.
- [7] Y. Tohsato, H. Mori: Phenotype profiling of single gene deletion mutants of *E. coli* using biolog technology, *Genome Inform*, 21:42–52, 2008.
- [8] J. Pitman: Combinatorial stochastic processes, *Notes for Saint Flour Summer School*, 56–61, 2002.
- [9] Y. Cheng, G.M. Church: Biclustering of expression data, *Proc Int Conf Intell Syst Mol Biol*, 8:93–103, 2000.
- [10] J. Yang, H. Wang, W. Wang, P. Yu: Enhanced biclustering on expression data, *Proc 3rd IEEE Symposium on BioInformatics and BioEngineering*, 321–327, 2003.
- [11] S. Bergmann: Iterative signature algorithm for the analysis of large-scale gene expression data, *Phys Rev E*, 67(3), 2003.
- [12] A. Ben-Dor, B. Chor, R. Karp, Z. Yakhini, Discovering local structure in gene expression data: the order-preserving sub-matrix problem, *Proc 6th Annual Int Conf Comput Biology*, 49–57, 2002.
- [13] A. Prelic, S. Bleuler, P. Zimmermann, A. Wille, P. Buhlmann, W. Gruissem, L. Hennig, L. Thiele, E. Zitzler: A systematic comparison and evaluation of biclustering methods for gene expression data, *Bioinformatics*, 22: 1122–1129, 2006.
- [14] Z. Hongya, L. WC. Alan, X. Xudong, Y. Hong: A new geometric biclustering algorithm based on the Hough transform for analysis of large-scale microarray data, *Theoretical Biology*, 251:264–274, 2008.
- [15] O. Yoshifumi, F. Wataru, H. Paul: A biclustering method for gene expression module discovery using a closed itemset enumeration algorithm, *IPSJ Transactions on Bioinformatics*, 48:39–48, 2007.
- [16] A. Wassim, E. Mourad, H. Jin-Kao: Pattern-driven neighborhood search for biclustering of microarray data, *Bioinformatics*, 13, 2012.
- [17] Y. Kluger, R. Basri, J.T. Chang: Spectral biclustering of microarray data: coclustering genes and conditions, *Genome Res*, 13:703–716, 2003.
- [18] 蓑谷千風彦: 統計分布ハンドブック, 朝倉書店, 439–443, 2010.

Freezing Effect for Catalytic Ink Containing Nafion

Chihiro Kaito^{a)}, Yoshio Saito^{a)} and Hitoshi Suzuki^{b)}

A Nafion film around a catalyst on carbon particles is observed by transmission electron microscopy (TEM). The heating of Nafion in vacuum at high temperature (680°C) is hardly altered its external shape. The effect of freezing using water drops on the catalyst containing Nafion (ionomer/carbon, (I/C)=1) using water drops is resulted in the development of a new Nafion film around the catalyst. The small hole in the Nafion film is covered with a more Nafion film layer by repeating the freezing and sublimation process of water drops. The catalyst on carbon particles is altered the covering of the Nafion layer on the catalyst surface of a few nanometer thickness. The presence of Nafion is prevented the oxidation of carbon particles owing to the freezing effect.

Keyword: catalytic ink, Nafion, freezing effect, electron microscopy

E-mail: Kaito@ se. ritsumeai.ac.jp (C. Kaito)

^{a)}Department of Physics, Fuel Cell Center, Ritsumeikan University,
1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577

^{b)}Department of Electronic Engineering, Tohoku Gakuin University,
Chuoh 1-13-1, Tagajo 985-8537, Japan

Freezing Effect for Catalytic Ink Containing Nafion

Chihiro Kaito^{a)}, Yoshio Saito^{a)} and Hitoshi Suzuki^{b)}

Department of Physics, Fuel Cell Center, Ritsumeikan University,
1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577^{a)}

Department of Electronic Engineering, Tohoku Gakuin University,
Chuoh 1-13-1, Tagajo 985-8537, Japan^{b)}

A Nafion film around a catalyst on carbon particles is observed by transmission electron microscopy (TEM). The heating of Nafion in vacuum at high temperature (680°C) is hardly altered its external shape. The effect of freezing using water drops on the catalyst containing Nafion (ionomer/carbon, (I/C)=1) using water drops is resulted in the development of a new Nafion film around the catalyst. The small hole in the Nafion film is covered with a more Nafion film layer by repeating the freezing and sublimation process of water drops. The catalyst on carbon particles is altered the covering of the Nafion layer on the catalyst surface of a few nanometer thicknesses. The presence of Nafion is prevented the oxidation of carbon particles owing to the freezing effect.

Keyword: catalytic ink, Nafion, freezing effect, electron microscopy

1. Introduction

Polymer-electrolyte fuel cells (PEFCs) have emerged as an eminent technology [1 and 2]. The electrolyte is an ionomer that conducts protons. Nafion is the best-known ionomer membrane for use as a solid, proton-conducting electrolyte in electrochemical technology. To increase the contact surface between electrode and the membrane on important proton conductor used as the ionomer, catalytic inks, which are mixture of Pt/C powders, a solvent and ionomer have been used [3 and 4].

At a normal operation temperature (353 K), the water produced can be removed either as vapor or liquid drops via vapor phase diffusion or capillary-driven liquid flow. In a previous paper [7], we proposed the use of water drops and an evacuation process to investigate the freezing effect on the catalyst. By the

Along with their attractiveness as efficient and clean energy products generated by a PEFC system, may provide energy sources for the energy sources of not only cars but also household applications. In automotive applications of PEFCs, the behavior of water drops below the freezing point in the catalyst and the gas diffusion layer (GDL) is an important problem [5 and 6]. During PEFC operation, the oxygen reduction reaction in the catalyst layer produces water.

evacuation process, a water drop of about 2 mm diameter was cooled to 243 K by forming an ice drop at the triple point of water. The sublimation of ice rapidly decreased its temperature to 243 K within 60 s and keep it constant for 80 s. Subsequently, it became room temperature in about 60 s and water drop

disappeared owing to sublimation. By repeating this process, the structure of carbon was markedly altered despite of the low temperature. Following to the

2. Experimental procedure

The catalytic inks are prepared by mixing Nafion (a Wakol 10 % Nafion (DE1020)) with Pt/C powders (40% of Pt). The used Nafion is a water dispersion system solved with isopropyl alcohol. The catalytic ink (ionomer/carbon (I/C) =1) is also dispersed on a holey carbon film. The commercial carbon holey film is supported by a standard copper electron microscopy grid (3mm diameter). Both sides of carbon the holey films are recovered with an amorphous carbon layer by the arc evaporation of a carbon rod. A typical example of carbon holey film is shown in Fig.1. The small holes less than 5 μm in diameter are distributed in the 200 mesh copper grid. The 200 mesh copper grid covered with the holey film is placed on filter paper and a drop of ink (I/C=1) is dispersed on the mesh. The dispersed mesh of the specimen is dried special gas reaction chamber of 170 mm diameter and 300mm height. The experimental process is the same as that mentioned al in a previous paper [7].

3. Results and Discussion

Fig.2 and 3 show the EM images and corresponding diffraction patterns of the carbon particles as commercial catalyst in Pt-on-C. Vulcan and Ketjen particles with a size of spherical of 50 nm order are dispersed around on the carbon holey film. The corresponding electron diffraction patterns show that the particles are composed of a graphic structure. As indicated in the enlarged image in Fig.2 and 3, the particle structures are distorted onion structure based on graphite (002) lattice planes. Onion structure

previous simulation experiment, a catalyst containing Nafion was examined by transmission electron microscopy (TEM) (Hitachi H-9000 NAR).

for more than two days at room temperature before the observation by TEM. A water drop of 2mm diameter is directly placed on the specimen on the electron microscope holder and evacuated similarity to the case in the previous study. The water drop on the specimen holder froze near the triple point of water. The temperature of the frozen drop abruptly decreased at 243 K. The ice drop became smaller owing to the sublimation and disappeared, as observed in the previous study. One cycle of this process is carried out and the same position is observed after one cycle experiment. The observations observed using electron microscopes (Hitachi H-9000 and H-7100R) clearly showed the size alteration caused by the freezing. The freezing experiment is also performed in a

differences also show the central density difference.

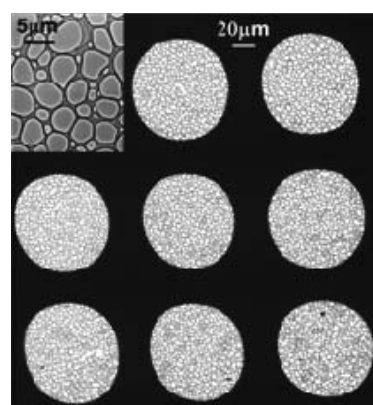


Fig.1. Carbon holey film on standard electron microscopic copper grid of 200 mesh. The holes less than 5 μm diameter were distributed, as shown in the enlarged image. The specimen was placed on these holes

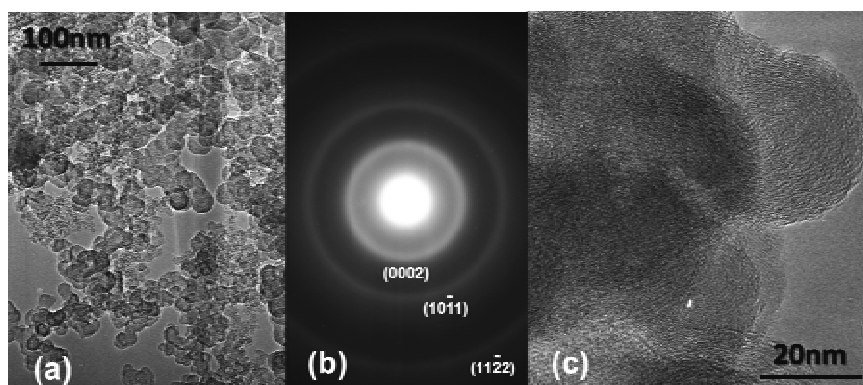


Fig.2 Typical electron microscopic images of Vulcan particles (a) corresponding electron diffraction pattern (b) and HRTEM image (c). Carbon particles with a size of less than 50 nm were distributed. The ED pattern shows that the particles have a [0001] preferred orientation based on the distorted onion structure shown in (c). The lattice fringes of (002) of graphite (0.34nm) were clearly observed.

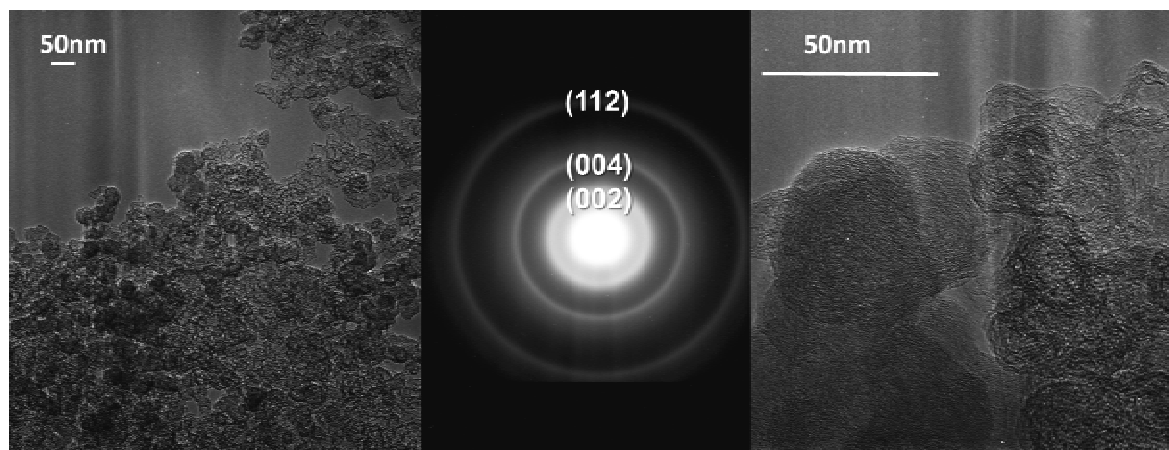


Fig.3. Typical electron microscopic images of Ketjen particles (a) corresponding electron diffraction pattern (b) and HRTEM image (c). Carbon particles with a size of less than 50 nm are distributed. The ED pattern shows that the particles have a [0001] preferred orientation based on the distorted onion structure shown in (c). The particle central region is composed of void layer due to the crystallization of the particle surface region.

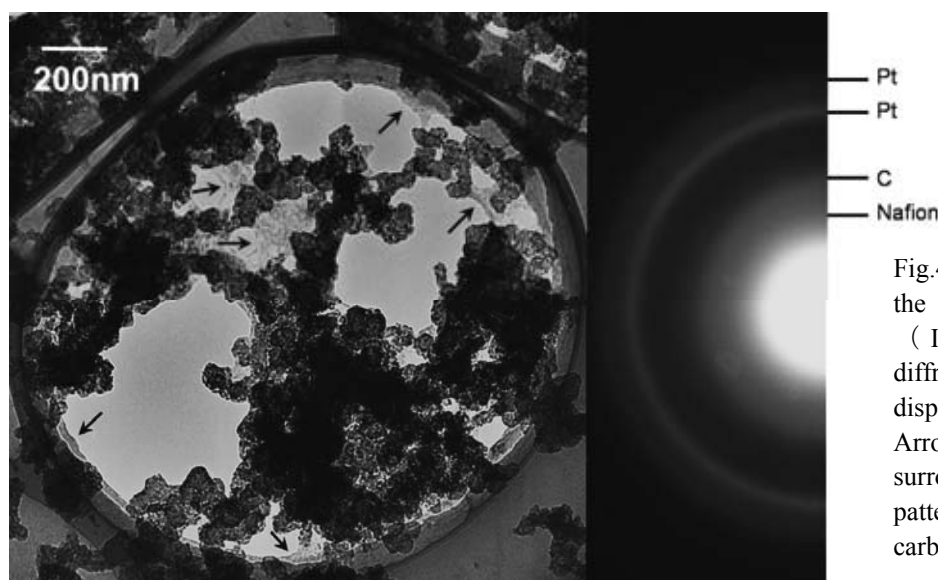


Fig.4. Electron microscopic image of the catalytic ink containing ionomer ($I/C = 1$) and corresponding diffraction pattern. Samples were dispersed on the carbon holey film. Arrows show the nafion film surrounding the catalyst. The ED pattern can be identified to contain Pt, carbon and nafion

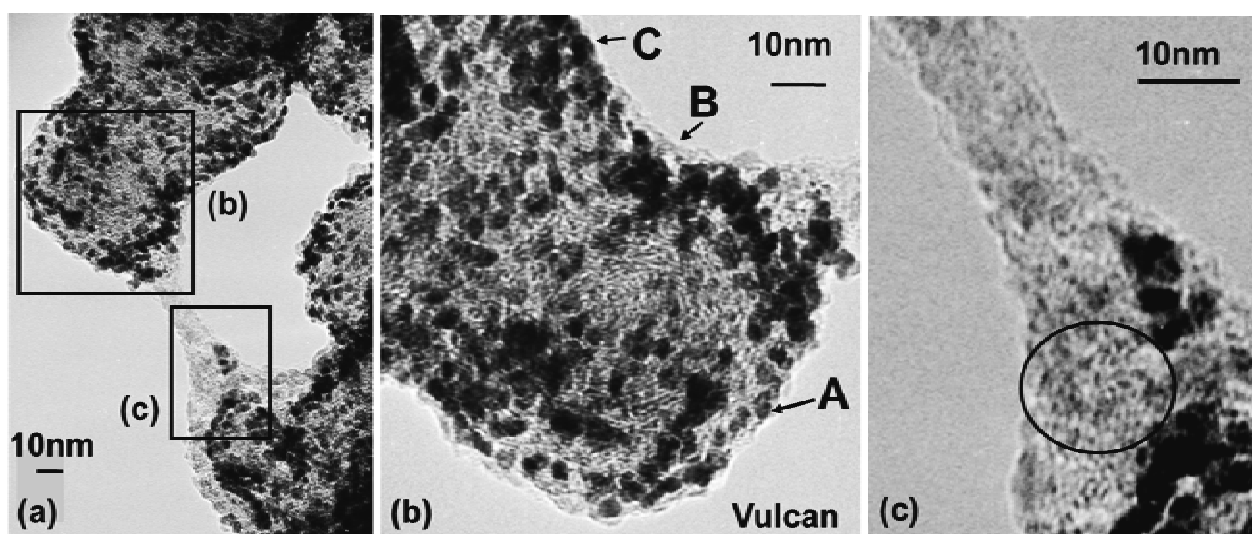


Fig.5. Typical catalyst and nafion film (a). Enlarged image of vulcan-Pt surface ((b) region) and nafion region (c). As observed in (b), the vulcan particle surface was covered with an amorphous nafion layer of about 10nm. As indicated by arrows A to C, thin nafion layer and no nafion layer are observed, these layers correspond to the three-phase interface acts as the ionomer. As indicated by the circles in (c), fringes of 0.5 nm can be observed and suggest that the amorphous nafion phase was composed of microcrystallites.

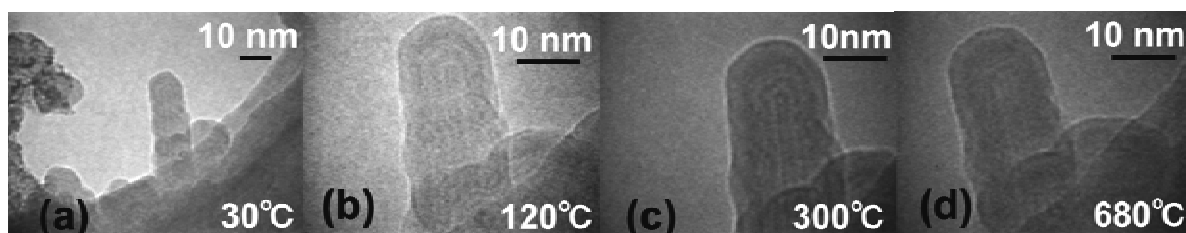


Fig.6. Nafion on the carbon holey film was heated up to 700 °C in vacuum. The external shape was hardly altered. A new nafion layer was not formed by heating.

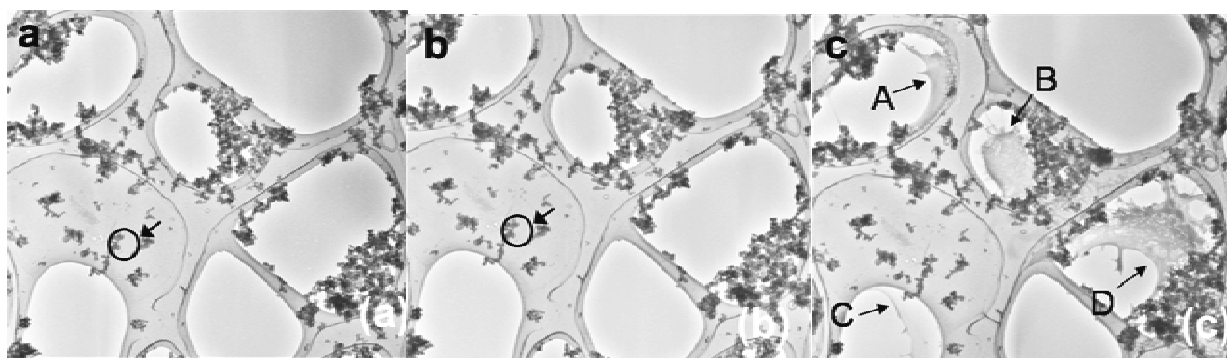


Fig.7 A water drop of about 2 mm was placed on the specimen in (a), (b), (c), and (d) showing the first, second and third cycles. A nafion film was formed after 2 cycles. Arrows A to D show the formation of a new nafion film. The freezing of water in nafion may have accelerated the dispersion of nafion.

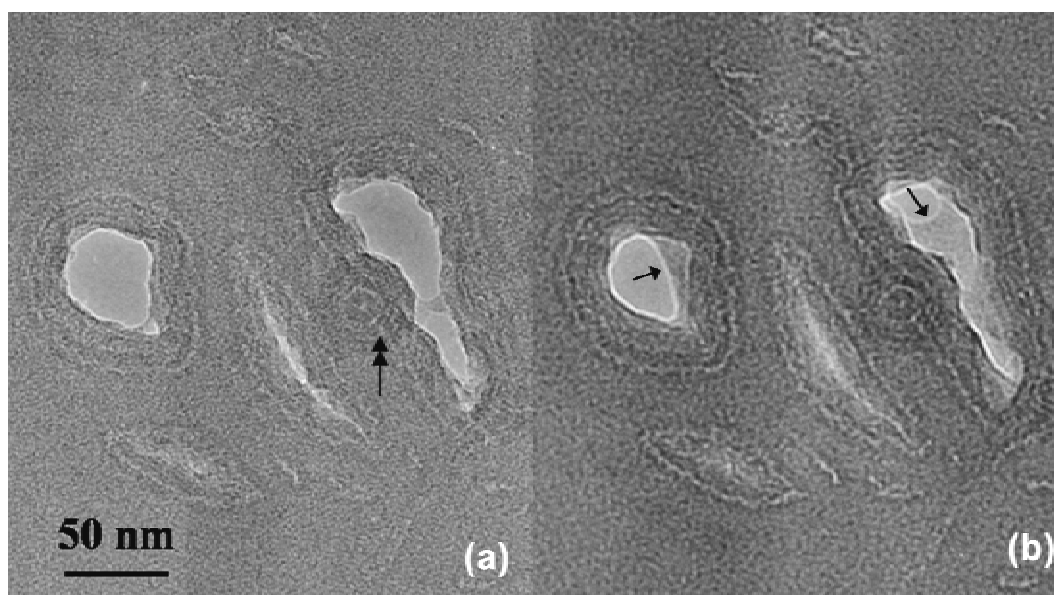


Fig.8 A. nafion film was formed in small holes in nafion in the area indicated by the circle in Fig3 (a).

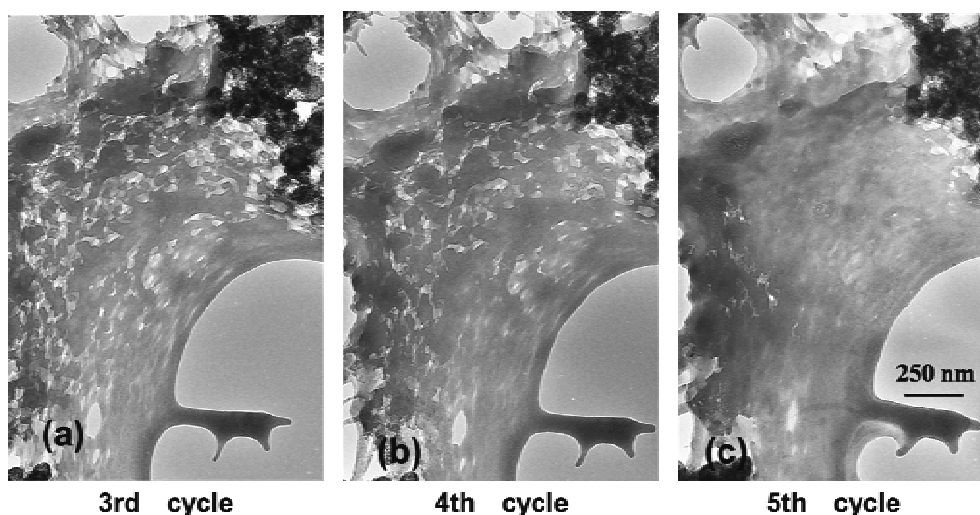


Fig.9 The alteration of the nafion film observed in the third cycle shown in Fig.6 (c) by arrow D changed further in the fifth cycle. The holes disappeared.

Fig 4 shows the dispersed catalyst (N/C=1) on carbon holey film. In addition to the catalyst of Pt on vulcan particle (Pt on C), a thin Nafion film is seen as indicated by arrows. The corresponding electron diffraction pattern indexes by Pt carbon, and Nafion as well as identified x-ray diffraction pattern[8].

