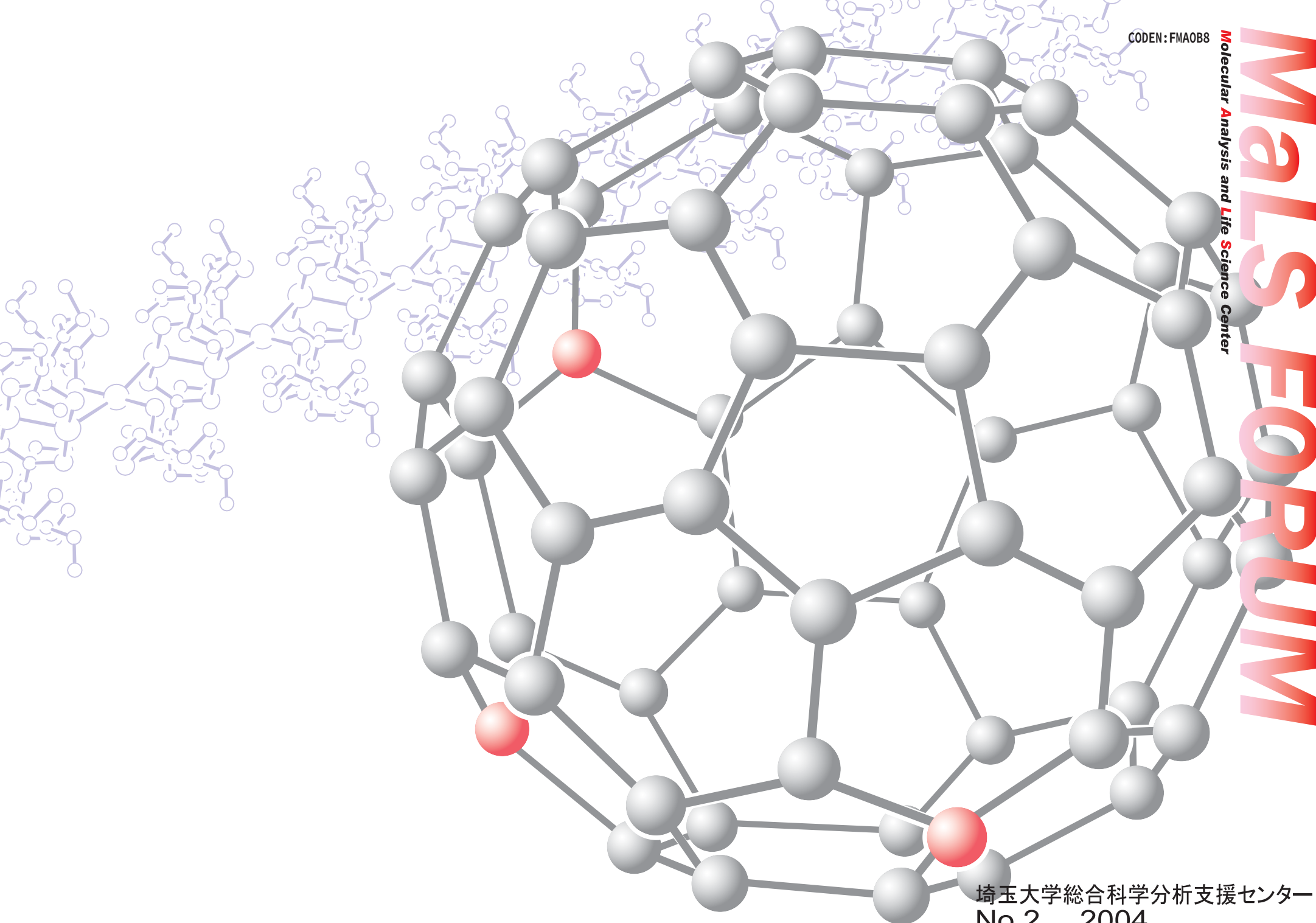


CODEN:FMAOB8

Molecular Analysis and Life Science Center

MALS FORUM



埼玉大学総合科学分析支援センター
No.2 2004

目 次

《巻 頭 言》

巻頭言	総合科学分析支援センター長 廣瀬卓司	1
-----	--------------------	---

《マイレビュー》

光励起カルボニル酸素による分子内水素引抜反応 水素引抜を中心として	理学部基礎化学科 吉岡道和	3
--------------------------------------	---------------	---

《定例セミナー》

透過電子顕微鏡(TEM)技術を利用した 半導体素子や生物試料などの微細構造解析	(株)日立製作所中央研究所 ULSI研究部 青木 茂	11
最先端電子機器(携帯電話)からの 貴金属リサイクル技術と環境ビジネスのあり方	横浜金属株式会社 常務取締役 高橋國彦	24

《Summer School》

針金を使った化学振動現象 ～周期的化学反応のデモンストレーション～	埼玉県立浦和第一女子高等学校 岩田久道	29
バイオ・インフォマティクス インターネットならびにパソコンを用いた演習	東京大学大学院 理学系研究科 野崎久義	35

《forum in FORUM》

高分解能質量分析装置JMS-700AMについて	理学部基礎化学科 斎藤雅一	38
分子軌道計算プログラムGaussian03の パーソナルコンピュータ(Linux)での実行と ネットワーク並列計算	理学部基礎化学科 坂本 章 藤森一希	40

《センターより》

機器使用研究業績 (2003)	44
平成15年度活動状況報告	51
センター委員会委員名簿	56
各分野委員会委員名簿	57
各機器専門委員一覧	58
編集後記	60

《巻頭言》

センターの現状と課題、今後の運営について

総合科学分析支援センター長 廣瀬 卓司

埼玉大学の独立行政法人化に伴って最も大きく変化したのは、何と言っても予算であったと思われます。大学としても従来の国立大学にはなかった様々な経費が必要となり、結果的に末端の組織、教員への配分額が減少しました。その上総合科学分析支援センターでは、約 10 年前に導入された大型設備の保守管理費が大きく削減され、一層苦しい財政状況にあります。これに対してセンターとしましては、幾つかの対応策を検討し、実施あるいは計画しております。そのために、今年度から運営が大きく変更になったとお感じの教職員の方が多いと思われます。この場を借りまして、現状と今後の運営方針を合わせてご説明させていただきます。

第一には、概算要求を「現有設備の更新による性能向上」という位置付けで行いました。現在、センターには新たな装置を導入する部屋がありません。また購入後 10 年以上経過した装置が多いため故障が多く修理に迫られています。それらの維持管理も遠からず限界がきます。一方、大型設備の導入がないと保守管理費は減少の一途を辿ります。そこで、これまでの概算要求では新たな装置の導入がほとんどでしたが、このような現実を踏まえ敢えて「既存装置の更新」で要求をいたしました。

第二には、センターの支出を極力押さえる努力を続けております。専任教職員及び保守責任者に対応してもらうことによる修理費の削減、アルバイトの削減、レンタルコピー機契約の見直し、その他消耗品費の節約などを行っています。来年度からは更に、従来アルバイトの学生に依頼していた液体窒素タンクの毎日の点検を、教職員で担当する予定です。

第三には、これまで元素分析だけ行っていた有料の学内依頼分析を、10 月より「お試し分析」として数種類の分析に広げました。これは多くの教職員の皆様にセンターの分析装置を知っていただき、広く活用していただくことを第一の目的として開始しました。しかし、時折測定するだけのため、必要以上に時間を掛けなければならず、不経済だといった職員の皆様にもご利用頂けます。ご活用下さい。

第四には、10 月より「登録制」を開始させて頂きました。利用者全員に「登録料」を払っていただき、センターの基本的な運営経費に利用させて頂きます。皆さん財政的に厳しいこの時期に導入することは、大変心苦しいことではありました。しかし、センターが所有する機器を運転できなくなることは、多くの教員の研究面における手足を縛るようなもので、その影響は一層大きく、是非とも避けねばならない事態であると考えた末の結論です。現時点では、多くの教員の皆様にはご協力頂けるようで、感謝致しております。

第五点は来年度へ向けた予定ですが、学内の有料依頼分析を学外へ広めたいと考え、準備しております。二、三の大学で実施しているようですが、本学では例のないことで、事務的、また社会的な問題も残っております。これらを解決しながら何とか実施にこぎつけ、幾らかでも運営費の足しにしたいと考えております。

先日、全国の国立大学機器・分析センター会議が名古屋工業大学で行われました。その席上、文部科学省研究振興局学術機関課の係長は、大学の自主的運営が法人化であり、分析センターもその一貫として位置付け、運営を大学独自で行うことが最初になすべきこと、と説明されました。本学でも他大学と同様、組織上の位置付けは決定しましたが、運営上では曖昧のように感じます。センター職員としましては、全学共通施設として維持するために、全学および各教職員からの御支援を頂きたいと考えております。そのために、利用者の皆さんからのご意見やご要望を各種委員会等から頂き、今後の運営、予算用途の参考にさせていただきたいと考えております。

また、法人化に伴い、安全衛生管理が非常に厳しくなっていることは、皆さん実感されていることと思います。センターは比較的多くの専任教職員を擁しておりますが、それでも 30 以上ある大型機器、アイソトープ実験施設、動物飼育室、および附帯設備を常時監視し、管理することは不可能です。各施設、機器の利用規則、マニュアル等を委員会で作成して頂いておりますので、それらに従って安全かつ効率的な利用をお願い致します。それがまた、経費の節減、有効利用にもつながると考えます。

繰り返しになりますが、利用者の皆様のご協力をいただきながら、埼玉大学の教育研究に不可欠、かつ利用しやすい施設となるよう運営して行くつもりでおります。ご不明な点は問い合わせ頂き、問題点等はどしどしご指摘頂きたいと思います。ほぼ毎週開いていますスタッフ会議で検討し、なるべく迅速に対応して行きたいと考えております。

光励起カルボニル酸素による分子内水素引抜反応

水素引抜を中心として

Intramolecular Hydrogen Abstraction by Excited Carbonyl Oxygen, particularly on β -Hydrogen Abstraction

理学部基礎化学科 吉岡 道和

Department of Chemistry, Saitama University

Michikazu YOSHIOKA

Abstracts

Photochemical cyclization of carbonyl compounds to give cyclopropanols *via* β -hydrogen transfer to carbonyl oxygen is described. Intramolecular hydrogen abstraction by the excited carbonyl group is a well-known primary photochemical process and is very specific in that γ -hydrogen abstraction involving a six-membered cyclic transition state greatly predominant over other possible modes. However, the aryl ketones having a electron donating group such as hydroxy, alkoxy or amino group on the β -carbon undergo photocyclization to give cyclopropanols *via* β -hydrogen transfer even in the presence of a hydrogen atom on the γ -carbon.

はじめに

ケトンの光化学反応については詳細な研究がなされてきた[1]. 特に溶液中での反応では最低励起状態である n, π^* 励起のカルボニル酸素の挙動が注目され, この励起種が関与した反応として Norrish Type I (α -解裂) 反応と Norrish Type II 反応 (分子内水素引き抜き) が詳しく研究されてきた. n, π^* 励起カルボニル酸素は立体電子的要因により, 側鎖の γ 炭素上にある水素原子を最も引き抜き易く, γ 水素を引き抜くと 1,4-ビラジカルが生じ, これが環化または解裂して反応が進行する. n, π^* 励起カルボニル酸素による分子内水素原子の引き抜きは, 図 1 に示すように引き抜かれる水素原子がカルボニル平面内にあり, かつ電子 1 個で占有された P_y 軌道に直線的に近づくような配置をとるときに最も容易になる[2].

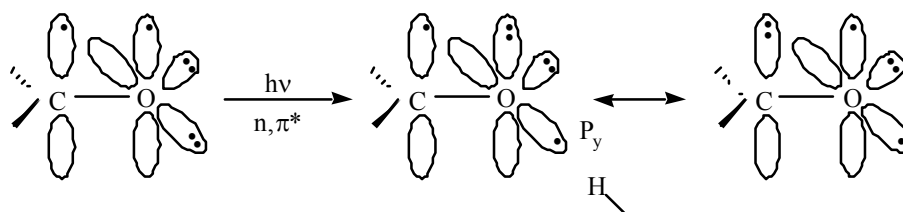


図 1

P_γ 軌道と引き抜かれる水素原子の距離も重要な因子である。側鎖の δ 炭素上の水素原子もこの条件に適合するので、 γ 水素が存在しない系では δ 水素の引き抜きにより 1,5-ビラジカルが生じ、これが環化してシクロペンタノール等の化合物が生成する[3]。遠隔位炭素上にある水素原子の場合には側鎖がフレキシブルであるため、水素原子が上述の条件を満たす位置にくるときには引き抜きがおこり大環状化合物が生成するが、引き抜きに適した配座をとる確率に大きく依存する[4]。一方、 β 炭素上の水素原子の場合には、距離的には十分酸素原子に近づいているが $O\cdots H-C$ がかなりの角度となるため、 β 水素のカルボニル酸素上への移動は困難で報告も極めて少ない。

n,π^* 励起カルボニル基は図 1 に示すように、基底状態とは電荷の偏りが正反対である。 n,π^* 励起状態では酸素原子の孤立電子対が π^* 軌道に励起し、この電子を炭素原子と分け合うため酸素原子は若干電子不足となり、求電子的な性質を帯びるようになる。

以上のことは、 $O\cdots H-C$ 角度ができるだけ 180 度に近い分子を設計し、かつ β 炭素上に電子対をもつヘテロ原子を導入するなどにより、光照射により β 水素のカルボニル酸素への移動が可能になることを示唆している。

1 立体制御された系

化合物 **1** はカルボニル基に対して γ 位および β 位に水素原子が存在するが、立体的にカルボニル酸素が γ 位の水素を引き抜くことはできず、光照射すると 6 員環上の β 水素を引き抜いて環化しシクロプロパノール **2** が生成する[5]。

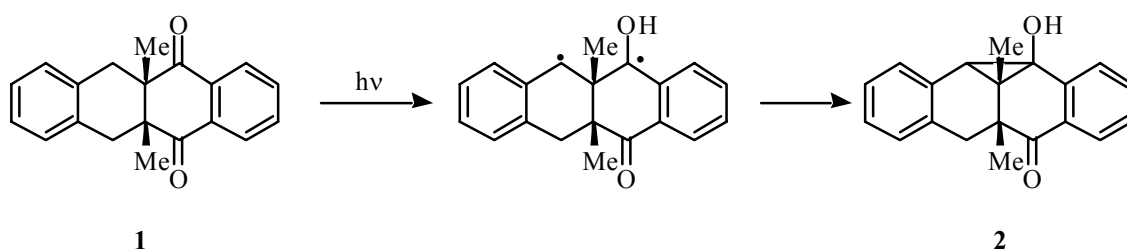
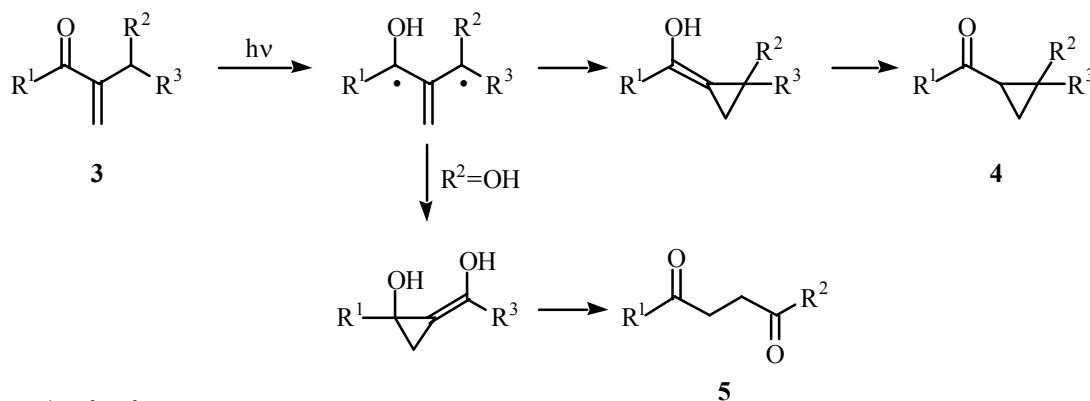


図 2

2 α -メチレンケトン

R^2 や R^3 に γ や δ 水素をもつ α -メチレンケトン **3** を光照射すると、 γ 水素の引き抜き生成物と共に β 水素の引き抜きを経てシクロプロパノール **4** や 1,4-ジケトン **5** が生成する[6]。



a $R^1=R^2=R^3=Me$

b $R^1=Me, R^2=R^3=(CH_2)_n$ ($n=3,4,6$)

c $R^1=Me, Ph; R^2=Alkyl, Aryl$

図 3

3 不飽和ケトン

1,2,2,5,5-ペンタフェニル-4-ペンテン-1-オン **6** を光照射すると、 α -解裂(Type I 反応)に基づく生成物 **8** と共に β 水素の引き抜きを経てシクロプロパノール **7** が生成する[7].

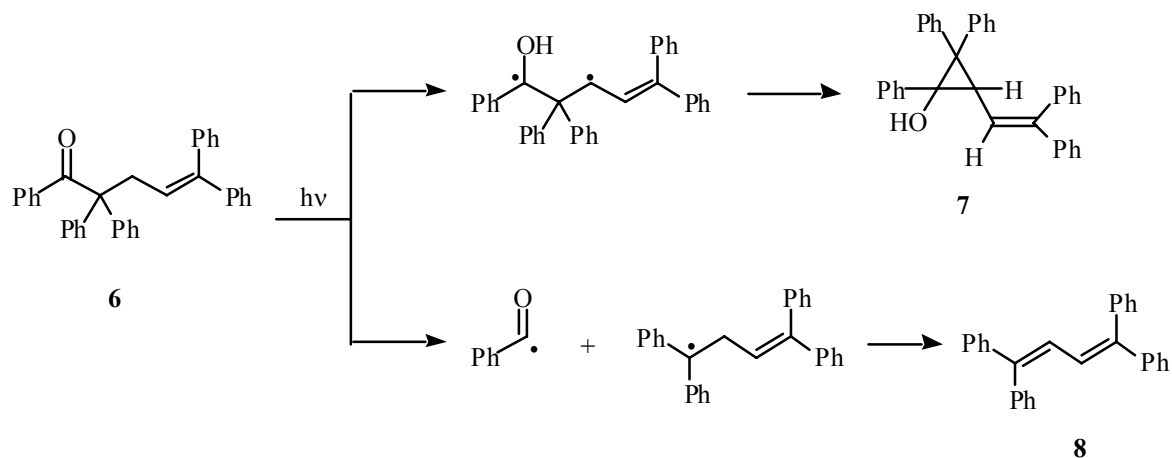


図 4

4 β -炭素上に NR_2 (ジメチルアミノ, モルフォリノ, ピペリジノ等)をもつフェニルケトン

先に述べたように側鎖の β -炭素がヘテロ原子で置換されているケトンでは、酸素原子は β -炭素上の水素原子を引き抜き易くなる[8]. Henning らは種々の β -アミノケトン **9** の光反応を研究し、これらが高収率で 2-アミノシクロプロパノール **10** に変換することを見だし、反応機構についても詳細に検討した結果、水素引き抜きが分子内電子移動を経ておこること、**10** の立体配置は OH と NR_2 がトランス、 R^1 と OH がシスになることを報告している[9].

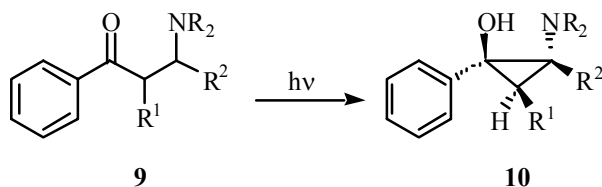


図 5
 $\text{R}^1 = \text{H, Alkyl, Aryl}$
 $\text{R}^2 = \text{H, Alkyl}$

5 β -炭素上に水酸基をもつフェニルケトン

筆者は 15 年ほど前からオルトアルキルフェニルケトンの光化学反応の研究に携わってきた。オルトアルキルフェニルケトンは光照射すると、 n, π^* 三重項状態のカルボニル酸素がオルトアルキル基の α 水素原子を引き抜いて三重項ビラジカルになる[10]. ここで生じた三重項ビラジカルは基底状態のジエノールや原料ケトンに失活するか、環化してベンゾシクロブテノールを与える。しかし単純なオルトアルキルフェニルケトンの光環化によりベンゾシクロブテノールを得るのは困難である。筆者は **11** のようなオルトアルキル 1,3-ジカルボニル化合物の光反応では、中間体ビラジカル **12** の分子内水素結合のために水素原子の戻りが抑制され、ベンゾシクロブテノール **13** が容易に得られると考えた。実際 **11** をヘキサン中で光照射すると、比較的好い収量でベンゾシクロブテノール **13** が得られたことから、中間体 **12** の分子内水素結合が反応の促進に重要な効果をもたらすと考えられる[11].

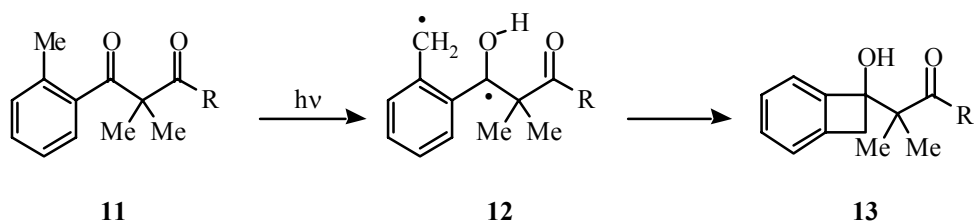


図 6

R=Alkyl, Aryl, Alkoxy

このように中間体ビラジカルが分子内水素結合による安定化することがわかったので、水素結合の強さと反応性の関係を調べる目的で、 β -カルボニル基よりも水素結合の度合いが弱いものとして β 炭素上に水酸基をもつオルトアルキルフェニル- β -ヒドロキシケトン **14** の光反応を検討した。

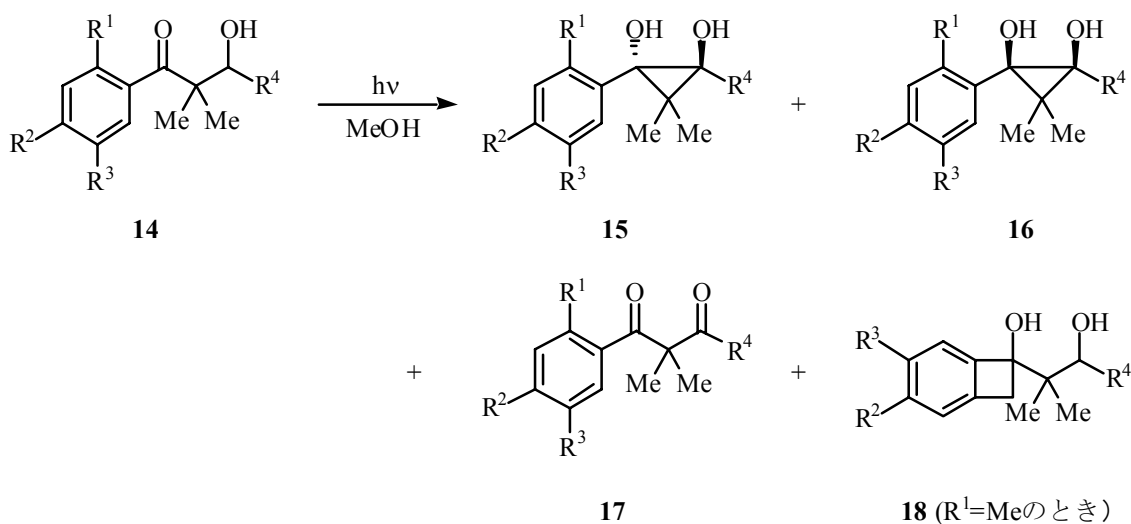


図 7

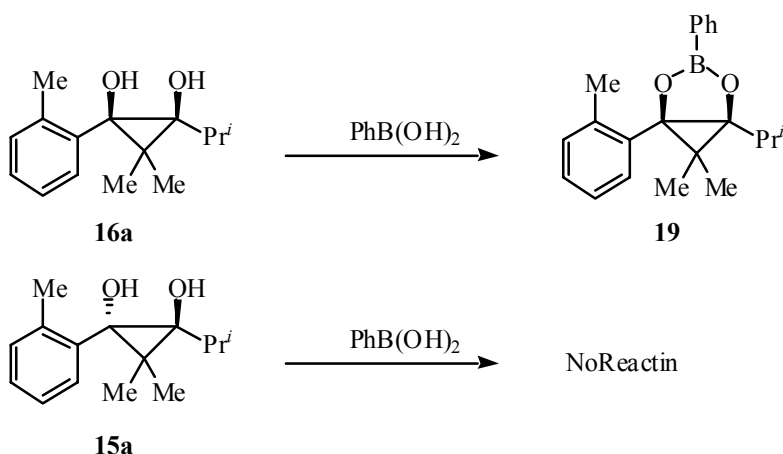


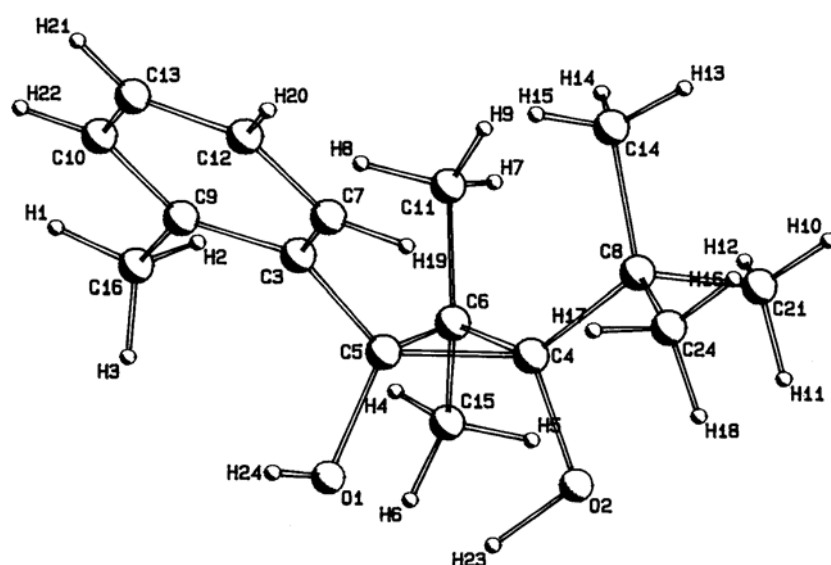
図 8

β -ヒドロキシケトン **14** をメタノール中、パイレックフィルターを通して高圧水銀灯で照射すると、予想通りベンゾシクロブテノール **18** がかなりの収率で得られるが、同時に水酸基に関してトランスおよびシスのシクロプロパン-1,2-ジオール **15** および **16** と 1,3-ジケトン **17** が生成する[12]。本反応の結果は表 1 に示す。

