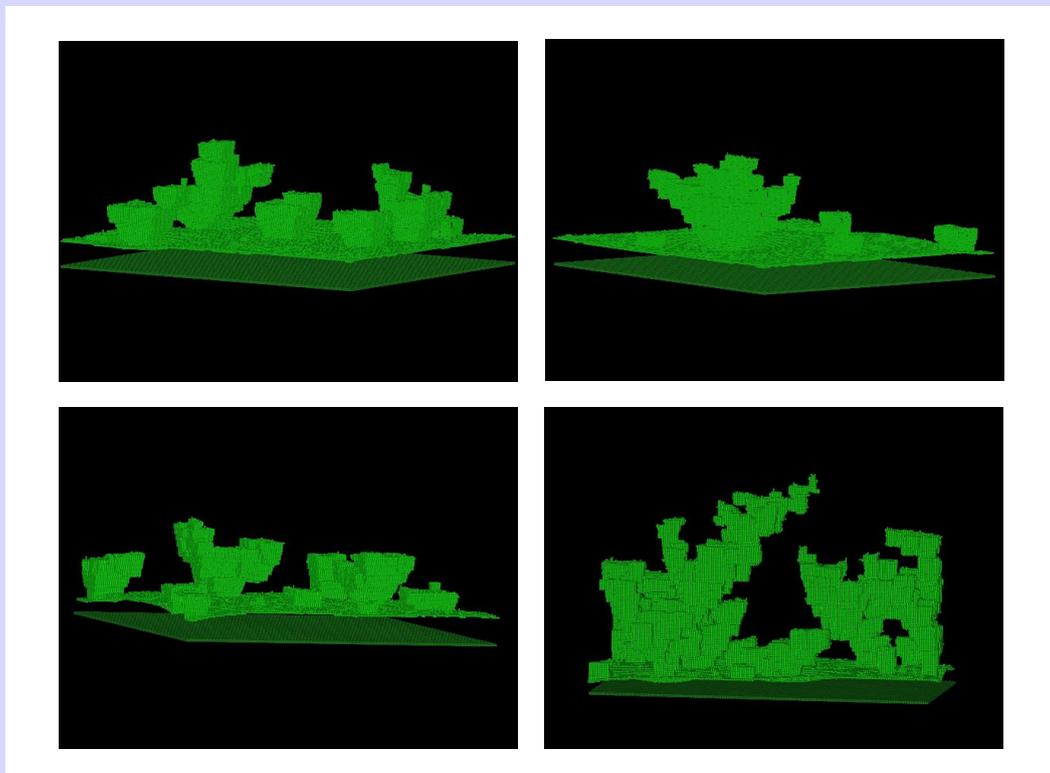


形の科学会誌

第31巻 第3号 2016

BULLETIN OF THE SOCIETY FOR SCIENCE ON FORM



形の科学会

<http://katachi-jp.com/>

目次

【論文】

ナノポーラス電極の形状による遅い反応の促進効果に対する影響 角谷 祐輝.....	109
電氣的析出におけるデンドライトの発生機構とパルスめっきによる制御 江川 恭平.....	127
ジグゾー学習を取り入れた「理科読」による日本列島の形の学習に関する実践 研究 原口 るみ, 松浦 執.....	144

【訂正】

編集事務局より：高木 隆司「内外圧力差による弾性円管の座屈」(形の科学会誌 第31巻第2号, P38-50)	158
編集事務局より：佐川 立昌, 川崎 洋, 古川 亮「内外圧力差による弾性円管の 座屈」(形の科学会誌第31巻第2号, P65-76)	159

【書評】

根岸 利一郎「ひまわりの黄金比 形の科学への入門」 宮本 潔.....	160
--	-----

【会告など】

会告.....	163
形の科学会誌の原稿募集	165

ナノポーラス電極の形状による遅い反応の促進効果に対する影響

角谷 祐輝

京都大学大学院情報学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

sumiya.yuki.72s@st.kyoto-u.ac.jp

Influence on the Acceleration Effect of Slow Reaction by Shape of Nanoporous Electrode

Yuki Sumiya

Graduate School of Informatics, Kyoto University

(2016年4月18日受付, 2016年12月15日受理)

Abstract: Reactions on nanoporous electrodes are modeled by a one-component annihilation reaction, and its kinetic Monte Carlo simulations are performed, which follow that a reaction acceleration due to a confinement effect is observed in a porous structure. Furthermore, it is turned out that a reaction acceleration disappears in the case of cylindrical porous electrodes, and it is enhanced in the case of random porous electrodes. In a simulation applied to L-glutamate sensors, hydrogen peroxide reactions are considerably enhanced in the case of random porous electrodes.

Keywords: *nanoporous electrode, kinetic Monte Carlo method, confinement effect, L-glutamate sensor*

1. 序論

ナノポーラス電極とは、表面にナノサイズの多数の小孔をもつ電極の総称であり、工学の様々な分野で利用されている[1, 2]。ナノポーラス電極にはいくつかの特性があるが、反応速度が遅い反応を促進する効果は特に注目される。この反応促進効果は、従来は多数の小孔があるため反応に寄与する電極表面積が拡大されることによるものであると考えられてきた。しかし、近年ではそのほかに反応分子が小孔内に閉じ込められることにより電極表面との衝突回数が多くなる「閉じ込め効果(confinement effect)」が重要であると考えられるようになった。Chungらは、実験とシミュレーションの二つの観点から、この閉じ込め効果を研究している[3]。また、孔が小さくなることにより電気二重層に重なりが起こることが電極反応に影響を与えることもわかってきた。

遅い反応のみを選択的に促進する性質は、主にセンサーやガス吸蔵装置などの技術に応用されている[1, 2]。センサーへの応用の例として、グルコース(ブドウ糖)センサーやグルタミンセンサーがある。グルコースセンサーは、血液中の糖분을測定する血糖値センサー

として用いられる．グルコースの反応は血液中のほかの物質よりも反応速度が遅いため，血糖値を測定するには，それを促進する必要がある．従来は，酵素を用いることによりその促進が行われてきた．しかし，その場合高温殺菌が難しく，長時間体内に埋め込むことができない．ナノポーラス電極で反応促進ができれば，体内に埋め込んで用いるセンサーが可能となり，患者の負担を減らすことができる[4]．

グルタミンは脳内伝達物質であり，電極反応により分解して過酸化水素 (H_2O_2) を発生する．この H_2O_2 の分解する反応を検知して，グルタミンの濃度を測定するのがグルタミンセンサーである． H_2O_2 の反応は遅いため，ナノポーラス電極による反応促進効果の利用が期待される[5]．

モンテカルロシミュレーションは，ナノポーラス電極の反応機構を調べる有力な手段である[6, 7]．佐藤は，動的モンテカルロ法とグランドカノニカルモンテカルロ法を組み合わせた手法により，ナノポーラス電極による促進機構を研究した[8]．遅い反応の反応促進効果は，不規則な孔を持つランダムポーラス構造電極において特に顕著であり，円筒状のポーラス電極ではあまり顕著でないという結果が報告されている．

本研究では，その研究をさらに発展させ，ナノポーラス電極による反応促進効果を詳細に調べる．本研究の目的は，以下の通りである．

(1) 円筒形のポーラス電極に着目し，その反応促進効果をより詳細に調べる．

(2) グルタミンセンサーを想定し，速い反応に続いて遅い反応が起こる 2 段階反応のモデルを構築して，遅い反応の促進効果を検討する．

本論文では，2 章において，本研究のシミュレーションで設定したモデルの説明を行う．3 章では 1 成分の消滅反応における結果を紹介し，それに対して考察を行う．4 章では，グルタミンセンサーを想定し反応を 2 段階反応へ拡張した場合について考える．まずグルタミンの二段階反応の機構を説明し，次にモデルの変更点の説明と，シミュレーション結果の紹介及び考察を行う．5 章では，本研究の結果のまとめと検討を行う．

2. シミュレーションモデル

本研究では，ナノポーラス電極上での反応についての数理モデルを構築し，このモデルにおいて動的モンテカルロ法¹を用いてシミュレーションを行う．

2.1. シミュレーション領域の設定

本研究では，シミュレーションモデルは三次元立方格子モデルを用いる．図 1 にシミュレーションシステムの全体図を表す． x 方向に W 個， y 方向に W 個， z 方向に H 個の格子点を持つ， $W \times W \times H$ の直方体を全体のシミュレーションモデルとする．格子間隔は 0.1nm とし， x 方向と y 方向については周期境界条件を適用する．シミュレーションモデルは供給層，溶液層，電極層の三つからなる． $z = 0$ を電極表面とし， $z \leq 0$ の領域を厚さ H_p の電極層， $0 < z \leq H_s$ を溶液層， $H_s < z$ を供給層とする．電極層には 円筒状のポーラス電極(cylindrical

¹ それぞれの事象に対して，それぞれが生じる頻度（遷移確率）を設定し，乱数を用いてその頻度に従う時間発展をシミュレートする方法．主として多くの事象を含む多粒子系の解析に用いられる．

pore), ランダムポーラス構造電極 (random porous electrode) の二種類を用意する. 供給層では, 溶液中の反応分子の濃度を制御するために反応分子の生成・消滅を行う.

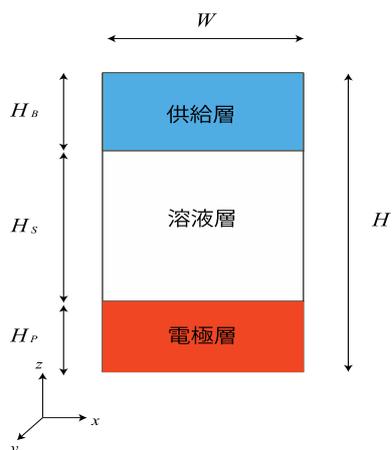


図 1: シミュレーションモデルの全体図

2.2. 反応分子のモデル

反応分子は半径 r_R の剛体球とする. 反応分子は格子点上を一格子点分ずつランダムウォークする (図 2). 反応分子同士や反応分子と電極は, 互いに重なり合うことはない. 反応分子が電極に接触しているとき, 設定された反応確率に従って反応をさせる. 反応は消滅反応とし, 反応した分子はシミュレーションボックスから取り除く.

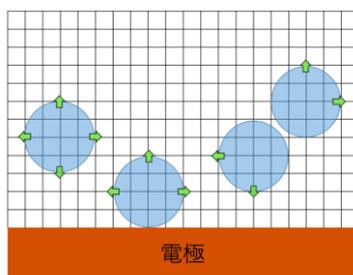


図 2: 反応分子のランダムウォーク

2.3. 円筒状のポーラス電極のモデル

円筒状の細孔を持つ電極については孔が 1 個, 4 個, 9 個, 16 個, 36 個の 5 種類の電極を用意する (図 3). 孔の深さは 5 つの電極で等しくし, 孔の半径は, 5 つの電極の電極部分の体積が等しくなるように, それぞれ 7.2nm, 3.6nm, 2.4nm, 1.8nm, 1.2nm とした.

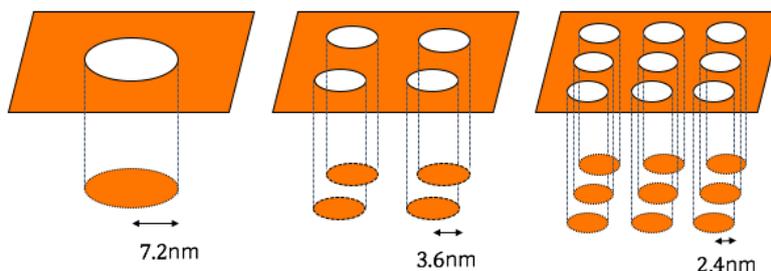


図 3: 孔が 1 個, 4 個, 9 個 の電極のイメージ図

2.4. ランダムポーラス構造電極のモデル

不規則な孔を持つ電極をランダムポーラス構造電極という。シミュレーションにおけるランダムポーラス構造の生成は、次の手順で行う[3]。

1. 直径 σ の剛体球が鎖状に 8 個接続されたもの(ここではチェーンと呼ぶ)を複数ポーラス領域に配置する。
2. メトロポリス型モンテカルロ法²を用いて、チェーンを領域内に一様化する。

本研究においては $\sigma = 3.0\text{nm}$ とし、チェーンの数は充填率 F_R に従って設定する。 F_R は次のように定義する。

$$F_R = \frac{\text{電極とみなす格子点の数}}{\text{電極層全体の格子点の数}}$$

本研究では $F_R = 0.2$ としてランダムポーラス構造電極を作成した。図 4 はこの方法により生成した電極構造のイメージ図である。

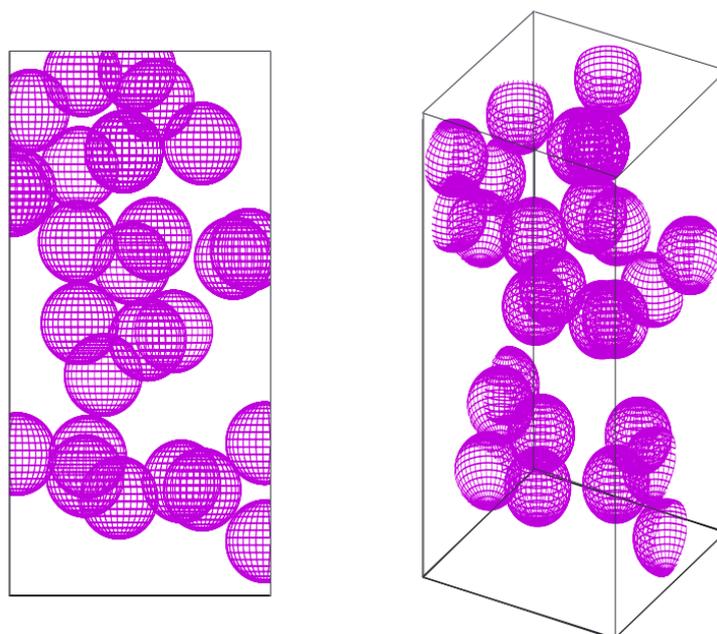


図 4：生成したポーラス構図のイメージ図

2.5. 供給層のモデル

供給層では、層内の濃度が常に一定となるように、反応分子の生成と消滅を行う。生成と消滅は、グランドカノニカルモンテカルロ法³により行う。供給層内にある反応分子の数を N_S とし、反応分子の生成確率を P_{cre} 、消滅確率を P_{ann} とすると、次の等式が成り立つ。

² 出現確率 Π_v を持つ系 v に対し、 Π_v に従った配置を発生させる方法。現在のステップの状態を i としたとき、次ステップの試行状態 j を $\min(\Pi_j/\Pi_i, 1)$ の確率で採択する。これを繰り返して状態を遷移させていくことにより、最も適した配置をシミュレートすることができる。

³ メトロポリス型モンテカルロ法を、グランドカノニカルアンサンブル(大正準集団)に適用したもの。分子の削除と挿入を許しながら、系の出現確率に従った配置をシミュレートする方法。

$$P_{cre}(N_S - 1) = P_{ann}(N_S)^{-1} = \frac{\exp(\beta\mu)}{N_S\Lambda^3}$$

ここで、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ 、 μ は化学ポテンシャルを表す。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T はシステムの温度、 h はプランク定数を表す。本研究においては、層内の分子の個数が常に一定となるように化学ポテンシャル μ を設定する。層内の分子の個数が N_S 個で一定となる時、 $P_{cre}(N_S - 1) = P_{ann}(N_S + 1)$ となるので、次の等式が成り立つ。

$$\frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} = \sqrt{N_S(N_S + 1)}$$

2.6. 濃度の定義

このシミュレーションでは、 $z = \eta$ における反応分子の濃度 $c(\eta)$ は、次の式で定義する。

$$c(\eta) = \frac{z = \eta \text{ 上にある反応分子の数}}{z = \eta \text{ 上にある溶液部分の格子点の数}}$$

供給層の濃度はグランドカノニカルモンテカルロ法により一定に保たれ、その濃度は C_S [mM]であるとする。

2.7. モンテカルロステップの定義

システム内の全ての分子を平均 1 回ずつランダムに動かす操作を1モンテカルロステップと定義する。三次元において、分子が t 秒で移動する平均距離は、 D を拡散係数として、 $\sqrt{6Dt}$ で表される。本研究のモデルにおいて、1モンテカルロステップで分子が移動する距離は0.1[nm]であるので、拡散係数 D を 1.0×10^{-5} [cm²/s]とすると、1MCステップに対応する実時間は1.67[ps]にあたる。本研究では、全ステップ数は1000000モンテカルロステップとした。

2.8. KMC と GCMC を用いたシミュレーション

本研究では、電極反応と溶液内の質量輸送は、図5に示すようにKMC(動的モンテカルロ法)とGCMC(グランドカノニカルモンテカルロ法)の組み合わせによりシミュレートする。供給層、溶液層、電極層における反応分子のランダムウォークはKMCで、供給層内での反応分子の生成・消滅はGCMCを用いてシミュレートする。

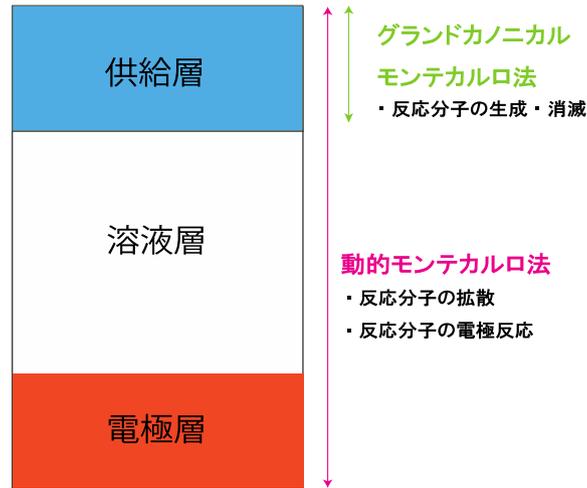


図 5 : KMC と GCMC

3. 結果と考察(1 成分系)

本章では，前章で述べたモデルを用いた，1 成分の消滅反応におけるシミュレーション結果の紹介と考察を行う．反応分子の半径 r_R 及び反応確率 P_R を変え，異なる電極を用いた場合の結果を比較する．まず反応分子の反応回数を比較し，その後反応分子の濃度と衝突回数の分布を解析した．シミュレーションにおいて設定したパラメータは次の表 1 の通りである．

表 1 : 設定したパラメータ

W	200
H	2350
H_B	1000
H_S	1000
H_P	350
C_S	100

3.1. 反応分子の半径 $r_R = 0.5\text{nm}$ の場合

まず，半径 $r_R = 0.5\text{nm}$ の場合の反応回数の総数をまとめたものを表 2 に示す．

表 2 : $r_R = 0.5\text{nm}$ における反応分子の反応回数

反応確率	反応回数					
	1×1 (半径7.2)	2×2 (半径3.6)	3×3 (半径2.4)	4×4 (半径1.8)	6×6 (半径1.2)	ランダムポーラス構造
5.0×10^{-4}	812	969	1052	1019	1058	952
5.0×10^{-5}	283	641	742	742	812	792
5.0×10^{-6}	38	181	263	339	385	492
5.0×10^{-7}	3	32	41	54	73	105

表 2 より, $P_R = 5.0 \times 10^{-4}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-5}$ のときは 6×6 の孔をもつ電極で反応回数が最も多くなっており, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ のときは, ランダムポーラス構造電極で最も多くなっていることがわかる. 特に, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ の反応確率が小さい場合においては, 孔の数が大きくなり半径が小さくなるほど反応の促進が顕著になる.

次に, $P_R = 5.0 \times 10^{-4}$ の場合の反応分子の濃度を図 6 に, 孔が 1×1 , 4×4 , 6×6 の電極, 及びランダムポーラス構造電極の反応分子と電極の衝突回数を図 7 に示す.

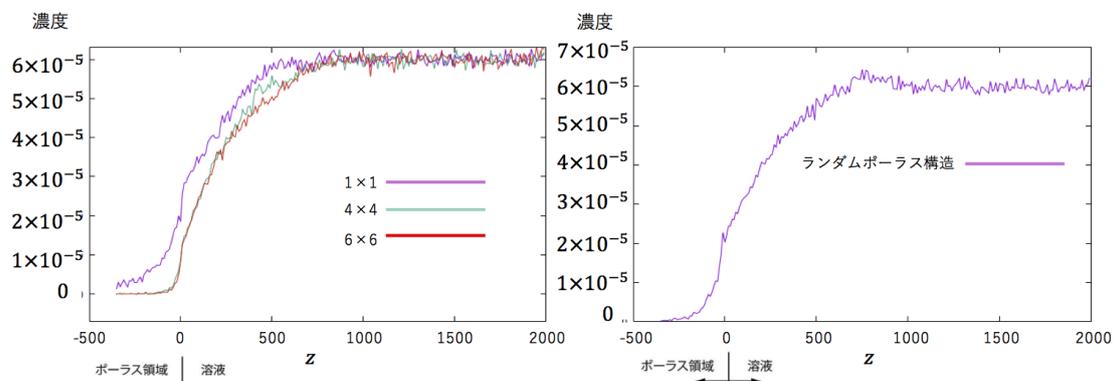


図 6 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-4}$ における反応分子の濃度

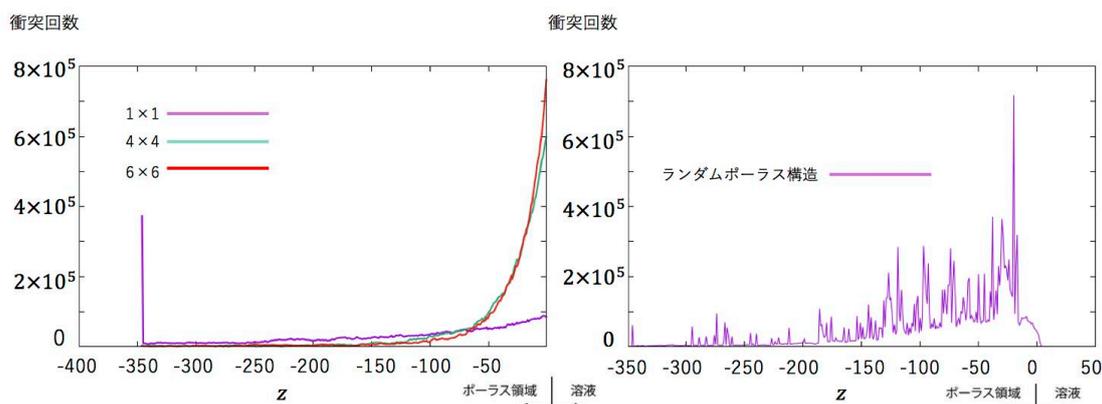


図 7 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-4}$ における反応分子の衝突回数

図 6, 7 に示すように, 1×1 の電極では, 4×4 と 6×6 の電極と比較して, 孔内の濃度は高くなっている. これは孔の半径が大きいため, 電極に接触することなく孔の深くまで分子が浸透するためだと考えられる. また, どの電極においても衝突はほとんどが孔の入り口付近で起こっている. これは反応確率が大きいため, 入り口付近での衝突の際に反応が起こってしまい, 孔の深くまで分子が浸透しないことに起因する. 電極間で反応回数にそれほど差が見られないのも, 孔の内部が反応に寄与していないからであると考えられる. ランダムポーラス構造電極では, 衝突回数の大きなピークがポーラス領域に存在している. これはポーラス構造によって分子がトラッピングされることによるものである. こちらもポーラスの深い部分では衝突があまり発生していない. つまり, 電極表面の多くが反応に寄与していないと考えられる.

