



秋 田 大 学
大学院理工学研究科

研 究 報 告

第 37 号

Online edition ISSN 2432-4116
Print edition ISSN 2432-4108

秋田大学 大学院理工学研究科 研究報告

第 37 号

平成 28 年 10 月

目 次

解説

大環状ホスト・チアカリックスアレーンの分子認識とその応用 濱田文男 1

研究報告

マイクロテクスチャリング表面における霜成長過程のその場 SEM 観察と表面設計指針 野老山貴行 15

鉱山跡地坑内における熱環境の計測および理論的検討について 川辺金光, 千田恵吾 23

北海道, 登別の降水の水素・酸素同位体比 川原谷浩, 安孫子勤, 松葉谷治 31

短報

IP ネットワークを介した小形 DC モータ制御系の通信遅延時間に基づく PI パラメータのチューニングに関する一検討
..... 松尾健史, 佐藤諒, 上岡本寛, 三浦武, 田島克文 37

研究論文目録 (2015) 41

平成 27 年度博士論文題目リスト 73

平成 27 年度修士論文題目リスト 74

秋田大学 大学院理工学研究科

編集委員会

数理・電気電子情報学専攻 電気電子工学コース

佐藤 祐一

(委員長)

生命科学専攻
生命科学コース

松村 洋寿

物質科学専攻
応用化学コース

井上 幸彦

物質科学専攻
材料理工学コース

棗 千修

数理・電気電子情報学専攻
数理科学コース

中江 康晴

数理・電気電子情報学専攻
人間情報工学コース

高谷 眞弓

システムデザイン工学専攻
機械工学コース

山本 良之

システムデザイン工学専攻
創造生産工学コース

廣瀬 圭

システムデザイン工学専攻
土木環境工学コース

荻野 俊寛

共同ライフサイクル
デザイン工学専攻

魯 小葉

附属理工学研究センター

網田 和宏

解説論文の企画の意図

研究報告編集委員会

本号では、本学理工学研究科特任教授(同名譽教授)の濱田文男先生に解説論文をご寄稿いただきました。先生は現在、東北大学を中心とした素材技術研究開発拠点形成事業である「東北発素材技術先導プロジェクト」の中の「希少元素高効率抽出技術領域, 化学分離グループ」に所属されご研究に携わっております。また、これまでも文部省科学研究費特定領域研究(A)「新しい材料システム構築のための分子シンクロナイゼーション」などをテーマとして先導のご研究をされるとともに、数多くの特許取得や原著論文・著書のご執筆などをされております。

本解説論文は、分子認識機能を有する有機分子を合成し、その機能性の拡張と高次化を目的とされる中で、“カリックスアレーン”と呼ばれる芳香族由来で聖杯の形をした有機分子における連結基が硫黄の“チアカリックスアレーン”に関する合成法、および各種金属錯体結晶とその機能性などに関して、これまでのご研究の成果を基にまとめられたものです。

濱田先生のご研究を紹介いただいた本企画が、読者の皆様のご活動を発展させる上でお役に立てれば幸いです。

解説

大環状ホスト・チアカリックスアレーンの分子認識とその応用

濱田 文男**

Molecular Recognition and Application in Industrial Field Based on Macrocylic Host Thiocalixarene System

Fumio Hamada**

Abstract

Thiocalixarene (TCA), which is a macrocyclic host molecule, where benzene rings are combined with sulfur atom. TCA has unique capability such as making an inclusion compound in the cavity by non-covalent interactions such as hydrophobic, hydrogen bonding, π - π , and van der Waals interactions. Such an interaction between intra molecule or inter molecules are making beautiful 3D architecture, which is able to create intelligent molecular such as nanoscale capsules and cage structures. Those interactions play an important role in the living systems, frequently occur in supramolecular assemblies. These assemblies have great potential for selective guest encapsulation, drug delivery, transport, and catalysis in many applications, since the interior spaces can be functionalized to achieve different desirable functions. In an addition, TCA has affinity for the metal ion because of due to sulfur, which seems to be preferable for infinite intermolecular interaction in the solid state because their bridging sulfur moieties have a high affinity toward a wide range of metal ions, moreover in even the application field, metal extraction capability in especially for the platinum group metals (PGM) is so large.

1. はじめに

p-tert-ブチルフェノールと SCl_2 との逐次反応で *p*-tert-ブチルフェノールが 4 個環状に連なった *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンが 1993 年, 曾根ら⁽¹⁾により初めて合成された. その合成収率は低く機能性の開発研究に必要な原料確保には至らなかった. 1997 年に宮野らの研究グループと (株) コスモ総合研究所との共同⁽²⁾で 2 段階反応による大量合成法が確立された. 当時, メチレン鎖で環状に連なった *p*-tert-ブチルカリックスアレーンは聖杯の形をとる有機分子として注目されていた. ちなみにキリスト教の儀式である聖餐に用いられる杯をカリックスと称しラテン語では *Calix* という. カリックスアレーンとは芳香族を意味するアレーンと杯を意味するカリックスの造語であり芳香族由来で聖杯の形を有する有機分子という意味である. 杯に由来する空孔に様々な有機分子の取り込みにより包接化合物形成を行う超分子のキャンディデートである. *p*-tert-ブチルカリックスアレーンと呼称する場合と *p*-tert-ブチルを省略し単にカリックスアレーンと称する場合がある. *p*-tert-ブチルチアカリックスアレーンのチアは硫黄を意味し連結基が硫黄である

カリックスアレーンの類縁体という意味である. 図 1 と図 2 に水 3 分子を包接した 4 量体の水溶性カリックス[4]アレーンと聖杯カリスの構造をそれぞれ示す.

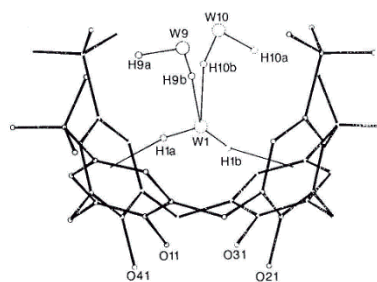


図 1 水溶性カリックス[4]アレーンが水 3 分子を包接した結晶構造⁽³⁾



図 2 聖杯カリス

2016 年 8 月 24 日受理

**秋田大学大学院理工学研究科, Graduate School of Engineering Science, Akita University

チアカリックスアレーンの機能は空孔内に有機分子を取り込み包接化合物の形成、空孔を分子フラスコと見做し、空孔内での有機合成や触媒としての機能及び空孔に薬物を取り込み局所に薬物を輸送するシステム、あるいは光応答性残基を導入しゲスト認識に伴う波長シフトによるセンシング応答など数多くの機能が報告されている⁽⁴⁾。 *p*-*tert*-ブチルチアカリックスアレーンは分子内に硫黄原子を含むことから、孤立電子対及び 3d 軌道の空軌道に由来する金属親和性及び電子の受け入れ能力で新たな結合の可能性があり、カリックスアレーンには無いチアカリックスアレーンに特有な機能性と反応性に由来する開発研究が可能となる。本稿においては(1)チアカリックスアレーン合成法について、(2)チアカリックスアレーン金属錯体結晶について、(3)水溶性チアカリックスアレーンの金属錯体構造について、(4)金属を介さない超分子形成について、(5)チアカリックスアレーン白金族金属に対する金属捕捉について解説する。

2. チアカリックス[n]アレーン合成法について

曾根らによるチアカリックス[4]アレーン合成法は多段階反応を経るため合成収率は低い⁽¹⁾。図3に合成ルートを示す。

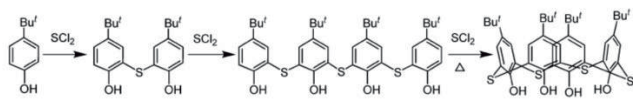


図3 曾根らによる多段階合成反応⁽¹⁾

宮野らは図4に示す方法にて *p*-*tert*-ブチルフェノールと硫黄を塩基存在下、加熱することで硫化水素の発生を伴って 4 量体の *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(1)を反応混合物から 54%の収率を得ている⁽²⁾。6 量体(2)、8 量体(3)の生成も確認している。

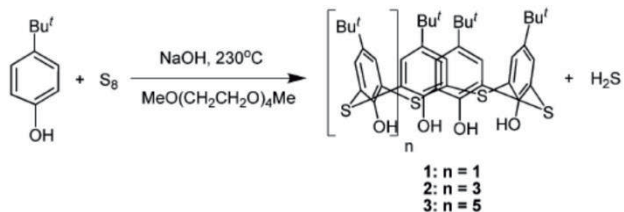


図4 宮野らによる合成法⁽²⁾

さらに宮野ら⁽⁵⁾は図5示す方法で硫黄架橋フェノール 2 量体を出発原料として環化させることで 83%の高収率で目的物を単離している。このとき条件を選ぶことで 6 量体である *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンを 5%、8 量体である *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーンを 4%

の収率で得ている。

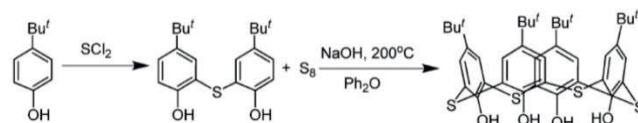


図5 2 量体からの *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンの合成⁽⁵⁾

表1 鑄型効果⁽⁶⁾

| Run | Template | Yield (%) | | |
|-----|-------------------|-----------|------|------|
| | | TC4A | TC6A | TC8A |
| 1 | Terephthalic acid | 41.9 | 5.2 | 1.6 |
| 2 | Phthalic acid | 64.2 | 0 | 0 |
| 3 | Isophthalic acid | 12.6 | 3.6 | 0.8 |
| 4 | Benzoic acid | 24.2 | 9.1 | 0 |
| 5 | Glutaric acid | 41.5 | 5.9 | 0 |
| 6 | Acetic acid | 13.3 | 10.6 | 0 |
| 7 | Phenol | 25.2 | 3.4 | 0.5 |
| 8 | No template | 20.7 | 2.0 | 0 |

Temperature: 230°C, Reaction Time: 4h, Catalyst: NaOH

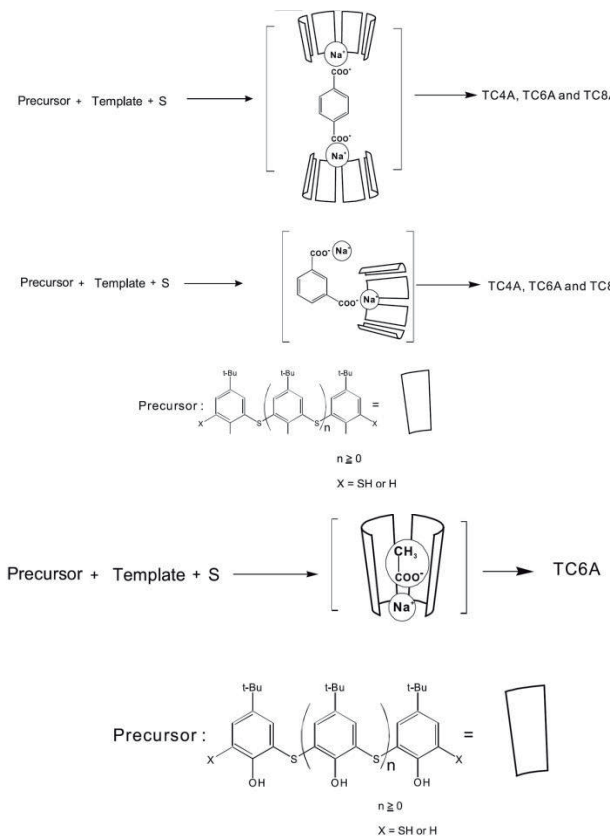


図6 近藤らによる改良合成法⁽⁶⁾

これは硫黄架橋フェノール 2 量体からの収率であり, *p*-*tert*-ブチルフェノールからの収率ではないため, さらに簡便で且つ収率の高い合成法が求められた. 6, 8 量体の改良合成法については近藤⁽⁶⁾, 木室ら⁽⁷⁾の報告がそれぞれある. 近藤らは環サイズを制御する目的で鑄型となるテレフタル酸を用い強塩基の水素化ナトリウムの存在下, *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーン(TC6A)を 8.8%, *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーン(TC8A)を 7.8%の収率で得ている. 表 1 に鑄型効果を示す. 近藤らの合成法を図 6 に示す. その後, 木室らは *p*-*tert*-ブチルフェノールを 180 度にて 24 時間反応し非環状オリゴマーの合成を行い, 反応温度を 230 度に上昇させることで環化反応に進み, 5 時間の反応で *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンを 18.1%の収率で得ている. 一方, 24 時間反応では *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンを 77%, *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーンを 4.6%の収率で得, *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンは得られなかった. これは一度生成した *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンが長時間の加熱により分解・非環化の後に 4 量体に変換されるためである. 表 2 に反応時間によるそれぞれの収率 (収量) を示している.

表 2 チアカリックスアレーン一段階反応; 反応時間及び *p*-*tert*-ブチルフェノールと NaOH のモル比⁽⁷⁾

| Run | Conditions | | Yield %/g ^c | | |
|-----|---------------------|--------------------------|------------------------|----------|---------|
| | NaOH ^{a,b} | T °C:time h ^b | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 0.004/0.1 | 180:24/230:5 | 10.1/3.6 | 18.1/6.5 | 0/0 |
| 2 | 0.004/0.1 | 180:24/230:12 | 53.4/19.3 | 7.5/2.7 | 2.7/1.0 |
| 3 | 0.004/0.1 | 180:24/230:24 | 77.0/27.8 | 0/0 | 4.6/1.7 |
| 4 | 0.004/0.1 | 180:24/230:48 | 72.8/26.3 | 0/0 | 1.5/0.5 |
| 5 | 0.004/none | 180:24/none | 1.6/0.6 | 0/0 | 0/0 |
| 6 | 0.002/0.102 | 180:24/230:5 | 15.0/5.4 | 12.6/4.6 | 0/0 |
| 7 | 0.02/0.084 | 180:24/230:5 | 29.3/10.6 | 7.9/2.9 | 0.3/0.1 |

^a Molar ratio with 0.2 mol of *p*-*tert*-butylphenol

^b For the first/second step, respectively

^c Isolated yields of 1, 2, and 3

3. チアカリックスアレーン金属錯体結晶について

金属錯体は中心金属と有機配位子の組み合わせから, 多様な電子状態となる多彩な幾何構造のビルディングブロックとして幅広く利用されている. チアカリックスアレーンはフェノール性水酸基及び架橋硫黄, さらにには硫黄残基を酸化することで生成するスルホニル基, スルフェニル基を有しており多座配位子として多核錯体を生成することが期待される. 当初, チアカリックスアレーン多核金属錯体結晶に関しては遷移金属との錯体形成が報告された⁽⁸⁾. 図 7 に *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン

と遷移金属ニッケルとランタナイド金属であるデスプロシウム (Dy) 錯体(1) 及びテリブウム (Tb) 錯体(2)の二核錯体構造を示す. Dy 錯体のみが単分子磁石の特徴である遅い磁気緩和が観測され 3d 多核の場合よりはるかに高い温度で長い磁気緩和時間を有している (図 8).

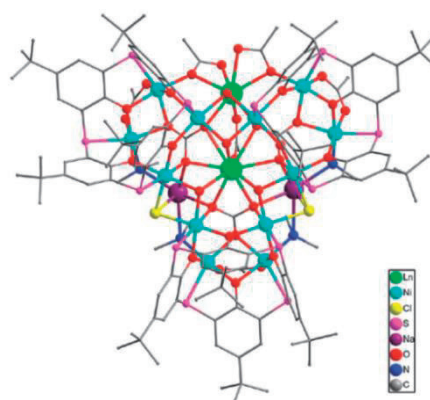


図 7 *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンと遷移金属(ニッケル)とランタノイド金属デスプロシウム錯体(1: Ln=Dy)及びテリブウム錯体(2: Ln=Tb)二核錯体構造⁽⁸⁾

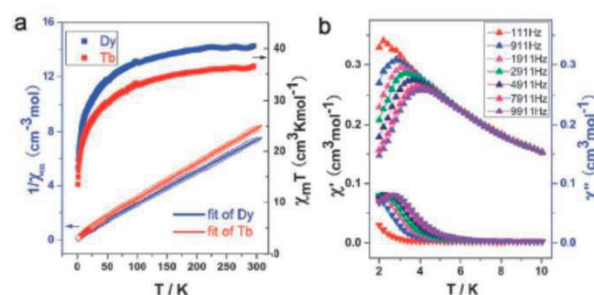


図 8 (a) 1000 Oe (エルステッド)での 1 (Dy) 2 (Tb) の磁化率の温度依存性. 実線はキュリー・ワイス則にフィットしている. (b) 直流 2000 Oe, 交流 3 Oe の静的な磁場下での錯体 1 の交流磁の in phase 成分 (top) と out of phase 成分 (bottom) の温度依存性⁽⁸⁾

Yan らはマンガン (Mn) 錯体について, *p*-*tert*-ブチルスルホニルチアカリックス [4]アレーン, KF, MnCl₂ 錯体(1) 及び *p*-*tert*-ブチルスルホニルチアカリックス[4]アレーン, 18-クラウン-6, MnCl₂ との錯体結晶 (2) の合成を行い図 9 及び図 10 に示す x 線結晶構造を明らかにし, その光物理学的挙動について報告した⁽⁹⁾. 多くの金属錯体は特有の美しい色を持つ. これは金属原子の d 軌道が配位によって分裂し, このエネルギー差が可視光領域の光

エネルギーと一致するためである。図 11 に励起波長 350 nm による ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ d-d 遷移に基づく発光スペクトルを示す。666 nm に最大発光強度をもつ。351, 283 nm の最大発光は $\pi-\pi^*$ に由来するものである。

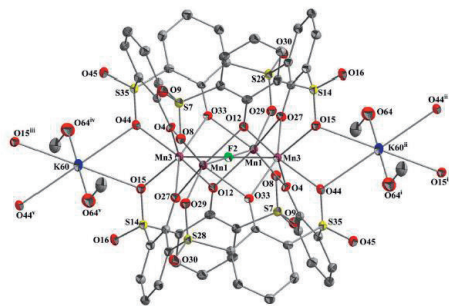


図 9 錯体 1 の ORTEP 図⁽⁹⁾

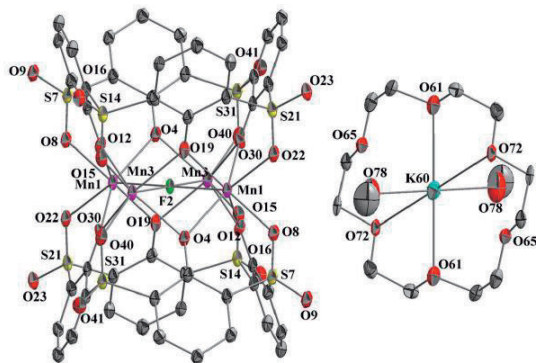


図 10 錯体 2 の ORTEP 図⁽⁹⁾

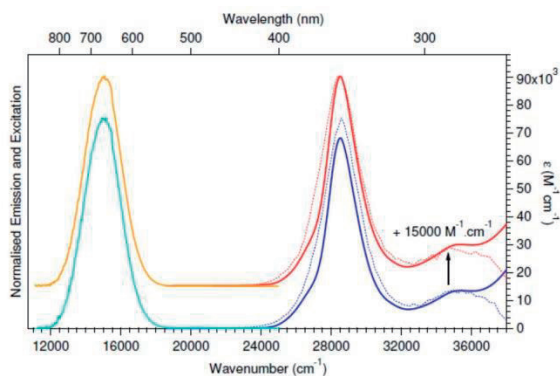


図 11 1 及び 2 の DMF 溶液中での吸収スペクトル (1: 赤の曲線, 2: 濃い青の曲線) ; 励起スペクトル (1: 赤の点線の曲線, 2: 青の点線の曲線) ; 発光スペクトル (1: オレンジの曲線, 2: 淡い青の曲線) ⁽⁹⁾

このように金属錯体は中心金属と有機配位子の組み合わせから、多様な電子状態と多彩な幾何構造の創製が可能となる。原子、分子を制御するボトムアップ式の利点は形状制御と共に電子状態制御できる点であり、トップダウン式では難しい“特異なナノサイズ磁石”を創製することが可能である。触媒や分子認識素子としてのみならず、分子集合体のビルディングブロックとして幅広く活用される。

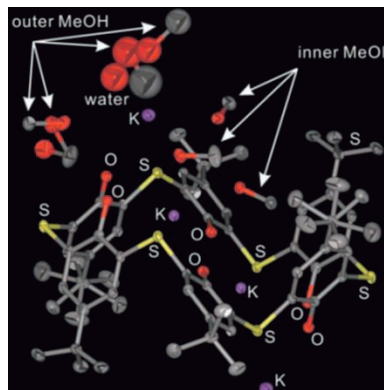


図 12 *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造⁽¹⁰⁾

アルカリ金属塩に関しては遠藤ら⁽¹⁰⁾による *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーンとカリウム錯体の報告が最初である。カリウム錯体を図 12 に示す。外部に位置するアウターメタノール 4 分子, 内部に位置するインナーメタノール 3 分子を包接していることが分かる。結晶の下側にも同様の数のメタノールが包接されているため 1 分子の *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体は 14 分子のメタノールを包接していることになる。図 13 に *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の分子シート構造と *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の透視図を示す。*p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体はゼオライト様多孔質結晶構造のため空孔を有していることが分かる。

分子集合体を形成する際にターシャールブチル基が隣接した *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーンが疎水相互作用により接近していることが分かる。図 14(a)に *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体からメタノールを脱着した時の PXRD パターン(1), 再度メタノールを吸着した後の PXRD パターン(2), 及び *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造から計算により得た PXRD パターン(3)を示した。メタノール再吸着後の PXRD パターンは *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造から得た PXRD パターン(3)により近似している。図 14(b)では *p*-tert-ブチ

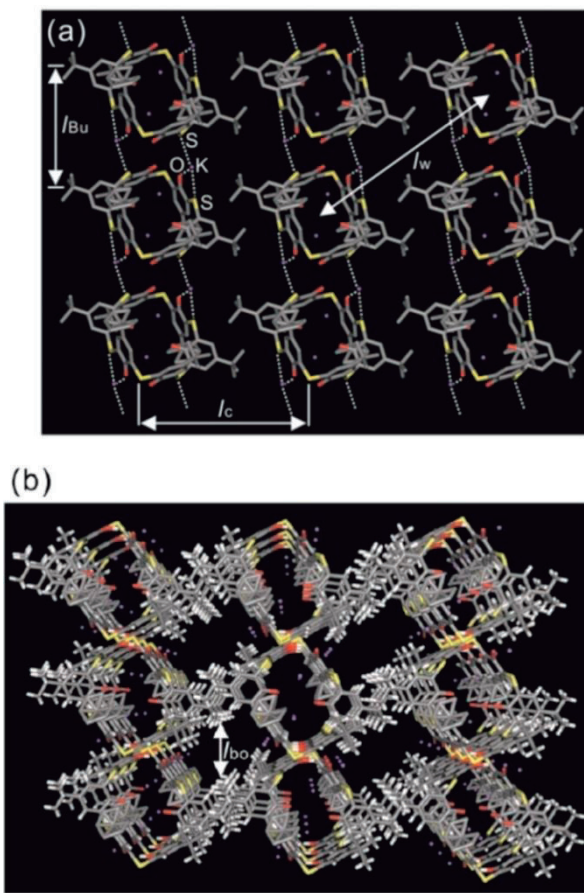


図 13 (a) *a-c* 平面から見た *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の分子シート構造
(b) *b* 軸から見た *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の透視図. $l_c = \text{ca. } 16.6 \text{ \AA}$, $l_w = \text{ca. } 9.9 \text{ \AA}$, $l_{bo} = \text{ca. } 7.2 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁾

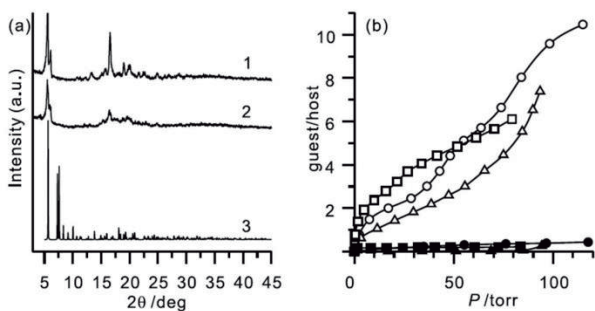


図 14 (a) *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の PXRD パターン(1-3),
(b) *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体 (○: メタノール, △: ベンゼン, □: 酢酸エチル) 及び *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン (●: メタノール, ▲: ベンゼン, ■: 酢酸エチル) の揮発性有機物ガス吸着挙動⁽¹⁰⁾

ルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体からメタノールを脱着後の揮発性有機分子の吸着挙動を示してしている. 対象として *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーンそのものの吸着挙動についても検討している. その結果, *p*-tert-ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体には揮発性有機物の吸着能があり, 有機物コンテナとして有効であることが分かる.