表1-1 β-ヒドロキシケトン **14** の光化学反応

ケトン	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	収 率(%)			
					15	16	17	18
14a	Me	H	H	<i>i</i> -Pr	31	12	8	17
14b	Me	Me	H	<i>i</i> -Pr	24	—	6	11
14c	Me	H	Me	<i>i</i> -Pr	27	10	14	21
14d	Me	H	H	H	—	—	—	89
14e	Me	H	H	Me	—	—	30	37
14f	Me	H	H	Et	—	—	8	47
14g	Me	H	H	CH ₂ Et	24	19	17	23
14h	Me	H	H	Cyclohexyl	24	11	21	23
14i	Me	H	H	<i>t</i> -Bu	39	8	8	11
14j	Me	H	H	Ph	30	—	2	40
14k	Me	H	H	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	—	10	3	47
14l	H	H	H	<i>i</i> -Pr	31	—	—	18
14m	H	H	H	Ph	89	6	—	1

シクロプロパンジオール **15** と **16** の立体配置は各種スペクトルが非常に似ているため簡単に決めることができない。フェニルホウ酸[PhB(OH)₂]は 1,2- や 1,3-ジオールと反応して環状エステルを与える試薬で、シクロプロパン-1,2-ジオールとの反応では立体的な制約からシスジオールとだけ反応する。実際、**15a** および **16a** とフェニルホウ酸との反応では、**16a** だけが反応し環状エステル **19** を生成した。ジオール **16k** は対称面をもち、3 位の二つのメチル基は異なる環境下にあるので **16k** の立体配置は ¹H NMR から容易に決めることができる。また **15i** は無色の板状結晶となり、X 線結晶構造解析により構造を確定した。**15i** の ORTEP 図を下に示す。



シクロプロパン-1,2-ジオール **15i** の ORTEP 図

以上のようにして **15a,16a,15i,16i** および **16k** の立体配置は決定されたが、それ以外のジオールの立体配置は **15a,16a,15i,16i** および **16k** の NMR との比較、およびシリカゲル薄層クロマトグラフィーの挙動に基づく推定である。シリカゲル薄層クロマトグラフィーにおいてトランス体の方がシス体より大きい Rf 値を示す[12b]。

シクロプロパンジオールは一般に不安定で、空气中で容易に酸化されて 1,3-ジケトンになるので、化合物 **17** は最初に生じたシクロプロパンジオール **15** または **16** が酸化された二次生成物であろう[13]。従って、表 1 から判るように R⁴ が水素、メチル、エチルのように比較的小さいもの以外はカルボニル酸素により引き抜かれ易いオルトメチル基上の水素原子が存在しても、 γ -位に相当する水酸基の根本の水素の引き抜いてシクロプロパン-1,2-ジオールが優先して生成する。2 位にある二つのメチル基と 3 位のかさ高い置換基の立体的相互作用により、引き抜かれる β 水素がカルボニル酸素の側面に近づくためと思われる。

カルボニル酸素が水酸基の根本の水素を引き抜くと 1,3-ビラジカルを生じる。A は水素移動がおこった直後の軌道を示したものの、B と C は A からシクロプロパンジオールが生成するときの軌道の回転を示したもので、B が閉環するとトランスジオール **15**、C が閉環するとシスジオール **16** になる。ケトンが側鎖の水素を引き抜いて 1,4-ビラジカルを生じ、これがシクロブタノールに閉環するときには、通常ラジカル末端の大きな置換基同士が閉環時の立体障害を避けるように閉環するため末端の置換基がトランスになる[1a]。1,3-ビラジカル A もトランス体 **15** に優先的に閉環するが、かなりの割合でシス体 **16** が生成し、特に **14k** の場合にはシス体だけが得られる。ビラジカル A の両末端炭素上には水酸基があるため、これら水酸基間の水素結合によるシス配座 C の安定化を考慮すると、閉環の方向を決める因子として分子内水素結合が重要な要素となるとと思われる。

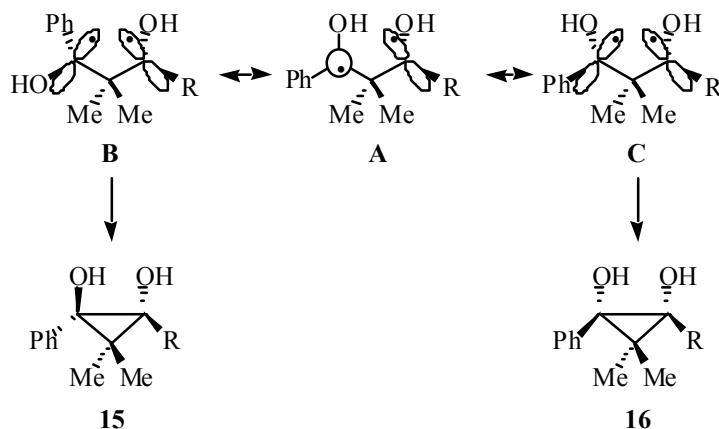


図 9

6 β -炭素上にアルコキシ基をもつフェニルケトン

β -メトキシ- および β -エトキシ-2,2-ジメチル-1-フェニルケトン **19a-f** をメタノール中で β -ヒドロキシケトンの場合と同様の条件下で光照射すると、いずれも場合も相当する 2-アルコキシシクロプロパノール **20a-f** が高収率で生成する[14]。しかし、これらの化合物は室温では不安定で、2-メトキシ- および 2-エトキシ-1,2-ジフェニル-3,3-ジメチルシクロプロパノール **20b** および **20e** のトランス異性体が-20℃でメタノールから再結晶することにより結晶として単離された他は純粋に単離することが困難であった。2,2-ジメトキシ体 **20c** と 2,2-ジエトキシ体 **20f** を除いては水酸基とアルコキシ基がシスおよびトランスの両異性体が生成することが NMR により確認でき、積分強度より β -ヒドロキシケトン **14** の場合と同様トランス体が多く生成することもわかった。**20b** については X 線構造解析により構造を確定した。

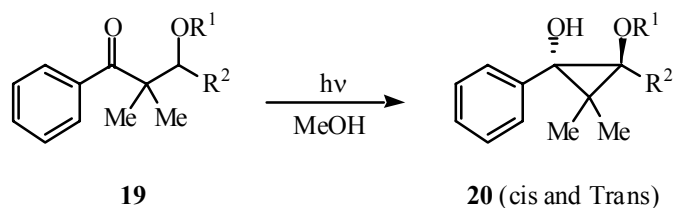
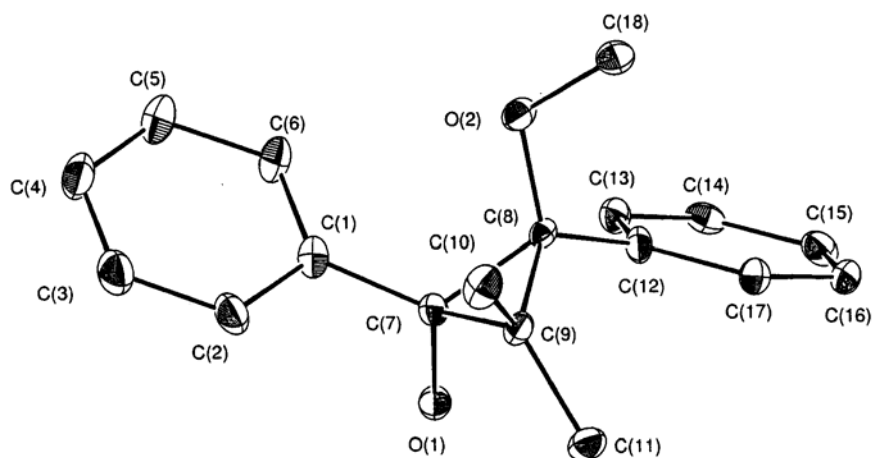


図 1 0

表 1-2 β-アルコキシケトン **19** の光化学反応

ケトン	R ¹	R ²	20	
			収 率 (%)	シス:トランス
19a	Me	Me	82	6:4
19b	Me	Ph	92	9:1
19c	Me	OMe	88	—
19d	Et	Me	82	5:2
19e	Et	Ph	92	6:1
19f	Et	OEt	88	—



トランス-1-ヒドロキシ-2-メトキシシクロプロパン **20b** の ORTEP 図

おわりに

私は本学に赴任以来、化学科教職員の皆様、分析センター(現 総合科学分析支援センター)の皆様の
ご支援を得て、一貫して有機光化学の研究に携わらせていただきました。ここに紹介させていただいた
「β-水素引き抜きによるシクロプロパノールの生成」は、文献に記載されている関連分野に、私自身の仕
事を追加して纏めさせていただいたものであります。実験やデータ測定は大学院学生および卒業研究の
4 年次学生によりなされたもので、これら学生諸君に感謝し終わりとさせていただきます。

参考文献

- [1] (a) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 168;
(b) N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, and N. Schore, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 92;
(c) P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.*, **1976**, *66*, 1.
- [2] T. Hasegawa, Y. Yamazaki, and M. Yoshioka, *J. Photoscience*, **1997**, *4*, 61;
M. Leibovitch, G. Olovsson, J. R. Scheffer, and J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12755.
- [3] P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 83.
- [4] T. Hasegawa, T. Ogawa, K. Miyata, A. Karakizawa, M. Komiyama, K. Nishizawa, and M. Yoshioka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1990**, 901; T. Hasegawa, K. Mukai, K. Mizukoshi, and M. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 3348; T. Hasegawa, Y. Yamazaki, and M. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 3128.
- [5] S. Arier, S. H. Askari, J. R. Scheffer and J. Trotter, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 783.
- [6] R. C. Cormier, W. L. Schreiber and W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4873;
S. Matsumoto, Y. Okubo and K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4015.
- [7] H. E. Zimmerman, J. M. Nuss and A. W. Tantillo, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3792.
- [8] F. Rotter, A. Abdul-Baki, Tilo Schrauth and H. J. Roth, *Arch. Pharm.* **1978**, *311*, 346;
W. Weigel and P. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12858.
- [9] W. Weigel, S. Schiller, G. Reck and H.-G. Henning, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 6737;
Weigel, S. Schiller and H.-G. Henning, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 7855.
- [10] E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, and N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2671;
G. Porter and M. F. Tchir, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 3772; P. J. Wagner and C.-P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 239; R. Haag and J. Wirz, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, *60*, 2595; J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*, 252.
- [11] M. Yoshioka, M. Arai, K. Nishizawa, and T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 374; M. Yoshioka, K. Nishizawa, M. Arai, and T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1991**, 541; M. Yoshioka, S. Momose, K. Nishizawa, and T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1992**, 499;
M. Saito, Y. Kamei, K. Kuribara, and M. Yoshioka, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 9013.
- [12] (a) M. Yoshioka, S. Miyazoe, and T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 418;
(b) M. Yoshioka, S. Miyazoe, and T. Hasegawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1993**, 2781.
- [13] R. A. Cormier, W. L. Schreiber, and W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4873.
- [14] 川田 悦也 埼玉大学理工学研究科博士後期課程 学位論文

透過電子顕微鏡(TEM)技術を利用した

半導体素子や生物試料などの微細構造解析

Nanostructure Analysis of Semiconductor Devices and Bio Specimen by Transmission Electron Microscope (TEM) Technique

(株)日立製作所中央研究所 ULSI 研究部 青木 茂
Shigeru Aoki (Hitachi Central Research Laboratory)

1. はじめに

「百聞は一見に如かず」, 「Seeing is believing」(見ることは信じることである)などのことわざがあるように, 物体を見て詳細に観察することは, 事物を深く理解するうえで大切なことである. 図1は我々の住む世界に存在する最小の素粒子(10^{-19}m 程度)から最大の宇宙の大きさ(10^{25}m 程度)までの寸法を縦軸にとり, その物体の観察手法を示した図である.

天体の領域ではイタリアのガリレオ・ガリレイが1609年頃, 自作の望遠鏡で天体観察を行い, 新しい革命的な発見をした. 現在の望遠鏡では宇宙の果て(150億光年と言われている)のすぐ近くまで観察可能であるといわれている. 150億光年というのは光の速さで進んで150億年かかる距離である. また, 生物の領域ではオランダの A.レーウエンフックが1650年代に光学顕微鏡をつくり, 微生物の「ミクロの世界」の扉を開き数々の発見をした. 生物から分子の領域では, 1938年に西ドイツの E.ルスカが光学顕微鏡

をしのぐ高解像度の透過電子顕微鏡(TEM)を試作し, 「ナノの世界」が観察可能となり, 1986年にノーベル賞を受けた. また, この領域では, スイスの H.ビニツヒと, G.ローラーが走査トンネル顕微鏡(STM)あるいは走査プローブ顕微鏡(SPM)の作製により, ノーベル賞を1986年に受賞している. これらの領域では $10\mu\text{m}$ から 0.1nm の範囲が観察可能であり, その主な対象としてウイルス, トランジスタのゲート長やLSIゲート酸化膜厚, DNA, カーボンナノチューブなどが存在する. この領域はバイオ・ナノテクノロジーの領域と一致しており, 現在注目されている分野である.

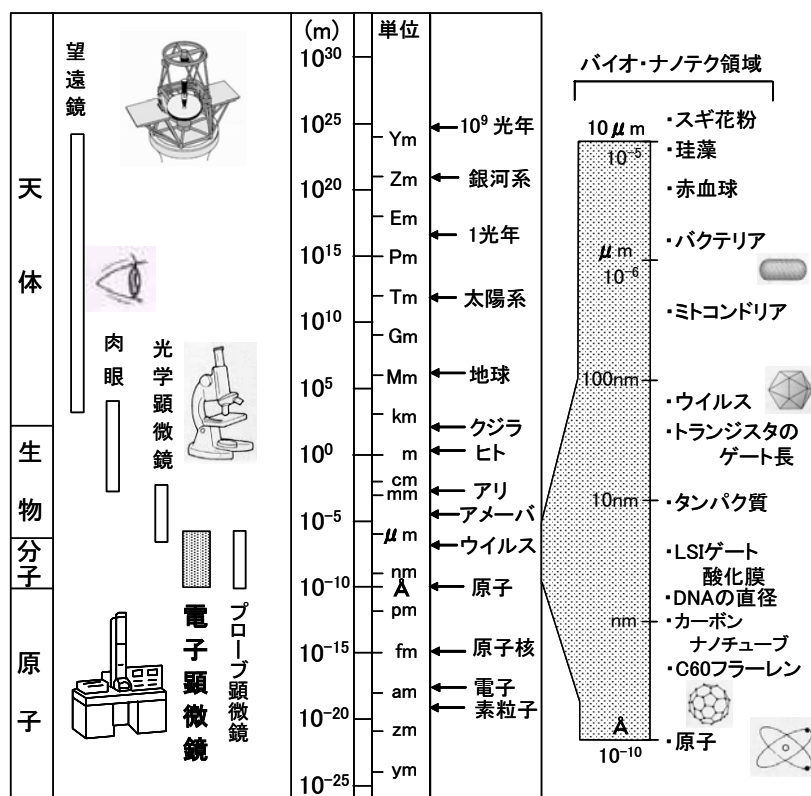


図 1. 物質のサイズと種々の観察手法

原子の領域である原子核や電子、素粒子等の直接観察法は現在のところ、まだ開発されていない。一方、小柴昌俊氏は1987年に16万光年離れた大マゼラン星雲から超新星爆発で放出されたニュートリノ素粒子を水チェレンコフ検出器(カミオカンデ)で観測し、天文学に大革命をもたらし、2002年度にノーベル賞を受賞した。

この様に新しい観察手法が開発されるたびに新発見が得られている。本稿では、半導体デバイスの断面構造や、素子に使われている材料の組織、結晶欠陥および、生物試料等に関して、ナノ領域の微細構造をTEMで観察・解析した結果について述べる。

2. TEM について

TEMの結像原理は光学顕微鏡と類似しているが、光の代わりに電子線を用いるという点で両者の構造は大きく異なる。図2にTEMと光学顕微鏡における結像の幾何光路を示す。

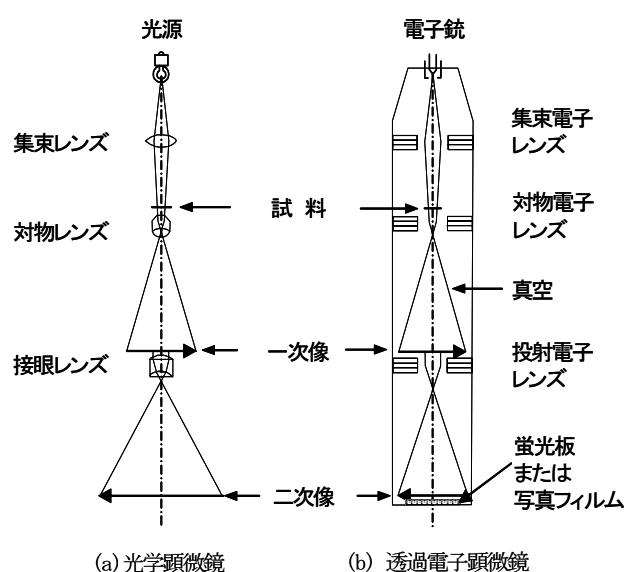


図2. 顕微鏡における光学系

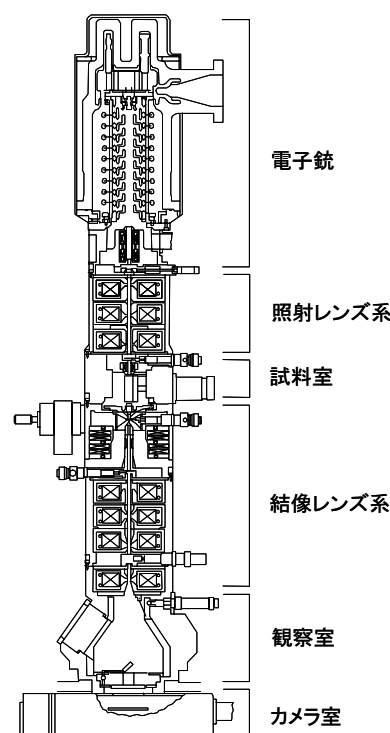


図3. TEMの断面図

電子は粒子性と波動性の二重性を持つが、TEMの像形成に関しては、通常、波動として取り扱われている。顕微鏡で得られる像の分解能は、結像に用いる光や電子の波長によって決まる。光学顕微鏡では波長約500nmの可視光線を用いて、約200nm(0.2 μ m)の分解能が得られるのに対して、TEMでは波長0.0025nm(加速電圧200kVの場合)の電子線を用いて、約0.1nm(1Å)の分解能が得られる。TEMと光学顕微鏡では波長におおよそ5桁の差があり、この波長の短さがTEMの分解能が高い理由となっている。顕微鏡の分解能の理論値は、用いる波長のおおよそ半分程度になり、光学顕微鏡の場合には、すでにこの分解能に達しているが、TEMの場合には、この値に及んでいない。これは、光学顕微鏡に用いる光は、空气中で金属を熱すれば簡単に取り出すことができ、その速度は一定で、30万km(3 $\times 10^8$ m)/秒である。一方、TEMの電子線の場合には、真空中で電子に電界を与えて加速しなければならない。また結像には磁界レンズを用いなければならない。このため、TEMの場合、装置が複雑になり、加速電圧の変動や鏡体の機械的振動などのために、現状の分解能は0.1nm位であり、理論値の0.001nmに遠く及ばない。

TEMで物質内部を観察するためには、電子線を厚さ約 200nm(加速電圧 200kVのTEMの場合)の非常に薄くした試料中を透過させ、この透過電子線を磁界レンズにより結像させ、拡大像を得る(約千倍から百万倍)。このためTEM観察では試料を薄膜化する技術が重要である。

図 3 にTEMの断面構造図を示す。TEMによって得られる像のコントラストには、散乱吸収コントラストや回折コントラスト、位相コントラストがあり、これらの像コントラストから物質の微細構造や微細形態、結晶欠陥、結晶構造、原子配列が観察できる。生物試料の場合、重金属で染色してコントラストを高める必要がある。また、電子線損傷を軽減するために、試料を冷却して観察するクライオTEMなどが使われている。微小領域での元素分析には、エネルギー分散型X線分析(EDX)装置や電子線エネルギー損失分光(EELS)装置をTEMに組み込む必要がある。電子線をスキャンして物質の表面を観察する走査電子顕微鏡(SEM)では、試料作製は比較的容易であるが、分解能は数Å程度に留まる。

3. TEMの試料作製

3.1 半導体

半導体素子をTEM観察するには素子を表面方向から観察する平面TEM法と素子を断面方向から観察する断面TEM【1・3】法の2つの技法がある。平面TEM法は転位や析出物等の密度および分布を観察する場合に有効な方法である。断面TEM法は多層薄膜構造に対して、その深さ方向の構造や形状、組織の変化、ならびに結晶欠陥の深さ方向の分布などを観察する場合に有効である。Si半導体素子に用いられる材料をTEMで観察する場合、TEM試料の厚さは200nm以下に薄くする必要がある。高分解能観察の場合にはさらに薄く20nm程度にする必要がある。Si半導体素子は、厚さが約 500 μ mのSi基板の表面層数 μ mの領域に形成されている。従って、素子断面を薄膜に加工する際には、この領域が破損し易いので表面保護をする必要がある。また、所定の箇所の素子断面を試料に含ませること、および材質の異なる種々の積層膜を均一に薄くする技術が重要なノウハウとなる。

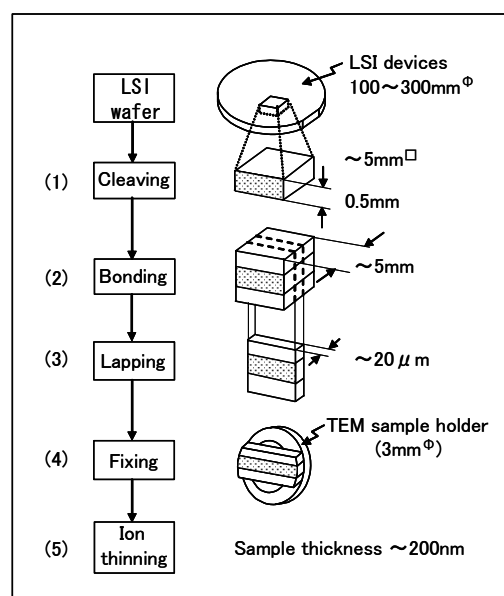


図 4. 断面 TEM 試料の作製工程

図 4 に半導体素子が形成されたウエハから断面TEM試料を作製する工程【2,3】を示す。

- (1) ウエハから観察試料を5mm角に切り出す。
- (2) 次に表面保護のために 試料をサンドイッチ状に積み重ねてエポキシ系樹脂で貼り合わせる。
- (3) 試料の両面を機械研磨で 20 μ m厚さにし、鏡面に仕上げる。
- (4) TEM試料をホルダへ固定する。
- (5) 最後にイオンミリング装置を用いて、TEM観察可能な 20~200nmに薄くする。

