

ISSN 2186-6945

**Proceedings of Tokai University**  
**Research Institute of Science and Technology**

**東海大学紀要**

**総合科学技術研究所**

**2011 Vol.32**



**RIST**

**Research Institute of Science and Technology**

# 東海大学 紀要 総合科学技術研究所

---

Proceedings of Tokai University  
Research Institute of Science and Technology

**2011 Vol. 32**



## ご挨拶

---

東海大学付置研究所として、2011年4月再スタートを切った総合科学技術研究所は、2年目を迎え小規模ながらもその研究対象は、宇宙、計測技術、自然環境、有機分子までマクロからマイクロに至る広範囲にわたり、研究の成果による学術的な貢献は勿論、地域への貢献、産学の連携を視野に入れた研究を展開することを目指しております。

資源とエネルギーに乏しい日本は科学技術をもって国を立てていく必要があります。そのためにはレベルの高い優れた研究と、それに裏付けられた教育を展開することが大切です。

創設者松前重義博士の考えを具現化するため、1948年に産業科学研究所が設立され、その後、研究分野の広がりとともに学際的な研究の増加や技術開発の短期化などが強く望まれるようになり、新しい研究組織が必要となってきたことから、1978年に開発技術研究所が設立されました。これら二つの研究所を統合し総合科学技術研究所となり、現在に至っていますが、基本的理念は全く変わっておりません。具体的な成果を得るために、総合的・学際的な研究開発を行うとともに、国内外の大学、産業界、国立・公立の研究機関などとの研究技術交流を進めることにより、学術を進展させると同時に学術論文以外にも、研究所内での談話会の開催、外部研究者の交流などを通して研究・開発の成果を発信し、社会に貢献していくことを強く考えております。

2011年度「東海大学紀要 総合科学技術研究所」として研究論文を掲載し、研究所の活動の一端をご紹介します。ご高覧頂ければ幸いです。今後の研究所の活動に対しご指導ご鞭撻のほどお願い申し上げます。

東海大学総合科学技術研究所  
所長 渡邊 幹夫

## 目次—CONTENTS—

■総合科学技術研究所 所長挨拶	2
■高速度ビデオでの運動解析プログラムの開発	4
- GPGPU によるトレース高速化 -	
横山 直樹 (総合科学技術研究所)	
■2012 年 4 月に実施された分光放射照度標準電球の国家スケール変更量の推定	10
竹下 秀 (総合科学技術研究所)	
■Nonlinear Evolution of a Localized Langmuir Wave in an Inhomogeneous Unmagnetized Plasma	16
谷川 隆夫 (総合科学技術研究所)	
■フェニルスルフィニルまたはフェニルスルホニルオキシラン合成法の開発	26
渡邊 幹夫 (理学部化学科・総合科学技術研究所)	
池田 久尚 (理学部化学科)	
■2011 年度総合科学技術研究所 活動記録	32

# 高速度ビデオでの運動解析プログラムの開発

## - GPGPUによるトレース高速化 -

横山直樹（東海大学・総合科学技術研究所）

Development of Versatile Motion Analysis Program(VMAP)

- Parallel processing of correlation with GPGPU -

Naoki YOKOYAMA (Research Institute of Science and Technology, Tokai University)

キーワード：運動解析、相関計算、高速度ビデオグラフィ、GPGPU

Keywords: Motion analysis, Template Matching, High-speed videography, GPGPU

Motion analysis program for images acquired by high-speed videography was developed and tested so far. In the case of actual analysis scene, particle or object density can be very high. So some scheme of distributed computation will be required for practical use of this program. This time CUDA and OpenCL were adapted to perform cross-correlation calculation. Using GPU as calculation device, processing time can be reduced drastically.

### 1. はじめに

前報までで高速度ビデオシステムによって記録された動画を対象とし、対象物体の運動を自動解析するプログラムを開発し、その有効性を実験的に検証してきた。特に時間分解能を高めた高速度ビデオシステムにおいては、空間分解能に制限があり、各フレームにおける対象物体の位置の計測精度が低くなりがちであるが、画像相関値を評価関数とし、その極大値が得られる位置を物体位置として把握するアプローチでは、位置情報をサブピクセルの単位で求めることが可能であること示した。しかし正規化相関を用いたアプローチでは、その計算量が膨大になるために、実用的にはなんらかの計算負荷軽減が必要である。

### 2. VMAP(Versatile Motion Analysis Program for ultra high-speed videography)

このプログラムの主な特徴は以下のとおりである、

- 島津製作所の100万駒/秒超高速ビデオカメラで記録されたファイルに関しては、その内部構造までを把握しており、ヘッダ部分から撮影速度等の記録時の主要なパラメータを読み取る。
- 上記システム以外で得られた動画であっても、Windowsの標準的なAVIファイルであれば解析可能である。この場合は撮影速度等をマニュアルで正しくセットする必要がある。
- 物体の位置把握は、相互相関計算により行われる。位置検出は、サブピクセルの精度で実行される。
- 変位後の物体位置をさがすパターンは、螺旋である。これをスパイラルサーチと呼ぶ。時間分解能が十分な場合は、効率的なサーチが可能である。