Fig. 5 shows the HRTEM image of the present catalyst. Nafion is bridged between the catalysts. The

carbon particle surface containing Pt clusters is covered with a Nafion layer of less than 8 nm thickness as indicated by arrows A and B. The surface layer is distinguished the characteristic distorted graphitic structure resembling a distorted onion structure by HRTEM image analysis [9]. The covering of the Nafion layer suggests a three phase interfaces. However, as suggested by the figure, the Pt and carbon

surfaces without the Nafion can be observed. Nafion film was determined to have an amorphous structure. As indicated by arrow observed A in the Nafion film, small round particles with a fringe of 0.5 nm can be observed. This suggests that the Nafion film is also partly composed of micro crystallites, similarity to amorphous SiO_2 glass [10]. The results of a structural analysis on the short-range ordering of the Nafion film produced from the ink will be published elsewhere.

When the $I/C=1$ samples are dispersed on the carbon holey film round and whiskers spaced Nafion are often observed regardless of the Pt catalyst as indicated in Fig.6. Figure 6 shows the result of heating the specimen using a heating apparatus to 800°C obtained with an electron microscope [11]. The image was recorded by video taping. The fundamental contrast of the whisker and its shape were hardly altered by its shape were hardly altered by heating at 800°C .

Nafion structure is destroyed.

However, the basic carbon chain structure might be maintained throughout this experiment. Nafion was changed to a carbonaceous material with an amorphous structure. Even when the nafion structure was destroyed by heating, the covered Nafion layer indicated in Fig.4 might be hardly altered and might remain as the carbonaceous amorphous material.

Fig 7 shows a typical alteration of the Pt-on-C catalyst ($N/C=1$) on a holey carbon film in the freezing cycle. A marked alteration was observed in the second cycle, i.e., the Nafion film newly appeared, as indicated by arrows A to D. The negligible alteration of the catalyst observed in the third cycle. This effect was a result of the catalyst being covered with Nafion, making it resistant to freezing and sublimation forces. The macroscopic movement of the catalyst was observed, similarly to the case presented in the previous paper [7], but the water mixed with Nafion

was frozen. A new Nafion film was produced around the carbon holey film by the sublimation of the frozen water. After more than two cycles using the water drop, the marked alteration seen in Fig4(c) became negligible. As indicated in Figs.5 and 6, the specimen dispersed on the carbon holey film negligibly changed during electron microscopy in vacuum. Therefore, the development of a new nafion film was due to the freezing and sublimation of water mixed with Nafion.

Fig 8 shows the magnified image of the encircled region in Fig. 7(a). After the first cycle, a new thin Nafion film appeared with small holes, as indicated by arrows. This indicates that the water contained in the Nafion film froze and sublimated with Nafion. Small holes of less than 5 nm diameter contained water, as suggested by the consult of the simulation based on the fundamental structure of Nafion[12]. Fresnel fringes indicated by a double arrow in Fig.8 are due to the small holes in the Nafion film.

Fig 9 shows the alteration of the Nafion film produced by the third cycle, as indicated by arrow D. By repeating the freezing and sublimation of water drops, the small holes were covered. The remaining water in the Nafion hole was also frozen and sublimated. This result suggests that the ice in the hole of the order of 4 nm in Nafion was not completely sublimated by one cycle.

4. Summary

Following a previous study [7], the effects of the freezing and sublimation of water drops were examined using a catalyst containing ionomer ($I/C=1$). A change in nafion structure was observed. The development of a nafion film and the alteration of a small hole in the nafion film were discussed as being the effects of the freezing and sublimation of water mixed with Nafion or water in the small hole in nafion film. No marked alteration of carbon particles was

observed owing to the thin nafion layer covering the catalyst. The effect of the alteration of nafion by changing the carbon ratio will be published elsewhere.

References

- [1] P. Costamagna, J. Srinivasen, J. Power Sources, 102 (2001) 242 - 252.
- [2] M. L. Perry and T. F. Fuller, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) S59-S67.
- [3] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 4143-4149.
- [4] S. J. Shin, J. K. Lee, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. S. Chun, I. H. Oh, J. Power Sources, 106 (2002) 146-152.
- [5] Y. Yoshikawa, T. Morita, K. Nakata, Y. Yoshida, M. Shinozawa, J. Power Sources, 163 (2007) 708-712.
- [6] K. Tajiri, Y. Tabuchi, F. Kagami, S. Takahashi, K. Yoshizawa, C. Y. Wang, J. Power Sources, 165 (2007) 279 - 286.
- [7] C. Kaito, A. Kumamoto, H. Shingu, J. Power Sources, 193 (2009) 425-430.
- [8] C. Huang, K. Seng Tan, J. Lin, K. L. Tan, chemical Phys., Letters, 371 (2003) 80-85.
- [9] S. Wada, C. Kaito, S. Kimura, A. T. Tokunaga, Adv. Space Res., 24 (1999) 525- 523.
- [10] Y. Saito, C. Kaito, K. Nishio, T. Naiki, Applications of Surface Science, 22/23 (1985) 613-620.
- [11] H. Suzuki, M. Shintaku, T. Sato, M. Tamano, T. Matsuura, M. Hori, C. Kaito, Jpn. J. Appl. Phys., 448 (2005) L610-L612.
- [12] Z. Weber, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) A1008-A1015.

蓄電池劣化抑制型知的可変速充電システムの開発

福井正博¹⁾, 青木智志¹⁾, 平田崇人¹⁾, 加藤啓路²⁾, 山本祐介²⁾

A Development of Variable Speed Charger Considering Battery Degradation

Masahiro Fukui¹⁾, Satoshi Aoki¹⁾, Takahiro Hirata¹⁾, Keiji Kato²⁾,
and Yusuke Yamamoto²⁾

Although the battery degradation is a very important issue of the battery charger, no conventional approach has considered it. Since the battery degradation has high dependency with the temperature, this paper proposes a variable speed charger that reduces the battery degradation by reducing the average temperature of the battery. An implementation of the variable charger by using PSoC is also shown. The experimental results show that the charger charges a battery in short time with smaller temperature increase compared with conventional CVCC charger.

Keywords; PSoC, Lithium-ion Battery, Fast Charge

E-mail: mfukui@se.ritsumei.ac.jp (M. Fukui)

¹⁾立命館大学理工学部大学院理工学研究科, ²⁾理工学部電子情報デザイン学科

²⁾EECS Course, Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University,

²⁾Department of VLSI System Design, Ritsumeikan University,

Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

1. はじめに

低炭素化、節電、等の社会的ニーズにより、今後、自然エネルギーの活用は大幅に普及が進むことが予想される。その実現においては、電力会社が提供する集中型電力網と、各家庭あるいは地域の分散型電力網との連携が重要となる。地域に設置された太陽電池等の自然エネルギーの有効活用のためには、蓄電池とそれを活用する周辺機器、回路の技術が重要な要素となる。このような系統連系で用いられる蓄電池は大型で高価であるため、できるだけ劣化を抑えて長期に渡って使用することが求められる。蓄電池は、温度や、充放電速度、充放電回数、充放電深度、保存時の電池残量等の影響を受け、充電容量が劣化する。蓄電池の劣化は、電力融通の充放電速度の低下を引き起こし、逆に、急速充放電による電力融通は蓄電池の劣化を進行させる。電力融通が、適切な速度で行われなければ、蓄電池が逆潮流問題を緩和することは困難である。系統連系における充放電速度を最適化することにより、蓄電池の劣化を抑え長寿命化する要素技術確立として可変速充電器の試作と有効性検証を行った。カレントミラー型の定電流回路に、温度センサや、電流電圧センサの値をもとに関数変換したフィードバック系の信号を組込み実装した。

2. 蓄電池の劣化

劣化の要因の1つとして、充電時に負極活物質の表面上にSEI (solid electrolyte interface) と呼ばれる皮膜の生成がある。高温の状態や高い残量(満充電1～フル放電0の間の数値で表現するSOC(State of Charge)をその表現に用いる)の状態での充電や保存状態でSEIの生成されやすくなるため、それらの考慮が重要である。図1に充電電流と温度上昇の関係性を示す。尚、蓄電池の電流量は[C]という単位を使う。1Cは蓄電池を1時間で充放電できる電流量を示す。図より電流量と温度上昇は線形性がみられることが分かった。温度変化と内部抵抗の上昇を示す関係式は以下の(1)式で表現される。

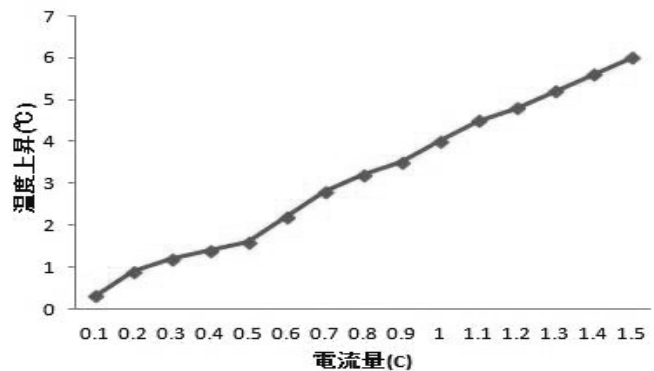


図1 温度上昇と電流

$$T(t) - T_{ref} = 4I_j \quad (1)$$

温度変化と内部抵抗の上昇を示す関係式は以下の(2)式で表現される。

$$\frac{d}{dt} R_{int}(t) = k \cdot \exp\left(\frac{E_{active} \cdot (T(t) - T_{ref})}{T_{ref} \cdot T(t)}\right) \quad (2)$$

R_{int} は蓄電池の内部抵抗の変化量、 E_{active} は活性化エネルギー、 T_{ref} は蓄電池の基準温度、 $T(t)$ は蓄電池の時間 t の温度、 k は T_{ref} 時の定数である。

2.1. 可変速充電

リチウムイオン電池の充電はCC-CV 充電が一般的である。充電速度をコントロールし充電時間の短縮を図るため、CC 充電時の電流量を段階的に小さくしていくマルチステップ手法を適用する。電流量の制御は、温度上昇の抑制を目的とする。図2に行う可変速充電方法と通常のCC-CV 充電方法の比較を示す。可変速急速充電は通常充電(CC-CV)の初期値より高い充電量から充電を開始し、電流量を徐々に下げていくことにより通常の充電より早く充電を終わらせる。実線が可変速充電を表し、点線が通常のCC-CV 充電を行ったものである。充電量

と劣化を最適化出来れば劣化を考慮し、充電時間の短縮が行える

充電開始後、電圧値と電流値、温度を測定する。電圧測定は、CV 充電への移行を行う閾値の測定のために用いる。電流測定は、マルチステップ CC 充電期間で数値として使用する。測定した電流を元に温度を条件に演算を行い次の充電電流量の数値を決定する。温度測定は、蓄電池の温度上昇を測定する。時間 t の電流量 $I(t)$ で充電を行う。電流値と温度の変化量には線形性が存在するため、

温度上昇を予測することが出来る。温度上昇をもとに一定の電流を流す時間を決定し、規定の時間になったとき電流量を減少させる。これを繰り返し、段階的に電流量を減らし、温度の上がり過ぎを防ぐことで劣化抑制をする。

フローチャートを図 3 に示す。初めに必要な条件を測定する時間を決めておく。充電開始後決めた測定時間 (T_1 , T_2) 毎に、電圧や電流、温度のデータを取り込む。取り込んだデータは、その後の充電電流を決めるための条件として用いる。温度が $Y[^\circ\text{C}]$ 上昇すれば、充電電流を $Z[\text{A}]$ 下げるかたちをとる。電流量を下げることで温度上昇を抑えられるかの確認をするためにこの方法で行う。実験を繰り返し行い、温度条件 $Y[^\circ\text{C}]$ や電流量の変化量 $Z[\text{A}]$ 、測定時間 T_1 や T_2 の最適化を図る。

電池電圧が閾値電圧になったら CC 充電を終了し CV 充電に切り替える。さらに、異なる測定時間 ($T+\alpha$) を設け、電池の SOC を測定し、FPGA ボードにある LED 素子に表示させ量の把握を行えるようにする。

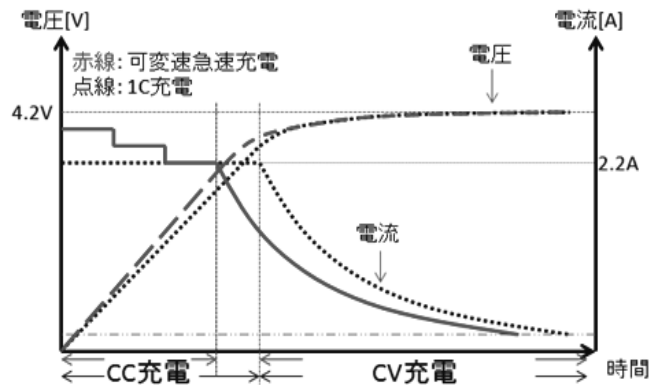


図2 可変速充電

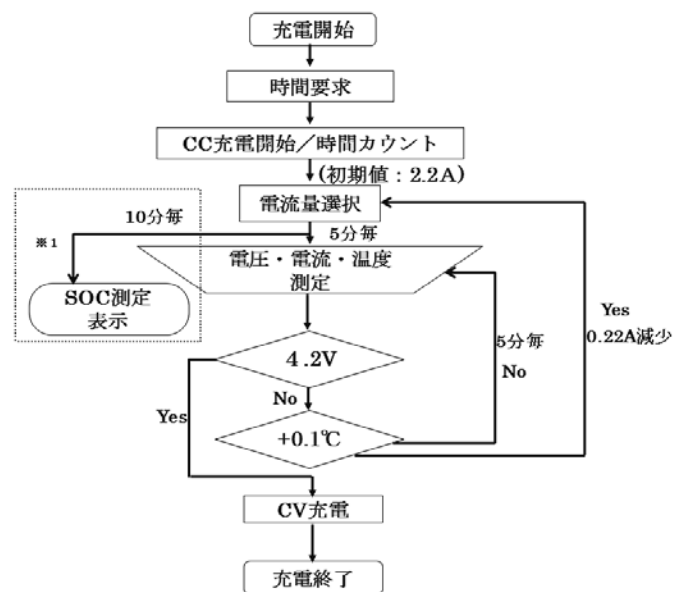


図3 フローチャート

3. PSoC への実装

本手法の可変速充電の制御はPSoC (Programmable System-on-Chip の略)マイコンを用いて実装する。このマイコンとはデジタルとアナログ専用回路を IC 内に実装できる。モジュールを配置し、C 言語やアセンブラで制御が行える。[6]

PSoC の型番はCY8C29866 でバージョンはPSoC1 を使用した。使用可能メモリはSRAM で2KB, FLASH は32KB でCPU Core はM8C (8bit, 最大24MHz) , GPIO 数は64, 動作電圧は3.3V (3.0V~5.25V)である。使用したモジュールは、「AD 変換器 (ADCINCVR)」と「DA 変換器 (DAC8)」, 「PWM16」, 「PWM8」である。PSoC で行う処理を図4に示す。PWM の設定はプログラムで可能だが、PSoC Designer 上で素子の設定が可能である。値を設定しPWM のカウント時間を決定する。PWM16 は32KHz で1秒、カウント数は使用していなくても配線を行うために配置が必要なものである。クロックはCPU32KHz で設定を行い

Enable 入力 High に設定を行った。PWM を起動しカウンタを始め、既定の時間になると AD 変換器を起動させる。AD 変換器 (ADCINCVR) は符号なしで分解能は 7~13bit の可変である。

8bit カウンタと 16bit PWM が内蔵されている。デルタ・シグマ変調器出力のデータのサンプリングが行われる期間は $2^{(N+2)}$ クロック (N はビット数) である。電池電圧と温度を取り込み充電の判断を行う。電池電圧が 4.2V に達してない場合、温度条件と組み合わせて流す電流を変化させる。そして、DA 変換器で決定した電流値に変更し出力させる。DA 変換器 (DAC8) は、スイッチ・キャパシタを使った増幅回路を使用し RefHi 電圧を増幅して出力を行う。

図 5 に PSoC で作成した回路を示す。

電池以外は PSoC で制御している部分のみ表示している。PWM は割り込み処理となっており必要ときに動く。PWM8 の出力はパルス波である。AD 変換器は Ref+ は PSoC の電圧と Ref- のグランドとの差で符号の判断を行なう。電池電圧を取り込み行いコンデンサの容量が貯まり次第動作を開始する。そのため動作周波数が早すぎると動作が不安定になる。CPU などはプログラムの演算や処理を行い DA 変換器に出力する。AD 変換器はグランドと入力電圧で符号の判断を行い、DA 変換器はスイッチの切り替えでコンデンサの充電回数を変化させをアナログ出力を行なう。今回使用した DAC8 では符号 + 上位 5bit, 下位 2 ビットに分けられ処理が行われる。

図 6 に使用する充電器のブロック図を示す。充電電流は PSOC マイコンからの制御により行う。PSOC マイコンからの出力を 0V 近辺にすると、充電を停止する。過少電圧、過大電圧保護回路は、リチウム電池の電圧に応じて、本ボードの回路保護のため、充電の停止を行う。充電可能電圧は、約 3.0V ~ 4.5V。過電流保護回路は、リチウム電池に過剰な電流が流れた場合に充電を遮断する。遮断電流は 4A。残量検出用負荷回路は、電池残量計算を PSOC マイコンが行うための負荷を与える。PSOC マ

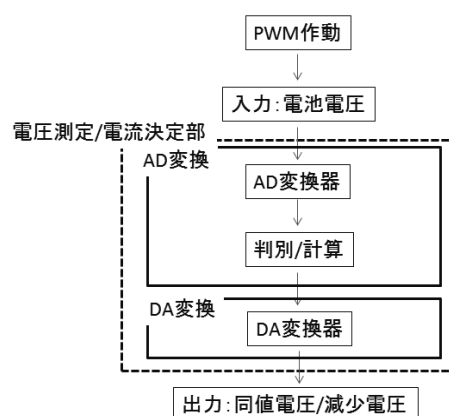


図 4 PSoC で行う処理の流れ

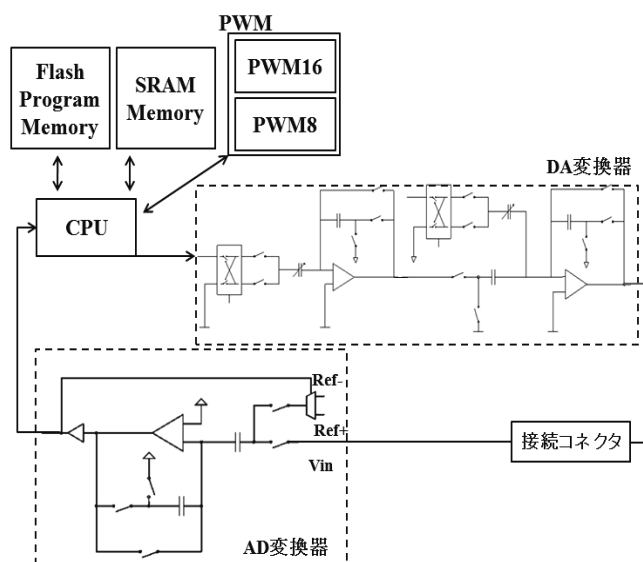


図 5 実装回路

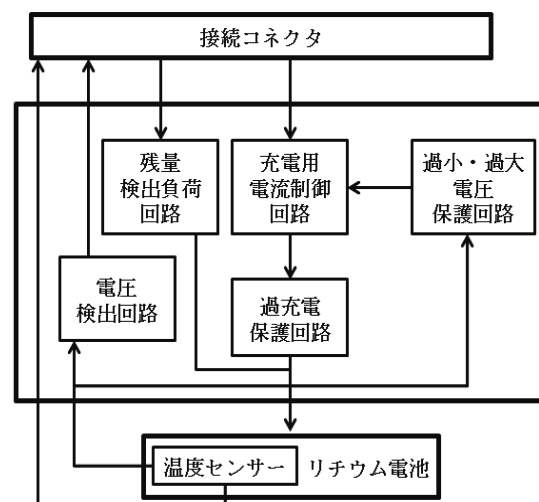


図 6 充電器のブロック図

アイコンが「H」出力時に 33Ω の負荷を与える。電圧検出回路は、リチウム電池から検出した電圧を PSoC マイコンの AD コンバータのリファレンス ($0V \sim 3.3V$) に変換する。PSoC と充電器の接続は図 7 に示す。

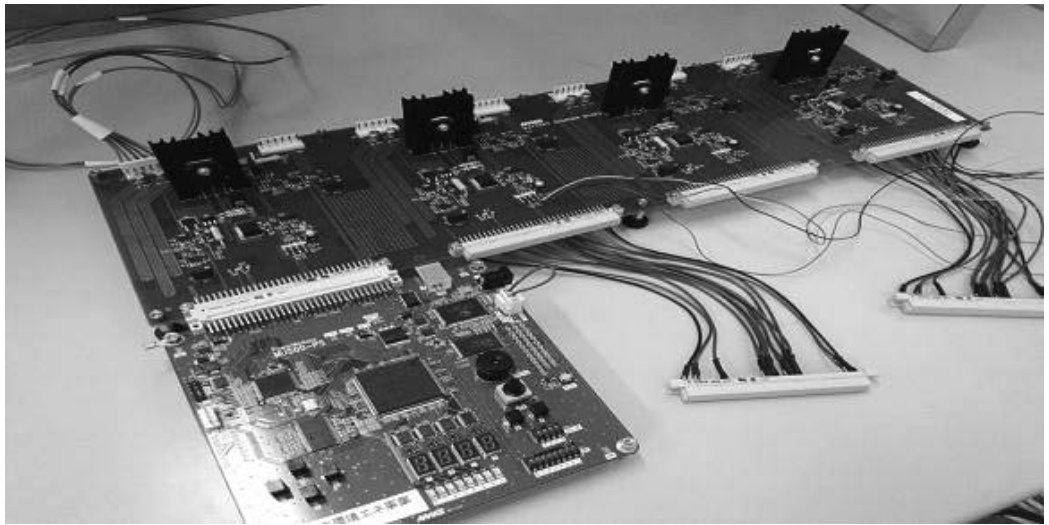


図 7 PSoC と充電器

4 並列で充電可能で通信も行え、通

信を行なうことで SOC の把握が出来、過充電を防ぐことが出来る。並列のコントロールはマスターとスレーブ間の通信で行う。通信は UART を使用する。

4. 実験

プログラムの動作確認とプログラムためのデータ収集のために測定を行う。今回は SANYO の Li-ion DB-L20 を使用した。公称容量は $720mAh$ で公称電圧は $3.7V$ である。プログラムの動作確認は温度計の動作確認と CC-CV の切り替える閾値電圧の判別、可変速充電が行われているかを確認する。充電器と PSoC をつなぎ電池に温度計を張り付け、可変速充電の基本的な動作を確認した。温度上昇が生じたときのみ電流量最適化処理をする場合の動作確認を行った。このときの条件は累積温度が $1^{\circ}C$ 上昇するごとに処理を行う。つまり、 $1^{\circ}C$ になったとき、 $2^{\circ}C$ になったとき処理をするという具合に設定している。充電指定時間 (25, 30, 35 分間) の 3 つの状態に対する結果を図 8 に示す。

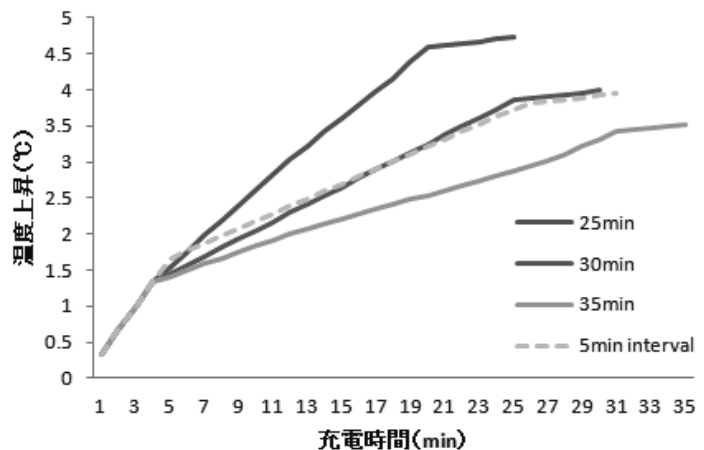


図 8 可変速充電と温度上昇

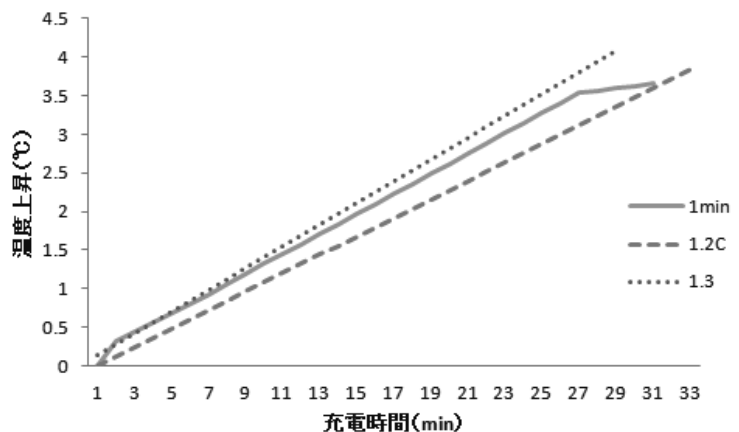


図 9 普通充電と可変速充電の比較

次に、可変速充電と普通充電との比較を行った結果を図 9 に示す。点線は普通充電

1.2C 充電, 1.3C 充電の結果である. 実線は可変速充電の結果である. 普通充電より可変速充電手法の方が充電時間も短く, 温度上昇量も抑えられている.