この他、試料作製に集束イオンビーム(FIB) 装置等を用いた方法が 2 つある。1 つ目は観察したい素子部位から直接断面試料をFIB加工して切り出し、TEM観察する方法である。2 つ目は平面観察したい素子部位の近傍をFIBで標識加工した後、目的の領域を機械研磨や化学エッチングで薄膜化しTEM観察する手法である。

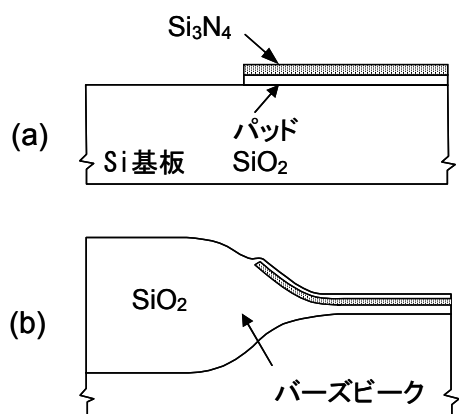
3.2 生物試料

生物試料の作製方法には、ミクロトームによる超薄切片法や、凍結切片法、微小な遊離試料の場合の遠心分離法などがある。また、TEM像のコントラストを向上させる目的で、作製した試料へ金属を被着させる手法であるシャドーイング法、ネガティブ染色法がある。

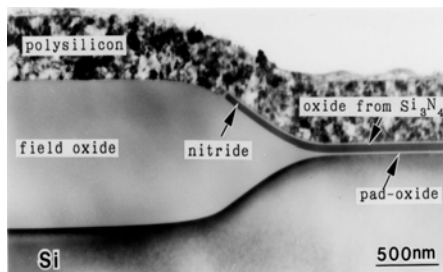
4. 半導体デバイスの断面 TEM 観察

4.1 素子間分離酸化膜の形状評価

隣接した素子を電氣的に分離するために用いられる素子間分離酸化膜(SiO_2)は、図 5(a)および(b)に示すように、Si 基板上に形成された SiO_2 とその上部の Si_3N_4 の二層膜を酸化のマスクとして、開口部の Si を選択酸化(LOCOS)することにより形成される。この場合の断面 TEM 像を図 5(c)に示す。 Si_3N_4 膜やその表層部の非常に薄い Si_3N_4 膜からの SiO_2 膜、およびパッド SiO_2 が観察できる。また Si_3N_4 マスク下に食い込んだ SiO_2 酸化膜(バースビーク)厚が約 700nm であることが観察できる。 SiO_2 膜厚の構成比は Si 基板表面より下側に約 0.5, 上側に 0.5 である。このことから、Si が酸化され SiO_2 になると、その体積は約 2 倍に膨張する事がわかる。

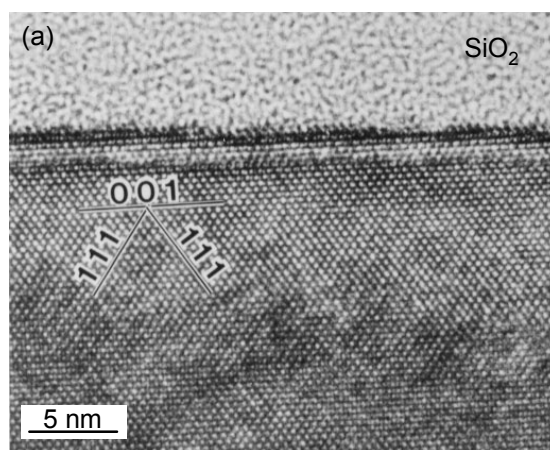


(a) 酸化前, (b) 酸化後

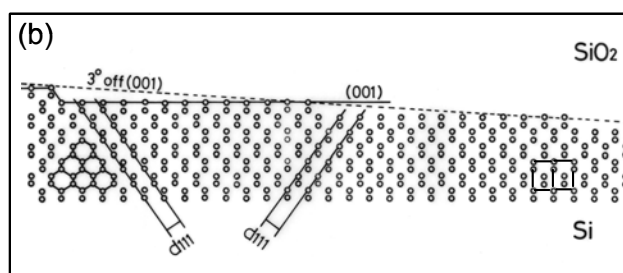


(c) バース・ビークの TEM 像

図 5. 選択酸化(LOCOS)法
による素子間分離



(a) 断面 TEM 像



(b) 原子配列模式図

図 6. SiO_2 / Si 界面の高分解能原子像

4.2 SiO₂ / Si 界面の高分解能像

Si半導体素子は一般に(001)ウエハ上に形成されるが、この面より数度傾斜した表面を用いると、半導体デバイス製造の歩留まりが向上する効果があり、また、エピタキシャル成長がし易いなどの利点がある。Si結晶の(001)表面から約3度傾斜した試料を1000℃で酸化し、SiとSiO₂の界面を原子レベルで観察した高分解能断面TEM像(格子像)を図6に示す。0.31nm間隔の(111)面、0.27nm間隔の(002)面が原子レベルで観察できる。Si表面は酸化後も(001)から約3度傾斜し、その界面には約0.5nmの段差が存在している。

4.3 イオン注入層の結晶評価

Si基板中の任意位置に不純物元素を導入するイオン注入プロセスは、結晶の完全性に種々の悪影響を与える。図7(a)はトランジスタのソース/ドレインのn型不純物層を想定したもので、Si基板にAs⁺イオンを加速エネルギー80keV、ドーズ量 5×10^{15} 個/cm²で注入した試料の断面TEM像である。イオン注入により、表面からの深さ約100nmの領域のSi結晶が非晶質化していることが分かる。図7(b)に、N₂雰囲気中950℃で10分間熱処理した試料のTEM像を示す。先に示した非晶質層は固相エピタキシャル成長により、再結晶化しているが、その下部に高密度の転位ループ【4】が残留していることが分かる。

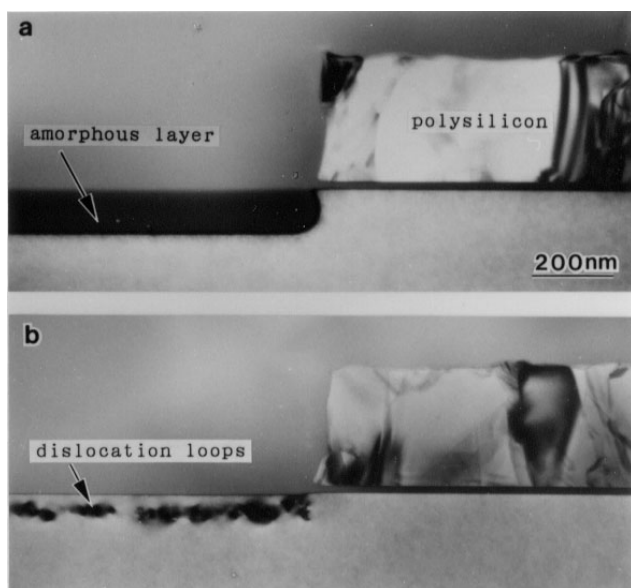
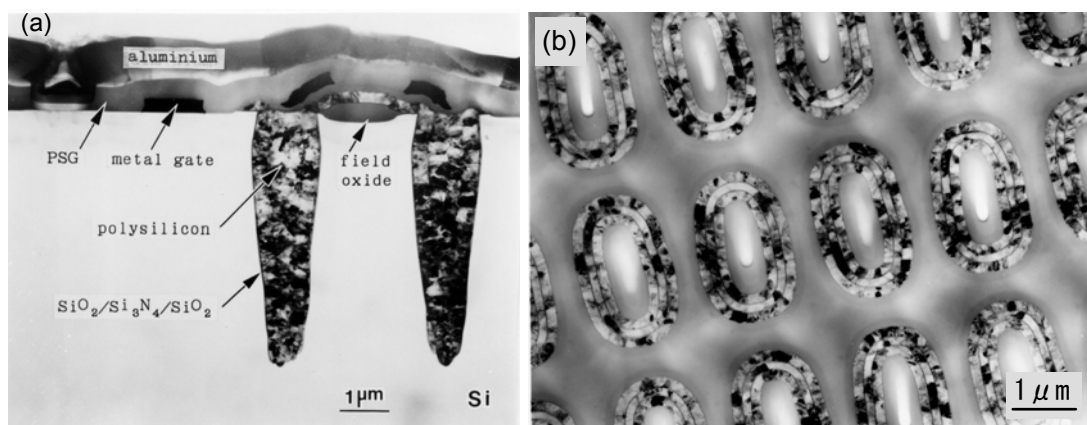


図7.イオン注入損傷と二次欠陥
(a) イオン注入後, (b) 熱処理後

4.4 DRAM 素子

図8(a)に溝型キャパシタを用いたDRAM素子の断面TEM像を示す。この素子は写真左側のMOSトランジスタ部と右側の溝型キャパシタ部の二つで構成されている。この素子ではSi単結晶基板に深さ4μm、直径1μmの細孔をドライエッチングで形成し、この細孔の側壁を20nm厚さの絶縁膜【5】で覆った後、細孔内部を多結晶Siで充填し、キャパシタを形成している。配線Alは層間絶縁膜のPSG(リンガラス)上に蒸着することで形成されている。得られた写真からは、細孔の断面微細構造や細孔に充填された多結晶Siの粒子、金属ゲートの形状、ゲート酸化膜や素子間分離酸化膜、Alコンタクトの形状、および多結晶Alの粒子等が観察できる。図8(b)に、キャパシタを基板上部に積み上げた構造の積層型キャパシタDRAM素子の横断面TEM像を示す。キャパシタ領域は楕円形状のSiO₂と多結晶Siで構成されている。

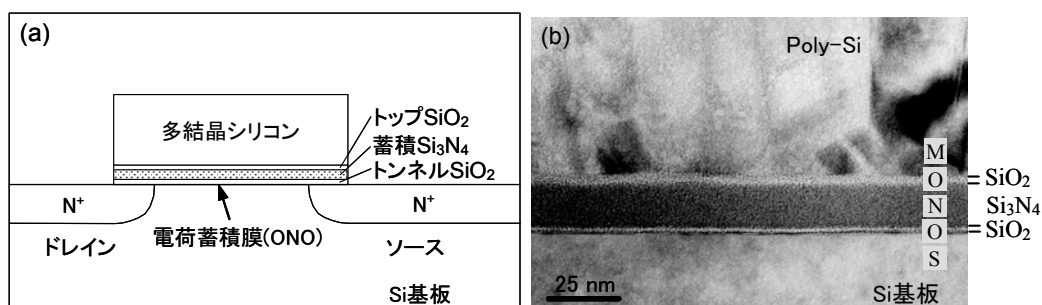


(a) 溝型セルの縦断面 (b) 積層型の横断面

図 8. DRAM 素子の断面 TEM 像

4.5 不揮発性メモリ

ICカードに組み込まれる半導体デバイスには、電氣的にデータを書換えが可能な不揮発性メモリ (EEPROM)が使われている。EEPROMの特徴は、電源を切ってもデータが消えず、さらに電氣的にデータを書換えが可能なことである。MONOS (Metal Oxide Nitride Oxide Silicon)型素子は、図9に示す様に、電荷を SiO_2 膜に挟まれた Si_3N_4 絶縁膜中の捕獲中心に蓄積して、記憶を保持する不揮発性メモリである。MONOS 型不揮発性メモリは、標準のSi半導体プロセスおよび、ロジック混載半導体素子との整合性が良いことから、システム・オン・チップ(SOC)において有望な素子である。TEM観察では非常に薄い非晶質の SiO_2 や Si_3N_4 膜がコントラストの違いとして観察できる。

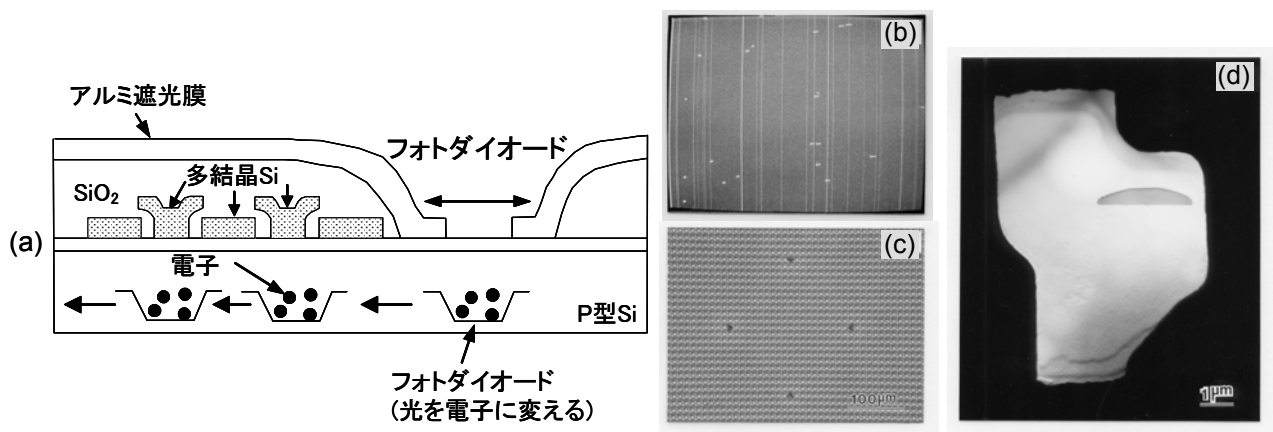


(a) 原理図 (b) 電荷蓄積部の TEM 像

図 9. MONOS 不揮発性メモリ

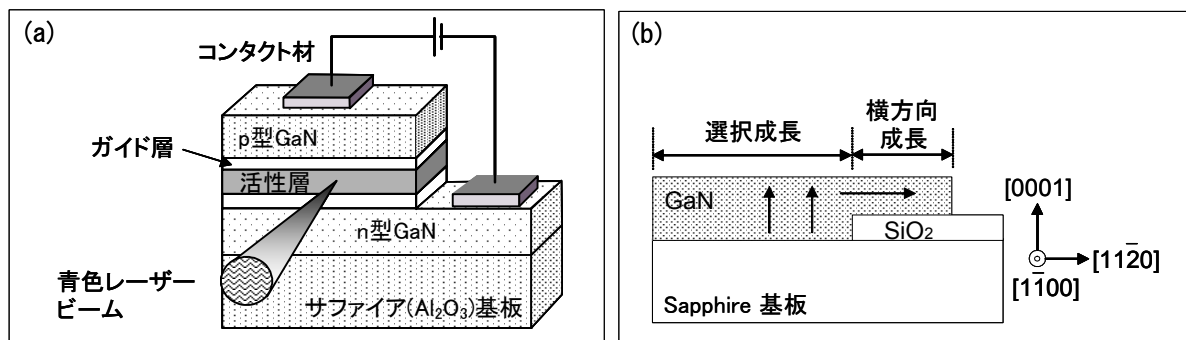
4.6 CCD 素子

CCD(電荷結合素子)は電荷を転送する新機能デバイスとして、1970年にベル研究所の M. S. Boyle らによって考案された。この機能を応用した固体撮像素子は、図10(a)に示すように、画像情報を忠実に電気信号に変換する半導体デバイスである。ビデオカメラやデジタルカメラ等に応用されている。CCD素子はフォトダイオードに結晶欠陥が存在すると、画像モニタに白傷として現れる。図10(b)はモニタ画面上に白傷が発生したCCD素子の写真である。同図(c)は、CCDの不良部の位置座標を読み取った後、その番地に対応する素子近傍に、FIB装置を用いて標識加工した試料の光学顕微鏡写真である。図10(d)はこの微小領域を狙って薄膜化し、CCD不良素子を観察したTEM像である。不良素子のフォトダイオード内には積層欠陥が発生しており、白傷の原因が積層欠陥であることがわかる。このような微細デバイスの構造解析にTEMが非常に有効な手段であることがわかりいただけると思う。



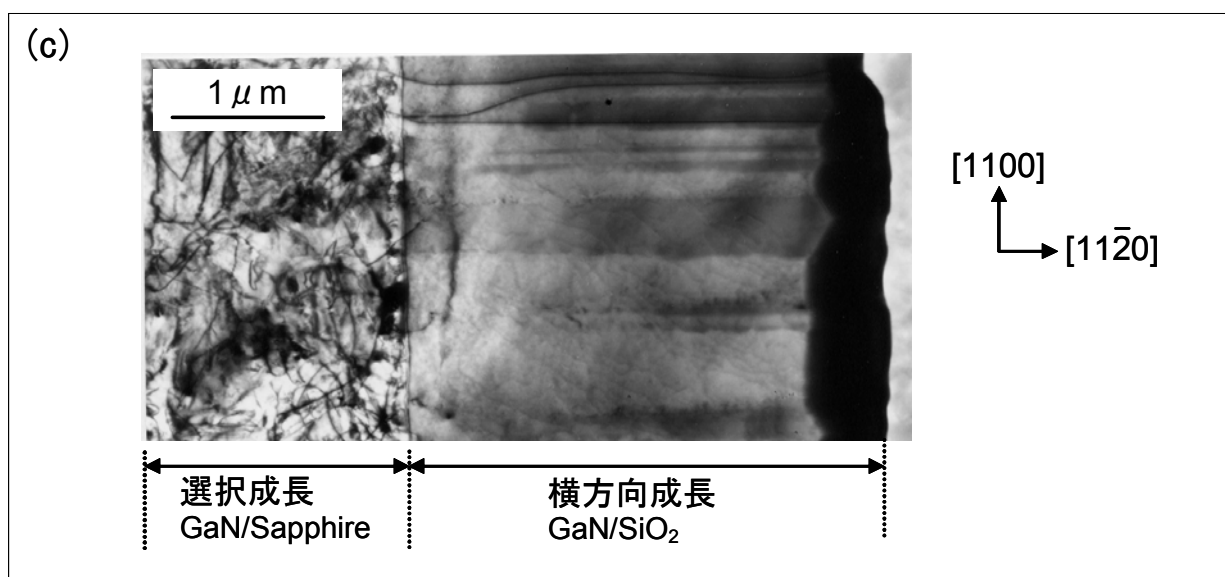
(a) CCD の原理図 (b) モニタ画面の白傷
(c) 不良部を FIB で標識した試料の光学顕微鏡写真
(d) フォトダイオードに発生した積層欠陥の TEM 像

図 10. CCD撮像素子に発生した積層欠陥



(a) 青色レーザーダイオードの原理図

(b) MOVPE 法による GaN の横方向成長



(c) SiO₂ 上に横方向成長した GaN の平面 TEM 像

図 11. GaN 青色半導体レーザ

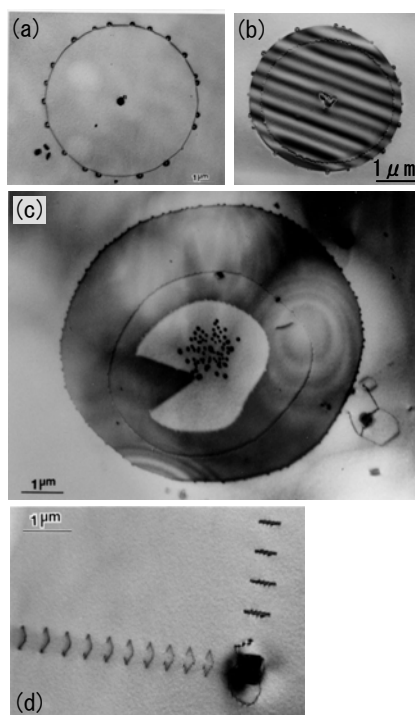
4.7 青色半導体レーザ

窒化ガリウム(GaN)はワイドギャップ半導体であり、青色発光ダイオード、レーザーダイオード(図 11 (a) 参照)として実用化されている。これは、中村修二氏の発明によるものであるが、200 億円の特許対価をめぐって議論を呼んでいる。図 11(b)は 6 方晶系サファイア(Al_2O_3)基板上の一部に SiO_2 膜を形成した後、開口部からGaNを MOVPE(有機金属気相成長)により約 1000°Cで選択エピタキシャル成長させ、次に SiO_2 膜上に横方向成長させた試料の模式図である。同図(c)はこの試料の平面 TEM 像である。サファイア基板上に成長したGaN結晶中には高密度の貫通転位があることが分かる。これは、サファイアとGaNでは格子定数に約16パーセントの不整合があるため、基板界面より垂直方向に高密度のミスフィット転位が発生したものである。しかし、横方向成長した SiO_2 膜上のGaN結晶においては、転位密度が激減している事がわかる。これがGaNの性能向上に寄与している。

5. シリコン結晶に発生する結晶欠陥

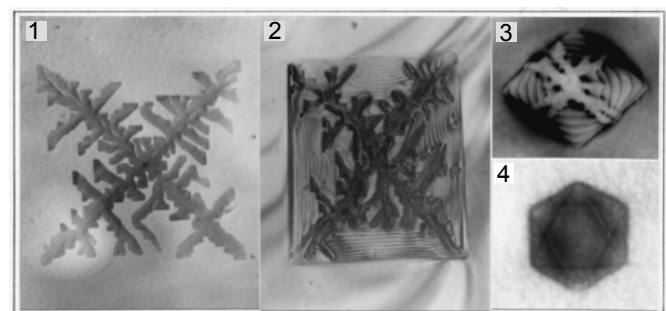
5.1 積層欠陥

重金属の汚染等が存在するSi基板を酸素雰囲気中で熱処理すると、積層欠陥が発生する。Si基板内部に発生するバルク型積層欠陥【6】の TEM 像を図 12 に示す。同図(a)は単層積層欠陥で、外形がほぼ真円である。Frank の転移ループには不純物が析出している。同図(b)は 2 重に重なった積層欠陥で、内部に干渉縞が発生している。同図(c)は 3 重の積層欠陥で、中心付近には多数の SiO_2 析出物の核がある。積層欠陥は Si の(111)面に原子が一層挿入された面欠陥である。図 12(d)は、中心の SiO_2 析出物の核から等間隔で打ち出されたパンチアウト転位の TEM 像である。



(a) 単層積層欠陥 (b) 二重
(c) 三重 (d) パンチアウト転位

図 12. 積層欠陥と転位



(a) SiO_2 析出物

	(a)	(b)	(c)
基本形状			
観察結果			
温度	800~900°C	1000°C	1100°C

(b) ネガティブクリスタルの模式図と晶癖、晶相変化

図 13. SiO_2 析出物の構造

5.2 酸素析出物

半導体デバイスの製造に用いられるSiウエハの径は年々増大しており、現在に至っては直径 300 mm の単結晶が使われている。Si基板中には過飽和の酸素が存在するため、熱処理によって種々の結晶欠陥が発生する。図13(a)に、雪の結晶に似た樹枝状 SiO_2 や 8 面体 SiO_2 析出物の TEM 像【7】を示す。内部組織はなく非晶質である。樹枝状析出物は母相の(100)面内に形成されている。 SiO_2 析出物は熱処理温度により種々の形態をとり、1100℃熱処理では非晶質正8面体となる。このほか、平板4角形や棒状4角柱の析出物も観察されている。このような規則性のある非晶質析出物は、析出物の周囲のSi母相結晶が形作ったとされるネガティブ結晶である。

図 13(b)は各種 SiO_2 析出物の模式図である。4 角柱や平板 4 角形と変化する晶癖変化と、正 6 面体、正 8 面体、14 面体と変化する晶相変化を示している。なお図面に示してある面指数はSi母相側の面指数である。

6. 生物試料の TEM 観察

6.1 スギ花粉

図 14 は花粉症の元凶であるスギ花粉の SEM 像で、実際に飛散していたものを粘着テープで採集し試料に供している。表面には白金パラジウムをチャージアップ防止のためにわずかに被着してある。直径は約 30 μm でナノの領域としてはやや大きい。表面は小さな凹凸が多数存在した構造となっている。近年花粉症が増加しているのは花粉自身によるところもあるが、車の排気ガスの窒素成分や微粒子などの大気汚染、コンクリート舗装された道路や建築物による大気乾燥等の、環境との複合効果に起因していると言われている。

