

# 博士学位論文

## 内容の要旨および審査結果の要旨

### 第7号

平成18年3月授与分

### はしがき

本篇は学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条による公表を目的として、平成18年3月20日に本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨および論文審査の結果の要旨を収録したものである。

氏名	森田 正二 (もりた しょうじ)
本籍地	兵庫県
学位	博士 (工学)
学位記番号	工博第8号
報告番号	甲第10号
学位授与年月日	平成18年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻名	工学研究科環境開発工学専攻博士課程
学位論文題目	大規模系のための非経験的分子軌道法を用いた分子シミュレーション手法の研究
論文審査委員	主査 教授 杉村 明彦 教授 樋口 清伯 教授 籠谷 正則

## 論文内容の要旨

本論文は、多数の分子が存在する大規模な系を非経験的分子軌道法のレベルで取り扱える分子シミュレーション手法、IMiC MO法の開発および研究を行うことにより得られた様々な成果をまとめたものである。

第1章は総論であり、非経験的分子シミュレーション手法の応用範囲の拡大傾向と、それを大規模系に適応するニーズの高まりを述べている。更に、今までの非経験的手法を大規模系に適用するための手法を紹介し、その問題点を指摘している。

第2章では、IMiC MO法の基本的な発想とアルゴリズムの詳細を述べている。小さな水分子クラスターの最適化構造を、旧来の非経験的分子軌道 (ab initio MO) 法で得られたものと比較することにより、IMiC MO法で得られる構造が非経験的手法レベルであることを示している。更に系のサイズを徐々に大きくしたときの計算コストを旧来の手法と比較し、計算コストは指数関数的には増大しないことも示している。また、並列型計算機上で並列加速率が演算器数にほぼ比例していることから、この手法の並列分散処理に対する高い親和性も示している。

第3章では、この手法の応用として、リチウムイオン水溶液中のリチウムの第一溶媒和殻内の溶媒分子の挙動を分子動力学シミュレーションにより調査している。この章ではリチウムイオンの水和状態を、リチウムイオンの周りに水分子100個が取り囲んだ系をIMiC MO法を使った分子動力学シミュレーションを行うことで解析している。この動力学計算の結果により、293Kと323Kどちらの設定温度下においてもリチウムイオン水液中の第一溶媒和殻の構造は水分子が4つ配位した正四面体構造が中心となっており、第一溶媒和殻と第二溶媒和殻の境界は非常に明確なものになっている事を示している。更に、第一溶媒和殻の配位数が変化する場合

や第二溶媒和殻間で溶媒分子が交換する際のメカニズムも解析し、その構造的・エネルギー的な特徴も示している。

第4章では、IMiC MO法の応用範囲を化学反応経路の解析にまで広げるための機能拡張について述べている。まず化学反応経路の解析の概念を述べた上で、IMiC MO法を化学反応経路の解析に応用するためには、系全体のポテンシャルエネルギーの評価方法と基準振動解析のためのポテンシャルエネルギーの各座標に対する2次微分値からなるHessian行列の評価方法を追加する必要があることを述べ、これらをIMiC MO法の基本的な概念に即した形で近似する手法を導出している。これら二つの近似手法の精度は、水分子クラスタとヒドロニウムイオンの水和クラスタのシリーズでのポテンシャルエネルギーと基準振動解析の結果を旧来の非経験的手法と比較することでテストしている。このテスト結果により、これらの近似手法は旧来の手法の振動数やポテンシャルエネルギーの相対値を良く再現していることを示している。また水溶液中でのSN2反応の経路を、分子動力学シミュレーションを用いて探索することも行っている。その結果は溶媒中の化学反応の特徴を良く再現しており、IMiC MO法を化学反応経路の動的な探索に対しても応用できることを示している。最後に、系のサイズを大きくした場合のIMiC MO法による基準振動解析の計算時間の増加量を旧来の手法と比較し、系が大規模になるに従い旧来の手法よりも大幅に少ない計算時間で計算が行えることも示している。

第5章では、以上の結果を総括して今後のIMiC MO法の展望を述べている。今後の展望に関してIMiC MO法の大規模な単一分子への拡張の可能性を示し、その一例として同時に遷移金属錯体に対するIMiC MO法の応用結果も示している。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、多数の分子が存在する大規模な系を非経験的分子軌道法のレベルで取り扱える分子シミュレーション手法、Integrated Multi Center ab initio Molecular Orbital (IMiC MO)法の開発および研究した結果についてまとめたものであり、得られた結果は次の通りである。