5. まとめ

本稿では電池の劣化抑制を考慮に入れた, 可変速充電システムを提案し, 実装における基本的な考え方を示し, PSoC を用いたリチウムイオン蓄電池の劣化抑制型可変速充電システムの実装を行った. 実験により可変速充電方式が蓄電池温度上昇を抑制しかつ短時間で充電できることを確認できた.

謝辞:

本研究は, 理工学研究科研究推進プログラム基盤研究「劣化抑制と高安全性を実現するリチウムイオン蓄電池の可変速充電技術」, および, 平成 23 年度大阪市環境・エネルギー関連技術の実用性検証支援事業「劣化抑制を目的とするリチウムイオン蓄電池の可変速充電器の試作と有効性検証」の支援を得て実施した. 謹んで感謝の意を表する.

参考文献:

- 1) J. Lopez, M. Godlez, J. C. Viera, and C. Blanco, "Fast-charge in lithium-ion batteries for portable applications," in *Proc. INTELEC*, pp.19-24, 2004.
- 2) Chia-Hsiang Lin, Chi-Lin Chen, Yu-Huei Lee, Shih-Jung Wang, Chun-Yu Hsieh, Hong-Wei Huang, and Ke-Hong Chen, "Fast charging technique for li-ion battery charger," in *Proc. ICECS*, pp.618-621, 2008.
- 3) Lan-Ron Dung, and Jieh-Hwang Yen, "ILP-based algorithm for lithium-ion battery charging profile," in *Proc. ISIE*, pp.2286-2291, 2010.
- 4) Shinya Kitano, Koichi Nishiyama, Jun-ichi Toriyama, and Teruo Sonoda, "Development of large-sized lithium-ion cell LEV50 and its battery module LEV50-4 for electric vehicle," *GS News Technical Report*, 5(2), June, 2003
- 5) Kun Li, Jie Wu, Yifei Jiang, Ziyad Hassan, Qin Lv, Li Shang, and Dragan Maksimovic, "Large-scale battery system modeling and analysis is for emerging electric-drive vehicles," in *Proc. ISLPED*, pp.277-282, 2010.
- 6) 平田崇人, 中原宏, 青木智志, 福井正博, "リチウムイオン蓄電池の劣化抑制型急速充電システムの一提案," 平成 23 年電気関係学会関西連合大会予稿集, pp.227-228, 姫路, Oct. 2011.
- 7) Alex Doboli and Edward H. Currie, *Introduction to Mixed-Signal, Embedded Design* Springer-Verlag, 2011.
- 8) 青木智志, 平田崇人, 福井正博, "PSoC を用いたリチウムイオン蓄電池の劣化抑制型急速充電システムの実装と評価," 電子通信学会リコンフィギャラブルシステム研究会, 信学技報, vol. 112, no. 203, RECONF2012-43, pp. 113-118, 立命館大学 BKC, 草津, 2012 年 9 月.
- 9) 加藤啓路, 山本祐介, 林磊, 福井正博, "蓄電池温度特性および温度管理システム構築の一考察," 電子情報通信学会電子通信エネルギー技術研究会(EE), 信学技報, vol. 112, no. 396, EE2012-38, pp. 59-64, 阿蘇ファームランド, 熊本, 2013 年 1 月.

Newly Diagnosis of Malignant Glioma by the Expression of Metallothionein Isoforms

Mai Kobayashi¹⁾, Kenji Doi²⁾, Naofumi Kaneko¹⁾, Hitoshi Sasaki²⁾, Koji Arizono³⁾
and Nobuhiro Ichikawa^{1, 4)}

We investigated expression of metallothionein (MT)-1A, MT-2A, MT-3 and glutathione S-transferase π (GST- π) in glioma patients to diagnosis the malignancy grade of glioma. MT-1A and MT-2A have been recognized throughout whole body including kidney, liver and brain, while MT-3 has been mainly detected in the central nerves system (CNS). The mRNA expression of each MT and GST- π in human glioma was detected by reverse transcriptase-polymerase chain reaction (RT-PCR) with the gene-specific primers. The expression of MT-1A, MT-2A and GST- π was found in all clinical specimens by RT-PCR. MT-3, which is known as a brain-specific isoform, was overexpressed in glioblastoma and anaplastic astrocytoma, but its expression was not observed in pituitary adenoma. MT-3 expression in glioma responds similarly to GST- π expression in glioma represents one mechanism of resistance to subset of clinically important anticancer drugs. The strong staining was especially observed for MT high expression tissues in segmentation cells and undifferentiated malignant cells by the immunohistochemistry. The MT high expression group was significant extended survival rate to the MT low expression group. From the research, it was evident that MT high expression reduced therapeutic efficiency compared with MT low expression. In conclusion, MT-3 expression was inclined to increase with the malignancy grade of glioma.

Key words: Metallothionein, Glioma, Multidrug resistance

E-mail: novichi@ph.ritsumei.ac.jp (N. Ichikawa)

¹⁾Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

²⁾Department of Hospital Pharmacy, Nagasaki University Hospital of Medicine and Dentistry, 1-7-1 Sakamoto, Nagasaki 852-8501, Japan

³⁾Faculty of Environmental and Symbiotic Sciences, Prefectural University of Kumamoto, 3-1-100 Tshukiide, Kumamoto 862-8502, Japan

⁴⁾Department of Pharmacy, College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

Metallothioneins (MTs) are a family of heavy metal binding proteins overexpressed in carcinoma cell lines^{1–4)} and human cancers^{5–7)} which are associated with resistance to cytotoxic drugs.⁸⁾ The MT proteins are low molecular weight, cysteine-rich, highly nucleophilic, and have no sulfhydryl bonds. They bind zinc and copper and presumably function in metal ion regulation and detoxification in peripheral tissues as well as in the central nervous system (CNS). In human, four members of the MT gene family have been identified. MT-1 and MT-2 are virtually in all tissues, whereas MT-3 and MT-4 are mainly expressed in the CNS⁹⁾ and squamous epithelium,¹⁰⁾ respectively. In addition, MTs have been suggested to concern with chemo/radiotherapy resistance in certain cultured tumor cell lines.^{2, 11)} There has been, however, little information about the MT isoforms expressed in brain tumors.

We make the hypothesis that intracellular levels of MTs are investigated expression of MT-1A, MT-2A, MT-3, glutathione-S-transferase π (GST- π), and β -actin in glioma patients. Moreover, we were observed the Immunohistochemistry and compared with the survival rate by MT high and low expression.

MATERIALS AND METHODS

Materials ISOGENTM was obtained from Nippon Gene (Toyama, Japan). SuperScriptTM One-Step reverse transcriptase-polymerase chain reaction (RT-PCR) with Platinum[®] Taq was obtained from Invitrogen Co. (Carlsbad, CA, USA). Certified PCR LOW Melt Agarose was obtained from BIO-RAD Co. (Tokyo, Japan). All other chemicals were of the highest purity available. Vectastain avidin-biotinyl-peroxidase complex (ABC) kit was obtained Vector Laboratories (Peterborough, UK).

Clinical specimens Glioma specimens from 2 patients and pituitary adenoma specimen from 1 patient were obtained by surgery and immediately frozen by liquid nitrogen, and then stored at -198°C until RNA extraction. Gliomas were classified into anaplastic astrocytoma (grade III), glioblastoma (grade IV) according to the 2007 World Health Organization (WHO) classification.¹²⁾ All work with clinical specimens was performed with approval from the Nagasaki University Hospital Ethics Review Board and the Ritsumeikan University BKC Life Ethics Screening Committee.

RT-PCR Total RNA from clinical specimens was isolated using ISOGENTM. RT-PCR was carried out using the SuperScriptTM One-Step RT-PCR with Platinum[®] Taq according to the manufacturer's instructions. The primer sets used and the expected sizes of PCR products are summarized in Table 1. RT-PCR for β -actin was also performed as an internal standard. RT-PCR conditions were as follows: cDNA synthesis, 50°C for 30 min; pre-denaturation, 94°C for 2 min; 17-30 cycles: denature, 94°C for 15 sec; annealing, 55°C for 30 sec; extension, 72°C for 30 sec; and final extension, 72°C for 7 min. The RT-PCR products were electrophoresed in a 3% agarose gel containing $0.02\text{ }\mu\text{g/mL}$ ethidium bromide. The fluorescence intensity of RT-PCR products was detected using FluorChem[®] Imaging System (Alpha Innotech).

Immunohistochemical staining procedure Immunohistochemistry was performed using the ABC kit (Vector Laboratories). The peroxidase reaction was developed by placing the slides in 0.007% (v/v) hydrogen peroxidase in Tris-HCl buffer (pH 7.6) for 5-10 min, using 0.02% (w/v) 3,3'-diaminobenzidine tetrahydrochloride as the chloride as the chromogen. The sections were counterstained with hematoxylin. The slides were washed three times with PBS

between each step. The organization specimen of a thin earnest interception fixed the cerebral tumor organization (obtained by the operation and also biopsy) with formalin and did package by paraffin and produced. In the incipience example (treatment by the radiation irradiation of 40 Gy over), an organization specimen did immunohistochemical staining by using the anti MT monoclonal antibody (DAKO, MT-E9).

Survival rate of glioma patients Staining was evaluated to diagnosis and sections were classified as MT high expression ($\geq 10\%$) or MT low expression ($< 10\%$). Results were expressed as percentage of positive samples out of the total number of investigated patients. The comparison of the survival rate of glioma patients were evaluating by the high expression group and low expression group of MT.

Statistical analysis Statistical significance was determined by the Fishers exact probability test. Survival rates were analyzed by the Kaplan-Meier method.

Table 1. Primer sequences and expected size of RT-PCR products.

Gene	Primers	Product size (bp)
MT-1A		
Forward	5' CTCGAAATGGACCCCAACT 3'	219
Reverse	5' ATATCTTCGAGCAGGGCTGTC 3'	
MT-2A		
Forward	5' CCGACTCTAGCCGCCTCTT 3'	259
Reverse	5' GTGGAAGTCGCGTTCCTTACA 3'	
MT-3		
Forward	5'-CGTCCAGTTGCTTGGAGA-3'	251
Reverse	5'-AGCTGCACTTCTCTGCTTCT-3'	
GST-π		
Forward	5'-CATGCTGCTGGCAGATCAG-3'	227
Reverse	5'-CATTCATCATGTCCACCAGG-3'	
β-actin		
Forward	5'-CACCATGTACCCAGGCATTGC-3'	194
Reverse	5'-AGGGGCCGGACTCATCGTACT-3'	

RESULTS

Expression of MT-1A, MT-2A, MT-3 and GST- π mRNA in human brain tumors The 3 clinical specimens were assessed by RT-PCR for the expression of MT-1A, MT-2A, MT-3, and GST- π at mRNA level (Fig. 1). RT-PCR revealed the expression of MT-1A, MT-2A and GST- π in all clinical specimens. It showed that MT-1A and MT-2A mRNA expressions were slightly low in pituitary adenoma than in other clinical specimens. MT-3, is known as a brain-specific isoform, was overexpressed in glioblastoma and anaplastic astrocytoma, but its expression was not

observed in pituitary adenoma.

Tissue samples of 7 tumors were analyzed by RT-PCR and showed mRNA expression of all investigated genes with MT-1A, MT-2A, and MT-3 (Fig. 2). The all data of expression in MT-1A, MT-2A, and MT-3 were percent of astrocytoma (No.7), respectively. No significant differences were observed in MT-1A expression comparing glioblastoma, blastoma, and astrocytoma. In the MT-2A, glioblastoma multiform (No.3) and a recurrence of glioblastoma (No.5) were observed in high expression. On the other hand, strong MT-3 expression in high grade tissues (glioblastoma) is compared with low grade tissues (blastoma and astrocytoma). A glioma outback of except for neuron and glial cells were not expression of MT-3.

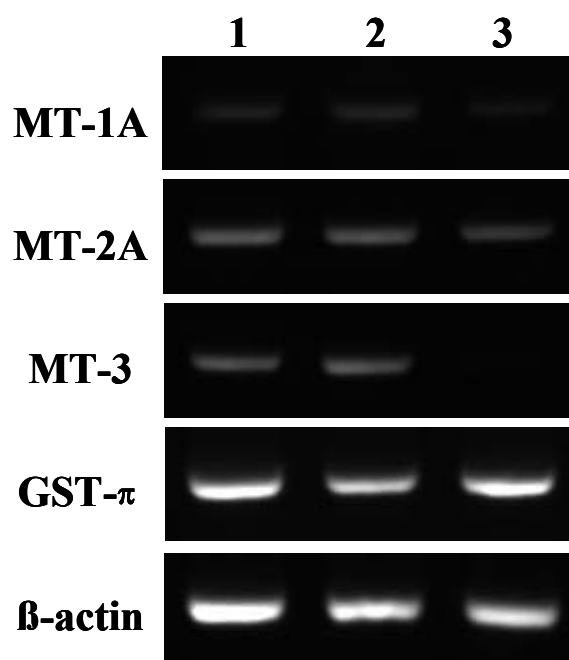


Fig. 1. Expression of MT-1A, MT-2A, MT-3, GST-π and β-actin in human brain tumors.

Three percent agarose gel containing 0.02μg/mL ethidium bromide electrophoresis of the RT-PCR product amplified from total RNA of glioblastoma (1), anaplastic astrocytoma (2), pituitary adenoma (3) with the specific primers.

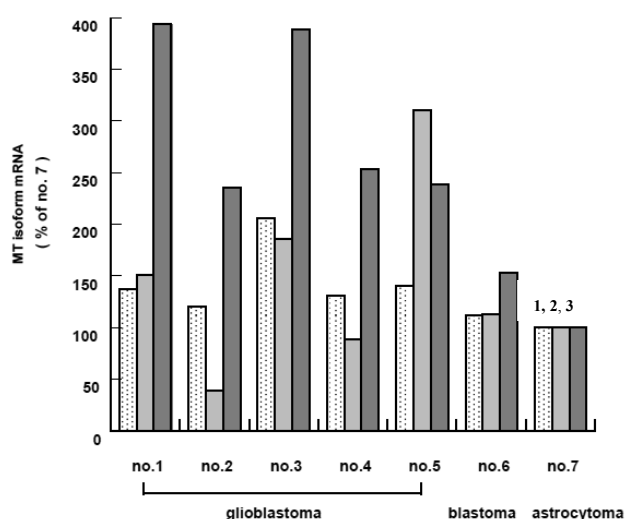


Fig. 2. Expression of MT isoform mRNAs for surgical specimens of glioma patients.

column 1: MT-1A mRNA, 2: MT-2A mRNA, 3: MT-3 mRNA

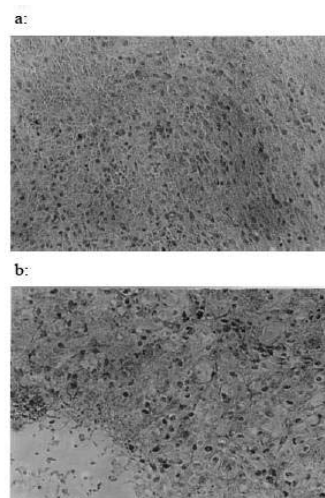


Fig.3. Typical examples of immunohistochemical staining for MT.

Immunohistochemistry Immunohistochemistry was performed on MT low expression tissues (Fig. 3a) and on MT high expression tissues (Fig. 3b). Staining was present in cytoplasm and in nucleus for MT. The high grade tissues (Fig. 3b) were showed many MT expressions compared with the low grade tissues (Fig. 3a). The strong staining was especially observed for MT high expression tissue in segmentation cells and undifferentiated malignant cells.

Survival rate The survival rate of glioma patients relative to immunohistochemical staining for MT compared with MT high expression group and MT low expression group (Fig. 4). The MT high expression group was significant extended survival rate to the MT low expression group ($p < 0.05$). From the research, it was evident that MT high expression reduced therapeutic efficiency compared with MT low expression.

DISCUSSION

Overexpression of MTs in malignant tumors seems to have an unfavorable influence on the clinical outcome, presumably by a negative effect on cellular response to anticancer reagents. The synthesis of the MTs is induced by the ions of metals, hormones, inflammatory factors, free radicals, physical stress and some pharmacological agents.^{13–16)}

MT-1A and MT-2A have been recognized throughout whole body including kidney, liver and brain, while MT-3 has been mainly detected in the CNS.^{17–20)} The brain-specific isoform MT-3^{17, 21)} is known to be different from other MTs in several respects: it consists of 68 amino acids and its amino acid sequence is different from that of other MTs; the distribution of MT-3 is largely restricted to the brain, especially astrocytes; and MT-3 expression is not induced by typical MT inducers.^{22,23)} Bruce et al. were also reported that protein levels of MT-3 were reduced in transgenic positive mice that show many characteristics of Alzheimer's disease.²⁴⁾ However, the mechanism of MT-3 gene regulation is not clear. These studies indicated that transcriptional regulation of MT-3 mRNA could be different from that of MT-1A and MT-2A. Moreover, MT-1A and MT-2A were reported to scavenge free radicals and protect cells against oxidative stress.²⁵⁾ MT-3 scavenged hydroxyl radicals in vitro more efficiently than MT-1A or MT-2A.^{26, 27)} The mechanism by which metals, glucocorticoids and oxidants activate MT-1 and MT-2 gene transcription has been reported to be mediated by metal response elements (MREs), glucocorticoid response elements (GREs) and antioxidant response element (ARE).^{22, 25, 28, 29)}

Expression of GST- π has been reported in the tumor vasculature in glioma.^{30, 31)} GST- π was detected in glial cells of human healthy brain by immunohistochemistry.³²⁾ Calatuzzolo et al. were reported that glioma specimens analyzed by immunohistochemistry confirmed staining in endothelial cells for p-glycoprotein (Pgp), GST- π and MRP1, and showed also expression of MRP3 and MRP5.³³⁾ Therefore, tumor endothelial cells showed wide diffusion of investigated proteins compared to healthy tissue. Our data (Fig. 2) suggested that MT-3 expression in glioma respond similarly to GST- π expression in glioma represents one mechanism of resistance to subset of clinically important anticancer drugs. It seems to reduce therapeutic efficiency in the MT high expression, because that is contribution to MT-associated resistance of the radiation therapy (Fig.4).

In conclusion, our data suggest that MT-3 expression was inclined to increase with the malignancy grade of glioma. Therefore, MT-3 was expected to diagnosis of glioma functional grade.

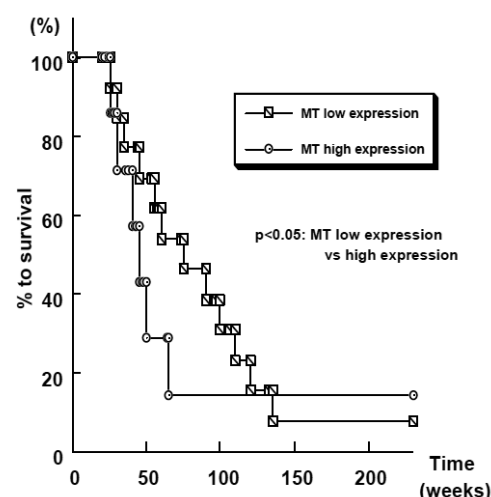


Fig. 4. Survival rate of glioma patients relative to immunohistochemical staining for MT.

REFERENCES

- 1) Andrews P.A., Murphy M.P., Howell S.B., *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **19**, 149—154 (1987).
- 2) Kelley S.M., Basu A., Teicher B.A., Hacher M.P., Hamer D.H., Lazo J.S., *Science*, **241**, 1813—1815 (1988).
- 3) Osmak M., *Neoplasma*, **40**, 97—101 (1993).
- 4) Webber M.M., Rehman S.M.M., James G.T., *Cancer Res.*, **48**, 4503—4508 (1988).
- 5) Chin J.L., Banerjee D., Kadhim S.A., Kontozoglu T.E., Chauvin P.J., Cherian M.G., *Cancer*, **72**, 3029—3035 (1993).
- 6) Kondo Y., Satoh M., Imura N., Akimoto M., *Anti-cancer Res.*, **12**, 2303—2307 (1992).
- 7) Theocharis S.E., Margeli A.P., Klijanienko J.T., Kouraklis G.P., *Histopathology*, **45**, 103—118 (2004).
- 8) Bredel M., *Brain Res. Reviews*, **35**, 161—204 (2001).
- 9) Uchida Y., Takio K., Titani K., Ihara Y., Tomonaga M., *Neuron*, **7**, 337—347 (1991).
- 10) Quaife C.J., Findley S.D., Erickson J.C., Froelick G.J., Kelly E.J., Zambrowicz B.P., Palmiter R.D., *Biochemistry*, **33**, 7250—7259 (1994).
- 11) Lazo J.S., Pitt B.R., *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **35**, 635—653 (1995).
- 12) Louis D.N., Ohgaki H., Wiestler O.D., Cavenee W.K., Burger P.C., Jouvett A., Scheithauer B.W., Kleihues P., *Acta Neuropathol.*, **114**, 97—109 (2007).
- 13) Borghesi L.A., Lynes M.A., *Cell Stress Chaperones*, **1**, 99—108 (1990).
- 14) Choudhuri S., McKim J.M., Klaassen C.D., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **119**, 1—10 (1993).
- 15) Floriańczyk B., *Post Hig. Med. Dośw.*, **5**, 687—697 (2000).
- 16) Palmiter R.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **91**, 1219—1223 (1994).
- 17) Uchida Y., Takio K., Titani K., Ihara Y., Tomonaga M., *Neuron*, **7**, 337—347 (1991).
- 18) Hozumi I., Inuzuka T., Hiraiwa M., Uchida Y., Anezaki T., Ishiguro H., Kobayashi H., Uda Y., Miyatake T., Tsuji S., *Brain Res.*, **688**, 143—148 (1995).
- 19) Anezaki T., Ishiguro H., Hozumi I., Inuzuka T., Hiraiwa M., Kobayashi H., Yuguchi T., Wanaka A., Uda Y., Miyatake T., Yamada K., Tohyama M., Tsuji S., *Neurochem. Int.*, **27**, 89—94 (1995).
- 20) Uchida Y., *J. Neurochem.*, **73**, 1945—1953 (1999).
- 21) Kramer K.K., Zoelle J.T., Klaassen C.D., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **141**, 1—7 (1996).
- 22) Andrews G.K., *Biochem. Pharmacol.*, **59**, 95—104 (2000).
- 23) Kramer K.K., Liu J., Choudhuri S., Klaassen C., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **136**, 94—100 (1996).
- 24) Bruce L.M., Abigail M.T., Patrick T.M., Brendan S.D., Andrew A.D., Ian M.A., *Mol. Cell. Biochem.*, **283**, 129—137 (2006).
- 25) Saydam N., Georgiev O., Nakano M.Y., Greber U.F., Schaffner W., *J. Biol. Chem.*, **276**, 25487—25495 (2001).
- 26) Uchida Y., Gomi F., Masumizu T., Miura Y., *J. Biol. Chem.*, **277**, 32353—32359 (2002).
- 27) Yongyi B.I., Palmiter R.D., Wood K.M., Qiang M.A., *Biochem. J.*, **380**, 695—703 (2004).
- 28) Lee S.-J., Koh J.-Y., *Mol. Brain.*, **3**, 30—38 (2010).