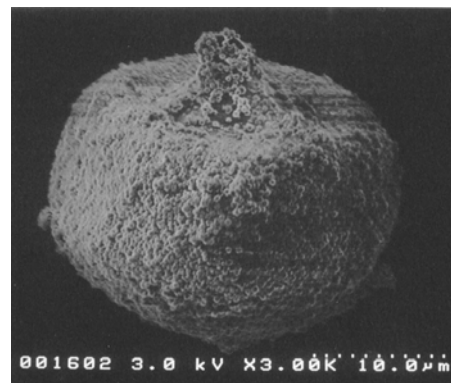
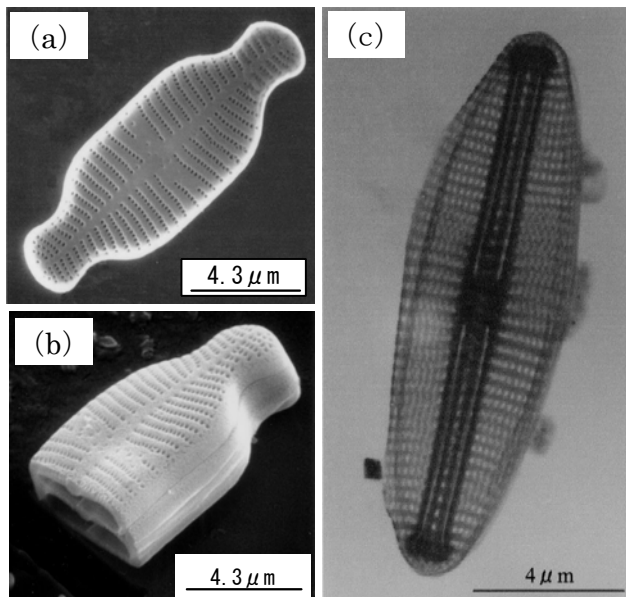


図 14. スギ花粉(SEM)

6.2 珪藻の断面観察

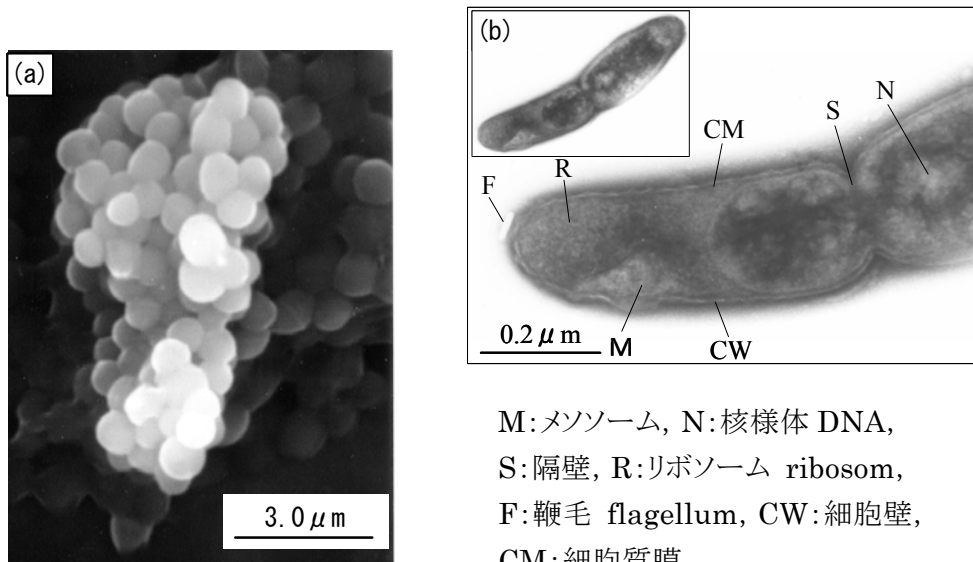
珪藻は光学顕微鏡での観察材料として、形や模様がたいへん魅力的であったように、電子顕微鏡にとっても興味深い対象である【8,9】。珪藻は単細胞の藻類で外殻は SiO_2 で形成されている。長さは数～数十 μm で、10～100nmの多数の細孔が形成されており、この微細構造から種の同定などにも利用されている。また、この細孔は吸水性、吸着性に優れている。室内の壁材等に用いた場合は、新建材の揮発性有機溶媒(ホルムアルデヒドなど)を吸着し、シックハウス症候群をおさえる効果がある。また珪藻の主成分は SiO_2 であるため耐熱温度が 1,700 度と高い。その他、珪藻の利用として初期のダイナマイトがある。これは爆薬の材料に用いられるニトログリセリンが、加熱や振動、圧力を加えると爆発する性質がある非常に取り扱いにくい液体であるが、珪藻土にしみ込ませることによって安全に取り扱える様にしたものである。これを発明したのがノーベル賞で有名なノーベルである。

図15の珪藻は次亜塩素酸ナトリウムでよく洗浄した後、遠心分離機で濃縮、精製して観察したものである。多数の細孔が観察される。同図(b)は観察対象の珪藻をFIBで加工して、珪藻断面を観察した SEM 像である。この様に FIB では数 μm の大きさの 1 つの珪藻をモニターしながら加工することが可能である。同図(c)は珪藻のTEM像で非常に多くの細孔が観察できる。



(a) 珪藻の SEM 像
(b) FIB 加工した珪藻の断面 SEM 像
(c) TEM 像

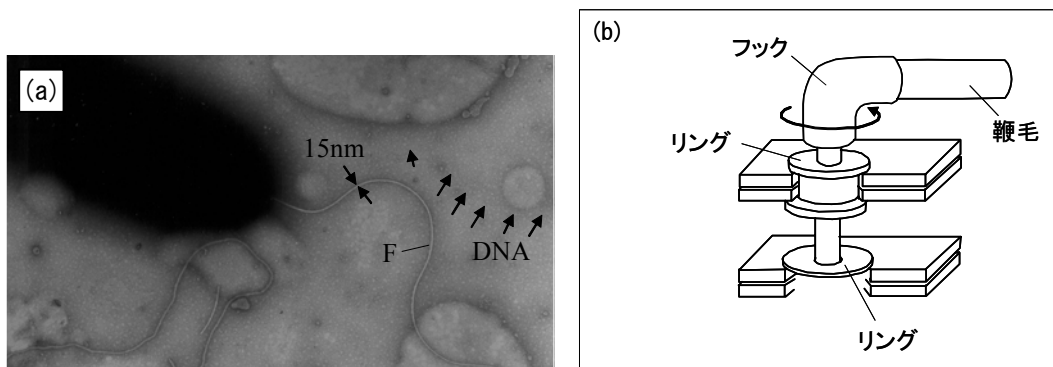
図 15. 珪藻



(a) ブドウ球菌のSEM像

(b) バクテリアのTEM像

図 16. バクテリア



(a) 鞭毛の TEM 像

(b) 鞭毛モーターの模式図

図 17. バクテリアの生体ナノマシーン

6.3 バクテリア, 鞭毛モーター

バクテリア(細菌)関係では大腸菌 O157 による中毒やバイオテロリズムによる炭疽菌汚染事件, 火星での火星探査車による微生物の探索, 細菌学者の野口英世の肖像画が新紙幣の千円札に使用されるなど話題が豊富である. 図 16(a)はブドウ球菌の SEM 像である. 表面には白金パラジウムを被着している. 直径は約 $1\mu\text{m}$ 程度である. 同図(b)はバクテリアのTEM像で, 細胞分裂中の内部構造が観察できる. 図 17(a)は直径 15nmの鞭毛が観察できる. 鞭毛の根元には自然界には存在しないと言われていた同図(b)に示すような回転する分子モーターがあり, 生物ナノマシン【10,11】と呼ばれている.

6.4 ウィルス, DNA

新型肺炎ウイルス SARS やコイヘルペスウイルス, 鳥インフルエンザウイルス, 狂牛病などが猛威を振るっている. ウィルスは真の生物とは言えず, 生物と非生物の中間に属する. またこのようなウィルスが近年出現してきた原因として, 環境破壊や地球温暖化, 生物の過密化, ヒトや物の高速移動化等の原因があげられている. 図 18 はバクテリアに寄生する T2 ファージウィルスの DNA 模式図である. ファージの長さ約 $0.15\mu\text{m}$ に対して, DNA の全長は約 $70\mu\text{m}$ である. 実際の TEM 像は, A.K. Kleinschmidt(1962 年)により, ファージの外膜を浸透圧等で破り DNA を外部に取り出した後, 電子線染色して観察されている. このような DNA は現在 DNA シーケンサーにより 4 種類の塩基配列として読み取られている.

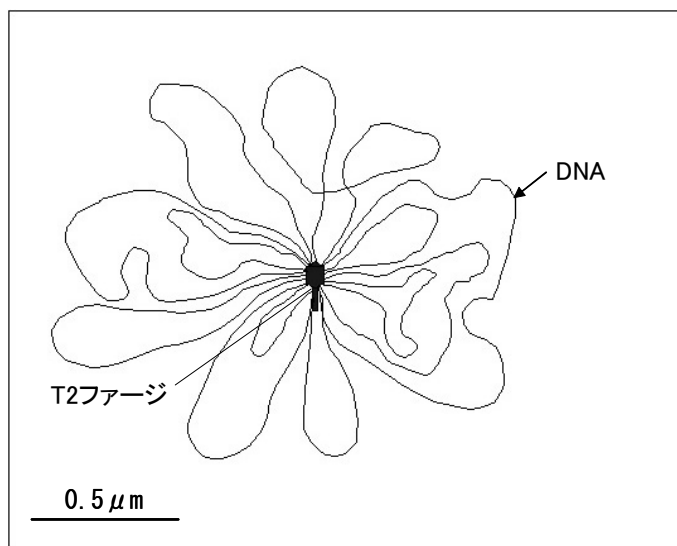


図 18. T2 ファージの DNA の模式図

図 19 に DNA から染色体に至る構造の模式図を示す. ヒトの DNA を真っすぐに伸ばすと, 2 重らせんの直径は約 2 nm, 全長は約 3.4 cm となる. これが折りたたまれて染色体になると約 $1.4\mu\text{m}$ 位になり, 光学顕微鏡でも観察可能な大きさになる. 一本の染色体の中には平均して 1 億個の塩基が並んでいる. 一つの塩基を読むために約 10 円かかるとしても, ヒト一人の全塩基は約 30 億塩基あるので全部解読するには 300 億円かかる事になる. また現在の装置設備では, ヒト一人の全塩基の解読期間は約 1 年半かかると言われている. 将来技術として, 複素TEM(電子位相差 TEM)【12】を用いて, 速く, 安く解読されようとしている.

また, コンピュータ上でコンピュータウイルスの出現による感染が報じられているが, これはクリス・ラングトンの創始した人工生命(Artificial Life)【13】に最も近い存在ではないかと思われる. いずれのウィルスにしても生命に類似した最も簡単な構造を持った対象として興味深い. BSE(牛海綿状脳症)の原因物質はプリオンで, これは生物ではなく DNA もない蛋白質であるといわれている. 蛋白質は図 1 に示したようにウィルスよりさらに小さい.

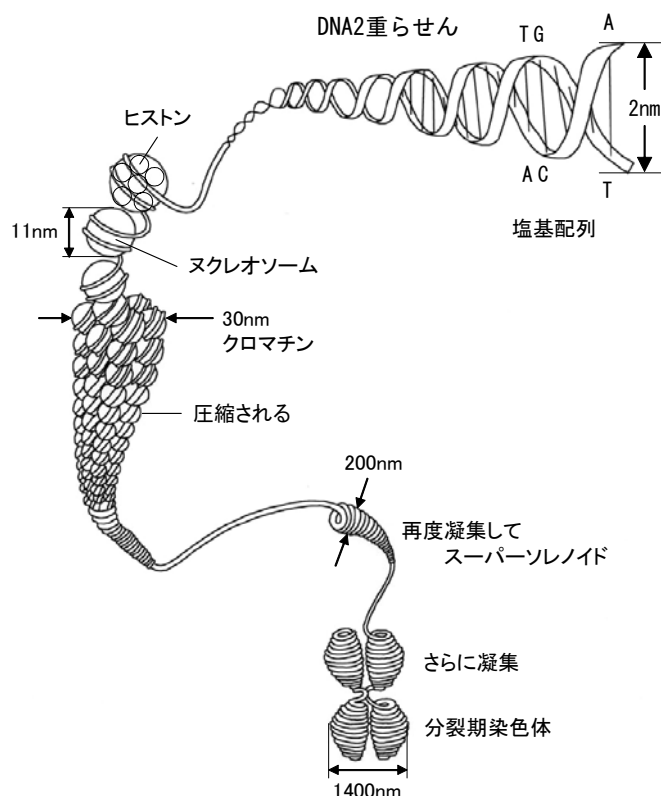


図 19. DNA から染色体に至る構造

7. おわりに

ナノテクノロジーの推進が著しい半導体分野において、透過電子顕微鏡 (TEM) は多機能性や種々の評価法の可能性をもつ。素子断面のTEM観察からは多層薄膜の微細構造や、組織、結晶欠陥の深さ方向の分布等、多くの情報が高精度で得られるため非常に活用されている。さらに、FIB 装置による試料作製法の進歩により TEM 観察が比較的簡単で、速くなりつつある。

生物試料のナノメートル領域の観察に関して、試料の固定や電子線ネガティブ染色、クライオ TEM 観察等、まだ難点がある。特に生きたままの状態で、ナノメートル領域の観察を可能とする顕微手法の開発が望まれる。

謝 辞

本稿は 2004 年 2 月 20 日埼玉大学総合科学分析支援センターで行われた第1回定例セミナーの講演内容をまとめたものである。講演にあたり埼玉大学大学院理工学研究科三宅潔教授、総合科学分析支援センター長佐藤勝教授、黒川秀樹助教授、久保正雄技官にお世話になりました。

半導体レーザでは(株)日立製作所日立研究所の田中俊明主任研究員に、CCD素子では中央研究所の中井正章主任技師に、MONOS素子では香川大学の神垣良昭教授に、TEM関係では田村誠男博士、矢木邦博博士に、Siの酸化機構に関しては磯前誠一博士、吉広尚次氏、清水博文博士にお世話になりました。御礼申し上げます。

本研究における SEM および TEM 観察の一部は、(株)日立小平セミコン(現(株)ルネサス小平セミコン)で行われたもので、田中玲主任技師、朝山匡一郎主任技師、および関係各位に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) R. B. Marcus and T. T. Sheng : *Transmission Electron Microscopy of Silicon VLSI Circuits and Structures*, John Wiley & Sons, New York, (1983)
- 2) 青木 茂:透過電子顕微鏡によるシリコントレンチキャパシタの形状評価, *日本結晶学会誌*, **26** (1984), p.236.
- 3) 青木 茂:透過電子顕微鏡によるシリコントレンチキャパシタの形状評価, *Semiconductor World*, **5** (1986-10月号), p.89.
- 4) 青木 茂, 高野幸男:透過電子顕微鏡による As イオン注入領域の Si 結晶評価, *電気学会論文誌 C*, **109** (1989), p.551.
- 5) 青木 茂:微細加工したシリコン結晶の酸化, *日本金属学会誌*, **55** (1991), p.765.
- 6) 青木 茂:シリコン結晶中のバルク型多重積層欠陥の微細構造, *日本金属学会誌*, **54** (1990), p.1297.
- 7) 青木 茂:シリコン結晶における析出酸化物の形態, *日本金属学会誌*, **56** (1992), p.494.
- 8) 南雲 保, 鈴木秀和:珪藻類-自然が創ったミクロの造形-, *HITACHI Scientific Instrument NEWS*, 日立製作所計測器グループ, **44** (2001), p.7.
- 9) 南雲 保, 出井雅彦, 長田敬五: *珪藻の世界*, 国立科学博物館, (2000)
- 10) K. Eric Drexler: *Engines of Creation*, Random House Inc, (1986) (邦訳, 相澤益男: *創造する機械 - ナノテクノロジー, パーソナルメディア*, (1992))
- 11) 藤正 巖: *見えない機械 - 細胞の構造とマイクロマシン*, オーム社, (1994)
- 12) 永山國昭:テラベースシーケンサー, *日経バイオビジネス*, (2003), p.70.
- 13) Christopher G. Langton(ed): *Artificial Life*, Perseus Books, (1989)

最先端電子機器(携帯電話等)からの貴金属リサイクル技術と環境

Precious metal recycling from the most advanced electronic devices (e.g. cellular phones) and its ecological aspects

横浜金属株式会社 高橋 國彦

Yokohama Metal Co.,Ltd.

Kunihiko TAKAHASHI

1. はじめに

一昨日の日本経済新聞に「携帯電話出荷 昨年 27%増 買い替え加速」との記事が掲載されていた。2002年の国内総加入者数7,279万件から、2003年は7,978万件へと約700万件増加し、出荷台数(販売台数)では前年比27.4%増加を記録したと報じている。携帯電話の所持率は、日本の人口1億2,750万人に対して62%となり、更に15歳から65歳までの年齢層で考えると、人口8,525万人に対しては93%の普及率となっている。この近年まれに見るヒット商品は、まさに一人 1 台に行き渡り、産業の円熟期を迎えたと言える。特に2003年は、「第三世代携帯電話」の出現により、買い替え需要が加速化し、カメラ付き携帯電話が本格的な普及をみせたが、それに伴い、機種変更や買い替え等で不要となり、廃棄される携帯電話の数も、当然増加していると言える。

ここで携帯電話の沿革を述べてみる。1994年4月より普通電話同様に、携帯電話は「売り切り(買取り)」制度が始まった。これより以前は、キャリア(販売元売会社)が、レンタル契約を個人別に行っていた。国内加入者台数は、1992年度160万台、1993年度200万台、1994年度600万台となった。当初1台5万円～10万円となり、2000年度の関係筋の予測は780万台～1,090万台と言われた。1994年当時、携帯電話世界普及率は、北欧三国8.5% 北米5.1% 香港・シンガポール4.5% オーストラリア3.9% 台湾2.3% 日本1.5% 南米0.5% 中国0.3%との記事を思い出す。携帯電話は、自動車電話(移動式電話)からPHSに至る。増加傾向にあると同時に、1990年～1994年にかけては、ポケットベルが個人的通信手段としては主流を占めていた。携帯電話の普及と増加に伴い、ポケットベルは反比例して減少していった。図3に示すように当時携帯電話の必要な場所(国)とは、①寒冷地帯の国、②文明国で人口密度の少ない国、③インフラが追いつかないビジネス発展国等が考えられた。携帯電話のメーカーがまさに、①ノキア(フィンランド)、②モトローラ(USA)であること理由である。



図 1. 携帯電話出荷台数の増加

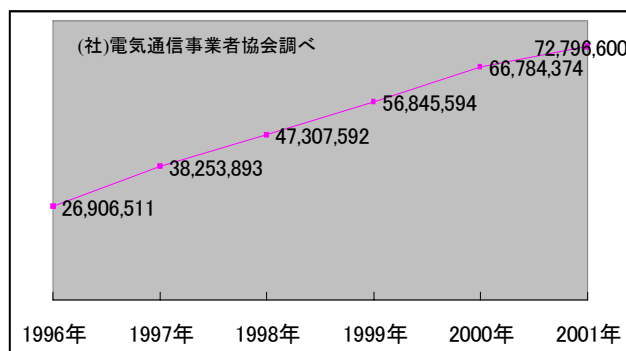


図 2. 携帯電話加入者数の推移

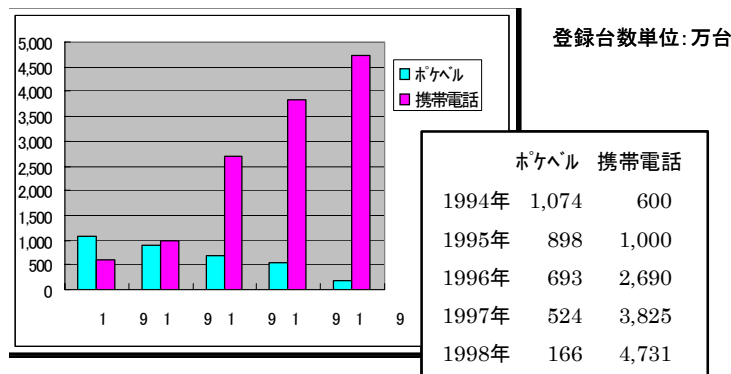


図 3. ポケベルと携帯電話登録台数の年代変化

2. 電子部品からの貴金属リサイクル

(1) 貴金属とは、金・銀・白金族6元素をいう。ここでいう貴金属スクラップとは、貴金属を原料あるいは加工材料として使用し、製造工程上における歩留材、工程間における不良品、そして製品不良品である。また市場に出た故製品のスクラップである。

貴金属スクラップ発生形態には3つある。①貴金属を主原料とした加工材料を製造する部署で発生するもの、②貴金属加工原料、あるいは、加工材料を使用し、部品あるいは部品を製造するところで発生するもの、③使用済みとなった製品、つまり故製品等である。

これらの貴金属加工材料は、技術革新・製品加工技術の目覚ましい発展に伴い、いわゆる重厚長大から軽薄短小へと、大きな時代の流れに即応し、その役目を十分に果たしてきたものであり、時代の変遷による金属相場の変動、材料革命そして産業構造の変化によって、貴金属スクラップはその内容と使用量が大きく変貌してきている。それに伴って回収技術も総合的な技術が要求されてくるわけで、従来の精製・精錬技術をもってしては処理出来ぬ多種多様なスクラップからの回収・抽出技術力が常に必要となる。目覚ましい材料革命に対して、その回収技術は常に後追いの感じであり、複合する材料から貴金属を抽出し、回収する技術力は、回収率何パーセントという答が、回収技術そのものの価値である。しかし、経済的な価値は回収技術の価値とイコールではない。回収率100%近くの技術であっても、製造コストが回収される貴金属の総体の価値よりも高いものであるならば、経済的な価値ある技術とは言えない。この貴金属スクラップの経済的価値判断の基準が何かというと、その時の貴金属の価格なのである。

一般的に貴金属スクラップを業として取り扱う企業にとって、いつの時代でも常に業務上考慮しなければならない要点が4つある。それは、①為替相場、②地金相場、③市場に対応する集荷能力、④回収技術力である。これらは、貴金属スクラップを長期に渡り、業として営む者にとって、避けては通れない、また経営の骨子となるべき最重要ポイントである。端的に言って、相場商品である貴金属の売買にあたってその価値のリスクを回避する事に最大限努めなければ、業としては成り立たない。

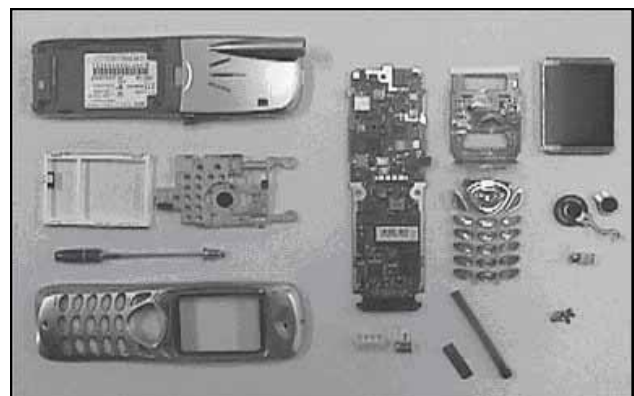


図 4. 携帯電話を人手により解体した部品類

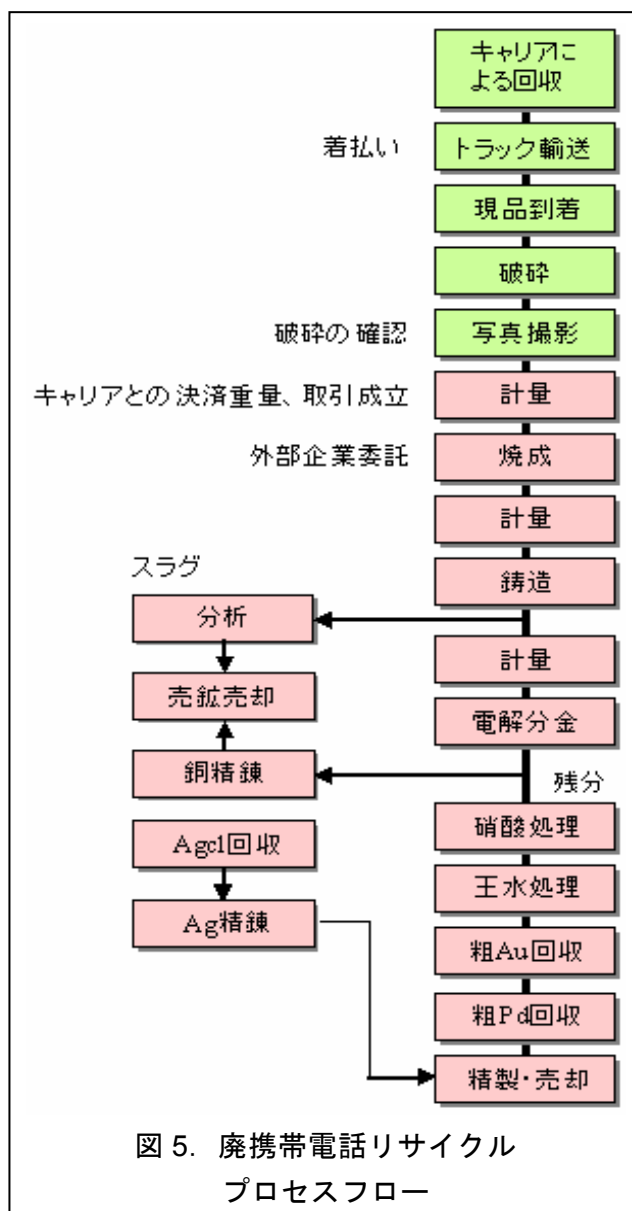
特に携帯電話の心臓部分である、電子制御基板の配線部分や端子部分に、これら貴金属が使われており、電子制御基板部分単体の貴金属含有成分は1 t(1,000kg)あたり、Au(金)1,430g、Ag(銀)5,700g、Pd(パラジウム)430g、銅(Cu)310 kg となり、この数字は金鉱山から採掘される成分を大幅に上回り、携帯電話リサイクルが『都市鉱山』・『都会のエル・ドラード(黄金郷)』等とよばれる所以である。