- テンプレートを回転させながら相関計算を行うことで、物体の動きに回転成分が含まれている場合にも、その角度を検出することができる。
- 静止画を扱うことができる。時間的に連続する静止画は、それらを一旦 AVI ファイルに連結してから取り扱うことができる。
- 運動解析結果の軌跡を、元の動画に重ねた形で動画として出力できる。
- マニュアル解析が可能である。
- 各フレームの画像を、ヒストグラムの等値化アルゴリズムにより強調できる。
- ROI の数が多いか、またはその領域が大きいときは、相関計算にかなり時間がかかることが見込まれるが、前者の場合はネットワーク上で複数の計算機を用意することで、分散処理が可能である。
- 相関計算を工夫することで、上記のネットワーク分散処理に加えて単一ノードでも処理の高速化を図ることができる。
- 最近よく使われるようになってきた GPU を用いて並列に相関計算を行うことで、CPU のマルチコアでの並列計算による高速化以上の効果が得られた。(本報)

Fig. 1 にこのプログラムの操作パネルを示す。

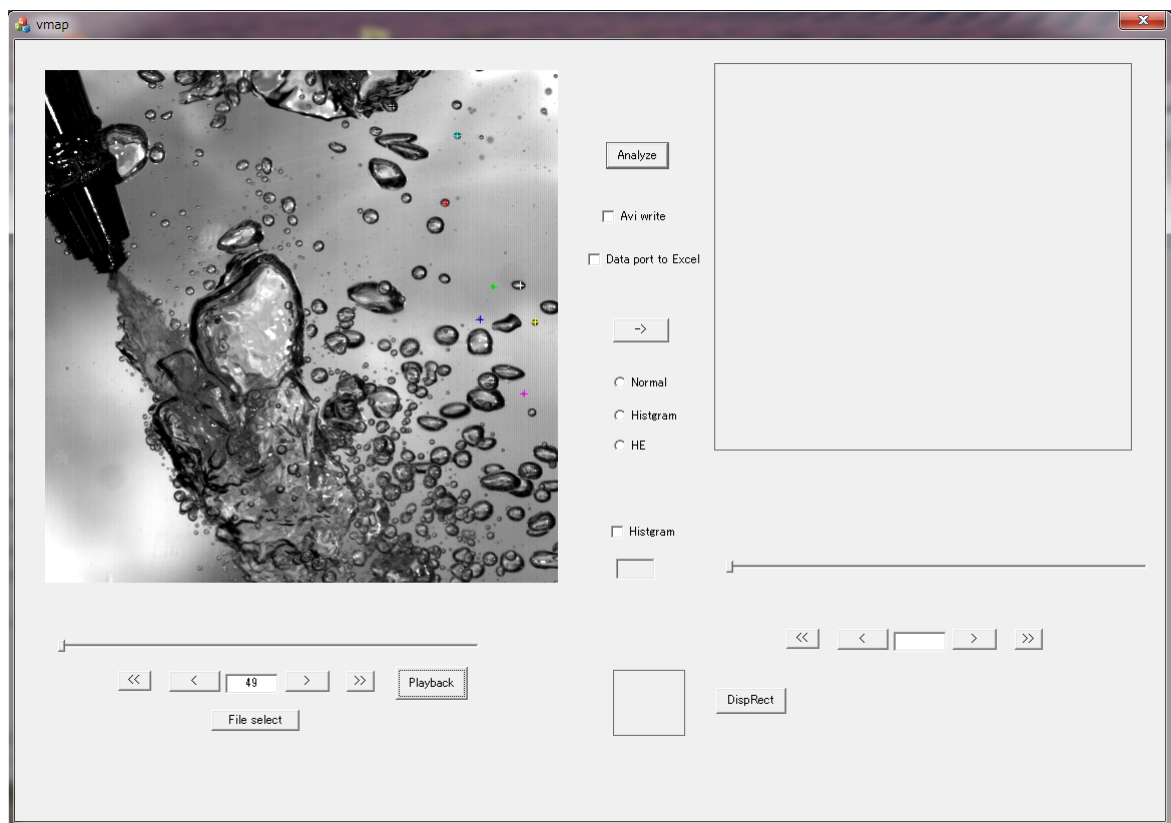


Fig. 1 Operational Panel of new VMAP

GUI スタイル(MFC を用いたダイアログベースのプログラム)での OpenMP 他を利用した相関計算並列化のために、開発システムを切り替えた。そのためにプログラムを全面的に書き直すこととなり、その課程で運動解析のためには必ずしも必要でない補助的な部分を省いたため、パネルがかな