- 29) Kelly E.J., Sandgren E.P., Brinster R.L., Palmiter R.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **94**, 10045—10050 (1997).
- 30) Grant R., Ironside J., *J. Neuro-Oncol.*, **25**, 1—7 (1995).
- 31) von Bossanyi P., Diete S., Dietzmann K., Warich-Kirches M., Kirches E., *Acta Neoropathol.*, **94**, 605—611 (1997).
- 32) Terrier P., Townsend A.J., Coindre J.M., Triche T.J., Cowan K.H., *Am. J. Pathol.*, **137**, 845—853 (1990).
- 33) Calatozzolo C., Gelati M., Ciusani E., Sciacca F.L., Pollo B., Cajola L., Marras C., Silvani A., Vitellaro-Zuccarello L., Croci D., Boiardi A., Salmaggi A., *J. Neuro-Oncol.*, **74**, 113—121 (2005).

Statistical Theory of an Assembly of the Stokes Parameters

Hiroshi Kuratsuji

A statistical theory is given of an assembly of the Stokes parameters for light polarization. The starting point is the Maxwell-Schroedinger equation, which is reduced to the evolution equation for the multiple number of Stokes parameters. On the basis of this, the statistical ensemble is introduced to derive the Boltzman-type equation for the *gas* of Stokes parameters. Two specific problems are considered: The first is concerning the pseudo-spin resonance. As the second problem, we treat an optical "phase transition", so to speak, which is an analogue of the well known phenomena occurring in spin and its analogous systems that one encounters in condensed matter physics.

Key words: Polarized light, Stokes parameters, Fokker-Planck equation, Phase transition

E-mail: kra@se.ritsumei.ac.jp

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University-BKC, Kusatsu City, 525–8577, Japan

Statistical Theory of an Assembly of the Stokes Parameters

Hiroshi Kuratsuji

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University-BKC, Kusatsu City, 525-8577, Japan

A statistical theory is given of an assembly of the Stokes parameters for light polarization. The starting point is the Maxwell-Schroedinger equation, which is reduced to the evolution equation for the multiple number of Stokes parameters. On the basis of this, the statistical ensemble is introduced to derive the Boltzman-type equation for the *gas* of Stokes parameters. Two specific problems are considered: The first is concerning the pseudo-spin resonance. As the second problem, we treat an optical "phase transition", so to speak, which is an analogue of the well known phenomena occurring in spin and its analogous systems that one encounters in condensed matter physics.

PACS numbers:

I. INTRODUCTION

The light polarization has long been one of the major subjects in optics. As for the general references, we mention the classic monograph [1, 2] together with a modern description [3]. In order to describe the polarized light, it is known that the Stokes parameters and Poicare sphere (which is a geometrical realization of the Stokes parameter) play a powerful role [1, 7]. The change of polarization state in anisotropic media is naturally described by the evolution of the Stokes parameters, which gives a basis to design the variety of the optical devices[7]. In our previous paper [8], we presented a concise approach to formulate the evolution equation for the polarization state by starting with the first priciple using the Maxwell equation.

Apart from the polarization, the major progress of modern optics has been achieved by the so-called non-linear optics [4]. Its central idea is in the so-called Kerr effect; the refractive index becomes a nonlinear function of the wave strength, hence the basic wave equation is written as the non-linear Schroedinger equation (see for example, [5, 6]). The naive form of the wave equation is written by a single component complex-valued function. However, it is inevitable to deal with two-component wave equation for the polarized light if one considers the wave propagation in anisotropic media.

The purpose of this note is to put forward a new approach to the evolution of the light polarization by adopting a statistical mechanical concept with taking account of nonlinear effect arising from the Kerr effect. As is explained below, the basic idea is as follows: By using the paraxial approximation, the Helmholtz equation is reduced to the two component Schrodinger type equation, which can also be reduced to the equations of infinite set of the Stokes parameters. In order treat this set, we formulate the theory in terms of the Hamiltonian dynamics for the pseudo-spins following an analogy with the theory devepoped for real spins [9]. It is thus possible to fully pursue the analogous phenomena with the real spin systems. In this way it is just suitable to treat such assembly of the Stokes parameters by adopting the statistical mechanics. In order to carry out this,

we introduce the distribution function which obeys the Fokker-Planck type equation. We address two specific problems; (i): The one is to explore the pseudo-spin resonance which is an analogue of the magnetic resonance [8]. This is formulated by the Bloch equation for the mean value of the Stokes parameter including relaxation. The other problem is to examine a statistical aspect of the Stokes parameters in the framework of the "phase transition", that is an analogy with a spin or pseudo-spin one encounters in quantum condensate. This comes from the cooperative effect between the linear and Fokker-Planck nonlinear birefringence.

II. TWO COMPONENT SCHRÖDINGER-TYPE EQUATION

First we start with a brief sketch for the two-component Schroedinger equation for the light wave traveling through anisotropic media [10]. The z -axis is chosen as a principal axis of the dielectric tensor, namely, the axis corresponding to one of the eigenvalues of the dielectric tensor. In this geometry, $\hat{\epsilon}$ is taken to be 2×2 matrix. Now we consider the wave field (actually electric field)) E to be the superposition of multiple modes: $\exp[ik_l z]$ with k_l being the wave number of l -th modes which is an eigenfunction of the locally isotropic dielectric tensor $\epsilon_{ij}^0 = n_0^2 \delta_{ij}$ with $n_0 (\equiv \sqrt{\epsilon_0})$ the refractive index for the isotropic media. Now putting

$$\mathbf{E}(z) = \psi(x, y, z) \exp[ikn_0 z] \quad (1)$$

where use is made of the circular polarization basis: $\psi = T\mathbf{f} = \psi_1 \mathbf{e}_+ + \psi_2 \mathbf{e}_-$ and $\mathbf{f}$ represents the amplitude written in terms of the linear polarization; $\mathbf{f} = f_1 \mathbf{e}_1 + f_2 \mathbf{e}_2$. The relation between two basis is given by the unitary transformation: $(\mathbf{e}_+, \mathbf{e}_-) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)T^\dagger$. By adopting the "para-axial approximation" [10] for the second order Maxwell equation for $\mathbf{E}$; namely, ψ is slowly varying function of z , we have the equation of Schroedinger type for the modulated amplitude $\psi(z)$:

$$i\lambda \frac{\partial \psi}{\partial z} = \hat{H} \psi \quad (2)$$

The transformed ‘‘Hamiltonian’’ is given by

$$\hat{H} = T h T^{-1}, \quad h = -\frac{\lambda^2}{2n_0} \nabla^2 + v \quad (3)$$

with $v = \hat{\epsilon} - n_0^2$. If noting the hermiticity, the potential term for the anisotropic potential

$$V = T v T^{-1} = v_0 \mathbf{1} + \alpha \sigma_x + \beta \sigma_y + \gamma \sigma_z \quad (4)$$

where α, β, γ representing the linear and circular polarization birefringence. Thus we have a coupled equation for the components (ψ_1, ψ_2) .

The next step is to further reduce the above Schroedinger type equation. For the time being, we restrict the argument to the case the potential term does not include nonlinear term. We expand $\psi(x, y, z)$ in terms of the eigenfunctions $\psi_n^0(\mathbf{r}, z) \equiv \exp[-i \frac{\epsilon_n}{\lambda} z] \phi_n(\mathbf{r})$, satisfying unperturbed wave equation without birefringence $(-\frac{\lambda^2}{n_0} \nabla^2 + v_0) \phi_n = \epsilon_n \phi_n$. So we have

$$\psi(\mathbf{r}, z) = \sum_n F_n(z) \psi_n^0(\mathbf{r}, z) \quad (5)$$

Here $F_n(z) \equiv (\psi_1(n), \psi_2(n))$ means 2×1 polarization state corresponding to the n -th mode. By multiplying ϕ_n^* , it follows that

$$i\lambda \frac{dF_n}{dz} = \sum_m M_{nm}(z) F_m \quad (6)$$

Here the matrix

$$M_{nm} = \begin{pmatrix} (\bar{\gamma})_{nm} & (\alpha + i\beta)_{nm} \\ (\alpha - i\beta)_{nm} & -(\bar{\gamma})_{nm} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

III. STATISTICAL THEORY

A. The equation of the pseudo-spin

From the outset given in the above, we see that the variable z plays a role of ‘‘time’’ variable. This suggests that the formalism is similar to quantum dynamics. In order to describe the dynamics, we now introduce the ‘‘quantum’’ Lagrangian leading to the Schrödinger type equation, which is given by

$$I = \int [\sum_n F_n^\dagger i\lambda \frac{\partial}{\partial z} F_n - \sum_{nm} F_n^\dagger M_{nm} F_n] dz. \quad (8)$$

Indeed, the Dirac variation equation $\delta I = 0$ recovers the Schrödinger equation. Having defined the Lagrangian for the two-component field ψ , we rewrite this in terms of set of the Stokes parameters for the n -th mode: which is defined as [8].

$$2S_i(n) = F_n^\dagger \sigma_i F_n, \quad 2S_0(n) = F_n^\dagger \mathbf{1} F_n \quad (9)$$

where $\sigma_i (i = x, y, z)$ stands for the Pauli spin. We see that the relation $S_0^2(n) = S_x(n)^2 + S_y(n)^2 + S_z(n)^2$ holds

for each mode, so that the total light strength is given by $S_0 \equiv |\mathbf{E}|^2 = \sum_n S_0(n)$. Here we adopt the spinor representation,

$$\psi_1(n) = \sqrt{2S_0(n)} \cos \frac{\theta_n}{2}, \quad \psi_2(n) = \sqrt{2S_0(n)} \sin \frac{\theta_n}{2} \exp[i\phi_n], \quad (10)$$

we have the polar form for the Stokes vector whose components:

$$\begin{aligned} S_x(n) &= S_0(n) \sin \theta_n \sin \phi_n \\ S_y(n) &= S_0(n) \sin \theta_n \cos \phi_n \\ S_z(n) &= S_0(n) \cos \theta_n \end{aligned} \quad (11)$$

which forms a pseudo-spin and is pictorially given by the point on the Poincaré sphere. In terms of the angle variables, the Lagrangian can be written as

$$L = \lambda \sum_n S_0(n) (1 - \cos \theta_n) \frac{d\phi_n}{dz} - H \quad (12)$$

Here the ‘‘Hamiltonian’’ is written as the functions of infinite number of pseudo-spins. The equations of motion for the pseudo-spins is derived from the variational equation $\delta I = 0$, which is rewritten as the Hamiltonian equation of motion [9]:

$$\lambda \frac{d\theta_n}{dz} = \frac{1}{S_0(n) \sin \theta_n} \frac{\partial H}{\partial \phi_n}, \quad \lambda \frac{d\phi_n}{dz} = -\frac{1}{S_0(n) \sin \theta_n} \frac{\partial H}{\partial \theta_n} \quad (13)$$

In terms of the Stokes vector, it turns out to be

$$\frac{d\mathbf{S}_n}{dz} = \mathbf{S}_n \times \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}_n} \quad (14)$$

B. Reduction of distribution function

Now it is too complicated to handle this infinitely coupled equation of motion correctly, which is similar as in the case of many-particle systems, so a statistical treatment may be plausible; namely, this can be described by the statistical distribution function for the assembly of the Stokes parameters. Let $\rho(\{S_n^\alpha\})$ be the distribution function, which may obey the Liouville equation

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} + \{\rho, H\} = 0 \quad (15)$$

where the Poisson bracket is defined as

$$\{f, g\} = \sum_{ijk, \alpha} \epsilon_{ijk} S_i^\alpha \frac{\partial f}{\partial S_j^\alpha} \frac{\partial g}{\partial S_k^\alpha} \quad (16)$$

We here give a concise sketch for the statistical treatment of the Stokes parameters: The main idea is to use the reduced distribution function which is obtained as a projection to few degree of the Stokes parameters; namely, $\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_m$ where m is usually much smaller

than total number of modes N . Let $\bar{\rho}$ be the reduced distribution function defined as

$$\bar{\rho}(\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_m) = \int \rho(\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_N) \prod_{k=m+1}^N d\mathbf{S}_k \quad (17)$$

Hence one gets the reduced equation for $\bar{\rho}$

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial z} = L\bar{\rho} \quad (18)$$

where L denotes a sort of Fokker-Plank operator [11]

C. Pseudo-spin resonance

We now consider the first topics of an application to actual situation: The case we are concerned with is that the linear birefringence is modulated such that it oscillates as sin-oscillation: namely, the pseudo-magnetic field is written as

$$a = c_0 \cos \omega z, \quad b = c_0 \sin \omega z \quad (19)$$

in addition to the uniform pseudo-magnetic field in the z -direction; $c = gB$. It has been suggested that this sinusoidal pseudo-magnetic field which leads to an analogue of the magnetic resonance or Rabi oscillation in other words [8].

If we follow a close analogy between the spin system and the Stokes parameters, as we see in the above argument, it is plausible to adopt the well established result of the magnetic resonance theory; let f be the distribution function for an average of the pseudo-spin, which is described by the angular variable (θ, ϕ) ; so we have

$$\begin{aligned} \Lambda f = & \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \{ \sin \theta D_t \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \alpha \sin \theta \right) \} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \{ (D_t \cos^2 \theta + D_l \sin^2 \theta) \frac{\partial}{\partial \phi} \} \right] f \quad (20) \end{aligned}$$

with $\Lambda = \frac{\partial}{\partial z} + \omega \frac{\partial}{\partial \phi}$. Here two parameters D_t, D_l denote the perpendicular and longitudinal diffusive constants and α stands for the analogy with the factor $\frac{MB}{kT}$ in magnetic resonance theory. By using this, one can derive the Bloch equation for the pseudo-spin for a single Stokes parameter: that is the average such a form $\mathbf{S} = \langle \sum_n \mathbf{S}_n \rangle$ w.r.t. the reduced distribution function:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dz} = \gamma \mathbf{S} \times \mathbf{G}(z) - \tau^{-1}(\mathbf{S} - \chi \mathbf{G}(z)) \quad (21)$$

The last term of this represents the relaxation.

IV. OPTICAL PHASE TRANSITION

Now we restrict our argument to the specific nonlinear media with simultaneous existence of the linear birefringence.

First we consider the nonlinear birefringence induced by Kerr effect; namely, caused by electric field of the incident light or electromagnetic field. Following the well known fact [2], the dielectric tensor is given by the amplitude written in terms of the linear basis; (f_1, f_2) . Here we make modification slightly; namely, we adopt the non-local form. In terms of the transformed basis, this yields the Hamiltonian:

$$V = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}') \frac{k(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{2} \tilde{V}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (22)$$

with

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} -(|\psi_1|^2 - |\psi_2|^2)(\mathbf{r}) & \psi_1^* \psi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_2^* \psi_1(\mathbf{r}) & (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (23)$$

Using the expansion in terms of the basis, ϕ_n , we have

$$V = \sum_{nm} k(n, m) \{ S_+(n) S_-(m) + S_-(n) S_+(m) - S_z(n) S_z(m) \} \quad (24)$$

with

$$k(n, m) = \int \phi_n^*(r) \phi_n(r) k(r, r') \phi_m^*(r') \phi_m(r') dr dr' \quad (25)$$

According to the general formula defined above, the classical Hamiltonian for the spin field becomes

$$H = 2 \frac{k}{2} \{ -S_z^2 + \frac{1}{2} (S_- S_+ + S_+ S_-) \} = k(S_0^2 - 2S_z^2) \quad (26)$$

We now take into account of the linear birefringence. Here one notes the fact that the linear birefringence has various origin, and we are here concerned with the effect arising from the external electro-magnetic field; Kerr and Faraday effect: we design the following: the electric field applied in both x and y direction together with the magnetic field in the z -direction (propagation direction): so we get for the deviation of the dielectric field from the isotropic case: $\hat{h}_l = a\sigma_z + b\sigma_x + c\sigma_y$ which is transformed to $\hat{H}_l = a\sigma_x + b\sigma_y + c\sigma_z$. The corresponding classical Hamiltonian incorporating both the linear and nonlinear birefringence becomes

$$H = (\mathbf{G}_l + \mathbf{G}_{nl}) \cdot \mathbf{S} \quad (27)$$

with $\mathbf{G}_l = (2a, 2b, 2c)$, $\mathbf{G}_{nl} = (kS_x, kS_y, -kS_z)$ being the pseudo-magnetic field coming from the linear and nonlinear birefringence.

We now consider the other aspect of the nonlinear birefringence. The problem is concerning an optical counterpart of statistical spin systems. The starting point is the distribution function of the assembly of the Stokes parameters that has been sketched in the above. As a special case we consider the "equilibrium state"; $\frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$ and hence the spin system may be described by the Gibbs ensemble [13]; $\rho = C \exp[-\beta H]$, for which we have the partition function:

$$Z = \int \exp[-\beta H] d\mathbf{S} \quad (28)$$

where β is a substitute of real temperature. To use such a "temperature-like parameter" may be implied from the fact that the spin under consideration is in "statistical equilibrium" with the remaining optical degrees of freedom. In any case, the temperature is used as nothing else than the working hypothesis. Having mind of this, we settle the problem: In what follows, we here restrict to the special case of linear birefringence; $b = c = 0$ (the case of $b, c \neq 0$ may be straightforward), which represents the external Kerr effect that is caused by the constant electric field applied in the x-direction.

$$H = 2aS_x - 2kS_z^2 \quad (29)$$

Here the constant term S_0^2 is discarded, because it is conserved. This form of the Hamiltonian is a classical counterpart of a model which one often encounters in various field of quantum physics; for example, the Lipkin model [14]. Now, if the scale is made for the spin variable; $S_x = S_0 l_x, S_y = S_0 l_y, S_z = S_0 l_z$, the Hamiltonian is scaled by the magnitude of spin;

$$H = S_0(al_x - kS_0 l_z^2) \equiv S_0 \tilde{H} \quad (30)$$

Thus the partition function is written as

$$Z/S_0^2 = \int \exp[-\beta S_0 \tilde{H}] d\mathbf{l} \quad (31)$$

where we consider the situation that the intensity of light is strong; namely, S_0 becomes large; so the stationary phase is applied to give the extreme for the integral over spin, which serves as the stationary phase condition; we get the local minimum of $\tilde{H}$ is given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \theta} &= 2a \cos \theta \cos \phi + 4kS_0 \sin \theta \cos \theta = 0 \\ \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \phi} &= 2aS_0 \sin \theta \sin \phi = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

from which one sees that two extrema are discriminated by the variable ϕ : (1): $\cos \phi = 0$, (2) $\cos \phi = 1$. For the case (1), we have a simple solution: $\cos \theta = 1$, which represents the left-handed circular polarization. For the case (2), the solution are bifurcated: (i): if $\frac{a}{2kS_0} < 1$ holds, we have $\sin \theta = -1$ or $S_z = S_0 \cos \theta = 0$, which represents the linear polarization. (ii): If $\frac{a}{2kS_0} > 1$ holds, it follows that $\sin \theta = -\frac{a}{2kS_0}$ or

$$S_z = \pm S_0 \sqrt{1 - \left(\frac{a}{2kS_0}\right)^2} \quad (33)$$

which represents the elliptic polarization. Thus, $\frac{a}{2kS_0} = 1$ gives the critical value for choosing which type solution should give the minimum. This feature is similar to the mean field solution of the many-body model (e.g. Lipkin model). Indeed the change between two types of minimum may be regarded to be similar to the phase transition between two types of mean field ground states, a sort of phase transition. The crossover between two extremal solutions is controlled by choosing the value of strength of the nonlinear birefringence and external field strength [15]. Namely, for the fixed strength of light k, S_0 , if the external parameter increases starting from zero, and reaching the value of $a = 2kS_0$, the polarization suddenly changes to the elliptic state [16]. In particular, for the case that the coefficient k is very tiny, this can be realized by the strong field strength in order to overcome the value a of linear birefringence.

The present work was carried out under the auspice of the Grant-in-Aid for Scientific Research from the ministry of science and education (subject number: 2456057).

-
- [1] M. Born and E. Wolf, *Principle of Optics* (Pergamon, Oxford, 1975).
 - [2] L. Landau and E. Lifschitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, chapter 11, Course of Theoretical Physics Vol.8 (English translation, Pergamon Oxford, 1968).
 - [3] M.V.Berry and M.Dennis, Proc.Roy.Soc. **A459** (2003)1261.
 - [4] N.Bloembergen, *Nonlinear Optics*, (Benjamin, 1965)
 - [5] R. Y. Chiao, E. Gamire, and C. H. Townes, Phys. Rev. Lett. **13** (1964)479.
 - [6] G. A. Swartzlander, Jr. and C. T. Law, Phys. Rev. Lett. **69** (1992)2503 A. W. Snyder, S. J. Hewlett and D. J. Mitchell, Phys. Rev. Lett. **72** (1994)1012.
 - [7] C.Brosseau, *Fundamentals of Polarized Light*, (Wiley, 1998).
 - [8] H. Kuratsuji and S. Kakigi, Phys. Rev. Lett. **80**, (1998)1888.
 - [9] H.Kuratsuji and T.Suzuki, J.Math.Phys.**21**, (1980)471.
 - [10] See S.A.Akhmanov, *Physical Optics*, (Clarendon press, Oxford 1997).
 - [11] for example, R.Kubo, M.Toda and N.Hashitsume *Statistical Physics II; non-equilibrium statistical mechanics*, 2nd ed. (Springer Verlag, New-York, 1985).
 - [12] for example, K.Gottfried, *Quantum mechanics Vol.I; fundamentals*, (W.A.Benjamin, 1966).
 - [13] As for an alternative of statistical mechanical description of the Stokes vectors, see [7], also M.R.Dennis, Optics Comm. **213** (2002)201.
 - [14] H.Lipkin, Meshkov and Glick, Nucl.Phys.**62**(1965)188.
 - [15] R.Botet, H.Julien and Pfeuty, Phys.Rev.Lett.**49**(1982)478.
 - [16] An alternative viewpoint of this will be given elsewhere: H.Kuratsuji, R.Botet and R.Seto, Prog.Theor.Phys. **117**(2007)195.

大型研究装置成果報告書

装置名 生体分子構造

研究責任者	応用化学科 教授 小島一男
部門名	NMR
研究テーマ	有機―無機複合材料などの合成
研究の概要	有機―無機複合材料を合成する上で、有機材料として液晶材料を、無機材料として酸化物微粒子を検討している。合成した液晶の同定に溶液のプロトン NMR を、また酸化物微粒子の Si の NMR を測定した。 また、長鎖炭素化合物であるポリインと液晶との複合物質合成の際、溶液のプロトン NMR を測定して、生成物の同定を行っている。
利用成果	<国内学会> 柴田彩香，松谷龍太郎，井上康平，眞田智衛，小島一男、「ポリイン含有液晶の作製と評価」、日本化学会第 93 春季年会、(草津、2013 年 3 月発表予定).

装置名 生体分子構造

研究責任者	応用化学科 教授 小島一男
部門名	ESR
研究テーマ	蛍光体中の遷移金属イオンの状態
研究の概要	Mn^{2+} の $4T_{1g} \rightarrow 6A_{1g}$ 遷移による赤色残光を示すガラスとして, Mn^{2+} 含有 $10Na_2O-5Al_2O_3-75B_2O_3-0.1MnO$, $59CaO-27Al_2O_3-7MgO-7SiO_2$, $55ZnO-20SiO_2-25B_2O_3$ ガラスが報告されている. 我々も, 熔融急冷法で作製した $GeO_2-Li_2O-ZnO-0.1MnO$ ガラスの赤色残光を調査し, 赤色残光が $75GeO_2-15Li_2O-10ZnO-0.1MnO$ ガラスにおいて長く, 強くなることを報告した. 本研究では, Mn^{2+}の赤色残光特性を改善するために B_2O_3 を添加した $(75-x)GeO_2-15Li_2O-10ZnO-xB_2O_3-0.1MnO$ ガラスの赤色残光特性を紫外-可視 (UV-Vis)吸収分光法および電子スピン共鳴(ESR)法によって調査した.
利用成果	<国内学会> 水谷史仁, 宮崎亘史, 和田憲幸, 眞田智衛, 小島一男, 「Mn^{2+}含有 GeO_2-Li_2O-ZnO 系ガラスの赤色残光への B_2O_3 の添加効果」、日本セラミックス協会 2013 年年会、(東京、2013 年 3 月予定).