(2) 電子制御基板の配線部分は、銅・銀・金・メッキされた部分・ICのチップ・積層セラミックコンデンサー(MLCC)が搭載されている。各電子部品の製造メーカー及び、各貴金属マテリアルを提供している各社からの歩留品・不良品を含め、長年に渡り個別に各社との契約に基づく含有貴金属のリサイクルを行ってきている。つまり、電子部品メーカーからの貴金属をリサイクルしてきた実績を踏まえ、携帯電話からの貴金属リサイクルを、集荷から精製まで、国内で初めてプロモートし、リサイクルし、実績を伸ばして来た。

(3) 廃携帯電話リサイクルプロセスでは、これらの貴金属は破碎・焼却によって、貴金属精錬に不必要な物を取り除く事により、貴金属の含有成分比を高め、貴金属を効率良く回収する事が出来る。

(4) 上述の様にキャリアの地域会社毎に集約された携帯電話は、着払いで横浜金属・工場に運搬され、キャリアの担当者の確認の下、破碎作業と写真撮影が行われる。これは個人情報の保護の目的であり、この背景となっているのは、平成10年12月2日

郵政省告示題 570 号における『電機通信事業における個人情報保護に関するガイドライン』である。同ガイドライン第 5 条 2 には、「電気通信事業者が管理する個人情報については、利用目的に必要な範囲内で保存期間を定める事を原則とし、当該期間経過後又は利用の目的を達した後は、遅滞なく消去するものとする。」とあり、また第 5 条 5 では、「電気通信事業者が個人情報の取り扱いを外部に委託する場合には、個人情報を適正に取り扱っていると認められる者を選定し、委託契約等において、前項に定める個人情報の適切な管理の為の必要な措置、機密保持、再提供の禁止等情報の維持管理に関する事項について定めるものとする。」とあり、横浜金属において、廃携帯電話を破碎する事を、キャリアが確認する作業が、この「必要な措置」である事をあらわしている。しかしながら横浜金属にとっては、流れ作業の一環として、本来ならば滞りなく行いたい破碎作業を、キャリアの担当者が立ち会うタイミングに合わせて作業ラインを調整しなければならない為、労力のロスが生じていた。破碎による個人情報漏洩防止が確認された後、重量計測を行い、それに基づいて廃携帯電話の売却が行われる。取引の相場は、携帯電話 1 t あたり 15 万円前後であった。リサイクル事例は次のようになった。破碎時携帯電話元量1,000kg 中に含有する貴金属は約、金150g・銀2,000g・パラジウム100g・銅7,000g である。元量1,000kg から、《破碎》⇒《焼成》された乾量は50%～60%(500kg～600kg)となる。元量の約半分となった結果、



銅・金・銀等の品位は、金300g～350g/t ・ 銀300g～3,800g/t ・ パラジウム150g～250g/t ・ 銅25%～30%となった。

3. 携帯電話のリサイクルを通じて、環境ビジネスとは？

表 1. 携帯電話を手作業で解体した場合のリサイクル
可能物とリサイクルされない部分の重量

内 容	1台重量	1t重量	
基板	0.013 Kg	282.6 Kg	リサイクルされる 原料(金属系) 約54%
液晶	0.007 Kg	152.2 Kg	
スピーカー(銅材)	0.002 Kg	43.5 Kg	
振動モータ(銅材)	0.001 Kg	21.7 Kg	
螺子	0.002 Kg	43.5 Kg	リサイクルされな い原料(樹脂等) 約46%
プラスチック(ラバー)	0.002 Kg	43.5 Kg	
ABS筐体	0.019 Kg	413.0 Kg	
産廃物	0.000 Kg	0.0 Kg	
合計	0.046 Kg	1,000.0 Kg	

(サンプル端末解体データ)

(1) 携帯電話を手作業で解体した結果、リサイクルされるものとそうでないものは表 1 の様になった。
つまり、フローは次のようになる。

- ①(解体) 本体を 1 台 1 台手作業により解体
- ②(解体後の分別) 解体された資材を、基板・液晶・スピーカー・振動モーター・螺子・プラスチック外装樹脂・ボタン部分(エストラマ樹脂)に分別
- ③(貴金属精錬) 基板・液晶部分のみを精錬し、金・銀・パラジウム・銅を抽出
- ④(銅原料) スピーカー・モーター部分は銅・鉄・非鉄の原料へ
- ⑤(プラスチック樹脂) 外装樹脂・エストラマ樹脂を分別する。再生プラスチックとして再原料化

(2) 携帯電話を、リサイクルしたときの原料価値はどのようになったのか。

ここでは単純に原料としての価値を計算したので、リサイクル工賃や輸送コスト等のリサイクルに関わる費用は考慮していない。サンプル携帯端末を解体し、基板・液晶部分を当社の精錬施設で分析したところ、以下の結果が得られた。又、プラスチックについては、再生された樹脂量を測定した。

表 2. 各材料のリサイクル単価

原料	回収量	1台辺り	単価	1台金額	1kg辺り
鉄	4.348%	2.0g	0.01円/g	0.0円/台	0.43円/kg
金	0.031%	0.014g	1,400円/g	20.0円/台	433.7円/kg
銀	0.097%	0.045g	19円/g	0.8円/台	18.4円/kg
銅	9.859%	4.5g	0.22円/g	1.0円/台	21.7円/kg
パラジウム	0.007%	0.003g	680円/g	2.2円/台	48.0円/kg
再生樹脂	45.435%	20.9g	0.13円/g	2.7円/台	59.1円/kg
路盤材料等	40.224%	18.5g		0.0円/台	0.0円/kg
合計	100%	46.0g		26.7円/台	581.3円/kg

4. まとめ

筆者が廃携帯電話のリサイクル事業に取り組むに至ったのは、まだ一般に携帯電話が登場する以前、廃棄されたポケットベルが夢の島に埋め立てられていた事実を知り、これらの資源が再利用されていないと認識したことが、その原点となっている。現在、香港・バンコクなど海外では、解体された携帯電話の部品が商品として市場で販売されている。これが真にリユース・リデュースであり、故製品等のリサイクルの正しい姿といえる。しかし、我が国では事情が異なり、本講演で述べたように、材料としてのリサイクルが主流である。

通信手段としての使命を果たし終わった携帯電話の使い道は、もはや国内だけでなく、世界的規模で、そのリサイクルを考える段階に来ている。そして、携帯電話をはじめ、すべての電子機器は、製錬・精製技術を駆使し、資源として再利用されるべきである。

製品に組み込まれる電子部品は、年々歳々、その機能向上にともない、新材料や複合材が開発、使用されている。このことが資源リサイクルをより困難にしている。このためリサイクル技術の開発は、当然ながら、永久に後追いとならざるを得ない。

筆者は、新材料や複合材を製品に使用する事を否定するものではないが、使用后それらが資源リサイクルに至ることを忘れてはならない。つまり、リサイクル技術の裏付けなくして、新材料や複合材を使用すべきではない。環境方針(例:ISO-14001)を第一に考慮して、継続性と経済性ある物作り行程から製品開発されることを望むものである。

謝 辞

本稿は 2004 年 2 月 20 日に埼玉大学総合科学分析支援センターで行なわれた第 1 回定例セミナーの講演内容をまとめたものである。講演および原稿の作成にあたり、埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻 三宅 潔 教授、総合科学分析支援センター長 佐藤 勝 教授、黒川秀樹 助教授、久保正雄 技官にお世話になりました。深く感謝いたします

参考文献

1. 産業技術総合研究所 LCA 研究センター (当社との協同資料)
2. 高橋國彦: 日本鉱業会昭和 61 年度秋季大会分科講演会
講演集「Q: 貴金属リサイクリング」Q4,(1986)
3. 「GOLD SURVEY 2002」
4. 高橋國彦, 三宅潔: 「携帯電話リサイクルの現状と技術」,
平成 16 年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会 (2004,9,14-17,盛岡) 予稿集 p.47,C3-2.

針金を使った化学振動現象

～周期的化学反応のデモンストレーション～

埼玉県立浦和第一女子高等学校 教諭 岩田 久道

はじめに

化学振動反応は、ダイナミックに化学変化が時間的・空間的に繰り返す反応で、大学の基礎実験や一般実験書には数多く紹介されている。また、心臓の鼓動や生態系における代謝などを含め、非線形・非平衡の学問の一分野として確立している。たとえば、セリウムなどが触媒として作用する臭素酸イオンによるマロン酸の酸化反応、Belousov-Zhabotinskii(BZ)反応¹⁾²⁾や、水銀が鉄触媒のもとで酸化剤の作用で鼓動する反応³⁾⁴⁾などが有名で、魅力的な演示実験として取り上げられてきた。セミナーでは様々な化学振動現象をデジタル化した映像で提示するとともに、今回新しく発見した「針金を使った化学振動現象」のデモンストレーションを行い、その電位変化の時間計測(NAKAMURA イージーセンスを使用)をコンピュータ上に提示した。

新しく発見したこの現象は、針金とリン酸と過酸化水素水から起こせるもっとも簡単な化学振動反応である。今研究は、本校の化学部の今倉聡子が平成 15 年 3 月の日本化学会関東支部主催の化学クラブ研究発表会で発表し「化学クラブ金賞」を受賞し、それを引き継いだ岩見綾花が平成 15 年 12 月の日本学生科学賞で全国最優秀「内閣総理大臣賞」を受賞、日本代表として出場した平成 16 年 5 月のISEF(国際学生科学博覧会)では化学部門で 3 位入賞と米国化学会賞のダブル受賞、という快挙を成し遂げたものである⁵⁾。この研究の原理解明のため、針金表面の電子顕微鏡写真(SEM)の撮影に埼玉大学総合分析化学センターの HITACHI S-4100+KevexⅢを使わせていただいた。

いろいろな化学振動反応(映像内容)

実験Ⅰ Belousov-Zhabotinsky 反応(古典的なもの) BZ 反応

透明な無色の臭素酸カリウム水溶液に、マロン酸と臭化カリウムの無色の溶液をスターラーで混合すると臭素の発生に伴い琥珀色の溶液ができ、まもなく無色になる。続いて黄色の硫酸酸性の硝酸アンモニウムセリウム(Ⅳ)水溶液を加え、酸化還元指示薬としてフェロインの赤色溶液(硫酸トリス(1,10-フェナントロリン)鉄(Ⅱ))を加えると 1 分の周期で緑色→青色→紫色→赤色の時間変動を繰り返す。各イオン種の濃度変動図¹⁾と原理(FKN メカニズム⁵⁾)を示した。

実験Ⅱ Briggs-Rauscher 反応¹⁾ BR 反応

3%過酸化水素水と硫酸酸性ヨウ素酸カリウム水溶液、およびマロン酸と硫酸マンガンとデンプン混合水溶液を混ぜスターラーで攪拌すると、この混合物は直ちに琥珀色になる。この色は次第に濃くなり、さらに攪拌すると深青色になる。この青色は薄くなって無色になりこのサイクルの時間変動が数回繰り返される。周期は次第に長くなり、最後は深青色のままの溶液になる。

実験Ⅲ Belousov-Zhabotinsky 反応(蛍光を伴うもの)²⁾

実験Ⅰの酸化還元指示薬フェロインの代わりにトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(Ⅱ)塩化物六水塩 Ru(bipy)₃²⁺を加えると、Ce(Ⅳ)が増加すると、ルテニウム錯体中のルテニウムを、Ru(Ⅱ)から Ru(Ⅲ)にかえる。減少すると Ru(Ⅲ)から Ru(Ⅱ)にもどる。ルテニウムのトリス(2,2'-ビピリジル)錯体において、

Ru(II)錯体はオレンジ色、Ru(III)錯体は緑色、なお、オレンジ色の Ru(II)錯体は紫外光を照射すると、オレンジ色の蛍光を出す、Ru(III)錯体は出さない。この原理のもと、自然光下でのオレンジ色→緑色の時間変動と、紫外線照射下での蛍光のあるなしの時間変動を提示した。特に後者は暗視野撮影装置での映像にしてある。

実験Ⅳ Belousov-Zhabotinsky 反応(空間振動をするもの)²¹ 実験Ⅰの変形

臭素酸ナトリウム水溶液(0.83 M)、臭化ナトリウム水溶液(0.24 M)、マロン酸水溶液(0.24 M)、硫酸(3 M)を2:1:2:1の体積比でまぜ、シャーレに1 mmの深さに入れ、黄色が退色したらフェロイン(0.003 M)を1体積加えるとフェロイン(Fe(II))の赤色になる、しばらくするとシャーレのガラス面の傷などがペースメーカーとなりシャーレのあちこちからフェリイン(Fe(III))の青色の円形バンドが発生する。時間がたつにつれ、中心から次々に同様のバンドが発生し外に広がるので同心円パターンができあがる。この空間振動は化学物質の反応が時間とともに放射状に回りへ伝搬する化学反応波といわれる。この現象ははじめ均一だった化学物質の分布が不均一になりパターンを形成する。これは通常の拡散と逆の方向である。原理は実験Ⅰと同じである。

実験Ⅴ 水銀の鼓動

時計皿に直径1.5 cmぐらいになるように水銀をいれ、硫酸(3 M)を水銀球を覆うくらい入れ、過マンガン酸カリウムの結晶1粒を溶かす。次に鉄釘の先端が水銀球の端に接触するようにする。水銀球が心臓のように広がったり縮んだりして鼓動する。この原理は水銀が酸化剤($\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$)で酸化され、表面が不溶性の Hg_2SO_4 で覆われる。そのため表面張力が低下し、水0.5銀が横に広がり鉄釘にふれる。ふれるとその水銀化合物が鉄釘($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)で還元され単体水銀にもどり表面張力が増加し、水銀球が縮まり、釘と水銀が離れる。この映像を提示した。

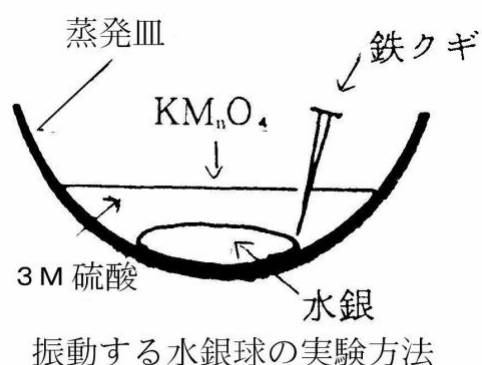


図 1

針金を使った化学振動現象とは

通常、鉄に塩酸などの酸が反応すると水素が発生する。一方、酸化力がある濃硝酸を反応させると強固な不動態被膜が生成することはよく知られている。今研究は、鉄の溶解と不動態被膜形成の中間状態を設定するために、酸にリン酸(ごく限られた濃度で硫酸も可能)、酸化剤として過酸化水素を加えると、鉄表面に多孔質の穴の開いた不安定な被膜状態が再現でき、しかも被膜の形成・剥離の非平衡の化学変化によって水素ガスの発生が周期的に起こるというものである。気泡の発生が時間変動するこの現象は、外部電位を加えない自発的に起こる現象ではもっとも簡単な振動反応である。実際、世界大会をはじめ各審査講評が不思議だ wonderful の連続であった。この実験をデモンストレーションとして見せるならば、次のように行くとよい。

【準備】 試薬; 針金(ユニクロ線*1)、1.0 mol/lリン酸水溶液、

過酸化水素水(市販の34.5%のもの)、10%塩酸(洗浄用)

*1:ユニクロ線は鉄に亜鉛がメッキされた針金で、様々な太さのものがあるが#14(直径1.99 mm)程度のものが使いやすい。針金以外に通常の鉄板でも反応が起こるが、不純物の影響で何時間も振動現象が継続しない。

器具; ビーカー(500 ml)、シャーレ、ペンチ、手袋

[方法]

- ① 針金をペンチを使って任意の形に切る.
- ② シャーレに塩酸を加え, 針金表面から水素の気泡が発生しなくなるまでつける(針金表面の亜鉛めっきを落とす).
- ③ 針金表面を純水でよく洗浄し*², 塩化物イオンを洗い落とす(塩化物イオンが共存していると振動現象が起こらない).

*²:洗浄した針金はそのまま保存すると表面が酸化され振動現象が起こりにくくなる. 保存する場合, アセトンで水を除いておくと 1~2 時間は保管できる. 針金を入れた瞬間から振動現象を確かめなければ別にかまわない.

- ④ 1.0 mol/l のリン酸水溶液を 200 ml ビーカーに注ぎ, さらに過酸化水素水(34.5%)を 30 ml 注ぎ*³, その中に用意した針金を浸して振動現象を観察する.

*³:リン酸に対して加える過酸化水素は上記のように体積パーセントで 10~15%だと温度にもよるが, 5 秒から 10 秒程度の振動周期になる.

反応の特徴(仮説とその解明)

1)針金以外で振動現象は起こるのか

真鍮線やステンレス線, 銅線その他の線では起こらない. 通常の鉄板で行うと振動現象が数 10 分間観察されるが, 針金の場合, 針金がなくなるまで(#14 番線では 5 日間)反応が継続する. 針金(ユニクロ線)は亜鉛をはがすと炭素含有量の少ない軟鋼でできている. この不純物の少なさが被膜形成の安定性につながっていると思われる. また, なめし鉄線は, 表面が強固な酸化被膜で覆われており, その被膜除去処理に時間がかかるので実験にはユニクロ線がもっとも適している.

2)酸の種類*⁴を変えたときの振動現象

リン酸の他, 硫酸でも限られた濃度で振動現象が起こった. リン酸に振動現象が起こらなかった酸の陰イオンを加えることで振動現象が阻害されることから, 振動現象が起こらない酸の条件は, Cl⁻他の有機酸イオンのように, 陰イオンが Fe³⁺と錯イオンを作るもの, また陰イオン自身に酸化力還元力があるものとわかる. また, 溶液中の鉄が Fe²⁺の状態にとどまるときに起こる.

*⁴:酸の代わりに酸化剤を二クロム酸カリウムや過マンガン酸カリウムに変えても起こらないことがわかる.

表1 酸の種類と振動現象の有無

酸の種類	振動の有無	濃度範囲	溶液の色
リン酸	○	0.1~3.0 M	変化なし
硫酸	○	0.1~0.2 M	
塩酸	×		黄色になる Fe ³⁺ の存在
硝酸	×		
酢酸	×		
クエン酸	×		

3)針金の振動現象を電位変化の周期性

複数の A/D 変換器が組み込まれ, 最少 35 μ sec の時間測定が可能な中村のイージーセンス(電圧センサー ± 1 V, 電流センサー $-100 \sim 100$ mA)を使って, コンピュータ画面上に電圧の時間変化を測定すると, 心臓のパルスのような周期が観測される. (図 2, 図 3).

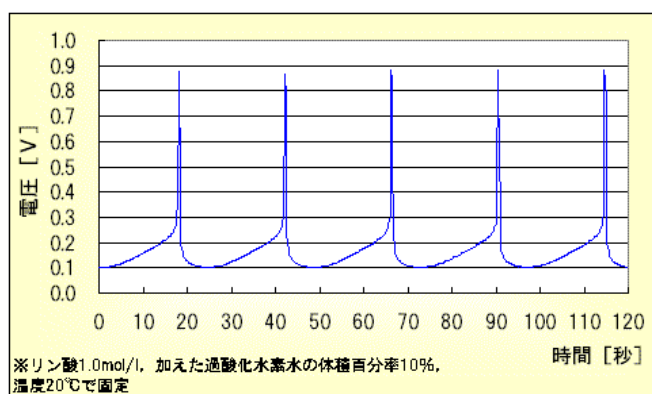


図2 リン酸での電位変化(0.2 s ごと測定)

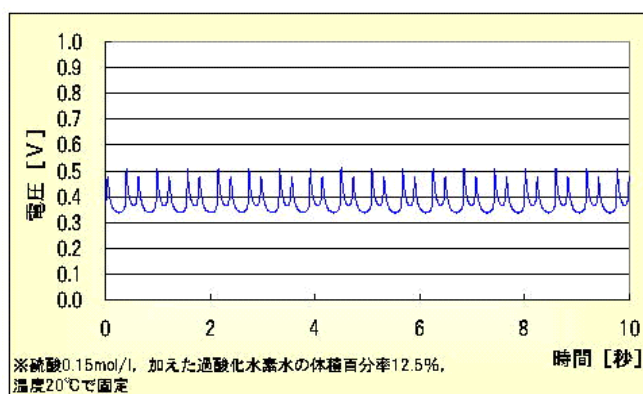


図3 硫酸での電位変化(5 ms ごとに測定)

針金から水素ガスが発生する直前に電位が最も高くなり(最高電位), 水素ガスの発生が終わると急に電位が低くなる(最低電位)ことが観察され, 振動周期は一定となった. また電流センサーで電流を測定すると, 電流は流れていないことが分かった.

4)振動周期を変える因子

(Ⅰ)針金の太さ 針金の太さを変えても振動現象は変化しない.

(Ⅱ)溶液の攪拌 スターラーで攪拌速度を変えても振動現象は変化しない.

(Ⅲ)溶液の温度 温度が上昇にともなって, 振動周期が短くなり, 最高電圧は下降, 最低電圧は上昇し, 電圧の差が小さくなる. また, 針金の減少量は増加する.

(Ⅳ)過酸化水素水量 1 M リン酸に対し約 1.0w%以上の過酸化水素の量がないと振動は起こらず, 針金の溶解のみ進行する. 振動現象が起こる範囲では最高電圧が減少し, 最低電圧が増加し電圧差が小さくなり, 振動周期は減少する. 過酸化水素とリン酸の物質質量比がほぼ 1:1 の物質質量比のときに振動現象が起こりやすい. 過酸化水素は被膜形成をするがその溶解を速める働きがあると思われる.

(Ⅴ)酸の濃度と pH リン酸濃度が 0.2 mol / l 以下では振動が起こらない. リン酸濃度があがると振動周期は短くなる. 濃度上昇に伴って最高電圧は上昇する. 最低電圧はあまり変動しない. 1.8 mol / l を超えると急に上昇する. 針金の減少量は 1.6 mol / l 以降上昇する. 水素イオン濃度は水素発生量(最高電圧)を変化させるが, 振動現象が起こる範囲(pH1.0~2.0)では被膜溶解には関与しない.

5)針金の表面状態の観察

塩酸処理後は表面は比較的ざらざらしているが, 水素ガスの気泡が発生した直後(最高電圧の直後)は, 表面にミクロの穴が開いた被膜(図 5)となる. また, 電圧が次第に上がるにつれ穴が大きくなる(図 6). 気泡が発生する直前(図 7)は表面がなめらかになり, 被膜がはがれようとする.