り変更された。変更前のパネルを Fig. 2 に示す。

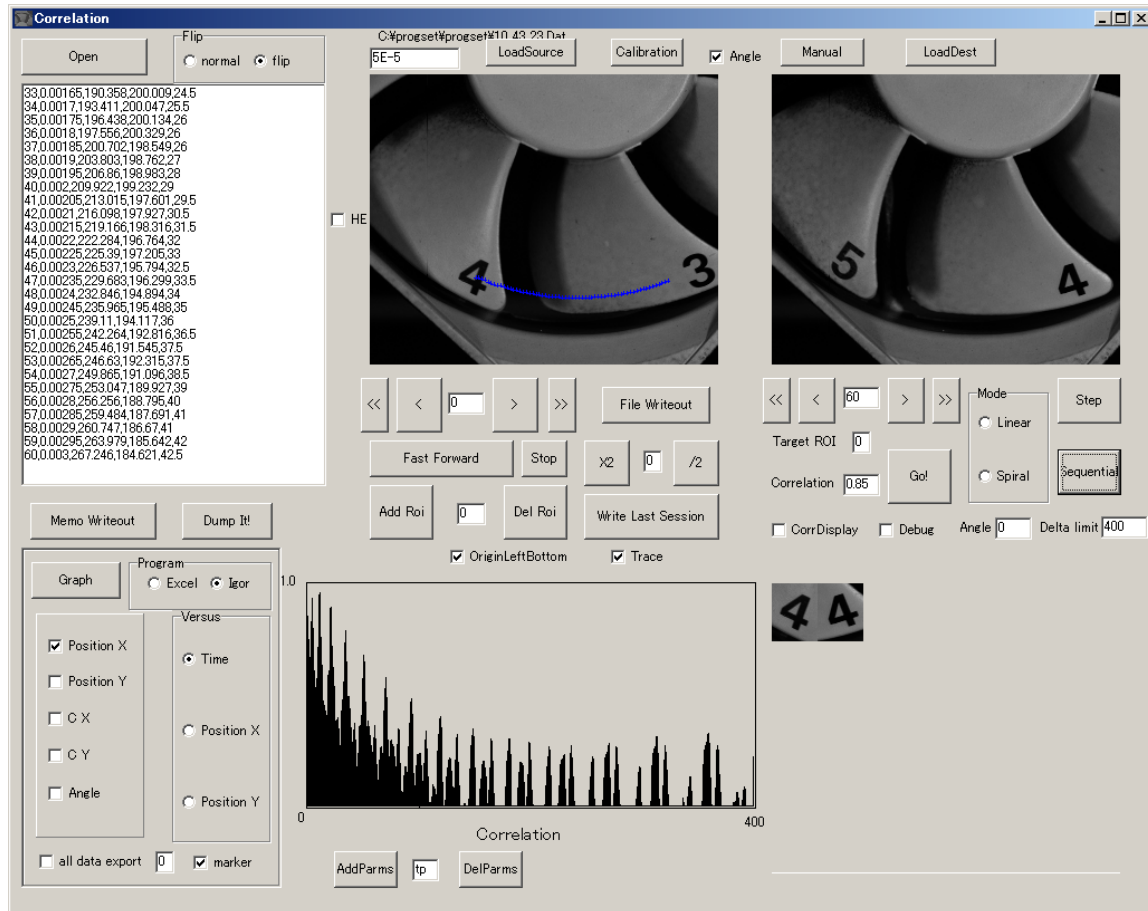


Fig. 2 Operational Panel of Old VMAP

物体の着目領域である ROI (Region of Interest) は、フレーム毎に相互相関値の極大点を探索することで追跡できる。この場合の相互相関値 (Zero-mean Normalized Cross-Correlation: ZNCC) は次の式で与えられる。

$$\frac{\sum (f_i - \bar{f}) \times (g_j - \bar{g})}{\sqrt{\sum (f_i - \bar{f})^2} \times \sqrt{\sum (g_i - \bar{g})^2}}$$

ここで  $f_i$  と  $g_i$  はそれぞれ ROI と探索対象画像上にとったその対応部分上の画素を示す。 $\bar{f}$  と  $\bar{g}$  は対象領域にわたって計算された画素の輝度の平均値である。対象物体の運動部位については、基本的に剛体運動を仮定している。ただし純粋な並進運動だけでなく、物体内部および外部の基準点のまわりの回転運動にも対応できる。干渉像における干渉縞の広がりのような場合には、対象の運動が剛体運動ではないが、この場合は手動で解析するなどの方法で対応できる。この式に従って計算する場合、まず平均値を求めるために、対象領域の全画素の輝度値を拾い、その総和を求め、それを画素数で割り、次にこの平均値との差の積和を求めるというように 2

回の全画素スキャンが必要とされるが、計算の工夫をすることでこの画素スキャンを1回に抑えることができる。

### 3. 負荷分散のストラテジ

対象部位が多数存在するような場合、負荷分散の方法は原則的に下記のものが考えられる。

#### 1) フレームによる分割 (時間軸での分割)

これは実際には、前のフレームにおける物体位置が後のフレームのスタート位置として影響するので、順次位置を求めることが必要なので、かなり困難である。

#### 2) 位置による分割 (空間軸での分割)

ROI によって分割する場合は実現容易であるが、ROI の個数が少なく、さらにそのサイズが大きい場合に負荷分散の効果があまり大きくならないことが予想される。つまり ROI の数以上には分割できないということである。その場合でも、相関計算自体を並列化することで、マルチコアを利用した単一ノードでの高速化は可能である。

空間軸での分割を用いて、ネットワーク分散処理により負荷軽減ができることは既に前報までで示した。本論文では単一ノードでの相関計算の高速化を CPU を用いて、さらには GPU を用いて行うことを目指す。