次に, $P_R = 5.0 \times 10^{-5}$ の場合の反応分子の濃度を図 8 に, 孔が 1×1 , 4×4 , 6×6 の電極, 及びランダムポーラス構造電極の反応分子と電極の衝突回数を図 9 に示す.

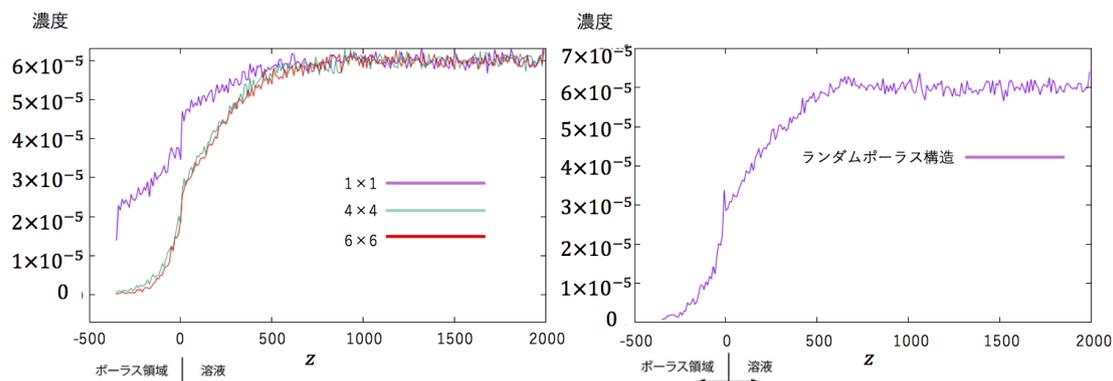


図 8 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $F_R = 5.0 \times 10^{-5}$ における反応分子の濃度

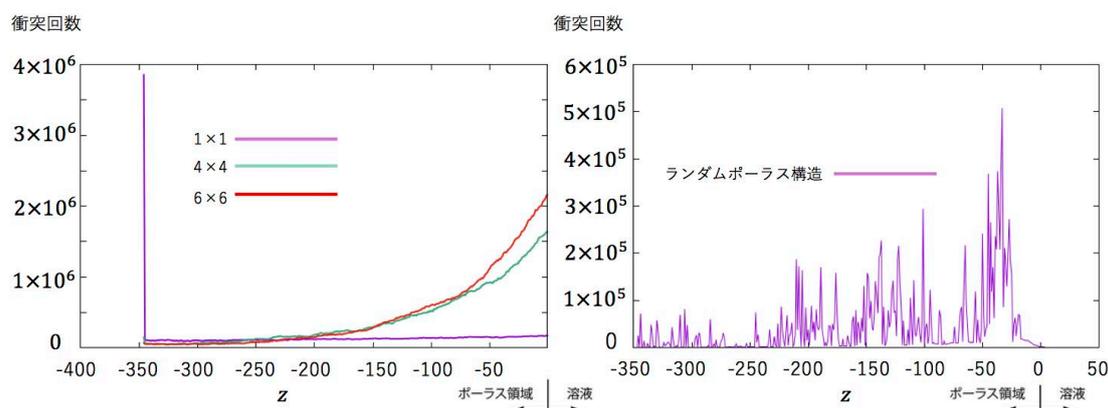


図 9 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $F_R = 5.0 \times 10^{-5}$ における反応分子の衝突回数

図 8 に示すように、 1×1 の電極では、 4×4 、 6×6 と比較してさらに孔内の濃度が高くなっている。これは $P_R = 5.0 \times 10^{-4}$ の場合と同様に、孔の半径が大きいため、電極に接触することなく孔の深くまで分子が浸透するためだと考えられる。図 9 では、 4×4 、 6×6 の電極では、孔のより深い部分でも衝突が起こっている。これは反応確率が小さくなったため、電極に接触しても分子が反応することなく孔内部にまで拡散するからである。電極間の衝突回数で比較すると、 1×1 の電極にくらべて、 4×4 、 6×6 の電極の孔内の衝突回数は非常に多くなっている。衝突回数には表面積拡大を考慮しても明らかに有意な差があり、これは孔の半径が小さくなることによって閉じ込め効果が発揮されているためである。よって、表の 1×1 の電極とその他の電極の反応回数の大きな差は閉じ込め効果が発揮されているか否かによるものであると考えられる。ランダムポーラス電極においては、図 7 の場合と比較して衝突がポーラス領域の深部でも起こっているのがわかる。

次に、 $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ の場合の反応分子の濃度を図 10 に、孔が 1×1 、 4×4 、 6×6 の電極、及びランダムポーラス構造電極の反応分子と電極の衝突回数を図 11 に示す。

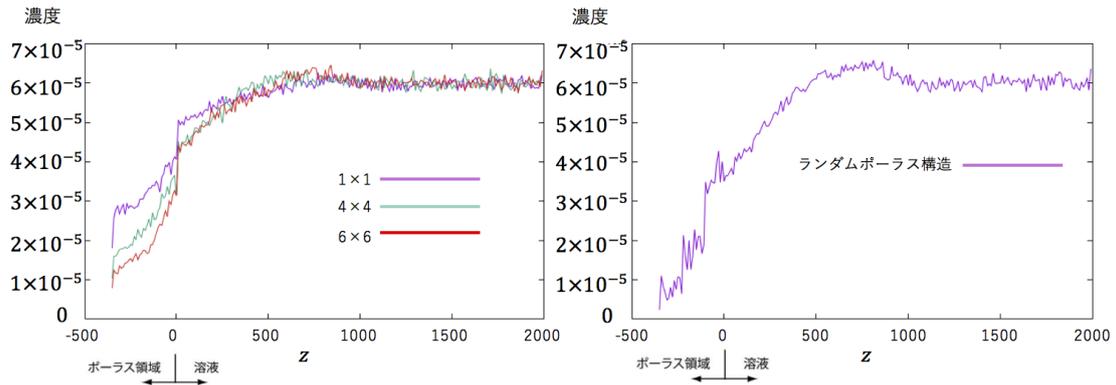


図 10 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ における反応分子の濃度

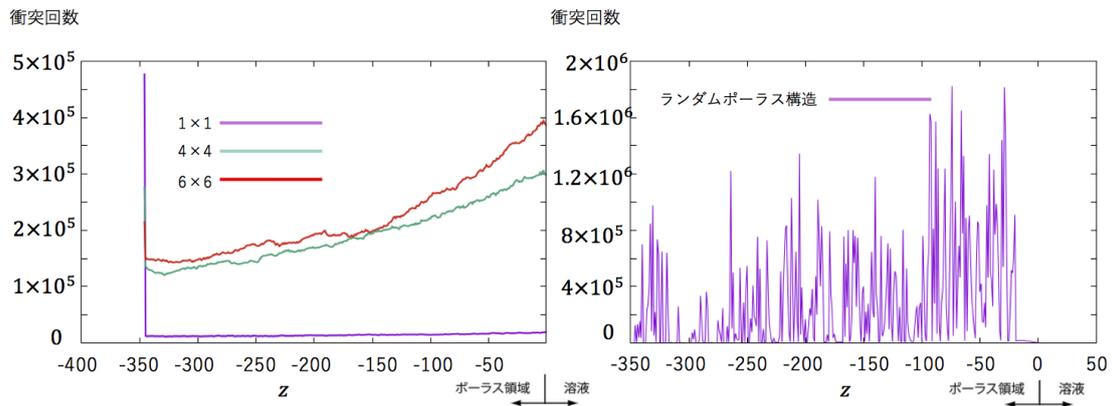


図 11 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ における反応分子の衝突回数

図 10 に示すように、 1×1 、 4×4 、 6×6 の電極の順で孔内の濃度が小さくなっている。これは孔の数が多くなり、半径が小さくなるほど反応が遅く進むためである。また、ランダムポーラス電極では、孔内の濃度が図 6、図 8 と比較して少し高くなっている。これは反応確率が小さくなることでポーラス領域内に侵入した分子が反応せずに堆積しやすくなったからである。また、図 11 に示すように、どの電極においてもポーラス領域の全体で衝突が起こっているのがわかる。円筒状のポーラス電極では、 4×4 の電極と 6×6 の電極と比較すると、衝突回数は 6×6 のほうが多くなっているものの、これは表面積の違いを考慮すると大きな差ではなく、閉じ込め効果の影響の大きさは、二つ電極間で差はほとんどみられないと考えられる。ランダムポーラス構造電極では、これは反応確率が下がり浸透性が高くなったため、より深部でも衝突が起こっているのがわかる。

次に、 $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ の場合の反応分子の濃度を図 12 に、孔が 1×1 、 4×4 、 6×6 の電極、及びランダムポーラス構造電極の反応分子と電極の衝突回数を図 13 に示す。

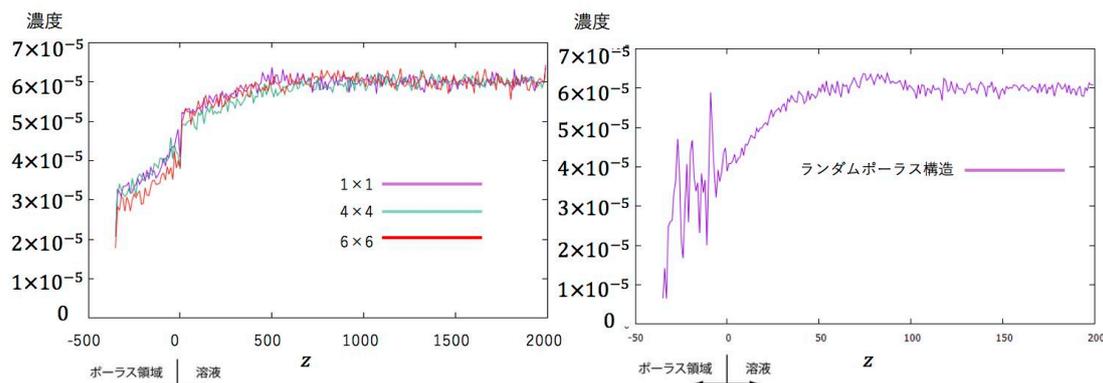


図 12 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ における反応分子の濃度

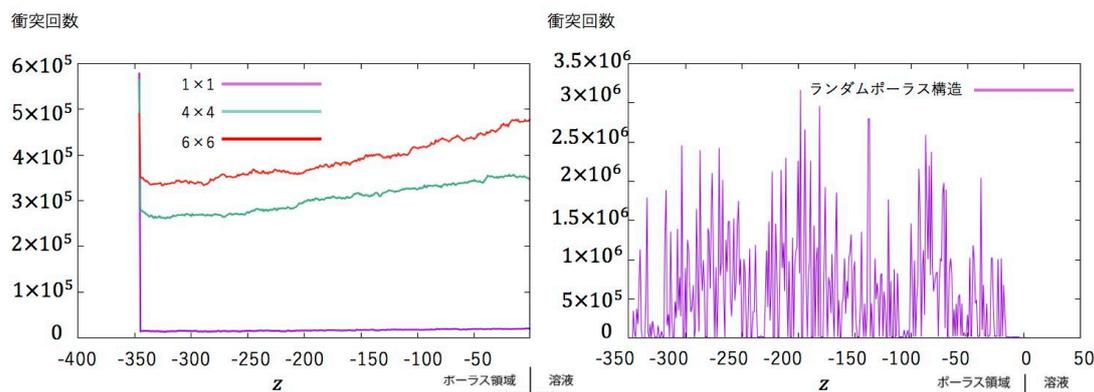


図 13 : $r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ における反応分子の衝突回数

$P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ のとき，図 12 に示すように，円筒状の電極間では濃度分布に差があまり見られなくなっている．これは反応確率が非常に小さいため，反応することなく孔の全体に分子が浸透している状態であると考えられる．ランダムポーラス構造においては，ポーラス領域内でさらに大きなピークが発生している．図 13 に示すように，先述の場合と同様に， 1×1 の電極に比べ， 4×4 ， 6×6 の電極は衝突回数が極端に多くなっており，これは閉じ込め効果と表面積拡大効果によるものである．ランダムポーラス電極においては，ポーラス領域全体で満遍なく衝突が起こっている．

3.2. 反応分子の半径 $r_R = 0.1\text{nm}$ の場合

半径 $r_R = 0.1\text{nm}$ の場合の反応回数の総数をまとめたものを表 3 に示す．表 3 より，全ての反応確率において，ランダムポーラス電極が最も反応が促進されていることがわかる．また円筒状のポーラス電極においては，孔が多くなり孔の半径が小さくなくても，半径 0.5nm の場合ほど大きな反応促進が得られていないことがわかる．

次に， $P_R = 5.0 \times 10^{-5}$ の場合の反応分子の濃度と，孔が 1×1 ， 4×4 ， 6×6 の電極，及びランダムポーラス構造電極の反応分子と電極の衝突回数をそれぞれ図 14，図 15 に示す．

表 3 : $r_R = 0.1\text{nm}$ における反応分子の反応回数

反応確率	反応回数					
	1×1 (半径7.2)	2×2 (半径3.6)	3×3 (半径2.4)	4×4 (半径1.8)	6×6 (半径1.2)	ランダムポーラス構造
5.0×10^{-4}	772	881	838	900	883	1029
5.0×10^{-5}	263	672	423	472	538	884
5.0×10^{-6}	50	65	81	99	115	717
5.0×10^{-7}	5	5	6	10	15	183

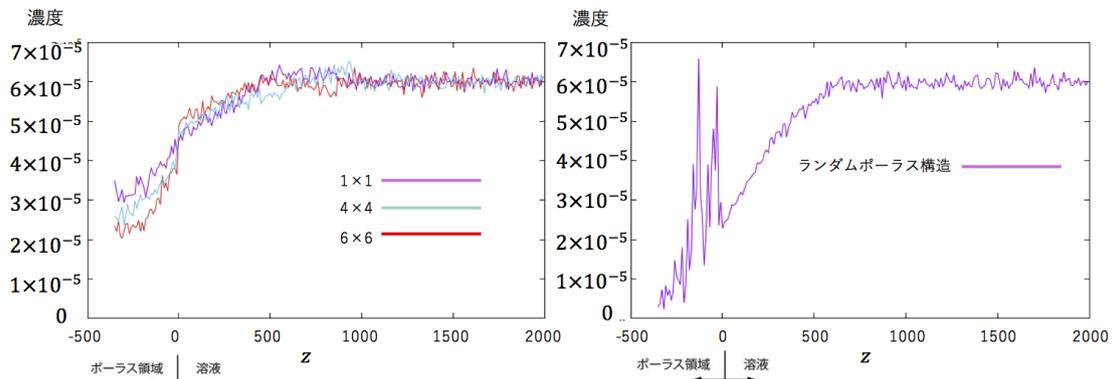


図 14 : $r_R = 0.1\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ における反応分子の濃度

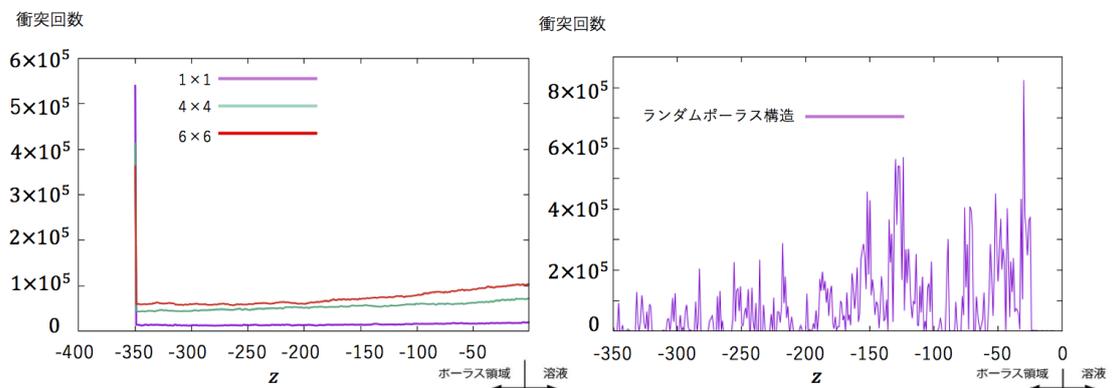


図 15 : $r_R = 0.1\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ における反応分子の衝突回数

図 14 では、図 10 ($r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ の場合の濃度)と比較すると、ランダムポーラス電極における濃度がさらに大きくなっており、ピークが発生している。これは反応分子が小さくなることにより、電極の隅々まで浸透していき、狭い部分で分子がトラッピングされることによる。また、図 15 では、図 11 ($r_R = 0.5\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-6}$ の場合の衝突回数)と比較すると、ポーラス領域のより深い場所でも衝突が起こっている。これらは反応分子半径が小さくなることにより、ポーラス領域の深い部分まで反応分子が浸透したことによる。

次に、 $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ の場合の、孔が 1×1, 4×4, 6×6 の電極, 及びランダムポーラス構造電極の反応分子の濃度と電極の衝突回数をそれぞれ図 16, 図 17 に示す。

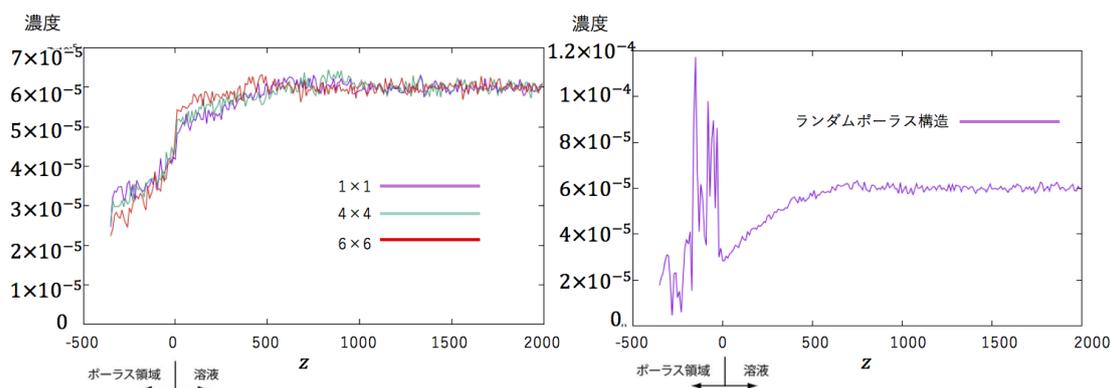


図 16 : $r_R = 0.1\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ における反応分子の濃度

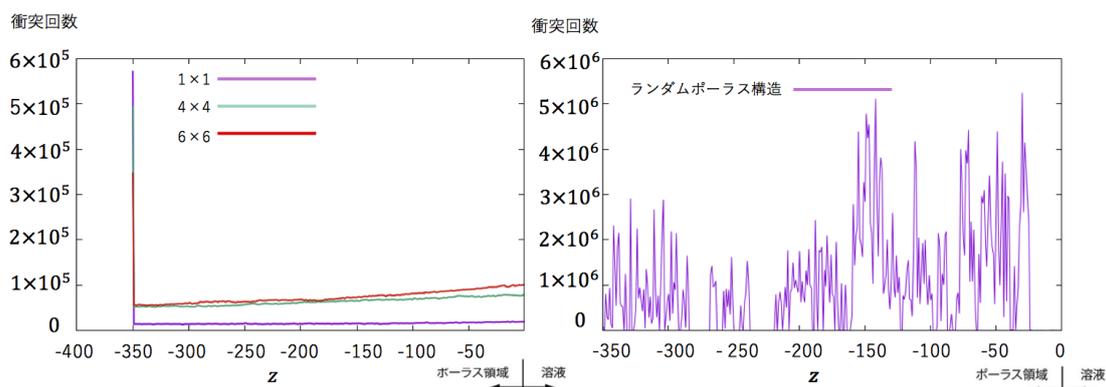


図 17 : $r_R = 0.1\text{nm}$, $P_R = 5.0 \times 10^{-7}$ における反応分子の衝突回数

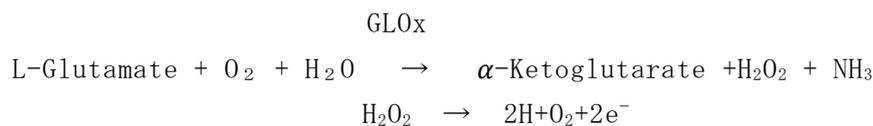
図 16 に示すように、円筒状のポーラス電極では、ポーラス領域内での濃度に大きな差がない。ランダムポーラス電極においては、孔内の濃度が溶液中の濃度よりも高くなっている部分があり、これはランダムポーラス構造による分子のトラッピングによるものである。また、図 17 に示すように、円筒状のポーラス電極では、電極間の衝突回数に大きな差がなくなっている。これは反応分子半径が小さくなることにより、閉じ込め効果がほとんど得られなくなり、面積拡大の影響しか受けなくなったためである。一方、ランダムポーラス構造においては、孔の細部まで分子が浸透するため、ポーラス領域の深部でも衝突回数が多くなっている。