近藤ら⁽¹¹⁾は 8 量体である *p*-tert-ブチルチアカリクス[8]アレーンのカリウム錯体(1)の結晶構造及び揮発性有機ガス吸着能について報告している. 図 15 では 1 の空孔はカリウム 4 個と 2 個のインナーメタノールと 2 個のアウトメタノールが包接され結晶の下側にも同様の数のメタノールが包接されているため 1 分子の *p*-tert-ブチルチアカリクス[8]アレーン・カリウム錯体は 8 個のメタノールで満たされていることになる.

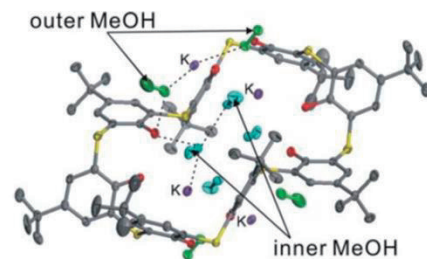


図 15 *p*-tert-ブチルチアカリクス[8]アレーンのカリウム錯体(1)の X 線結晶構造⁽¹¹⁾

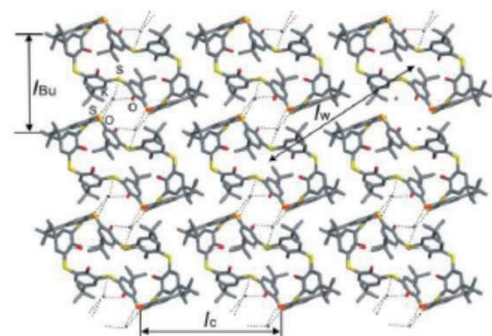


図 16 *ac* 平面での 1 の分子シート構造⁽¹¹⁾

互いに隣接する 1 どうしは(O, S)-K-(O, S) 配位結合により *a* 軸に沿って連結している. l_c は鎖間の距離を示し凡そ 16.8 \AA , l_{Bu} は *tert*-ブチル間の距離を示し凡そ 11.6 \AA である. ワイドスパン l_w は凡そ 21 \AA である (図 16).

6量体のボトルネック(l_{bo})はca. 5.7 Åであるが8量体では非常に小さいことが分かる(図17)。図18に *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のガス吸着挙動を示した。メタノールを脱着したアポホストは新たにゲスト分子を吸着できる柔軟性を有していることが推定される。ベンゼンは10分子程度の吸着が可能と推定された。

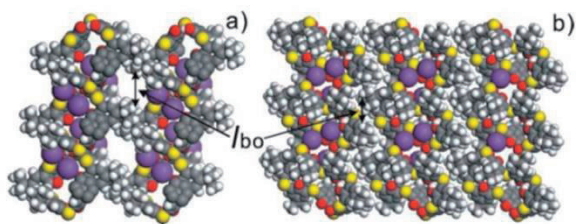


図17 チアカリックスアレーンのチャンネル構造
a) *b*軸から見た6量体 *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体のチャンネル構造
b) *b*軸から見た8量体 *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のチャンネル構造⁽¹¹⁾

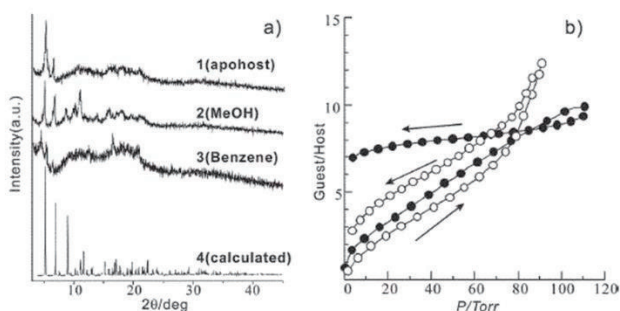


図18 a) 単結晶からメタノールを脱着した場合のPXRDパターン(1, apohost), メタノールを再び吸着させた場合のPXRDパターン(2, MeOH), ベンゼンを吸着させた場合のPXRDパターン(3, benzene), 単結晶から計算したPXRDパターン(4, calculated)
b) *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のメタノール(●), ベンゼン(o)のガス吸着等温線⁽¹¹⁾

山田ら⁽¹²⁾は *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンとカリウム錯体について報告している。図19に2量体形成図を示した。*p*-tert-ブチル基が疎水相互作用により隣接する *p*-tert-チアカリックス[4]アレーンの空孔に張り込み2量体を形成していることが分かる。

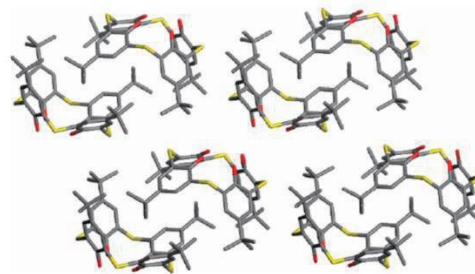


図19 2量体形成図⁽¹²⁾

図20ではカリウムによる2量体形成を示している。これは(O, S, O)⋯K⋯(S)による配位結合に起因している。これら相互作用にて生成した超分子構造は非多孔質結晶であるが揮発性ガスであるメタノール, 酢酸エチル, ベンゼンを吸着した。一方, カリウムの存在しない *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンは吸着効果を示さなかった(図21)。メタノール再吸着後のPXRDパターン(3)はメタノール脱着後のアポホストのPXRDパターン(2)と大きな差異は認められないが, 一方, 酢酸エチル(4), ベンゼン再吸着(5)の場合には大きく変化している。これはゲスト種によりゲストの取り込みを容易にするため *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体のコンフォメーション変化が起きていると推定できる。

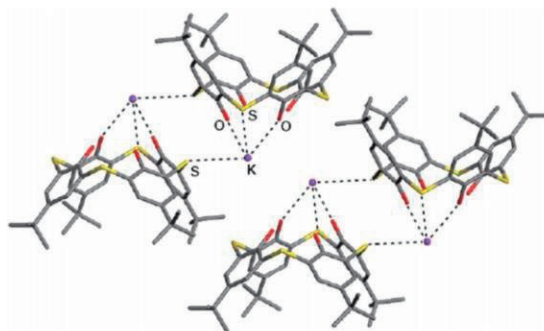


図20 カリウムによる2量体形成⁽¹²⁾

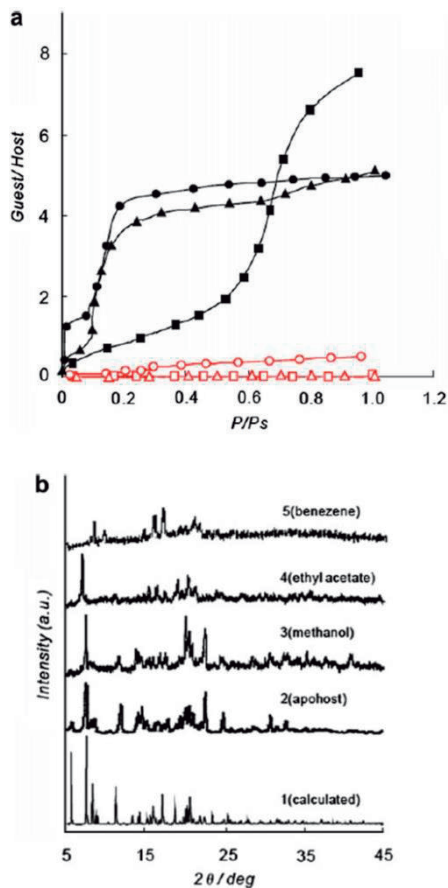


図21 a) *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体のメタノール脱着後のアポホストの吸着等温線 (●:メタノール, ▲:酢酸エチル, ■:ベンゼン), *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンの吸着等温線 (○:メタノール, △:酢酸エチル, □:ベンゼン)
b) 単結晶から計算された PXRD パターン (1, calculated), メタノール脱着後のアポホストの PXRD パターン (2, apohost), メタノール再吸着後のアポホストの PXRD パターン (3, methanol), 酢酸エチル再吸着後のアポホストの PXRD パターン (4, ethyl acetate), ベンゼン再吸着後のアポホストの PXRD パターン (5, benzene) ⁽¹²⁾

山田ら⁽¹³⁾はターシャールブチル基を除去したチアカリックス[4]アレーン (1・4H: 図22) とアルカリ金属との錯体構造体及びその機能について報告している。図23に2量体構造を示した。4個のカリウムが硫黄とフェノール性水酸基と配位結合しサンドイッチ型の2量体を形成していることが分かる。さらに2分子のメタノールがカリウムと配位結合している。この2量体は分子間相互作用に

より超分子を形成する。図24に配重合体構造を示す。チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体はカリウム-硫黄配位稀有号, π - π 積層相互作用 (ピンク波線で表示) により金属結合を介したポリマー構造を生成している。隣接するチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体は90度回転し転結している。

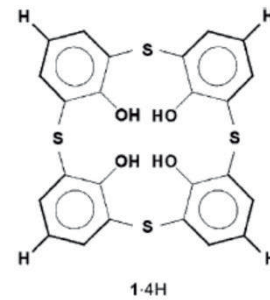


図22 *p*-*tert*-ブチル基を除去したチアカリックス[4]アレーン (1・4H) の構造⁽¹³⁾

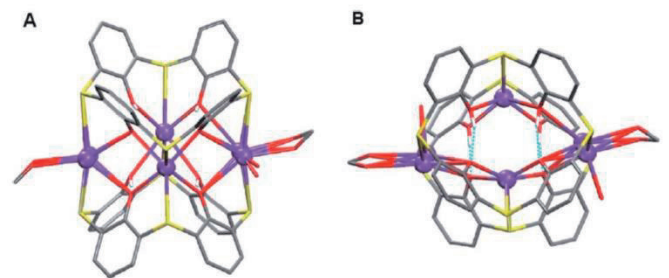


図23 (A)チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体構造
(B)チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体の上面透視図 (K = 紫, S = 黄色, O = 赤, C = グレイ, H = 白) ⁽¹³⁾

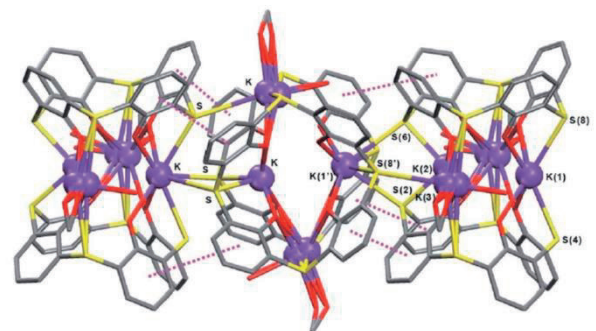


図24 配重合体構造⁽¹³⁾

山田らはチアカリックス[4]アレーンとセシウム(Cs)あるいはルビジウム(Rb)金属錯体はサンドイッチ様二量体構造を報告している. 図 25 に Cs 錯体構造を示した.

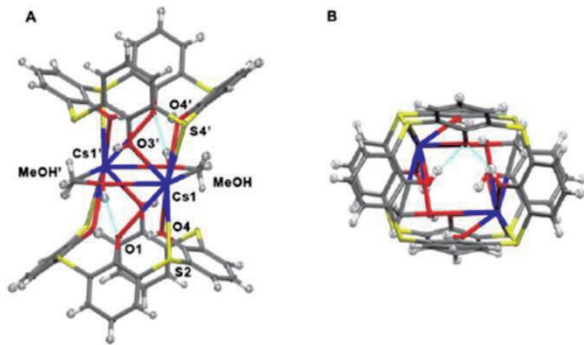


図 25 Cs 錯体のサンドイッチ様構造⁽¹³⁾

図 26 に示したレイヤー構造では面-面間 π - π 相互作用(紫の点線で表示)やエッジ-面間 π - π 相互作用(緑の点線で表示)が見られる. 図 27 にはセシウム錯体の超分子全体構造を示した. 二つの異なる方向のレイヤーが積層し超分子構造を形成しているのが分かる.

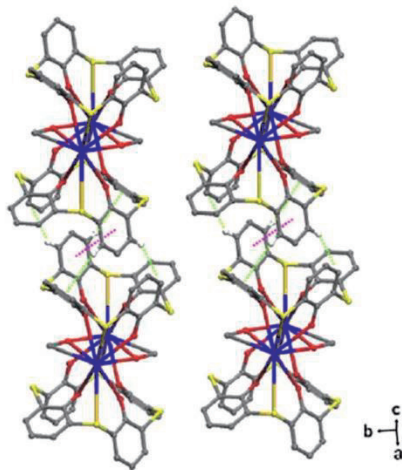


図 26 レイヤー構造⁽¹³⁾

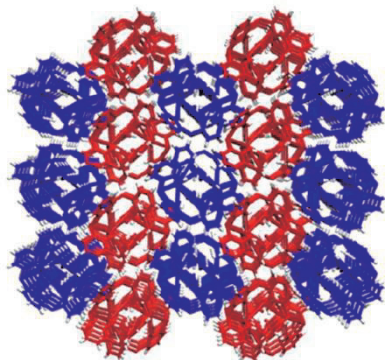


図 27 全体構造図⁽¹³⁾

4. 水溶性チアカリックスアレーンの金属錯体

水溶性チアカリックス[4]アレーンの合成は宮野ら⁽¹⁴⁾により報告されている. 濃硫酸を用い 100 度に加熱することで水不溶性のチアカリックス[4]アレーンが水溶性に変換される. その結晶構造は Zhu ら⁽¹⁵⁾により報告され 4 個の Na と 9 分子の水及び 1 個のエタノールが包接された $\text{Na}_4[\text{thiacalix}[4]\text{arene sulfonate}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の構造で有機層と無機層からなる二層構造である (図 28).

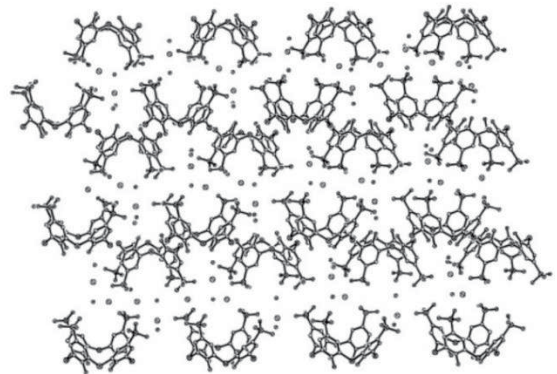


図 28 水溶性チアカリックスアレーンの二層構造⁽¹⁵⁾

6 量体については山田ら⁽¹⁶⁾の報告がある. 合成法は 4 量体に準じるが得られた結晶は Na が 2 個包接された $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}[\text{thiacalix}[6]\text{arene sulfonate}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の分子式である. 合成法を図 29 に示す.



図 29 合成ルート⁽¹⁶⁾

Na 原子は水分子 5 分子を配位し水和体を形成しチアカリックスアレーンに包接されている (図 30). 6 量体は π - π スタッキングを介した分子間相互作用により超分子を形成している (図 31).

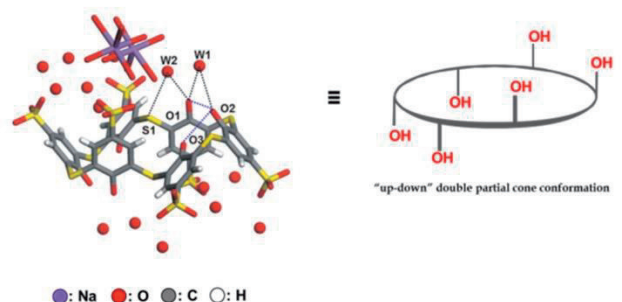


図 30 水溶性 6 量体の X 線結晶構造⁽¹⁶⁾

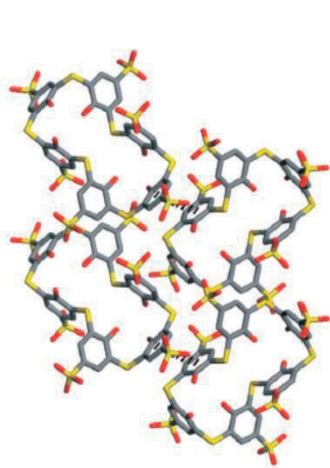


図 31 π - π スタッキング分子間相互作用⁽¹⁶⁾

さらに Na 金属を介して分子間で結合が確認された。水和した水分子とスルホン酸との水素結によるものである (図 32)。有機層と無機層が交互に配置した 2 量体構造を取っている (図 33)。

チアカリックス[6]アレーンスルホン酸塩はランタニドと錯体を形成する⁽¹⁷⁻¹⁸⁾。ランタニドとの反応を図 34 に示す。

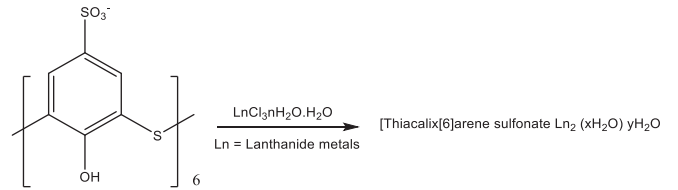


図 34 チアカリックス[6]アレーンスルホン酸塩とランタニドとの反応⁽¹⁸⁾

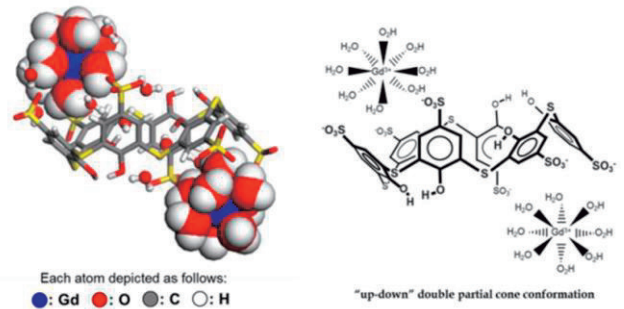


図 35 Gd 錯体の X線構造⁽¹⁸⁾

ガドリニウム(Gd) 錯体の単結晶構造を図 35 に示す。Gd は 8 分子の水と配位し 1 分子の 5 に 2 個の Gd が取り込まれたアップ・ダウン型構造であることが分かる。

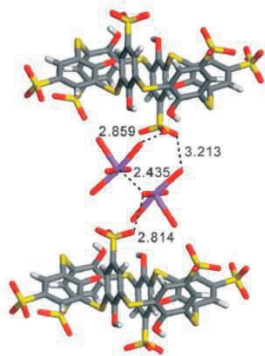


図 32 硫酸イオンと水和ナトリウムの相互作用⁽¹⁶⁾

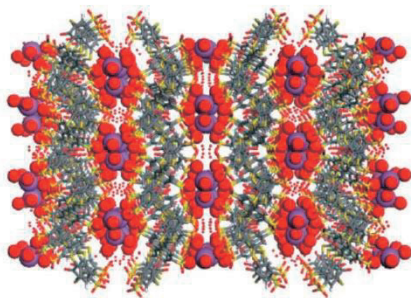


図 33 水溶性 6 量体超分子の全体構造⁽¹⁶⁾

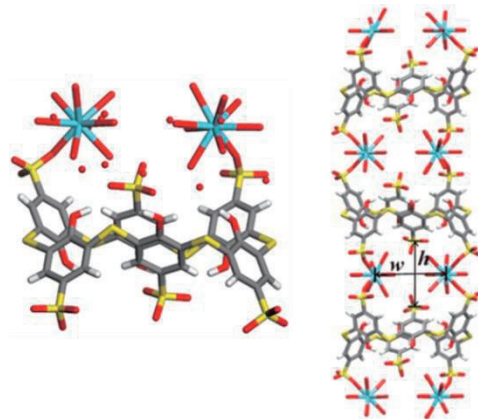


図 36 La 錯体構造

La = light blue, S = yellow, O = red, C = gray, H = white, h = 7.214 Å, w = 7.620 Å⁽¹⁸⁾

同様の構造は Eu, Tb, Tm, Yb 及び Lu の場合に確認されている。一方, La, Ce との錯体は一次元的梯子状構造を示す。図 36 に La 錯体構造を示す。このように水溶性スルホン酸 6 量体の金属親和性は顕著である。

5. 金属を介さない超分子形成

濱田ら⁽¹⁹⁾はチアカリックスアレーンによるヘキサメリック構造について報告している. 図 37, 38 ではモノマー(1)がシクロヘキサンによる再結晶後にヘキサメリック(6量体)を形成し中心の空孔にシクロヘキサンを包接している.