1. 第1章では、近年の非経験的手法に対するニーズの高まりと、従来の大規模系のための非経験的手法の問題点を指摘し、本研究で提唱されているIMiC MO法の必要性を示している。
2. 第2章では、IMiC MO法は、多数の溶媒分子が存在する系では、従来非経験的手法と比較して低い計算コストで同レベルの構造を得ることができることを示しており、同時に並列分散処理に対する高い親和性も示している。
3. 第3章では、IMiC MO法の応用として多数の溶媒としての水分子が存在する系での分子動力学計算を行い、従来、非経験的手法では難しいとされてきたリチウムイオンの水

和状態とその溶媒分子の交換メカニズムの解析を行っている。

4. 第4章では、IMiC MO法の化学反応経路解析のための拡張法を提案しており、そのために必要なポテンシャルエネルギーの評価と基準振動解析結果は、従来の非経験的分子軌道法により得られる結果を良く再現できることを示している。
5. 第5章では、IMiC MO法の今後の発展性を示し、バイオケミカルやナノデバイスの研究において重要な大規模単一分子系に対してこの計算手法を応用する際の方向性を示している。

(審査委員会の所見)

本研究では、近年需要が高まりつつある大規模系での非経験的分子シミュレーション用計算アルゴリズムとして、新規で有効なIMiC MO法を提案している。同手法は、大規模系分子反応計算時間の低減に大きく寄与する実用性の高い研究成果である。同計算手法の並列分散処理に対する高い親和性に加えて、本論文で示されている機能拡張により、大規模分子を対象とするバイオケミカルやナノデバイスの分野での有効なシミュレーション手法となり得ると考えられ、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

氏名	岡本 恵嗣 (おかもと よしつぐ)
本籍地	京都府
学位	博士 (工学)
学位記番号	工博第9号
報告番号	甲第11号
学位授与年月日	平成18年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻名	工学研究科生産システム工学専攻博士課程
学位論文題目	各種極微量検出を目的とする光熱効果検出法の高感度化に関する研究
	主査 教授 中西 卓二
論文審査委員	教授 山本 幸男
	教授 丸谷 洋二

## 論文内容の要旨

本論文は各種の極微量物質の非破壊検査・検出・定量法に関するものである。現在、公害問題や薬品製造部門を始めとして該検査の社会的ニーズは特に高まってきているが、ここでは非破壊検査法のうち光熱効果検出法（光熱変換法）である1）赤外放射検出法、および2）光熱偏角検出法（ミラージュ検出法）の両法の高感度化を主たるテーマとし、得られた研究成果についてまとめたものである。

本論文は以下の5章より構成される。

1章では光熱変換技術に関する説明を行うとともに、本研究の背景、目的などについて述べた。

2章では赤外放射検出法を用い、ほぼ透明な液体試料における極微量不純物測定の有効な検査法に関する研究成果について述べた。本研究は例えば公害として知られる自然界に含まれる極微量汚染物質などの測定を、簡易かつ高感度に行いたいという社会的な要望から行ったものである。同法において、例えば溶液中の微小濃度溶質を測定する場合、その濃度が小さくなればなるほど溶質における励起光線の光吸収効率は小さくなり、その結果、溶質の検出自体が困難になる。そこで、本研究では試料容器外壁を鏡面状にし、試料容器内部において励起光線を多重反射させることにより、その検出感度向上を図る方法、即ち新たに「光多重反射方式」と名付けた方式について研究を行った。その結果、本方式により濃度検出限界として従来型の約1/10の約20ppbの極低濃度色素の検出が可能であることを示し、このことから本光多重反射方式を採用した赤外放射検出法の有効性を明らかにした。この新しい方法は他の様々な被検査媒質にも適用可能であることは言うまでもない。

3章では光熱効果検出法におけるさらなる高感度化の方法として、「試料表面被膜法」を新

たに考案し、その方法を極薄膜導電性金属膜厚測定に適用した結果について述べた。近年のLSIチップにおいて使用されている導電性金属薄膜は数十～200nmオーダの超薄膜領域に達しており、それに伴いその製造過程における膜厚および品質検査などが極めて重要となってきた。さらに、その場合の検査法としては非接触、非破壊検査であることが強く求められている。現在、金属膜厚測定法に関しては既に実用化されたものが種々存在するが、いずれの測定方式も測定対象物の材質などに制限があるほか、装置自体が非常に高価で複雑であるといった欠点がある。以上のことから、ここでは比較的安価に装置が構成でき、かつ非破壊で高感度な検出性をもつ赤外放射検出法を極薄膜金属膜厚測定に適用する研究を行った。しかしながら、同法を例えば金属膜厚測定に適用する場合、試料表面における励起光の反射が光熱変換効率を大きく低下させてしまうという問題がある。