### 4. 実験 CPU ないし GPU による相関計算高速化

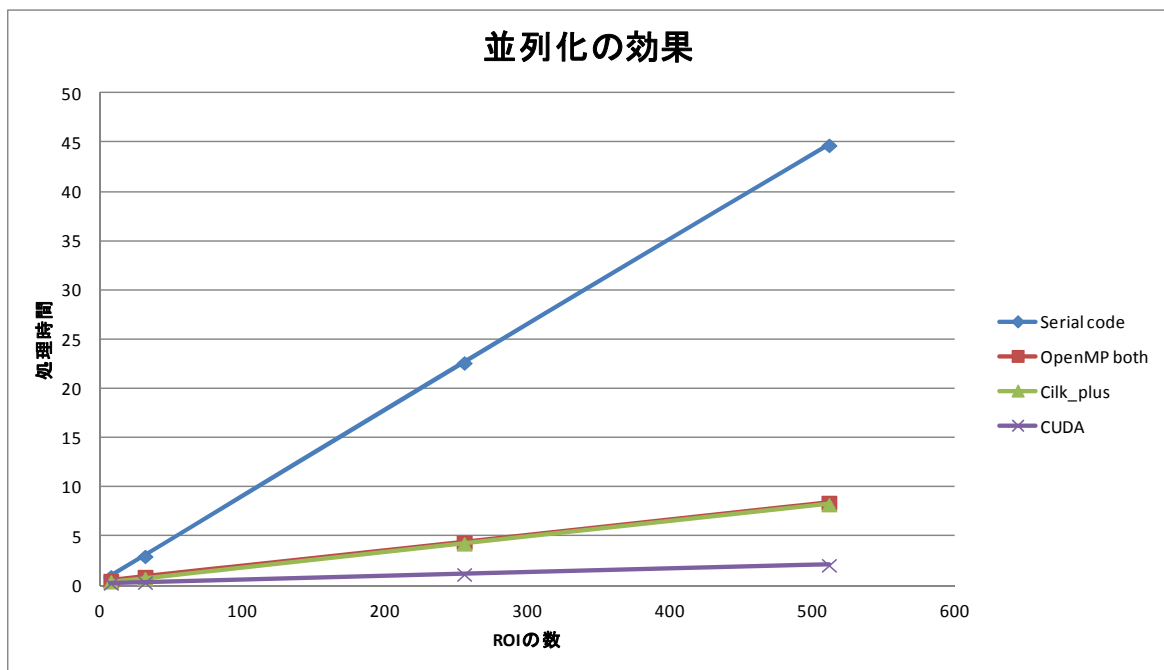


Fig. 3 Effects of various parallel calculation methods

前報までで、コマンドライン型のプログラムで MPI や OpenMP を用いて相関値計算を高速化する場合について述べたが、今回は VMAP そのものを並列化することを試みた。前述のように、そのために OpenMP や 64bit 化の進化が得られない処理系 (C++ Builder) を捨て、Microsoft の Visual Studio に Intel 社の C コンパイラを加えた処理系に切り替えている。GPU を利用する場合は、Nvidia 系の



カードの場合は、CUDA ないし OpenCL、ATI 系の場合は、OpenCL を用いて相関値計算を極力並列化することを目指した。純粋に順次計算で対象物体をトレースした場合、CPU の複数のコアないしスレッドを利用して並列化した場合、GPU で並列化した場合のそれぞれの処理時間の比較を Fig.3 に示す。これは縦横 512 画素の白黒記録動画(前報<sup>1)</sup>と同一)を 50 フレームに渡って、それぞれ 8 個、32 個、256 個、512 個の ROI に対してトレースした際の所要時間をプロットしたものである。CPU は Corei7-2720QM、GPU は Nvidia GTX560Ti であり、コスト的にはほぼ同様なものを選んで比較した。ここで Cilk\_plus は OpenMP と同様な仕組みの CPU による並列化の手法であり、僅かに OpenMP より高速であった。順次処理(シリアルコード)に対して CPU の並列化で数倍、GPU の利用でさらに数倍の高速化が達成され、いずれの場合も CPU に対して対費用効果がきわめて優れていることがわかった。