4. 2 成分系への拡張

グルタミンセンサーへの応用を想定し、前章で用いたモデルの反応を 2 段階反応へ拡張してシミュレーションを行った。本章では、まずグルタミンセンサーの仕組みを説明し、反応分子のモデルの変更点を説明する。次に、シミュレーション結果の紹介と考察を行う。

4.1. グルタミンセンサー

グルタミンは酵素 L-グルタミン酸オキシターゼ (GLOx) を触媒に用いることで H_2O_2 を生成する。グルタミンセンサーでは、 H_2O_2 の反応によって発生する電流を感知することで間接的にグルタミンの濃度を測定する。図 18 はその模式図である。グルタミンの二段階反応は次の通りである。



H₂O₂ の反応はグルタミンの反応よりも遅く，検知しにくいという問題がある．そこで，遅い反応を促進するナノポーラス構造が有効であると考えた．

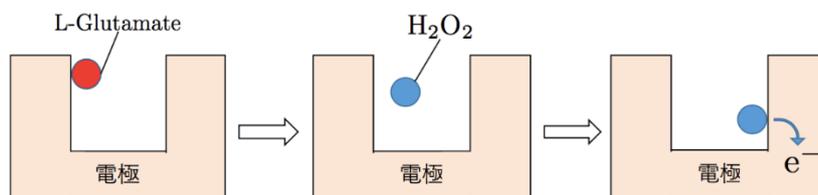


図 18：ナノポーラス電極上で期待されるグルタミンの二段階反応

4.2. モデルの変更点

1 成分の消滅反応ではなく，比較的反応が速い反応分子 F と，比較的反応が遅い反応分子 S の 2 成分からなる系を考える．反応分子 F が電極上で反応すると反応分子 S が生成されるとし，反応分子 S の電極反応は消滅反応とした(図 19)．反応分子半径は F, S 共に半径 0.5nm とし，反応分子 F の供給層内の濃度を $C_{sf} = 100[\text{mM}]$ ，反応分子 S の供給層内の濃度を $C_{ss} = 0[\text{mM}]$ となるようにする．なお，反応分子 F, 反応分子 S はそれぞれグルタミンの二段階反応におけるグルタミンと過酸化水素に対応している．

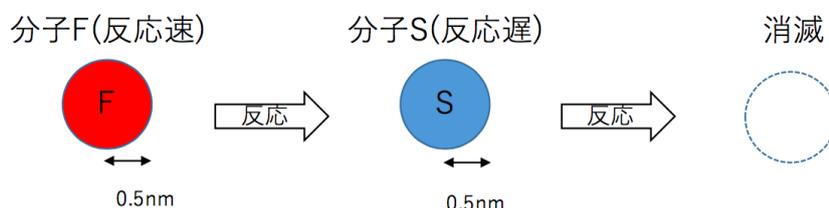


図 19：二段階反応における反応分子のモデル

4.3. 結果と考察(2 段階反応)

本節では，2 成分の消滅反応におけるシミュレーション結果の紹介と考察を行う．速い反応分子 F の反応確率 P_{Rf} と遅い反応分子 S の反応確率 P_{Rs} の組み合わせを変え，異なる電極間で比較を行う．まず反応分子の反応回数を比較し，その後反応分子の濃度と衝突回数の分布を解析した．シミュレーションにおいて設定したパラメータは次の表 4 の通りである．

表 4：二段階反応における反応分子モデル

W	200
H	2350
H_B	500
H_S	1500
H_P	350
C_{Sf}	100
C_{Ss}	0

4.3.1. 反応回数

反応回数をまとめたものを表 5 に，それグラフ化したものを図 19 に示す．

表 5：二段階反応における反応回数

反応確率		反応回数					
		1×1 (半径7.2)	2×2 (半径3.6)	3×3 (半径2.4)	4×4 (半径1.8)	6×6 (半径1.2)	ランダムポラス 構造
F	5.0×10^{-4}	736	758	819	843	832	776
S	5.0×10^{-5}	142	264	316	374	370	661
F	5.0×10^{-4}	692	776	794	775	824	685
S	5.0×10^{-6}	23	37	49	75	109	389
F	5.0×10^{-5}	207	293	365	388	409	438
S	5.0×10^{-6}	5	19	35	39	58	309
F	5.0×10^{-5}	251	294	385	410	378	249
S	5.0×10^{-7}	1	0	1	3	9	61

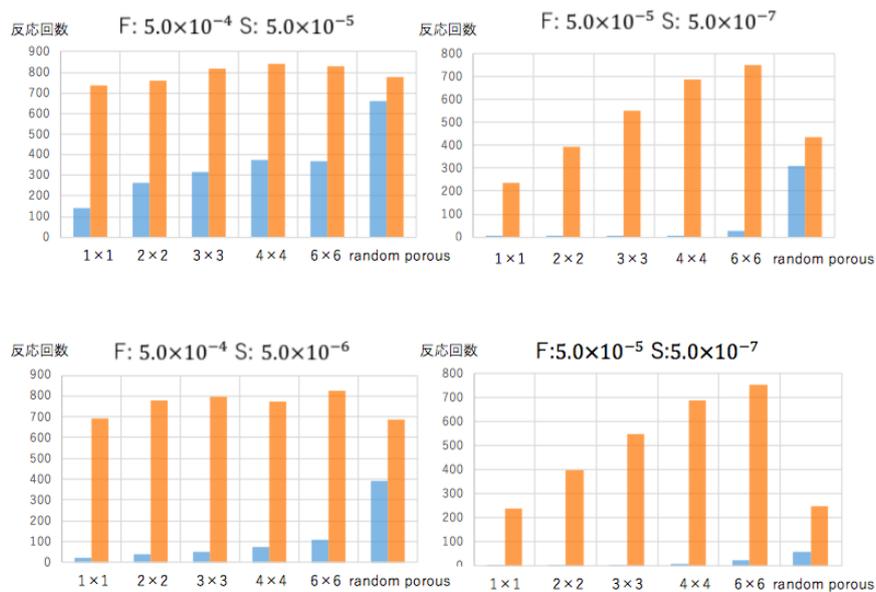


図 20：二段階反応における反応回数

円筒状のポーラス電極の電極間で比較すると、孔が多く、半径が小さくなるにつれ、反応回数が大きく増加していくことがわかった。どの反応確率においても、S の反応回数はランダムポーラス構造電極において最も多くなっている。反応確率が $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-5}$ の場合は、円筒状のポーラス電極にも遅い反応分子 S の大きな反応促進効果が見られた。また、S の反応確率が小さい場合 ($P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-5}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-7}$ のとき), S の反応はほとんど起こっていない。これは、S 粒子が F の反応によって供給されるため、F の反応回数が少ないことも一つの要因としてあげられる。

4.3.2. 濃度と衝突回数

まず、 $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-5}$ のときの、 6×6 の電極及びランダムポーラス電極における、二種類の反応分子の濃度と衝突回数の分布を図 21, 図 22 に示す。

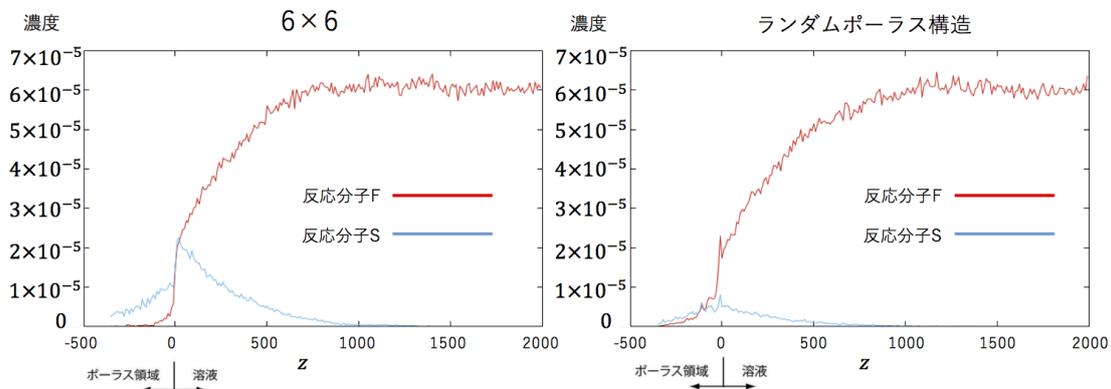


図 21 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-5}$ における濃度

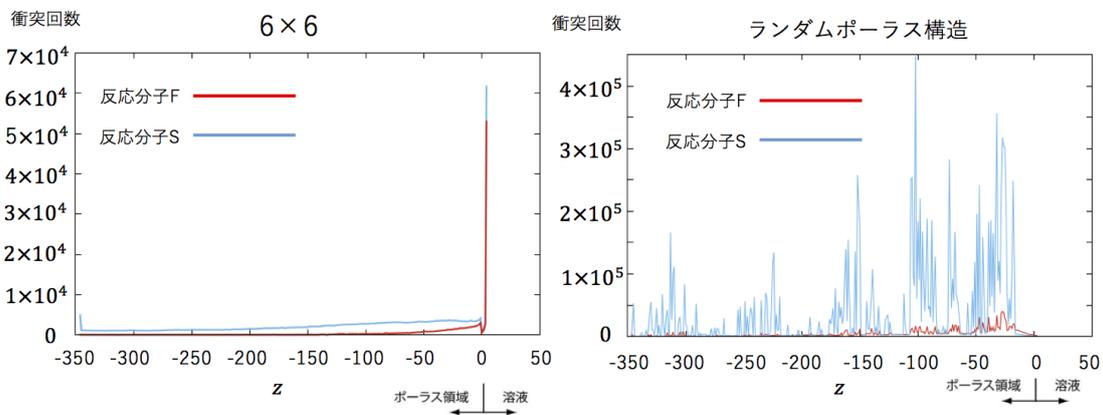


図 22 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-5}$ における衝突回数

図 21 に示すように、円筒状のポーラス電極においては、ポーラス領域の入り口から底にかけて分子 S の濃度が下がっていくのがわかる。また、円筒状の電極と比較すると、ランダムポーラス電極においては分子 S の濃度が低くなっている。これは、ランダムポーラス電極で発生した S 分子が、比較的早く反応を起こすためである。また、図 22 に示すように、 6×6 の電極では分子 S の衝突は濃度と似た左下がりの分布を示しているのに対し、ランダムポーラス構造ではポーラス領域内で大きなピークが発生している。これは分子 S が分子 F の反応によって孔内で直接発生することにより、閉じ込め効果が強く現れているからだとと言える。

次に、 $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$ 、 $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ のときの、 6×6 の電極及びランダムポーラス電極における、二種類の反応分子の濃度と衝突回数の分布を図 23、図 24 に示す。

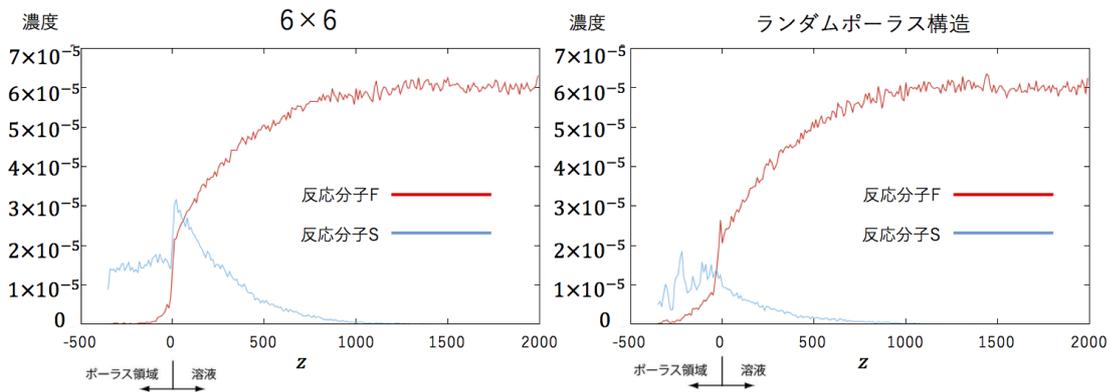


図 23 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$ 、 $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ における濃度

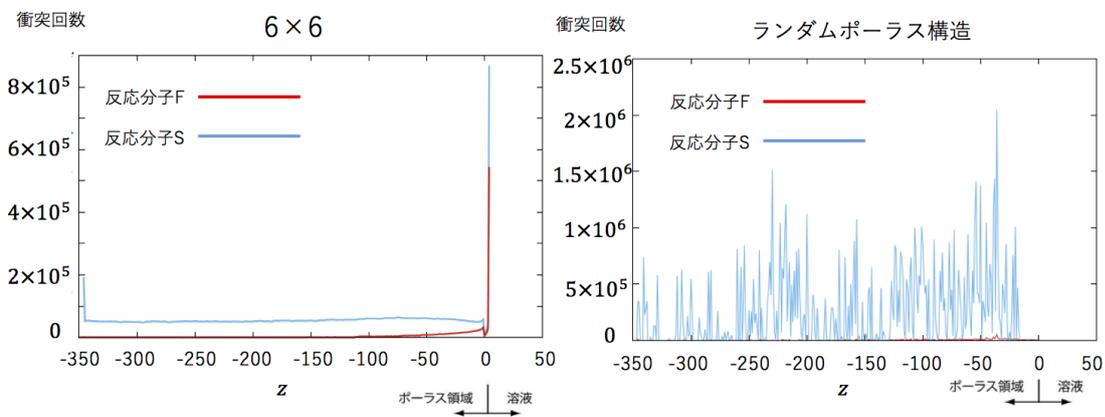


図 24 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-4}$ 、 $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ における衝突回数

図 23 に示すように、図 21 と同様に、円筒状のポーラス電極において溶液側の濃度が高くなっている。これは発生した分子 S が溶液中に拡散し、電極上の平坦な部分に分子 S が堆積しているためであると考えられる。一方、ランダムポーラス電極においては、溶液側よりもポーラス領域での濃度が高くなっている。これは、電極内で発生した分子 S が、ランダムポーラス構造によってトラッピングされているからではないかと考えられる。また、図 24 に示すように、 6×6 のとき、衝突がポーラス領域内で満遍なく発生しており、これは濃度分布の傾向と一致している。一方、ランダムポーラス電極においては $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-5}$ の時に比べて、飛躍的に衝突回数が増えている。

次に、 $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-5}$ 、 $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ のときの、 6×6 の電極及びランダムポーラス電極における、二種類の反応分子の濃度と衝突回数の分布を図 25、図 26 に示す。

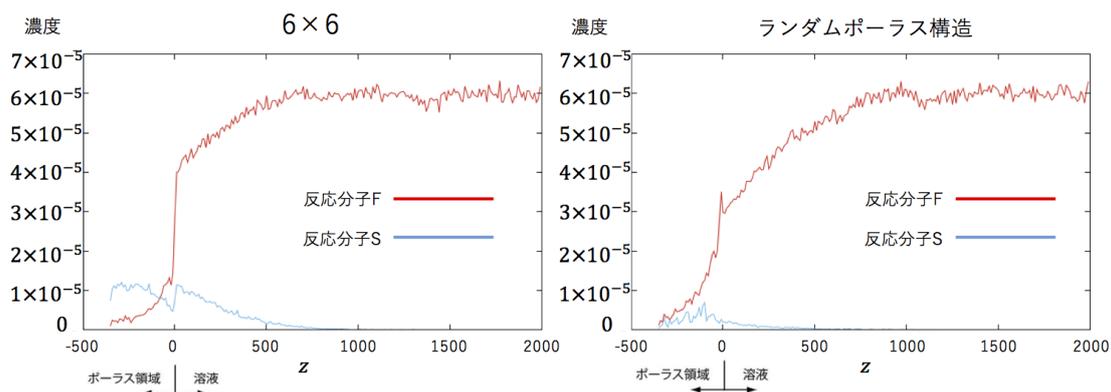


図 25 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-5}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ における濃度

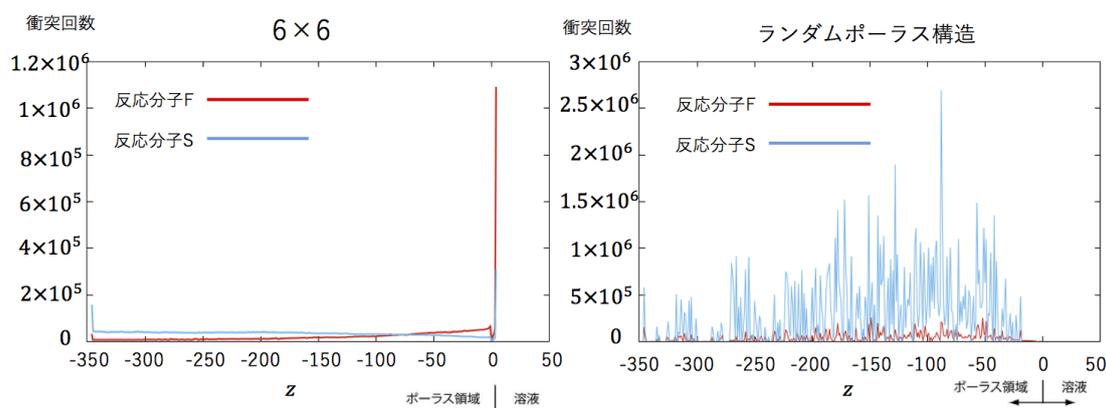


図 26 : $P_{Rf} = 5.0 \times 10^{-5}$, $P_{Rs} = 5.0 \times 10^{-6}$ における衝突回数

図 25 に示すように、 6×6 の電極におけるポーラス領域内の分子 S の濃度が、溶液層内の濃度よりも高くなっている。これは分子 F の反応確率が小さく反応回数が少ないために、分子 S の堆積があまり起こっていないためであると考えられる。図 26 に示すように、 6×6 の電極においては、衝突回数は濃度の分布と似た傾向となっている。一方、ランダムポーラス電極では、図 22 や図 24 の場合と比較してさらに多くの衝突が孔全体で起こっているのが分かる。また、分子 F と分子 S の衝突回数のピークが同じ高さにあり、そのピークが存在する高さに分子がトラッピングされやすい構造が存在していると考えられる。

5. まとめ

本研究では、ナノポーラス電極上での化学反応について、動的モンテカルロ法とグランドカノニカルモンテカルロ法のハイブリッド法を用いてシミュレーションを行った。最初に、円筒状のポーラス電極においても反応促進効果が得られるかどうかを調べるために、孔の半径と孔の数を変えた 5 種類の電極を作成し、反応確率 P_R を変えながらシミュレーションを行った。その結果、 1×1 の電極に比べ、その他の円筒状のポーラス電極で大きな反応促進が見られ、これは閉じ込め効果によるものであった。孔が多くなるほど反応回数が増える傾向にあるが、この促進効果は表面積拡大効果によるものが大きく、 2×2 , 3×3 , 4×4 , 6×6 の四つの電極では表面積拡大効果以上の反応促進効果は得られなかった。また、ランダムポーラス構造電極と円筒状のポーラス電極で比較すると、反応確率が大きい場合は円筒状のポーラス電極のほうが促進される場合があるが、反応確率が小さい場合はランダム

ポーラス電極の反応促進効果の方が圧倒的に大きいという結果が得られた。

次に、グルタミンセンサーへの応用を想定して、反応モデルを反応が速い反応分子 F と反応が遅い反応分子 S の 2 成分を含む 2 段階反応に変更し、シミュレーションを行った。その結果、円筒状のポーラス電極では閉じ込め効果による遅い反応分子 S の反応促進効果は見られたものの、反応分子 S の反応回数は反応分子 F の反応回数を大きく下回った。一方、ランダムポーラス構造電極においては反応分子 S の反応回数は非常に大きく促進され、反応分子 F と同等のレベルまで促進されることが確認できた。以上のことより、ランダムポーラス構造電極は、グルタミンセンサーへの応用に有用であるという結論を得た。

6. 謝辞

本研究を取り組むにあたって終始熱心なご指導をいただいた金子豊助教が、先日急逝されました。金子豊助教のご逝去に接し、生前のご厚情に深く感謝するとともに、謹んでお悔やみ申し上げます。

本論文を作成するにあたって、丁寧なご指導をいただいた宮崎修次講師に深く感謝致します。また、研究室生活にあたってたいへんお世話になり、研究に関して貴重な助言をいただいた船越満明教授、様々な助言と手助けをしてくださった佐藤修大朗氏、及び暖かく見守ってくださった同研究室の皆様へ深く感謝致します。

参考文献

- [1] S. Park, H. C. Kim and T. D. Chung, “Electrochemical analysis based on nanoporous structures”, *Analyst*, 137, pp. 3891-3903 (2012).
- [2] S. Park, J.-H. Han and T. D. Chung, “Electrochemistry at Nanoporous Interfaces: New Opportunity to Electrocatalysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, pp. 448-463 (2012).
- [3] J.-H. Han, E. Lee, S. Park, R. Chang and T. D. Chung, “Effect of Nanoporous Structure on Enhanced Electrochemical Reaction”, *J. Phys. Chem. C*, 114, pp. 9546-9553 (2010).
- [4] A. Heller and B. Feldman, “Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management”, *Chem. Rev.*, 108, pp. 2482-2505 (2008).
- [5] A. Heller and B. Feldman, “Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes Management”, *Chem. Rev.*, 108, pp. 2482-2505 (2008).
- [6] S. Newman and C. W. Tobias, “Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, 109, pp. 1183-1191 (1962).
- [7] J. S. Dunning, D. N. Bennion and J. S. Newman, “Analysis of Porous Electrodes with Sparingly Soluble Reactants”, *J. Electrochem. Soc.*, 118, pp. 1251-1256 (1971).
- [8] Shutaro SATO, “Monte Carlo Studies of Enhanced Chemical Reactions on Nanoporous Electrodes” (修士論文, 京都大学大学院情報学研究科, 2015)

電氣的析出におけるデンドライトの発生機構と パルスめっきによる制御

江川 恭平

京都大学大学院情報学研究科 〒 606-8501 京都市左京区吉田本町
egawa.kyohei.24a@st.kyoto-u.ac.jp

Generation Mechanism of Dendrite in Electrodeposition and Control
by Pulse Plating

Kyohei Egawa

Graduate School of Informatics, Kyoto University

(2016年4月18日受付, 2017年2月11日受理)

Abstract: In the case of metal deposition by plating, particles which are electrodeposited on the metal surface diffuse and when two particles collide with each other, nucleation occur (nucleation process). A lithium ion secondary battery is related to metal deposition. Lithium is superior as anode of the battery, however, there is a problem that dendritic metal (what is called dendrite) arise during battery charging if it uses as secondary battery. Since the dendrite is the cause of an ignition of the battery, it is important issue that how to control the occurrence of the dendrite. In this paper, we set three parameters which characterize the electrodeposition: diffusion rate of particles on the surface and in the solution, probability of the deposition, interval of ion supply. Then, we study a correlation between nucleation process and dendrite occurrence in early stage of the electrodeposition for each of the parameters. We also attempt to control the dendrite by using pulse plating which repeat an ON period and an OFF period, and we study the correlation when using such pulse. As a result, we found the following: First, if the average size of islands of crystals formed on the surface by early nucleation is large and the distribution spreads widely, dendrite hardly occurs. Second, when pulse plating is used, dendrite can be suppressed by using a pulse with a short ON period and a long OFF period. Third, when we use pulses which can suppress dendrites, the average size of island in the early stage of electrodeposition is large and the distribution spreads widely. In summary, dendrite generation is strongly influenced by the nucleation process at the initial stage of electrodeposition.