図 37 ヘキサメリック構造体の合成⁽¹⁹⁾

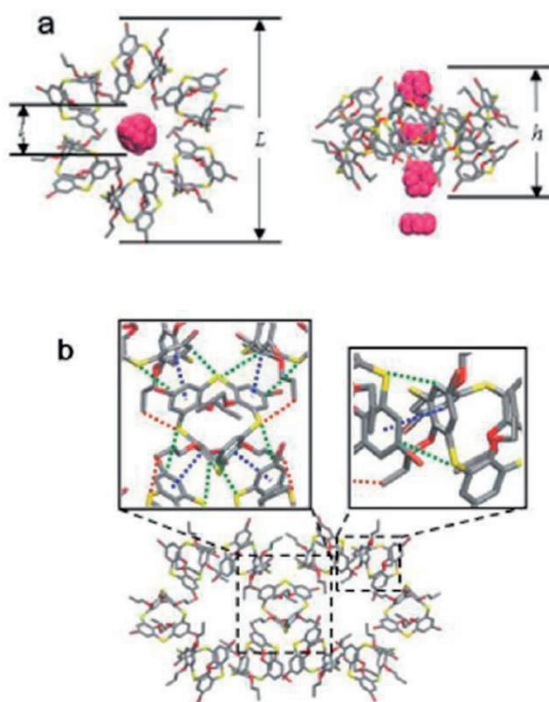


図 38 ヘキサメリック構造
(a)[001]方向(左)と[100]方向(右); L (inside diameter)=9.08 Å, L (outside diameter)=28.95 Å, h (height of the hexameric complex of 2)=11.97 Å
(b) ヘキサメリック構造での分子間相互作用; π - π 相互作用(紫の点線で表示), S- π 相互作用(緑の点線で表示), メチル-H...S 水素結合(ブラウンの点線で表示)⁽¹⁹⁾

図 38 ではシクロヘキサンが交互に縦, 横に配置し包接されている. 図 39 には超分子の構造を示してある.

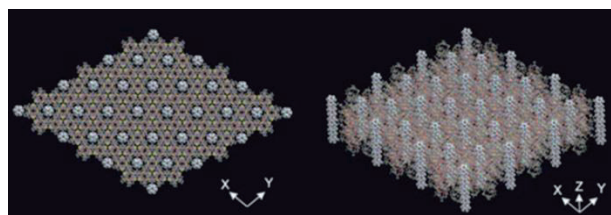


図 39 超分子の全体構造⁽¹⁹⁾

6. チアカリックスアレーン白金族金属に対する金属捕捉

チアカリックスアレーンの金属親和性については白金族元素(Platinum Group Metals: PGM)に対する親和性及び選択性について報告している⁽²⁰⁾. チアカリックスアレーンは硫黄原子を有することから孤立電子対及び3d軌道の空軌道に由来する金属親和性及び電子の受け入れ能力で新たな結合の可能性については前述した. 図 40 に9つの金属を含む自動車用触媒からの浸出液の金属抽出能を示した. 6量体が4量体よりも抽出能に優れPdとZrに高い選択性を示している. 6量体チアカリックスアレーンは柔軟性に富む誘導適合型⁽²¹⁾の分子認識するためと考えられる.

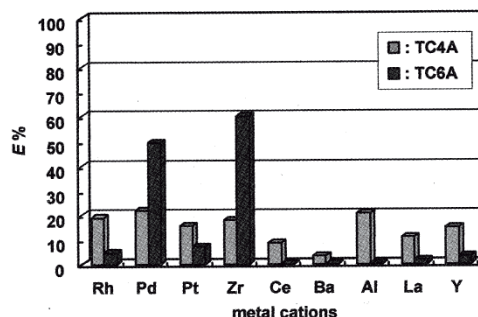


図 40 *p-tert*-ブチルチアアカリックス[4]アレーン及び*p-tert*-ブチルチアアカリックス[6]アレーンの金属抽出能⁽²⁰⁾

その後, 数多くの誘導体が合成され高い抽出能及び選択性が達成された. 6量体の抽出能が顕著であるため誘導体の合成は主に6量体について検討された. エステル誘導体(1)及びカルバモイル誘導体(2)の抽出能⁽²²⁾について図 41 に示す. エステル体はPdとZrに選択性を示したがカルバモイル基を導入した6量体ではPdに対してのみ選択性を示し, かつ抽出は100%である. Pt(白金)に対する選択性を高めるためアミノ基の導入を試みた⁽²³⁾. 図 42 及び表 3 にそれぞれの構造とPtに対する抽出能を示す.

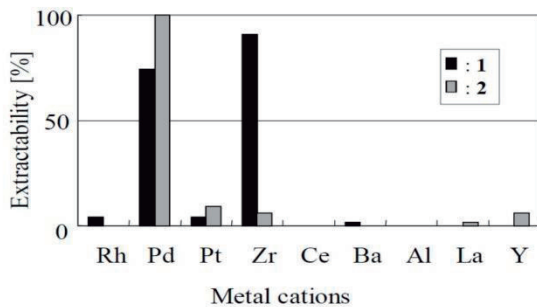
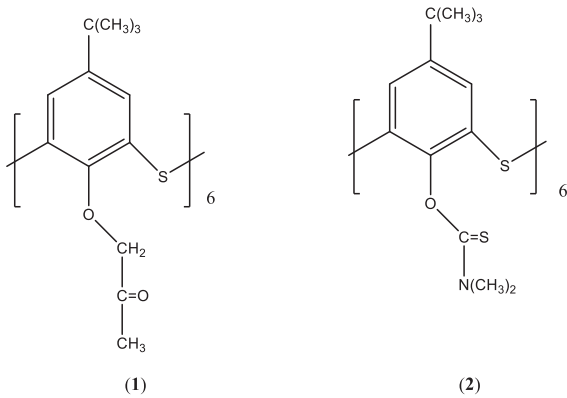


図 41 1 及び 2 の構造と金属イオン抽出能⁽²²⁾

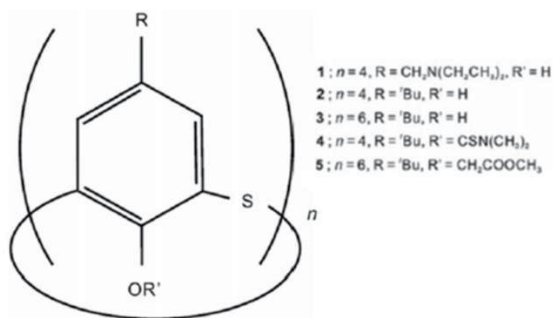


図 42 チアカリックスアレーン誘導体の構造⁽²³⁾

表 3 各種誘導体による白金抽出能⁽²³⁾

| pH | Pt(IV) E% | | | | |
|----|-----------|---|---|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 64 | 0 | 0 | 4.9 | 1.2 |
| 2 | 80 | 0 | 0 | 3.8 | 1.8 |
| 3 | 72 | 0 | 0 | 2.0 | 3.1 |
| 4 | 40 | 0 | 0 | 1.7 | 4.0 |

Note: [M] = 1.0 mM; [E] = 1.0 mM; time = 24 h; temperature = 20 ± 1°C.

アミノ基を導入した 1 のみに抽出能が認められ pH=2 の場合、最も高い抽出を示している。これはアミノ基が 4 級塩化し強酸性下での白金種が PtCl₂²⁻であるためと考

えられる。

次にリン官能基の導入を試みた⁽²⁴⁾。リン酸化エステル体(1)の合成法と構造を図 43 に示す。リンを導入することで新たにイットリウム(Y)に対して抽出挙動が現れた(図 44)。異なるタイプのリン官能基を導入した誘導体では異なる抽出挙動を示すものもある。

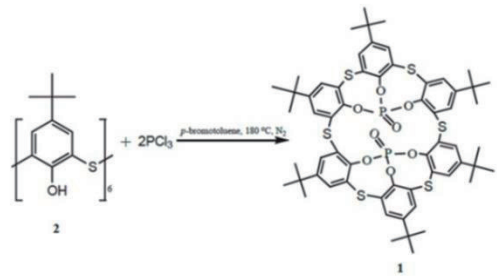


図 43 リン酸化エステル体(1)の合成と構造⁽²⁴⁾

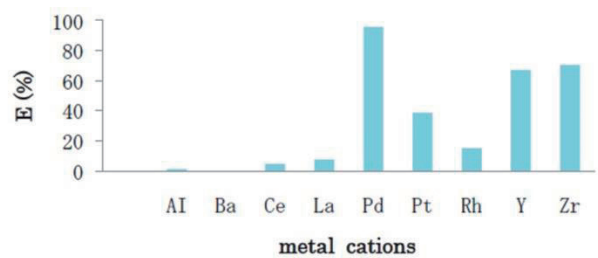


図 44 1 の PGM に対する抽出挙動
 抽出条件: 抽出剤濃度=0.292 mM, time=0.5 h, pH=3.68⁽²⁴⁾

ラオらは 4 量体⁽²⁵⁾、6 量体⁽²⁶⁾の下縁部にリン酸エステル基を導入した誘導体を合成した。図 45 に合成ルート及び構造を示す。抽出挙動を図 46 に示す。Pd にのみ選択性を示し高い抽出能力を示している。ターシャルブチル体(2a)及び脱ターシャルブチル体(2b)では Zr に対する抽出挙動が異なっているが大きな差異は認められない。

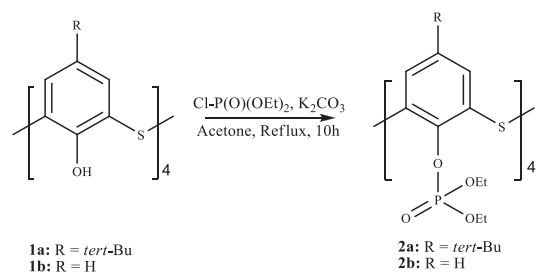


図 45 4 量体の合成ルートと構造⁽²⁵⁾

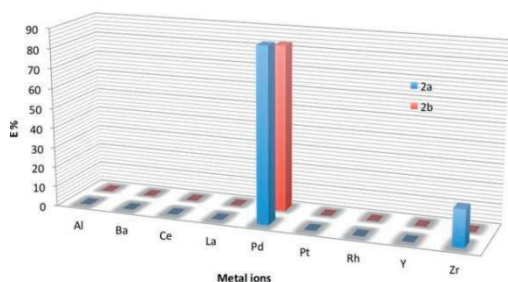


図 46 2a 及び 2b の Pd(II)抽出能⁽²⁵⁾

6 量体の合成ルートを図 47 に示す。6 量体はターシャルブチル体だけの検討を行った。抽出挙動を図 48 に示す。4 量体のターシャルブチル体で僅かに認められた Zr に対する抽出が 6 量体ではほぼ 100%の抽出能を示している。

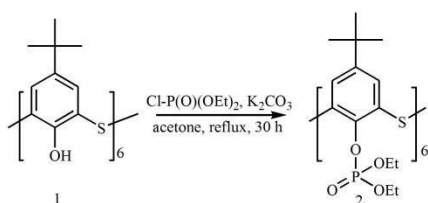


図 47 リン酸化 6 量体の合成⁽²⁶⁾

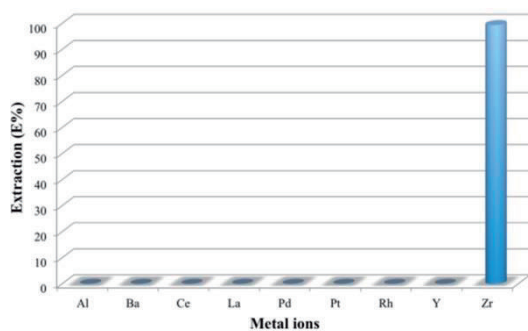


図 48 2 の PGM 溶液からの選択的 Zr 抽出挙動⁽²⁶⁾

7. まとめ

大環状分子であるチアカリックスアレーンの合成法、金属有機構造体のナノサイズ磁石の創製、分子集合体のビルディングブロック体としての有用性等についてこれまでの報告を基に概説した。金属リガンドを有する非環状分子においても金属の捕捉は可能である。しかし環状構造がための金属への選択性や超分子を創製できるモチーフとして、いかに環状構造が重要であり魅力あふれる構造体とは言え機能性を発揮できる分子デザインをいかに構築するかが最も重要な課題となる。

参考文献

- (1) Ohba, Y., Moriya, K., Sone, T. (1991): *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 64, pp. 576-582.
- (2) Kumagai, H., Hasegawa, M., Miyanari, S., Sugawa, Y., Sato, Y., Hori, T., Ueda, S., Kamiyama, H., Miyano, S. (1997): *Tetrahedron Letters*, Vol. 38 (22), pp. 3971-3972.
- (3) Atwood, J. L., Hamada, F., Robinson, K. D., Orr, W., Vincent, R. (1991): *Nature*, Vol. 349, pp. 683-684.
- (4) Kumar, R., Lee, Y. O., Bhalla, V., Kumar, M., Kim, J. S. (2014): *Chemical Society Review*, Vol. 43 (13), pp. 4824-4870.
- (5) Iki, N., Kabuto, C., Fukushima, T., Kumagai, H., Takeya, H., Miyanari, S., Miyashi, T., Miyano, S. (2000): *Tetrahedron*, Vol. 56, pp. 1437-1443.
- (6) Kondo, Y., Hamada, F. (2007): *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol. 58, pp. 123-126.
- (7) Kimuro, T., Yamada, M., Hamada, F. (2015): *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol. 81, pp. 245-249.
- (8) Xiong, K., Wang, X., Jiang, F., Gai, Y., Xu, W., Su, K., Li, X., Yuan, D., Hong, M. (2012): *Chem. Commun.*, Vol. 48, pp. 7456-7458.
- (9) Yan, S., Niall, O'T., Andreas, H., Erwann, J., Amaud, B., Cédric, D. (2015): *Dalton Trans.*, Vol. 44, pp. 7991-8000.
- (10) Endo, K., Kondo, Y., Aoyama, Y., Hamada, F. (2003): *Tetrahedron Letters*, Vol. 44 (7), pp. 1355-1358.
- (11) Kondo, Y., Endo, K., Hamada, F. (2005): *Chem. Commun.*, Vol. 6, pp. 711-712.
- (12) Yamada, M., Kondo, Y., Iki, N., Kabuto, C., Hamada, F. (2008): *Tetrahedron Letters*, Vol. 49, pp. 3906-3911.
- (13) Yamada, M., Hamada, F. (2011): *CrystEngComm.*, Vol. 13, pp. 2494-2499.
- (14) Iki, N., Fujimoto, T., Miyano, S. (1998): *Chem. Lett.*, Vol. 27, pp. 625-626.
- (15) Yuan, D., Zhu, W. X., Ma, S., Yan, X. (2002): *J. Molecular Structure*, Vol. 616, pp. 241-246.
- (16) Yamada, M., Kondo, Y., Akimoto, K., Kabuto, C., Hamada, F. (2007): *New J. Chemistry*, Vol. 31, pp. 1874-1877.
- (17) Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2008): *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, Vol. 15, pp. 50-56.
- (18) Yamada, M., Hamada, F. (2013): *CrystEngComm.*, Vol. 15, pp. 5703-5712.
- (19) Hamada, F., Yamada, M., Kondo, Y., Itoh, S., Akiba, U. (2011): *CrystEngComm.*, Vol. 13, pp. 6920-6922.
- (20) Yamada, M., Shibayama, A., Kondo, Y., Hamada, F. (2007): *Int. J. Soc. Eng. Resour.*, Vol. 15 (1), pp. 13-15.
- (21) Ueno, A., Moriwaki, F., Osa, T., Hamada, F., Murai, K. (1988): *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110 (13), pp. 4323-4328.

- (22) Kondo, Y., Ulzii, M., Yamada, M., Hamada, F. (2014): *Int. J. Soc. Eng. Resour.*, Vol. 20 (1), pp. 103-108.
- (23) Yamada, M., Gandhi, M. R., Kondo, Y., Hamada, F. (2014): *Supramolecular Chemistry*, Vol. 26 (7-8), pp. 620-630.
- (24) Ulzii, M., Rao, K. U. M., Yamada, M., Hamada, F. (2014): *Heterocycles*, Vol. 89 (11), pp. 2554-2561.
- (25) Rao, K. U. M., Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2015): *Heterocycles*, Vol. 91 (5), pp. 989-1000.
- (26) Rao, K. U. M., Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2016): *Heterocycles*, Vol. 92 (1), pp. 55-63.

研究報告

マイクロテクスチャリング表面における霜成長過程の その場 SEM 観察と表面設計指針

野老山 貴行**

The Observation of Frost Growth on the Micro-Texturing in SEM and Surface Design

Takayuki Tokoroyama**

Abstract

In general, frost generation on cooled surfaces have a harmful influence on prevention of heat exchange as well as falling frosts can cause contamination of some medical or daily products. The countermeasure of frost growth on the surfaces achieve by heating those surface by electronic heaters even if it is refrigerator. To enhance eco-friendly electronic devices which have heat exchanger, the surface design to prevent or detach frost from itself is highly required. In the current study, micro-texturing and wettability of the surface were hypothesized to have significant influence on growth process of frost. Several surfaces were prepared such as a lotus leaf which is famous material for natural texturing, and line and space type texturing which was manufactured on the silicon wafers. In the environmental scanning electron microscope equipped peltier device behind of sample can generate frost on the specimen surface, hence, in-situ SEM observation of micro frost was conducted. In the case of hydrophilic surface, frost quickly grew on everywhere with low contact angle to the surface, and then the observation area was covered by frost. On the other hand, if we conducted same procedure to obtain frost on hydrophobic surface, the contact angle toward the surface was higher than hydrophilic one and growth speed of frost was lower than hydrophilic surface. From the observation, the frost on hydrophobic surface grew without enhancing their contact area between frost and the lotus surface. In the case of frost grew on hydrophobic surface, the frost did not grow with widen the contact area between lotus leaf. To determine the accommodate micro-texture design, different width and depth of texturing was applied to observe, then the appropriate gap was determined between 2 to 8 μm . The gap could minimize a contact area between frost and cooled surface which could decrease adhesion force.