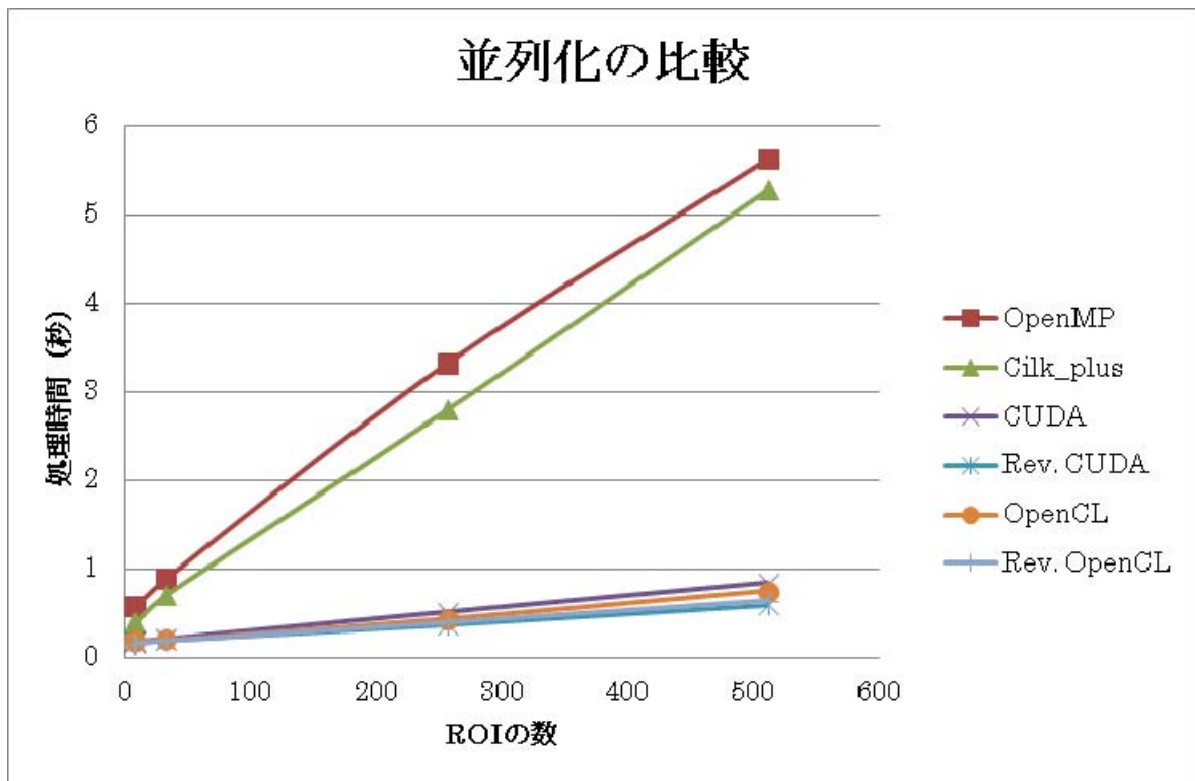


Fig. 4 Comparison of Various Parallelization methods in case of CPU

つぎに Fig.4 に CPU の場合の並列化手法による処理時間の比較を示す。縦軸と横軸は Fig.3 と同様である。ここで Rev. CUDA と Rev. OpenCL は前述の画素スキンの回数を減らした場合の結果であり、無視できない程度の処理時間の改善が得られている。ATI のカードの場合は OpenCL の利用となるが、高速化の点で CUDA の場合とほぼ同様であった。また GPU 毎の処理時間の比較を Fig. 5 に示す。この場合も同様の AVI ファイルを 50 フレームに渡って、それぞれ 8 個、32 個、256 個、512 個の ROI に対してトレースした時間をプロットしたものである。Cilk\_plus 3960X は、CPU によって並列化した際の現有マシンでの最速データである。この CPU はコア数が 6 で、ハイパースレッド有効なので実質 12 スレッドまでの並列化が有効である。古いタイプの GPU である GTX 280 以外ではほぼ同程度の高速化が達成できている。その GTX 280 でさえ、ROI の数が 8 や 32 の場合は CPU より遅いが、ROI の数が 256 を超えると CPU の倍程度の速さとなっている。これらの GPU の中では、浮動小数点演算速度では C2070 が抜きこんでいるはずであるが、結果はそうなってい

ない。これは GPU をドライブする CPU が非力なためか、並列化のスケジューリングが十分調整で

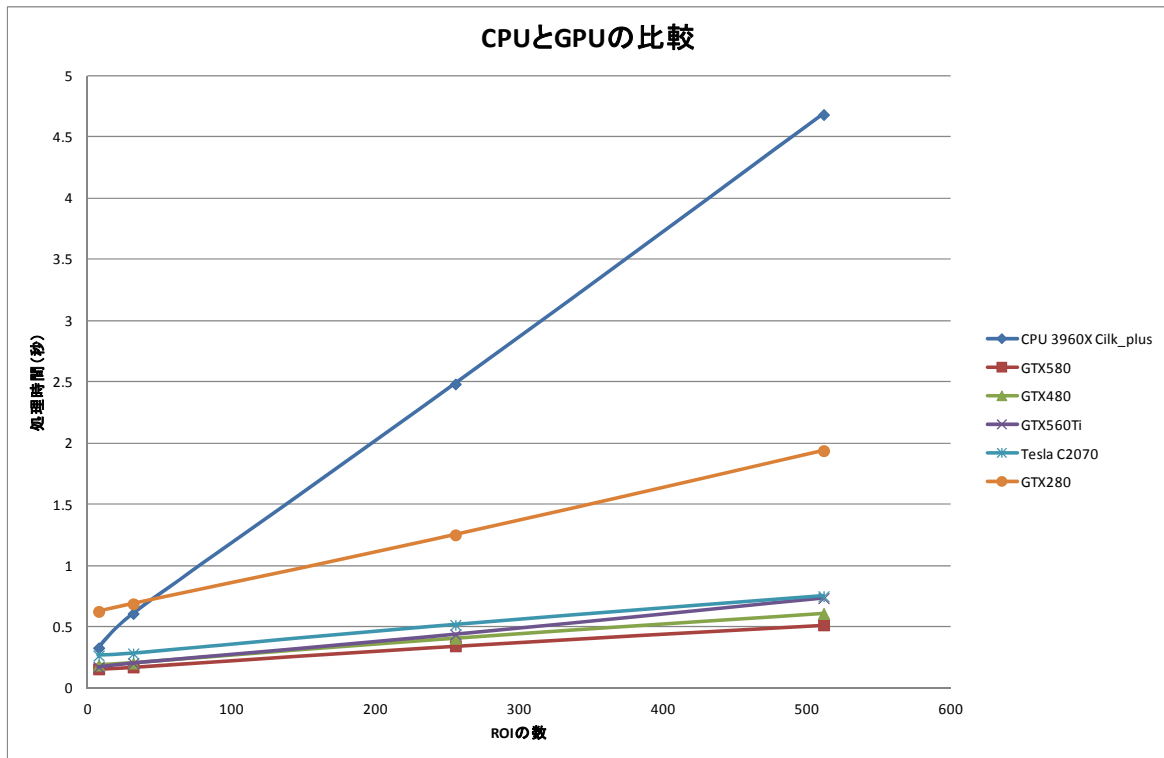


Fig. 5 Processing time of VMAP trace with CPU and Various GPUs

きていなかった可能性があり、高性能の GPU 使用時の高効率化も今後の課題である。いずれにしても GPU を用いることで CPU の場合に対して約 2 倍から 9 倍の高速化が達成できた。