Keyword: *nucleation process, electrodeposition, dendrite, pulse plating*

1. 序論

めっきとは金属などの材料の表面に、金属の薄膜を被覆した表面処理を行うことである。めっきには電気めっきと無電解めっきがある。電気めっきとは、電流を使うめっき法であり、めっきしたい物質を含んだ溶液からその物質を電圧をかけて還元させることで材料表面にその物質の薄い層を析出させるという方法を指す。一方、無電解めっきは、還元剤の触媒作用により、金属を析出させる方法である。

本研究ではこの電気めっきにおいて起こる金属析出を対象にしている。金属析出の過程は次のようになる。まず、溶液中の金属イオンが金属表面から電子をもらい還元されることで金属表面に電着する。そして、電着し金属原子となった粒子は金属表面上を拡散する。表面拡散中の金属原子は他の金属原子と衝突する(核生成)、またはすでに結晶化している粒子群に取り込まれることで結晶化する(核成長)。

金属析出に関わるものの1つにリチウム2次電池がある。リチウムは大きな電気容量を持ち、電極電位が低いことから電池の負極として優れている[1]。しかし、充電可能な2次電池の負極としてリチウムをそのまま用いた場合、充電と放電の繰り返しの過程で樹枝状の金属が負極の表面に発生する(図1)。樹枝状の金属をデンドライトと呼ぶ。デンドライトが大きく成長した場合、電極間のセパレータを突き破り短絡が起こる可能性があり状況によっては発火することになってしまう。この致命的な欠点がりチウム2次電池の発展を妨げており、現状ではリチウムよりも電気容量の小さい炭素化合物が負極として用いられている。よって、デンドライト形成を制御することが電気化学工学での重要な課題である。

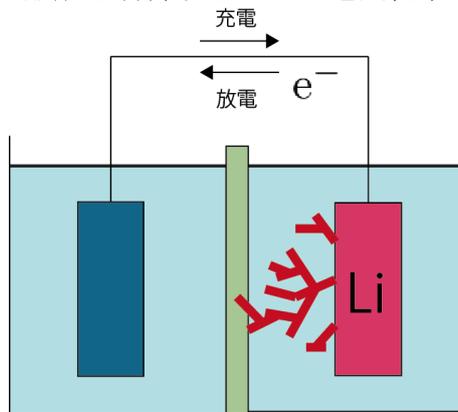


図1: リチウム電池とデンドライトの概略図

コンピュータシミュレーションは核生成、核成長過程の研究の有力な手段である。コンピュータによる原子スケールの計算方法として、動的モンテカルロ法 (kinetic Monte Carlo method, 以下 KMC) が広く用いられている。KMC ではランダムウォークで拡散する多くの粒子をシミュレーションする。しかし、システムの領域に対し粒子数が少ない場合、つまり、粒子の密度が低い場合、KMC は効率が悪くなる。これは粒子の衝突が起こるまでに多数の跳躍が必要となるからである。この問題を解決するために、初通過動的モンテカルロ法 (first-passage Monte Carlo method, 以下 FPKMC) が Oppelstrup らにより開発された。

めっきのシミュレーションを高速に行うために、中嶋は KMC と FPKMC を組み合わせた金属析出のシミュレーション法を開発した[4]。これは、溶液中での物質移動を KMC で計算し、電着した原子の表面拡散と核生成のプロセスを FPKMC で計算するものである。本研究はこ

の方法を発展させ、デンドライト発生機構の解析とその抑制を試みる。

本研究の目的は大きく2つに分かれる。1つ目の目的は初期の金属基板上の核生成過程とデンドライト発生との相関を調べることである。デンドライトの種は核生成の初期に現れると予想される。なぜなら平面が粗いほどデンドライトの種となるような小さな突出部が発生しやすいと考えられるからである。電気的析出の初期の段階でデンドライトが発生しやすいかを判断できるようになれば早期の対応が可能になる。2つ目の目的はパルス電流を用いたデンドライトの抑制である。パルスでは電着が起こる期間と起こらない期間を繰り返す。電着が起こらない間は、金属表面を拡散中の粒子が十分に表面拡散できることにより、金属表面のくぼんだ場所へと移動できる。また、電着が起こる期間に還元されイオン濃度が薄くなった場所へのイオンの拡散も可能になるので、めっきの拡散律速性が解消できることが期待できる。これらの理由からパルスめっきによるデンドライトの抑制が可能になると思われる。

2章では、FPKMC についての詳細を説明する。3章ではモデルとパラメータについて述べ、パルスに関する詳細も記述する。4章で計算結果を述べ、最後に5章でまとめを載せる。

2. 初通過動的モンテカルロ法

2.1. 概要

ここでは、Oppelstrup ら [2] に基づいて FPKMC の概要を述べる。粒子が時刻 $t = 0$ で $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ の位置にあると仮定する。このとき、FPKMC の基本的アルゴリズムは次のようになる。

1. 粒子を含むような領域 Ω を設定する。この時、他の粒子は領域内に含まないようにする。この領域は領域内の粒子が領域外の粒子の影響を受けることなく独立に拡散できることを保証するものとする。
2. 粒子が時刻 $t = 0$ で $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ からランダムウォークを始め、時刻 $t = t_p$ で初めて領域の境界 $\partial\Omega$ についたとする。この時間 t_p を初通過時間と呼ぶ。FPKMC では、初通過時間を拡散方程式の解から得られる分布関数を用いてサンプリングする。
3. 粒子を $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ から領域の境界 $\partial\Omega$ 上のある位置 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$ へと小さな跳躍を省略して直接移動させ、シミュレーション時間を $t = t_p$ に進める。
4. $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1$ に存在する粒子を含んだ新たな領域 Ω' を設定する。
5. この過程を衝突が起こるまで繰り返す。

KMC では図 2 の左図の破線のようにランダムウォークを実際にシミュレーションして境界へ到達させるのに対して、FPKMC では境界に達する時間をサンプリングし図 2 の右図の矢印のように境界まで跳躍させる。こうすることで1ステップで長距離の移動が可能となる。

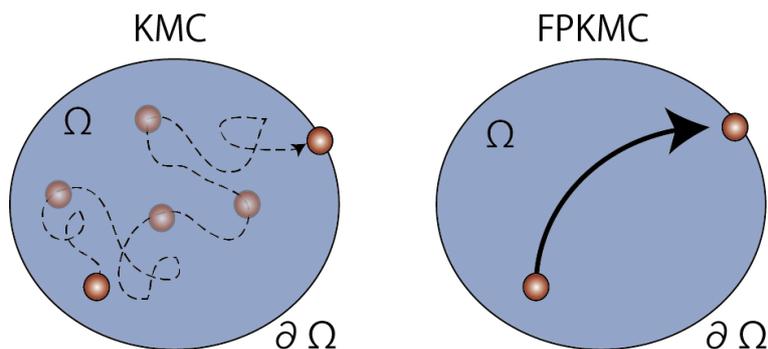


図 2 : KMC と FPKMC の概略図

2.2. アルゴリズム

ここではより詳細なアルゴリズムを 1 次元のシステムで説明する。

1 次元の直線上に多数の粒子が存在する場合を考える (図 3-①). 粒子は直線上をランダムウォークにより拡散する. このような 1 次元-多粒子システムでのアルゴリズムは次のようになる.

1. 粒子それぞれに領域を設定する. 領域は互いに重ならないように設定する. (図 3-②)
2. それぞれの領域に対応する初通過時間を初通過時間の分布関数からサンプリングし最小の初通過時間を持つ粒子を探す.
3. 最小の初通過時間 t_A を持つ粒子 A を領域の境界まで跳躍させる (この跳躍を First-Passage 跳躍, 以下 FP 跳躍と呼ぶ). また, この粒子 A の FP 跳躍により領域内に介入された粒子 B を粒子 B の領域内で跳躍させる (この跳躍を No-Passage 跳躍, 以下 NP 跳躍と呼ぶ). NP 跳躍の位置はサンプリングにより決定する. 時刻を $t = t_A$ へ進める. (図 3-③)
4. 前のステップにより移動した粒子 A と粒子 B に対して新たに領域を定め, 対応する初通過時間を計算する. 他の粒子に対しては領域を再設定する必要はなく, 初通過時間も再計算しないが良い. (図 3-④)
5. この過程を衝突が起こるまで繰り返す.

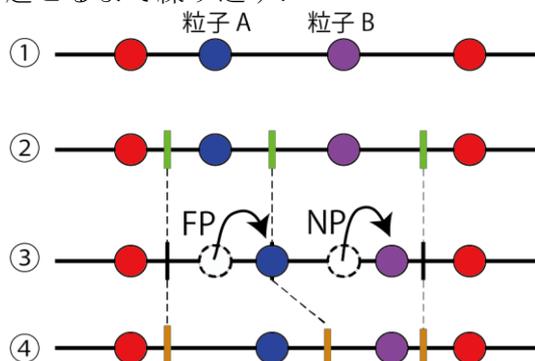


図 3 : 1 次元-多粒子システム

ここで, ある粒子が FP 跳躍した際のすべての粒子を NP 跳躍する必要がないことに注意する. これは, ランダムウォークがマルコフ連鎖であり, 初通過時間の分布はそれぞれの領域内で拡散中の他の粒子の位置に依存しないことから導かれる [2].

等方性の拡散では、 n 次元の拡散はデカルト座標に沿った n 個の1次元の拡散へと分けることができる。従って多次元の場合、粒子ごとにそれぞれの軸に対応する初通過時間を計算する。そして、最小の初通過時間を持つ粒子を対応する軸方向でFP跳躍させ、他の軸方向ではNP跳躍させる。

3. モデリングとパラメータ

ここでは中嶋[4]に基づいて実際のシミュレーションで用いたモデルの説明を行う。

3.1. シミュレーション方法

今回のモデルではFPKMCと従来のKMCを組み合わせで行う。FPKMCは電着の初期段階でのシミュレーション、つまり金属基板上の核生成の計算に用いる。なぜなら、KMCを用いると粒子の密度が小さい電着の初期段階では多くの計算時間が必要となるからである。他の結晶成長過程や金属イオンの溶液拡散過程にはKMCを用いる。

3.2. モデルと結晶化の過程

モデルの概略図を図4に示す。システムは金属基板と溶液を含む3次元立方格子である。金属イオンが高さ一定の溶液の最上部から一定の時間間隔で供給され(図4-①)、溶液中をランダムウォークで拡散する(図4-②)。拡散により金属表面に到達した場合に電着が起こり(図4-③)、電着し金属原子となった粒子は表面を拡散するようになる(図4-④)。表面拡散中の2つの粒子が衝突した場合に核生成が起こり結晶化する(図4-⑤)。電着が起こるまでの過程はKMCを、表面拡散から核生成までの過程はFPKMCを用いる。なお、本研究ではモデルは絶縁体の壁で囲まれているものとする。つまり、粒子が壁に隣接しており、なおかつ壁側への移動が実行されようとした場合はその場に留まるものとする。

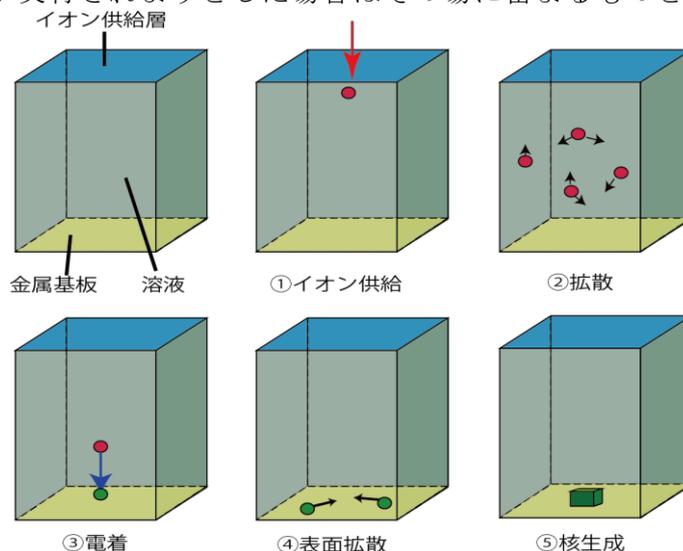


図4：モデルの概略図

結晶が成長するのは、結晶とその結晶の周りにはいる表面拡散中の金属原子とが3つ以上の面で隣接しているときである。例えば、図5のように金属原子がキンクの位置にくる、

または結晶のそばで2つの金属原子が衝突した場合に金属原子が結晶化し、結晶は成長する。

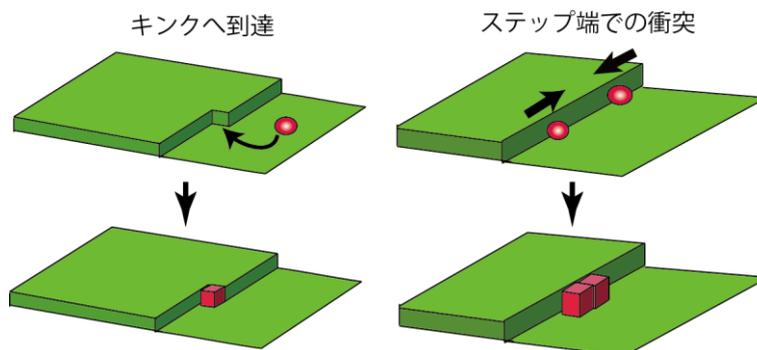
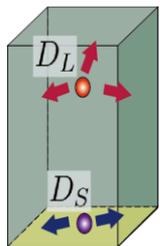
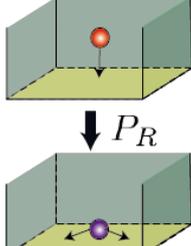
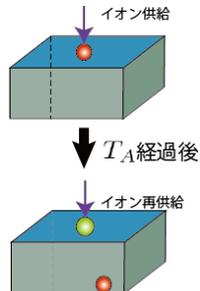


図 5：結晶化の過程

3.3. パラメータ

今回のシミュレーションでは表 1 で示されるパラメータ：拡散比，反応率，イオン供給間隔の 3 つを用いる。

表 1：パラメータ

拡散比	反応率	イオン供給間隔
$\frac{D_S}{D_L}$	P_R	T_A
		

拡散比 D_S/D_L は金属表面上を拡散する粒子の拡散係数 D_S と溶液中の金属イオンの拡散係数 D_L の比率である。 D_S/D_L が小さいほど表面拡散が溶液中のイオンの拡散に比べて遅くなる。 KMC において使用し、金属イオンが動く際は確率 1 で、表面拡散粒子数が動く際は確率 D_S/D_L で格子を移動することで拡散比を実現している。 反応率 P_R は電着が起こる確率を意味している。 金属イオンが金属表面に到達した際に電着が行われるかは P_R により決定される。 イオン供給間隔 T_A はイオン濃度を調節するためのパラメータである。 T_A 時間が経過する度にイオンを 1 つ供給する。 T_A が短いほどイオン濃度が高くなる。

4. 計算結果

ここでは行った計算についての説明とその結果について述べる。

4.1. 計算について

今回は次の二つのテーマについて計算を行った.

計算 1 初期の核生成過程とデンドライト発生の相関

計算 2 パルス電流を用いたデンドライトの制御

以下, それぞれの計算について詳しく述べる.

4.1.1. 計算 1 について

図 6, 7 は, シミュレーションの初期とデンドライト発生の例である. 格子は x, y 方向に 256×256 である. 解析の手順としては, まず図 6 のように 10000 個の原子が金属基板上で結晶化した時の結晶の集まりの平均の大きさ m とそのばらつき σ を計算する. 図 6 の白丸で囲んだ部分のような結晶の集まりを以下では島と呼ぶ. x_i を i 番目の島の大きさ(島を構成する原子数), N を島の総数として m と σ は次のように計算する.

$$m = \frac{10000}{N}, \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - m)^2} \quad (1)$$

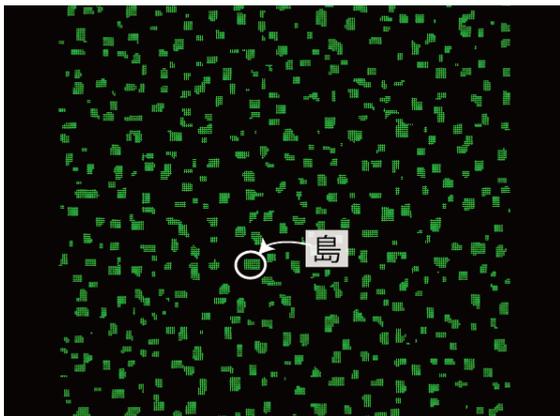


図 6 : 150 万個結晶化したときの表面

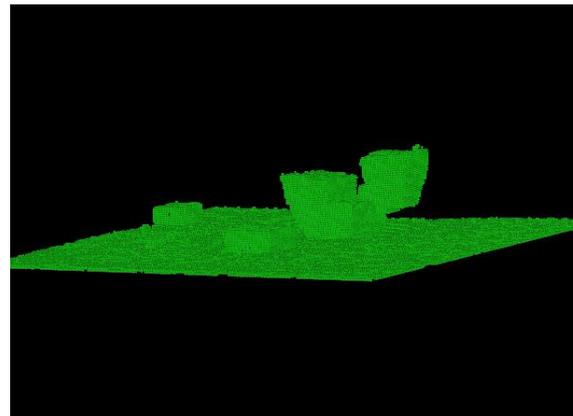


図 7 : 150 万個結晶化したときの表面

その後, シミュレーションを続けて結晶数が 150 万個となった時にデンドライトが発生しているか確認する. 例えば, 図 6 の状態から結晶数が 150 万となるまでシミュレーションを続けたときの結晶の表面は図 7 のようになり, デンドライトが発生していることがわかる.

4.1.2. 計算 2 について

はじめに, パルスについて述べる. 今回のシミュレーションでは図 8 のような電流が I か 0 の 2 値パルスを用いる. パルスはオンの期間 T_{on} とオフの期間とオンの期間の比率 γ を用いて作成する. 図 8 のようにオンの期間 T_{on} の間電流は I でありその後 $T_{off} = (T_{on} \times \gamma)$ の間は電流が 0 となる. オンの期間は電池を充電している期間に対応しており, オフの期間は充電も放電もしていない期間に対応している.