1. はじめに

冷凍倉庫や食品工場など低温環境の必要な施設では、壁や天井への結露防止が不可欠である。この結露部分は雑菌やカビが発生する温床となることや、天井からの滴下による食品や医薬品などの汚染は不良品発生の原因となりうる。また、冷凍倉庫では、床に溜まった結露水が氷床となると、転倒事故の原因になるなど作業時の安全性が低下するばかりでなく、低温焼けと呼ばれる不良品の発生を引き起こすため、結露及び着霜の防止は重要な課題である。

これらの問題を解決するため冷凍庫の表面を改良し、

2016年7月22日受理

**秋田大学大学院理工学研究科システムデザイン工学専攻機械工学コース, Mechanical Engineering Course, Department of Systems Design Engineering, Graduate School of Engineering Science, Akita University

霜ができにくい表面や結露しない表面を設計することが求められている。冷凍機は食料品・医薬品の長期保存や、長距離輸送のために必要不可欠な技術であり、一般家庭から業務用にいたるまで様々な容量と冷凍能力で使用されている。いずれの冷凍機も冷気の吹き出しと相対湿度との関係で霜が形成され、これが冷凍庫内の壁面に付着することにより、冷凍庫内の容量減少と冷凍能力の低下が起こるため、除霜を行う必要がある。しかし、この除霜の際に、冷凍保存されている物品を一時的に所望の冷却温度から高温にさらす弊害があることや、別途冷凍設備を準備する必要があり、その設備の維持費用や管理場所などのコスト増加を抑制することが求められるため、着霜しない表面が求められている。

冷凍庫に限らず、鉄道架線では架線に着霜することでパンタグラフと架線が離線した際にアーク放電が発生し、

パンタグラフの損傷や架線の溶断等の事故が発生することが知られている^{(1),(2)}。また、単一のエンジンでマッハ数6までの飛行が可能な空気吸い込み式エンジン ATREX は、再使用型宇宙輸送システムとして期待されており、空気予冷却システム（プリクーラ）を用いている。性能向上のためこのプリクーラを小型軽量化することが求められており、冷却チューブ配列を密にする必要があるが、チューブ表面に着霜が発生し、所望の能力を発揮できない問題がある^{(3),(4)}。以上のように様々な分野において着霜現象は冷却能力の低下や機器の破損、所望能力の発揮を妨げる要因であることから、着霜しにくい表面の開発は今後の必須課題と考えられている。

このような表面への着霜防止にははっ水性粒子や官能基物質を混合したポリマー塗膜を用いて付着を抑制する技術や⁽⁵⁾、超音波振動を用いた微小霜の壁面からの離法などが考案されている⁽⁶⁾。しかし、一般的に用いられている冷凍庫でも除霜のためにヒータによる加熱が行われ、余分な電力消費を行っている。冷凍庫内部への湿度を含む気体の流入は避けられないため、一般家庭用冷蔵庫において着霜そのものを防止することは困難である。熱交換器周辺に到達した水分子は、熱交換器表面近傍で冷却されて固化し、霜へと成長する。このような霜成長過程の観察研究は、湿度を含んだ気体を流入させる風洞及び、風洞内に冷却する基板とその表面を観察するための光学顕微鏡により構成され、観察できる微小な霜は mm サイズである。霜の成長は mm サイズに成長するよりも早い μm サイズにおいて起こっていることが著者らにより確認されており⁽⁷⁾、はっ水性を付与したマイクロテクスチャリングを有する基板表面への μm サイズの微小な氷を成長・観察可能な環境制御型電子顕微鏡を用い、着霜の素過程の観察から、霜の成長方向の制御可能性が著者らにより明らかにされている^{(8),(9)}。親水性の表面では、 μm サイズの初期霜の成長方向が表面を覆うように成長し、やがて表面を覆うことが観察されている。一方、はっ水性表面の場合、試料表面に対して垂直方向に霜成長することが確認されており、はっ水性及び表面のテクスチャリングの組み合わせが、霜の成長方向を制御し、かつ表面との接触面積減少に影響を及ぼすものと考えられる。本研究では、テクスチャリング内部への霜成長を抑制可能な溝幅、霜が表面に対して垂直方向に成長するためのテクスチャリング間隔について明らかにするため、電子線描画（Electron Beam, EB）法、超音波衝撃（Ultra-Vibration Digging, UVD）法及びダイサーによる切削（Dicing, D）法の異なる3種類の加工法を用いてシリコン基板上に μm サイズのテクスチャリングを作製した。また、表面にはっ水性処理を施し、微小な霜が成長する様相を環境制御型走査型電子顕微鏡

（ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope）を用いて観察した。溝深さの影響を明らかにするために、EB法を用いたが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の深さを作製することが困難であったため、2枚のシリコン基板を隣り合うように貼り合わせ、結果として得られた溝幅にて試験を行うことを繰り返し行った。

2. 実験方法

2.1 試験片及び微小霜成長観察方法

異なる3種類の加工法を用いてシリコン基板表面に溝幅、ピッチ及び深さの異なる試験片を作製した。Table 1 に EB 法、UVD 法、及び D 法により加工したシリコン基板表面上の凸平面部の幅（Line width）、溝幅（Space width）及び溝深さ（Space depth）をそれぞれ示す。また、2枚のシリコン基板を隣り合うように貼り合わせて作製した I 試験片も同様に Table 1 に示し、表中で示す幅、溝幅及び溝深さの模式図を Fig. 1 に示す。電子ビーム照射により作製した EB 試験片には、フィールドエミッション型電子顕微鏡による電子線照射を予めシリコン基板上にスピコートしてプリバークした樹脂にラインアンドスペースとなるようにビームを走査する方法を用いた。電子線照射により露光された樹脂部をリンス液にて除去後、現像後に残された樹脂（マスク）部ごとイオンミリング装置を用いて掘り、結果として得られた深さが $0.3\ \mu\text{m}$ であった。次に超音波衝撃法で作製した UVD 試験片には、先端幅が約 $5\ \mu\text{m}$ の矩形型超硬工具を保持したロボットアームに超音波振動を与え、この先端部分がシリコン基板に接触するように自動ステージを往復運動させて作製する手法を用いた。往復は必ず接触時の方向が1方向のみになるように、復路では試験片表面から工具が離れるようにステージを動作させている。ステージの直線運動を $50\ \mu\text{m}$ 、往復運動を5回行うごとに深さ方向のステージを $0.5\ \mu\text{m}$ ずつ深さ方向へ送り、設計深さが $10\ \mu\text{m}$ となるまで繰り返し行って作製した。その結果深さは約 $7\ \mu\text{m}$ であった。ダイサーにより作製した D 試験片には、高速回転するダイシングブレードを $100\ \mu\text{m}$ の深さとなるように固定して切り込む手法を用いた。ダイシングブレードは幅約 $20\ \mu\text{m}$ を用い、一つの溝を切り込んだのち、溝と直角方向に約 $40\ \mu\text{m}$ 送り、再度切り込みを繰り返し行って作製した。結果として得られた深さは約 $110\ \mu\text{m}$ であった。試験片は約 $5\ \text{mm}$ 角に切り出され、ESEM 内の冷却ステージ上に配置された試験片ホルダ上にカーボン両面テープにより固定される。試験片及び観察時の SEM 内の配置を Fig. 2 に示

Table 1 The several texturing scales of line width, space width, and space depth prepared by EB, UVD and D method.

| Name | Scale (μm) | Line width | Space width | Space depth |
|------------------------------|-------------------------|------------|-------------|-------------|
| EB(Electron Beam) | | 1 | 1 | 0.3 |
| UVD(Ultra-Vibration Digging) | | 9 | 9 | 7 |
| D (Dicing) ₁₄ | | 14 | 44 | 110 |
| D (Dicing) ₂₄ | | 24 | 44 | 110 |
| I(Interstice) ₁ | | | 5 | 600 |
| I(Interstice) ₂ | | | 2.5 | 600 |

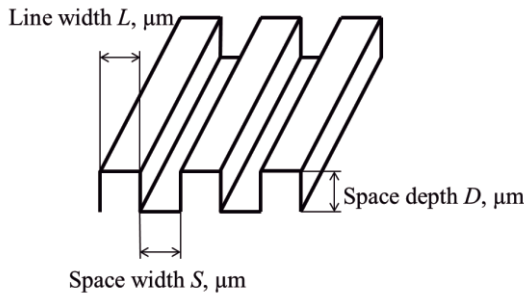


Fig. 1 The schematic image of line width, space width and space depth of micro-texturing on silicon wafer.

す。試験片を固定した銅合金製ホルダは約 -20°C まで冷却したペルチェ素子により冷却される。ESEMは装置背面からチャンバ内に水蒸気を導入している。高電圧を印加したフィラメントから射出された一次電子が試験片表面で反射し二次電子となる。この二次電子がチャンバ内に導入された水分子に衝突することで電子雪崩による電子増幅が起こり、検出器において結像する仕組みである。冷却された試験片表面の観察時の真空圧力を、通常観察時の約 200 Pa から 800 Pa まで徐々に上昇させると、試験片表面にて飽

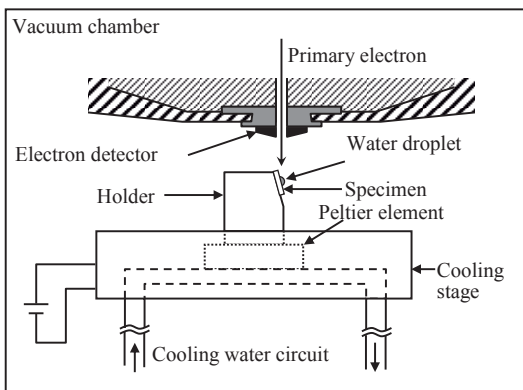


Fig. 2 The schematic image of ESEM chamber inside. Specimen was set on the Cu alloy holder which has 15 degree angle from vertical axis. The holder was cooled by peltier element which surface reached to -20°C was cooled by circulation water.

和蒸気圧に到達した水蒸気が凝集し、試験片表面上に結露が発生する。この結露が成長する速度よりも速く氷に変化するように圧力上昇速度を任意に調節し、観察を行った。

3. 実験結果

3.1 表面粗さ及び親水性・はっ水性表面着霜観察結果

親水性及びはっ水性が霜成長方法に及ぼす影響を明らかにするため、シリコン基板の鏡面側 ($R_a: 1\text{ nm}$) 及び裏面側 ($R_a: 1\text{ }\mu\text{m}$) に親水性及びはっ水性を施した場合について観察を行った。鏡面に親水性処理を施した結果を Fig. 3(a)~(d)に示す。表面に霜が発生し始め ((a)~(b)), その後表面は氷の層により覆われ

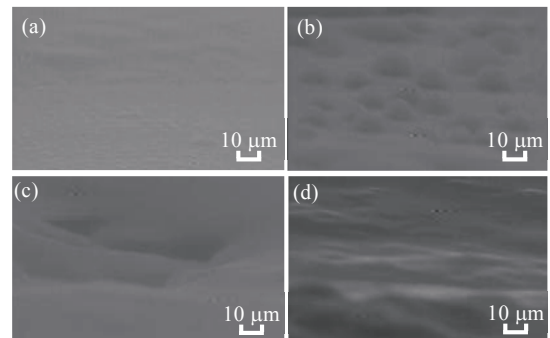


Fig. 3 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment silicon wafer (smooth surface with $R_a: 1\text{ nm}$) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting started, (c) the frost covered surface, and (d) frost layer covered the whole surface.

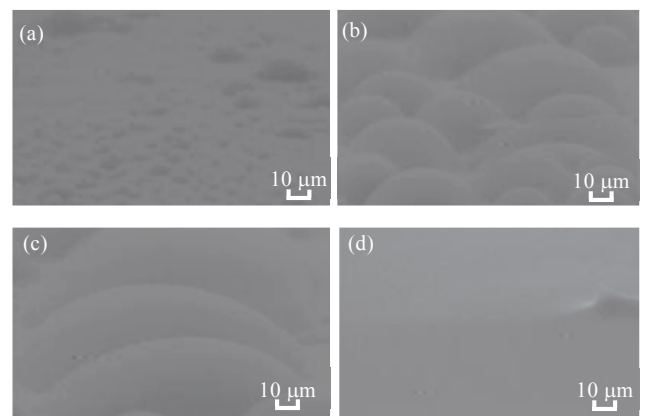


Fig. 4 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment silicon wafer (smooth surface with $R_a: 1\text{ nm}$) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting started, (c) the frost covered surface, and (d) frost layer covered the whole surface.

てしまう ((c)~(d)). このように表面を層状に覆う氷は溶けにくく, また, 霜と表面との接触面積も大きくなることから, 付着力も増大することが推測される. 次に示す Fig. 4(a)~(d)では同様の鏡面にはっ水性を施した場合の結果であるが, はっ水性であっても, 表面を覆う霜の成長はほとんど親水性と同様であった. 一方, 表面粗さの大きいシリコン基板の裏面を用い, 親水性処理を施した場合を Fig. 5(a)~(d)に示す. 鏡面の場合に比べ霜は真球形状ではなくいびつで, 独立した粒状で成長していくことが明らかとなった. また, Fig. 6(a)~(d)に示すはっ水性処理を施した場合, 各霜はそれぞれ独立して成長していたが (Fig. 6(a)~(c)), 最終的には前面を覆っていた.

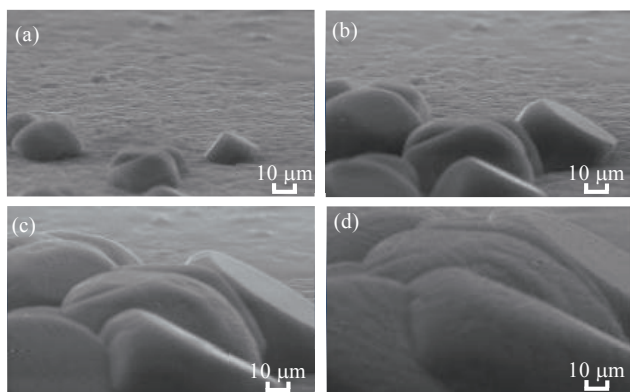


Fig. 5 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment silicon wafer (rough surface with Ra: 1 μm) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting growing, (c) the frost conflicted each other, and (d) each frost combined together.

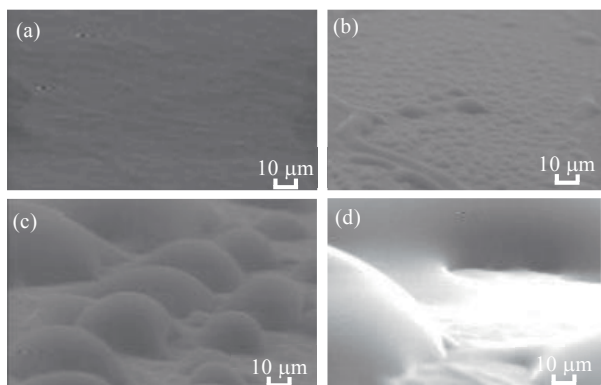


Fig. 6 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment silicon wafer (rough surface with Ra: 1 μm) (a) at the very beginning of frost generation, (b) frosting growing, (c) the frost enlarged respectively, and (d) each frost combined together.

3.2 蓮の葉試験片着霜観察結果

親水剤を塗布した蓮の葉表面への微小霜成長の観察結果を Fig. 7(a)~(d)に示す. 蓮の葉表面には幅が約 10 μm , 高さが約 5~10 μm の突起があり, 真空圧力が飽和蒸気圧以下の (Fig. 7(a)) の条件では霜の成長前の状態が観察されている. 飽和蒸気圧に到達するように真空圧力を 200 Pa から徐々に増加させ, 微小な霜の成長が観察されはじめた (Fig. 7 (b)). 図中の矢印 1 は霜成長のはじまり部分に注目した場所を示している. この矢印部分には突起高さ約 6.7 μm の突起が 4 つ集中している. この部分に霜が現れると, 4 つの突起ごとすべて覆って, 一つの氷の塊となっていることが観察された. 親水性表面の場合, 突起間に水分が凝集し, 微小な液滴から氷へと変化しているように観察結果から考えられる. その後霜の体積が増加するにつれて (Fig. 7(c)), ほぼ全ての突起間が霜により覆われることが観察された. 最終的に霜同士は水平面上互いに接触し, 成長した霜同士のすき間を埋めるように一枚の氷の板のように成長する過程が確認された (Fig. 7(d)).

一方, はっ水性表面の場合を Fig. 8(a)~(d)に示す. 霜成長前 (Fig. 8(a)) の表面は親水性表面の場合と同様に無数の突起がある. 図中矢印 2 は微小な霜の成長のはじまり部分に注目した場所を示している. 矢印で示された突起は親水性表面の場合と同様に周囲をいくつかの突起に囲まれているが, 霜の成長がはじまると (Fig. 8(b)), 一つの突起だけが霜に覆われ, 周りの突起まで霜に覆われていないように観察結果から考えられる. その後, 突起の体積が増加すると

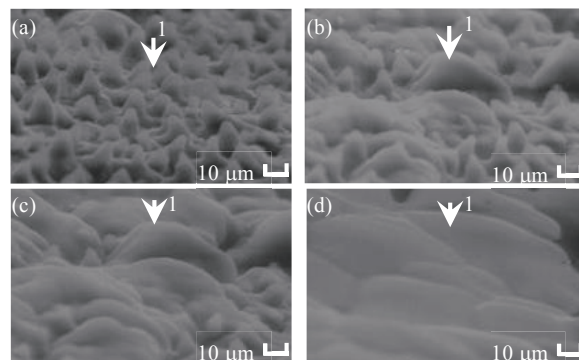


Fig. 7 The frosting process SEM observation of hydrophilic treatment lotus leaf (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started between the asperities, (c) the frost covered asperities and (d) flat frost was built on the asperities. The arrow shows the same position.

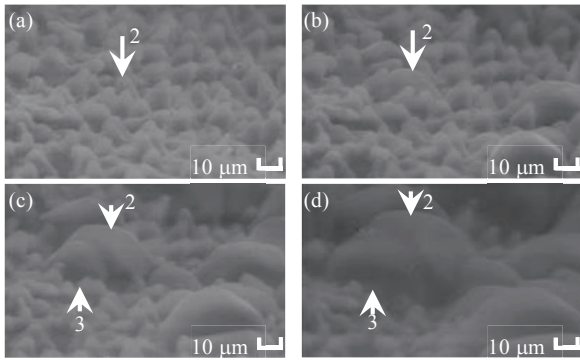


Fig. 8 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment lotus leaf (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started on the asperities, (c) the frost did not stack between asperities and (d) dot frost was built on the asperities. The arrow shows the same position.

(Fig. 8(c)), 図中矢印3で示した隣り合う霜と接触し、その界面には境界線が観察されている。矢印2及び3で示される霜は互いに体積が増加しても一つの塊にはなかなか成長しない様子が観察されている (Fig. 8(d)). 最終的に表面上にはまばらに球形状に成長した霜が観察された。

突起の有無が微小霜成長に及ぼす影響を明らかにするため、親水剤及びはっ水剤を塗布した表面を蓮の葉と同様に準備し、同様の手順にて実験を行った結果、突起の無い表面の場合、親水性及びはっ水性のいずれの場合もほぼ同様に霜が成長する様子が確認された。

ESEM 内において霜成長が起こるためには、チャンバ内の水蒸気が試験片表面で冷却され、表面上に留まる必要がある。親水性及びはっ水性のいずれの表面の場合でも、微小霜成長の核となる初期の氷が付着した部分にチャンバ内の水蒸気が吸着して成長していると考えられる。蓮の葉表面のように微小な突起があり、かつ親水性の場合、水蒸気が吸着して微小な数 μm の氷として表面上に留まることが可能であったものと考えられる。一方、はっ水性の表面の場合、はじめに核成長した氷部分に選択的に水蒸気が吸着しているものと考えられる。

3.3 EB 試験片着霜観察結果

微小霜成長の観察結果を Fig. 9(a)~(b)に示す。霜成長前の表面 (Fig. 9(a)) には電子線描画により作製された1 μm 凸幅及び1 μm 溝幅が観察されているが、溝をまたいで霜が成長しており、テクスチャリングの影響が無いことが明らかである。

3.4 UVD 試験片着霜観察結果

矢印1で示した2本の溝間の平坦部に注目すると、Fig. 10(a)~(d)に示すように、霜の成長が観察された。霜成長前の表面 (Fig. 10(a)) には数 μm の大きさの初期の霜が生成され始めていることが観察されている。その後、Fig. 10(b)では、2本の溝間に形成された初期の霜が徐々に大きく成長し、溝内部へと徐々に入り込む様子が確認されている。その後 Fig. 10(c)及び Fig. 10(d)に示すように、霜が成長して大きくなることと同時に、溝の内部へ霜が成長していき、表面が覆われることが明らかとなった。しかし、霜は比較的表面から垂直方向に成長していることから、8 μm 程度の深さ、または8 μm 程度の凸部幅をテクスチャリングとして用いることにより、霜と表面との接触面積を減少できる可能性は示されている。

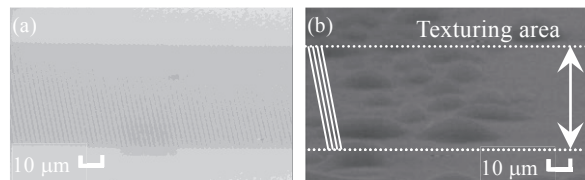


Fig. 9 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment EB pattern (a) without any frost on the surface at the very beginning and (b) frosting started.

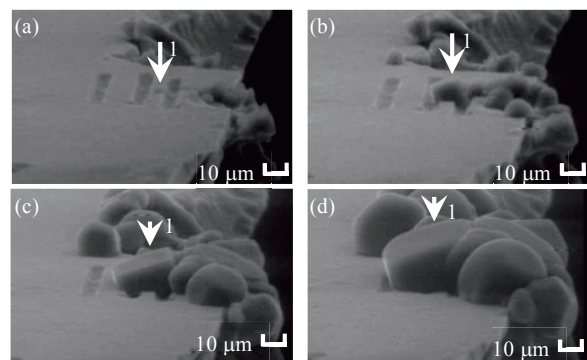


Fig. 10 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment UVD method (a) without any frost on the surface at the very beginning, (b) frosting started on between lines, (c) the frost enlarged over spaces and (d) frost covered over spaces.

3.5 D 試験片着霜観察結果

Fig. 11(a)~(b)に、ダイサーにより加工した14 μm の凸部及び44 μm の溝幅を有する試験片の霜成長の様子を示す。本試験片では冷却が不十分であったた

めか、霜としての成長よりも液滴としての成長が主であったが、Fig. 11(a)に示すように、凸部の平面部分(矢印2)でも、溝の内部の壁面部分でも(矢印3)、液滴の成長が観察されている。Fig. 11(b)では液滴同士が接触して(矢印4)しまう部分が観察されるなど、溝内部に氷が形成される状況が観察されている。このような44 μm の溝幅では、霜の成長にとってテクスチャリングの影響はほぼないことが明らかである。

3.5 I 試験片着霜観察結果

シリコン基板を2枚隣り合うように貼り合わせた試験片を用い、溝深さを見かけ無限大とした場合の溝幅約5 μm における霜成長の観察結果をFig. 12(a)~(c)に、また、Fig. 12(c)の溝部を拡大した写真を(d)に示す。溝の外側に微小な霜が発生し(Fig. 12(a))、その霜が徐々に大きくなると図中矢印1に示す霜の先端部分が、Fig. 12(c)に示すように溝をまたいで成長する様子が確認された。同様の試験を溝幅2.5 μm

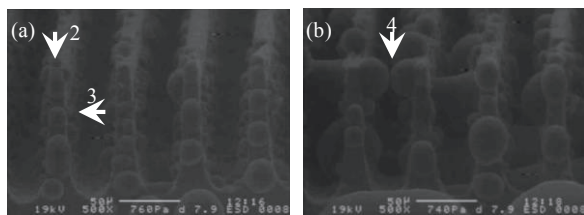


Fig. 11 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment D method (a) some frost on the surface at the beginning and (b) grown frost.