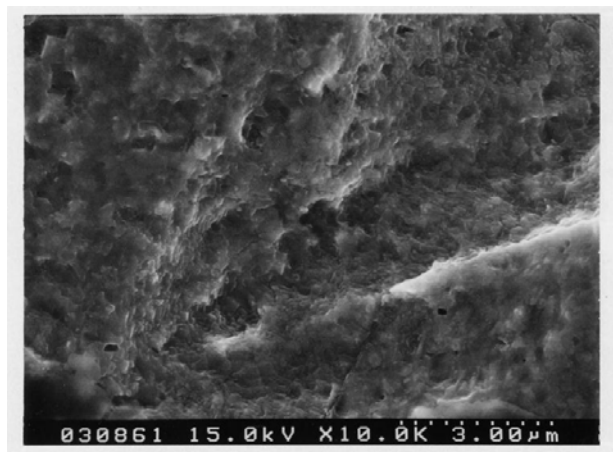


図4 亜鉛被膜を剥がした直後

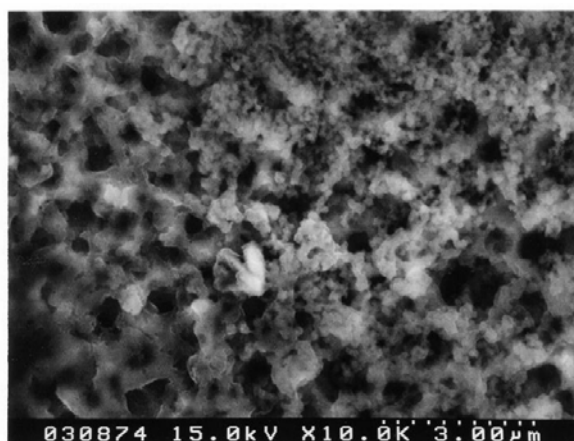


図5 水素の気泡発生直後(1 s / 20 s 周期)

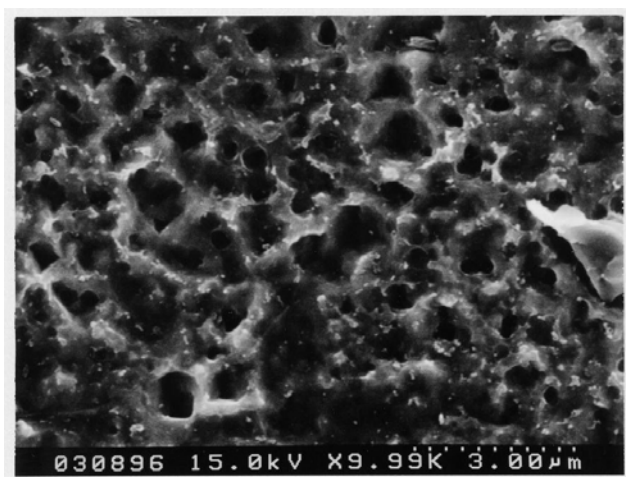


図 6 途中の被膜(10 s / 20 s 周期)

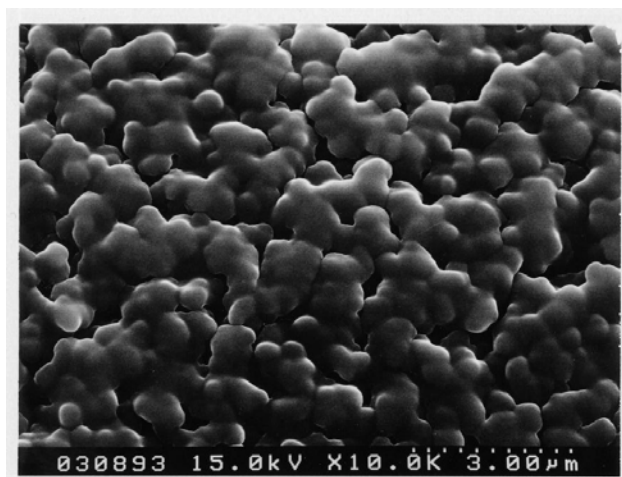


図 7 水素ガスが発生する直前の鉄表面

6) 交互の振動現象

図 8 のように内側容器に混合溶液を入れ振動現象を起こしてから外側の容器に同濃度の混合溶液を加え観察した. 内側と外側の針金表面から交互に水素ガスが発生し, 時間が経過してもその現象が交互に起こった. このことにより, 電子のやりとりは針金表面とそこに接している溶液との間で完成していることがわかる.

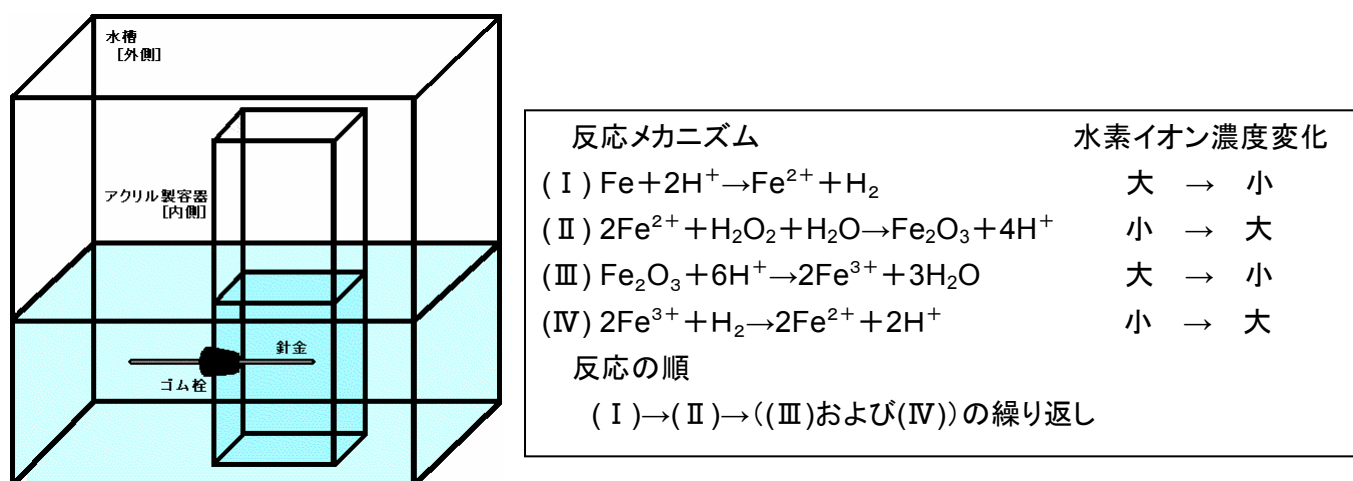


図 8 交互の振動装置図

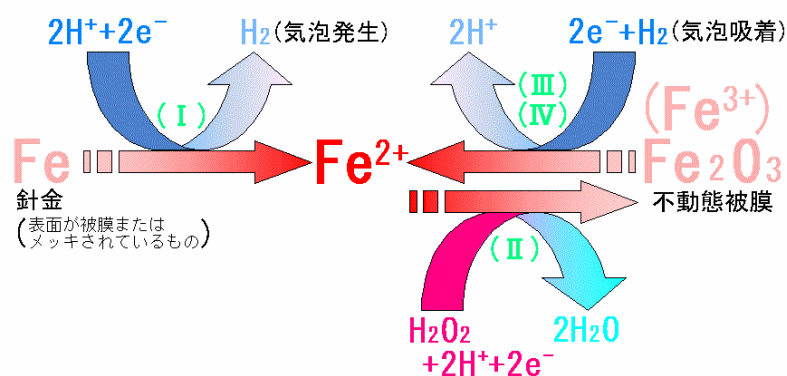


図 9 針金を用いた化学振動現象の反応メカニズム(予想図)

原理

厳密な反応機構はまだわからないが、前述のように進行すると思われる。

リン酸(あるいは硫酸)が加わると(Ⅰ)式で、水素ガスが発生すると針金表面の水素イオン濃度が薄くなり、過酸化水素による不完全な被膜ができあがる。(Ⅱ)式で過酸化水素濃度が減少すると、その孔の中で、水素イオンによる被膜溶解が起こると同時に、孔の中に吸着されていた水素ガスにより、 Fe^{3+} の還元反応が起こる。この結果、みかけの反応速度が抑えられる。(Ⅲ)式で不動態被膜の溶解が徐々に進み、被膜が完全になくなるとまた(Ⅰ)の水素発生反応がおこり周期的な振動現象が観察される。

おわりに

高大連携が叫ばれる中、本校は平成 14 年から文部科学省のサイエンスパートナーシッププログラム(SPP)、平成 16 年からスーパーサイエンススクール(SSH)を実施し、埼玉大学との連携を行ってきた。この研究は SPP・SSH 事業に含まれる部活動の活性化と高大連携の実践となった。研究を進めるにあたり、埼玉大学総合科学分析支援センターには電子顕微鏡の撮影等を含め多くのご助言をいただいた。とりわけ生徒に撮影の指導をしていただいた黒川秀樹助教授、サマースクールの講演にあたり、いろいろな振動現象の実験およびビデオ撮影と編集に携わっていただいた久保正雄様、中村市郎様にはこの紙面を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 6 振動反応と時計反応 丸善 p1～79
- 2) 楽しい化学の実験室 日本化学会編 東京化学同人 p54～59
- 3) 実験による化学への招待 日本化学会訳 編 丸善 p138～139
- 4) 山口智彦, 化学技術研究所報告, **86**, 247(1991)
- 5) A.C.Vidal, J.C.Roux, and A.Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **102**:1341(1980)
- 6) 第47回日本学生科学賞作品集 および 岩田久道, 化学と教育, **52**, 155(2004)

バイオ・インフォマティクス

インターネットならびにパソコンを用いた演習

東京大学大学院理学系研究科生物科学専攻 助教授 野崎 久義

系統樹とはなにかと系統推定のしくみを以下のように概説した。

相同な遺伝子同士の配列情報に基づき、数理モデルで「遺伝子系統樹(gene tree)」が作成される。この遺伝子が single-copy gene であった場合は「遺伝子系統樹」が「生物系統樹(organismal tree)」を表す。

数理モデルは基本的に 3 種類ある。

① 距離法(Distance method):

集団遺伝学の遺伝的距離を基に系統樹を作成する。遺伝的距離には様々なモデルが提唱されているが、Nei & Kumar (2000) の指針がある。従って、最初に配列間の遺伝距離行列を作成する。遺伝距離行列から分子系統樹を作成する方法としては、UPGMA 法, NJ(neighbor-joining: 近隣結合)法, ME(minimal evolution: 最少進化法)法等があるが、進化速度が均一でない場合も適用でき、コンピュータの使用時間が短い NJ 法が広く使用されている。最近ではソフト(PAUP 4.0)と容量の大きいパソコンの普及から理論的に優れた ME 法も使用されている。

② 最節約法(MP, most parsimony method):

形態的形質から系統樹を構築する分岐系統学的解析(cladistic analyses)の原理を分子情報に応用したもので、シンプルなモデルであり距離等の選択をしなくて解析ができる。PAUP が最も広く使用されている。

③ 最尤法(ML, maximum likelihood method):

変化のパターンを考慮したモデルを設定し、それに基づき実際のデータが実現する確率（尤度）を計算し、系統樹を導く方法が最尤法であり、その中で最も尤度が高い系統樹を最尤系統樹と呼ぶ。

以下のようなよくある間違いの指摘を、ミトコンドリアを欠く真核生物とボルボックスの系統進化を題材に説明した。

① どのような配列データでも系統樹はできるが、系統樹の信頼度は色々である。信頼度の低い系統関係は "解けた(resolve)" ことにならない。一般的にはブーツストラップ値(bootstrap values)を求めて信頼度を推定する。従って、信頼度を上げる為に複数の遺伝子を結合させた系統樹が構築されている。

② 無根系統樹(unrooted tree)と有根系統樹(rooted tree)

生物進化には必ず時間的な方向があるが、作成された系統樹には一般的には進化方向がない(無根系統樹)。従って、系統樹作成の前提として系統解析する系統的にまとまった(単系統 monophyly が望ましい)対象とその進化方向の根元(Root, 根)をきめる外群(outgroup)を設定する。系統解析の場合は前

提として解析する対象が単系統(monophyletic)でなければならない。外群は対象とする群の姉妹群が望ましい。Root が不明な無根系統樹から系統関係は推定できない。

③ OTU の数が少ないと不自然な系統樹が解析されることがある ("taxon sampling")。一般的に解析する生物間でギャップが大きい(種数 OTU が少ない)と配列同士の見かけの差と真の突然変異(置換)の回数とで不一致が生じてくる。これに関する距離補正等があるが、種数が少ない(種間のギャップが大きい)と不自然な系統関係が解析されやすくなる。従って、なるべく多くの種数を扱った方が良いが、これに伴い解析する時間が膨大となる。情報量(塩基配列, アミノ酸配列)を増加させると bootstrap 値は増大するが、種数が少ないと解析法(NJ, MP, ML)で矛盾した結果となる場合がある。

④ アラインメントの間違い(Clustal X の項目に詳しく述べられている)

⑤ 系統解析結果に対する評価は研究者の対象とする生物(遺伝子)に対する総合的判断に基づく。特に寄生性の生物は要注意。"おかしいと思う系統樹はおかしい場合が多い"

実際の系統樹作成を Clustal X を用いて以下のように説明した。

1. どのような生物のどの遺伝子に着目するかを決定する。

2. NCBI(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>)の以下の検索システムを用いて目的に沿った塩基配列情報を開き、配列部分を切り取り、DNA またはアミノ酸配列データを配列情報解析ソフト(GENETYX, DNASIS 等)を用いてデータを蓄積する。

3. エキソン部分のデータを以下の様にテキストファイル(ファイル名: Carteria)で保存する。ただし、OTU 名(CaCrU432 等)は 10 文字以下とする。

>CaCrU432

```
GCAGGGTTTAAAGCAGGGGTTAAAGATTACCGATTAACATATTACACTCCTGATTATGTTG
TAAAAGAAACAGATATTCTAGCTGCATTCCG...
```

>CaCrN421

```
GCAGGGTTTAAAGCAGGGGTTAAAGATTACCGATTAACATATTACACTCCTGATTATGTTG
TAAAAGAAACAGATATTCTAGCTGCATTCCG...
```

>CaEuU233

```
GCAGGATTTAAAGCAGGGGTTAAAGATTACCGATTAACGTATTATACTCCTGATTATGTTG
TAAAAGAAACGGATATTTTAGCTGCTTTCCG...
```

4. Clustal X を立ち上げ、4 のファイル名(Carteria)を File:Load Sequences で開く。そのまま、Alignment:Do complete alignment を実行する。アラインメントが終了すると画面がそのようになり、Carteria の ファイルの隣に Carteria.aln というアラインメントされたファイルが保存される。

5. アラインメントしたファイル(Carteria.aln)を開き(アラインメントが終了したままの画面でよい)、Trees: Bootstrap N-J tree を実施する。

6. 5 の結果, *Carteria.phb* のファイルができるので, njprot でこれを開き, outgroup 指定, 樹形を補正し, セーブする. セーブされたファイル(*Carteria.pict*)を図形ソフトで開きセーブし, 生物種(OTU)名, 距離, ブートストラップ値(コンマ以下切り捨てて 100%とする)等を出版された論文の図のように整え, 印刷する.

高分解能質量分析装置 JMS-700AM について

理学部基礎化学科 斎藤 雅一

平成 13 年 8 月に JEOL 社高分解能質量分析装置 JMS-700AM が分析センター(当時)に新たに設置されました。従来分析センターには JEOL 社 JMS-DX303 質量分析装置があったため、現在総合分析支援センターに設置されている質量分析装置は 2 台になったわけですが、今回紹介する JMS-700AM は、自動化が徹底され大変測定しやすい機種となっています。

そもそもこのような新機種は大変高価で、今回の JMS-700AM も例に漏れず定価で 1 億円を少し下回るくらい高価な機種ですが、今回の導入に当たっては、リース会社から大変安価に買い取ることができました。当時の国立大学ではリース品を安く買い取るという例がなかったため、導入に当たってはいろいろな苦労があったそうですが、当時の分析センター長理学部基礎化学科の吉岡教授のご英断と事務方のご理解と協力で購入が可能になったと伺いました。

当センターに設置される前のこの機器はもともと財務省の関税中央分析所に設置されており、主に麻薬などの分析に用いられていたそうです。その際、大変丁寧に使用されていたようで、装置内の環境はほとんど新品同様にセンターに設置されました。

さて、質量分析は大変微量な成分を分析するのに優れた手段ですが、そのような分析に際して、機器の環境を整える作業—例えば分析装置内のスリット幅を適正にしたり、観測するイオンピークを最大にしたり—には多分に職人的な技術が必要とされてきました。しかし、新機種においては、これらの操作を全て自動で行うことが可能になっています。また、測定そのもののみならず、解析ソフトも便利になっており、同位体パターンのシミュレーションも行えるようになっています。

このような自動化は利便性を高めるという点では大変優れてはおりますが、それに伴い機器をブラックボックス化させてしまうという欠点も生まれます。特に、測定がうまくいかないときにどこに問題があるのかを発見しづらく、さらにはその問題の解決策がわかりにくくなっています。当センターの専門職員である久保技術職員が質量分析の専門家であることから、久保技術職員の全面的な協力の下、時には JEOL 社に直接問い合わせをしながら、トラブルの解決策を模索しているところです。



写真. JMS-700AM

質量分析装置比較表

項 目	仕	様
	JMS-DX303	JMS-700AM
本体及び データ処理システム	装置調整手動、データの取込は コンピュータコントロール データ処理 WindowsPC	全てコンピュータコントロール データ処理 ワークステーション
分解能 EIモード	25,000(10% 谷) ベンゼンとピリジンの混合試料 のm/z 79 ピーク	R $\geq$ 60,000(10%谷) ジクロロメタンと重クロロホルム の混合試料のm/z 84 ダブルレット
感度 EIモード CIモード	0.05ng S/N $\geq$ 10 分解能500 ステアリン酸メチルのm/z 298 0.1ng S/N $\geq$ 10 分解能500 ステアリン酸メチルのm/z 299	0.0004 ng S/N $\geq$ 400 分解能1000 ステアリン酸メチルのm/z 298 0.00003 ng S/N $\geq$ 400 分解能1000 ステアリン酸メチルのm/z 299
質量範囲	加速電圧3kV 質量数:m/z1~4,500 (4段切替)	加速電圧(kV) 最大質量数 10 2,400 9 2,666 8 3,000 7 3,428 6 4,000 5 4,800 4 6,000 3 8,000 2 12,000 1 24,000
イオン源(電子衝撃型) イオン源温度 イオン化電圧 イオン化電流	電子衝撃型イオン源 170°C~350°C 5~30eV/70eV 0, 100, 300 μ A	電子衝撃型イオン源 230~350°C 0~200 eV 連続可変 0~1000 μ A 連続可変
イオン源 (CI型) イオン源温度 イオン化電圧 イオン化電流	CIモード 250 V (固定) 0, 100, 300 μ A	CIモード 230~350°C 200 V 0~1000 μ A 連続可変

分子軌道計算プログラム Gaussian03 のパーソナル コンピューター(Linux)での実行とネットワーク並列計算

理学部基礎化学科 坂本 章, 藤森 一希

1. はじめに

米国 Gaussian 社の Gaussian プログラムは最も広く用いられている分子軌道計算プログラムのひとつである。Gaussian プログラムの最新版は 2003 年にリリースされた Gaussian03 であり、埼玉大学では 2003 年 10 月に Gaussian98 から Gaussian03 (Revision B.04)へアップデートし、2004 年 12 月に最新のリビジョン(Revision C.02)にアップデートした。Gaussian03 のライセンスは Site-Wide License になっており、ライセンスを取得した機関の中でいくつかのコンピューターにインストールして使っても良いことになっている。Gaussian03 の新しい特徴に関しては、Gaussian 社のホームページ("What's New in Gaussian03", http://www.gaussian.com/g_brochures/g03_new.htm)を参照してほしい。Gaussian03 は Linux を含む多くの Unix 系オペレーティング・システム(OS)をベースとしたコンピューターシステムで動作する。ここでは、最近特に進歩が著しいパーソナルコンピューター上で Linux を OS にした計算環境を作り上げる手順を詳しく述べるとともに、それをベースに我々が製作したネットワーク並列計算システムについて述べる。

2. Gaussian03 のパーソナルコンピューターへのインストール

[1] システム要求条件

Gaussian 社から購入した Gaussian03 のソース・コードは、さまざまな Unix 系 OS でコンパイルできる。Gaussian03 をさまざまな Unix 系コンピューターで動作させるために必要なシステム及びソフトウェアは Gaussian 社のホームページ("Gaussian03 System Requirements", http://www.gaussian.com/g03_plat.htm)にまとめられている。いずれのプラットフォームで動作させるにしても、Gaussian 社の要求する条件を満たすことは重要である。以下に Intel 社の Pentium 系の CPU を用いたシステムで計算環境を作り上げる手順を OS のインストールから順に述べる。

[2] Red Hat Linux 8.0 のインストール

Intel 社の Pentium 系 CPU を用いたシステムの OS としては、SuSE Linux 8.2, 9.0, 9.1 または Red Hat Linux 8.0 が指定されている。我々は Red Hat Linux 8.0 を用いた。インストールを行う際に Install Type で Custom を選択し、Components to Install では Everything を選択しておくことを勧める。

[3] Gaussian03 のインストール手順

Linux のインストール後に Gaussian03 をコンパイルする。キーボードから入力する必要がある事項は、すべてリスト 1 にまとめた。以下、リスト 1 の番号にそって解説する。ただし、ここでは Gaussian03 をコンパイルしたコンピューターを計算専用に使うことを前提としている。

(1) Fortran コンパイラーなど必要なファイルをダウンロードしてそろえる。The Portland Group 社の PGI Fortran Compiler (PGF77) Ver.5.1-6 は、The Portland Group 社(<http://www.pgroup.com/>)から購入及びダウンロードができるほか、日本での代理店のソフテック社(<http://www.softek.co.jp/>)とベストシステムズ社(<http://www.bestsystems.co.jp/>)から購入及びダウンロードができる。リスト 1 の手順は必要なファイルがすべて CD-ROM(CD-R)にまとめてあるものとして書かれているので、それ以外の場合は適当に読みかえる必要がある。

リスト 1 Gaussian03 のインストール手順

(2) root でログインして Terminal を起動する.

```
# adduser gauss03
# passwd gauss03      パスワードを設定する.
```

(3) # chown gauss03 /usr または

```
# chown gauss03 /home      # chmod 777 /usr
# chgrp gauss03 /usr      # chmod 777 /home
# chgrp gauss03 /home
```

(4) # vi /etc/passwd

最終行の gauss03: _____/bash を gauss03: _____/csh に変える.

(5) root をログアウトして, gauss03 でログインして Terminal を起動する. CD を入れると自動的に /mnt/cdrom にマウントする.

```
$ cp /mnt/cdrom/linux86.tar.gz /tmp/
$ setenv LANG C
$ cd /tmp/
$ gunzip linux86.tar.gz
$ tar xpf linux86.tar
$ ./install
  インストーラーの指示どおりにインストール作業を行う.
$ setenv PGI /usr/pgi
$ set path = ($PGI/linux86/5.1/bin $path)
```

(6) CD を入れると自動的に /mnt/cdrom にマウントする.

```
$ setenv mntpnt /mnt/cdrom
$ setenv g03root /home
$ cd $g03root
$ cat $mntpnt/tar/*.taz | zcat | tar xvf -
$ chgrp -R gauss03 g03
$ cd g03
$ ./bsd/install      gau-machine: Command not found. メッセージが 3 つ出たが無視した.
$ source $g03root/g03/bsd/g03.login gau-machine: Command not found. メッセージが 3 つ出たが無視した.
$ bsd/bldg03 >& bldg03.log &
$ tail -f bldg03.log
  正しくコンパイルされると終了までに 15 – 20 分ほどかかる (P4 : 3.2 GHz の場合).
  エラーメッセージがなく,
  endif
  chmod -R o-rwx ..... wrappers.F xcind.inc
  という終わり方をすれば正常にインストールできている. Ctrl + C で tail コマンドを終了する.
$ ls $g03root/g03/*.exe      実行ファイルが 80 個できていれば良い.
```

(7) \$ vi /home/gauss03/.login

.login ファイルに以下の 5 行を追加する.

```
setenv PGI /usr/pgi
set path = ($PGI/linux86/5.1/bin $path)
setenv g03root /home
source $g03root/g03/bsd/g03.login
setenv GAUSS_SCRDIR /scr
```

(8) \$ su

```
# chown gauss03 /scr      または
# chgrp gauss03 /scr      # chmod 777 /scr
# exit
```

一度ログアウトして, gauss03 で再びログインすれば計算実行可能.

- (2) root でログインしてユーザーを設定する.
- (3) 以下の作業をユーザー(ここでは gauss03)で実行できるように, /usr および Gaussian03 をインストールしようとするディレクトリー(ここでは/home)のパーミッションを root で変更する.
- (4) 後のインストールに csh を用いるために gauss03 のデフォルトのシェルを root で変更する.
- (5) PGF77 をインストールする(ソフテック社のホームページに, 日本語によるインストール手順があるので参考にとよい. その際, 環境変数の設定において, MANPATH と LM_LICENSE_FILE は設定しなくてもよい).
- (6) Gaussian03 のコンパイルを行う.
- (7) ユーザー(gauss03)のホームディレクトリに存在する.login ファイルに 5 行追加する.
- (8) スクラッチファイルを書き出すディレクトリー(/scr)のパーミッションを root で変更する. 一度ログアウトして, 再びユーザー(gauss03)でログインすれば Gaussian03 で計算実行可能になる.