## 5. 結論

CPU による並列化でほぼコアないしスレッド数倍の高速化が得られた。GPU を利用することで、さらに数倍の高速化が可能であることがわかった。しかし多数のバブルないし粒子を対象とし、相関計算を利用して運動解析を行う場合には、自動的にテンプレートを生成することが必要であり、今後の課題である。

## 参考文献

- [1] 東海大学 紀要 総合科学技術研究所 Vol. 31 2010 pp. 12-21
- [2] OpenMP <http://openmp.org/>
- [3] CUDA <http://developer.nvidia.com/category/zone/cuda-zone>
- [4] OpenCL <http://www.khronos.org/opencl/>

# 2012年4月に実施された分光放射照度標準電球の国家スケール変更量の推定

竹下 秀（東海大学 総合科学技術研究所）

Estimation of the adjustment value of new Japanese national spectral irradiance scale

Shu TAKESHITA (Research Institute of Science and Technology, Tokai University)

キーワード：分光放射照度標準，スケール変更量

Keywords: spectral irradiance standard, scale adjustment value

## Abstract

All scientific equipments are calibrated against the national metrological scale provided by the national metrology institute of each country. In the optical radiometry, a spectral irradiance standard lamp is provided. In Japan, the spectral irradiance scale was changed at April, 2012. However, these numeric adjustment data of each wavelength are not clearly shown by the national metrology institute of Japan. The solar Ultraviolet-B (UV-B) irradiance has been measured at 4 monitoring stations for evaluation of long-term variation of solar UV-B irradiance in our laboratory. When evaluation of long-term variation of solar UV-B irradiance, correction based on the national scale is required for precise evaluation. Therefore, an estimation of adjustment values of each wavelength was conducted. The scale adjustment value was about 2 % less than the old scale from 280 nm to 800 nm. Furthermore, it became clear that the scale which the National Institute of Standards & Technology, USA manages differs from the scale which the National Metrology Institute of Japan manages in process of this research.

## 1. はじめに

日本国内の各種の標準は、独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター（NMIJ）によって管理され、JCSS (Japan Calibration Service System) 制度に則ってユーザーに供給されている。計測器の製造会社などはこの標準を使って計測器を校正している。本報で報告する分光放射照度標準は、この国家制度によって管理されている光放射の国家標準の一つであり、特定の距離における波長別の放射照度が値づけられた電球（JPD100V-500WCS）として供給されている。この分光放射照度標準は、10年程度に一回、国際度量衡委員会（CIPM、Comité International des Poids et Mesures）傘下の国際度量衡局（BIPM、Bureau International des Poids et Mesures）による国際比較（Key Comparison）によって国際的なスケールの整合性が評価され、その結果を受けて必要に応じて各国の国家スケールが修正されている。分光放射照度標準は、直近では2000年から2003年にかけて国際比較（CCPR K1-a）が行われた<sup>1)</sup>。NMIJは、この国際比較に本報で報告する新スケールで参加し、新スケールの国際的な同等性を確認し、2012年4月より一般ユーザーへのこの新しいスケールの供給を開始した<sup>2)</sup>。本研究室では、JCSSに準拠した分光放射照度標準電球を9本所有し、1990年より湘南校舎で実施している太陽UV-B放射の連続観測<sup>3)</sup>に用いている太陽UV-B放射計などの校正に使用している。本研究室での太陽放射の連続観測は、太陽放射の長期的な変動評価を目的としているため、国家スケールが見直された場合は、これまでの観測データを新スケールに合わせて修正する必要がある。前回のスケール見直しでは、波長別のスケール変更量が提示された。しかし今回のスケール見直しでは、スケール変更量は、供給されていた旧スケールの不確かさの範囲内であることが、図として示されているのみであり、具体的な数値では提供されていない。

そこで、分光放射照度標準スケールの変更量を推定した。

## 2. 実験方法

本研究では、ファイバー入力形分光器（S2440、シリアル番号 94080、相馬光学）を用いて、分光放射照度標準電球（JPD100V-500WCS、ウシオ電機）の新旧スケールを比較測定し、スケールの変更量を推定した。新スケールの分光放射照度標準電球は、2012年4月にJCSS登録事業者である浜松ホトニクスで校正された電球（シリアル番号：1203004）である。一方、旧スケールで校正された分光放射照度標準電球は、2011年2月に同じく浜松ホトニクスで校正された電球（シリアル番号：509008）、及び2012年2月にJCSS登録事業者である大塚電子で校正されたファイバー入力形分光器（MCPD9800、シリアル番号 98000171、測定波長 250 nm から 800 nm）によって本研究室で校正した電球（シリアル番号：12009、12010、911007、610002）である。相馬光学製のファイバー入力形分光器は、米国国立標準技術研究所（National Institute of Standards & Technology、USA、NIST）にトレーサブルな分光放射照度標準電球で校正されている。評価した波長範囲は、短波長側が相馬光学製ファイバー入力形分光器の測定最短波長である 300 nm、長波長側が大塚電子製ファイバー入力形分光器の測定最長波長である 800 nm である。この波長範囲を 10 nm 間隔で評価した。測定は、各分光放射照度標準電球の試験成績書で指定された試験電圧で点灯し、室温は  $25.0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  の条件で実施した。なお、計測器の電気的な安定性を得るために、使用する全計測器は測定の 24 時間以上前に電源を投入した。測定風景を図 1 に示す。距離設定の不確かさをできる限り低く抑えるため、実験台上に 2 本の光学レールを平行に設置し、右側の光学レールには方眼マットタイプのフォーカシングスクリーンが取り付けられた一眼レフカメラが光学レールの移動方向と垂直になるよう取り付けられている。この一眼レフカメラと光学レール上のスケールによって、光源と受光器基準面の距離を設定できるようになっている。このため距離の設定による測定不確かさは  $\pm 0.4\%$  である。