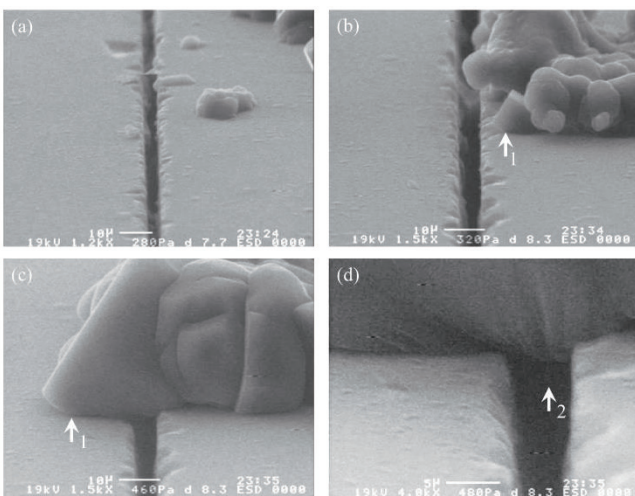


Fig. 12 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment I method of 5 μm space (a) some frost on the surface at the beginning, (b) grown frost, (c) the tip of frost as shown by arrow 1 grew across the space and (d) the enlargement of (c).

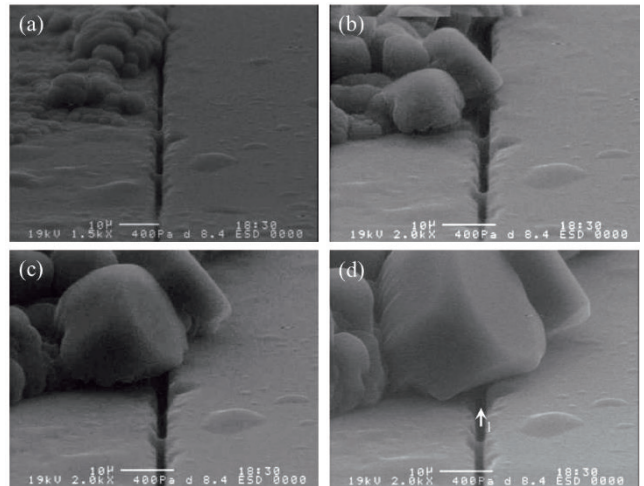


Fig. 13 The frosting process SEM observation of hydrophobic treatment I method of 2.5 μm space (a) some frost on the surface at the beginning, (b) grown frost, (c) the tip of frost grew across the space and (d).

において実施した場合も(Fig. 13)、霜は溝を乗り越えて成長することが観察された。

4. 考 察

霜と表面との接触面積を減少させることは付着力減少のために必要と考えられるため、溝をまたいで霜が成長する機構となることが望ましい。そのためには、霜と表面との界面において、表面と接触している霜の輪郭部が表面に沿って広がることをいかに抑制するかが重要となる。これまでに得られた霜の成長と溝内部への侵入の有無をまとめてFig. 14に示す。図中に示す○は蓮の葉表面(蓮の葉表面に存在する突起の直径が約8 μm 、突起高さが約10 μm)の結果である。この蓮の葉の場合、突起内部への霜の成長は見られず、突起間をまたいで霜が形成され、その後蓮

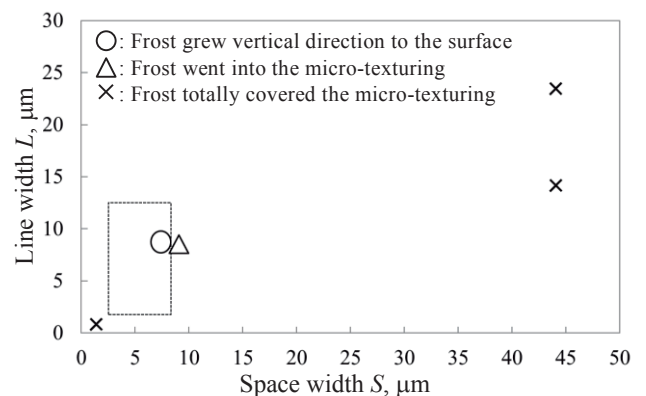


Fig. 14 The optimum line and space width of micro-texturing to prevent frost growing into space area.

の葉表面に対して垂直方向に霜が成長していた。本研究で用いた各溝試験片の中で $I_{2.5}$ 及び I_5 の溝幅のみを変更した試験片の場合、溝内部への霜の侵入は確認されないため、図中の 2.5 から 8 μm までの範囲が溝形成のための理想的範囲と考えられる。次に Δ で示した UVD 試験片では、霜の成長に伴って溝内に霜が侵入していく様子が観察されているが、霜の成長方向が表面に対して垂直であることもあり、ちょうど溝内への成長が起こる条件になっているものと予想される。一方、ライン部である凸な平坦部分のみをパラメータとする試験片の作製が困難であったため、 D_{14} 試験片の結果からライン部が 14 μm 以上では溝内部への侵入が起こるため、最適解ではないが、14 μm 以下のライン部幅とすべきことが明らかとなった。図中に示す \times の条件はいずれも溝内部への霜の進入が観察されており、霜と表面との接触面積減少のための表面設計として不適当であることを示している。以上の内容から、霜成長の溝内部への侵入を防止し、表面から垂直方向に成長させるための溝設計指針として Fig. 14 中の点線で示す。

5. おわりに

本研究では、熱交換器等の表面に付着する霜を除去容易にするため、表面形状と濡れ性に着目し、霜と表面との接触面積を減少させるための設計指針を得るため、表面粗さ、親水性及びはっ水性処理及びマイクロテクスチャリングの霜成長過程に及ぼす影響について明らかにした。その結果、親水性及びはっ水性のいずれにおいても、表面粗さが大きい場合に霜が独立して発生することが明らかとなった。また、テクスチャリング内部への霜成長を抑制可能な溝幅、霜が表面に対して垂直方向に成長するためのテクスチャリング間隔は溝幅 2.5 から 5 μm であり、蓮の葉表面の場合は約 8 μm の突起間隔であることから、溝幅の最適値は数 \sim 8 μm であることが明らかにされた。また、ライン部（凸部で平坦な部分）の理想的範囲はまだ明確ではないが、14 μm 以下であることが望ましいことが明らかとなった。

参考文献

- (1) Makkonen, L., (1998): Modeling power line icing in freezing precipitation, *Atmospheric Research*, Vol. 46, pp. 131-142.
- (2) Kamata, Y., Shishido, M., Endo, T., and Iikura, S., (2008): Resolution of Frost- Phenomena Adherent to the Overhead Lines and a Study on Prediction Method of Overhead Line Frosting, *RTRI REPORT*, Vol. 22, No. 1, pp. 5-10 (in Japanese).
- (3) Sato, T., Tanatsugu, N., Harada, K., and Kobayashi, H., (2003): Development Study of the Pre-Cooling System of ATREX Engine (2nd Report: Study of the Frost Formation on the Precooler), *JSAR Reserch Note*, Vol. 46, pp. 95-120 (in Japanese).
- (4) Fukiba, K., Sato, T., Kobayashi, H., and Ohkubo, H., (2008): Frost Formation Problem in the Development of a Hypersonic Turbojet Engine, *Transaction of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, Vol. 25, No. 2, pp. 97-106.
- (5) Ohisi, F., Murase, H., Kogure, H., Murata, H., and Kasuya, S., (1991): Durabilities of New Ice and Snow Repellent Coating, *Materials Life*, Vol. 3, No. 1, pp. 48-56 (in Japanese).
- (6) Li, D., and Chen, Z., (2014): Experimental study on instantaneously shedding frozen water droplets from cold vertical surface by ultrasonic vibration, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 53, pp. 17-25.
- (7) Tokoroyama, T., and Ito S., (2015): The Effect of Surface Texturing and Wettability on Frost, *Proc. JSME Tohoku Branch*, pp. 219-220.
- (8) Tokoroyama, T., and Tanaka, S., (2016): Controlling Frost Growth Direction by Micro-Texturing and Hydrophobicity and Its Observation, *Proc. JSME IIP Div.*, p. H-3-3.
- (9) Tokoroyama, T., and Tanaka, S., (2016): The Effect of Micro Texturing and Hydrophobicity on Frost Growth, *Proc. JSME Tohoku Branch*, pp. 115-116.

研究報告

鉱山跡地坑内における熱環境の計測および理論的検討について

川辺金光^{**}, 千田恵吾^{***}

Measurements and Theoretical Considerations of Thermal Environments in a Closed Underground Mine

Kanemitsu Kawabe^{**} and Keigo Chida^{***}

Abstract

This study presents the analytical findings of our long-term measurements for the environmental thermal properties of the Hyakumeishi level in a closed Arakawa mine. The results are summarized below.

Records monitoring the airflow's temperature and absolute humidity revealed a periodic nature of the variations. Such seasonal changes had an approximate cycle length of six months and can be modeled by a harmonic vibration equation. The dew condensation observed at the rock surface can be explained by the calculation results based on the measured values. The constraints of equation (6) are practically negligible at a Hyakumeishi level, which was apparent from the induction of the proposed theoretical formula. The seasonal thermal variations of the environment and the dew generation mechanism can be attributed to heat balance in the entire mining area. Finally, the primary results of this study are considered to be fundamental data to the case of variously utilized underground spaces.

1. はじめに

最近, 地下鉱山坑道, 地下採石場, 地下トンネルなどの跡地を観光坑道, 貯蔵施設, 多目的施設などとして活用することが期待されている^{(1)~(3)}. こうした地下空間の活用にあたっては, 空間内の気流の温度および湿度などの熱環境特性の把握が重要となる. 一般的に, 地下空間内の熱環境特性は, 入気から排気へ至るまでの気流と空間周囲の岩盤間の熱交換によって決定され, 熱交換の量は入気する坑外空気の季節変動と, 空間内の岩盤壁面の湿潤状態などにより影響を受ける⁽⁴⁾. また, 空間内には季節によって結露が発生し, 設備類や支保材の腐食を促進させることが指摘されている⁽⁵⁾. したがって, 地下空間の活用にあたっては, 熱環境に関する長期の計測と, その計測結果に対する定量的な評価および入気から排気へ至るまでの気流と岩盤間の熱交換のメカニズムについて検討する必要がある. 現在, これらに関

する研究の多くは, 理論的研究⁽⁶⁾が中心で, 長期間に渡る計測結果に基づく研究事例が少ない状況にある. こうした状況のひとつの要因として, 長期に渡る実験場としての地下空間の確保の困難さが上げられる.

本研究では, 1940年に閉山し, その後1993年から2007年まで観光坑道として一般公開された秋田県大仙市の旧荒川鉱山百目石坑道の跡地を実験場として, 長期に渡る熱環境の計測を実施し, その計測結果に対する理論的な評価および坑内気流と岩盤間の熱収支との関連性について検討した. また, これまで検証が十分とは言い難い, 坑内壁面の湿潤状態の定量的な評価法の実用性について検討した.

2. 計測坑道の概要

2.1 坑内構造

計測対象の百目石坑道を含む荒川鉱区の断面図と百目石坑道の平面図をそれぞれFig.1, Fig.2に示す. 百目石坑道は, 硬質頁岩層と凝灰岩質砂岩の互層岩盤中に開削され, 標高130mの水平坑道からなる立坑底を通る周回構造となっている. 同坑道には坑口が約10mの間隔で二箇所あり, 各坑口より坑内側へ約10mの地点にガラリ構造の金属製の開閉式ドア

2016年7月20日受理

^{**}秋田大学大学院国際資源学研究科資源地球科学コース,
Dept. of Earth Resource Engineering and Environmental
Science, Graduate School of International Resource Sciences,
Akita University.

^{***}秋田大学大学院国際資源学研究科附属鉱業博物館,
Mineral Industry Museum, Graduate School of International
Resource Science, Akita University.

が二枚設置され、通常は封鎖された状態にある。本研究では、Fig.2 に示すように、各坑口から立坑間をそれぞれ坑道 A、坑道 B とし、開閉ドアの設置地点を基点 $L=0\text{m}$ と定めた。坑道の形状は坑道 A、B とも四角形状であり、その断面積は坑道 A 側が約 6.3m^2 、坑道 B 側が約 5.8m^2 となっている。なお、坑道 A 側 $L=235\text{m}\sim 340\text{m}$ の区間の側壁側はシュリンケージ採掘跡となっており、また、 $L=330\text{m}$ 地点は隣接の金山澤鉱区へ至る連絡坑道と交差している。

2.2 通気系統

筆者らは、百目石坑内の自然通気方式による通気系統および風量特性などの詳細について既に報告している⁽⁷⁾。ここでは、本研究に必要となる通気系統の概要と風量の近似式について述べる。Fig.1, Fig.2 の赤線で示すように、5月～10月（以下、夏期と呼ぶ）の坑内通気は百目石坑道より約 85m 上部の煙坑道坑口より入気し、採掘跡空間や上部坑道を通り立坑および隣接の金山澤鉱区との連絡坑道を経て百目石坑道の坑口から排気される。一方、同図の青線で示すように、11月～4月（以下、冬期と呼ぶ）の坑内通気は、夏期と反対の経路を辿り、百目石坑口から入気し煙坑道坑口から排気される。なお、夏期と冬期が移り変わる前後の約 10 日間は、気流の停滞と流れ方向が逆転を繰り返す移行期間となっている。また、文献(7)において開閉式ドアが封鎖状態での百目石坑道の気流速度 $v(\text{m/s})$ は 1.0m/s 以下であり、風

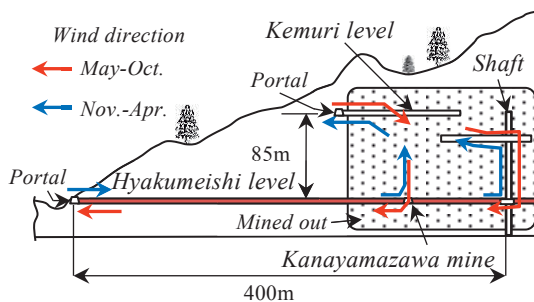


Fig.1 Vertical cross section of Hyakumeishi mining area.

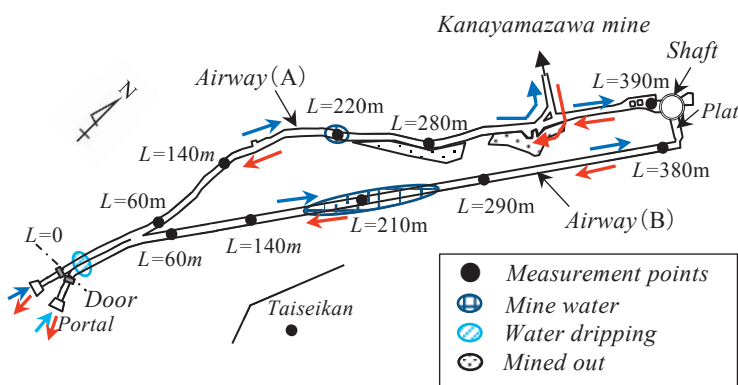


Fig.2 Plan view of Hyakumeishi airway and measurement points.

量 $V(\text{m}^3/\text{s})$ は 2013 年 1 月 1 日からの経過日数 $t(\text{day})$ を変数として、次式により近似できることを明らかにしている。

$$V = v \cdot A_s = \sqrt{-2.08 + 20.69 \sin \left\{ \frac{2\pi}{365} (t - 118) \right\}} \quad (1)$$

ここで、 A_s は坑道の断面積。

3. 計測内容

計測は坑外と坑内の気流の温度と相対湿度および坑内の岩盤壁面温度を対象に行った。また、坑内環境を目視により観察した。坑外計測では、降雪の影響を考慮し百目石坑道坑口から約 2km 離れた荒川鉱山資料館大盛館の敷地内にて、温湿度ロガー（アズワン製 DT-171）を使用し自動測定した。坑内計測では、Fig.2 に示すように、坑道 A 側 $L=60\text{m}$, 140m , 220m , 280m , 390m 地点、坑道 B 側 $L=60\text{m}$, 140m , 210m , 290m , 380m 地点を計測点とし、坑道断面の中央部に設置した温湿度データロガー（FUSO 製 8829）を用いて自動測定した。岩盤壁面温度の計測は、坑道 A 側 $L=60\text{m}$, 140m 地点で行い、計測地点の天盤、下盤、左右側壁部のほぼ中央部に表面温度センサー（東亜電器製 MF-O-K）を 1 枚貼り付け、入坑時にデジタル温度計（佐藤製 MT309）により測定した。

4. 計測結果

4.1 坑内状況の観察結果

Fig.2 に示すように、坑道 A 側 $L=220\sim 230\text{m}$ 、坑道 B 側 $L=160\text{m}\sim 250\text{m}$ では坑内水により年間に渡り坑道壁面全体が濡れた状態にある。また、坑道 A、B の $L=0\sim 10\text{m}$ 区間の一部箇所では年間に渡り天盤からの滴水があり、1 月下旬～2 月の期間中には滴水下の床盤に氷柱が発生した。地下水や滴水のある箇所

を除くと、坑内は夏期に比べ冬期の方が乾燥した状態となっている。また、夏期には坑内全体の岩盤壁面、支保材に激しい結露現象が起こり坑内環境の悪化が見られた。

4.2 坑内気流の温度と湿度の計測結果

4.2.1 $h-x$ 線図上での気流の状態変化

湿り空気線図（以下、 $h-x$ 線図と呼ぶ）では坑内気流の温湿度、露点温度、エンタルピーなどの状態変化とそれらの相互関係が図示できる。なお、坑内気流の連続的な水分量変化を知る上では、絶対湿度による評価が有効となる。絶対湿度 $x(\text{kg}/\text{kg}(\text{DA}))$

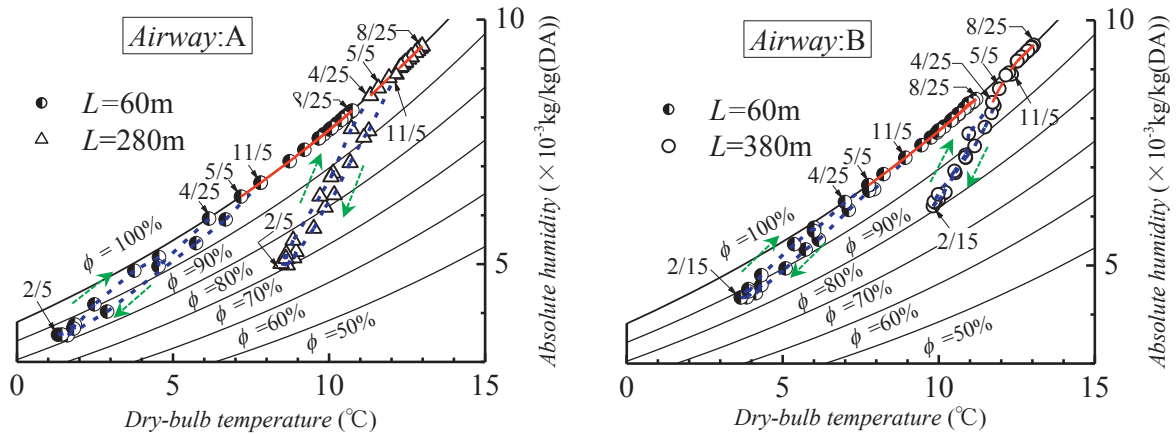


Fig.3 Variation of airflow's temperature and humidity on a psychrometric chart.

は計測した気流の相対湿度 $\phi(\%)$ と温度 $\theta(^{\circ}\text{C})$ により次式で表され、 $h-x$ 線図の縦軸に対応する。

$$x = \frac{G_w}{G_a} = 0.622 \frac{\phi P_v(\theta)}{P - \phi P_v(\theta)} \quad (2)$$

ここで、 G_a 、 G_w はそれぞれ乾き空気と水蒸気の質量 (kg)、 $P_v(\theta)$ は θ における飽和水蒸気圧 (Pa)、 P は大気圧 (Pa) を表す。Fig.3 には、坑道 A 側 $L=60\text{m}$ 、 280m と坑道 B 側 $L=60\text{m}$ 、 380m の地点を例に、2013 年 11 月～2014 年 10 月の期間中に計測した各測点における 10 日間毎の平均の θ と x を $h-x$ 線図上に表示した結果について示す。図より、坑内気流は冬期において $\phi=70\%$ 以上の不飽和状態で変化し (図中、青線)、夏期において飽和状態を保ち飽和線 ($\phi=100\%$) 上を変化している (図中、赤線)。その状態変化は、2 月～8 月までの期間が水分量の増加を伴う温度上昇の経路、他の期間がその反対の経路を示している (図中、緑矢印)。また、各地点における両経路の勾配 $\Delta x/\Delta \theta$ はほぼ同じとなり、その値は坑口に近い地点ほど小さい。 $h-x$ 線図では、こうした坑内気流の状態変化を熱量変化と関連付けて説明することができる⁽⁸⁾。すなわち、坑内気流の保有する熱量は、2 月～8 月が坑内で減少する期間、それ以降の季節が増加する期間となることを意味している。さらに、両期間での経路勾配の一致は、計測地点における坑内気流の年間熱量収支がほぼ一定となることを示している。

4.2.2 坑内気流の温度および湿度の季節変動

坑内気流の温度 θ と絶対湿度 x のそれぞれの季節変動特性を明確にするため、Fig.4 には、2013 年 6 月～2015 年 3 月までに大盛館の敷地内で計測した 5 日平均の θ と x を示す。また、Fig.5 には、2013 年 11 月～2015 年 3 月の期間中に計測した坑道 A、B の各測点における 10 日間毎の坑内気流の θ と x について示す。Fig.5 の坑道 A 側 $L=60\text{m}$ 、 280m と坑道 B

側 $L=60\text{m}$ 、 380m の各値は Fig.3 の表示値に一致し、同一のマーカーで示している。また、同図には Fig.2 に対応する気流方向を同色の矢印で示す。なお、Fig.5 において、計測値の一部が欠落している期間は、計測装置の電源電圧の降下により測定が不能となった期間である。Fig.5 に示すように、坑内気流の θ と x は夏期および冬期の約 6 ヶ月間を半周期とする季節変動を示し、各測点における温度差は夏期に比べ冬期の方が大きく、その差は坑口に近いほど大きくなっている。ここで、坑道 A、B の $L=60\text{m}$ 地点と坑外側における θ と x のそれぞれの最大値と最小値の差を比較すると、 θ は坑内側が坑外側の約 30%、

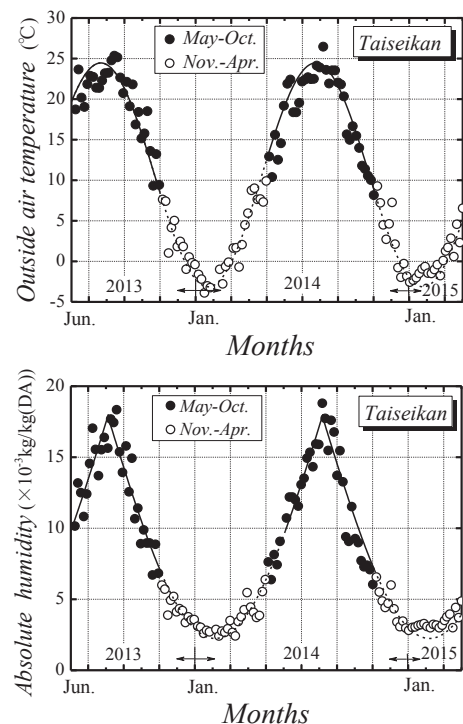


Fig.4 Seasonal changes of average temperature and absolute humidity at outside.