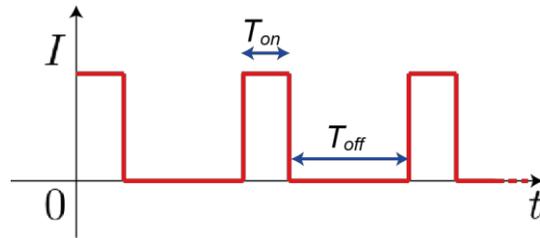


図 8：パルス電流

電流が 0 の間は電着が起こらない，つまり， $P_R = 0$ とする．また，イオン濃度を一定に保つため，電流が 0 の間はイオンの供給を行わない．

直流ではデンドライトの発生確率が十分高いモデルのパラメータ (拡散比，電着率，イオン供給間隔) の値に対してパルスを適用することによりデンドライトの抑制を試みる．

4.2. 計算 1 の結果

まず，反応率 P_R とイオン供給間隔 T_A は $P_R = 0.6$, $T_A = 600$ で固定し，拡散比 $D_S/D_L = 0.004, 0.006, 0.008, 0.1$ の場合の結晶数 10000 個時の島の分布図は図 9 のようになった．このとき，横軸が島の大きさを表し縦軸がその大きさを持つ島の合計数を表している．なお，縦軸の数値は島の大きさを 5 区切りでまとめた合計数を計算している．たとえば，横軸 20 に対応する棒グラフの縦軸の数値が 60 である場合，16 から 20 の大きさをもつ島の合計数が 60 個であることを意味している．

また，図 9 はそれぞれのパラメータごとに 10 回シミュレーションを行って得た分布を平均したものである．

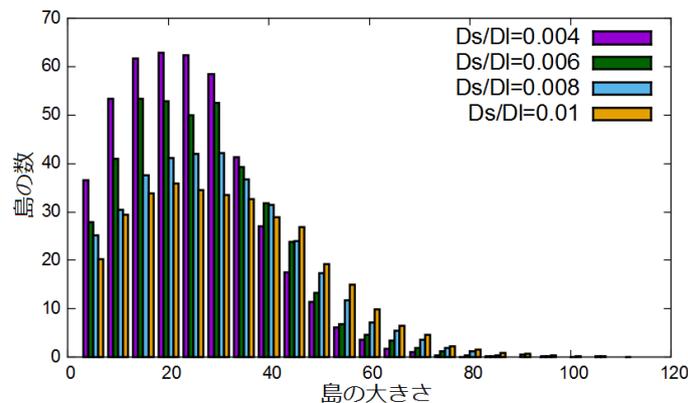


図 9：島分布の D_S/D_L 依存性

図 9 から， D_S/D_L が大きいほど分布が横軸に対して広がっておりサイズが大きな島をより多く持つようになることがわかる． D_S/D_L が大きい，つまり，表面拡散が速い場合だと表面拡散中の原子が次のイオンが電着する前に既存の島に取り込まれやすいためこのような結果になると考えられる．

図 9 の分布図から m と σ を計算すると図 10 ようになった．図 10 の点の横の数値は D_S/D_L の値である．表 2 は D_S/D_L ごとのデンドライト発生率を示したものである．ここで発生率はそれぞれのパラメータごとに 10 回ずつシミュレーションを行ったときのデンドライトが発生した割合である．

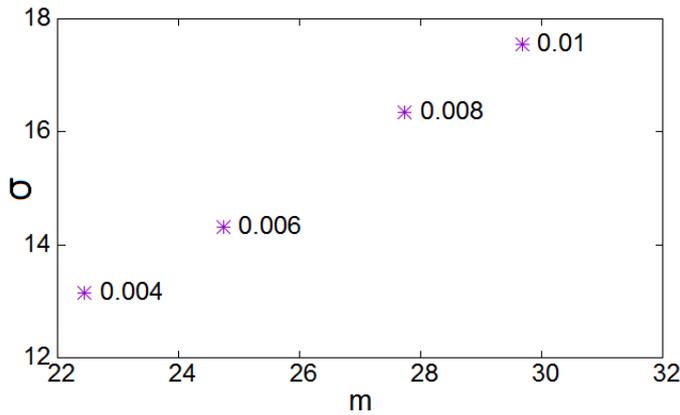


図 10 : m と σ の D_S/D_L 依存性

表 2 : デンドライト発生率

D_S/D_L	デンドライト発生率(%)
0.004	90
0.006	20
0.008	10
0.01	10

図 10 から D_S/D_L が大きくなるにつれ m と σ も大きくなっている。また、図 10 と表 2 を比べると、 m と σ が大きいほどデンドライト発生率が低くなっていることがわかる。 m が大きいことは島の総数が少ないことを意味し、 σ が大きいことは島の大きさのばらつきが大きいことを示している。よって、 m 、 σ が共に大きいほど、分布の山は右へとずれ、なだらかな分布となる。実際、図 9 は D_S/D_L が大きくなるにつれ、分布の山が右にずれ広がった分布となっている。また、初期の表面が粗くないほどのちのデンドライトが発生しにくいという予想と合致していることがわかる。

次に、拡散比 D_S/D_L とイオン供給間隔 T_A は $D_S/D_L = 0.004$ 、 $T_A = 600$ で固定し、電着率 $P_R = 0.8, 0.2, 0.05, 0.01$ の場合の結晶数 10000 個時の島の分布図を図 11 に示す。

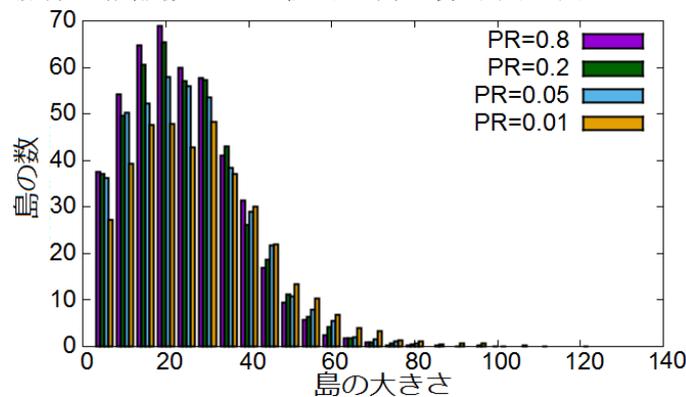


図 11 : 島分布の P_R 依存性

図 11 から、 P_R が小さいほど分布が横軸に対して広がっており、大きな島が出現することがわかる。

D_S/D_L を変化させたときと同様に図 11 から計算した m と σ の値とデンドライト発生率をそれぞれ図 12、表 3 に載せる。なお、図 12 の点の横の数値は P_R の値である。

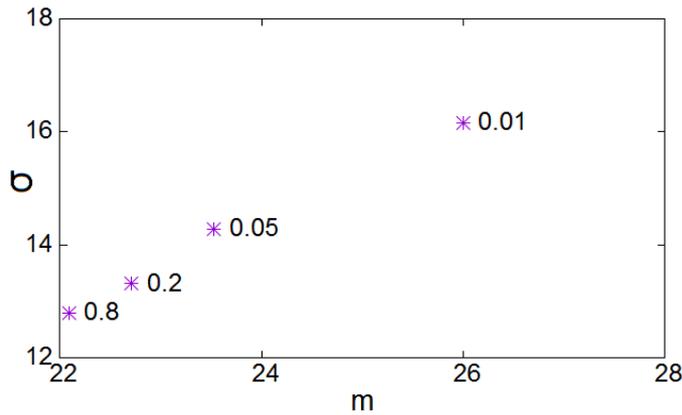


図 12: m と σ の P_R 依存性

図 12 から P_R が小さくなるにつれ m と σ も大きくなっている。また、図 12 と表 3 を比べると、 D_S/D_L を変化させたときと同様に m と σ が大きいほどデンドライト発生率が低くなっていることがわかる。

最後に、拡散比 D_S/D_L と電着率 P_R は $D_S/D_L = 0.004$, $P_R = 0.6$ で固定し、イオン供給間隔 $T_A = 500, 1000, 2000, 4000$ の場合の結晶数 10000 個時の島の分布図を図 13 に示す。また、 m と σ の値とデンドライト発生率をそれぞれ図 14, 表 4 に載せる。図 14 の点の横の数値は T_A の値である。

表 3: デンドライト発生率

P_R	デンドライト発生率(%)
0.8	90
0.2	40
0.05	0
0.001	0

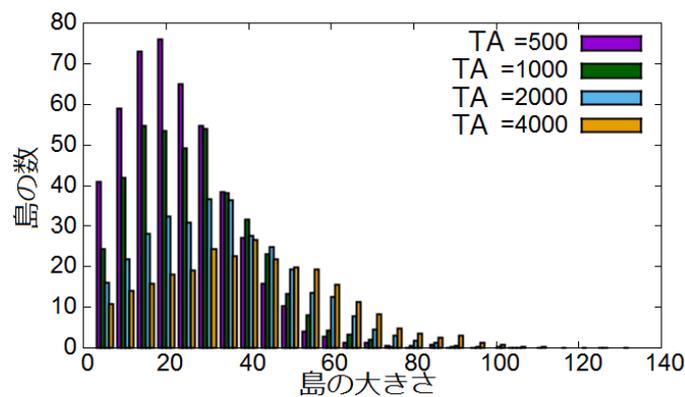


図 13: 島分布の T_A 依存性

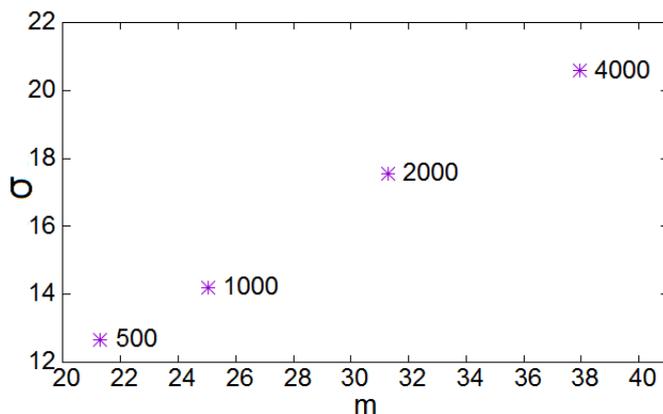


表 14: m と σ の T_A 依存性

表 4: デンドライト発生率

T_A	デンドライト発生率(%)
500	100
1000	60
2000	0
4000	0

図 13, 図 14, 表 4 から D_S/D_L を変化させたときと同様の結果が得られていることがわかる。

P_R が小さいとき, T_A が大きいときというのは D_S/D_L が大きいときと同様に, 次の電着が起こるまでに十分に粒子が表面拡散できるときと対応しているため, 同じ結果が得られていると考えられる.

4.3. 計算 2 の結果

以下では, パルス電流によるデンドライトの抑制について述べる. モデルに関するパラメータ D_S/D_L , P_R , T_A は $D_S/D_L = 0.003$, $P_R = 0.8$, $T_A = 600$ に固定している. このパラメータの値ではパルスを用いない場合, 図 15 のように結晶数 150 万の時点でデンドライトがほぼ確実に発生する. なお, 図 15 の黄緑色の部分が結晶の表面を表しており, 緑色の部分は初期の金属基板を表している. 結晶内部の原子はプロットしていない.

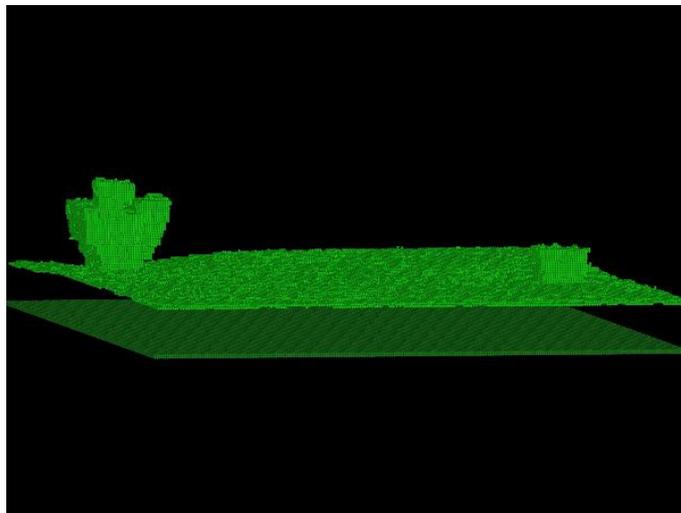


図 15 : パルスを用いないときの結晶数 150 万個の形状

今回は $T_{on} = 1, 5, 10, 1000$ と $\gamma = 1, 4, 9$ を組み合わせたパルスを用いて制御を試みた. 以下 T_{on} ごとに結果を載せる. なお, $T_{on} = n$ というのはモンテカルロステップを $758 \times n$ 回行う間オンであることを意味する.

4.3.1. $T_{on} = 1$ のとき

$\gamma = 1, 4, 9$ と変えたときの結晶数 150 万の形状を図 16, 17, 18 に示す.

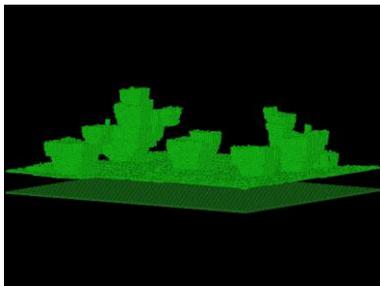


図 16 : $T_{on} = 1, \gamma = 1$

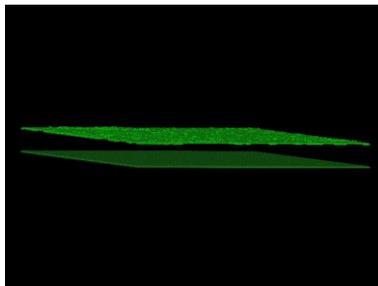


図 17 : $T_{on} = 1, \gamma = 4$

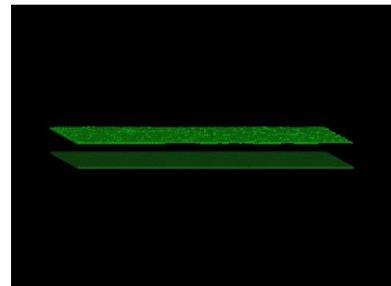


図 18 : $T_{on} = 1, \gamma = 9$

図 16 から、 $\gamma = 1$ のときはパルスを用いない場合よりも多くのデンドライトが発生していることがわかる。また、パルスを用いない場合と比べて、デンドライトがより大きく成長している。一方で図 17, 18 から、 $\gamma = 4, 9$ のときは突出部は見られず結晶は層状に成長しており、デンドライトを抑制できていることがわかる。 $\gamma = 1$ のときのみパルスを用いない場合よりもデンドライトが抑制できないのは、オフの時間が短いために粒子が十分に表面拡散できなかったことと、後述するイオン濃度の違いに原因があると思われる。

4.3.2. $T_{on} = 5$ のとき

$\gamma = 1, 4, 9$ と変えたときの結晶数 150 万の形状を図 19, 20, 21 に示す。

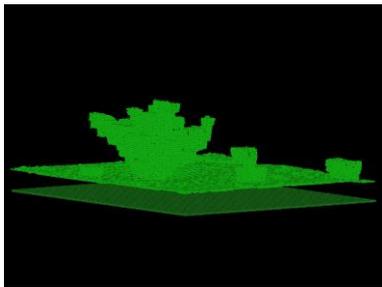


図 19 : $T_{on} = 5, \gamma = 1$

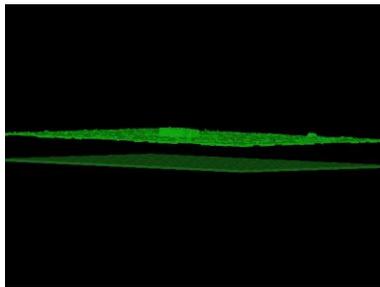


図 20 : $T_{on} = 5, \gamma = 4$

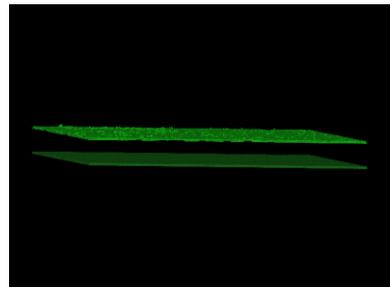


図 21 : $T_{on} = 5, \gamma = 9$

図 19 から $T_{on} = 1$ のときと同様に $\gamma = 1$ のときはパルスを用いないときよりも大きなデンドライトが発生している。図 20 から、 $\gamma = 4$ のときはデンドライトは発生していないが小さな突出部が見られ、シミュレーションを続けた場合デンドライトへと成長する可能性がある。図 21 から $\gamma = 9$ では結晶は層状の形をしており、デンドライトを抑制できている。

$\gamma = 4$ で小さな突出部が見られたのは、 T_{on} が大きくなったことによりオンの間に T_{on} が小さい場合よりも粗い表面が形成され、オフの間での表面の平滑化が間に合わなくなったからだと考えられる。

4.3.3. $T_{on} = 10$ のとき

$\gamma = 1, 4, 9$ と変えたときの結晶数 150 万の形状を図 22, 23, 24 に載せる。

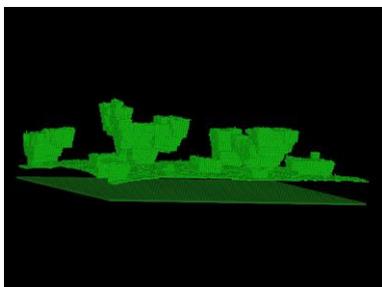


図 22 : $T_{on} = 10, \gamma = 1$

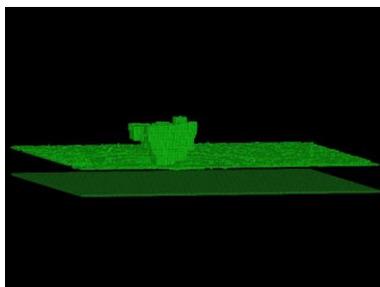


図 23 : $T_{on} = 10, \gamma = 4$

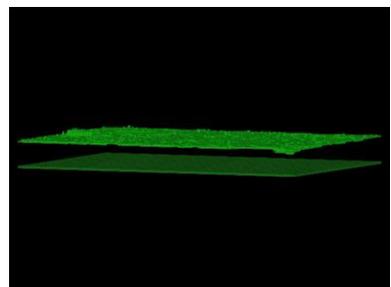


図 24 : $T_{on} = 10, \gamma = 9$

$\gamma = 1$ のときは $T_{on} = 1, 5$ のときと同様に大きなデンドライトが発生している。 $T_{on} = 10$ のときは $\gamma = 4$ の場合でも大きな突出部が見られ、 $\gamma = 9$ のときも層状の成長をしているが $T_{on} = 1, 5$ のときよりも粗くなっている。これは、 $T_{on} = 5$ のときで述べたようにオフの間での平滑化が充分でないためだと考えられる。

4.3.4. $T_{on} = 1000$ のとき

$\gamma = 1, 4, 9$ と変えたときの結晶数 150 万の形状を図 25, 26, 27 に載せる.

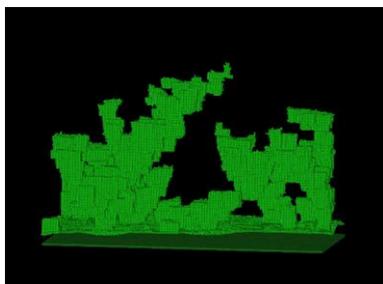


図 25 : $T_{on} = 1000, \gamma = 1$

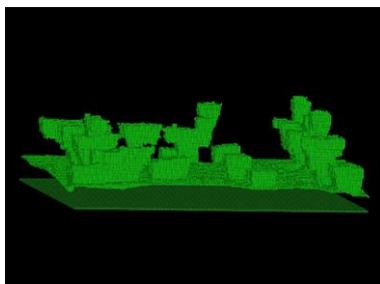


図 26 : $T_{on} = 1000, \gamma = 4$

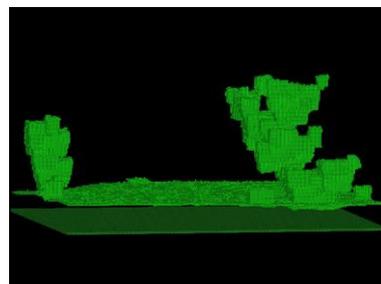


図 27 : $T_{on} = 1000, \gamma = 9$

図 25 より, $\gamma = 1$ のときは他の T_{on} の場合に比べてより成長したデンドライトが発生している. 図 26, 27 から $T_{on} = 1000$ のときは $\gamma = 4, 9$ でも大きなデンドライトが発生している. また, このときのデンドライトはパルスを用いない場合のデンドライトよりも大きい.

T_{on} が大きい場合, オンの間に突出部が発生しその突出部が制御できないほど大きく成長してしまう可能性が高いため, オフの期間を大きくとってもあまり効果が得られないのだと考えられる.

4.3.5. T_{on} ごとのイオン濃度勾配

パルスの効果により T_{off} の間は電着が起こらずイオンが枯渇している溶液部分への供給が可能になると考えられる.

よって, それぞれの T_{on}, γ ごとのイオン濃度勾配を計算した. 計算方法としては図 28 のように金属基板から供給層までの区間を 8 格子の層へと分割し, それぞれの層に含まれるイオンを数えた.

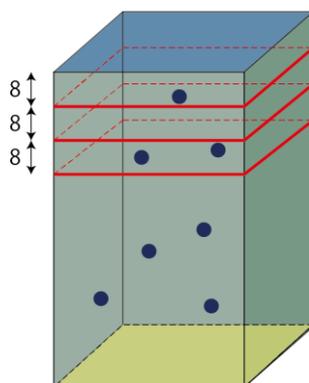


図 28 : イオン濃度勾配の計算方法

$T_{on} = 5$ のときの結晶数 150 万時点でのイオン濃度勾配を図 29 に示す. なお, 図 29 の DC はパルスを用いていない直流電流の場合を意味している.