3. ネットワーク並列計算システム

Gaussian03 は, いろいろなコンピューターシステムで並列計算を行うことができる(詳しくは Gaussian 社のホームページ "Available Linda Versions", http://www.gaussian.com/linda_plat.htm を参照). 我々はこれまでに, Scientific Computing Associates 社(<http://www.lindaspaces.com/about/index.html>)の TCP Linda プログラムを用いて, Dual CPU コンピューター(Linux)4 台を用いた Gaussian98 プログラムのネットワーク並列計算システム((Intel Pentium III 500 MHz×2)×4)を製作した. 本稿では, Gaussian03 プログラムの導入にともない, 2 台のパーソナルコンピューター(Linux)を用いた Gaussian03 プログラムのネットワーク並列計算システムを新たに製作し, 以前に製作したシステムとの性能の比較などを行った.

[1] 製作したシステム

製作したネットワーク並列計算システムの模式図を図 1 に示す. それぞれのコンピューターは, CPU として Intel Pentium IV 3.2 GHz (Extreme Edition)を搭載している. ほぼ同じ構成のマシン 2 台が 1000Base-T ネットワークカード(オンボード)でスイッチング・ハブによってネットワーク並列に接続されている. キーボード, マウス, ディスプレイは, CPU 切替え器を用いることによって 1 組ですませた. TCP Linda を用いて Gaussian03 をネットワーク並列で実行する場合には 1 台が親機となり, このマシーンが他のマシーンにネットワークを介して計算を振り分けながら全体の計算を進めていく. 図 1 のシステムでは, それぞれの CPU を用いた計算を独立に 2 つ実行することもできる.

[2] ネットワーク並列計算のパフォーマンス

Gaussian03 と TCP Linda を用いてネットワーク並列で計算できる計算方法とその種類を以下に示す(詳しくは Gaussian 社のホームページ "Using Gaussian 03 with Linda", http://www.gaussian.com/g_tech/linda_use.htm を参照).

- (1) Hartree-Fock 法: シングルポイントエネルギー計算, 構造最適化, 振動数計算
- (2) CIS=Direct 法: シングルポイントエネルギー計算, 構造最適化, 振動数計算
- (3) 密度汎関数(Density Functional Theory)法: シングルポイントエネルギー計算, 構造最適化, 振動数計算, TDDFT エネルギー計算
- (4) Moller-Plesset 2 次摂動(MP2)法: シングルポイントエネルギー計算, 構造最適化

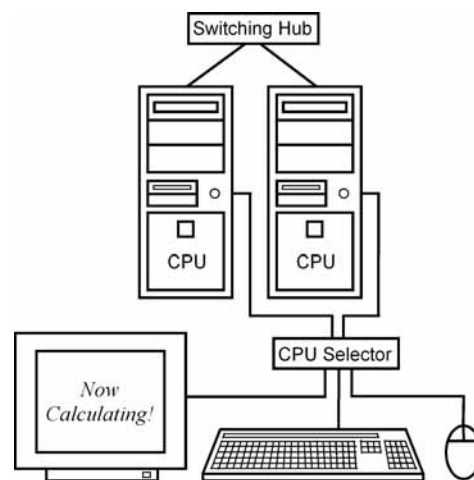


図 1 新たに製作したネットワーク並列計算システムの模式図(Pentium IV (E.E.) 3.2 GHz×2).

次に、我々が製作したシステムで実際に計算を行って測定した、計算速度の向上に対する並列計算の効果を図 2 に示す。計算時間は CPU タイムの合計とした。黒丸(●)は Pentium IV 3.2 GHz を 1 個用いて計算した時の計算速度を 1 として、Pentium IV 3.2 GHz を 2 個用いて計算した時の計算速度をノード数(CPU の数: 2)に対してプロットしたものである。計算は、タンパク質中のアスパラギン酸残基のモデル分子($\text{CH}_3\text{CONHCHRCONHCH}_3$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{COO}^-$)に対して、計算レベルは HF 法で、SCRF(Self-Consistent Reaction Field)法を適用し、基底関数には 6-31+G** を用いて構造最適化を行った(#P HF/6-31+G** SCRF=Dipole OPT)。全部で 302 個の basis functions から成る。初期構造は、Protein Data Bank に登録されているカルシウム結合タンパク質(pike parvalbumin, pI = 4.10)のアスパラギン酸残基のまわりの構造を用いた。図 2 から明らかなようにノード数(CPU 数)が 2 までは、驚くほど良い線形性で計算速度が向上する。図 2 の白丸(○)は参考データとして、以前に製作したネットワーク並列計算システム(Gaussian98 プログラム, (Intel Pentium III 500 MHz×2)×4)において、Pentium III 500 MHz をそれぞれ 1, 2, 4 個用いて計算した時の計算速度を、ノード数として 500 MHz / 3.2 GHz = 0.156 の 1, 2, 4 倍、すなわち 0.156, 0.313, 0.625 に対してプロットしたものである。Pentium III クラスター(図 2 ○)においてもノード数に対する計算速度の向上は良い線形性を示しているが、その傾きは Pentium IV クラスター(図 2 ●)の傾きより小さい。これはキャッシュ量の違いなどを含む Pentium III と Pentium IV の基本的な性能の差が現れていると考えられる。最後に、Pentium IV クラスターにおいてもノード数が 4 程度までは良い線形性を保つと予想されるので、今後ノード数を増やしていきたいと考えている。

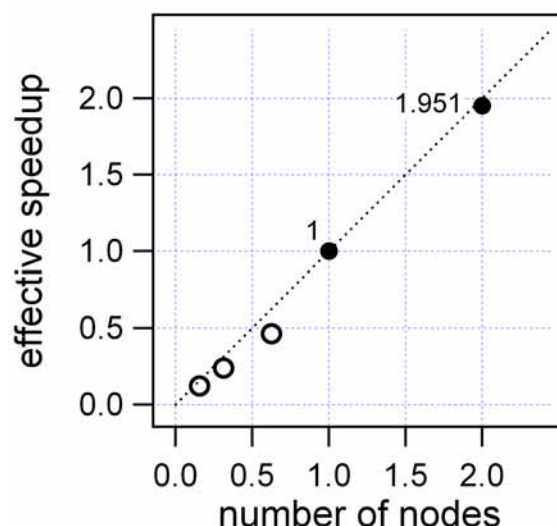


図 2 ネットワーク並列計算におけるマシン数と計算速度の関係(●: Pentium IV 3.2 GHz×ノード数). 参考データ ○: Pentium III 500 MHz×4. 点線はノード数に対し完全に線形で計算速度が向上した場合。

本文中に記載されている会社名、製品名は、各社の登録商標または商標です。

総合科学分析支援センター機器使用研究業績(2003)

機器分析分野

理学部 基礎化学科

- A. Ishii, R. Yamashita, M. Saito, and J. Nakayama, *J. Org. Chem.*, **68**, 1555-1558(2003). An S-oxide of 6-*tert*-butyl-6-phenylpentathiane. Structure in the crystalline state and insolubility and thermal decomposition
ローソン試薬を用いるジチイランオキシドの脱酸素化によるジチイランの合成
- A. Ishii, M. Murata, H. Oshida, K. Matsumoto, and J. Nakayama, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3716-3721.
Oxosulfido Complexes of Platinum—(Ph₃P)₂Pt(S₂O) and (Ph₃P)₄(μ-S)(μ-SO)—Their Formation and Properties.
白金の硫黄酸化物錯体—(Ph₃P)₂Pt(S₂O)および(Ph₃P)₄(μ-S)(μ-SO)—の生成と性質
- T. Machiguchi, J. Okamoto, J. Takachi, T. Hasegawa, S. Yamabe, and T. Minato: Exclusive Formation of α-Methyleneoxetanes in Ketene-Alkene Cycloadditions. Evidence for Intervention of Both the α-Methyleneoxetane and the Subsequent 4-Zwitterion. ; *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14446-14448(2003).
ケテン-アルケン反応における α-メチレンオキシタンの排他的生成。α-メチレンオキシタンと 1,4-双性イオン両者の介在の証拠。
- M. Watanabe, M. Sato, and M. Kai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 651-658. Synthesis of the First Non-carbonyl Cisoid Fulvalene Complexes with an Ru-Ru Bond Bridged by Thiolate Ligands.
チオラート配位子で架橋された RuRu 結合を有する最初のカルボニルを含まないシソイドフルベン錯体の合成
- S. Koner, S. Iijima, M. Watanabe, and M. Sato, *J. Coord. Chem.*, **56**, 103-111(2003). μ-Azido- and μ-Oxo-Complexes of Fe(III) with Schiff Bases.
Fe(III)と Schiff 塩基との μ-アジドおよび μ-オキソ錯体
- S. Iijima, F. Mizutani, M. Watanabe, and M. Sato, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 503-508(2003). Mössbauer and X-ray Crystallographic Studies of Tetraalkyl-ammonium Hexacyano-ferrates(III).
テトラアルキルアンモニウムヘキサシアノフェレート(III)のメスバウアーおよび X-線結晶解析研究
- Masaichi Saito, Ryuta Haga, and Michikazu Ybshioka, "Synthesis of Stannole Anion by Alkylation of Stannole Dianion", *Chem. Lett.*, 912-913(2003).
スタンノールジアニオンのアルキル化によるスタンノールアニオンの合成
- O. Sato, K. Kaneko, T. Okano, and J. Tsunetsugu, *Heterocycles*, **61**, 349-355(2003). Synthesis and the Extractability of Aminobenzocrown Ether Derivatives Connected by an Azulenequinone: Azulene-Bis(aminobenzo-15-crown-5) Framework as a Useful Potassium Cation Capture.
アズレンキノンが連結したアミノベンゾクラウンエーテル誘導体の合成と抽出能力:有用なカリウムイオン捕捉剤としてのアズレン-ビス(アミノベンゾ-5-クラウン-5) 骨格
- Y. Ono, Y. Sugihara, A. Ishii, and J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 613-617(2003). Synthesis and Properties of Monocyclic 5*H*-1,2-Oxathioles (Cyclic α, β-Unsaturated Sulfenic Acid Esters). 単環性不飽和スルフェン酸エステルの合成と性質

- J. Nakayama, T. Furuya, A. Ishii, A. Sakamoto, T. Otani, and Y. Sugihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 619–625 (2003). Regio- and Stereo-chemistry of Addition of Molecular Bromine to S-Oxidized Derivatives of 3,4-Di-*tert*-butylthiophene: Exclusive 1,4-*Cis*-additions.
硫黄が酸化されたチオフエン誘導体への位置ならびに立体選択的臭素付加 (排他的 1,4-シス付加)
- T. Otani, J. Takayama, Y. Sugihara, A. Ishii, and J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8255–8263(2003). π -Face-Selective Diels-Alder Reactions of 3,4-Di-*tert*-butylthiophene 1-Oxide. and 1-Imide and Formation of 1,2-Thiazetidines.
 π -面選択的 Diels-Alder 反応に関する研究 (1,2-チアゼチジンの生成)
- J. Takayama, S. Fukuda, Y. Sugihara, A. Ishii, and J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5159–5162(2003). π -Face-Selective Hetero Diels-Alder Reactions of 3,4-Di-*tert*-butylthiophene 1-Oxide. An Excellent Trapping Agent for Thioaldehydes and Thioketones.
 π -面選択的ヘテロ Diels-Alder 反応 : 優れたチオアルデヒドならびにチオケトン捕獲剤の発見
- S. Tanaka, Y. Sugihara, A. Sakamoto, A. Ishii, and J. Nakayama, *Heteroatom Chem.*, **14**, 587–595(2003). Structures and Properties of Two Diastereomeric Sulfites Derived from *cis*-3,4-Di-*tert*-butylthiolane-3,4-diol and Thionyl Chloride.
環状ホスファイトの合成と性質に関する研究
- S. Tanaka, Y. Sugihara, A. Sakamoto, A. Ishii, and J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9024–9025(2003). The Thiosulfinyl Group Serves as a Stereogenic Center and Shows Diamagnetic Anisotropy Similar to that of the Sulfinyl Group.
チオノサルファイトの合成とその構造、分光学的性質、化学的性質の解明
- Y. Ono, Y. Sugihara, A. Ishii, and J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12114–12115(2003). Synthesis and Characterization of Aliphatic α -Dithiones, Di(1-Adamantyl)- and Di-*tert*-butylethanedithiones.
脂肪族 α -ジチオンの合成とその性質の解明
- J. Takayama, Y. Sugihara, A. Ishii, and J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7893–7896(2003). Preparation of 1,4,5,8-Tetra-*tert*-butyl-1,3,5,7-cyclooctatetraene by Twofold SO₂ Extrusion.
二重 SO₂ 押し出し法によるテトラ-*t*-ブチルシクロオクタテトラエンの合成
- J. Nakayama, *J. Synth. Org. Jpn.*, **61**, 1106–1115(2003). Studies on π -Face Selective Additions with 3,4-Di-*tert*-butylthiophene 1-Oxide and 1-Imide
チオフエン・・・オキシドならびに 1-イミドを利用した π -面選択的付加反応に関する研究
- A. Fjïmori and H. Nakahara, *Chem Lett.*, **32**, 2–3(2003). “Morphology Related to Phase Separation for the Mixed Monolayer of Fluorinated Comb Polymer and Hydrogenated Long-Chain Compound”.
「フッ素化櫛型高分子と長鎖炭化水素化合物の混合単分子膜における相分離挙動と形態観察」
- K. Furuya, K. Kawato, H. Yokoyama, A. Sakamoto, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem. A.*, **107**, 8251–8258 (2003). Molecular Distortion of *trans*-Stilbene and the Raman Intensity of the In-Phase CH Out-of-Plane Wag
トランスースチルベンの分子の振れと同位相 CH 面外変角振動のラマン強度
- M. Villeneuve, S. Kaneshina, and M. Aratono, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 227–234(2003). Effect of Equimolar Salt to Decyltrimethylammonium Decyl Sulfate on Vesicle Formation and Surface

Adsorption.

デシルトリメチルアンモニウムデシル硫酸のベシクル形成と表面吸着に及ぼす等モル塩の効果

- E. Mishina, Q.-K. Yu, T. Tamura, H. Sakaguchi, A. Karantonis and S. Nakabaashi "Kinetic profile of adsorption and self-assembling of thiophene oligomers studied by optical second harmonic generation" 表面化学の研究 Surface Science 544, 269_277(2003).
- E. Mishina, T. Tamura, H. Sakaguchi, and S. Nakabaashi "Kinetics of Adsorption and Self-Assembling of Thiophene and Dodecanethiol Studied by Optical Second Harmonic Generation," 表面化学の研究 Chemistry Letters, 32, 652_653(2003)

工学部 応用化学科

- Ito K., Tamura J., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H., Hydrogenation of Naphthalene over Pd/TiO₂-SiO₂ Catalysts, Journal of the Japan Petroleum Institute, **46**(1), pp. 84-85 (2003. 1).
- Ito K., Tomino T., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H., Sulfur Tolerance of Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂ in Naphthalene Hydrogenation in the Presence of Dimethyldisulfide, Applied Catalysis A: General, **249**, pp. 19-26 (2003).
- Ito K., Tomino T., Miyake M., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H., Sulfur Tolerance of Al₂O₃- and TiO₂-supported Pt-Pd Catalysts for Naphthalene Hydrogenation, Journal of the Japan Petroleum Institute, **46**(5), pp. 315-321 (2003. 9. 4).
- Kurokawa H., Ohshima M., Sugiyama K., Miura H., Methanolysis of Polyethylene Terephthalate (PET) in the Presence of Alumini-um Triisopropoxide Catalyst to form Dimethyl Terephthalate and Ethylene Glycol, Polymer Degradation and Stability, **79**, pp. 529-533 (2003. 4).
- 池永和正, 黒川秀樹, 大嶋正明, 杉山和夫, 三浦 弘, イオン交換能を有する層状ペロブスカイト化合物 K₂La₂Ti₃O₁₀ およびイオン交換体 M₂La₂Ti₃O₁₀ (M=H and NH₄) の合成, 埼玉大学紀要工学部第 **36** 号 pp. 19-22 (2003).
- Sugiyama K., Ogawa T., Saito N., Hosoya Y., Yajima T., Surface Characterization of Titanium Dioxide Powder Treated by CH₄-H₂ Plas-ma CVD Method, Surface and Coatings Technology, **173**, pp. 882-885 (2003).
- Yajima T., Kuroda T., Okabe Y., Sugiyama K., Dynamic Plasma CVD and Preparation of Functional Organic Thin Films J. Photopolym. Sci. Technol., **16**, pp. 61-66 (2003).
- Sugiyama K., Ogawa T., Yokota Y., Yajima T., Surface Property of TiO₂ Powder Treated by N₂-H₂ Mixed Gas Plasma, J. Photopolym. Sci. Technol., **16**, pp. 171-172 (2003).
- Yanase, I., Tamai, S., Kobayashi, H., Sintering of Pollucite by Using Amorphous Powder and Its Low Thermal Expansion Property, J. Ceram. Soc. Jpn., **111**, pp. 533-536 (2003. 8).
- Yanase, I., Tamai, S., Kobayashi, H., Low Thermal Expansion Properties of Na, Li-substituted Cubic Cs-leucite Compounds, J. Am. Ceram. Soc., **86**, pp. 1360-1364 (2003. 8).

- Takemura, H., Kon, N., Yasutake, M., Shinmyozu, T., Structurally isomeric two pyridino macrocycles: complexation and structures, *Tetrahedron*, Vol.**59**, pp. 427~431, (2003. 1).
- Shimo, T., Kawamura, M., Fukushima, E., Yasutake, M., Shinmyozu, T., Somekawa, K., One-pot synthesis of macrocyclic dioxate-trialactones from the sequential inter- and intramolecular [2+2] photocycloaddition reactions, *Heterocycles*, Vol.**60**, 23-27, (2003. 1).
- Hirose, T., Maeno, Y., and Himeda, Y., Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by Co (bpy)₃²⁺ sensitized by Ru (bpy)₃²⁺ fixed to cation exchange polymer, *J. Mol. Cat. A: Vol.* **193**, 27-32 (2003. 2).
- Hirose, T., Kopek, B. G., Wang, Z.-H., Yusa, R., and Baldwin, B. W., Microwave oven synthesis of esters promoted by imidazole, *Tetra-hedron Lett.*, **44**, 1831-1833 (2003. 2).
- Shimo, T., Yasutake, M., Shinmyozu, T., Somekawa, K., Crystal structure of methyl endo-8- cyano- exo-8- methyl-3-oxo-2-oxabicyclo [2.2.2] oct-5-ene-6-carboxylate, *Anal. Sci.*, Vol. **19**, 471-472, (2003. 3).
- Yasutake, M., Araki, K., Ming Zhou, Nogita, R., Shinmyozu, T., Solid-State Structural Study of the Charge-Transfer Complexes of 5, 7, 9-Trimethyl- and 2, 11, 20-Trithia [33](1, 3, 5) cyclophanes, *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 1343-1351, (2003. 4).
- Takemura, H., Nakamichi, H., Nogita, R., Iwanaga, T., Yasutake, M., Shinmyozu, T., A comparison of coordination ability of hetero atoms : a Li⁺ and Na⁺ selective pyridinophane-based cryptand, *Tetrahedron Lett.*, Vol. **44**, pp. 5087-5089, (2003. 6).
- Mikio Yasutake, Shigehiro Hiki, Yoshito Andou, Haruo Nishida, and Takeshi Endo, Physically Controlled Radical Polymerization of Vaporized Vinyl Monomers on Surfaces. Synthesis of Block Copolymers of Methyl Methacrylate and Styrene with a Conventional Free Radical Initiator, *Macromolecules*, Vol. **36**, pp. 5974-5981, (2003. 8).
- Aoki Y., Matsushima K., Taroura T., Hirose T., and Nohira H., HELICAL TWISTING POWER OF NEW CHIRAL DOPANTS HAV-ING A TRIFLUOROMETHYL GROUP AT THE CHIRAL CENTER FOR NEMATIC LIQUID CRYSTALS, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. **398**, pp. 189-193, (2003).
- 土田隆樹, 島崎智恵美, 幡野 健, 松岡浩司, 青木良夫, 野平博之, 江角保明, 照沼大陽, 新規カルボシラン dendリマーの合成とその構造が液晶性に与える効果, *高分子論文集*, Vol. **60**, No. 10, pp. 561~568, (2003. 10).
- G. Zhang G., Liao Y., Wang, Z., Nohira, H., Hirose, T., Resolution of β-aminoalcohols and 1,2-diamines using fractional crystallization of diastereomeric salts of dehydroabiatic acid, *Tetrahedron: Asymm.*, Vol. **14**, 3297~3300 (2003. 10).
- Tozawa T., Tachikawa T., Tokita S., Kubo Y., Chirality Induction in a Dibenzo-30-Crown-10 Congener Promoted by an Ion-Pair Coor-dinated Self-Assembly, *New. J. Chem.*, **27**, pp. 221-223 (2003. 1).
- Kaburagi Y.*, Tokita S. and Kaneko M.* (Ibaraki-U.), “Solid film Device to Visualize UV-Irradiation”, *Chem. Lett.*, **32**, pp. 888-889 (2003).
- Tachikawa T., Handa C., Tokita S., “Synthesis and Radiation Sensitivity of Tris (4-N, N-dimethyl- aminophenyl) methanethiol ” *J. Photopoly. Sci. Technol.*, **16**, pp. 187-190 (2003. 6).

- Nakazawa D., Tachikawa T., Handa C., Tokita S., “Development of Novel Color Former Containing Phenoxazine Moiety” J. Photopolym. Sci. Technol., **16**, pp. 191–194 (2003. 6).

工学部 機能材料工学科

- 小湊淳志, 柿崎浩一, 平塚信之, 下地膜を用いずに作製した c 軸配向 Ba フェライト薄膜の薄層化および生成機構, 粉体粉末冶金協会論文誌, Vol. **50**, No. 2, pp. 149–153 (2003. 2).
- 山田健伸, 柿崎浩一, 久保木孔之, 須田裕貴, 柴田一喜, 平塚信之, FePt フルオロカーボングラニューラー薄膜の微細構造および磁気特性, 日本応用磁気学会誌, Vol. **27**, No. 4, pp. 336–339, (2003. 4).
- 澤田大成, 山本 誠, 柿崎浩一, 平塚信之, Co 含有 Z 型フェライトの高周波磁気特性に及ぼす希土類イオン置換効果, 日本応用磁気学会誌, Vol. **27**, No. 4, pp. 359–362, (2003. 4).
- 松山直哉, 野田朋樹, 柿崎浩一, 平塚信之, アーク放電を用いた炭素系磁性体の作製および物性, 日本応用磁気学会誌, Vol. **27**, No. 4, pp. 375–378, (2003. 4).
- Shirai H, Tsukamoto T and Kurosaki K, Luminescent Silicon Nanocrystal Dots Fabricated by $\text{SiCl}_4/\text{H}_2\text{RF}$ Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Physica E **16** pp. 388–394 (2003).
- Kurosaki K, Hashimoto K, Nakao A, and Shirai H, Photoluminescence and Optical Characterizations of Nanocrystalline Silicon Dots Formed by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **42** pp. 6296–6302 (2003).
- Hashimoto K and Shirai H, Formation of Si:H:Cl Films at Low-Temperatures of 90–140 °C by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of a SiH_2Cl_2 – and – H_2 Mixture, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **42** pp. 1161–1167 (2003).
- Shirai H, Tsukamoto T and Kurosaki K, Low-Temperature Formation of Si-Nanocrystal Dots from Chlorinated Materials by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Optical Properties, Solid State Phenomena Vol. **93** pp. 275–280 (2003).
- Ito T, Hashimoto K and Shirai H, Surface Chemistry of Si:H:Cl Film Formation by rf Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiH_2Cl_2 and SiCl_4 , Jpn. J. Appl. Phys. **42** L1119–L1122 (2003).
- Shirai H, Seri Y and Kurosaki K, Nano-Crystalline Silicon Dots by Pulse RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **42** L1191–L1194 (2003).
- Shirai H, Ohkawara G and Nakajima M, High-Density Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Crystalline Silicon Films for Solar Cell Devices, Solid State Phenomena Vol. **93** 109–114 (2003).
- Ohkawara G, Nakajima M, Ueyama H, Shirai H, Relationship Between Microstructure and Photovoltaic Performance in Microcrystalline Silicon Film Solar Cells Fabricated by A High-Density Microwave Plasma, Thin Solid Films Vol. **427** pp. 27–32 (2003).
- H. Shirai, Role of Chlorine in the Nanocrystalline Silicon film Growth by RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Chlorinated Silanes, Thin Solid Films (in press)

- H. Shirai, T. Ito and J. Ikeda, Effect of the Disorder on the Crystallization in the Nanocrystalline Silicon Film Growth from Chlorinated Materials, J. Non-Crystalline Solids (in press)
- Sakai M., Kontani T. Nakamura O.* Takeyama K.*, Uwatoko Y**. Obi Y.*** and Takanashi K.***, (*CASIO) (**Univ. of Tokyo), (***)Tohoku Univ.), Electrical Transport and Optical Properties of Hydrogen Deficient YH₂ Films, Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
- Sakai M. and Yamaguchi M., A Nonlocal Theory of the Franz-Keldysh Effect in Semiconductor Quantum Wires, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (in press)
- Watanabe M., Matsuoka K., Kita E., Igai K., Higashi N., Miyagawa A., Watanabe T., Yanoshita R., Samejima Y., Terunuma D., Natori Y. and Nishikawa K., Oral therapeutic agents with highly clustered globotriose for treatment of Shiga toxin-producing-Escherichia coli infections, J. Infect. Dis., **189**, 360-368, (2004).
- Matsuoka K., Ohtawa T., Hinou H., Koyama T., Esumi Y., Nishimura S., Hatano K. and Terunuma D., Synthesis of a useful anomeric thioacetate of an N-acetyllactosamine derivative and its application, Tetrahedron Letters, **44**, 3617-3620, (2003).
- Tsuchida T., Shimazaki C., Hatano K., Matsuoka K., Aoki Y., Nohira H., Esumi Y. and Terunuma D., Preparation of new carbosilane dendrimers having terminal mesogens and investigation of their liquid crystal characteristics, Kobunshi Ronbunshu, **60** (10), 561-568, (2003).
- Tajima T., Hatano K., Sasaki T., Sasamori T., Takeda N., Tokitoh N., Takagi N. and Nagase S., Syntheses and structures of silicon analogues of cyclopropabenzene, Journal of Organometallic Chemistry, **1-2**, 686, (2003).
- Tajima T., Hatano K., Sasaki T., Sasamori T., Takeda N. and Tokitoh N., The first examples of stable benzenes fused with two three-membered rings, Synthesis and structures of the two stereoisomers of bis(silacyclopropa)benzenes, Chemistry Letters, **32** (3), 220-221, (2003).
- Denk M. K., Hatano K., Lough A. J., Synthesis and characterization of a carbene-SO₂ adduct - new insights into the structure and bonding of thiourea S, S-dioxides, European Journal of Inorganic Chemistry, **2**, 224-231, (2003).