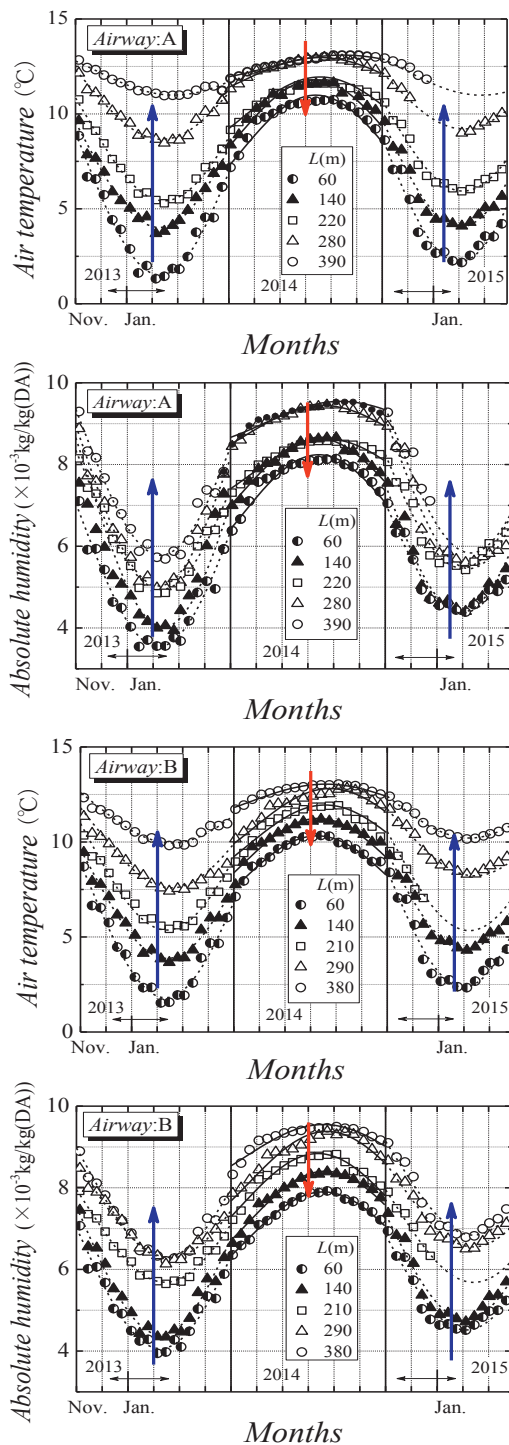


Fig.5 Seasonal changes of temperature and absolute humidity at airway A and B.

同様に、 x は約 26%と共に減少している。また、坑外と坑内の θ および x の周期性はほぼ一致している。

4.3 坑内の岩盤壁面温度の季節変動

Fig.6 には、2014年3月～2015年2月までの間に坑道A側 $L=60\text{m}$ と $L=140\text{m}$ において計測した坑内の岩盤壁面温度 θ_w と気流温度 θ をそれぞれ○印と●印で示す。図より、 θ_w は θ の周期特性と同様に、約

6ヶ月を半周期とする季節変動を示している。また、 θ_w と θ の差は 2°C 以下であり、夏期には $\theta_w < \theta$ 、冬期には $\theta_w > \theta$ となっている。このことは、岩盤と気流間の熱移動が夏期に坑内気流から岩盤壁面側へ、冬期にはその反対となることを示している。

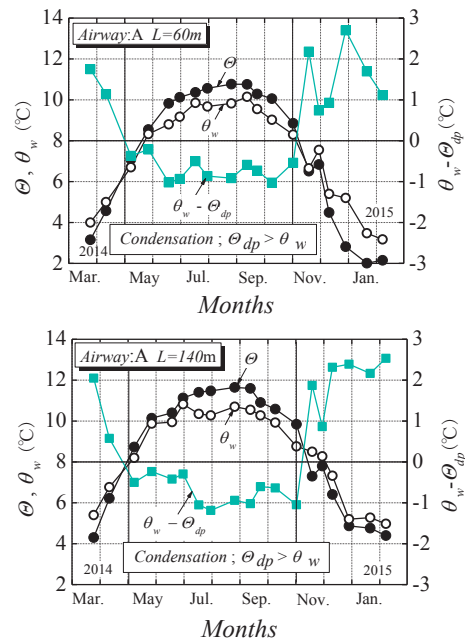


Fig.6 Seasonal changes of rock surface temperature, air flow's temperature and difference between rock surface temperature and dew-point temperature.

5. 理論的検討

5.1 坑内気流の熱環境特性の定式化

本研究では、Fig.4 と Fig.5 に示した θ と x の季節変動を次式の調和振動式⁽⁹⁾により定式化することを試みた。

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_m + \theta_a \sin\left\{\frac{2\pi}{365}(t - \omega_t)\right\} \\ x &= x_m + x_a \sin\left\{\frac{2\pi}{365}(t - \psi_t)\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 θ_m 、 θ_a はそれぞれ平均温度($^\circ\text{C}$)と温度振幅($^\circ\text{C}$)、 x_m 、 x_a はそれぞれ平均絶対湿度($\text{kg}/\text{kg}(\text{DA})$)と絶対湿度振幅($\text{kg}/\text{kg}(\text{DA})$)、 ω_t 、 ψ_t は位相 (day) を表す。式(3)による夏期と冬期の近似結果をそれぞれ実線と破線として Fig.4, Fig.5 に示す。両図より、坑内と坑外の各計測値と近似線の振幅および周期性は精度良く一致することが確認できる。そこで、坑道A側を例として、近似で得られた θ_m 、 θ_a 、 x_m 、 x_a の各定数と坑道距離 L の関係を調べた。その結果を Fig.7 に示す。図中、●印と○印はそれぞれ夏期と冬期を、実線は θ_m 、 x_m 、破線は θ_a 、 x_a を表す。また、気流

方向を Fig.2 に対応させ同色の矢印で示す。図より、 θ_m と x_m は共に坑道奥部の計測点ほど大きな値となり、 $L=100\text{m}$ 当たり θ_m は約 1.4°C 、 x_m は約 $6.9 \times 10^{-3}\text{kg/kg}$ (DA) の変化を示している。ただし、各計測点における θ_m および x_m は年間に渡りほぼ等しい値となっている。また、 θ_a と x_a は共に坑道側に近いほど大きく、夏期に比べ冬期の方が大きな値となっている。

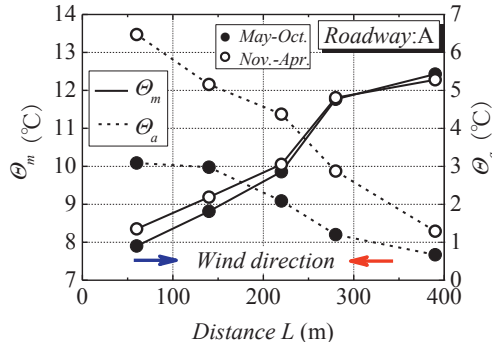
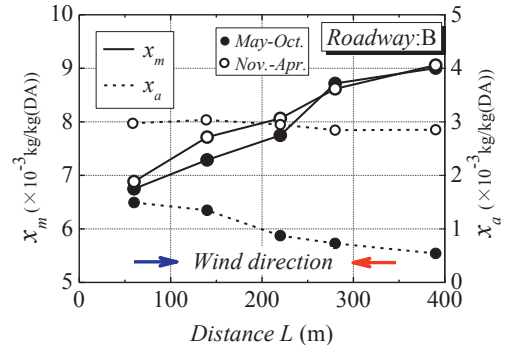


Fig.7 Change properties of temperature and absolute humidity along airway, using approximate parameters.



5.2 夏期の結露現象について

夏期の坑内には結露が発生し、坑内環境の悪化が観測された。そこで、Fig.6 に示した θ と θ_w の計測結果から、結露現象の発生原因について $h-x$ 線図により検討した。Fig.8 に示すように、 $h-x$ 線図では気流 a (θ, x) の露点温度 θ_{dp} が飽和線 $\phi=100\%$ 上の b 点となり、 $\theta_{dp} > \theta_w$ の条件で気流は凝縮し結露状態となる。ここで、飽和水蒸気圧 $P_v(\theta)$ を次式の Tentens の式⁽¹⁰⁾により近似すると、

$$P_v(\theta) = 611 \times 10^{7.5\theta / (237.3 + \theta)} \quad (4)$$

θ_{dp} は次式で表される。

$$\theta_{dp} = 237.3 \log \left(\frac{P_v(\theta)}{6.11} \right) / \left\{ 7.5 + \log \left(\frac{P_v(\theta)}{6.11} \right) \right\} \quad (5)$$

Fig.6 には、計測値 θ_w と式(5)から求めた θ_{dp} の差 $\theta_w - \theta_{dp}$ を■印で示す。図より、結露の発生条件 $\theta_{dp} > \theta_w$ は夏期にのみ成立しており、実際の坑内での観察結果を裏付ける結果となっている。

5.3 坑内気流の熱収支について

5.3.1 飽和気流と濡れた坑道壁面の熱収支

百目石坑道では、夏期の岩盤壁面が結露の発生により水で濡れた状態にあり、この間の坑内気流は Fig.3 に示したように飽和状態を維持している。こうした飽和状態の坑内気流と水の熱交換については、これまで十分な検討が行われていない。そこで、本研究では、Fig.8 に示す $h-x$ 線図により、飽和線上を辿る制約条件を受ける気流 c (θ_s, x_s) が坑道壁面を完全に覆う水 d (θ_w, x_w) と直接接触する問題を考え、制約条件の影響について検討した。この場合、気流のエンタルピーと絶対湿度の関係 d_i/d_x は、気流が飽和線を辿る条件により次式で表される。

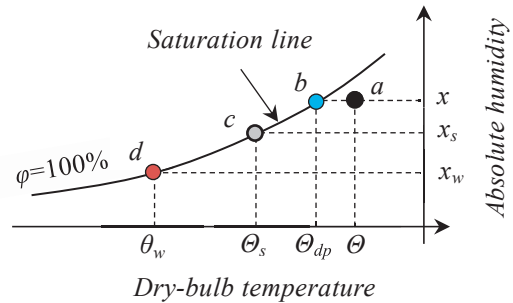


Fig.8 Process of dew condensation, contact of water and saturated air flow.

$$d_i/d_x = (d_i/d_x)_{\phi=100} \quad (6)$$

この制約条件から、坑内気流と坑内の岩盤壁面の熱交換量は通気量を $G(\text{kg/h})$ として次式となる⁽¹¹⁾。

$$Gdi = k_x A (i_w - i_s) + k_x A \left[(\theta_s - \theta_w) (C_{pa} + C_{pv} x_w) + (x_w - x_s) (C_{pa} + C_{pv} x_s) \frac{d\theta_s}{dx_s} \right] \quad (7)$$

$$i_s = C_{pa} \theta_s + (L_v + C_{pv} \theta_s) x_s \quad (8)$$

$$i_w = C_{pa} \theta_w + (L_v + C_{pv} \theta_w) x_w \quad (9)$$

ここで、 $i_w(\text{kJ/kg})$ 、 $i_s(\text{kJ/kg})$ はそれぞれ水と気流のエンタルピー、 k_x は絶対湿度を基準とする物質伝達率 ($\text{kg/m}^2\text{h}(\text{kg/kg})$)、 C_{pa} 、 C_{pv} はそれぞれ乾き空気と水蒸気の定圧比熱 ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$)。なお、式(7)の適用に当たっては、 $d\theta_s/dx_s$ を求める必要がある。本研究では $d\theta_s/dx_s$ を式(4)と式(5)から求めた。その結果は次式で表される。

$$\frac{d\theta_s}{dx_s} = \frac{dP_v(\theta_s)}{dx_s} \frac{d\theta_s}{dP_v(\theta_s)} = \frac{(P_v(\theta_s) - P)^2}{155.742 \times 10^4 P} \cdot \frac{(237.3 + \theta_s)^2}{10^{7.5\theta_s / (237.3 + \theta_s)}} \quad (10)$$

一方、式(6)の制約条件を考慮しない場合、式(7)の右辺第2項は0となり、坑内通気の不飽和状態の熱交換量を表す式に一致する。したがって、制約条件の

影響は式(7)の右辺第1項および第2項の計算値の比較から検討できる. ここでは, θ_s を 5°C , 10°C , 15°C とし, $\theta_s - \theta_w$ を $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ の範囲で 1°C 毎に変化させた条件で右辺第1項と第2項を計算し両者の比 $E_r(\%)$ を求めた. その結果を Fig.9 に実線として示す. 図より, E_r は θ_s が低く, $\theta_s - \theta_w$ が増加する条件でより大きな値を示している. この条件を実際の場合で考えると, 地熱や温泉水などにより岩盤温度が高い坑内へ, 冬期に低温の外気が入気する場合が想定される.

さて, 百目石坑道のように地下空間が開削され長期間経過した空間周囲岩盤の壁面温度は, 空間内の気流温度の変動量と比例的に変化することになる. したがって, 百目石坑道の場合には坑口に近いほど $\theta_s - \theta_w$ が大きいと予想される. そこで, 坑道 A 側 $L=60\text{m}$ 地点の夏期の計測値を用いて E_r を求めた. その結果を●印として Fig.9 に示す. 図より, E_r は 1.4% 以下となり, 実用上は無視できる値となっている. そこで, 百目石坑道の熱収支に関する今後の検討では式(6)を考慮しないことにした.

5.3.2 鉱区全体の坑内気流の年間熱収支

ここでは, 百目石坑道を含む鉱区全体の坑内気流が保有する熱量について検討する. 今, 気流の入気時における温度, 絶対湿度, エンタルピーの値をそれぞれ θ_{in} , x_{in} , i_{in} , 同様に, 排気時の値を θ_{out} , x_{out} , i_{out} とすると, 入排気時のエンタルピー差 Δi は式(8), 式(9)を基に微小項を無視し次式により求まる⁽¹²⁾.

$$\Delta i = C_{pa}(\theta_{out} - \theta_{in}) + L_v(x_{out} - x_{in}) \tag{11}$$

したがって, 鉱区全体の熱量 $Q(\text{kJ/kg})$ は次式で表される.

$$\begin{aligned} Q &= G\Delta i = Q_s + Q_l \\ Q_s &= G \cdot C_{pa}(\theta_{out} - \theta_{in}) \\ Q_l &= G \cdot L_v(x_{out} - x_{in}) \end{aligned} \tag{12}$$

ここで, $Q_s(\text{kJ/kg})$, $Q_l(\text{kJ/kg})$ はそれぞれ坑内気流の顕熱と潜熱を表す. なお, 筆者らは文献(7)において, 冬期に排気側となる煙坑道の坑口付近の気流の温湿度が坑道 A の $L=390\text{m}$ 地点の温湿度にほぼ等しいことを明らかにしている. そこで, θ_{out} , x_{out} として, 冬期には坑道 A の $L=390\text{m}$ 地点の計測値を, 夏期には坑道 A, B の $L=60\text{m}$ 地点の計測値をそれぞれ用いた. また, θ_{in} , x_{in} には大盛館の計測値を使用した. Fig.10 には, 2013 年 9 月から 2015 年 3 月までの計測値を用いて, $C_{pa}=1.0\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ として式(12)により求めた Q_s , Q_l の季節変動を示す. 図中, 正符号は岩盤壁面から気流側へ, 負符号は気流から岩盤壁面側

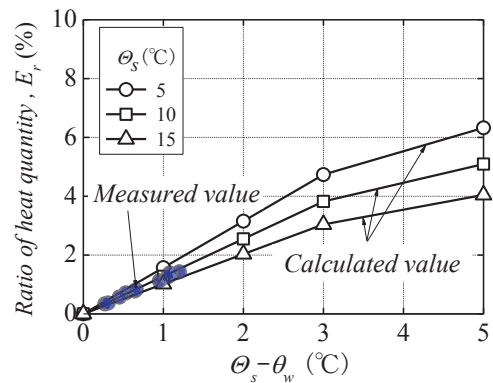


Fig.9 Heat quantity ratio of saturated and unsaturated conditions.

への熱移動を意味している. また, Table 1 には夏期と冬期における各熱量の内訳を示す. Fig.10 より, Q_s , Q_l には 6 ヶ月毎の周期性が認められ, 熱移動の方向は, 夏期が気流から岩盤壁面側へ, 冬期が岩盤壁面から気流側となっている. この結果は, 4.3 に示した結果に一致している. また, Table 1 より, 総熱量に占める Q_s と Q_l の割合は, 夏期に Q_l の方が大きく, 冬期に Q_s の方が大きくなっている. しかしながら, 夏期と冬期の総熱量 Q には大きな違いが認められない. このことは, 鉱区全体の年間熱収支の均衡が保たれていることを示し, 4.2.1 に示した $h-x$ 線

Table 1 Details of heat quantity.

| Season | Sensible heat | Latent heat | Total heat |
|---------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | Q_s | Q_l | Q |
| | $\times 10^3 \text{ kJ/h}$ | | |
| May-Oct. 2014 | 2478.0 (44.8%) | 3049.4 (55.2%) | 5527.4 (100%) |
| Nov.-Apr. 2013-2014 | -3157.8 (55.7%) | -2516.3 (44.3%) | -5674.1 (100%) |

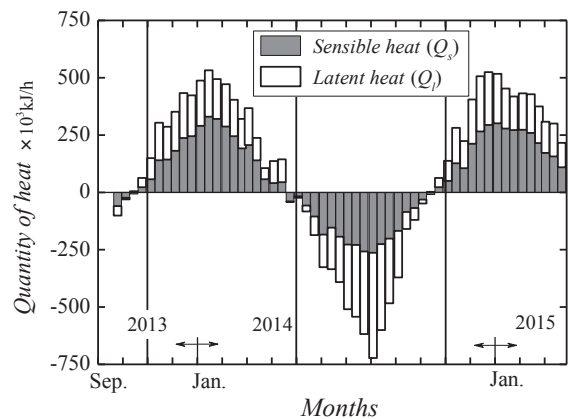


Fig.10 Seasonal changes of total heat quantity, sensible heat and latent heat.

図での $\Delta x/\Delta\theta$ の特性から導き出した結果と一致している。

5.3.3 坑内気流の季節変動と年間熱収支の関係

百目石坑道は開削後から長期間が経過し、坑道周囲の岩盤は定常的な熱平衡状態にあり、坑道壁面近傍の一部領域が坑内気流の熱環境に応じた非定常の熱挙動を示すと考えられる⁽¹³⁾。こうした考えと 5.3.2 の熱収支に関わる結果を考慮すると、坑内気流が季節変動を示す要因として以下のことが考えられる。

- 1) 夏季から冬季への移行時の坑道周囲の岩盤は、夏季の期間中に熱が蓄積された状態にある。そこへ、Fig.4 に示した坑内気流より温度が低く、凹型の季節変動を示す外気(同図○印)の入気により、坑道壁面では $\theta_w > \theta_s$ となり水の蒸発が起こる。そのため、岩盤内部からの顕熱と水の蒸発に費やした潜熱が坑内壁面を通し気流側に伝わる。したがって、気流は立坑側への移動と共に温度上昇と絶対湿度の増加を示す(Fig.5, 青矢印)。また、この期間中は気流側への熱移動により、周囲岩盤が有する熱量は減少する。
- 2) 冬季から夏季への移行時の坑道周囲の岩盤は熱を放出した状態にある。そこへ、Fig.4 に示した坑内気流より温度が高く、凸型の季節変動を示す外気(同図●印)が入気すると、坑道壁面では $\theta_w < \theta_s$ 、 $\theta_{dp} > \theta_w$ となり結露現象が発生し、気流の保有する顕熱に加え凝縮に伴う潜熱が気流から岩盤側へ移動する。したがって、気流は坑口側への流れに従い温度低下と絶対湿度の低下を示す(Fig.5, 赤矢印)。また、この期間中は周囲岩盤に熱の蓄積が起こる。
- 3) 1)と 2)が外気温の周期性に従い繰り返され、その間の周囲岩盤の放出熱量と蓄積熱量はほぼ等しい。したがって、坑内の熱環境は外気と同様の周期性を伴う季節変動を示すと考えられる。

5.4 濡れ率 f による坑内壁面の湿潤評価

本研究では、坑道の岩盤壁面の湿潤状態を評価する実用的な方法として、井上ら⁽¹⁴⁾が提案した濡れ率 f の適用性について検討した。 f は実際の坑道壁面における水の蒸発量や凝縮量などの水分量変化と、この坑道と同仕様で岩盤壁面が完全に濡れた条件を仮

定し算出した水分移動量の割合として定義される。したがって、 f の値は 0~1 の範囲となり、 $f=0$ 、1 はそれぞれ坑道壁面が完全に乾燥した状態と完全に濡れた状態を表すことになる。ここでは、Fig.11 に示すように、半径 r_1 の水平な円形坑道の一部区間 S (m) を考え、その両端断面を①、②とする。また、この区間を流れる通気量 G 、坑内気流の風上側の温度と絶対湿度を θ_1 、 x_1 、同じく風下側を θ_2 、 x_2 とする。この場合、 f は次式で表される。

$$f = \frac{v\rho C_{pa}}{2\pi r_1 S \alpha} \cdot \frac{x_2 - x_1}{x_{wm} - x_m} \quad (13)$$

$$x_{wm} = 0.622 \frac{\phi P_v(\theta_{wm})}{P - \phi P_v(\theta_{wm})} \quad (14)$$

$$\theta_{wm} = \theta_m + \frac{G(C_{pa} + C_{pv} \cdot x_m)}{2\pi r_1 S \alpha} (\theta_2 - \theta_1) \quad (15)$$

ここで、 $\theta_m = (\theta_1 + \theta_2)/2$ 、 $x_m = (x_1 + x_2)/2$ 、 θ_{wm} 、 x_{wm} はそれぞれ岩盤壁面が完全に濡れた状態での S における平均壁面温度と平均絶対湿度、 $P_v(\theta_{wm})$ は θ_{wm} における飽和水蒸気圧(Pa)、 ρ は密度(kg/m³)、 α は岩盤壁面の熱伝達率(w/(m²·K))であり、風速 v (m/s) を考慮した Jürges の式⁽¹⁵⁾から $\alpha = 5.3 + 3.6v$ と表される。Fig.12 に

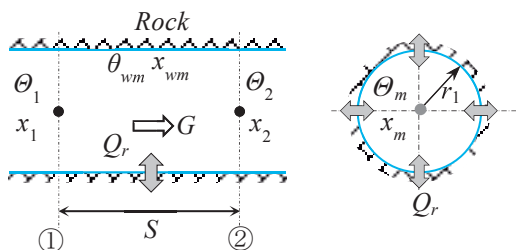


Fig.11 Airway model for datamining wetness fraction.