そこで、本研究では「試料表面被膜法」を新たに考案した。同法は試料表面に黒または色素被膜を施すことによって、試料表面上における励起光の吸収、およびそこから赤外放射効率を向上させ、膜厚の変化に対する熱波検出信号の感度向上を図る方法である。その場合、有効な試料表面被膜形成にはさまざまな極めて厳密な条件が必要であり、その形成方法を明らかにした。この方法を用い極薄膜金属膜厚の測定を行った結果、同測定感度を同被膜を施さない場合より約3倍向上させることに成功した。これらは完全な非破壊検査法である。なお、測定可能な金属薄膜厚みに下限側の制限はなく、かつ、その測定分解能は数nmと極めて良好であった。なお、この新しい方法は他の様々な被検査媒質にも適用可能であることは言うまでもない。

4章では極薄膜導電性金属膜厚測定にミラージュ検出法を適用した場合、3章の試料表面被膜法と同検出法においても有効であることを示した。通常ミラージュ検出法の場合、点測定、即ち0次元測定であり平均的な膜厚測定には不向きであるため、本研究では励起光源収束用として半円筒レンズを用いることによりその励起光ビームを1次元形状とし、より平均的な膜厚が求められることを明らかにした。その結果、金属膜厚測定感度を、被膜を施さない場合より約2.5倍向上させ得ることを明らかにし、赤外放射検出法の場合と同様に、ミラージュ検出法におけるこの新しい手法が、極薄膜導電性金属膜厚を始めとする各種被検査媒質の測定に極めて有効であることを明らかにした。

5章では、総括として本研究によって得られた主な結論を要約した。

## 論文審査結果の要旨

本論文は光熱効果検出法（光熱変換法）の一種である赤外放射検出法およびミラージュ検出法の両法の高感度化を主目的とし、その有効性を証明するために、両法を用い現在社会的にニーズのある各種の非破壊検査を行なった結果についてまとめたものである。

得られた結果は次の通りである。

1. 赤外放射検出法において、その検出感度向上を図る方法として新たに「光多重反射方式」を考案した。同方式の有効性を確認するために、液中極微量色素の濃度同定を行った。その結果、本方式により、濃度検出限界として従来の約1/10の約20ppbの極低濃度色素の検出が可能であることを示した。
2. 光熱効果検出法におけるさらなる高感度化の方法として「試料表面被膜法」を新たに考案し、その有効性は同法を極薄膜導電性金属膜厚測定に適用することによって確認した。その結果、同法を用いた場合、従来（非試料表面被膜）より同測定感度を約3倍向上させることが出来ることを明らかにした。なお、本方法は測定可能な金属薄膜厚みに下限側の制限がないと言う、従来と異なった際立った長所を併せもつ。なお、測定分解能は数nmオーダーと良好な値を実現している。
3. 極薄膜導電性金属膜厚測定に光熱偏角検出法（ミラージュ検出法）を適用し、その際、赤外放射検出法において有効性が確認されている試料表面被膜法を本検出法にも試みた。その結果、励起光源収束用として半円筒レンズを用い励起光ビームを1次元形状とすることにより、より平均的な膜厚が求められること、金属膜厚測定感度を従来型より約2.5倍向上させ得ることなどを明らかにし、赤外放射検出法の場合と同様にミラージュ検出法においても、試料表面被膜法を用いることが極めて有効であることを明らかにした。

（審査委員会の所見）

本論文は、従来の光熱効果検出法における測定最小限界、および測定感度を大幅に向上させる複数の方法を新たに考案し、それらの効果を定量的に明らかにするとともに、これまで光熱効果検出法が適用出来なかった被測定試料に対しても、その有効性を明らかにしている。これらの方法は極めて実用性の高い研究成果であるとともに、他の光熱効果検出法の分野にも有効な手法となり得るものと考えられ、学術上寄与するところが少なくない。

また、これらの新たな知見は学術論文3件、国際会議発表2件などの業績として結実している。以上のことから本論文は学術上、実際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。