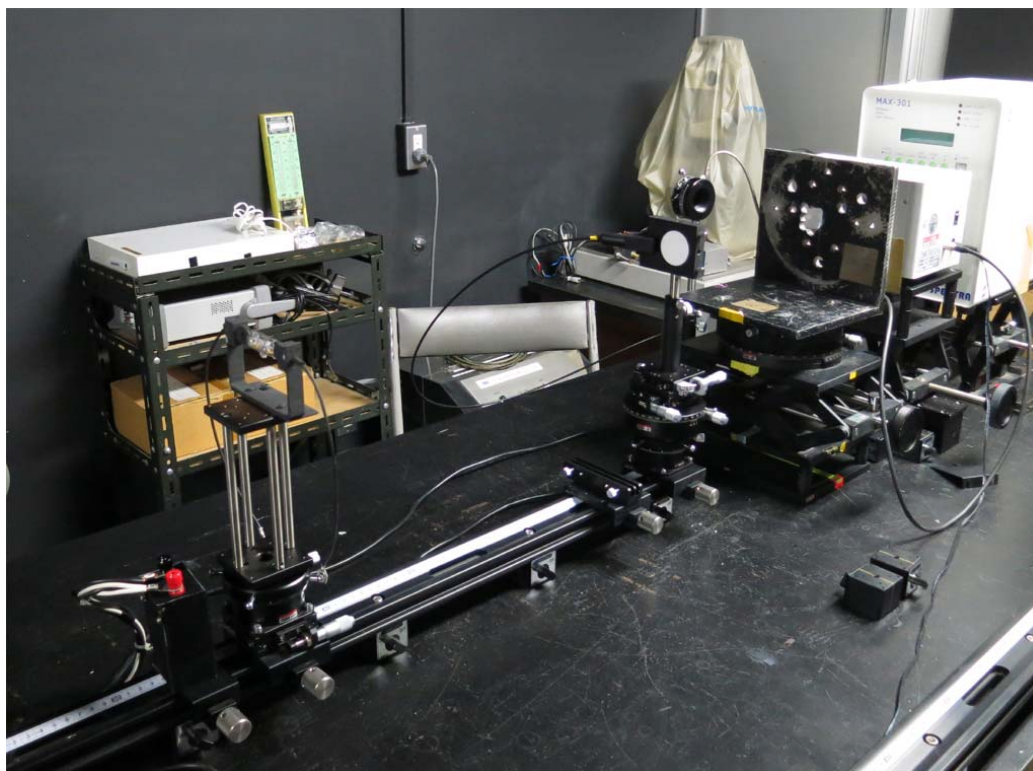


Figure 1 Measurement scenery of this evaluation.

### 3. 結果と考察

大塚電子で校正されたファイバー入力形分光器によるシリアル番号 509008 の分光放射照度標準電球の分光放射照度値（2012年2月実施）と浜松ホトニクスによる校正結果（2011年1月）を図2に示す。また、両者の偏差及び繰り返し（波長 250 nm から 800 nm）再現性を図3に示す。図2より、ファイバー入力形分光器による分光放射照度値と浜松ホトニクスによる校正結果はほぼ一致している。さらに、図3に示す通り、波長 300 nm よりも長波長側のスケールの相違は 1.2 % 以内である。これは、この分光放射照度標準電球の浜松ホトニクスでの校正不確かさ（270 nm 以上、460 nm 未満で 6 %）の範囲内にある。10 回繰り返し実施したが、繰り返し再現性（標準偏差）は 1 % 以内である。これらの結果は、浜松ホトニクスと大塚電子が保有する分光放射照度標準電球のスケールが一致していることを意味する。なお、波長 300 nm 未満では、波長 270 nm をのぞきスケールの相違は急激に拡大し、大塚電子の値のほうが高めている。これは、図2に示す通り、分光放射照度標準電球の分光放射照度は、波長 300 nm で  $0.0954 \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ （浜松ホトニクスによる校正結果）と非常に低く、かつ、ファイバー入力形分光器の感度も低いためであり、