装置名 放射線研究施設（レクセル）「非密封 RI 取扱施設」

研究責任者	生物工学科 教授 森崎久雄
部門名	共同利用施設
研究テーマ	非密封 RI を用いた生化学的、生理学的、分子生物学的、微生物学的研究 1) 環境微生物の群集構造および機能解析 2) ミドリゾウリムシ細胞内共生藻に関する研究 3) アクチン結合タンパク質であるエズリンの生理機能についての研究
研究の概要	本学で唯一非密封 RI を取り扱える施設として、以下の研究を展開するとともに、学生・院生に RI 取り扱いに関する教育・訓練の機会を提供している。 具体的研究内容： 1) 環境微生物の群集構造および機能解析 琵琶湖の種々の場所に見られるバイオフィルムの微生物フロラを 16SrDNA の塩基配列より解析した。培養できない微生物については PCR-DGGE 法により微生物遺伝子の特定部分を直接増幅し、変性剤濃度勾配ゲル中のサンプル DNA の移動パターン、特定バンドの塩基配列決定により、微生物の群集構造解析を行った。また、バイオフィルムの持つ無機化活性を二重バイアル法により測定した。今後、これらデータを統合し、琵琶湖環境を微生物学的に特徴づけてゆく予定である。また、イネ植物体に棲息する微生物の群集構造、活性を解析し、種々の興味ある知見を得ることが出来た。 2) ミドリゾウリムシ細胞内共生に関する研究 ミドリゾウリムシ共生藻は、塩基性で光合成産物のマルトースを放出することが特徴であり、この放出機構については不明な点が多く検討を行った。マルトースはデンプンの β-アミラーゼ分解によると考えられるが、塩基性にしても β-アミラーゼ発現量は変わらなかった。また、マルトース放出にはトランスポーターが存在していると考えられ、この特徴を検討した所、イオノフォアなどで輸送力が落ちること、また、濃度勾配に関係無く輸送が細胞内から外へ向かって行われることから、能動的なトランスポーターであり、これまで知られているマルトーストランスポーターとは全く性質の異なるものであると考えられた。 3) アクチン結合タンパク質であるエズリンの生理機能についての研究 アクチン結合タンパク質であるエズリンは、細胞膜とアクチン細胞骨格とを連結する働きを持ち、細胞接着、膜融合、膜輸送などに働く。遺伝的にエズリンの発現を抑制したマウスを用いて解析を行った結果、腎尿細管におけるリン酸の再吸収阻害、十二指腸におけるカルシウムの吸収阻害が観察され、ヒトのくる病に近い病態が観察された。また、エズリンがクロライドチャネルである CFTR の機能的発現に関与することも新たに見出された。
利用成果	<著書>

	< 論文 > Analysis of the ion adsorption–desorption characteristics of biofilm matrices. Andi Kurniawan, Tatsuya Yamamoto, Yuki Tsuchiya and Hisao Morisaki (2012). <i>Microbes and Environments</i>, 27(4), 399-406. Virtual metagenome reconstruction from 16S rRNA gene sequences, Okuda S, Tsuchiya Y, Kiriyaama C, Itoh M, Morisaki H. <i>Nature Communication</i> Vol.3 Article number 1203, 2012. Kazuya Nakagawa, Choko Hara, Shinji Tokuyama, Kentaro Takada and Nobutaka Imamura, Saprolmycins A–E, new angucycline antibiotics active against <i>Saprolegnia parasitica</i>, <i>J. Antibiot.</i> 65(12), 599–607 (2012) Diepoxyaactinorhodin: A new pyranonaphthoquinone dimer from <i>Streptomyces</i> sp.", Kazuya Nakagawa, Yoshiaki Hiraoka, and Nobutaka Imamura, <i>J. Antibiot.</i>, <i>in press</i> (2013). Ryo Hoshina, Emi Sato, Aika Shibata, Yuko Fujiwara, Yasushi Kusuoka and Nobutaka Imamura, Cytological, genetic, and biochemical characteristics of an unusual non-<i>Chlorella</i> photobiont of <i>Stentor polymorphus</i> collected from an artificial pond close to the shore of Lake Biwa, <i>Japan Phycological Res.</i> 60, <i>in press</i> (2013). Hatano R., Fujii E., Segawa H., Mukaisho K., Matsubara M., Miyamaoto K., Hattori T., Asano, S.: Ezrin, a membrane cytoskeletal cross-linker, is essential for the regulation of phosphate and calcium homeostasis. <i>Kidney Int.</i> 83, 41-49 (2013). Ryo Hatano, Kimitaka Onoe, Masaya Obara, Mitsunobu Matsubara, Yoshikatsu Kanai, Shigeyuki Muto and Asano, S. "Sex hormones induce gender-related difference in renal expression of a novel prostaglandin transporter, OAT-PG, influencing basal PGE₂ concentration." <i>Am. J. Physiol. Renal Physiol.</i> 302, F342-F349 (2012) < 国際学会 > 2012 June 11-14 IAP2012 France Nancy BIOFILM INSIDE ENVIRONMENT PREVENTING OUTSIDE POLLUTION. H. Morisaki, Y. Tsuchiya, A. Kurniawan, A. Hiraki ISME 2012 Copenhagen, Denmark from 19 - 24 August 2012 Reconstruction of metagenomes from 16S rRNA gene sequence in biofilm formation process. Shujiro Okuda, Yuki Tsuchiya, Chiho Kiriyaama, Masumi Itoh, and Hisao Morisaki Asano S., Hatano R., Onoe K., Matsubara M.: Sex hormones induce gender-related difference in renal expression of a novel prostaglandin transporter OAT-PG, influencing basal PGE₂ concentration. <i>Experimental Biology 2012</i>, (San Diego, CA, USA 24 April 2012) Hatano R., Fujii E., Akiyama K., Asano S.: Ezrin, a membrane cytoskeletal cross-linker, is essential for the regulation of phosphate and calcium homeostasis. <i>International Symposium on Epithelial Barrier and Transport 2012</i>. (Kusatsu, 16 September 2012) Tetsui T., Kobayakawa Y., Hatano R., Asano S.: Effects of ezrin knockdown on the architecture and development of gastric glandular epithelia. : 3rd Symposium of the International Society for Proton Dynamics in Cancer (ISPDC) (Kyoto 13 October 2012)
--	---

	Ezrin is Essential for the Phosphate Reabsorption in the Renal Proximal Tubule. R. Hatano, A. Tamura, H. Segawa, K. Miyamoto, S. Tsukita, and S. Asano., Kidney Week 2011 (Philadelphia, PA, USA 12 November 2011) The roles of an actin-binding protein, ezrin, in the epithelial transport and architecture. S. Asano, International Joint Meeting of Cellular and Molecular Physiology in Epithelia. (Tokyo, Japan 31 July 2011) <国内学会> 第28回 日本微生物生態学会大会 2012年9月19-22日 豊橋技術科学大学 Inside of biofilms is a nutrient-rich and sustainable environment. Yuki Tsuchiya, Chiho Kiriya, Ryo Ueno, and Hisao Morisaki 第28回 日本微生物生態学会大会 2012年9月19-22日 豊橋技術科学大学 Characteristics of ion desorption from biofilm matrices. Andi Kurniawan, Yuki Tsuchiya, Hisao Morisaki 第28回 日本微生物生態学会大会 2012年9月19-22日 豊橋技術科学大学 有機水耕におけるトマトの成長と根面バイオフィルムの効果 The effect of Biofilms on the rhizoplane and tomato growth cultivated on organic hydroponic culture system 山本祥子、林田和明、土屋雄揮、吉田浩起、前川佳代、森崎久雄 近藤 義幸, ○松尾 洋孝, 中川 和也, 今村 信孝、脂肪細胞分化抑制作用を有する放線菌由来化合物の探索研究 日本薬学会第 132 年会（札幌）、2012 年 3 月 中川 和也、松尾 洋孝、原 兆子、徳永 真治、高田健太郎、今村 信孝、放線菌由来抗ミズカビ活性物質の探索研究 日本薬学会第 132 年会（札幌）、2012 年 3 月 31 日 柴田あいか 今村信孝 日本産ミドリゾウリムシ共生藻のマルトース放出機構の解明、第 45 回日本原生動物学会大会（姫路）、2012 年 11 月 角谷幸一郎 今村信孝、Bodo saltans を用いた微生物由来抗トリパノソーマ活性物質の探索、第 45 回日本原生動物学会大会（姫路）、2012 年 11 月 平井大士、吉田康晃、鈴木直太、中川和也、山田陽一、塩田澄子、今村信孝、土屋友房、黄色ブドウ球菌のバイオフィルム形成を抑制する物質の探索、第 24 回微生物シンポジウム 微生物学の進歩～その基礎から応用まで～（大阪）、2012 年 9 月 中井俊樹、中川和也、山口幸祐、阿波沙耶花、川崎崇、高田健太郎、今村信孝、放線菌の二次代謝誘導に関する研究、第 62 回 日本薬学会近畿支部大会（兵庫）、2012 年 10 月 日本膜学会第 34 年会（2012 5/8 早稲田大学） アクチン結合タンパク質エズリンは上皮膜輸送タンパク質の機能を統御する 波多野亮, 田村淳, 月田早智子, 向所賢一, 服部隆則, 浅野真司 第 34 回関東腎研究会招待講演（2012 6/30 東京丸の内銀行会館） アクチン結合タンパク質エズリンの腎尿細管膜輸送における働き 浅野真司
--	--

	< 修士論文 > 小畑 利樹 「新規抗卵菌物質 saprolmycin の応用への基礎的研究」 織戸 大樹 「ES 細胞を用いた分化制御物質探索系の構築」 桑原 大輔 「新規抗ミズカビ物質 oridamycin 類に関する研究」 柴田 あいか 「日本産ミドリゾウリムシ共生藻のマルトース放出機構の解明」 島本 遼 「放線菌由来抗 I 型アレルギー物質の探索」 田邊 哲朗 「放線菌由来抗ミズカビ物質の探索」 蔦本 北斗 「放線菌由来のヒアルロニダーゼ阻害物質に関する研究」
--	--

装置名； 強力 X 線装置

研究責任者	生命科学部・教授・花崎知則（管理責任者）
部門名	四軸部門、小角部門
研究テーマ	1) 液晶性金錯体の創製と発光材料への展開 （堤治(生命科学部・准教授)、藤沢香織(R-GIRO 博士研究員)) 2) イオン液体の合成，構造，および物性 （花崎知則(生命科学部・教授)）
研究の概要	1) 金原子を導入した化合物（金錯体）を合成し，液晶挙動と発光特性について調べた。金錯体の構造により，ネマチック相，スメクチック相あるいはディスコチックカラムナール相を発現することが分かった。本装置を用いた単結晶 X 線構造解析の結果より分子構造・会合構造と液晶相の関係を明らかにした。また，これら錯体の発光挙動を観察し，凝集構造（結晶および液晶相構造）と発光挙動に相関があることを明らかにした。特に，本年度は凝集構造を適切に制御することで単一の材料でチューナブルなフルカラー発光を示す画期的な材料の開発に成功した。 2) 新規な液体として種々の応用が注目されているイオン液体には，いくつかの種類が知られている。本研究では比較的融点が高く，室温において結晶としての取り扱いが可能な <i>N,N</i> -ジエチル- <i>N</i> -メチル- <i>N</i> -(2-メトキシエチルアンモニウム)のヨウ化物塩の単結晶 X 線構造解析を行い，結晶構造を明らかにした。得られた結果を用い，各種測定溶媒中での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの違いについて分子構造の立場からの考察を行った。
利用成果 ＜論文＞	1) Kaori Fujisawa, Asuna Kuranari, Koji Ota, Osamu Tsutsumi, “Morphological Control of Gold Nanoparticle Aggregates via Photoisomerization of Azobenzene Liquid Crystals”, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , in press. 2) Kenjiro Uno, and Osamu Tsutsumi, “Crystal Structure and Phase Transition Behavior of Dioctadecyldimethylammonium Chloride Monohydrate”, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , 563 , 58-66, 2012. 3) Kaori Fujisawa, Yuichi Izumi, Akira Nagamatsu, Kenjiro Uno, and Osamu Tsutsumi, “Liquid-Crystalline Behavior and Photoluminescence Properties of Gold(I) Complex with Isocyanide Ligand: Relationship between Aggregation Structure and Properties”, <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> , 563 , 50-57, 2012.
＜招待講演＞	1) Osamu Tsutsumi, “Tunable Full-Color Luminescence from Liquid-Crystalline Gold Complexes”, Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) Seminar, École Normale Supérieure de Cachan (France), 2012 年 9 月. 2) Osamu Tsutsumi, “Liquid-Crystalline Gold Complexes as a Full-Color Luminescent Material”, UDS-IPCMS-JSPS Joint Seminar, Université de Strasbourg (France), 2012 年 9 月. 3) 堤治, 「ソフト・ハード融合材料の階層的構造制御による高機能化」, 資源研セミナー, 東京工業大学資源化学研究所, 2012 年 11 月. 4) 花崎知則, 柘植周, 「DEME 系イオン液体の $^1\text{H-NMR}$ 測定と単結晶 X 線構造解析」, 平成

24 年度財団法人防衛大学校学術・教育振興会 学術研究のための研究会 第一回イオン液体研究会, 防衛大学校, 2012 年 7 月.

<学会発表 (海外)>

- 1) Osaum Tsutsumi, Masakazu Tamaru, Sho Tamai, Kaori Fujisawa, "Full Color Luminescence from a Single Material: Photoluminescence Behavior of Liquid-Crystalline Gold Complexes", XXV International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC), Lisbon (Portugal), 2012 年 9 月
- 2) Kaori Fujisawa, Asuna Kuranari, Osamu Tsutsumi, "Aggregation Structures of Gold Nanoparticles with Azobenzen Liquid Crystals on Solid Surfaces", The 16th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2012), Cheju (Korea), 2012 年 7 月

<学会発表 (国内)>

- 1) 津守達啓, 堤治, 「大環状ポリオキソモリブデートと液晶性有機分子の融合による凝集構造制御」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 2) 清原亜祐実, 西田匠汰, 津守達啓, 堤治, 「大環状ポリオキソモリブデート/有機分子複合体の電気化学特性評価」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 3) 柴田佳典, 河田悠紀夫, 堤治, 「共有結合により有機分子を導入したポリオキソタングステートの合成と機能」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 4) 田丸雅一, 藤澤香織, 堤治, 「液晶性環状三核金錯体の相転移を利用した発光色制御」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 5) 西田匠汰, 清原亜祐実, 堤治, 「大環状ポリオキソモリブデート/液晶性有機分子の複合体薄膜の電気化学的挙動」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 6) 藤澤香織, 泉裕一, 奥田雄騎, 堤治, 「スメクチック液晶性を発現する金(I)錯体の発光挙動」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 7) 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 「棒状金錯体をメソゲンに用いた側鎖型高分子液晶の発光挙動」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 8) 杉本菜々, 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 「キラル部位を導入した金錯体の液晶挙動と発光特性」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- 9) 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 「単一化合物で白色発光を示す高分子液晶性金錯体」, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012 年 10 月
- 10) 津守達啓, 清原亜祐実, 堤治, 「液晶性有機分子を利用した大環状ポリオキソモリブデートの自己組織化」, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012 年 10 月
- 11) 永松彰, 倉成亜沙, 堤治, 「液晶分子を利用した金ナノ材料の配列制御」, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012 年 10 月
- 12) 田丸雅一, 藤澤香織, 堤治, 「単一化合物でフルカラー発光を示す液晶性金錯体」, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012 年 10 月
- 13) 田丸雅一, 藤澤香織, 堤治, 「液晶性環状三核金錯体の発光特性と分子間相互作用」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月
- 14) 津守達啓, 清原亜祐実, 堤治, 「大環状ポリオキソモリブデート/液晶性有機分子複合体の構造と物性の相関」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月
- 15) 玉井翔, 藤澤香織, 堤治, 「側鎖に棒状金錯体を導入した高分子液晶の発光挙動」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月
- 16) 藤澤香織, 泉祐一, 大西佑亮, 堤治, 「発光性棒状単核金錯体の合成と液晶性」, 2012 年日本液晶学会討論会, 千葉大学西千葉キャンパス, 2012 年 9 月
- 17) 清原亜祐実, 津守達啓, 宇野健二郎, 堤治, 「有機分子/ポリオキソモリブデート複合体の凝集構造と物性」, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月
- 18) 藤澤香織, 堤治, 「三核金錯体の凝集構造に伴う発光挙動変化」, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月

- 19) 玉井翔, 藤澤香織, 堤 治, 「メソゲンとして棒状金錯体を導入した高分子液晶の発光挙動」, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月
- 20) 田丸雅一, 藤澤香織, 堤治, 「液晶性環状三核金錯体の凝集構造と発光特性」, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月
- 21) Tamai Sho, Fujisawa Kaori, Tsutsumi Osamu, “White-Color Emission from a Single Material: Photoluminescence Behavior and Liquid Crystallinity of Calamitic Gold Complexes”, 8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programed Pigments (SNCPP12), Ritsumeikan University, 2012 年 7 月
- 22) Tamaru Masakazu, Fujisawa Kaori, Tsutsumi Osamu, “Full-Color Emission from a Single Material: Correlation between Emission Color and Aggregation Structure in Liquid-Crystalline Gold Complexes”, 8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programed Pigments (SNCPP12), Ritsumeikan University, 2012 年 7 月
- 23) Tsumori Tatsuhiro, Kiyohara Ayumi, Tsutsumi Osamu, “Synthesis and Properties of Organic-Inorganic Hybrid Materials Containing Giant-Ring-Shaped Polyoxomolybdate and Liquid-Crystalline Molecules”, 8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programed Pigments (SNCPP12), Ritsumeikan University, 2012 年 7 月
- 24) 田丸雅一, 宇野健二郎, 藤澤香織, 堤治, 「ピラゾール配位子をもつ環状三核金錯体の液晶性と発光特性」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012 年 5 月
- 25) 玉井翔, 泉裕一, 藤澤香織, 宇野健二郎, 堤治, 「単核棒状金錯体の液晶性と発光特性」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012 年 5 月
- 26) 藤澤香織, 宇野健二郎, 堤治, 「環状三核金錯体の凝集構造と発光挙動の相関」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 2012 年 5 月
- 27) 柘植周, 花崎知則, 阿部洋, 吉村幸浩, 「DEME 系イオン液体の ¹H NMR 測定と単結晶 X 線構造解析」, 第 3 回イオン液体討論会, 沖縄県男女共同参画センター「ていりる」, 2012 年 12 月

<修士論文>

田丸雅一, 液晶性環状三核金錯体の相転移を利用した発光特性制御

清原亜祐実, 大環状ポリオキソモリブデート／有機分子複合体の電気化学機能

装置名 ; S R 光電子分光・イオン散乱複合分析装置

研究責任者	物理科学科 教授 城戸 義明
部門名	
研究テーマ	高分解能中エネルギー・イオン散乱装置と S R ー光電子分光による固体表面の構造と表面化学反応過程の解析
研究の概要	2012 年度の研究テーマは下記の 3 項目である。 (1) 金ナノ粒子の CO 酸化における触媒効果発現の機構解明。 (2) 還元された TiO₂ (110) に現れるギャップ内欠陥準位の起源を解明。 (3) 3C-SiC (001)-3×2 構造を高分解能イオン散乱と第 1 原理計算より決定。 (4) 中エネルギー He イオンの Hf と Au に対する散乱微分断面積の精密決定。
利用成果 2012 年度の研究成果を以下に記す。 論文) 1. The Mechanism of Emerging Catalytic Activity of Gold Nano-clusters on Rutile TiO₂(110) in CO Oxidation Reaction: K. Mitsuhashi, M. Tagami, T. Matsuda, A. Visikovskiy, M. Takizawa, and Y. Kido, Journal of Chemical Physics 136 (2012) 124303 (1-8). 2. The Source of the Ti 3d Defect State in the Band Gap of Rutile Titania (110) Surfaces: K. Mitsuhashi, H. Okumura, A. Visikovskiy, M. Takizawa and Y. Kido J. Chemical Physics 136 (2012) 124707 (1-8). 3. Cross Sections for Medium Energy He ions Scattered from Hf and Au Atoms: T. Nishimura, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy and Yoshiaki Kido Nucl. Instrum. Methods B 280 (2012) 5-9. 4. 3C-SiC(001)-3×2 Reconstructed Surface Analyzed by High-resolution Medium Energy Ion Scattering: T. Matsuda, M. Tagami, K. Mitsuhashi, A. Viskovskiy, M. Shibuya and Y. Kido, Surface Science 606 (2012) 1942-1947. 国際会議) (1) Invited Talk at The 6-th Int. Conf. on <i>Gold Science, Technology and Its Applications</i>, (Keio Plaza Hotel, Tokyo, September 5 - 8, 2012). <u>Yoshiaki Kido</u>, Kei Mitsuhashi and Anton Visikovskiy, “ The Mechanism of Emerging Catalytic Activity of Gold Nano-clusters on TiO₂(110) in CO Oxidation” (2) Poster Presentation at The 25-th Int. Conf. on “Atomic Collisions in Solids” (Kyoto, October 24-27, Japan).	

T. Matsuda, N. Takai, Y. Yoshida, K. Mitsuhashi and Y. Kido,

“The structure of $\text{SrTiO}_3(001)$ surface analyzed by high-resolution medium energy ion scattering spectrometry” (

(3) Poster Presentation at The 25-th Int. Conf. on “Atomic Collisions in Solids” (Kyoto, October 24-27, Japan).