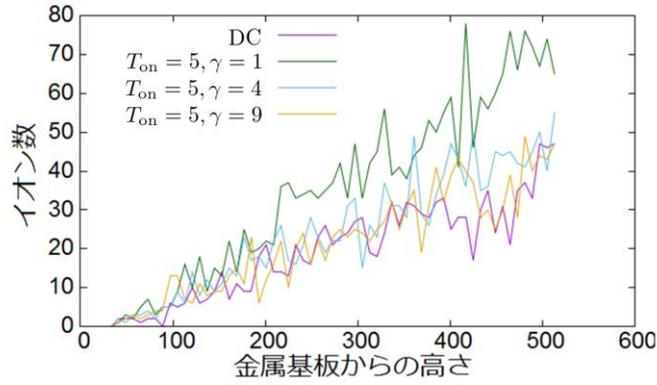


図 29 : イオン濃度勾配

図 29 を見ると、 $\gamma = 1$ のときはパルスを用いていない場合と比べてどの高さでもイオンが多く存在している。 $\gamma = 4, 9$ のときはパルスを用いない場合とほぼ同じイオン濃度となっている。どの T_{on} も図 29 と同様のイオン濃度の結果が得られた。

$\gamma = 1$ のときは頻繁にオンとオフが切り替わるために、供給が行われやすく、かつ電着が起こりにくい状態であることからイオンが多く存在していると考えられる。そのため、一度デンドライトができると、その枝部分に析出しやすく、 $\gamma = 1$ の場合にはどの T_{on} でもデンドライトが発生しているのだと思われる。

4.3.6. 計算 1 との関係

パルスを用いた場合での初期の島の分布とデンドライト発生との相関を調べるために、計算 1 と同様に島の分布を求め、 m, σ を計算した。

以下、 T_{on} ごとの島の分布を図 30, 31, 32, 33 に載せる。

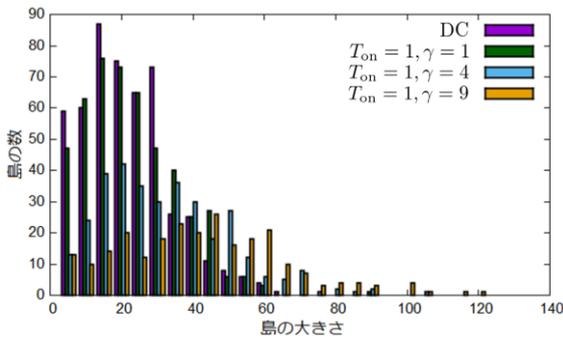


図 30 : $T_{on} = 5, \gamma = 1, 4, 9$

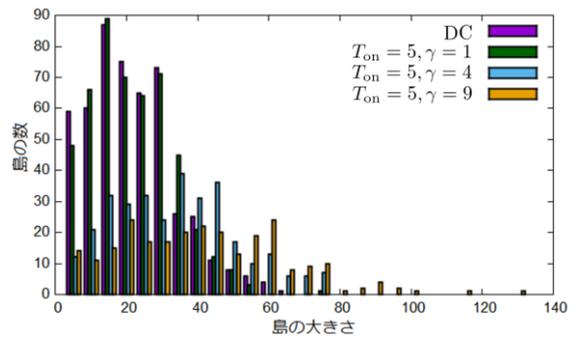


図 31 : $T_{on} = 5, \gamma = 1, 4, 9$

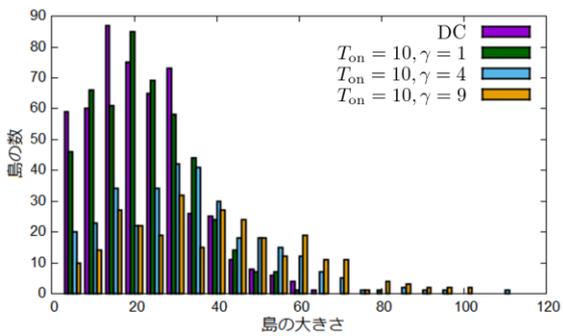


図 32 : $T_{on} = 10, \gamma = 1, 4, 9$

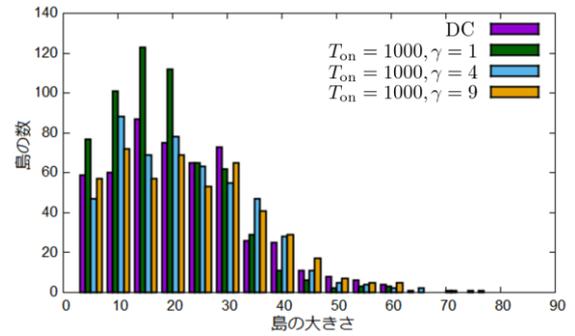
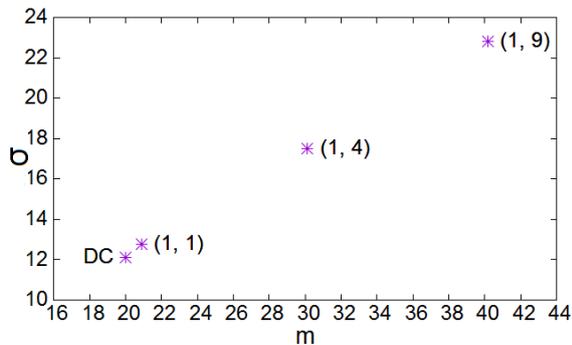
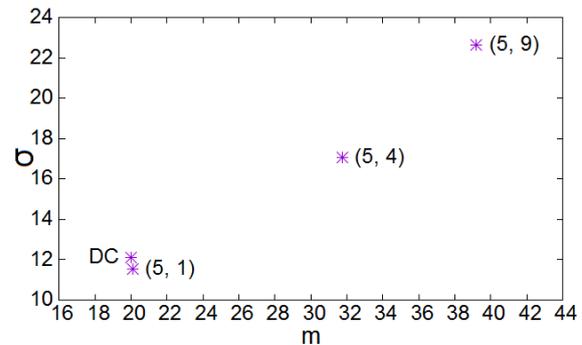
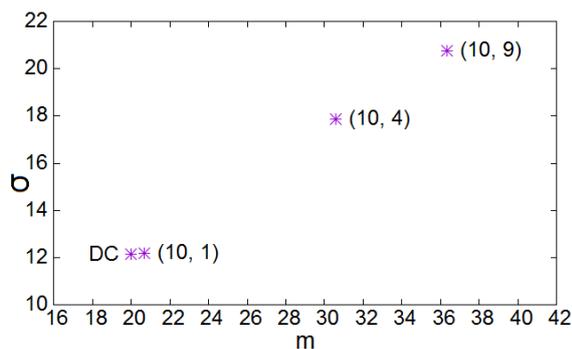
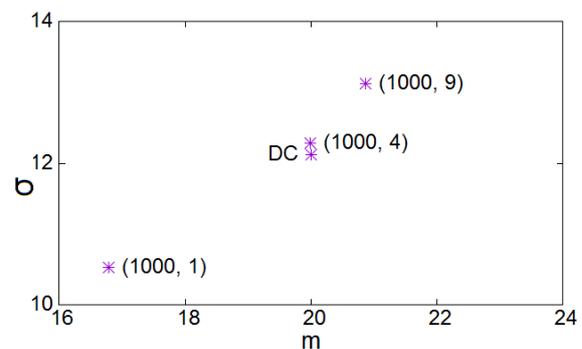


図 33 : $T_{on} = 1000, \gamma = 1, 4, 9$

図 30, 31, 32 から, $T_{on} = 1000$ 以外の T_{on} では $\gamma = 1$ のときは DC の場合よりもたくさんの小さい島を持つ分布をしており, γ が 4, 9 と大きくなるにつれて島の大きさのばらつきが大きくなり, 大きな島が出現している. $\gamma = 1$ のときはイオン濃度が高くなってしまふことと, オンとオフの切り替えが頻繁に起こることから DC のときよりも電着するイオンが多く核生成が起こりやすくなり, 小さい島が多数出現していると考えられる. $\gamma = 4, 9$ のときはオフの間に表面拡散中の粒子が十分に拡散でき, 大きな島に取り込まれやすいため, 大きな島が出現しているのだと思われる.

図 33 から, $T_{on} = 1000$ の場合は $\gamma = 1$ のときに DC よりも多数の小さい島を持つ分布になっており, $\gamma = 4, 9$ のときは DC とほとんど変わらない分布となっている. $\gamma = 1$ のときは他の T_{on} のときと同じ理由が考えられる. $\gamma = 4, 9$ のときに DC と分布が変わらないのは, T_{on} が長いためにオンの期間でたくさんの核生成が起こってしまい, 大きな島へと成長しにくいからだと思われる.

次に図 30, 31, 32, 33 の島の分布から m, σ を計算すると, それぞれ図 34, 35, 36, 37 となった. このとき, それぞれの図の点の横にある組は T_{on} と γ の値の組(T_{on}, γ)を表している.

図 34 : $T_{on} = 1$ 図 35 : $T_{on} = 5$ 図 36 : $T_{on} = 10$ 図 37 : $T_{on} = 1000$

$(T_{on}, \gamma) = (1, 4), (1, 9), (5, 4), (5, 9), (10, 4), (10, 9)$ のときは m, σ の値が大きくなっている. また, これらの組ではデンドライトが発生しない, またはデンドライトが DC に比べて抑制できており, 計算 1 での m, σ とデンドライトの発生との関係と対応していると考えられる. 計算 1 から m, σ は次の電着が起こるまでに表面拡散が十分に行える場合に大きくなるのがわかったが, パルスを用いる場合もオフの期間が長いほど次の電着が起こるまでに時間がかかり, その間に表面拡散が十分できるようになるため, γ が大きいほど m, σ が大きくなっているのだと思われる.

5. 結論

本研究では、KMC と FPKMC を組み合わせたシミュレーションを用いて電析初期の島分布とデンドライト発生との相関を調べた。また、パルス電流によるデンドライトの抑制を試みた。その結果を以下でまとめる。

5.1. 初期の島分布とデンドライト発生との相関について

拡散比、電着率、イオン供給間隔の3つのパラメータをそれぞれ変化させたときの、初期の金属基板上にできる結晶の島の分布とデンドライト発生との相関を調べた。このとき、

条件1 拡散比が大きい

条件2 電着率が小さい

条件3 イオン供給間隔が長い

この3つの条件を満たしているほど、島の平均サイズが大きく分布が広がっていることがわかった。また、島の平均のサイズが大きく、分布が広がっているときはデンドライトの発生率が小さくなることがわかった。逆に、3つの条件を満たしていないほど、島の平均サイズは小さく分布は尖っており、デンドライト発生率は大きくなる。

上で述べた3つの条件に共通しているのは、次のイオンの電着が起こるまでに、表面拡散中の原子が十分に拡散できるようになることである。拡散比が大きいほど金属原子は表面上を速く拡散することができるため、次のイオンが電着し衝突が起こる前にすでにある島へと表面拡散中の金属原子が取り込まれやすい。電着率が低い、またはイオン供給間隔が長いと、次の電着が起こるまでに時間がかかるため、その間表面上の原子は長距離を衝突せずに表面拡散することができる。そのため、大きな島が出現しやすくなり、小さな島は出現しにくくなる。以上のことから、上の3つの条件を満たす場合島の平均のサイズが大きく、分布が広がっているのだと考えられる。

島の平均サイズが小さく分布が尖っているような場合は小さな島が多数ある状態で表面が粗くなっている。表面が粗いとシミュレーションを進めていくにつれ突出部が発生しやすいためデンドライトの発生率が高くなるのだと考えられる。対して、島の平均サイズが大きく分布が広がっている場合の表面は比較的滑らかであり、突出部が発生しにくいためデンドライトの発生率が低くなるのだと考えられる。

5.2. パルスによる制御について

デンドライトが発生しやすいような拡散比、電着率、イオン供給間隔の値に設定した上でパルスを用いてデンドライトの抑制を試みた結果、

条件a オンの期間に対するオフの期間が長い

条件b オンの期間が短い

この2つの条件をどちらも満たしているパルスを用いたとき、デンドライトを抑制することができた。

オンの期間が長くなるにつれ、デンドライトを抑制するのにより長いオフの期間が必要になった。これは、オンが長くなるほど表面が粗くなりやすく、表面の平滑化に時間がかかってしまうからだと考えられる。オフが短い場合、平滑化が間に合わず突出部が現れて

しまい、デンドライトへと成長しやすいのだと思われる。オフの期間が非常に短い場合はパルスを用いない場合よりも大きなデンドライトが発生した。オフが非常に短いと平滑化が間に合わないことに加え、オンとオフが頻繁に変わることによって電着しにくく供給されやすい条件となり、イオン濃度が高くなり、発生した突出部にイオンがより析出しやすいたことが原因として考えられる。

オンの期間が非常に長い場合、オンの間で制御不可な突出部が発生する。ある程度の大きさを持つ突出部が出来てしまうとオフの期間を長く取ったとしても突出部の枝にイオンが析出してしまい突出部が大きく成長するため抑制することができなくなるのだと考えられる。

次に、パルスを用いた場合での初期の島分布とデンドライト発生との相関を調べた。すると上の条件 a, b のどちらも満たしているパルスを用いたときの島の平均サイズは大きく、島の分布が広がっていた。逆に、条件 a, b のどちらか一つでも満たしていない場合は島の平均サイズは小さく、尖った分布となった。このことから、パルスを用いた場合でも初期の島分布とデンドライト発生には相関があることが確かめられた。

パルスを用いるのは電着を起こさない期間を設けることにより表面上の原子が十分に表面拡散できることが目的であり、条件 a, b を満たしている場合のみ次の電着が起こるまでに十分に拡散できているのだと思われる。よって、条件 a, b を満たしているときは上の条件 1, 2, 3 の条件を満たすときに近い状況であると考えられる。そのため、条件 a, b を満たす場合、島の平均サイズは大きく、広がった分布となる。

パルスに関しては実際の電池では放電期間があるため、放電期間を含めた場合の制御を今後の課題として考えていきたい。また、実験との比較を行っていくことも今後の課題である。

謝辞

本研究に取り組むにあたって、2016年3月22日に急逝した金子豊助教には研究の基礎から丁寧に指導していただき、研究以外にも様々なことを教えてくださいました。同氏に深く感謝し、謹んでご冥福をお祈りします。また、研究内容に関して貴重な助言をしていただいた船越満明教授、論文の指導をしてくださった宮崎修次講師に心より感謝いたします。

参考文献

- [1] 小久見善八. “最新二次電池材料の技術”, CMC 出版(1999).
- [2] Tomas Ooppelstrup, Vasily V. Bulatov, Aleksandar Donev, Malvin H. Kalos, George H. Gilmer, and Babak Sadigh. “First-passage kinetic Monte Carlo Method” , , 80(6):066701-, Dec(2009).
- [3] A. Bezzola, B. B. Bales, R. C. Alkire, L. R. Petzold. “An exact and efficient first passage time algorithm for reaction-diffusion processes on a 2D-lattice” , , 256, 183-197(2014).
- [4] 中嶋梓. “First-passage Kinetic Monte Carlo Simulation of Dendrite Formation in Electrodeposition” , 京都大学 修士課程報告書(2015).

ジグソー学習を取り入れた「理科読」による日本列島の形の学習に関する実践研究

原口るみ¹⁾, 松浦執²⁾

1) 東京学芸大学大学院連合学校教育学研究科 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

2) 東京学芸大学教育学部 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

pdandy8105@yahoo.co.jp¹⁾

Practice Research on Inquiry of the Form of the Japanese Archipelago by "RIKADOKU (Science Reading)" with Jigsaw Learning

Rumi Haraguchi¹⁾, Shu Matsuura²⁾

1) The United Graduate School of Education, Tokyo Gakugei University

2) Department of Education, Tokyo Gakugei University

(2017年1月5日受付, 2017年2月28日受理)

Abstract: In science education, it is important to bridge between scientific knowledge and the students' real lives. However, some subjects of school science include the topics in which the experimental confirmation or the real observation is difficult to perform in the classrooms. Besides, students' writings are highly dependent on how much they can utilize scientific knowledge and concepts. In this study, we introduce a way of science book reading, "Rikadoku (science reading)," using a book of Japanese archipelago to combine the scientific knowledge with the real-life story on the large-scale geomorphology of Japan. We performed the method of "jigsaw learning" on separate sections of a book that were related to the junior high school science unit "the origin and the change of the earth," to learn and share the knowledge in a collaborative manner. Through the comparison of students' writings before and after the jigsaw learning, together with the interviews to the instructor, it was found that the students' practical use of knowledge was activated and that well-organized knowledge was attained through the collaborated learning on the materials rich in the morphological expressions.

Keywords: *understandings with reality, Rikadoku (science reading), morphological images, jigsaw learning, science education*

1. はじめに

理科教育において、児童・生徒が理科を学ぶ意義や実生活との関連を実感できることが、ますます重視される傾向にある[1]。このような考えは、決して最近になって新しく生み出

されたものではなく、例えばジョン・デューイが「教育と個人的経験の間にみられる有機的関連」と呼んだものである[2]。しかし現実には、生徒たちにとって、学校での学びが日常生活と乖離しがちであることが、国際調査結果からも浮かび上がっている[3, 4]。

教育は「過程(process)」であるというデューイの考え[5]に基づけば、生徒がいかにか「学んだことと実生活を結び付けられたか」という結果にとどまらず、「学んでいることと実生活を結びつけようとしているか」という過程そのものに、教師をはじめとする周囲の大人が目をつけることが重要である。そのためには、1人1人の生徒、「その子」にとっての実生活をみつめることから出発することが必要である。

2. 背景

2.1. 理科読—理科の学びに読書を取り入れる—

理科の学びにおいて、実際の物体に触れたり現象を目の当たりにしたりする実験や観察といった実体験が重要であることは言うまでもない。しかし一方で、すべての体験が教育的なものとは言えないことも、デューイは指摘している[6]。さらに、理科の单元の中には、実験や観察を行うことが容易ではない内容も含まれている。中学理科における「大地の成り立ちと変化」は、その1つである。教材としてふさわしい地形や地層が学校の近くにあるとは限らないし、屋外学習として巡検する時間が十分に取れない場合も多い。

特に「日本列島の形」という時間的空間的スケールが大きな対象では、生徒の実感を高めることは困難な課題である。国内5社の教科書では、補足資料として日本列島全体の地形を提示している。しかし具体的な説明がないものが1社、コラムとして日本列島の成り立ちに触れているものの日本列島全体の図は示されていないものが1社あった[7-11]。そこで、本研究では「理科読」の方法に着目し、日本列島の形とその成り立ちについて視覚的にも明瞭に表現した書籍の読書を学習に導入する。

「理科読」という言葉を生み出した『理科読をはじめよう』の著者らによれば、「理科読」とは科学に関する本を通して理科を学ぶ活動の総称である[12]。先行研究では、「理科読」という言葉が生まれた2010年以前から、科学の本を理科の学びに活用する動きが日本各地で活発に行われてきたことが明らかにされている[13]。しかし、具体的な手法や選書の仕方などは実践者個人の判断に委ねられており、現状では体系化されていない。活動意図に呼応した活動成果を分類する必要性が指摘されている[13]。

一方で、アメリカ合衆国においては理科教師の団体である National Science Teachers' Association(NSTA)が絵本を取り入れた授業書(例えば[14])を作成したり、選書の基準となる"Outstanding Science Trade Books for students K-12"[15]を毎年更新したりしている。これらの活動の特徴は、物語絵本を導入に用いたり、学習を深めるために情報の密度が高い本を用いたりするなど、単に「良い本」／「悪い本」と二分するのではなく、学習の段階やねらいに「適した本」という視点で選書を行っていることである。

2.2. ジグソー学習

ジグソー学習とは、1971年にアメリカのエリオット・アロンソンが提唱した学習の手法である。当時のアメリカの学校において社会的な問題となっていた、人種や文化の壁を乗

り越えるためのしかけとして、グループのメンバーと協力をしなければ学習が進められない方法が考案された。異なる人種や文化という背景を持つ子どもたちでグループ（ホームグループ）をつくり、1人1人に異なる資料（ここでは資料①，②，③とする）が与えられる。子どもたちは、同じ資料を与えられた別のグループのメンバー同士で集まって、エキスパートグループ①～③をつくり、担当している資料についての学習を協働で進める。その後、エキスパートグループは解散し、自分のホームグループに戻り、各自が分担して学んだ資料の内容について教え合う。

教師が子どもたちに教えるスタイルの授業では、子どもたちは互いにライバルとして認識するのに対して、ジグソー学習では、互いが教え合い、協力する存在となる。さらに、自分の学習が他の子どもの学びの役に立つことが自信や学ぶ意欲につながる点でも、注目を集めている。これらに加えて、教師が各グループを順番に見て回ることによって、子ども1人1人の学びの過程を確認することができ、必要に応じた個別の支援をしやすい点もジグソー学習の特徴の1つである[16]。

現在の日本の学校におけるジグソー学習の実践の多くは、知識の習得と活用における協働的な学習の効果に重点がおかれている、という特徴がある[17]。一方、理科教育においては、科学的な概念を使用して考えたり説明したりする学習活動が重要である。ジグソー学習を理科学習に導入することで、科学的な概念を使用して考えたり説明し合ったりする学習活動を充実できることが期待される。さらに、ジグソー学習の各参加者が、互いの担当領域のトピックを自分の得た知識・概念と関係付けることで、概念を広げ、理解と興味を深めることが期待される。共通性のある具体的事項のジグソー学習により、帰納的に一般的結論を導く学習や、異分野のジグソー学習から統合的な理解を構築するような学習のデザインが可能であろう。

2.3. 目的

本研究では、中学校での、日本列島の地形とその成り立ちという広い知識領域の課題に関して、地形の形を理解することを目的とした授業実践を行う。実感を持ちにくい大域的な形の理解を多面的に理解するため、形の表現に特徴をもつ絵本の「理科読」を導入しジグソー法による協働学習を実施して、地形に関する生徒の理解の変化への効果を検討する。

3. 対象と方法

3.1. 対象および授業テーマ

本研究では、静岡県沼津市の公立小中一貫校の7年生（中学1年生）29名の授業実践を行い、この結果を検討した。

本授業の全体テーマは「日本列島の形の理由」である。本授業では特に、次の3つの小テーマを具体的に学び、その総合として全体テーマを生徒に考察させた。小テーマは、図1に示すように、A「日本海は湖!？」、B「駿

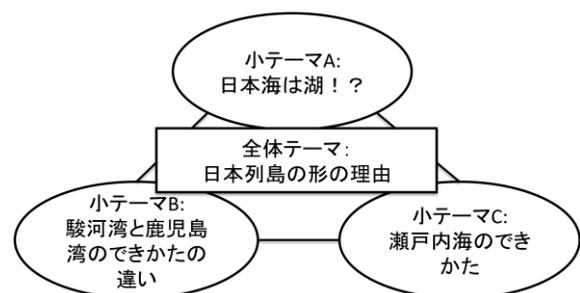


図1：授業の全体テーマと小テーマの構成

河湾と鹿児島湾のでき方のちがい」, C「瀬戸内海のでき方」の3つである。これらは下述の学習資料絵本中の章立てに合わせている。

本実践を行った学校では、目前に駿河湾が広がっており、生徒たちにとって駿河湾や伊豆半島といった地形は身近で実感的な対象である。しかし、自然条件は良好であるものの、授業で地形巡検に行くための十分な時間はないという課題を抱えている。なお、本実践に参加した生徒は、社会科の授業でジグソー学習を経験済みであり、また別に、絵本を活用した「理科読」についても経験を有する。

3.2. 「理科読」に用いた絵本

本研究では、本につけられたCコードが「C87**」と表記された本を絵本と定義する。

「理科読」実践者の1人である土井美香子氏が推薦した図書リストの中から、ジグソー学習の資料に適合し、本研究の授業テーマに適切な本として『日本列島水をとったら？ 海の底にも山がある！ 海底地形』[18]を選書した。

エキスパート学習には各小テーマにつき、以下のページを割り当てた。

小テーマA：日本海は湖!? (p.26-27)

小テーマB：駿河湾と鹿児島湾のでき方のちがい (p.36-37,40-41)

小テーマC：瀬戸内海のでき方 (p.32-33)

3.3. 実践の流れ

図2に本実践での生徒の学習およびノート記入の手順の概略を示した。具体的な授業進行は以下のように行った。

1時限目 (2016年3月8日)