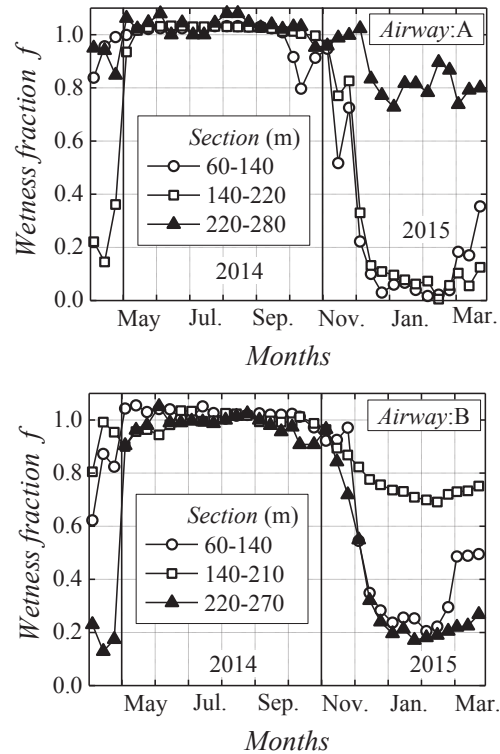


Fig.12 Seasonal changes of wetness fraction at airway rock surface.

は、2014年4月～2015年3月までの各計測値を用いて算出した、坑道 A, B の各区間における濡れ率 f の季節変動を示す。図より、坑道 A, B における f は夏期に $f=1$ を示し、冬期は $f<1$ 以下となり、2月に坑道 A, B においてそれぞれ $f=0.05$, $f=0.2$ の最小値を示している。また、坑道 A 側 $L=220\text{m}\sim 280\text{m}$ 、坑道 B 側 $L=140\text{m}\sim 210\text{m}$ の区間では、冬期中も $f>0.7$ 以上となり他の区間より高い値を示している。こうした f の季節変動を 4.1 で述べた坑内状況の観察結果と比較すると、夏期に坑内全体が結露現象により濡れた状況では $f=1$ となり、乾燥状態の冬期に $f<1$ を示している。また、坑内水や滴水により岩盤壁面が年間に渡り濡れた状態にある区間では、他区間に比べ f が大きな値を示し、 f の季節変動と坑内状況の観察結果は良い一致を示している。これらの結果から、 f による岩盤壁面の湿潤状態の評価は実用性の高いことが分かった。なお、夏期の一部期間では $f>1$ ($f_{\max}=1.07$) を示している。この原因として、 θ_m , x_m の計算に 5 日毎の平均の計測値を用いたことと、 G を式(1)の近似式から求めたことが考えられる。

6. ま と め

本研究では、自然通気方式により通気量を確保している鉱山跡地坑内を実験場として、熱環境の計測と理論的検討を行った。その結果は以下のように要約できる。なお、今回の結果は、様々な目的で地下空間を活用する際の基礎資料になると考えられる。

- 1) 坑内各地点における気流の温度および絶対湿度は共に夏期と冬期の 6 ヶ月間を半周期とする周期性を示し、その季節変動は調和振動式により近似できる。また、坑内各地点の年間平均値には大差がない。
- 2) 壁面温度と気流の温度および湿度の実測値から、夏期の結露の発生現象について明らかにした。
- 3) 全周が水で濡れた状態の坑内壁面と飽和状態の坑内気流の熱接触問題を理論的に検討し、気流温度が低く、気流と岩盤壁面間の温度差が大きい場合には式(6)の制約条件の影響が大きくなることを明らかにした。ただし、百目石坑道では制約条件の影響が無視できることを示した。
- 4) 鉱区全体の年間熱収支は 6 ヶ月毎の周期性を示し、夏期と冬期の総熱量はほぼ一定であることを明らかにし、これらの結果から、坑内熱環境の季節変動について具体的に説明した。
- 5) 坑道壁面の湿潤状態を表す濡れ率 f は、観測結果と良く一致し、実用的な評価法として有効なことを確認した。

謝辞 本研究の遂行に当たり多大なご協力をいただいた大仙市役所の関係各位に心よりお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 大村裕章, 高橋信一郎, 神谷 宏, 牧野 清 (1994): 大深度地下空間有効利用の研究, 西松建設技法, 17 巻, 92-97 頁.
- (2) 菅井裕一, 佐々木久郎, 吉村啓吾, 井上和彦 (2009): 未利用地下トンネル空間の貯蔵への応用, 資源・素材秋季大会(札幌), A13-16, 405-460 頁.
- (3) 來山尚義, 近久博志, 的場征史 (2011): 「大規模な地下空間」となっている大谷石採取場跡地の有効利用に関する可能性検討, 地下空間シンポジウム論文・報告集, 16 巻, 1 号, 17-22 頁.
- (4) 井上雅弘, 内野健一 (1990): 通気の温度および湿度計算における種々の坑道条件の取り扱いについて, 日本鉱業会誌, 102 巻, 1 号, 7-12 頁.
- (5) 渡辺邦夫, 酢谷佳尚, 大沢 聡 (1992): 残所地盤中の地下空間における, 結露計測と結露量の数値解析の試み, 応用地質, 33 巻, 1 号, 23-33 頁.
- (6) 張 暁明, 佐々木久郎, 宮腰 宏, 水田義明 (1994): 地下風洞における熱環境予測に関する数値解析, 資源・素材, 110 巻, 8 号, 653-660 頁.
- (7) 川辺金光, 千田恵吾 (2016): 自然通気特性の計測と理論的検討について(第一報), *Journal of MMIJ*, 32 巻, 1 号, 1-6 頁.
- (8) 林 真紀夫 (1984): 湿り空気線図の使い方, 農業気象, 40 巻, 3 号, 289-292 頁.
- (9) 天野勲三, 水田義明 (1987): トンネル内気象の予測, 土木学会論文集, 37 巻, 11 号, 219-228 頁.
- (10) Tetens, O., (1930): Über einige meteorologische Begriffe, *Z. Geophys.*, Vol.6, pp.297-309.
- (11) 内田秀雄 (1972): 湿り空気と冷却塔, 裳華社, 95-104 頁.
- (12) 天野勲三, 山下 秀, 川辺金光 (1979): 濡れた風道周囲の岩盤温度について, 日本鉱業会誌, 95 巻, 11 号, 781-784 頁.
- (13) 平松良雄 (1974): 通気学, 内田老鶴圃, 164 頁.
- (14) 井上雅弘, 内野健一 (1986): 湿潤した坑道における通気温度および湿度の実用計算法, 日本鉱業会誌, 102 巻, 6 号, 353-357 頁.
- (15) Jürges, W. (1924): Der Wärmeübergang an einer ebenen Wand (heat transfer at a plane wall). *Beihefte zum, Gesundheits-Ingenieur* 1.

研究報告

北海道, 登別の降水の水素・酸素同位体比

川原谷浩**・安孫子勤***・松葉谷治****

Hydrogen and Oxygen Isotopic Ratios of Precipitation at Noboribetsu, Hokkaido

Hiroshi Kawaraya**, Tsutomu Abiko***, Osamu Matsubaya****

Abstract

At Noboribetsu, Hokkaido, hydrogen and oxygen isotopic ratios (δD and $\delta^{18}O$) of precipitation collected in about one month interval were measured from 1979 to 1983. Although the measurement is rather old, it is useful to explain the isotopic characteristics of precipitation in the southern coast area of Hokkaido. δD , $\delta^{18}O$ and d value ($d = \delta D - 8\delta^{18}O$) of annual mean precipitation at Noboribetsu are -60‰, -8.9‰ and 11, respectively. The relationships of δD and $\delta^{18}O$ show obvious difference between winter season and spring to fall season, and the d value is 21 in the winter season and higher than the value of 9 in the spring to fall season, as like as the characteristics observed at Akita, Ryori and Rokkasho in the northern Honshu. The relationship in the spring to fall season is similar to those at Akita, Ryori and Rokkasho, and this implies that the Noboribetsu precipitation in the spring to fall season may be brought by the process similar to those in the above three localities. On the contrary, the relationship in the winter season is different from those of above three localities implying some difference in precipitation process. However, the d value of annual mean precipitation at Noboribetsu is the same as Ryori located at the Pacific Ocean coast of northern Honshu, because the precipitation amount in the winter season is fairly smaller than that in the spring to fall season at Noboribetsu as like as Ryori. The isotopic ratios of small rivers in the Noboribetsu area are similar to those of several small rivers at the southern coast of Hokkaido, and this implies that the isotopic ratios of precipitation at the southern coast of Hokkaido have characteristics similar to those at Noboribetsu.

1. はじめに

降水の水素と酸素の安定同位体比 (D/H , $^{18}O/^{16}O$) は気象学や気候学の研究において有力な情報として利用される。また, 水文学の分野でもそれら同位体比は地下水や河川水の起源や挙動を解明するための

有力な研究手法となる。日本の降水の水素・酸素同位体比については, Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾による秋田における 23 年間の観測結果, また Hasegawa et al.(2014)⁽²⁾による青森県六ヶ所における 10 年間の観測結果の報告がある。また, 岩手県, 綾里において国際原子力機構(IAEA)による長期間の観測が行われている。その他にも東田ほか(2006)⁽³⁾による石垣島の降水について, 中村ほか(2008)⁽⁴⁾の甲府の降水についてなどかなりの報告がなされている。また, 田上ほか(2013)⁽⁵⁾による日本各地の測定結果をまとめた報告がある。他方, 日本の地下水や河川水の水素・酸素同位体比については様々な目的の研究

2016年7月23日受理

**秋田大学大学院国際資源学研究所

Graduated School of International Resource Sciences,
Akita University

***元室蘭工業大学応用化学科

Formerly, Division of Applied Chemistry, Muroran Institute
Technology

****秋田大学名誉教授

Professor Emeritus of Akita University

の中で多くの測定結果が報告されている（例えば、総括的な報告として、Mizota and Kusakabe (1994)⁽⁶⁾）。地下水や河川水の同位体比は、降水の値が大きな季節変動を示すのとは異なり、多くの場合1年を通じてほぼ一定であり、付近の降水の年平均値（年間総降水の値）と類似する。降水が地下に浸透し、地下水となり、河川へ流出する過程で同位体比が変化するかどうかについてはまだ不明な点が多く残されている（例えば、松葉谷・川原谷(2014)⁽⁷⁾）。しかし、少なくとも地下水や河川水の研究において降水の年平均値が比較の対象となることは確かである。ところが、降水の年平均値には年毎に比較的大きな変動が見られる。例えば、秋田の場合、水素同位体比 (δD) は 12‰、酸素同位体比 ($\delta^{18}O$) で 1.5‰、また六ヶ所では水素同位体比は 14‰、酸素同位体比は 1.8‰ の範囲で変動する。秋田と六ヶ所の結果を見ると、年平均値を5年間程度について平均するとそのような変動がほぼ打ち消され、より長期間の平均値と類似した値が得られる。したがって、地下水や河川水と比較する場合、少なくとも5年間程度の平均値が必要となる。ところが、今までの報告されている日本の降水の年平均値は1ないし2年間の短い期間のものが多く、より長期間の観測が望まれる。

登別は温泉として有名な場所であり、その温泉活動の調査の一環として約5年間にわたり降水の採取が行われ、水素・酸素同位体比が測定された。したがって、その結果はこの地域の年間降水の長期間の平均的に近い値を示すと考えられる。観測結果はかなり以前のものであるが、上記のように、最近本州北部の日本海沿岸に位置する秋田と太平洋沿岸に位置する六ヶ所で降水の同位体比の長期間の観測結果が報告され、これらの測定結果と登別の観測結果を比較することにより、北海道南岸の降水の同位体比の特徴が明らかになることが期待される。特に、登別は本州北部の太平洋沿岸と北海道東部の太平洋沿岸よりも海岸線が北西方向に大きく入り込んだところに位置（図1参照）するので、日本海沿岸の秋田と太平洋沿岸の六ヶ所の特徴と比べてどのような差異があるかが興味ある問題である。このような観点から、本論文では登別の降水の同位体比を報告し、秋田、六ヶ所ならびに六ヶ所の南に位置する綾里の降水の同位体比と比較する。さらに、登別地域の小河川と降水の同位体比を比較し、両者の間に見られる関係が北海道南岸の他の地域でも見られるものとして北海道南岸の降水の同位体比の特徴を推定する。

2. 降水の採取法および同位体比測定法

登別は、図1に示すように北海道の南岸に位置する。降水の採取は1979年5月から1983年11月の期間にほぼ1ヶ月間の降水をまとめて採取する方法で行われた。しかし、降水量の多い時にはさらに短い期間に分けて採取したり、降水量の少ない時には2ヶ月あるいはさらに長期間の降水をまとめて採取した。降水の採取はポリエチレン製ロートで行われ、ロートの先端をビニール管で採集びんの底まで届くように延ばし、採集された降水の蒸発を防ぐ方法を用いた。降雪の場合は、降雪を毎回集め、密閉容器に入れ、室内で溶かす方法を用いた。

水の水素と酸素の同位体比は、亜鉛還元法で得られた H_2 、あるいは CO_2-H_2O 同位体交換法で得られた CO_2 について、同位体比用質量分析計 (MAT-250) で測定した。測定された同位体比は、国際的標準水である標準平均海水 (SMOW) と比較した時の同位体比の差を千分率 (‰) で表し、次式で示すように δD または $\delta^{18}O$ で表す。

$$\delta = (R_{SA} / R_{SMOW} - 1) \times 10^3$$

ここで δ は δD または $\delta^{18}O$ 、 R は D/H または $^{18}O/^{16}O$ を表し、 SA は試料を意味する。測定の精度は、ほぼ、 δD で $\pm 1\text{‰}$ 、 $\delta^{18}O$ で $\pm 0.1\text{‰}$ である。また、本論文では、水の同位体比の特徴を表す1つの指標として d 値を用いる。この d 値は次式で求められる。

$$d = \delta D - 8\delta^{18}O$$

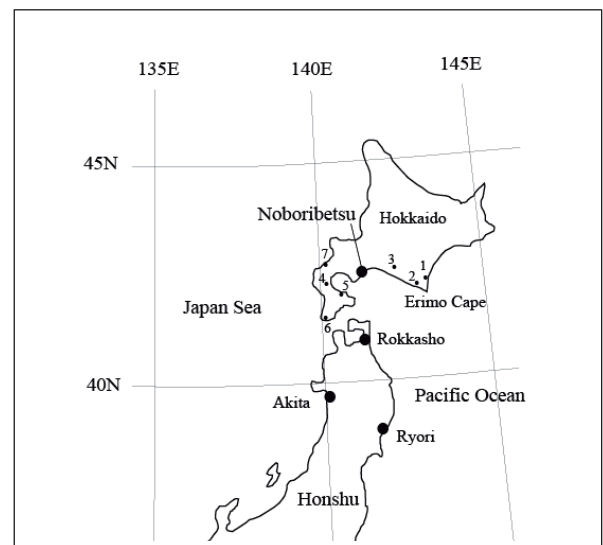


Fig. 1 Localities of Noboribetsu and other places discussed in the text. 1.Hiroo; 2.Horoman; 3.Biratori; 4.Yakumo; 5.Ohfuné; 6.Yoshioka; 7.Raiden coast.

測定された水素・酸素同位体比 (δD , $\delta^{18}O$) は表 1 に示す通りである。降水の δD と $\delta^{18}O$ の関係について，Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾は秋田の降水について11月から2月までの冬季の降水と4月から9月までの春季から秋季までの降水の間に明らかな違いがあることを指摘し，前者を冬型降水，後者を夏型降水と称した。また，3月と10月は一方から他方への移行期で冬型と夏型の両方の降水が降ることを明らかにした。登別の降水の δD と $\delta^{18}O$ の関係を Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾が用いた方法に従い Craig(1961)⁽⁸⁾が示した傾き 8 の直線で表すと，図 2 に示すように冬季の降水と春季から秋季の降水がそ

れぞれ明らかに異なる関係を示す。この2つの直線関係の d 値は，冬季のものは 20 で秋田の値，25 よりも低い。春季から秋季のものは 8 で秋田の値，9 とほぼ同じである。また，3月から4月上旬および9月下旬から10月の降水はこの2つの直線関係の間の関係を示し，秋田で示された移行期のものと考えられる。

ここで示す登別の降水については，試料採取期間がやや不規則なため採取月を正確には区分できないが，秋田，六ヶ所および綾里の降水と比較するため11月から2月の降水を冬型，4月から9月の降水を夏型としてそれぞれの δD , $\delta^{18}O$ および d 値の平均値を求めると表 2 に示す通りである。表 2 に示された秋田および綾里の値は Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾からの引用であり，また六ヶ所の値は Hasegawa et. al.(2014)⁽²⁾に示された測定結果から計算されたものである。夏型降水について見ると，登別は同位体比も d 値も秋田および六ヶ所とほぼ同じで，同位体比が綾里よりも少し低い。秋田と綾里の差について，Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾は夏型降水では同位体分別が太平洋側から北西方向に進行し，秋田のほうがその進行の程度が平均的に進んでいることに因ると説明している。その考えに因ると，登別が襟裳岬と綾里を結ぶ線よりも秋田と同程度に西方に位置しており，同位体分別の進行により同位体比が綾里よりも低いことが考えられる。しかし，Matsubaya and Kawaraya(2014)⁽¹⁾は同時に綾里と西南日本の和歌山県白浜との同位体比の差を降水の起源水蒸気が蒸発する日本沿岸の太平洋の表面温度

Table 1 δD , $\delta^{18}O$ and d value of precipitation at Noboribetsu. The collection interval is from the last date to the current date. The collection of No.1 started on May 24, 1979. ppt is amount of precipitation(mm).

| No. | Date | ppt | δD | $\delta^{18}O$ | d |
|-----|-----------|-----|------------|----------------|----|
| 1 | 1979 6.24 | 110 | -84 | -11.4 | 7 |
| 2 | 7.10 | 150 | -108 | -14.3 | 6 |
| 3 | 8.07 | 160 | -66 | -9.0 | 6 |
| 4 | 9.08 | 200 | -65 | -8.9 | 6 |
| 5 | 10.05 | 200 | -64 | -9.4 | 11 |
| 6 | 11.05 | 190 | -72 | -10.6 | 13 |
| 7 | 12.06 | 130 | -53 | -8.9 | 18 |
| 8 | 1980 1.12 | 290 | -47 | -9.0 | 25 |
| 9 | 2.14 | 70 | -76 | -12.1 | 21 |
| 10 | 3.14 | 110 | -80 | -12.3 | 18 |
| 11 | 4.18 | 90 | -59 | -8.5 | 9 |
| 12 | 5.20 | 130 | -73 | -11.0 | 15 |
| 13 | 6.30 | 200 | -79 | -10.7 | 7 |
| 14 | 8.01 | 150 | -59 | -8.2 | 7 |
| 15 | 9.16 | 690 | -47 | -7.0 | 9 |
| 16 | 10.30 | 200 | -71 | -10.8 | 15 |
| 17 | 12.01 | 200 | -53 | -9.1 | 20 |
| 18 | 1981 1.31 | 130 | -87 | -13.7 | 23 |
| 19 | 3.17 | 200 | -71 | -11.1 | 18 |
| 20 | 4.12 | 200 | -82 | -11.6 | 11 |
| 21 | 7.01 | 480 | -66 | -9.2 | 8 |
| 22 | 8.06 | 520 | -48 | -6.9 | 7 |
| 23 | 8.12 | 200 | -47 | -6.9 | 7 |
| 24 | 8.22 | 150 | -47 | -6.8 | 7 |
| 25 | 8.23 | 200 | -57 | -8.1 | 8 |
| 26 | 9.04 | 200 | -93 | -12.6 | 8 |
| 27 | 9.18 | 160 | -45 | -6.8 | 9 |
| 28 | 10.24 | 180 | -55 | -8.7 | 15 |
| 29 | 11.27 | 200 | -67 | -11.1 | 22 |
| 30 | 1982 4.23 | 200 | -61 | -9.8 | 17 |
| 31 | 5.01 | 200 | -61 | -9.9 | 18 |
| 32 | 6.11 | 190 | -66 | -9.2 | 8 |
| 33 | 7.17 | 200 | -32 | -4.9 | 7 |
| 34 | 8.20 | 200 | -33 | -4.8 | 5 |
| 35 | 8.30 | 200 | -45 | -6.4 | 6 |
| 36 | 10.21 | 200 | -52 | -7.7 | 10 |
| 37 | 12.18 | 200 | -75 | -11.7 | 19 |
| 38 | 1983 2.22 | 180 | -86 | -13.3 | 20 |
| 39 | 5.08 | 200 | -61 | -8.7 | 9 |
| 40 | 6.07 | 150 | -64 | -8.9 | 7 |
| 41 | 6.20 | 200 | -79 | -11.3 | 11 |
| 42 | 8.23 | 520 | -71 | -9.7 | 7 |
| 43 | 9.13 | 490 | -52 | -7.4 | 7 |
| 44 | 9.26 | 130 | -58 | -8.8 | 12 |
| 45 | 10.09 | 130 | -49 | -7.9 | 14 |
| 46 | 11.23 | 160 | -49 | -8.4 | 18 |

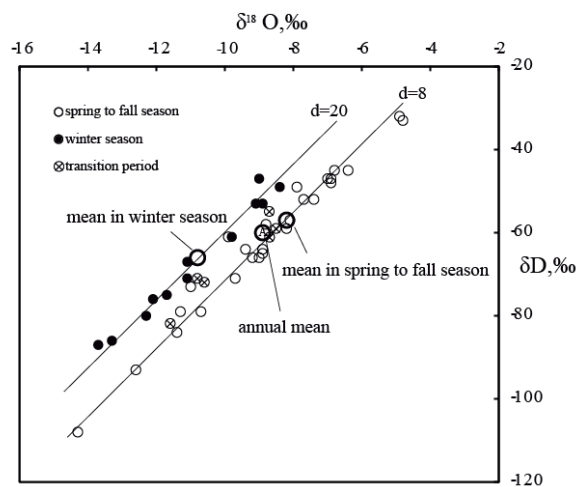


Fig. 2 Relationships between δD and $\delta^{18}O$ of Noboribetsu precipitation grouped into the winter season(November to February), the spring to fall season(April to September) and the transition periods(March, October). The d values are $\delta D - 8\delta^{18}O$, if δD and $\delta^{18}O$ of each groups are fitted by a linear relation of slope 8, respectively.