K. Mitsuhashi, M. Tagami, T. Matsuda, A. Visikovskiy and Y. Kido,

“The mechanism of emerging catalytic activity of Gold nano-clusters studied by ion scattering coupled with photoelectron spectroscopy”

国内会議)

(1) 依頼講演：H24年度第2回「顕微表面分析セミナー」(東レ・リサーチセンター、大津、2012年12月7日)

城戸義明：“ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 上に担持した金ナノ粒子のCO酸化における触媒活性化機構”

(2) 光原圭、田上正崇、Anton Viskovskiy、城戸義明

“CO酸化反応における $\text{Au/TiO}_2(110)$ の触媒活性化機構”(物理学会、秋季講演会、横浜国立大、9月18日、2012年)

(3) 松田太志、高井乃理子、由田佑貴、光原圭、城戸義明

“高分解能中エネルギーイオン散乱による $\text{SrTiO}_3(001)\cdot 2\times 1$ 表面の構造解析”

(物理学会、秋季講演会、横浜国立大、9月18日、2012年)

(4) 光原圭、田上正崇、Anton Viskovskiy、城戸義明

“ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 上に担持したAuナノ粒子の触媒活性化機構 I”

(物理学会、秋季講演会、横浜国立大、9月18日、2012年)

(5) 光原圭、田上正崇、Anton Viskovskiy、城戸義明

“ルチル $\text{TiO}_2(110)$ 上に担持したAuナノ粒子の触媒活性化機構 II”

(応用物理学会、秋季講演会、愛媛大学、9月12日、2012年)

(6) 城戸義明、富永一貴、松田太志、光原圭、P.L. Grande、G. Schiwietz、

“中エネルギーHeイオン入射に対するかすめ衝突効果”(物理学会春季講演会、広島大、3月27日、2013年)

(7) 光原圭、松田太志、高井乃理子、由田佑貴、城戸義明、“ $\text{SrTiO}_3(001)\cdot 2\times 1$ 表面の構造解析”(物理学会春季講演会、広島大、3月26日、2013年)

装置名；ヒューマンカロリーメーター・人工環境試験室（低酸素チャンバー）

研究責任者	スポーツ健康科学部・教授 真田 樹義
部門名	
研究テーマ	スポーツ競技及び健康づくりのための運動プログラムの開発
研究の概要	ヒューマンカロリーメーターは、ヒトを対象としたエネルギー消費量の測定に利用する。スポーツ競技力向上を目的としたトレーニング方法の検証や肥満予防等健康づくりを目的とした基礎代謝量の評価、運動プログラムの代謝測定を実施し、妥当性や効果の検証を行う。低酸素チャンバーでは、室内の酸素濃度を減少させた状態で行う低酸素トレーニングの効果を検証する。本年度は、約100名の学生・一般人を対象に、生活習慣病リスク（血液マーカー、血圧等）、身体活動量、体力（有酸素能力、筋機能）、体組成（MRI・DXA）、栄養摂取状況等の測定・調査を実施した。横断研究の結果、若年者の身体不活動時間は肥満に関連し、生活活動による身体活動量は脚筋パワーに関連した。中高年者の生活活動時間は有酸素性能力に関連し、生活活動による身体活動量はHbA1cを指標とした糖尿病発症リスクに関連した。縦断研究の結果、若年者の生活活動による身体活動量の増加は、柔軟性および空腹時血糖値を改善させた。生活活動による身体活動量の増加と身体不活動時間の減少は、低強度、短期間であっても柔軟性の向上および糖尿病の予防に対して相乗的な効果が期待できる可能性が示唆された。これらの結果から、生活活動や身体不活動時間の介入によってメタボリックシンドロームの予防のための新たな健康増進プログラムを提案できる可能性が示された。
利用成果	【論文】 Watanabe Y, Tanimoto M, Ohgane A, Sanada K, Miyachi M, Ishii N. Increased muscle size and strength from slow-movement, low-intensity resistance exercise and tonic force generation. J Aging Phys Act. 2013 Jan;21(1):71-84. Gando Y, Yamamoto K, Kawano H, Murakami H, Ohmori Y, Kawakami R, Sanada K, Higuchi M, Tabata I, and Miyachi M. Light-intensity physical activity is associated with insulin resistance in elderly Japanese women independent of moderate- to vigorous-intensity physical activity. Journal of Physical Activity & Health, In press. Sanada K, Iemitsu M, Murakami H, Gando Y, Kawano H, Kawakami R, Tabata I and Miyachi M. Adverse effects of coexistence of sarcopenia and metabolic syndrome in Japanese women. Eur J Clin Nutr. [Epub ahead of print].

Fuku N, Iemitsu M, Murakami H, Sanada K, Miyachi M. Mitochondrial Macrohaplogroup Associated with Muscle Power in Healthy Adults. *Int J Sports Med* 33(5):410-4, 2012

Sanada K and Miyachi M. A cross-sectional study of sarcopenia in Japanese men and women: association with cardiovascular risk factors and development of prediction models. *Adv Exerc Sports Physiol*, 18:27-32, 2012

真田樹義、家光素行、田畑泉、宮地元彦、村上晴香、山元健太、埴智史、川上諒子、河野寛、丸藤祐子、鈴木克彦、樋口満、谷本道哉、大森由実. 日本人のサルコペニア参照値と心血管系疾患リスク及びメタボリックシンドロームとの関係についての横断的研究. *日本老年医学雑誌*、49、715-717

Sanada K and Miyachi M. Reference values and prediction of sarcopenia in Japanese men and women. *J Phys Fitness Sports Med*, 1:637-643, 2012

【修士論文】

青木政美・生活活動，歩行活動および身体不活動とメタボリックシンドロームリスク，体力との関係—横断的および縦断的検討—2012.03

装置名； 磁気共鳴断層撮影装置

研究責任者	スポーツ健康科学部 副学部長・教授 浜岡隆文
部門名	
研究テーマ	1. 運動トレーニングによる生体の変化に関する研究 2. 身体不活動による生体変化に関する研究 3. 高齢者の健康増進促進のための研究 4. サプリメント摂取が生体に及ぼす影響に関する研究
研究の概要	本装置は、磁気共鳴現象を利用して、非侵襲的に生体内部の情報を得る測定装置であり、情報を画像化するMRIと分子の構造や状態などの性質を調べるMRSの両者を備えている。具体的には、画像情報から生体内部の脂肪量(皮下脂肪、内臓脂肪)や骨格筋量の評価が可能であり、MRS測定により骨格筋内高エネルギーリン酸化合物の変化を評価できることから、安静時、運動中、運動後回復期の筋内エネルギー動態を評価することができる。異なる対象(健康若年者、高齢者、高度にトレーニングされた競技選手など)が、様々な運動および各種運動トレーニングを行った際に、生体の形態および機能に及ぼす影響について検討を行った。また、運動と表裏一体をなす不活動が生体の形態および運動時骨格筋エネルギー代謝に及ぼす影響を検討することにより、健康を維持・増進するうえで重要な役割を果たす身体活動および運動の生体における役割について研究を実施した。
利用成果	【論文】 - 高島弘幸, 栗原俊之, MR スペクトロスコピー (MRS) がもたらす情報 —1H-MRSによる筋内脂肪量の半定量的評価を中心に—, インナービジョン, 27(3), (2012) - 佐々木竜一, 栗原俊之, 伊坂忠夫, 陸上競技短距離走選手における下腿三頭筋の筋サイズとアキレス腱断面積の関係, 体育学研究, 第57巻第2号, 631-639. - 二連木晋輔, 栗原俊之, 藤岡正子, 佐伯武士, 浜岡隆文, 筋血管機能低下時における近赤外線分光法と磁気共鳴分光法の評価指標の関連, 脈管学, 第10巻, 1-7. 【国際学会】 - Kenji Matsutani, Koji Sato, Motoyuki Iemitsu, Toshiyuki Kurihara, Tetsuya Kimura, Tadao Isaka, Takafumi Hamaoka, Satoshi Fujita, Low-Intensity Resistance Training Using an Elastic Band Improves Muscle Mass and Function in Older People, American College of Sports Medicine 59th Annual Meeting, San Francisco, USA, 2012年05月29日 - Toshiyuki Kurihara, Takuma Morishima, Kazushige Goto, and Takafumi Hamaoka, Effects of Normobaric Hypoxia Training on Changes in Whole Body Adiposity and Regional Lipid Accumulation, 59th Annual meeting American College of Sports Medicine, San Francisco, USA, 2012年6月1日

3. Kazuki Esaki, Koutarou Yamakawa, Toshiyuki Kurihara, Takafumi Hamaoka. The Effect of Preparation Period Training on Aerobic Power and Muscle Oxygenation in Rowers. 59th Annual meeting American College of Sports Medicine, San Francisco, USA, 2012 年 6 月
4. Fujioka M, Hamaoka T, Osada T, Murase N, Kime R, Kurosawa Y, Ichimura S, Homma T, Esaki K, Nakamura F, Katsumura T. Effect of different frequency of endurance and strength training on muscle functional deterioration during immobilization. 59th Annual meeting American College of Sports Medicine, San Francisco, USA, 2012 年 6 月
5. Shinsuke Nirengi, Toshiyuki Kurihara, Masako Fujioka, Takeshi Saiki, Takafumi Hamaoka. Relationship between oxidative capacity and work capacity with 3-week upper limb immobilization. 59th Annual meeting American College of Sports Medicine, San Francisco, USA, 2012 年 6 月
6. Toshiyuki Kurihara, Ryuichi Sasaki and Tadao Isaka, Mechanical properties of achilles tendon in relation to various sport activities of collegiate athletes, 30th Annual Conference of Biomechanics in Sports, Melbourne, Australia, 2012 年 7 月 3 日

【国内学会】

1. 栗原俊之, 伊坂忠夫, 大学男子陸上競技選手における下腿三頭筋の筋サイズとアキレス腱断面積の関係, 第 63 回日本体育学会, 東海大学 湘南キャンパス, 平塚, 8 月 22 日
2. 鳥取伸彬, 栗原俊之, 大塚光雄, 山内潤一郎, 足指筋力と足底部筋断面積との関係, 第 67 回日本体力医学会, 長良川国際会議場・岐阜都ホテル, 岐阜, 9 月 16 日
3. 二連木晋輔, 黒澤裕子, 藤岡正子, 佐伯武士, 栗原俊之, 浜岡隆文. 7 日間のクレアチンサプリメント摂取後における最大運動時の最大仕事量向上. 第 67 回日本体力医学会, 長良川国際会議場・岐阜都ホテル, 岐阜, 9 月
4. 藤岡正子, 浜岡隆文, 黒澤裕子, 市村志朗, 本間俊行, 江崎和希, 勝村俊仁. 筋不動化に伴う筋機能低下に対する筋力および筋持久力トレーニング頻度の違い. 第 67 回日本体力医学会, 長良川国際会議場・岐阜都ホテル, 岐阜, 9 月
5. T. Kurihara, N. Tottori, M. Otsuka, J. Yamauchi, T. Isaka, The relationship between force and muscle size on plantar flexor and plantar intrinsic foot muscles, 足指筋群および足関節底屈筋群における筋力と筋サイズの関係, 第 27 回日本生体生理工学シンポジウム, 北海道大学学術交流会館, 札幌, 9 月 21 日
6. Takafumi Hamaoka, Yuko Kurosawa. Skeletal muscle energetics with muscle training and disuse. 第 33 回グアニジン化合物研究会, 全国町村会館, 東京, 10 月 20 日
7. Toshiyuki Homma, Takafumi Hamaoka. Muscle phosphocreatine during incremental intermittent isometric plantar flexion exercise. 第 33 回グアニジン化合物研究会, 全国町村会館, 東京, 10 月 20 日
8. 黒澤裕子, 浜岡隆文. クレアチン経口投与が骨格筋エネルギー代謝に及ぼす影響. 第 33 回グアニジン化合物研究会, 全国町村会館, 東京, 10 月 20 日

9. 栗原俊之, 鳥取伸彬, 大塚光雄, 山内潤一郎, 伊坂忠夫, 足趾把持筋力と内在筋と外在筋の筋サイズの関係, スポーツ・アンド・ヒューマン・ダイナミクス 2012, 愛知大学, 豊橋, 11 月 15 日
10. 佐々木裕人, 森嶋琢真, 長谷川裕太, 栗原俊之, 後藤一成, 高強度の有酸素トレーニングは筋線維および肝臓内の脂肪量を変化させるか. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
11. 森嶋琢真, 栗原俊之, 浜岡隆文, 後藤一成, 常圧・低酸素環境下での 4 週間のトレーニングが腹部脂肪面積およびアディポサイトカイン濃度に及ぼす影響. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
12. 松谷健司, 佐藤幸治, 高橋圭, 辻野真史, 栗原俊之, 家光素行, 浜岡隆文, 藤田聡, 初期トレーニング後の運動頻度の現象が高齢者の筋機能および骨格筋量に及ぼす影響. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
13. 中塚惇, 重歳憲治, 栗原俊之, 伊坂忠夫, 粘性と弾性の組み合わせ負荷でのトレーニングによる筋肥大の部位差の検証. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
14. 吉川万紀, 栗原俊之, 山内潤一郎, 橋本健志, MRI 法と BI 法による四肢の体組成測定の見直し. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
15. 二連木晋輔, 佐伯武士, 藤岡正子, 栗原俊之, 浜岡隆文, 21 日間の片側上肢ギプス固定が両腕の組成に与える影響. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
16. 榊原康政, 栗原俊之, 山内潤一郎, 橋本健志, 上腕の筋・脂肪量とその比率における男女差の驚き: MRI による評価. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
17. 戸田遥子, 栗原俊之, 江崎和希, 家光素行, 浜岡隆文, 真田樹義, ボート競技選手における大腿部の筋の形態特性と筋力発揮の特徴. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日
18. 鳥取伸彬, 栗原俊之, 大塚光雄, 陸上トラックにおける走行方向と筋断面積の左右差の関係. 第 25 回日本トレーニング科学会大会, 立命館大学びわこくさつキャンパス, 草津, 12 月 1~2 日

【修士論文】立命館大学大学院スポーツ健康科学研究科

1. 中塚惇「インピーダンス可変装置を用いた粘性と弾性を組み合わせた負荷によるトレーニング効果の検証」
2. 徐宇中「疲労困憊に至らない高強度・短時間・間欠的クロストレーニングが最大酸素摂取量に及ぼす影響」
3. 長谷川裕太「計画的オーバーリーチングと短期間デイトレーニングを組み合わせたトレーニングプログラムの効果」
4. 佐々木裕人「高強度の有酸素トレーニングが成長ホルモンの分泌応答に及ぼす影響」

5. 石田豊「短期間かつ短時間の筋力および筋持久力トレーニングが前腕筋形態・機能向上に及ぼす効果について」

装置名； 半導体極微構造評価装置

研究責任者	理工学部・電気電子工学科 准教授 荒木 努
部門名	
研究テーマ	1. RF-MBE 成長 InN 系窒化物半導体の極微構造・光学的特性評価 2. 紫外 LED 用 MOCVD 成長 GaN 薄膜の極微構造・光学的特性評価 3. カルコゲナイド材料・薄膜の形成と太陽電池への応用 4. 有機太陽電池の作製と薄膜の形状及び結晶性評価
研究の概要	本装置は X 線回折装置 (PANalytical 製 XPertMRD)、走査電子顕微鏡 (HITACHI 製 S-4300SE)、カソードルミネッセンス (CL) 測定システム (GATAN 製 MONO-CL2)、EBIC 測定システム (GATAN 製) から構成されており、半導体材料分野を中心に幅広い領域で研究活動に活用された。各テーマの研究概要を以下に示す。 1. RF-MBE 法を用いて作製した InN、InGaN 系ヘテロ構造、量子井戸構造、ナノコラム構造などに対し、X 線回折装置を用いた結晶性、混晶組成、格子歪の精密評価、SEM を用いた表面モフォロジー評価、CL を用いた極微構造と発光特性の関連性評価などを行い、これら材料の結晶高品質化、物性解明への知見を得た。 2. 紫外 LED 応用に向けて、MOCVD 法を用いて作製した Si 基板上 AlGaIn/GaN 薄膜の結晶性、格子定数、混晶組成を X 線回折装置を用いて評価し、AlN 初期成長層の GaN 結晶性改善への効果について検討した。 3. 高効率薄膜太陽電池の光吸収層として期待されるカルコゲナイド薄膜の高品質化について検討した。特に、Cu(In,Ga)Se₂、CuInS₂、Cu₂ZnSnS₄、SnS などを真空蒸着法や合金の硫化法によって形成した。これら薄膜の結晶成長条件と得られた薄膜の結晶性、結晶粒の大きさ、結晶粒界での少数キャリアの振る舞いを詳細に検討した。 4. 太陽電池応用を目指した有機薄膜材料の配向性評価を X 線回折装置を用いて行った。

利用成果

【学術論文】

- ・ 荒木努、山口智広、名西愷之, MBE 法による配列制御 InN ナノコラム成長, 日本結晶成長学会誌 38, 47-53 (2012).
- ・ T. Araki, S. Yamashita, T. Yamaguchi, E. Yoon, and Y. Nanishi, Fabrication of A-plane InN Nanostructures on Patterned A-plane GaN Template by ECR-MBE, *physica status solidi (a)* 209, 447-450 (2012).
- ・ Y. Aoyagi, M. Takeuchi, K. Yoshida, M. Kurouchi, T. Araki, Y. Nanishi, H. Sugano, Y. Ahiko, H. Nakamura, High-Sensitivity Ozone Sensing Using 280 nm Deep Ultraviolet Light-Emitting Diode for Detection of Natural Hazard Ozone, *Journal of Environmental Protection* 3, 695-699 (2012).
- ・ -S. Shin, K. Wang, T. Araki, E. Yoon, and Y. Nanishi, New Low-Temperature Growth Method for High-Quality Low-Temperature GaN Layer by Radio-Frequency Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, *Applied Physics Express* 5, 125503/1-3 (2012).
- ・ T. Minemoto, J. Julayhi, Buffer-less Cu(In,Ga)Se₂ solar cells by band offset control using novel transparent electrode, *Current Applied Phys.* 13 (2013) 103-106.
- ・ R. Hamazaki, Y. Oda, S. Fukamizu, A. Yamamoto, T. Minemoto, H. Takakura, Optimization of compositional ratio of Zn(O,S) window layer in CuInS₂ solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 10NC10.
- ・ Y. Abe, A. Komatsu, H. Nohira, K. Nakanishi, T. Minemoto, T. Ohta, H. Takakura, Interfacial layer formation at ZnO/CdS interface, *Applied Surface Science* 258 (2012) 8090-8093.
- ・ Y. Abe, T. Minemoto, H. Takakura, Reduction of Crack Formation in Transcription of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cell Structure, *Materials Science Forum* 725 (2012) 175-178.
- ・ Y. Abe, S. Osada, S. Fukamizu, Y. Oda, T. Minemoto, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Takakura, Transfer of CuInS₂ thin film by lift-off process and application to superstrate-type thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5640-5643.

【学会発表】

- ・ T. Araki, N. Uematsu, K. Wang, T. Yamaguchi, E. Yoon and Y. Nanishi, Growth of InGa_{0.5}N/InGa_{0.5}N MQW structures using DERI by RF-MBE, The Electronic Materials Conference 2012 (EMC2012), 2012 年 6 月 22 日 DD6, The Penn Stater Conference Center Hotel State College, USA
- ・ T. Araki, N. Uematsu, M. Yutani, T. Saito, J. Sakaguchi, T. Yamaguchi, T. Fujishima, E. Matioli, T. Palacios, Y. Nanishi, In-situ monitoring of InGa_{0.5}N growth using DERI method, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN2012), 2012 年 7 月 17 日 Tu-3o, Hotel Saint-Petersburg St. Petersburg, Russia
- ・ K. Wang, T. Katsuki, J. Sakaguchi, T. Araki, Y. Nanishi, P-type InGa_{0.5}N Grown by RG-MBE Across the Entire Composition Range, The 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices, 2012 年 7 月 23 日, O2B01, Berliner Berlin, Germany

- K. Wang, T. Araki, M. Takeuchi, Y. Nanishi, N-polar InN overgrowth on in situ AlN mask on sapphire substrate, The 17th International Conference on Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-17), 2012, 9 月 27 日, ThB-1, The Nara Prefectural New Public Hall Nara Japan
- K. Wang, T. Araki, M. Takeuchi and Y. Nanishi, Selective growth of N-polar InN on an in situ AlN mask on sapphire substrate, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012(IWN2012), 2012 年 10 月 16 日, TuP-GR-56, Sapporo Convention Center Hokkaido Japan
- T. Araki, N. Uematsu, M. Yutani, J. Sakaguchi, K. Wang, A. Uedono, T. Fujishima, E. Matioli, T. Palacios, Y. Nanishi, Growth of High Quality Thin InN Layers by RF-MBE, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012(IWN2012), 2012 年 10 月 16 日, TuP-GR-57, Sapporo Convention Center Hokkaido Japan

【修士論文】

河野 悠「硫化スズ薄膜太陽電池の作製とバッファ層の検討」

ジャスミン・ジュライヒ「Buffer-less Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with Zn(O,S):Al transparent conductive oxide film」

樋口 貴士「Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜形成時における Ga 量と成膜温度の影響と結晶粒界の評価」

山元 昭人「Zn_{1-x}MgxO 系窓層及び透明導電膜を用いた CuInS₂ 太陽電池の作製」

天川 翔太「有機太陽電池の大気劣化とこれに伴う電流電圧特性の屈曲現象の研究」

佐部利 嘉人「BCP/ALq₃ ダブルバッファを有する有機太陽電池に関する研究」

鈴木 輝晃「有機太陽電池における光劣化の照射周期依存性の研究」

西沢 博貴「有機薄膜太陽電池のアノードバッファ層による高効率化に関する研究」

山岡 惣太「銀／有機薄膜の混成アノードを用いた逆転構造有機太陽電池」

橋本 直哉「二層構造カソードバッファを有する有機太陽電池に関する研究」

装置名；深堀用反応性イオンエッチング装置（MUC-21）

研究責任者	理工学部・機械工学科 教授 鈴木 健一郎 ・ 木股 雅章
部門名	先端マイクロ・ナノシステム技術研究センター
研究テーマ	MEMS 共振器の研究
研究の概要	近年、情報機器のブロードバンド化進行に伴い、機器やデバイスの更なる高性能化が要求されている。情報機器を構成するキーデバイスの一つに共振器があり、水晶振動子や SAW（Surface Acoustic Wave）デバイスが多用されている。しかし、これらを用いた発振器の周波数上限は約 100MHz であり、適用限界が指摘されている。この限界を打破する新たなデバイスとして、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）共振器が注目され始めている。MEMS 共振器の特徴として高周波化、小型化、集積化などが挙げられており、周波数可変機能などの研究が進行している。本報告では、適用限界が指摘されている現在の共振器に代わりうる MEMS 共振器の 10-100MHz 帯での基礎検討を行った。
利用成果 試作した共振器の評価を行い、以下に示すように 3 件の論文と 2 件の国際会議でこの成果を発表した。 1) M. Kiso, M. Okada, H. Fujiura, H. Miyauchi, K. Niki, H. Tanigawa, and K. Suzuki, “High Quality Factor 80 MHz Microelectromechanical Systems Resonator Utilizing Torsional-to-Transverse Vibration Conversion,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, pp. 06FL04: 1-7, 2012. 2) T. Okamoto, H. Tanigawa, and K. Suzuki, “Lame-Mode Octagonal Microelectromechanical System Resonator Utilizing Slanting Shape of Sliding Driving Electrodes,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, pp. 06FL06: 1-7, 2012. 3) Y. Miyake, M. Hirata, and K. Suzuki, “Mechanical Vibration Characteristics for the Driving Part in Array of Microelectromechanical Systems Vibratory Gyroscopes,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, pp.097201: 1-8, 2012. 4) S. Kuroda, N. Suzuki, H. Tanigawa, and K. Suzuki, “Variable Resonant-Frequency Tuning for Fishbone-Shaped MEMS Resonator Based on Multi-Physics Simulator,” Digest of 2012 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, The Japan Society of Applied Physics, 2B-8-1, 2012. 5) Y. Komai, R. Kitamura, H. Tanigawa, and K. Suzuki “Very Low Voltage Nickel MEMS Switch Based on Dynamic Driving Method,” Digest of 2012 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, The Japan Society of Applied Physics, 1P-7-97, 2012.	