まず、日本列島の形の理由を各自で予想し、3つの小テーマについて学習前に知っていることをノートに記入させた。これを学習前記述と呼ぶことにする。

次に、3名1班のホームグループをつくった。その後、ホームグループ内で自分が担当する小テーマを決め、絵本資料の該当ページを各自で読んだ。教師は必要に応じて個別に支援を行った。

2時限目 (2016年3月9日)

小テーマごとのエキスパートグループに分かれて、資料絵本の読み込みと討論を行った。その後、ホームグループに戻って各自の担当テーマについて教え合い活動を行った。教師は必要に応じて個別に支援を行った。この後、教え合い活動により新たに分かったことをノートに記入させた。最後に、学んだことをもとにして、日本列島の形の理由についての各自の考えをまとめ、「理解したことのまとめ」としてノートに記入させた。これら教え合い活動後のノート記述を学習後記述と呼ぶことにする。

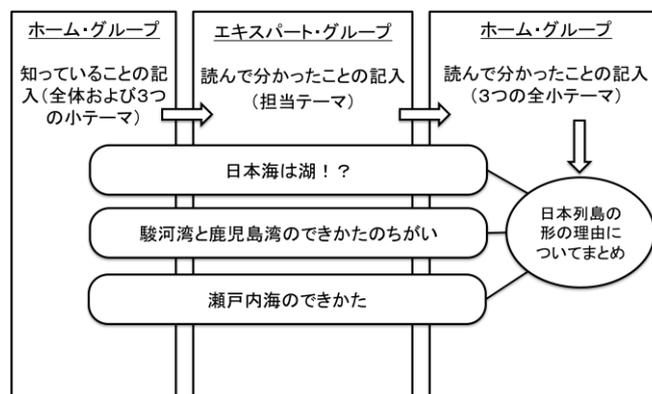


図2：学習およびノート記入の手順

3.4. 生徒のノートの記述，および教師のみとりの分析

学習の過程および学習前後での生徒の変化を調べるため，生徒のノートの記述と，教師がみとった生徒の学びの過程を分析した．この分析においては，

- ①既習事項とのつながり
- ②大地の変化の原因や結果となる地表の事物とのつながり
- ③大地が変化する実感

の3つの観点を設定し，ノートの記述にテーマに直接関連する単語があることをもって，生徒が理解できたとみなすこととした．また，エキスパートグループから，ホームグループに戻った際には，資料絵本の該当ページにあるイラストを用いながらグループの他のメンバーに説明を行っており，どのホームグループでも，各資料のエキスパートとなった生徒が正しく説明を行っているとみなすこととした．

生徒のノートの記述の分析 2回の授業実践後に生徒のノートを回収し，生徒の記述を電子データにした．このデータからテキストマイニングにより頻出語のリストを作成し，実践前後での頻出語の比較を行った．表1に示すように，上述の3つの観点ごとに，各観点のもとでの言葉の分類を行った．表1には各分類に属する単語例を示している．このような分類によって，生徒の理解内容を分類された言葉の分布により特徴付けることを試みた．

表1：ノート記述分析の観点と言葉の分類

観点	各観点のもとでの言葉の分類	単語例
既習事項とのつながり(表2)	既習事項にまつわる事柄	“プレート”，“火山”
	新しい地学的単語	“トラフ”，“カルデラ”
	自己評価	“分かった”，“(予想などが)あっていた”
	関心・意欲	“(もっと)知りたい”，“おもしろい”
大地の変化の原因や結果となる地表の事物とのつながり(表3)	特徴的な地形	“駿河湾”，“伊豆半島”
大地が変化する実感(表4)	形に関する単語	“今の形”
	日本列島の形の変化	“(形を)変える”
	土地のつながり	“くつつく”，“つながる”
	土地の分離	“分離”，“離れる”
	時間	“だんだん”，“長い間”

教師による生徒の学習のみとりの分析 2回の授業実践後に，授業者である教師にインタビューを行い，教師から見た生徒の学習や理解の状況を検討した．

4. 結果と考察

4.1. ノートに表現された生徒の学びの過程

17名分のノートに記述された総数303文の生徒による記述文から、表1の分類に従って語の抽出を行った。表1の3つの観点それぞれを、表2～4に分けて表示している。次の2段階で、文のグループ分けと語の分類・抽出を行った。

1) 文のグループ分け：まず、各観点に該当する記述文をテーマ（全体および3つの小テーマ）ごとに分け、さらに学習前後にグループ分けした。

2) 語の分類・抽出：1)でグループ分けした文から、表1の2列目に示した分類に相当する語を抽出した。

表3～6に示した語数は、各分類に該当する語の数である。割合は、各グループの文の総数に対する、各分類の該当語数の割合を示す。従って1文あたり1個以上の該当語が現れた場合は、割合は1以上となる。

表2に、1)のテーマグループごとに学習前後で記述された文の数の一覧を示す。全体テーマ及び小テーマA～Cのいずれも、学習後の文の量が学習前を大きく上回っていた。全てのグループでの文の量の増加は、ジグソー法による絵本の学習の効果を示すものと考えられる。以下、4.1.1及び4.1.2のセクションで表2の各文グループについて、分類された語の出現数及び割合を検討する。

表2：テーマごとの学習前後の文の量の比較

文のグループ分け		
テーマ	学習前後	文の数
全体テーマ 「日本列島の形の理由」	前	31
	後	83
小テーマA: 「日本海は湖!?!」	前	9
	後	48
小テーマB: 「駿河湾と鹿児島湾のできかたのちがいがい」	前	13
	後	59
小テーマC: 「瀬戸内海のできかた」	前	4
	後	56

図3にグループ分けされた文の中に出現した語の数を、テーマごとに分けて図示した。これらは表3～5の各行の出現語数の和に相当する。学習前後で語の総数の増加が明瞭であるが、3観点中では「大地の変化の原因や結果となる地表の事物とのつながり」に関する語は他に比べて少数であった。学習前は、大地の変化の機構や事物の関連性についての認識は高くなかったのではないか。また、「既習事項とのつながり」観点は学習前後での増加が著しく、ジグソー学習により知識のつながりが促進されたことが示唆される。

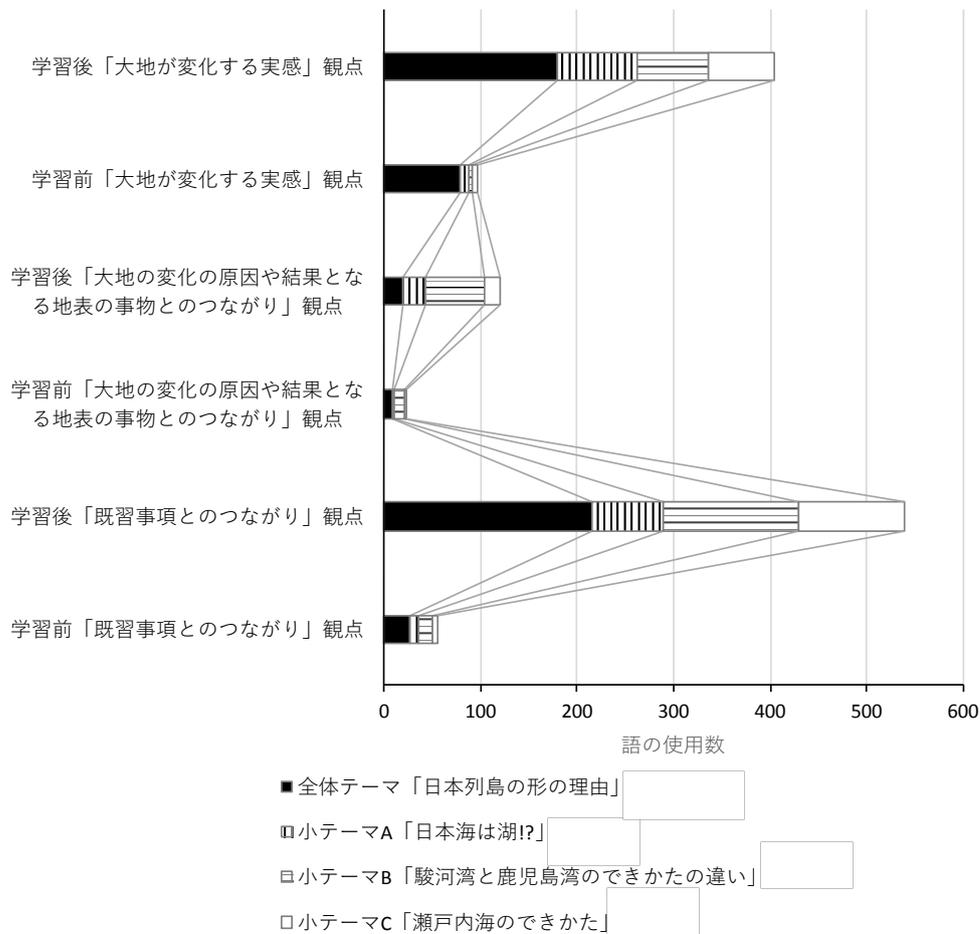


図 3：各観点及び学習前後でグループ分けした文の中に出現した語の総数の比較

4.1.1. 各視点に応じた単語の分析

全体および各小テーマについて、各グループの文の数と、語の分類の出現単語数および割合を表 3～5 に示す。

表 3：「既習事項とのつながり」観点に関する語の記述量

文のグループ分け		語の分類			
テーマ	学習前後	既習事項にまつわる単語数[語] (割合[語/文])	新しい地学的単語数[語] (割合[語/文])	自己評価の単語数[語] (割合[語/文])	関心・意欲に関する単語数[語] (割合[語/文])
全体テーマ	前	27(0.87)	0(0)	0(0)	0(0)
「日本列島の形の理由」	後	166(2.0)	6(0.072)	30(0.36)	14(0.17)
小テーマ A:	前	9(1.0)	0(0)	0(0)	0(0)
「日本海は湖!?!」	後	69(1.44)	4(0.083)	0(0)	0(0)
小テーマ B:	前	14(1.1)	0(0)	0(0)	0(0)
「駿河湾と鹿児島湾の できかたのちがいがい」	後	115(1.9)	26(0.44)	0(0)	0(0)
小テーマ C:	前	4(1.0)	1(0.25)	0(0)	0(0)
「瀬戸内海のできかた」	後	82(1.5)	27(0.48)	0(0)	0(0)

「既習事項とのつながり」観点に関する言葉については、表3に示されるように、学習前後とも文が書かれた項目について、単語の出現数、割合ともに学習後が学習前を上回った。さらに出現割合の値が1以上であることから、該当する語が1文あたり平均1-2回にわたり活用されたことがわかる。

また、小テーマについての記述では現われなかった自己評価および関心・意欲に関連する語も、最後のまとめには出現していた。これは学習に関する充足感を示唆する。

表4:「大地の変化の原因や結果となる地表の事物とのつながり」観点に関する語の出現数と割合

文のグループ分け		語の分類
テーマ	学習前後	特徴的な地形に関する単語数 [語] (割合[語/文])
全体テーマ 「日本列島の形の理由」	前	9(0.29)
	後	20(0.24)
小テーマ A: 「日本海は湖!?!」	前	1(0.11)
	後	23(0.48)
小テーマ B: 「駿河湾と鹿児島湾のできかたのちがい」	前	11(0.85)
	後	61(1.0)
小テーマ C: 「瀬戸内海のできかた」	前	2(0.50)
	後	17(0.30)

「大地の変化の原因や結果となる地表の事物とのつながり」観点に関する言葉については、表4に示すように、ジグソー学習後に単語の利用数が顕著に増加した。しかしながら、この観点については、学習前の記述総量が、他の2観点に比較して最も少なかったことが特徴といえる(図3参照)。地形変化と地表の事物とのつながりに関して、形を視覚的に表現した絵本資料の学習効果は強く現れたものといえよう。

表5:「大地が変化する実感」観点に関する言葉の分類

文のグループ分け		語の分類				
テーマ	学習前後	形	日本列島の形の変化	土地のつながり	土地の分離	時間
全体テーマ	前	10(0.32)	12(0.39)	26(0.84)	14(0.45)	17(0.55)
「日本列島の形の理由」	後	34(0.41)	71(0.86)	22(0.27)	9(0.11)	43(0.52)
小テーマ A:	前	0(0)	1(0.11)	3(0.33)	2(0.22)	2(0.22)
「日本海は湖!?!」	後	7(0.15)	44(0.92)	11(0.23)	9(0.19)	12(0.25)
小テーマ B:	前	0(0)	0(0)	3(0.23)	1(0.077)	0(0)
「駿河湾と鹿児島湾のできかたのちがい」	後	11(0.19)	39(0.66)	11(0.19)	7(0.12)	6(0.10)
小テーマ C:	前	0(0)	2(0.50)	2(0.50)	0(0)	1(0.25)
「瀬戸内海のできかた」	後	13(0.23)	41(0.73)	5(0.089)	2(0.036)	8(0.14)

表5に「大地が変化する実感」観点に関する言葉の使われ方を示す。学習前記述である全体予想の段階で、大地の変化の実感に関しては、土地のつながりと土地の分離、および時間に関しての表現の割合が多い。このことから生徒たちが日本列島の形を変化の概念によって捉えていたことが示唆される。表4と5を比較すると、変化の原因についての言葉は比較的少なく、変化の様態については想起される言葉が多いことが見られる。絵本資料の学習後には、変化の様態について、さらに言葉の利用数が増加している。

また、表5の語の分類のうち、形に直接関係する、「形」と「日本列島の形の変化」については、学習後の語の使用量が著しく増加している。これは絵本資料により形の認識が誘起されたことを示唆する。

以上から、本を読んだり教え合いをしたりする以前に知っていたことと、読んで分かったこととを、学習前後の語の使用で比較すると、すべての視点で記述数が増えていることが確認された。特に既習事項に関する単語の記述が増えたことから、生徒たちが学習した内容を再認識し、新しい学習課題を考えるために関連語を活用できるようになったと考えられる。同様に、日本列島の形の変化に関する記述の増加から、形への注目が高められ、日本列島の形が変わるという実感を生徒たちが得られたと考えられる。

4.1.2. ノートの記述全体を通しての単語の分析

ここでさらに、記述の中で頻出した単語を抽出した結果を表6に示す。

表6：ノートの記述に頻出した単語（上位5語）

文のグループ分け		単語(出現数:文数に対する割合)
テーマ	学習前後	
全体テーマ	前	もともと(13語:0.42), 離れた(11語:0.35), くつつく(10語:0.32), 1つだった(9語:0.29), 大陸(7語:0.22)
「日本列島の形の理由」	後	日本(35語:0.42), プレート(27語:0.33), 動く(24語:0.29), 今(20語:0.24), 火山(18語:0.22)
小テーマA:	前	大陸(4語:0.44), つながる(2語:0.22), 湖(2語:0.22), もともと(2語:0.22)
「日本海は湖!?!」	後	大陸(19語:0.40), 湖(14語:0.29), 日本海(11語:0.23), プレート(8語:0.17), 動く(8語:0.17), できる(8語:0.17)
小テーマB:	前	湾(9語:0.69), 駿河(6語:0.46), 日本一(5語:0.38), 深い(4語:0.31), 相模(2語:0.15), 半島(2語:0.15), くつつく(2語:0.15), 伊豆(2語:0.15)
「駿河湾と鹿児島湾のできかたのちがいがい」	後	湾(40語:0.68), できる(20語:0.34), 火山(19語:0.32), 鹿児島(16語:0.27), 駿河(15語:0.25),
小テーマC:	前	くつつく(2語:0.50), 浸食(2語:0.50)
「瀬戸内海のできかた」	後	海(17語:0.30), できる(14語:0.25), 瀬戸内海(11語:0.20), 陸(10語:0.18), 流れ込む(7語:0.13), 地形(7語:0.13), 海水(7語:0.13)



図 4：小テーマ A 「日本海は湖!？」資料（[17]p.26-27 より転載）



図 5：小テーマ B 「駿河湾のでき方」資料（[17]p.36-37 より転載）

小テーマ B については、生徒たちにとって身近な「駿河湾」が「日本一」「深」いものであり、「たくさん」の「生物」が「住」んでいることは知っていたが、駿河湾以外についての記述は見られなかった。しかし学習後には、「鹿児島湾」は「火山」によって「できた」カルデラであることが理解されたことに加え、「駿河湾」についても伊豆半島が移動したことによって生まれたトラフであるというように、形から別の湾との間の具体的な関連付けが進んだ。絵本資料（図 5, 6）で形のイメージが強化されることにより、深い理解が得られたといえよう。

表 6 から明らかなように、学習前から日本列島が「もともと」「1つ」に「くっつい」ていたものが「離れ」てできたという推測をしていた生徒が多かった。しかし、具体的な地形についてはあまり記述されていなかった。これは、列島の運動についての概念はあるものの、具体的な形のイメージに結びついた知識になっていないこと、列島の地形が列島の運動と関連付けられていないことを意味する。

小テーマ A の日本海については「大陸」と「つながって」いたことを記述した生徒が少数いたが、学習後には、多くの生徒に、「日本海」は「湖」であった、「プレート」が「動く」ことで「大陸」から離れて日本列島が「できた」という内容の、より具体的な記述が確認された。このことから、生徒たちは資料(図 4)のメインの図だけでなく、ページ下方にあるプレートに関する記述も読み込み、列島の地形と列島の運動とを関連付けられるようになったと考えられる。



図 6：小テーマB「鹿児島湾のでき方」資料（[17]p.40-41 より転載）



図 7：小テーマC「瀬戸内海のでき方」資料（[17]p.32-33 より転載）

小テーマCの瀬戸内海についても、学習前にはあまり知っていることは無かった。しかし学習後には、絵本資料（図 7）によって「瀬戸内海」はもともと「陸」であったところに「海／海水」が「流れ込む」ことでできた「地形」であることなどが理解された。

まとめの記述をみると、上述の内容を踏まえつつ、「日本」列島の形は「プレート」の「動き」や「火山」などの影響で「今」も変わりつつあることが分かった、ということが確認されている。絵本資料の表現と形の概念に接することで、生徒の記述がより具体的になることが明らかになった。

4.2. 教師が見とった生徒の学びの過程

2016年3月9日の授業実施後、ならびに2016年5月16日に授業者の教師にインタビューを実施して以下の結果を得た。回答には通し番号を付加している。

問1 既習事項とのつながりについて

回答1「生徒にとって『同じ時期に勉強したこと』程度にしか思えない『火山』『地震』『地層』『プレート』という学習内容が、『日本列島の形を考える』という学習課題によってつながった。」

この回答は、生徒らが絵本の中から新しい知識を吸収しつつ、形を考える学習課題を探究する中で、学んだことを振り返り、自分の中で再構築していった過程を教師がみとったことを示唆する。

回答2「本を取り入れた授業では、生徒らが本から新しい事実や情報を見出すとともに、『学習したことを使う』時間が自然に生まれた」

この回答は、絵本を用いることが学習指導要領解説に示された狙いを実現するきっかけとなったことを示す。

問2 大地の変化について

回答3「日本海、駿河湾と鹿児島湾、瀬戸内海という、一見つながりの薄い地形が日本列島形成過程で『大地の変化』としてつながりを持つと気づいた」

この回答から、直接目で見たり、あるいは実感したりすることの難しい大地の変化について、「日本列島の形」という目に見える形を通して理解が深まったことが示唆された。

問3 ジグソー法と絵本の組み合わせについて

回答4「絵本を用いたジグソー学習では、通常の授業での“よくできる子”ではない生徒たちが、とても活発に話し合い、学び合い、理解を深める様子が確認できた」

同様に、生徒のノートにも「エキスパートで話し合うと、ふかくふかく考えられたりしっかり話し合えたりできたのでよかったです」というコメントが見られた。これらの発言からジグソー学習という手法によって、自分の学びが深められたと実感した生徒がいたことが確かめられた。本実践においては特に、絵本を用いたジグソー学習により「日本列島の形」と「地球の活動」とのつながりの理解が確立されたと考えられる。

問4 全体について

回答5「教科書以外の本を使うことで、生徒らの『わかった』がより高い次元になった」

教師のこの実感は、教科書を用いた基本的な学びが土台にあることが前提になっていると推察される。

回答6「たった1冊の本で大単元（19時限分）を有機的につなぎ合わせることができた」、「生徒らが、学んだ知識を活用する場面を生み出すことができた」

回答7「文字情報＋イラストの情報が詰まっているページから、生徒は各自の力に応じて読み出すことができた」

これらの回答は、絵本が知識の横断的活用を促し、形を通じた概念の再構築が生徒の気づきと理解の定着に効果的であることを示唆する。

5. 結論と今後の展望

科学的用語、概念を用いた生徒の書きことばによる記述は、生徒がどれだけ知識や概念を活用できるかを大きく反映する。生徒のノートに現れる用語の比較から、形の概念を生かした教材を用いたジグソー学習活動前後で、広い知識領域の課題について活用できる知識と概念が増加したことが示唆された。科学的な絵本の表現と、形のイメージの強化が、生徒の知識を広げ、関連付け、具体化することが観察された。

授業を行った教師へのインタビューから、教師から見とった生徒の姿として、生徒は教科書で学んだ知識を土台としながら、絵本を用いたジグソー学習を通じて、広範囲の知識を具体的なイメージを伴って関連付けすることができ、地形の成り立ちに関するより深い

理解を身につけていた、という認識が持たれていた。

本研究を通して、ジグソー学習と組み合わせて行われた、生徒自身による「理科読」により、実験や観察が困難な単元でも、生徒が実感を伴った理解を得ていくことが可能であることが示唆された。特に本研究での題材では、絵本の表現により強化される形のイメージが、知識の関連付けに寄与し、生徒自ら活用し表現することを助けることが示唆された。

以上のように、学習に「理科読」を取り入れることは、生徒たちが既習事項を「活用する」時間を生み出し、既習事項のつながりを意識させる役割を果たすものと考えられる。本研究では、地形という形態が重要な情報を持つ課題を検討したが、今後は異なる性格の単元での実践を行うことで、個別の「実生活」を生きる子どもたちが理科読によって実感を伴った共通的科学的理解を得ることができるようになるかどうかを明らかにしていきたい。これらの実践をもとに、様々な異なる性格を有する単元に「適した本」とその使い方を明らかにしていくことが必要である。

謝辞

本研究にあたりご協力いただいた河村嘉之先生・小谷田照代先生（静浦小中一貫校）、土井美香子氏（NPO法人ガリレオ工房）、著作の利用許諾をいただいた徳間書店に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 文部科学省、『中学校学習指導要領解説 理科編』, (1998) .
- [2] ジョン・デューイ著・市村尚久訳,『経験と教育』, 講談社学術文庫(2004):29.
- [3] 国立教育政策研究所,「OECD 生徒の学習到達度調査～2012 年調査国際結果の要約～」, http://www.nier.go.jp/kokusai/pisa/pdf/pisa2012_result_outline.pdf (2016 年 8 月 30 日確認).
- [4] 国立教育政策研究所,「国際数学・理科教育動向調査の 2011 年調査(TIMSS2011)国際調査結果報告 (概要)」, http://www.nier.go.jp/timss/2011/T11_gaiyou.pdf (2016 年 8 月 30 日確認).
- [5] [2]と同:25
- [6] [2]と同:30
- [7] 『中学校 科学 1』, 学校図書(H.23 検定).
- [8] 『自然の探求 中学校理科 1』, 教育出版(H.23 検定).
- [9] 『未来へひろがるサイエンス 1』, 啓林館(H.23 検定).
- [10] 『理科の世界 1 年』, 大日本図書(H.23 検定).
- [11] 『新しい科学 1 年』, 東京書籍(H.23 検定).
- [12] 滝川洋二編,『理科読をはじめよう 子どものふしぎ心を育てる 12 のカギ』, 岩波書店 (2010).
- [13] 大貫麻美・原口るみ・土井美香子・瀧上豊,「本を通して自然科学を学ぶ「理科読」の歴史と実践的研究への展望」,『帝京平成大学児童学科研究論集』6 (2016) : 69-79.