Table 2 Mean values of δD , $\delta^{18}O$ and d value of precipitation at Noboribetsu as well as Akita, Ryori and Rokkasho on the average annual, in the winter season(November to February) and in the spring to fall season(April to September), respectively.

| 観測値 | 年平均 | | | 冬型 | | | 夏型 | | | W/S ¹⁾ (%) | 観測期間 |
|-------------------|------------|----------------|----|------------|----------------|----|------------|----------------|----|--------------------------|-------------------------|
| | δD | $\delta^{18}O$ | d | δD | $\delta^{18}O$ | d | δD | $\delta^{18}O$ | d | | |
| 登別 | -60 | -8.9 | 11 | -65 | -10.7 | 21 | -57 | -8.2 | 9 | 33 | 1979-1983 |
| 秋田 ²⁾ | -54 | -8.6 | 15 | -49 | -9.2 | 25 | -58 | -8.3 | 9 | 58 | 1981-2004 |
| 六ヶ所 ³⁾ | -57 | -9.0 | 15 | -55 | -10.0 | 25 | -57 | -8.4 | 10 | 55 | 2000-2011 |
| 綾里 ⁴⁾ | -54 | -8.1 | 11 | -53 | -8.7 | 17 | -53 | -7.9 | 10 | 22 | 1979-2005 ⁴⁾ |

1)Ratio of precipitation amount between the winter season and the spring to fall season, 2)After Matsubaya and Kawaraya(2014)¹⁾, 3)Calculation based on data by Hasegawa et al.(2014)²⁾, 4)no observation from 1986 to 1997.

の差で説明している。したがって、登別あるいは六ヶ所と綾里の差を太平洋の表面温度の差で説明することも可能なように思われる。また、登別では6月から9月の間に短期間に多量の降水が起こることが多く、夏型降水の同位体比がそのような豪雨の影響を強くうけていることも否定できない。

冬型降水については、六ヶ所のd値が25で秋田の値と同じである。ところが、登別の値は秋田と綾里の中間の値である。六ヶ所の値が秋田と同じ25であることは、冬季の日本海から蒸発する水蒸気を起源とする降水が六ヶ所まで到達することを示す。恐らく、津軽山地や下北丘陵の標高が共に500m位であるので、それらの山々を越えて冬季日本海側の降水が六ヶ所まで到達すると推定される。冬型降水と夏型降水の量比も秋田と六ヶ所ではほぼ同じであり、その結果年平均値のd値も同じである。ところが、登別についてはその西方に標高1000mを越す山が位置し、冬季日本海側の降水が登別まで到達しないのではないかと考えられる。綾里の冬型降水のd値(17)が高い理由が不明なように登別のd値が高い理由は現在のところ明らかでない。ただし、冬型降水と夏型降水の量比が綾里と同程度に低いので、登別の年平均値のd値は綾里と同じになる。しかし、同位体比は登別の冬型の値が低いため綾里よりも低い。

4. 降水と周辺の地下水・河川水の比較

上記の登別降水の年平均値を周辺の小河川水の値と比較すると、図3に示すように河川水のほうが δD はほぼ同じであるが、 $\delta^{18}O$ が0.5ないし0.9‰低く、結果としてd値が高くなる。秋田の降水および六ヶ所の降水とそれらの周辺の地下水や河川水の間にも同様な傾向が見られる。この降水と地下水・河川水の差が、降水が地下に浸透し、河川に流出するまで

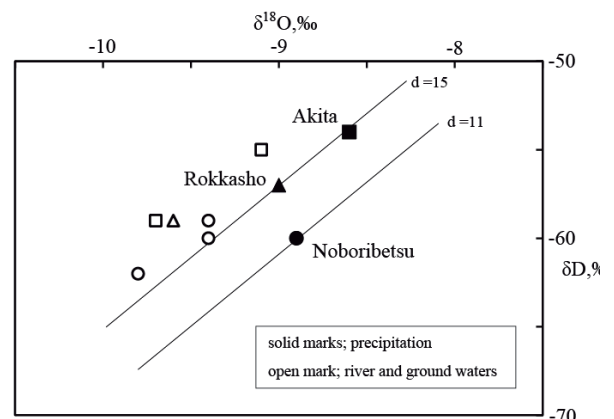


Fig. 3 Comparison of δD and $\delta^{18}O$ of precipitation with those of groundwater and water of small river at Noboribetsu, Akita and Rokkasho. The data of groundwater and river water are quoted from; Noboribetsu, Matsubaya et al.(1978)⁹⁾; Akita, Matsubaya and Kawaraya(2014)⁷⁾; Rokkasho, Ioka et al.(2013)¹⁰⁾.

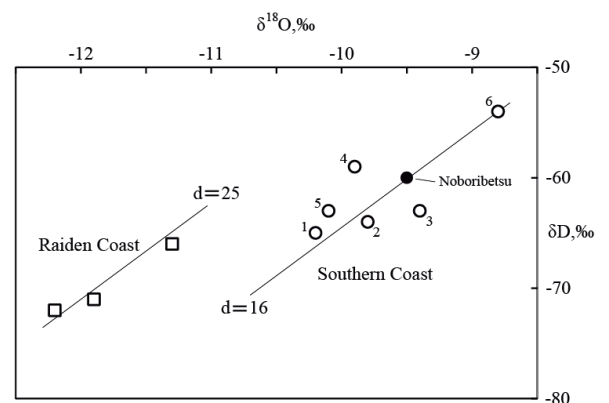


Fig. 4 δD and $\delta^{18}O$ of water of small river and groundwater at Noboribetsu and several localities at the southern coast of Hokkaido as well as at Raidein Coast of western coast. Attached numbers correspond with those in Fig. 1. Data of Noboribetsu and Nos.4,5 and 7; after Matsubaya et al. (1978)⁹⁾.

の過程において同位体比が変化することに因るのか、あるいは各降水の混合が季節、降水量、降水の間隔などについて均等でないことに因るのかなど幾つかの可能性が考えられるが、現在のところまだ明らかな説明は得られていない。ただし、図3に示した秋田の河川水については4月と10月で同位体比に明らかな差があり（松葉谷・川原谷(2014)⁽⁷⁾）、それにもかかわらずd値に差がないので同位体比の差が冬季降水と夏季降水の混合の割合が異なることに因るのではないことは確かである。

このように、地下水や河川水の同位体比と降水の同位体比の関係についてはまだ十分には解明されていないが、両者が類似することから地下水や河川水の同位体比が降水の同位体比の特徴を反映しているとみることができるであろう。そこで、北海道南岸の襟裳岬から松前半島の間図1に示す地点の河川水や地下水の δD と $\delta^{18}O$ の関係を登別と比較すると、図4に示すように、西端の吉岡(No.6)がやや高い同位体比を示すが、それ以外はほぼ同じ関係を示す。また、東端の日高山脈の東側に位置する広尾(No.1)でもほぼ同じ関係が見られる。このように地下水や河川水の同位体比の特徴が類似していることから、北海道南岸の降水の同位体比の特徴は登別の特徴と類似しているものと推定される。また、東西方向についても特に差が見られない。前節で述べたように登別の夏季降水の同位体比が六ヶ所とは類似するが綾里よりは低い理由として、太平洋から北西方向に進行する同位体分別の差あるいは起源水蒸気が蒸発する海水の表面温度の差の2つの可能性が考えられるが、東西方向に差がないことから、海水の表面温度の差による可能性のほうが高いことが示唆される。

また、登別の北西の日本海沿岸に位置する雷電海岸付近の河川水は、図4に示すように登別とは大きく異なり、 δD と $\delta^{18}O$ が低く、d値が高い。このような関係は日本海沿岸の降水に特徴的なもので、冬型降水の寄与が大きいことを示す。しかも、このような河川水の高いd値(25)が降水の年平均値に近いとすると、冬型降水のd値は秋田や六ヶ所などよりもさらに高い値であることを示す。したがって、登別の冬季の降水が日本海側の降水の影響を受けているとは考え難い。

5. まとめ

登別における降水の δD と $\delta^{18}O$ の約5年間にわたる観測の結果、次のことが判明した。 δD と $\delta^{18}O$ の

関係には、東北の日本海側の秋田や太平洋側の綾里や六ヶ所で見られる関係と同様に、冬季の降水と春季から秋季の降水の間で明らかな差がある。春季から秋季の降水の δD と $\delta^{18}O$ の関係は、秋田、綾里および六ヶ所の関係と類似し、太平洋から供給される水蒸気を起源とすると考えられる。ところが冬季降水の関係は他の3ヶ所と異なり、その成因は不明である。降水の年平均値は $\delta D=-60\%$ 、 $\delta^{18}O=-8.9\%$ 、 $d=11$ であり、冬季降水の寄与が少ないため、d値は綾里と同じである。ところが、 δD と $\delta^{18}O$ は冬季降水の値が低いため、綾里より低い。

北海道南岸の数ヶ所の地下水や河川水の δD と $\delta^{18}O$ が登別の河川水と類似することから、北海道南岸の降水の δD と $\delta^{18}O$ は登別の降水と類似するものと推定される。また、東西方向については同位体比に特に差はない。

参考文献

- (1) Matsubaya O., Kawaraya H. (2014): Hydrogen and oxygen isotopic characteristics of precipitation in coastal areas of Japan determined by observations for 23 years at Akita and for 1-2 years at other several localities. *Geochemical Journal* 48 ; 397-408. DOI: 10.2343/geochemj.2.0314.
- (2) Hasegawa H., Akata N., Kawabata H., Sato T., Chikuchi Y., Hisamatsu S. (2014): Characteristics of hydrogen and oxygen isotope ratios in precipitation collected in a snowfall region, Aomori Prefecture, Japan. *Geochemical Journal* 48 ; 9-18. DOI: 10.2343/geochemj.2.0279.
- (3) 東田盛善・隈田昌良・佐竹 洋(2006): 石垣島の降水の水素・酸素同位体組成および化学組成の特徴. *地球化学* 40 ; 111-123.
- (4) 中村高志・長田淑美・風間ふたば(2008): 水素・酸素および窒素安定同位体組成からみた甲府盆地東部地下水の涵養源と硝酸イオン濃度分布特性. *水環境学会誌* 31 ; 87-92.
- (5) 田上雅浩・一柳錦平・嶋田 純(2013): 日本における降水の安定同位体比の季節変動と空間分布. *日本水文科学会誌* 43 ; 73-91.
- (6) Mizota C, Kusakabe M. (1994): Spatial distribution of $\delta D-\delta^{18}O$ values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. *Geochemical Journal* 28 ; 387-410.
- (7) 松葉谷治・川原谷浩(2014): 水素・酸素同位体比から見た地下水、河川水および降水の関係—秋田に

における若干の観測結果についての考察一. 日本地下水学会誌 56 ; 309-320.

(8) Craig, H. (1961): Isotopic variation in meteoric water. *Science* 133; 1702-1703.

(9) 松葉谷治・酒井 均・上田 晃・堤 真・日下部実・佐々木昭(1978): 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的調査報告. 岡山大学温泉研究所報告 47 ; 55-67.

(10) 井岡聖一郎・村岡洋文・丸井敦尚・井川怜欧 (2013): 青森県太平洋岸地域におけるオープン方式地中熱ヒートポンプシステムのための地下水質評価. 日本地熱学会誌 35 ; 111-117.

短 報

IP ネットワークを介した小形 DC モータ制御系の 通信遅延時間に基づく PI パラメータの チューニングに関する一検討

松尾健史**, 佐藤諒**, 上岡本寛**, 三浦武**, 田島克文***

A Study on Tuning PI Parameters Based on Communication Delay Time for Small DC Motor Control System through IP Network

Kenshi Matsuo**, Ryo Sato**, Motohiro Kamioka**,
Takeshi Miura** and Katsubumi Tajima***

Abstract

In tuning PI controller for a DC motor control system through IP network, it is needed to know dead time in the system, although delay time is fluctuated. In this work, we study an approximate value of dead time when controlling through networks varying under exponential and log-normal distributions. As a result, it has been found that the first quartile can be approximately expressed as the dead time in cases that standard deviation is small.

1. はじめに

IP ネットワークを介した DC モータ速度制御システムにおいて, ネットワーク上で通信遅延時間が変動する問題に対し, それに適応して PI パラメータをチューニングする手法⁽¹⁾がある. 設計に近い応答を得るためには, この遅延時間を, 制御システムにおけるむだ時間として, 出来るだけ正確に表現する必要がある. 本研究では, 遅延時間が IP ネットワークの分布の特徴である heavy-tailed な分布特性を持つ指数分布, および対数正規分布に従って変動する場合, むだ時間の値がどのようになるか検討する.

2. 制御システム

本研究で用いる IP ネットワークを介した小形 DC モータ速度制御システムの構成図を Fig. 1 に示す. $\Omega_r(s)$ および $\Omega_m(s)$ は, それぞれ目標回転速度, 実際の

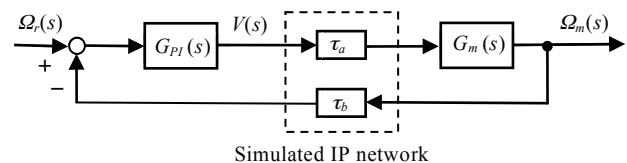


Fig. 1 A sketch diagram of a speed control system of a small DC motor through IP network.

回転速度を表す. $G_{PI}(s)$ は PI 制御器 $G_{PI}(s) = K_P + K_I/s$ である. ここで, PI パラメータの K_P および K_I は, それぞれ比例ゲイン, 積分ゲインを表す. $G_m(s)$ は, 慣性負荷 ($2.0 \times 10^{-5} \text{ Nms}^2/\text{rad}$) が装着されている小形 DC モータ (山洋電気 R301T-011) であり, $V(s)$ はモータへの印加電圧である. また, τ_a および τ_b は IP ネットワークの片道遅延時間を表す. なお本研究では, 遅延発生は PC 上のシミュレーションで行う. 本システムのサンプリング時間は 1 ms である. また各サンプリング時間時に, 最も新しい制御信号を用い制御する. 本研究の実験は, $\Omega_r(s) = 1000 \text{ min}^{-1}$ で行う.

3. 通信遅延時間とむだ時間の関係に関する実験

変動する片道通信時間 τ_a および τ_b の大きさに適応して PI パラメータのチューニングを行うとき, 設計通りの応答を得るためには, 出来るだけ正確な遅延

2016年7月25日受理

**秋田大学大学院理工学研究科数理・電気電子情報学専攻, Department of Mathematical Science and Electrical-Electronic-Computer Engineering, Graduate School of Engineering Science, Akita University

***秋田大学大学院理工学研究科共同ライフサイクルデザイン工学専攻, Cooperative Major in Life Cycle Design Engineering, Graduate School of Engineering Science, Akita University

Table 1 Distributions of One-way Delay Time

| Distribution | Mean [ms] | Standard deviation [ms] |
|--------------|-----------|-------------------------|
| Exponential | 25 | 5 |
| Log-normal | 50 | 10 |
| Log-normal | 100 | 15 |

Table 2 Used PI Parameters

| Mean [ms] | K_p | K_I |
|-----------|--------|-------|
| 25 | 0.0090 | 0.060 |
| 50 | 0.0060 | 0.030 |
| 100 | 0.0040 | 0.020 |

時間に対応する制御システムのむだ時間を、どう得るかである。本研究では、第 1 四分位数に注目し、むだ時間の近似値を得られないか、以下実験で調べることにする。

まず本実験では、 τ_a および τ_b の遅延時間分布は、同じ分布であると仮定する。次に実験方法について説明する。各サンプリング時間で得られる τ_a , τ_b が、Table 1 で示される確率分布、および母数に従って変動するとき（このとき、第 1 四分位数を取得する）、モータを駆動してステップ応答を取得する。次に、 $\tau_a (= \tau_b)$ を一定遅延時間にしたとき、駆動して得られるステップ応答と比較し、2 つの応答が最も近くなる一定遅延時間 $\tau_a (= \tau_b)$ の値（すなわち、むだ時間と見なせる）を探索し、その値と分布の第 1 四分位数の値を比較する。なお、本実験で設定した PI パラメータ値は、Table 2 で示されるような遅延時間分布の平均値に基づいて試行錯誤的に調整した値を用いる。

実験結果を Fig. 2 に示す。指数分布に従って片道遅延時間が変動する場合の応答と、応答が最も近くなるむだ時間の値は、第 1 四分位数の値と同じか、あるいは、非常に近い値になっていることが分かる。一方、対数正規分布の場合は、平均にかかわらず標準偏差が 5 ms の場合は非常に近い値であるが、標準偏差が大きくなるにつれ、むだ時間の値の方が小さくなる傾向があることが分かる。

以上より、片道遅延時間が指数分布に従って変動する場合、今回の実験条件の範囲では、システムのむだ時間を第 1 四分位数として PI パラメータをチューニングすれば、設計時に想定したステップ応答と、この分布の下で駆動して得られた実際の応答が非常に近くなることが分かる。例として指数分布、平均 50 ms, 標準偏差 10 ms の場合（第 1 四分位数は 43 ms）

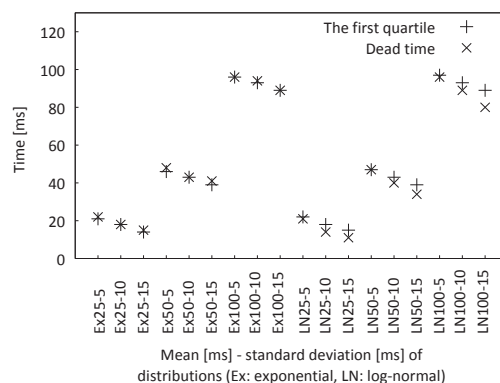


Fig. 2 Experimental result

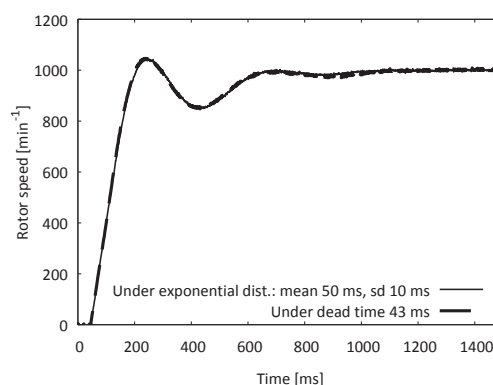


Fig. 3 Step responses

と、最も応答が近くなるむだ時間 43 ms 場合の応答を Fig. 3 に示す。明らかに近い応答になっていることが分かる。一方、対数正規分布においては、標準偏差が 5 ms の場合は同様に言えるが、10 ms, 15 ms と大きくなるにつれ、2 つの応答に差が生じる。

4. おわりに

本研究では、通信遅延時間が指数分布で変動する場合、今回の条件の範囲では、分布の第 1 四分位数をむだ時間として、PI 制御器のチューニングを行えば、設計時に想定した応答に近い応答が得られることが分かった。一方、対数正規分布の場合、標準偏差が小さいときは指数分布の場合と同様に言えるが、大きくなるにつれ言えないことが分かった。今後は、分布の標準偏差がより大きい場合等で検討したい。

参考文献

- (1) Tipsuwan, Y., Chow, M.-Y. (2004): Gain Scheduler Middleware: A Methodology to Enable Existing Controllers for Networked Control and Teleoperation-Part I: Networked Control, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol. 51, No. 6, pp. 1218-1227.