装置名； 超高分解能分析システム

研究責任者	機械工学科 教授 飴山 恵 (管理委員長)
部門名	
研究テーマ	1. 調和組織制御による高機能材料の創製 2. 複相合金における第2相の形態と結晶学的特徴 3. 高温における多軸低サイクル疲労およびクリープ破断寿命評価法の研究 4. はんだのクリープ疲労寿命評価法の検討 5. 電子デバイス用樹脂薄膜の物性値評価法の検討 6. 電子顕微鏡による酸化物に担持した金属触媒材料の表面観察 7. 金属試験片の破面観察と FRASTA 法を用いた破壊過程シミュレーション 8. 三次元フォトリソグラフィ結晶の形成 9. 窒化物半導体の極微構造評価 10. Cu(In,Ga)Se₂ 系多結晶薄膜太陽電池の界面構造制御
研究の概要	超高分解能分析システムは、加速電圧 40kV の EDS 分析装置付属型走査型電子顕微鏡 (SEM), 200kV, UTW/EDS 分析装置付属高分解能 TEM から構成されており、物質科学分野を中心に広い領域で活用されている。活用例として、研究テーマ1を以下に紹介する。 研究概要 材料における微視的構造の「不均質・調和・超微細」という発想を基に、超強加工粉末冶金プロセスを応用し、超微細結晶粒（平均数十～数百 nm）と粗大結晶粒（平均数～数十 μm）の両者を調和的に配置した調和組織制御を行うことにより、高強度と高延性が同時に発現することを見出した。本研究では、種々の金属材料における普遍的な調和組織制御方法を確立するとともに、優れた力学特性の発現機構を解明し、最適プロセスを提案することを目指とした。 純チタン、Ti-Al-V 合金、SUS304L 鋼など種々の材料において組織パラメータを変化させた調和組織材料を作製し、その機械的性質を明らかにした。多くの調和組織材料が、高い強度と大きな延性を併せ持っているという本研究で得られた成果は、大変重要かつ興味深い。 現在までの成果は必ずしも系統的ではないために、調和組織材料の力学特性の理解は、依然として定性的なままである。たとえば、調和組織材料では引張試験中の加工硬化率の低下が抑制され、それによって塑性不安定の発現が遅延され、大きな均一伸びが得られることを実験的に明らかにしたが、それがなぜ生じるのかという原理原則は、まだ明らかになっていない。今後、これらについて詳細な検討を行う必要がある。

利用成果

<論文>

- (1) Kei Ameyama and Hiroshi Fujiwara : “Creation of Harmonic Structure Materials with Outstanding Mechanical Properties”, Materials Science Forum, Vols. 706-70(2012), pp.9-16.
- (2) Shigehiro Kawamori, Kiyoshi Kuroda, Hiroshi Fujiwara and Kei Ameyama : “Mechanical Properties of Hot-Pressed Compacts Made by Alumina Particle Dispersion Magnesium Powders”, Materials Science Forum, Vols. 706-709 (2012), pp.1915-1920.
- (3) Zhe Zhang, Muhammad Rifai, Hiroshi Kobayakawa, Octav Paul Ciuca, Hiroshi Fujiwara, Akira Ueno and Kei Ameyama: “Effects of SiO₂ Particles on Deformation of Mechanically Milled Water-Atomized SUS304L Powder Compacts”, J. Materials Transactions, Vol. 53, No. 1(2012), pp. 109-115.
- (4) Lydia Anggraini and Kei Ameyama : "Effect of Particle Morphology on Sinterability of SiC-ZrO₂ in Microwave", Journal of Nanomaterials, Vol. 2012, Article ID 741214(2012), 8 pages. doi:10.1155/2012/741214
- (5) “調和組織を有するステンレス鋼のフラクトグラフィによる破壊メカニズムの解明”、上野明、藤原弘、Muhammad Rifai、張喆、鮎山恵：材料、vol. 61(2012), pp. 686-691.
- (6) 片木貴大, 張聖徳, 坂根政男:「改良9Cr-1Mo鋼平滑材の非比例多軸低サイクル疲労寿命評価」, 日本材料学会第61期学術講演会講演論文集, 2012-5, pp. 97-98
- (7) 中野翔, 張聖徳, 坂根政男, 外薗洋昭, 山下満男:「Sn-Bi系鉛フリーはんだのクリープ変形および破断特性」, 日本材料学会第61期学術講演会講演論文集, 2012-5, pp. 81-82
- (8) 松田憲昭, 坂根政男, 堀智成, 能瀬篤志, 寄川盛男, 増野浩一, 磯部展宏, 吉成明:「Ni基単結晶超合金製十字型試験片による軸力-軸力組合せ負荷での多軸低サイクル疲労寿命評価」, 材料, Vol. 61, No. 8, 2012-8, pp. 704-711
- (9) Y. Uemura, Y. Inada, Y. Niwa, M. Kimura, K. K. Bando, A. Yagishita, Y. Iwasawa, and M. Nomura, “Formation and Oxidation Mechanisms of Pd-Zn Nanoparticles on a ZnO Supported Pd Catalyst Studied by In Situ Time-Resolved QXAFS and DXAFS”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2152-2158 (2012).
- (10) T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, Y. Inada, M. Katayama, T. Ohta, H. Senoh, H. Sakaebe, T. Sakai, K. Tatsumi, and H. Kobayashi, “Improvement of Cycle Capability of Fe₂S Positive Electrode by Forming Composites with Li₂S for Ambient Temperature Lithium Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A75-A84 (2012).
- (11) M. Katayama, M. Shinoda, K. Ozutsumi, S. Funahashi, and Y. Inada, “Reevaluation of Donor Number Using Titration Calorimetry”, *Anal. Sci.*, 28, 103-106 (2012).
- (12) K. K. Bando, T. Wada, T. Miyamoto, K. Miyazaki, S. Takakusagi, Y. Koike, Y.

- Inada, M. Nomura, A. Yamaguchi, T. Gott, S. T. Oyama, and K. Asakura, “Combined In Situ QXAFS and FTIR Analysis of a Ni Phosphide Catalyst under Hydrodesulfurization Conditions”, *J. Catal.*, 286, 165-171 (2012).
- (1 3) J. L. Her, Y. H. Matsuda, M. Nakano, Y. Niwa, and Y. Inada, “Magnetic Field-Induced Spin-Crossover Transition in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ Studied by X Ray Absorption Spectroscopy”, *J. Appl. Phys.*, 111, 053921/1-4 (2012).
- (1 4) M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta, and Y. Inada, “Development of a Two-Dimensional Imaging System of X-Ray Absorption Fine Structure”, *J. Synchrotron Rad.*, 19, 717-721 (2012).
- (1 5) M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada, and M. Nomura, “In Situ and Simultaneous Observation of Palladium Redox and Oxygen Storage/Release in Pd/Sr-Fe-O Perovskite Catalysts Using Dispersive XAFS”, *Mat. Trans.*, in press.
- (1 6) M. Katayama, Y. Niwa, K. Doi, S. Yamashita, and Y. Inada, “Kinetic Study of Reduction Reaction for Supported PdO Species by Means of Dispersive XAFS Method”, *J. Phys. Conf. Ser.*, in press.
- (1 7) S. Yamashita, M. Katayama, and Y. Inada, “Reduction Kinetics of Nickel Species Supported on Silica”, *J. Phys. Conf. Ser.*, in press.
- (1 8) 上野 明, 藤原 弘, Muhammad Rifai, 張 喆, 飴山 恵, 「調和組織を有するステンレス鋼のフラクトグラフィによる破壊メカニズムの解明」, 材料, 第61巻, 第8号, pp. 686-691 (2012).
- (1 9) 荒木努、山口智広、名西やすし：「MBE法による配列制御InNナノコラム成長」、日本結晶成長学会誌 38, 47-53 (2012)
- (2 0) T. Araki, S. Yamashita, T. Yamaguchi, E. Yoon, and Y. Nanishi : “Fabrication of A-plane InN Nanostructures on Patterned A-plane GaN Template by ECR-MBE”, *physica status solidi (a)* 209, 447-450 (2012)
- (2 1) Growth of InGaN/InGaN MQW structures using DERI by RF-MBE T. Araki, N. Uematsu, K. Wang, T. Yamaguchi, E. Yoon and Y. Nanishi The Electronic Materials Conference 2012 (EMC2012) 2012, 6月22日 DD6, The Penn Stater Conference Center Hotel State College, USA
- (2 2) In-situ monitoring of InGaN growth using DERI method T. Araki, N. Uematsu, M. Yutani, T. Saito, J. Sakaguchi, T. Yamaguchi, T. Fujishima, E. Matioli, T. Palacios, Y. Nanishi 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN2012) 2012, 7月17日 Tu-3o, Hotel Saint-Petersburg St. Petersburg, Russia
- (2 3) P-type InGaN Grown by RG-MBE Across the Entire Composition Range K. Wang, T. Katsuki, J. Sakaguchi, T. Araki, Y. Nanishi The 9th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices 2012, 7月23日, O2B01, Berliner Berlin, Germany

- (2 4) N-polar InN overgrowth on in situ AlN mask on sapphire substrate K. Wang, T. Araki, M. Takeuchi, Y. Nanishi The 17th International Conference on Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE-17) 2012, 9月27日, ThB-1, The Nara Prefectural New Public Hall Nara Japan
- (2 5) Selective growth of N-polar InN on an in situ AlN mask on sapphire substrate K. Wang, T. Araki, M. Takeuchi and Y. Nanishi International Workshop on Nitride Semiconductors 2012(IWN2012) 2012, 10月16日, TuP-GR-56, Sapporo Convention Center Hokkaido Japan
- (2 6) Growth of High Quality Thin InN Layers by RF-MBE T. Araki, N. Uematsu, M. Yutani, J. Sakaguchi, K. Wang, A. Uedono, T. Fujishima, E. Matioli, T. Palacios, Y. Nanishi International Workshop on Nitride Semiconductors 2012(IWN2012) 2012, 10月16日, TuP-GR-57, Sapporo Convention Center Hokkaido Japan
- (2 7) T. Hashishin, M. Omae, K. Yamamoto, K. Kojima and J. Tamaki, S. Ohara : “P-N Junction Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes Array on Gas Detection”, *Transactions of Joining and Welding Research Institute*, accepted for publication.
- (2 8) T. Hashishin, Z. Meng, S. Kitamura, R. Yamamoto, N. Hamaguchi, J. Tamaki, K. Kojima : “Structural Features of Multi-Walled Carbon Nanotubes For Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Proc. of Int. Fuel Cell Workshop 2012*, 229-232 (2012).

< 国際会議・論文 >

- (1) Zihua Zhao, Tatsuya Sekiguchi, Sabrina N.B.Ramleh, Hiroshi Fujiwara, Akira Ueno, Kei Ameyama : “Fatigue behavior of commercially pure titanium with harmonic structure”, Proceedings of the 12th World Conference on Titanium, The Nonferrous Metals Society of China, vol.II (2012), pp.1030-1033
- (2) Tatsuya Sekiguchi, Sabrina N.B.R, Ryota Imao, Hiroshi Fujiwara, Kei Ameyama, Zihua Zhao, Akira Ueno : “Creation of High Strength and High Ductility Titanium Materials by Harmonic Microstructure Control”, Proceedings of the 12th World Conference on Titanium, The Nonferrous Metals Society of China, vol.II(2012), pp.998-1001.
- (3) Octav Ciuca, Shan Deng, Kei Ameyama : “Improvement in the Mechanical Properties of a Duplex Stainless Steel by Applying a New Concept in Microstructure Design”, Proc. Int. Workshop on Bulk Nanostructured Metals, Ed. By Shibata and Tsuji (2012), pp. 69-72.
- (4) T. Kawabata, H. Fujiwara, H. Miyamoto and K. Ameyama : “Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite Material with Pure Titanium and Ti-48at%Al Alloy by MM/SPS Process”, Proc. Int. Workshop on Bulk Nanostructured Metals, Ed. By Shibata and Tsuji (2012), pp. 117-120.

- (5) Y. Yamada, H. Fujiwara, H. Miyamoto and K. Ameyama : “Mechanical Properties of Tool Steel / Mild Steel Composite Materials with Harmonic Structure”, Proc. Int. Workshop on Bulk Nanostructured Metals, Ed. By Shibata and Tsuji (2012), pp. 121-124.
- (6) T.Sekiguchi, O.P.Ciucă, S.K.Vajpai, K. Ameyama : "Unique Microstructure Design for High Performance Titanium PM Materials", Powder Metallurgy Conference 2012, Yokohama, 2012/10/17.
- (7) S. K. Vajpai, O. Ciucă, S. Deng, K. Ameyama : “Strengthening of the Harmonic SUS329J1 Duplex Stainless Steel by Mechanical Milling and SPS Processing”, Powder Metallurgy Conference 2012, Yokohama, 2012/10/17.
- (8) “Development of Miniature Creep Testing for High Temperature Materials-Verification Testing” Takamoto Itoh, Yuichi Irisawa, Masao Sakane, Yusuke Kitamura, Takafumi Tsurui, Masaharu Fujiwara, Taejoon Kim 2nd International Conference Small Sample Test Techniques, 2012-10, pp.283-290, Ostrava, Czech, 2012 年 10 月 2 日～4 日
- (9) Masao Sakane, Yusuke Kitamura, Takamoto Itoh, Yuichi Irisawa, Takafumi Tsurui, Masaharu Fujiwara : “Development of Miniature Creep Testing for High Temperature Materials-Development of Testing Machine” Taejoon Kim 2nd International Conference Small Sample Test Techniques, 2012-10, pp.291-296 Ostrava, Czech, 2012 年 10 月 2 日～4 日
- (1 0) Tasuku Kambayashi, Masao Sakane and Kenji Hirohata : “Low Cycle Fatigue Crack Initiation and Propagation Behavior of Copper Thin Films Used in Electronic Devices” IEEE CPMT Symposium Japan 2012, 2012-12, pp.215-218 Kyoto, Japan, 2012 年 12 月 10 日～12 日
- (1 1) Sho NAKANO, Masao SAKANE, Hiroaki HOKAZONO, Mitsuo YAMASHITA : “Effect of additive elements on tensile, creep and low cycle fatigue strength for SnBi solders” The 14th International Conference on Electronic Materials and Packaging(EMAP2012), 2012-12, pp.122-126, Lantau Island, Hong Kong, 2012 年 12 月 12 日～16 日
- (1 2) S. Yamashita, M. Katayama, Y. Inada, “Reduction Kinetics of Nickel Species Supported on Silica”, 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), Jul. 22-28, 2012.
- (1 3) K. Hayashi, M. Katayama, Y. Inada, “Chemical Mapping of Mn Species in Cathode Materials of Lithium-Ion Secondary Battery by Means of 2D-Imaging XAFS Technique”, 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), Jul. 22-28, 2012.
- (1 4) M. Katayama, K. Doi, S. Yamashita, Y. Niwa, Y. Inada, “Unusual Kinetic Behavior on PdO Reduction Reaction As Studied by Dispersive XAFS Technique”, 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), Jul.

22-28, 2012.

- (15) H. Tanida, H. Yamashige, Y. Orikasa, T. Fujimoto, M. Oishi, H. Murayama, H. Arai, M. Katayama, Y. Inada, T. Ohta, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, “In Situ 2-Dimensional Micro Imaging XAFS with CCD Detector”, 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), Jul. 22-28, 2012.
- (16) Y. Gogyo, H. Yamashige, M. Katayama, Y. Orikasa, Y. Inada, T. Ohta, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, “Detailed Observation and Analysis of the Reaction Distribution in LiFePO_4 Composite Electrodes”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2012), Honolulu (USA), Oct. 7-12, 2012.
- (17) M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, J. Tamaki: “Palladium-catalyzed Decomposition of Hydrogen Sulfide on Multi-walled Carbon Nanotubes Array”, 『The 20th Annual Meeting of IAPS The 6th International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials』(Osaka, Japan), 2013 年 3 月.
- (18) T. Hashishin, H. Ikenoko, K. Kojima, J. Tamaki: “Modification Effect of Muti-walled Carbon Nanotubes with Oxides Nanoparticles on Oxygen Adsorption”, 『International Union of Materials Research. Societies-International Conference on Electronic Materials 2012』(Pacifico Yokohama, Japan), 2012 年 9 月. (Invited)
- (19) M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, J. Tamaki: “Palladium Nanoparticles Deposited Multiwalled Carbon Nanotubes for Gas Sensor Application”, 『2012 MRS Fall Meeting & Exhibit』(Boston, USA), 2012 年 11 月.
- (20) T. Hashishin, S. Kitamura, R. Yamamoto, N. Hamaguchi, J. Tamaki, K. Kojima: “Direct Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes on Carbon Paper for Polymer Electrolyte Fuel Cell”, 『2012 MRS Fall Meeting & Exhibit』(Boston, USA), 2012 年 11 月.
- (21) T. Hashishin, H. Ikenoko, K. Kojima, J. Tamaki: “Enlargement of Space Charge Layer by P-N Junction of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified with Tin Oxide Nanoparticles”, 『Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012』(Hawaii, USA), 2012 年 10 月.
- (22) M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, J. Tamaki: “Control of Growth Density of Multi-walled Carbon Nanotubes Array and Its Gas Sensing Properties”, 『Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012』(Hawaii, USA), 2012 年 10 月.
- (23) Z. Meng, T. Hashishin, J. Tamaki, K. Kojima: “Fabrication of Thin-Film WO_3 Sensors and Their Sensing Properties to Dilute NO_2 ”, 『International Electrical Electronics Engineering Sensors 2012』(Taipei, Taiwan), 2012 年 10 月.
- (24) H. Onoda, T. Hashishin, K. Kojima, J. Tamaki: “Preparation of Magnesium

Ferrite for Detection of Sub ppm levels of Hydrogen Sulfide Gas”, 『International Union of Materials Research. Societies-International Conference on Electronic Materials 2012』(Pacifico Yokohama, Japan), 2012 年 9 月.

- (25) Z. Meng, T. Hashishin, J. Tamaki, K. Kojima: “Study of high functional WO₃ film sensors for practical NO₂ detection”, 『2nd International Conference on Optical Electronic and Electrical Materials 2012』(Shanghai, China), 2012 年 8 月.
- (26) T. Hashishin, Z. Meng, S. Kitamura, R. Yamamoto, N. Hamaguchi, J. Tamaki, K. Kojima: “Structural Features of Multi-Walled Carbon Nanotubes For Polymer Electrolyte Fuel Cells”, 『International Fuel Cell Workshop 2012』(Yamanashi, Japan), 2012 年 8 月.

<解説・総説論文>

- (1) 飴山恵、藤原弘、関口達也、張喆:「調和組織制御によるヘテロ構造を有する構造用金属材料の組織と機械的性質」、ふえらむ、17(2012)、pp. 739-744.

<国内学会>

- (1) 岩本 大輝, Nurul NADIAH, 飴山 恵:「ジルコニア系セラミックスの調和組織制御と機械的特性」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度春季大会, 京都工芸繊維大学, 2012 年 5 月 22～24 日
- (2) Shan Deng, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「Harmonic Structure Design of Two-Phase Stainless Steel」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度春季大会, 京都工芸繊維大学, 2012 年 5 月 22～24 日
- (3) 渡邊 智之, 今尾 亮太, 関口 達也, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「調和組織制御された Ti-6Al-4V 合金 MM/SPS 焼結体の機械的性質」, 鉄鋼協会, 平成 24 年度秋季講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17～19 日
- (4) 関口 達也, 今尾 亮太, 渡邊 智之, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「調和組織制御された Ti-6Al-4V 焼結体の変形挙動」, 鉄鋼協会, 平成 24 年度秋季講演大会, 愛媛大学, 2012 年 9 月 17～19 日
- (5) 今尾 亮太, 関口 達也, 黒川 和晃, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「純チタンジェットミル焼結体の組織と機械的特性」, 塑性加工連合, 第 63 回塑性加工連合講演会, 北九州国際会議場, 2012 年 11 月 4～6 日
- (6) 関口 達也, 今尾 亮太, 渡邊 智之, 飴山 恵:「調和型ヘテロ構造を有する Ti-6Al-4V 焼結体の組織と機械的特性」, 塑性加工連合, 第 63 回塑性加工連合講演会, 北九州国際会議場, 2012 年 11 月 4～6 日
- (7) Nurul NADIAH, 岩本 大輝, 飴山 恵:「SiC/YSZ 調和組織制御複合材料の微細組織と機械

的性質」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日

- (8) 岩本 大輝, Nurul NADIAH, 飴山 恵:「ジルコニア系セラミックス複合材料の調和組織制御と機械的性質」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日
- (9) Zhe ZHANG, Tong Bo, Octav Paul CIUCA, K Ameyama:「Microstructure and Deformation Mechanism of SUS304L Compacts with Harmonic Structure」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日
- (10) 水谷 南, 飴山 恵:「SUS430 フェライト系ステンレス鋼の調和組織制御と機械的特性」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日
- (11) 松葉 嶺一, 飴山 恵:「SKH51 系高速度鋼の調和組織制御と機械的性質」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 22 日
- (12) 黒川 和晃, 今尾 亮太, 関口 達也, 飴山 恵:「高速ジェットミル処理した純チタン粉末焼結体の組織と機械的特性」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日
- (13) 渡邊 智之, 今尾 亮太, 関口 達也, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「ジェットミルにより調和組織制御した Ti-6Al-4V 合金の組織と機械的性質」, 紛体粉末冶金協会, 平成 24 年度秋季大会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2012 年 11 月 20~22 日
- (14) 山口 理, Sawangrat Choncharoen, 坂口直紀, 飴山 恵:「MM-SPS プロセスで作製した Co-Cr-Mo 合金の組織と機械的性質」, 材料開発研究会, 平成 24 年度第 4 回研究会, 関西大学千里山キャンパス, 2012 年 12 月 21 日
- (15) Bo Tong, Zhe ZHANG, Octav Paul CIUCA, Kei AMEYAMA:「SUS304L における調和組織制御および力学的特性」, 材料開発研究会, 平成 24 年度第 4 回研究会, 関西大学千里山キャンパス, 2012 年 12 月 21 日
- (16) 川久保 光洋, 太田 美絵, Octav Paul CIUCA, 飴山 恵:「SUS329J1 二相ステンレス鋼の調和組織制御と機械的特性」, 材料開発研究会, 平成 24 年度第 4 回研究会, 関西大学千里山キャンパス, 2012 年 12 月 21 日
- (17) 山口 理, Sawangrat Choncharoen, 飴山 恵:「Co-Cr-Mo 合金の粉末超強加工プロセスによる結晶粒微細化と調和組織制御」, 鉄鋼協会, 平成 24 年度春季講演大会, 東京電機大学, 2012 年 3 月 26~28 日
- (18) 坂根政男:「低サイクル疲労およびクリープに及ぼす多軸応力の影響」, 第 50 回記念高温強度シンポジウム (特別講演), 2012-12, pp.1-8 京都, 2012 年 12 月 6 日~7 日
- (19) 藤岡健太, 金山英幸, 坂根政男, 小林馨:「4 種類の電子デバイス用樹脂薄膜のクリープ強度比較」, 第 50 回記念高温強度シンポジウム, 2012-12, pp.90-94、京都, 2012

年 12 月 6 日～7 日

- (20) 片山真祥、土井恵介、山下翔平、丹羽尉博、稲田康宏、「担持パラジウム触媒の酸化還元反応に関する速度論的解析」、第 15 回 XAFS 討論会、鳥取、2012 年 9 月 10-12 日
- (21) 山下翔平、片山真祥、稲田康宏、「時間分解 DXAFS 法によるシリカ担持ニッケル触媒の酸化還元反応に関する速度論的解析」、第 15 回 XAFS 討論会、鳥取、2012 年 9 月 10-12 日
- (22) 富賀大樹、山下翔平、片山真祥、稲田康宏、「XAFS 法を用いた Co/SiO₂ の酸化還元反応解析」、第 15 回 XAFS 討論会、鳥取、2012 年 9 月 10-12 日
- (23) 住若公一、片山真祥、稲田康宏、「イメージング XAFS システムの高度化と電池材料解析への応用」、第 15 回 XAFS 討論会、鳥取、2012 年 9 月 10-12 日
- (24) 谷田肇、山重寿夫、折笠有基、藤本貴洋、大石昌嗣、村山美乃、荒井創、片山真祥、稲田康宏、太田俊明、内本喜晴、小久見善八、「PILATUS と CCD を用いた in situ 二次元イメージング XAFS 法の開発」、第 15 回 XAFS 討論会、鳥取、2012 年 9 月 10-12 日
- (25) 安本正人、坂本勲、木下量介、中山浩、小池正紀、本多茂男、片山真祥、稲田康宏、「積層構造 FeZnO スパッタ膜の局所構造解析」、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012 年 9 月 11-14 日
- (26) 山重寿夫、片山真祥、折笠有基、佐藤健児、高梨優、高松大郊、藤本貴洋、川浦宏之、大石昌嗣、村山美乃、谷田肇、稲田康宏、荒井創、内本喜晴、太田俊明、小久見善八、「In-situ 2D-XAFS 法を用いたリチウムイオン二次電池における反応分布の観察」、第 48 回 X 線分析討論会、名古屋、2012 年 10 月 31 日-11 月 2 日
- (27) 山重寿夫、片山真祥、折笠有基、佐藤健児、高梨優、高松大郊、藤本貴洋、川浦宏之、大石昌嗣、村山美乃、谷田肇、稲田康宏、荒井創、内本喜晴、太田俊明、小久見善八、「2D-XAFS 法を用いた合剤電極内における反応分布の挙動観察」、第 53 回電池討論会、福岡、2012 年 11 月 14-16 日
- (28) 作田敦、竹内友成、蔭山博之、中西康次、与儀千尋、片山真祥、稲田康宏、太田俊明、小林弘典、栄部比夏里、辰巳国昭、小久見善八、「リチウム硫黄二次電池用 3d 遷移金属硫化物含有コンポジット正極の作製」、第 53 回電池討論会、福岡、2012 年 11 月 14-16 日
- (29) 安達敦志、渡辺稔樹、片山真祥、稲田康宏、「XAFS 法を用いた担持酸化銅(I)の還元反応解析」、第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋、2013 年 1 月 12-14 日
- (30) 内海麻衣子、太田暁之、坂本龍彦、片山真祥、稲田康宏、「希薄担持金属触媒の反応条件下における蛍光 XAFS 法によるキャラクタリゼーション」、第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋、2013 年 1 月 12-14 日
- (31) 上野 明、藤原 弘、Zhang Zhe、飴山 恵、「調和組織を有するステンレス鋼のフラクトグラフィによる破壊メカニズムの解明」、第 56 回日本学術会議材料連合講演会、2012 年 10 月 30 日京都
- (32) 三浦 拓、久野隆紀、榊原隆之、上野 明、菊池将一、酒井達雄、「高清浄度弁

ばね鋼 SW0SC-V の超高サイクル疲労特性に関する研究」, 日本ばね学会 2012 年度秋季ばね及び復元力応用講演会, 2012 年 11 月 2 日京都

- (33) 小野雄三:「波動光学の基礎(2) 一周期構造と干渉」, 第 17 回微小光学特別セミナー(2012) ― 微小光学の基礎と発展 ―, 応用物理学会分科会日本光学会微小光学研究会, 東京大学生産技術研究所, 2012 年 6 月 25~26 日, 同上講演予稿集, PP. 109~pp. 120 (2012).
- (34) 大前政輝, 橋新剛, 小島一男, 玉置純, “カーボンナノチューブアレイマイクロガスセンサへのパラジウム担持効果”, 『電気化学会 2013 年第 80 回大会』(仙台), 2013 年 3 月.
- (35) 大前政輝, 橋新剛, 小島一男, 玉置純, “パラジウム担持多層カーボンナノチューブアレイのガスセンサ特性”, 『日本化学会 第 93 春季年会』(草津), 2013 年 3 月.
- (36) 大前政輝, 橋新剛, 小島一男, 玉置純, “MWCNT アレイガスセンサのパラジウム担持効果”, 『トークシャワーイン九州 2012』(福岡), 2012 年 9 月.
- (37) 吉村(孟)志聡, 橋新剛, 玉置純, 小島一男, “WO₃ 薄膜型センサの作製と NO₂ 検知特性評価”, 『日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム』(名古屋), 2012 年 9 月.
- (38) 眞田智衛, 与儀千尋, 小島一男, “蛍光材料・光触媒材料の作製と有機無機複合体の構築”, 『第 7 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会』(神戸大), 2012 年 7 月.
- (39) 斧田裕之, 橋新剛, 小島一男, 玉置純, “マグネシウムフェライトによる硫化水素の低濃度検知”, 『電気化学会第 79 回大会』(静岡), 2012 年 3 月.