- [14] Karen Ansberry and Emily Morgan, "Picture Perfect Science Lessons", NSTA Press(2010).
- [15] "Outstanding Trade Books for Students K-12",
<http://www.nsta.org/publications/ostb/> (2016年8月30日確認).
- [16] Aronson, E., and Patnoe, S. Cooperation in the Classroom: The Jigsaw Method(3rd ed.). Pinter & Martin Ltd. (2011).
- [17] 友野清文, 「ジグソー法の背景と思想—学校文化の変容のために—」, 『学苑 総合教育センター・国際学科特集』 895(2015):1-14.
- [18] 加藤茂・伊藤等 監修, 『日本列島水をとったら? 海の底にも山がある! 海底地形』, 徳間書店 (2015) .

編集事務局より：高木 隆司「内外圧力差による弾性円管の座屈」（形の科学会誌第31巻第2号，P38-50）

標記論文において下記の誤りがありました。著者・関係者にご迷惑をおかけしたことをお詫びして、訂正させていただきます。学会ホームページに掲載されている PDF 版では下記の修正が行われています。

記

- 1) p. 40：図 2.2 と「第 1 切で述べたように」の段落の間に以下の段落および式を挿入する。

ここで求めた力は常に円管の周方向に働いているので、この事情は、図 2.2 のように長さ $\pi\Delta R_0$ 、奥行き W 、厚さ D の平板に両側から $WR_0\Delta p$ の力がかかり、そのために $\pi\Delta R_0$ だけ縮む場合と同じである。このとき、縮む割合 $\Delta R_0/R_0$ と力との関係は、ヤング率 E を用いて次式で与えられる。

$$\text{力} = WR_0\Delta p = E \frac{\Delta R_0}{R_0} WD, \quad \text{したがって} \quad \Delta p = E \frac{\Delta R_0}{R_0} \cdot \frac{D}{R_0} \quad (2.1)$$

なお、断面 AB 内に働く圧力は Δp よりはるかに強く、(2.1) の左の式で表した力を幅 WD で割ったものであり、 $E \cdot \Delta R_0/R_0$ に等しい。

- 2) p. 46：(4.4) 式を次の式で置きかえる。

$$\begin{aligned} U_p &= \Delta p C \cdot \left[\frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} (1 + a \cos 2s) (1 - 2a^2 \sin^2 2s - 2a^4 \sin^4 2s + \dots) ds - \frac{1}{4} \pi \right] \\ &= \Delta p C \int_0^{\pi/2} (-a^2 \sin^2 2s - a^4 \sin^4 2s + \dots) ds \end{aligned} \quad (4.4)$$

- 3) p. 47：(4.6) 式を次の式で置きかえる。

$$a^2 = x = -A/B = \frac{2(\Delta p C - 9)}{53 - 3\Delta p C} \quad (4.6)$$

以上

編集事務局より：佐川 立昌，川崎 洋，古川 亮「内外圧力差による弾性円管の座屈」（形の科学会誌第31巻第2号，P65-76）

標記論文において下記の誤りがありました。著者・関係者にご迷惑をおかけしたことをお詫びして、訂正させていただきます。学会ホームページに掲載されている PDF 版では下記の修正が行われています。

記

- 1) p. 65 および目次：タイトルに誤りがありました。
（誤）「表題構造化光投影による3次元計測の分類とワンショット動体形状計測法」
（正）「構造化光投影による3次元計測の分類とワンショット動体形状計測法」

- 2) Abstract：改行を除く。

以上

根岸 利一郎「ひまわりの黄金比 形の科学への入門」

宮本 潔

1. はじめに

本書は副題にもあるように形の科学への入門書である。といっても形の科学に含まれる領域は広いので本書は「点配置の問題」にかんする入門書ということになるであろうか。身の回りの自然に観察されるヒマワリの種などの連なりらせん、葉物野菜などのらせん葉序、パイナップル鱗片の連なりらせんからフィボナッチ数。黄金比などが関係することが示されている。

また、ヒマワリやパイナップルのらせん配置を画素に利用する方法、海岸線の複雑さの評価、河川の形状についてのフラクタル的な扱いについても触れる。さらに、画像表示の問題などが取り上げられる。

科学の研究というのは素晴らしい充実した環境ならびにお金が必要と考えている方が多いだろうが、その種は身の回りに転がっていて工夫次第で進展できるものだという好例が本書に示されているのではなかろうか。

本書は第1章から第7章までの第I部「らせんを科学する」と第8章から第14章までの第II部「らせんを応用する」の二部構成になっている。それでは、各章ごとに本書の内容をたどってゆこう。

2. 第I部 らせんを科学する

著者は身の回りに咲く花の花びらの枚数を手始めに、ネジバナのらせん、ミクロの世界の分子構造のらせんに注目する。さらにヒマワリなどのつらなりらせんはフィボナッチ数や黄金比に関連することを示す。(第1章)

次に、ヒマワリの種の連なりらせん数がフィボナッチ数であることを確認する。連なりらせんにより円を充填してゆく。サボテンのトゲの連なりらせんについてもフィボナッチ数列の整数倍になっていることを示す。(第2章)

著者は次にハクサイやキャベツなどの葉物野菜、セイタカアワダチソウの葉の配列、特に葉序の開度を調べている。らせん葉序の開度 ϕ は 137.5° で、黄金角付近である。この角度に保たれるのは葉が出れば枚数に関係なくいつでもうまく散らばり、重なりにくくなることを意味する。(第3章)

パイナップルの連なりらせんと松カサの鱗片の連なりはフィボナッチ数である。パイナップル配列の矩形充填、点配列の角度によらない一様性について確認した。鱗片の配置、矩形のパイン充填、フィボナッチ数の出現についても取り上げる。(第4章)

ヒマワリの種の連なりらせんを構成する点配列を離散フーリエ変換すると連なりがピークとなって現れ、計数しやすくなる。フーリエ変換はらせん葉序のハクサイ、キャベツなどの開度や個数などを変えた充填図にフーリエ変換を利用すれば連なり数を決定できる。(第5章)

キャベツの葉序を観察して、時計回りと反時計回りの比率がほぼ同数であり、親株の側芽の観察でも葉序の回転方向はほぼ同数であった。葉序の方向は、太陽光の向き、傾斜角、給水位置、根の切断に無関係であった。葉序方向の決まる時期は観測から第3葉の形成期前後にあるという証拠が見いだされた。(第6章)

自然の景色はフィボナッチという窓を通して複雑ではあるが調和して見える。エントロピーを最大にする条件から黄金比が導かれる。フィボナッチ数が最も自然にふさわしいのなら、黄金比は最も自然な数、“Most Natural Number” と呼ぶに相応しい。(第7章)

3. 第II部 らせんを応用する

複雑さの比較はどうすればよいのか。海岸線の長さはコンパスの幅によって異なる。ボックスカウンティング法により、複雑な海岸線となだらかな海岸線を測ってボックスの一边の長さを対数横軸、ボックス内に入った海岸線の回数の合計を対数縦軸にプロットするとほぼ直線になる。その他、水路系の複雑さの解析を紹介する。(第8章)

矩形の短辺に対する長辺の比が黄金比になる長方形は黄金長方形として知られる。この矩形の長辺を黄金比で分ける線で分割してできる正方形を除いた矩形は元の矩形と相似になる。その小さい矩形を同じ方法で分割してできるさらに小さい矩形は、再び元の矩形と相似になる。この繰り返しによって自己相似形としてのフラクタル矩形が作れる。この他さまざまな自己相似矩形が示される。(第9章)

ディスプレイの画像構成は画素が等間隔に並べられている。パイン配置による画像表示は一様に表示され忠実な再現が認められる。ヒマワリ配置での表示ではほぼ一様に表示されている。球面表示では周辺部が湾曲する。(第10章)

モアレ縞は等間隔な縞模様と画像表示装置の等間隔な画素が干渉して起こす現象である。パイン配置は、画素が等間隔でないという特徴があり、モアレに対して大きく軽減できることがわかる。パイン配置を画素配置として利用すればモアレ軽減に役立つであろう。(第11章)

データサンプリングにパイン配置のサンプリングとヒマワリ配置のサンプリングを試みた。前者では通常の画像であれば元画像の20%程度の画素数のサンプリングとその表示で元画像の内容を認識できる。後者では画素の一様さが保たれてはいるが4%以下では識別が難しくなる。(第12章)

画像全体を時間的に早く認識するため、分散化表示の方法の一つとして高速レンダリングが知られている。アンダーソンによる方法は変形フィボナッチ数を利用して対象空間内の位置を重複することなくばらして求めるものである。(第13章)

自然界では積分の解が解析的に求まらないことが一般的である。それゆえ、非可積分の問題では区分を加え合わせて数の集合を得る数値積分が重要な意味を持つ。区分点数が任意のどんな数であっても一般フィボナッチ数による分点配置にすれば積分制度が非常に良いことである。パイン配置の分点は任意の矩形と任意の分点数での数値積分に利用できる。(第14章)

4. おわりに

補足には、本文に関連した計算の具体的な用法がまとめられている。たとえば、Excel の活用法やグラフ化、Mathematica の利用法は読者が実際に数値計算を試みる際、役立つと思われる。

参考文献は多数掲げられ、本書の理解の手助けまた補足になるであろう。索引も完備しており、読みやすい学術書になっている。

書籍情報

書名：ひまわりの黄金比 形の科学への入門

著者：根岸利一郎

ISBN：978-4-535-78804-6

判型：A5

ページ数：160 ページ

発行年月：2016 年 04 月

本体価格：2,200 円



○新入会の皆様(敬称略)

原口 るみ

東京学芸大学連合大学院

○新入会の皆様のご紹介(敬称略)

このコーナーでは、交流の促進を目的として、新入会の皆様の「主要研究分野」(Aと略記)と「形の興味」(Bと略記)、もしくは、お寄せいただいたご自身によるプロフィール記事(Cと略記)を掲載します。

原口 るみ

A: 教育学**B:** 教育、特に理科教育やSTEM教育に関連のあるもの(生き物の形、身近な技術に見られる形、地形、分子の形など)

○流れの画像データベースのご案内

FORMA を出版している Scipress の web サイト(Forma が掲載されているサイト)上の次の URL に e-Library が公開されています。

<http://www.scipress.org/e-library/index.html>

この中の、「Flow Visualization」

<http://www.scipress.org/e-library/fv/index.html>

は流れを可視化した高解像度の貴重な画像です。ぜひ一度ごらんください。

○2016年度形の科学会第2回運営委員会議事

日時：2016年10月8日(土) 11:45-12:45

場所：〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 国立研究開発法人 産業技術総合研究所つくば本部

中央第1つくば本部・情報技術共同研究棟 共用講堂1F 小会議室

出席者(敬称略)：石原正三、高木隆司、高田宗樹、種村正美、手島吉法、西垣功一、原田新一郎、松浦昭洋、松浦執、松岡篤、宮本潔、山岡久俊、山口喜博

議題：

(1) 会員関係報告：2016年10月3日現在 399名 (2015年11月20日 397名)

(2) 2016,17年度役員が確認された

[幹事]

庶務幹事：種村 正美

財務幹事：宮坂 寿郎

渉外・広報幹事：石原 正三、塩澤 友規、手嶋 吉法

出版幹事：高田 宗樹、平田 隆幸

FORMA 編集委員長：高田 宗樹

会誌編集委員長：平田 隆幸

学会賞幹事：松岡 篤

監査役：小森 雄太

[そのほかの諸担当]

FORMA 編集幹事：高田 宗樹、日高 芳樹

会誌副編集委員長&会誌編集事務局長：吉野 隆

形シュレー等企画：高田 宗樹

学会 web サイト管理：杓名 健一郎、海野 啓明

シンポジウム開催支援：手嶋 吉法、石原 正三

(3) 2016年度活動および予定について報告された

・形の科学シンポジウムを次のように開催した。

第 81 回：「量子化学とかたち」2016 年 6 月 3 日（金）-5 日（日）統計数理研究所（東京都立川市）（世話人：西垣功一、中村振一郎）

第 82 回：「産業技術とかたち」2016 年 10 月 7 日（金）-9 日（日）産業技術総合研究所（茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7）（世話人：中島善人）

- 会誌第 31 巻 1～3 号を刊行。
- FORMA Vol.31 を刊行。
- 2016 年度「かたちシユール」は検討中。
- 日本地球惑星科学連合「遠洋域の進化」セッション(2016/5/23)を開設し、岸本直子氏と佐藤峰南氏に招待講演を依頼。
- 第 18 回日本感性工学会大会を協賛した。
- 新潟大学旭町学術資料展示館サテライトミュージアム企画展示「ジオパークの石ころ展」(2016/7/13～8/27) を後援した。
- 第 18 回日本感性工学会大会(2016/9/9～9/11)を協賛した。
- IEEE The 11th International Conference on Computer Science & Education(ICCSE 2016)の形の科学サテライトセッション”Forms and Fundamental Fields”を福井大学で開催した。
- 新潟大学「形の科学研究センター」において下記の活動が行われた。
 - 2016 年 9 月 3 日（土）【シンポジウム】放散虫・魚・樹木のかたち
 - 2016 年 6 月 21 日（火）【講演会】カイエビのかたち
 - 2016 年 12 月 21 日（水）【講演会】放散虫のかたち

(4) 2017 年度活動計画について報告された。

- シンポジウム予定について報告された。

第 83 回： 2017 年 6 月ごろ。金沢工業大学（石川県野々市市）（世話人：出原立子）

第 84 回： 2017 年 11 月ごろ。長崎大学（長崎県長崎市）（世話人：小川進）

（第 85 回： 2018 年 6 月ごろ。東北大学（世話人：村田智））

- 会誌第 32 巻 1～3 号を刊行する。
- FORMA Vol.32 を刊行する。
- 2017 年度「かたちシユール」。
- 国際放散虫研究集会（InterRad）を共催する。2017 年 10 月 22-27 日。

<http://interrad2017.random-walk.org>

(5) その他（検討中の事項）

- ・学会への寄付を受け付ける。他学会での運用を参考に検討する。寄付者には承諾が得られれば会誌に寄付者名を紹介する。
- ・シニア会員（長年にわたり学会を支援していただいた方に謝意を表し、御退職後も形の科学研究に関心を寄せていただけるよう、年会費 2000 円程度のシニア会員制度を設けることを検討。学会の加入実績が 5 年程度あり、所属先を退職された方。自己申告制）の設定を提案する。
- ・企業展示（非会員の企業などが対象。形の研究と直接関係しない内容でもよい。シンポジウム開催の支援のため賛助金 10000 円をお支払いいただく。懇親会費は別）の受付を検討する。
- ・学会 HP へのバナー広告の掲載受付（12000 円/年）を検討する。

形の科学会誌の原稿募集

本誌は、“かたち”に関連した研究を促進するため、high quality な論文の発表、及び、できるかぎり自由に意見を発表できかつ討論できる場を提供することを目的として、原稿を募集しています。

原著論文(original paper)、解説論文(review paper)、速報(rapid communications)、討論(commentary)、講座(単発および連載)、エッセイ、交流、ニュースなどを掲載し、形の科学会の会員は本誌に投稿することができます。本誌に投稿された論文(original paper, review paper)は、査読過程を経てから掲載することを原則とします。また、速報、討論、講座、エッセイ、交流、ニュースなどに関しては、より自由な発表場所を提供することを旨とし査読過程を経ずに掲載しますが、編集委員会で掲載が不相当であると判断された場合は、改訂を求めること、あるいは掲載をお断りすることがあります。

本誌の論文を論文中で引用される時は、日本語論文の場合は、形の科学会誌、11、(1997)、1-2. 欧文論文の場合は、Bulletin of Society for Science on Form, 11, (1997), 1-2. というように引用してください。

『形の科学会誌』論文投稿の案内

1 Editorial Board

編集委員長 (Chief Editor)	平田隆幸	
副編集委員長 (Sub-chief Editor)	吉野 隆	(最適化学・地球科学)
編集委員 (Editor)	高木隆司	(物理・美術)
	種村正美	(数学・幾何学)
	本多久夫	(生物)
	鳥脇純一郎	(工学)
	宮本 潔	(医学)
	石原正三	(結晶学)

2 原稿投稿先

形の科学会誌への投稿(original paper, review paper, 講義ノートなど)は、原則的に Web からの行うものとする。Web からの投稿が不可能な場合には下記の副編集委員長宛てに送るものとする。

吉野隆 350-8585 川崎市鯨井 2100, 東洋大学 理工学部 機械工学科

Phone: 049-239-1396, Fax: 049-233-9779, Email: tyoshino@toyo.jp

いずれの場合も、投稿から一週間の間を受け付けた旨の連絡が届かない場合には上記副編集長宛に問い合わせるものとする。

3 投稿論文の処理過程

- 1) 編集事務局は、投稿論文を受け取った時点で、論文の種類・受付日を付加してオリジナル原稿1部を副編集委員長に送る。
- 2) 編集委員会は、**original paper, review paper** に関しては、査読者1名を決めて依頼し、修正等の過程を経て受理決定をおこなう。受理原稿は、受理日をつけて副編集委員長に送る。
- 3) 査読を必要としないもの（エッセイ、交流等）に関しては、別に査読者を決めず、編集委員もしくは編集事務局の判断で著者に修正を依頼し、受理の決定をする。受理原稿は、副編集委員長に送る。
- 4) 副編集委員長は、各号の内容の編集をおこなう。
- 5) 当面、受理原稿の掲載号は次のように決める。原稿が、次回の形の科学シンポジウム開催日の1ヶ月前までに副編集委員長に届けば、会誌の次号に掲載する。なお、著者の特別な申し出がないかぎり、原稿の著作権は形の科学会に帰属するものとする。

原稿作成要領

写真製版可能な原稿のみを受け付けます。論文のテンプレートは <http://katachi-jp.com/gakkaishi> からダウンロードできます。テンプレートは予告なく改訂される可能性があります。投稿された原稿はそのまま印刷されますので、以下の点に注意してください。

- 1) 上下左右それぞれ約 **2.5 cm** のマージンを残す。
- 2) 1頁40ー45行程度、1行40字程度。原著論文、解説論文等は刷り上がり10頁、速報は刷り上がり4頁以内を原則とします（現在、第4種郵便物として出版していくために、この条件は少し緩くなっています）。
- 3) 図や表は、本文中に張り込み、図の下に必ずキャプションを付けてください。
- 4) 最初の頁には、タイトル、氏名・所属（できれば電子メールアドレスも）・英文 **Keywords** (5個以内)をお書きください。英文のタイトルおよび所属を併記してください。独立した英文の **abstract** をつけることを歓迎します。
- 5) タイトル、氏名・所属と本文の間（英文 **abstract** がある場合は英文 **abstract** の前）には、受付日と受理日を印刷するため、上下 **2.0 cm** のスペースを開けてください。
- 6) 引用文献は、本文の最後に「文献」という見出しとともに出現順に記してください。
- 7) ページ番号は印刷せず、原稿の右上に鉛筆で1から通し番号をつけてください。
- 8) 以上の作成要領と大きく異なる場合は、改訂をお願いすることがあります。

形の科学会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(社)学術著作権協会により許諾を受けてください。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター（(社)学術著作権協会が社内利用目的複写に関する権利を再委託している団体）と包括複写許諾契約を締結している場合にあっては、その必要はございません（社外頒布目的の複写については、許諾が必要です）。

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会
〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F
FAX : 03-3475-5619 E-mail : info@jaacc.jp

複写以外の許諾（著作物の引用、転載、翻訳等）に関しては、(社)学術著作権協会に委託致しておりません。直接、形の科学会へお問い合わせください。

学会誌に関する情報は <http://katachi-jp.com/gakkaishi> で発信しています。

形の科学会誌 Vol. 31 No. 3 (2017, 3月)

発行： 形の科学会
会長： 宮本 潔
〒321-0205 栃木県下都賀郡壬生町若草町 4-12
E-mail : tomoyami@cc9.ne.jp
編集委員長：平田 隆幸
〒910-8507 福井市文京 3-9-1
福井大学大学院工学研究科 知能システム工学専攻
phone : 0776-27-8778 fax : 0776-27-8420
E-mail : hirata@u-fukui.ac.jp
副編集委員長&編集事務局：吉野 隆
〒350-8585 川越市鯨井 2100
東洋大学理工学部 機械工学科
phone : 049-239-1396 fax : 049-233-9779
E-mail : tyoshino@toyo.jp