生命科学分析分野

アイトープ実験施設, 動物飼育室

理学部 分子生物学科

- Y. Hihara, K. Sonoike, M. Kanehisa, and M. Ikeuchi, J. Bacteriol., **185**, 1719-1725 (2003), DNA microarray analysis of redox responsive genes in the genome of the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803.
シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 のゲノムにおけるレドックス応答遺伝子の DNA マイクロアレイ解析
- M. Muramatsu, and Y. Hihara, Planta., **216**, 446-453 (2003). Transcriptional regulation of genes encoding subunits of photosystem I during acclimation to high-light conditions in *Synechocystis* sp. PCC 6803.
Synechocystis sp. PCC 6803 の強光順化における光化学系 I サブユニット遺伝子の転写調節

- M. M. Hossain and H. Nakamoto, Curr. Microbiol., **46**, 70-76 (2003). Role of the cyanobacterial HtpG in protection from oxidative stress.
酸化ストレス防御に果たすシアノバクテリア HtpG の役割
- Asadulghoni, Y. Suzuki, and H. Nakamoto, Biochem. Biophys. Res. Commun., **306**, 872-879 (2003). Light plays a key role in the modulation of heat shock response in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803.
光は、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 の熱ショック応答制御に鍵となる役割を果たす
- 関根康介, 佐藤直樹 : 生物科学, **54**, 238-245 (2003).
プラスチド核様体の構造とグローバルな機能調節

理学部 生体制御学科

- W. Sakai, Y. Wada, Y. Naoi, C. Ishii and H. Inoue, DNA R epair **2** : 337-346 (2003). Isolation and characterization of the *Nerurospora crassa* *REV1* and *REV7* homologs: evidence for involvement in damage-induced mutagenesis.
アカパンカビの *REV1* と *REV7* ホモログ遺伝子の単離と解析: DNA 損傷による突然変異の誘導に関わっている証拠を提示。
- H. Kikuta, M. Kanai, Y. Ito, and K. Yamasu, Dev. Dyn., **228**, 433-450 (2003). *gbx2* homeobox gene is required for the maintenance of the isthmus region in the zebrafish embryonic brain.
gbx2 ホメオボックス遺伝子はゼブラフィッシュ胚の脳における峡部領域の維持に必要である
- H. Fukuro, C. Mogi, K. Yokoyama, and K. Inoue, Endoc.Pathol., **14**, 145-149 (2003). Change in Expression of Basic Fibroblast Growth Factor mRNA in a Pituitary Tumor Clonal Cell Line.
下垂体クローン細胞株における塩基性線維芽細胞増殖因子 mRNA 発現の変化
- K. Fujiwara, M. Maruyama, K. Usui, T. Sakai, H. Matsumoto, S. Hinuma, C. Kitada, and K. Inoue, Neurosci. Lett., **338**, 127-130 (2003). Appearance of prolactin-releasing peptide(PrRP)-producing neurons in the area postrema of adrenalectomized rats.
副腎摘除ラット最後野におけるプロラクチン放出ペプチド神経の出現について
- I. Sakata, M. Yamazaki, K. Inoue, Y. Hayashi, K. Kangawa and T. Sakai, Neurosci. Lett., **342**:138-186, (2003). Growth hormone secretagogue receptor expression in the cells of the stomach-projected afferent nerve in the rat nodose ganglion.
ラット nodose ganglion における胃に投射する求心性神経の成長ホルモン分泌刺激因子受容体の発現。
- 茂木千尋, 袋公美, 井上金治, ホルモンと臨床, **51**, 36-43 (2003).
皮下移植したラット下垂体細胞の腫瘍形成に伴う各種臓器重量の変化とホルモン産生細胞の分化について
- R. Wada, I. Sakata, H. Kaiya, K. Nakamura, Y. Hayashi, K. Kangawa and T. Sakai, Regul. Pept., **111**:123-128, (2003). Existence of ghrelin-immunopositive and expressing cells in proventriculus of the hatching and adult chicken.
孵化および成体ニワトリの前胃におけるグレリン免疫陽性・発現細胞の存在。

平成15年度活動状況報告

1. 総合科学分析支援センターガイダンスの開催

機器分析分野 出席者：計53名

平成15年4月15日（火）、17人

17日（木）、21人

18日（金）、15人

生命科学分析分野

・アイソトープ実験施設教育訓練の開催 出席者：200人

平成15年5月10日（土）

講演者：理化学研究所安全管理部調査役、安全管理課長兼務 上 蓑 義朋氏

題 目：「加速器を安全に利用するには－外部放射線の防護」

2. 定例セミナーの開催

第1回定例セミナー 32名参加

期 日：平成16年2月20日（金）13：00～17：00

講演者：（株）日立製作所 中央研究所 ULSI研究部 工学博士 青木 茂 氏

題 目：「透過電子顕微鏡(TEM)技術を利用した

半導体素子や生物試料などの微細構造解析」

講演者：横浜金属株式会社 常務取締役 高橋 國彦 氏

題 目：「最先端電子機器(携帯電話など)からの貴金属リサイクル技術と

環境ビジネスのあり方」

3. 総合科学分析支援センター開所式及び記念講演

・開所式 84名参加

期 日：平成15年7月22日（火）15：30～15：50

・記念講演 105名参加

期 日：平成15年7月22日（火）15：50～16：45

講演者：筑波大学遺伝子実験センター長 藤村達人氏

題 目：「環境浄化植物の構築をめざして」

3. 総合科学分析支援センター機関誌、速報誌の発行

M a L S F O R U M Vol. 1 (H16.2)

M L S R C N e w s No. 1 (H15.4.9) No. 2 (H15.5.15) No. 3 (H15.7.15)

No. 4 (H15.10.14) No. 5 (H15.12.8)

4. 各種講習会の開催

1) ガスクロマトグラフ質量分析装置（センター：院生向け基礎・応用コース）

基礎（ダイレクト及びガスクロ）、応用コース：FAB法、高分解能測定法

2) 超伝導核磁気共鳴装置（センター：200、300、400MHz院生向け基礎コース）

3) その他各機器の指導者による講習会（4年次生、院生対象）

5. サマーセミナー（第8回）の実施

16名参加

期 日：8月25日（月）

会 場：大宮ソニックシティカレッジ

- 1) 講 師：埼玉大学理学部物理学科 毛利 信 男 教授
題 目：新しい高圧力の科学
- 2) 講 師：日立サイエンスシステムズ・那珂カスタマーセンター
サイエンスラボラトリー 中 澤 英 子 医学博士
題 目：バイオ電子顕微鏡－透過電子顕微鏡とその応用
- 3) 講 師：株式会社 島津製作所 ライフサイエンスビジネスユニット
ライフサイエンス研究所 渡 邊 俊 宏 氏
題 目：MALDI-MSの開発とその歴史について

○総合科学分析支援センター運営委員会

第1回(H15.5.21)

1. 各分野委員会及び専門委員会の設置について
2. 平成15年度研究基盤支援促進経費及び研究基盤支援設備費について
3. 開所式について

第2回(H15.7.23)

1. 分野委員の承認について
2. 専門委員会について

第3回(H15.10.7)

1. 平成14年度決算について
2. 平成15年度予算について
3. 専門委員会内規について

第4回(H15.12.10)

1. 平成17年度概算要求について

○総合科学分析支援センター管理委員会

第1回(H15.12.19)

1. センター長人事について
2. センター専任教官人事について

○第7回国立大学機器・分析センター会議の開催（幹事校：千葉大学分析センター）

期 日：平成15年11月7日（金）
場 所：ホテルサンガーデン千葉
出 席：40大学（69名）

各機種講習会

H16. 3月末日現在

機 器 名	所 属	指 導 者	講 習 日	受講者数
核磁気共鳴装置 AM400	基礎化学	斎藤(雅)	4/2	1
	〃	藤 原	4/15・16, 23	3
	応用化学	廣 瀬	10/28	1
	分析支援	設 楽	7/11	1
	分析・応化	青木・設楽	11/10・20	1
核磁気共鳴装置 AC200	基礎化学	佐藤(勝)	4/18	2
	〃	佐藤(大)	5/12	3
	〃	杉 原	4/9・10	5
	〃	藤 原	4/15・16, 23, 5/7	14
	〃	斎藤(雅)	5/9・12	3
	〃	長谷川	4/2	2
	応用化学	久 保	4/12	3
	〃	太刀川	4/4	1
	〃	廣 瀬	4/22	5
	〃	青 木	4/21・23・28, 3/9・22	5
	〃	大 塚	5/23	1
核磁気共鳴装置 AC300P	基礎化学	佐藤(勝)	4/18	2
	〃	藤 原	4/15・16, 23, 5/7	14
	〃	斎藤(雅)	5/9・12	3
	〃	長谷川	4/2	2
	〃	佐藤(大)	5/12	3
	〃	杉 原	4/9・10	5
	応用化学	久 保	4/12	3
	〃	太刀川	4/4	1
	〃	廣 瀬	4/22	5
	〃	青 木	4/21・23・28, 3/9・22	5
AVANCE400 (DRX400)	基礎化学	藤 原	6/4・5/19	2
	〃	斎藤(雅)	4/24	1
	〃	永 澤	8/21	1
	分析支援	設 楽	6/3・7/14	2
	機能材料	小 山	4/24・9/22・1/13	3
走査型分析電子顕微鏡 S-2400	応用化学	大 嶋	5/28・29	1
	〃	徳 永	11/13・14	1
	機能材料	柿 崎	3/28・5/7・16, 3/30・31	5
	電気電子	内 田	5/21・28	3
	機 械	玉 川	4/7・17, 5/9・21・23, 3/18	8

機 器 名	所 属	指 導 者	講 習 日	受講者数
走査型分析電子顕微鏡 S-2400	生体制御 基礎化学 分析支援	井上(金) 中 原 黒 川	11/12 5/16 5/19・20, 27・28, 6/2・3, 7/14・15, 11/25・26	3 1 10
高分解能走査型分析 電子顕微鏡 S-4100	応用化学 基礎化学	大 嶋 中 原	11/25・26, 3/26 5/16	2 1
X線回折装置 RAD-B	応用化学 電気電子 〃 機能材料 〃 分析支援	柳 瀬 明 連 谷 治 柿 崎 後 閑 黒 川	5/14・23, 7/16 11/20・21 11/13・18 5/30, 6/27, 3/11 4/2・4, 24・25・30, 6/23, 10/16・20 4/11, 30, 5/26, 6/17・24・26, 11/14	3 1 1 14 14 13
赤外分光光度計 System2000R	基礎化学 〃 〃 応用化学	森 岡 長谷川 坂本(章) 柳 瀬	5/13 4/15 10/16・17, 1/9 3/30・31	2 1 3 2
FT-IR2000	機械工学 基礎化学	蔭 山 坂本(章)	4/23 1/9	1 1
高出力X線回折装置(横型) MXP18A	機能材料	柿 崎 後 閑	4/30, 10/14, 3/22 6/9・18	11 1
蛍光X線分析装置 PW2400	応用化学 機能材料	徳 永 柿 崎	1/15 5/2	3 5
走査トンネル電子顕微鏡 Nano ScopeⅢ	機能材料 〃 基礎化学 電気電子	白 井 後 閑 森 谷 明 蓮	9/24 10/17・22・27・11/4, 1/13・14 3/1・26, 3/20・31 11/19・20・21	3 3 2 3
ICP/AES	応用化学	君 島	11/4・14, 3/18	4
常磁性共鳴装置 ESR(EMX)	基礎化学 〃 〃	永 澤 永澤・矢野 若 狭	4/18 5/15 5/14	2 1 3

機 器 名	所 属	指 導 者	講 習 日	受講者数
常磁性共鳴装置 ESR(EMX)	機能材料	本 多	4/18	3
ELEXSYS580	基礎化学	永 澤	8/4・5	1
質量分析装置 GC/MS	基礎化学 応用化学	斎藤(雅) 青 木	7/10 3/10・23	2 2
Auto MS	応用化学	君 島	3/18	3
複合表面分析装置 ESCA	機能材料	斉藤(由)	2/3・4	1
超音波顕微鏡	機械工学	荒 居	4/25・30, 7/17・8/20	4
単結晶 x 線構造解析装置	基礎化学	藤 原	6/26・27	1
迅速結晶構造解析装置 DIP3000	基礎化学	藤 原	11/17・18	1
4軸型単結晶構造解析装置 MXC3K	基礎化学	藤 原	11/17・18	1
4軸型単結晶構造解析装置 18K	基礎化学	藤 原	11/17・18	1
複合形熱分析装置	分析支援 応用化学 基礎化学	齋藤(英)・ 柳 瀬 ヴァレヌーヴ	10/8・10 4/15・5/13・8/4・1/26	1 11
JMS-700AM	基礎化学 〃	斎藤(雅)・ 佐藤(大)	2/4	1
LC-MS (Maeiner)	分析支援 基礎化学	設 楽 藤 原	9/24・11/20・12/9 12/8	10 2
カンブリッジ結晶構造 データベース	分析支援 基礎化学	齋藤(英) 杉 原	8/5・2/7 8/5	2 2
CCD型結晶構造解析装置 SMART APEX	分析支援 基礎化学	齋藤(英)・ 藤 原	2/3	3
合 計			延べ日数 185	287

埼玉大学総合科学分析支援センター委員会委員名簿

平成 16 年 4 月 1 日現在

氏 名	所 属 等	任 期	備 考 (内 線)
廣 瀬 卓 司	センター長	平成 1 8 年 3 月 3 1 日	応用化学 4 5 9 6
松 崎 博	センター 助教授		4 3 2 2
黒 川 秀 樹	センター 助教授		4 8 5 6
齋 藤 英 樹	センター 講 師		5 1 0 1
芦 田 実	教育学部 教 授	平成18年 3 月 3 1 日	理科教育 3 8 0 1
小 林 秀 彦	工 学 部 教 授	平成18年 3 月 3 1 日	応用化学 4 5 7 2
長谷川 登志夫	理 学 部 助教授	平成18年 3 月 3 1 日	基礎化学 4 8 7 0
今 田 寛	総合情報 助教授	平成18年 3 月 3 1 日	総合情報 5 2 0 1

各分野委員会委員名簿

埼玉大学総合科学分析支援センター機器分析分野委員名簿

平成 16 年 4 月 1 日現在

氏 名	所 属 等	任 期	備 考
廣 瀬 卓 司	センター長	平成17年7月22日	応用化学4596
小 林 秀 彦	工 学 部 教 授	平成17年7月22日	応用化学4572
荒 居 善 雄	工 学 部 助教授	平成17年7月22日	機械工学4446
照 沼 大 陽	工 学 部 教 授	平成17年7月22日	機能材料4618
石 渡 光 正	理 学 部 教 授	平成17年7月22日	物 理4254
長谷川登志夫	理 学 部 助教授	平成17年7月22日	基礎化学4870
坂 本 章	理 学 部 助教授	平成17年7月22日	基礎化学4305
黒 川 秀 樹	センター 助教授	平成17年7月22日	4856
齋 藤 英 樹	センター 講 師	平成17年7月22日	5101
中 村 市 郎	センター 助 手	平成17年7月22日	4251

埼玉大学総合科学分析支援センター生命科学分野委員名簿

平成 16 年 12 月 1 日現在

氏 名	所 属 等	任 期	備 考
廣 瀬 卓 司	センター長	平成17年7月22日	応用化学4596
坂 井 貴 文	理 学 部 教 授	平成17年7月22日	生体制御4308
大 西 純 一	理 学 部 助教授	平成17年7月22日	分子生物4312
西 垣 功 一	工 学 部 助教授	平成17年7月22日	機能材料4619
王 青 躍	理工学研究科助教授	平成17年7月22日	環境制御4626
松 崎 博	センター 助教授	平成17年7月22日	4322
畠 山 晋	センター 講 師	平成17年7月22日	4346

各機器専門委員一覧

◎印：委員長

委員会名	装置名(略称)	学部	学科		委員名(敬称略)	備考
NMR専門委員会	AC300P	理学部	基礎化学科		永澤 明	
	AC200	理学部	基礎化学科		杉原 儀昭	準保守責任者
	AM400	理学部	基礎化学科		藤原 隆司	準保守責任者
	DRX400	理学部	物理学科		石渡 光正	
		工学部	応用化学科		久保 由治	
		工学部	機能材料工学科		石丸 雄大	
		総合科学分析支援センター		◎	齋藤 英樹	
		総合科学分析支援センター			設楽 浩明	保守責任者
ESR専門委員会	EMX6/1 ELEXSYS580	理学部	基礎化学科		永澤 明	準保守責任者
		理学部	基礎化学科		藤原 隆司	
		理学部	基礎化学科		若狭 雅信	
		総合科学分析支援センター		◎	齋藤 英樹	
		総合科学分析支援センター			設楽 浩明	保守責任者
元素・質量分析 専門委員会	AutoMs	理学部	基礎化学科		齋藤 雅一	準保守責任者
	700AM	理学部	基礎化学科		佐藤 大	
	DX303	理学部	基礎化学科		藤原 隆司	準保守責任者
	Mariner	工学部	応用化学科		君島 克憲	準保守責任者
		工学部	機能材料工学科		松岡 浩司	
		総合科学分析支援センター		◎	黒川 秀樹	
		総合科学分析支援センター			久保 正雄	保守責任者
		総合科学分析支援センター			設楽 浩明	保守責任者
X線分析専門委員会	RAD-B	総合科学分析支援センター		◎	黒川 秀樹	保守責任者
	PW2400	総合科学分析支援センター			中村 市郎	
	MXP18VA	工学部	応用化学科		柳瀬 郁夫	準保守責任者
	MXP18A	工学部	応用化学科		徳永 誠	準保守責任者
	V-RIETAN	工学部	機能材料工学科		白井 肇	
		工学部	機能材料工学科		柿崎 浩一	準保守責任者
熱分析専門委員会	TG-DTA/FTIR	総合科学分析支援センター		◎	齋藤 英樹	保守責任者
	DSC	理学部	基礎化学科		中原 弘雄	
	TMA	理学部	基礎化学科		ヴィレヌーヴ真澄美	

◎印 : 委員長

委員会名	装置名(略称)	学部	学科		委員名(敬称略)	備考
表面複合分析 専門委員会	ESCA/AES	総合科学分析支援センター		◎	黒川 秀樹	保守責任者
	SPM III/AFM	総合科学分析支援センター			中村 市郎	
	S-4100	工学部	電気電子 システム工学科		小林 信一	
	S-2400	工学部	応用化学科		柳瀬 郁夫	
		工学部	応用化学科		大嶋 正明	準保守責任者
		工学部	応用化学科		徳永 誠	準保守責任者
		工学部	機能材料工学科		白井 肇	準保守責任者
		工学部	機能材料工学科		柿崎 浩一	
		理学部	基礎化学科		ヴィレヌーヴ真澄美	
分光分析 専門委員会	IR μ s/SIRM	理学部	基礎化学科		坂本 章	準保守責任者
	SYS2000NIR	理学部	基礎化学科		佐藤 勝	
	SYS2000	工学部	応用化学科		大塚 壮一	
	JIR-100	工学部	応用化学科		久保 由治	
	C4780	工学部	機能材料工学科		白井 肇	準保守責任者
		総合科学分析支援センター		◎	黒川 秀樹	保守責任者
		総合科学分析支援センター			久保 正雄	保守責任者
ICP専門委員会	PLASUMAX1	工学部	応用化学科		君島 克憲	準保守責任者
	JICP-PS1000U	理学部	基礎化学科		永澤 明	
		総合科学分析支援センター		◎	黒川 秀樹	
		総合科学分析支援センター			久保 正雄	保守責任者
分子構造解析 専門委員会	MXC18KHF	総合科学分析支援センター		◎	齋藤 英樹	保守責任者
	MXC3KHF	理学部	基礎化学科		石井 昭彦	
	DIP3000	理学部	基礎化学科		杉原 儀昭	
	SMART APEX	理学部	基礎化学科		藤原 隆司	
	CSD	工学部	応用化学科		太刀川 達也	
材料解析システム 専門委員会	HSAM220	工学部	機械工学科		荒居 善雄	準保守責任者
	Tytron250	工学部	機械工学科		玉川 達夫	
	PEMI- II	総合科学分析支援センター		◎	齋藤 英樹	
		総合科学分析支援センター			設楽 浩明	保守責任者

編集後記

この秋は例年になく暖かな日々が続いておりましたが、そろそろ本格的な寒さが到来して参りました。本年度4月、国立大学は国立大学法人として21世紀の新たな高等教育と学術研究の発展を担って再出発いたしました。しかし、法人化への準備期間が短かったこともあり、本学においても全教職員の多大な労力をかけて、山積する問題への対応が現在も行われております。新たな埼玉大学としての将来が見とおせない中、激動の時期はしばらく続いていくと思われます。昨年度4月、一足早く再出発いたしました総合科学分析支援センターにつきましても大きな変革の流れの中、教育研究支援施設として与えられた業務の遂行と時代の要請する新たな役割に対して、日々、スタッフ全員で努力いたしております。また、皆様の多大なご協力とご支援により、本年度も滞りなくセンターの運営が行われておりますことを感謝し、ここに厚く御礼申し上げます。今後ともご支援・ご協力の程、お願い申し上げます。

昨年、衣替えした本センター機関誌も第2号の発刊となりました。今年も多くのお寄せいただきました。《マイレビュー》として本年度ご退職なされる吉岡先生にご研究を総説していただきました。《定例セミナー》でご講演いただいた青木氏、高橋氏に最先端の機器に関するご紹介をしていただきました。《Summer School》の講師をお引き受けいただいた岩田先生、野崎先生にその内容を概説していただきました。《forum in FORUM》は斎藤先生に測定機器、坂本先生に科学計算について解説いただきました。お忙しいところを快く原稿をお寄せいただきました執筆者の皆様方には、この場をお借りして御礼申し上げます。

本号の表紙は事務補助の丸山君が前回のデザインの一部を更新しました。

本誌の編集は、以下の編集委員が担当いたしました。

廣瀬卓司（総合科学分析支援センター長）

松崎 博（総合科学分析支援センター 助教授）

黒川秀樹（総合科学分析支援センター 助教授）

齋藤英樹（総合科学分析支援センター 講師）

中村市郎（総合科学分析支援センター 助手）

なお、原稿の整理、印刷所との連絡などには、久保技師、設楽技師、新美技術職員、永原さん、事務補助の丸山君にお世話になりました。（文責 齋藤英樹）

MaLS FORUM

埼玉大学総合科学分析支援センター機関誌

No.2 2004.12

発行者 埼玉大学 総合科学分析支援センター

さいたま市桜区下大久保 255

印刷所 文進堂印刷株式会社

岩槻市仲町 1-10-13