<博士論文>

- (1) 関口 達也:「純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金の調和組織材料の創製と力学特性に関する研究」

<修士論文>

- (1) 松波 英駿:「Fe-非固溶元素-X の 3 元系新規磁性材料の創製」
- (2) 松葉 嶺一:「SKH51 系高速度鋼の調和組織制御と機械的特性」
- (3) 今尾 亮太:「純チタン調和組織材料の組織と機械的特性」
- (4) 片木貴大:「改良 9Cr-1Mo 鋼の平滑材および切欠き材の非比例多軸低サイクル疲労寿命」
- (5) 上林 祐:「電子デバイス用銅薄膜の高温低サイクル疲労き裂挙動」
- (6) 中野 翔:「Sn-Bi 系はんだのクリープ特性に及ぼす添加元素の影響」
- (7) 藤岡健太:「3 種類のポリイミド系樹脂薄膜のクリープ特性」
- (8) 安達敦志:「形状制御した担持酸化銅(I)の還元特性」
- (9) 内海麻衣子:「In Situ XAFS 測定装置の開発と担持金属触媒への応用」
- (10) 住若公一:「イメージング XAFS 装置の開発とリン酸鉄リチウムを用いたリチウ

ムイオン二次電池材料への応用」

- (1 1) 三宅康之：「パラジウム亜鉛合金触媒の生成メカニズムの解明」
- (1 2) 山下翔平：「担持ニッケル触媒の酸化還元メカニズムの解明」
- (1 3) 三浦 拓：「鉄鋼材料の超高サイクル疲労特性に及ぼす各種因子の影響評価」
- (1 4) 松本 賢茂：「体心立方格子型フォトニック結晶の作製」
- (1 5) 水谷 昌樹：「ホログラフィックリソグラフィーによる 3 次元フォトニック結晶の作製」
- (1 6) 宮部 翔太郎：「UV パルスレーザーを用いたフォトニック結晶の形成」
- (1 7) ジャスミー・ジュライヒ：「Buffer-less Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with Zn(O,S):Al transparent conductive oxide film」
- (1 8) 樋口 貴士：「Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜形成時における Ga 量と成膜温度の影響と結晶粒界の評価」
- (1 9) 大前 政輝：「カーボンナノチューブアレイ電極の構造制御とガスセンサへの応用」
- (2 0) 横溝 裕司：「可視光応答型窒素ドーピング金微粒子含有二酸化チタン膜の作製」

<国際会議基調・招待講演>

- (1) Kei Ameyama : “Harmonic Structure Design by Severe Plastic Deformation Powder Metallurgy Process and their Outstanding Mechanical Properties”, 15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MATERIALS & PROCESSING TECHNOLOGIES, 23-26 SEPTEMBER, WOLLONGONG, AUSTRALIA 2012

<研究会・勉強会開催状況>

- (1) 第 6 回日独ナノ材料国際シンポジウム (6th International Symposium on Nanostructures)
<バルクナノメタル共催> 場所：立命館大学びわこくさつキャンパス 日時：平成 25 年 3 月 3 日～5 日

<特許>

小野雄三，越智隆：「3 次元フォトニック結晶の製造方法及びこれに使用する 3 次元フォトニック結晶製造装置」，特許第 4956805 号 (2012.6.20)。

理 工 学 研 究 所 記 事

理工学研究所シンポジウム・ワークショップ報告書

代表者 (所属・職名・氏名)	立命館大学理工学部・教授 木股 雅章
集会名	赤外線アレイセンサフォーラム
開催日程	2012 年 8 月 3 日
会場	ローム記念館大会議室／レセプションルーム
報告内容	当該分野で活躍している 9 名の講師が最近の赤外線アレイセンサ関連の技術進展について以下のような講演を行った。 1) 新しいレンズ作製技術 村田製作所 2) 赤外線による呼気アルコール検出 豊田中央研究所 3) MEMS 赤外線分光器 デンソー 4) 韓国における赤外線センサ開発 KAIST (韓国) 5) SDC 社における赤外線センサ開発 SCD (イスラエル) 6) 200 万画素赤外線イメージセンサ 三菱電機 7) 2000 画素サーモパイル赤外線センサ ラピスセミコンダクター 8) 赤外線カメラの超解像技術 NEC Avio 赤外線テクノロジー 9) 福島第一原発の赤外線放射温度計測 防衛省技術研究本部 2 件は海外からの発表であり、そのうち 1 件は大学教授による発表であったため、この 1 名分については渡航費、滞在費を主催者側で負担した。講演会については、プレゼンテーション用の資料をまとめた配布資料を作成し、講師から許可が得られたものについては、電子ファイルのダウンロードもできるようにした。 講演会終了後、懇親会をかねた展示／ポスターセッションを開催したが、展示／ポスターは 32 団体／33 件であった。ポスターだけでなく、実物の展示やデモをする企業も多く、好評であった。 講演会参加者は 274 名、展示／ポスター（懇親会）参加者は 154 名である。参加者の大多数が企業からの参加者であり、参加企業数は 100 社を超えている。 開催費用については、配布資料印刷代、講師交通費（一部滞在費）、会場設営費用、展示物運送費、講師お土産代、ブレイク時の飲みものも合計 729,321 円（学生アルバイト代を除く）となり、このうち 45 万円を本ワークショップ補助金でまかかった。

理工学研究所シンポジウム・ワークショップ報告書

代表者 (所属・職名・氏名)	薬学部・教授・浅野 真司
集会名	上皮バリアと上皮輸送に関する国際シンポジウム
開催日程	2012 年 9 月 15 日 (土) 9:20 ～ 9 月 16 日 (日) 15:00
会場	BKC エポックホール
報告内容	国内の生理学、細胞生物学、薬物動態学の第一線の研究者 (28 名、シンポジスト 17 名) に加え、上皮組織の機能形成における権威であるエール大学の Caplan 教授、本分野における若手の旗手である中国科学技術大学の Yao 教授を招き、生体防御や、薬物吸収の最前線である上皮組織の機能構築についての分子レベル、組織レベル、個体レベルでの最先端の研究成果を発表し、意見交換を行うために、シンポジウムを開催した (参加者 62 名)。シンポジウムでは、基礎研究から、生体バリアの分子基盤に着目した薬物送達技術の開発や、経口ワクチンの開発など新たな創薬に直結する応用研究まで幅広く発表がなされ、活発な意見交換、情報交換がなされた (製薬企業からの参加者 2 名)。また、若手研究者を中心にポスター発表を行った。本学の学生、大学院生 14 名もシンポジウムに参加した。 おもな参加者は以下の通り。 ・ Michael J. Caplan (Yale University School of Medicine, New Haven) ・ Yao Xuebiao (University of Science and Technology of China, Hefei) ・ 丸中良典 (京都府立医科大学医学部) ・ 金井好克 (大阪大学大学院医学系研究科) ・ 月田早智子 (大阪大学大学院生命科学研究科) ・ 近藤昌夫 (大阪大学大学院薬学研究科) ・ 河原克雅 (北里大学医学部) ・ 酒井秀紀 (富山大学大学院医薬系) ・ 鈴木喜郎 (生理学研究所) ・ 長谷耕二 (東京大学医科学研究所・理科学研究所) ・ 林 久由 (静岡県立大学食品栄養学部) ・ 櫻井裕之 (杏林大学医学部) ・ 高野幹久 (広島大学大学院医歯薬保健学研究院) ・ 五十里彰 (静岡県立大学薬学部) ・ 加藤将夫 (金沢大学大学院薬学研究科) ・ 相馬義郎 (慶應義塾大学医学部) ほか

理工学研究所シンポジウム・ワークショップ報告書

代表者 (所属・職名・氏名)	薬学部・教授・民秋 均
集会名	国際研究集会 第2回 テトラピロールの生合成 Second International Symposium on Biosynthesis of Tetrapyrroles (BSTP12)
開催日程	11月30日(金)～12月2日(日)
会場	立命館大学 びわこくさつキャンパス エポック立命21・3F・K310
報告内容	クロロフィルやフィコビリルなどの環状や非環状テトラピロールは、光合成色素分子として光収穫・エネルギー伝達・電子伝達・光情報センサー等の役割を果たしています。そこで、このようなテトラピロール類の生合成に関する研究成果を、口頭（依頼）で行った。 学内外の11名の講演者（主として若手）によって、最新の研究成果が発表され、約50名の参加者から大変好評であった。 なお、詳細は、ホームページを参照されたい。 http://www.ritsumei.ac.jp/se/rc/staff/tamiaki/bstp12/

理工学研究所シンポジウム・ワークショップ報告書

代表者 (所属・職名・氏名)	立命館大学 理工学部 機械工学科 教授 飴山 恵										
集会名	第2回構造用材料国際産学連携・日中ワークショップ										
開催日程	2012年12月9日(日)										
会場	立命館大学 BKC エポック立命21										
報告内容	わが国の科学技術分野の今後の発展には、基礎分野の研究の展開・深化を図るだけでなく、グローバルな視点を持ち、異分野への好奇心にあふれた若手人材の育成が必要不可欠である。このような観点から、材料科学、産学連携、異分野交流、若手育成、をキーワードに「構造用材料・日中ワークショップ」を開催した。 特に、日中関係の重点化を背景に、今回のシンポジウムでは北京航空航天大学ならびに中国産業界（中国立中グループ社長）を招聘し、国内の他大学研究者、学内の研究者・学生を集めて、昨年度に引き続き「第2回構造用材料国際産学連携・日中ワークショップ」を以下の通り実施した。 ■日時：2012年12月9日(日) ■場所：BKC エポック立命21 ■参加者：参加者35名 [内訳；学外者6名、学内者（学部生・院生:23名、教員・PD:6名)] ■共催：R-GIRO「自然共生型機械材料システム創成プロジェクト」 ■プログラム： <table border="0"> <tr> <td>12:00-12:05</td><td>Opening Address: Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University</td></tr> <tr> <td>12:05-12:25</td><td>「Industry-Academia-Government Collaboration in Ritsumeikan University」, Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University</td></tr> <tr> <td>12:25-12:45</td><td>「協力し合い、未来を切り開く」, Liguoz ZANG、立中グループ CEO</td></tr> <tr> <td>12:45-13:05</td><td>「Research progress of advanced materials in our group of Beihang University」, Chaoli MA, Beihang University</td></tr> <tr> <td>13:05-13:25</td><td>「Fatigue limit estimation of aluminum die-casting alloy by means of $\sqrt{a}$ area method」, Akira UENO, Ritsumeikan University</td></tr> </table>	12:00-12:05	Opening Address: Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University	12:05-12:25	「Industry-Academia-Government Collaboration in Ritsumeikan University」, Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University	12:25-12:45	「協力し合い、未来を切り開く」, Liguoz ZANG、立中グループ CEO	12:45-13:05	「Research progress of advanced materials in our group of Beihang University」, Chaoli MA, Beihang University	13:05-13:25	「Fatigue limit estimation of aluminum die-casting alloy by means of $\sqrt{a}$ area method」, Akira UENO, Ritsumeikan University
12:00-12:05	Opening Address: Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University										
12:05-12:25	「Industry-Academia-Government Collaboration in Ritsumeikan University」, Kei AMEYAMA, Ritsumeikan University										
12:25-12:45	「協力し合い、未来を切り開く」, Liguoz ZANG、立中グループ CEO										
12:45-13:05	「Research progress of advanced materials in our group of Beihang University」, Chaoli MA, Beihang University										
13:05-13:25	「Fatigue limit estimation of aluminum die-casting alloy by means of $\sqrt{a}$ area method」, Akira UENO, Ritsumeikan University										

13:25-13:40	Coffee Break (15 min.)
13:40-14:00	「Fabrication of FeAl ODS alloy by mechanochemical reaction using elemental and mill scale powders」, Kazuo ISONISHI, Shiga University
14:00-14:20	「高性能熱電変換材料の創製」, Zhongchun CHEN, Tottori University
14:20-14:40	「Microstructure and Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite Materials with High Speed Steel and Low Carbon Steel」, Hiroshi FUJIWARA, Doshisha University
14:40-15:00	「Development of low temperature nitriding process for improving the fatigue properties of commercially pure titanium」, Shoichi KIKUCHI, Ritsumeikan University
15:00-15:15	Coffee Break (15 min.)
15:15-15:30	「Strengthening of the SUS329J1 Duplex Stainless Steel via Harmonic Microstructural Design」, Sanjay K. VAJPAI, Ritsumeikan Global Innovation Organization (R-GIRO)
15:30-15:45	「Obtaining harmonic structure in copper to tailor structure-property relationship」, Dmitry ORLOV, Ritsumeikan Global Innovation Organization (R-GIRO)
15:45-16:00	「Finite element method analyses and experimental tests of fatigue life of TC18 titanium alloy straight lugs」, Cuiyun LIU, Beihang University
16:00-16:15	Coffee Break (15 min.)
16:15-16:30	「Microstructure and Deformation Mechanism of SUS304L Compacts with Harmonic Structure」, Zhe ZHANG, Ritsumeikan University
16:30-16:45	「Preparation of Multilayered Ti-Al alloys by Spark Plasma Sintering」, Yanbo SUN, Beihang University
16:45-17:00	「Microstructure and Mechanical Properties of Al Alloy Matrix Composite Reinforced with Fe-based Metallic Glass Particle」, Ruixiao ZHENG, Beihang University
17:00-17:05	Closing Remark: Chaoli MA, Beihang University

理工学研究所シンポジウム・ワークショップ報告書

代表者 (所属・職名・氏名)	建築都市デザイン学科・准教授(任期制)・堀口徹
集会名	フランスとオーストラリアにおける建築都市デザインの潮流とスタジオ教育環境
開催日程	2012 年 12 月 11 日[火]18:00 - 20:00
会場	立命館大学 BKC キャンパス ローム記念館大会議室
報告内容	フランス、オーストラリアを代表する建築家であり、かつそれぞれの国をリードする建築大学でながく建築デザイン教育に携わってきた3組の建築家を招き、各大学における特徴的なデザイン教育の取り組みと、その舞台となる教育空間をテーマとした国際講演会として開催した。 講演者は以下の3組: エロディ・ノリガ+ジャック・ブリオン[ともに国立モンペリエ高等建築大学・教授/N+B Architects 主宰] グレッチェン・ウィルキンス[王立メルボルン工科大学・講師/Studio Apparatus 主宰] ポール・ミニフィ[王立メルボルン工科大学・准教授/Minifie van Schaik 主宰] それぞれの国・大学における教育カリキュラムの概要説明に加えて、それぞれに以下の2点について話をしてもらうように依頼。 ①大学の研究室やスタジオという枠組みを活用した地域連携プロジェクトや国際プロジェクトの取り組みについて。 ②各大学における教育空間(学内施設や、キャンパスと地域の関係など) 国立モンペリエ高等建築大学では、大学院における教育力強化および特色あるプログラム展開に取り組んでいる。ヨーロッパの建築都市デザインにおいて主導的な理論や実践を展開してきた「ヨーロッパ北部」に対して、環境時代、縮小・成熟時代におけるこれからの都市・地域デザインに関する理論と実践を、地中海ネットワークを中心とした「ヨーロッパ南部」の広域地域連携として展開する試みについて紹介された。これは5カ年計画のデザイン研究プログラムとして、バルセロナ、イスタンブール、ジェノバ、バレンシア、モンペリエの5都市(5大学)連携で展開されている。毎年、5つの異なる都市を取り上げ、ワークショップやシンポジウム等の共同開催を行っている。また、モンペリエでは、南フランスきっての学術・歴史都市という特徴を活かし、中世の歴史的街区の中庭空間や細街路といった都市空間を活用した都市型アートイベントを継続開催しており、建築初学者である低回生への社会教育を展開するとともに

に、地元自治体や住民と協働しながら、地域の観光交流促進やアウトリーチ活動の取り組みも紹介された。

一方、王立メルボルン工科大学は、先端的建築デザイン、都市・地域デザイン、情報環境デザインをはじめとする複数のデザイン研究クラスターが設けられており、総合に連携した教育・研究が展開されている。学生の多くがアジア地域からの留学生であることも特徴的ではあるが、アジア太平洋を視野に、ベトナムや中国といったアジア諸国との教育連携にも積極的に取り組んでおり、海外各地にサテライトキャンパスを設けるなど、広域的な人材育成や交流に力をいれている。これはモンペリエの地中海連携と対比的である。建築デザイン教育における先端技術の導入にも積極的で、低回生の早い段階からデジタル技術を活用したデザイン教育に取り組んでいる。また、技術やマテリアル提供を受けるなど、デジタル技術を活用した設計・制作に関する企業連携を活用した教育カリキュラムも展開している。王立メルボルン工科大学のキャンパス計画も非常に特徴的で、メルボルン内の遊休土地建物を取得し、学内の設計教員を中心に計画・設計を行いながら、都市に開かれた分散型キャンパスを実現している。

立命館大学では、大学院レベルのデザイン教育カリキュラム重点化、および新棟計画、新キャンパス構想などが議論されているという背景もあり、今回の国際講演会は非常に示唆に富む内容であった。また、講演会に参加した学生諸君にとっては、フランス、オーストラリアの大学における同世代の学生の設計課題を目にする機会でもあったわけだが、将来的なライバルやコラボレーターとなり得る建築人たちの活動や作品に触れて、刺激を受けるとともに、海外に目を向ける必要性を感じたといったような感想が寄せられた。

立命館大学建築都市デザイン学科が(建築都市デザイン学科に限った話ではないが)、自らの立ち位置や方向性、国際連携の可能性などを検証するうえで、建築都市デザイン教育や、それがつくりだす教育空間についてを国際的な広がりの中で議論する今回のような試みは、是非、継続していくべきではないかと考えている。

2012 年度 立命館大学理工学研究所 学術講演会 (立命館イノベーションフェア 2012)

主催 : 立命館大学科学技術振興会 ASTER

立命館大学グローバル・イノベーション研究機構(R-GIRO)

総合科学技術研究機構

理工学研究所

日 時: 2012 年 11 月 30 日(金) 15:00～16:30

会 場: 立命館大学ローム記念館 5 階 大会議室

講 師: 東北大学大学院薬学研究科・がん科学療法薬学分野
教授 富岡 佳久氏

演 題: 「がん治療におけるオミックス研究への期待」

要 旨: オミックスは様々な分野での応用が期待されているが、特に早期診断や病態評価による個別化医療への応用が期待されている。本講演では、特にメタボロミクスに注目し、血液・尿中など液体中の代謝物を網羅的に解析し、病態変動因子の探索を行うシステムとその有用性について概説された。

理工学研究所の運営

2012 年度	所長	仲谷 善雄	情報理工学部 情報コミュニケーション学科
	主事	一川 暢宏	薬学部 薬学科
	委員	野方 誠	理工学部 ロボティクス学科
		藤野 毅	理工学部 電子情報工学科
		A. コハツ-ヒガ	理工学部 数理科学科
		李 周浩	情報理工学部 情報コミュニケーション学科
		福本 淳一	情報理工学部 メディア情報学科
		長野 正道	生命科学部 生命情報学科
		里見 潤	生命科学部 生命医科学科
		塩澤 成弘	スポーツ健康科学部 スポーツ科学コース

2013 年 3 月 15 日 印刷

2013 年 3 月 31 日 発行

立命館大学理工学研究所紀要 第 71 号

〒525-8577 滋賀県草津市野路東一丁目 1 番 1 号

編 集 兼

立 命 館 大 学 理 工 学 研 究 所

発 行 所

代 表 者 仲 谷 善 雄

〒600-8047 京都府京都市下京区松原通麩屋町東入

印 刷 所

石不動之町 677-2

(株)田中プリント

CONTENTS of No. 71, 2012

<Treatise>

1. Ultrashort Pulse Generation by Active Mode-LockingBased on Impulse Modulation	Dang Trang Nguyen and Akihiro Morimoto.....	1
2. A product expansion for Drinfeld discriminant functions	Yoshinori Hamahata.....	9
3. A note on finite Dedekind sums in function fields.....	Yoshinori Hamahata.....	19
4. Development of composite abrasives considering stagnation of abrasives and their polishing characteristics	Naoaki Ichinoho, Junji Murata, Yasuhiro Tani and Yu Zhang.....	25
5. Atomic Structure and Lattice Dynamics of Cu(001) Surface Studied by High-resolution Medium Energy Ion Scattering	Taishi Matsuda, Yuta Aiba, Ryota Ichiba, Akio Hayashi, Akihiko Fujii, Jyunki Morimoto and Yoshiaki Kido.....	37
6. Phenotype Microarray Analysis of <i>Escherichia coli</i> using Infinite Relational Model	Hitoshi Sugisawa, Hajime Fukuda, Hirotada Mori, Tadahiro Taniguchi, Masahiro Ito and Yukako Tohsato.....	49
7. Freezing Effect for Catalytic Ink Containing Nafion	Chihiro Kaito, Yoshio Saito and Hitoshi Suzuki.....	59
8. A Development of Variable Speed Charger Considering Battery Degradation	Masahiro Fukui, Satoshi Aoki, Takahiro Hirata, Keiji Kato and Yusuke Yamamoto.....	67
9. Newly Diagnosis of Malignant Glioma by the Expression of Metallothionein Isoforms	Mai Kobayashi, Kenji Doi, Naofumi Kaneko, Hitoshi Sasaki, Koji Arizono and Nobuhiro Ichikawa.....	73
10. Statistical Theory of an Assembly of the Stokes Parameters	Hiroshi Kuratsuji.....	81
11. Abstracts of Research Projects using Institute Experimental Apparatuses		87
12. Other Activities		121