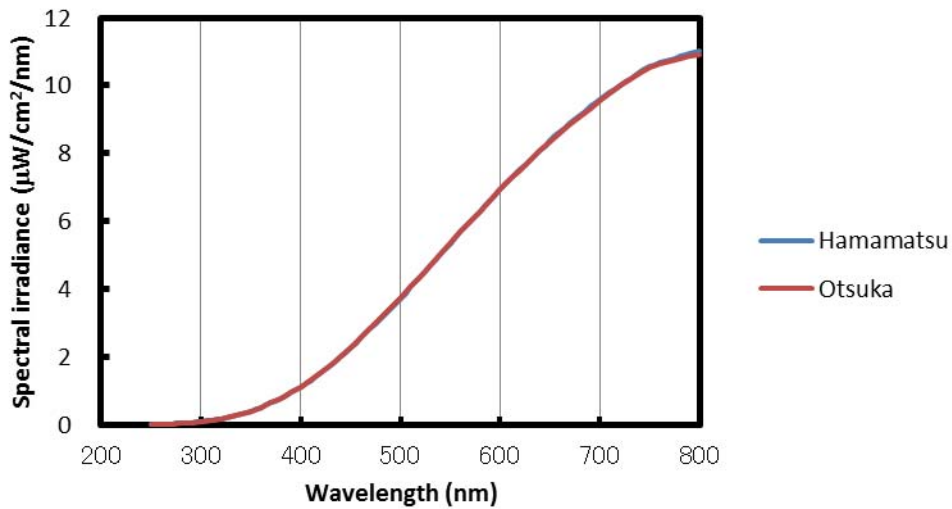


Figure 2 Spectral irradiance of spectral irradiance standard lamp (SN509008).

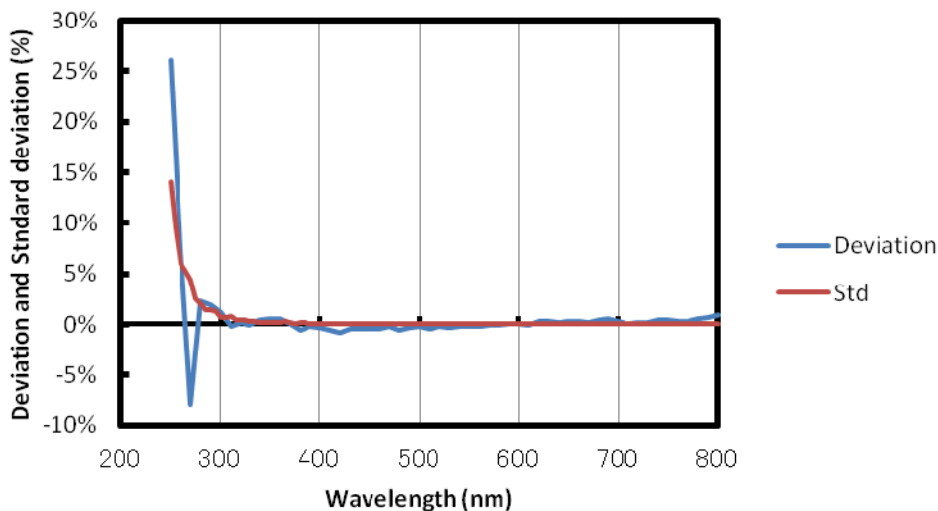


Figure 3 Deviation between Hamamatsu's scale and Otsuka's, and its standard deviation.

技術上やむを得ない。シリアル番号 12009、12010、911007、610002 の分光放射照度標準電球は、この点を確認した上で大塚電子のファイバー入力形分光器で校正し、新たな校正値とした。

次に、相馬光学製のファイバー入力形分光器を仲介器として、新スケール(シリアル番号 1203004)を使って、シリアル番号 509008、12009、12010、911007、61002 の旧スケールでの校正値を評価した。はじめに相馬光学製ファイバー入力形分光器で測定したシリアル番号 509008 の分光放射照度を図 4 に示す。

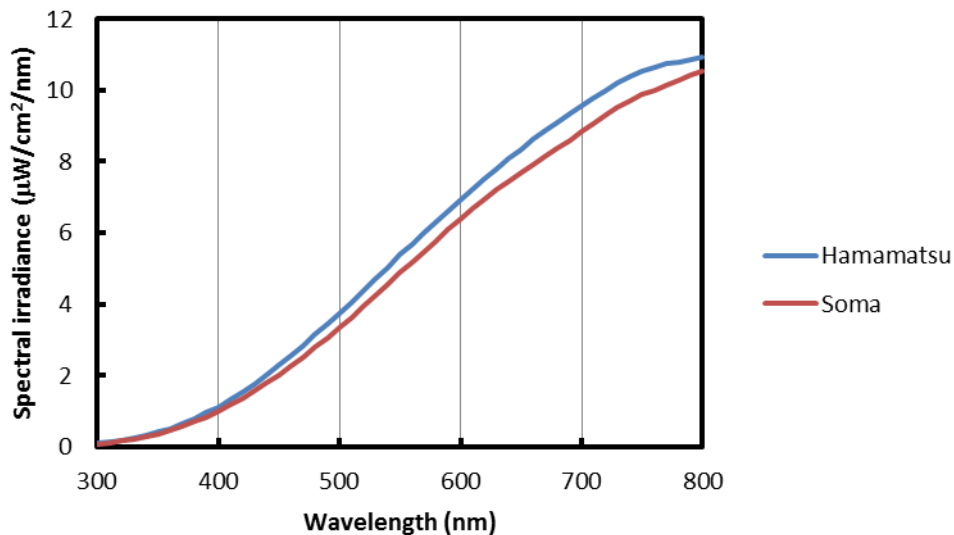


Figure 4 Spectral irradiance of spectral irradiance standard lamp (SN509008).

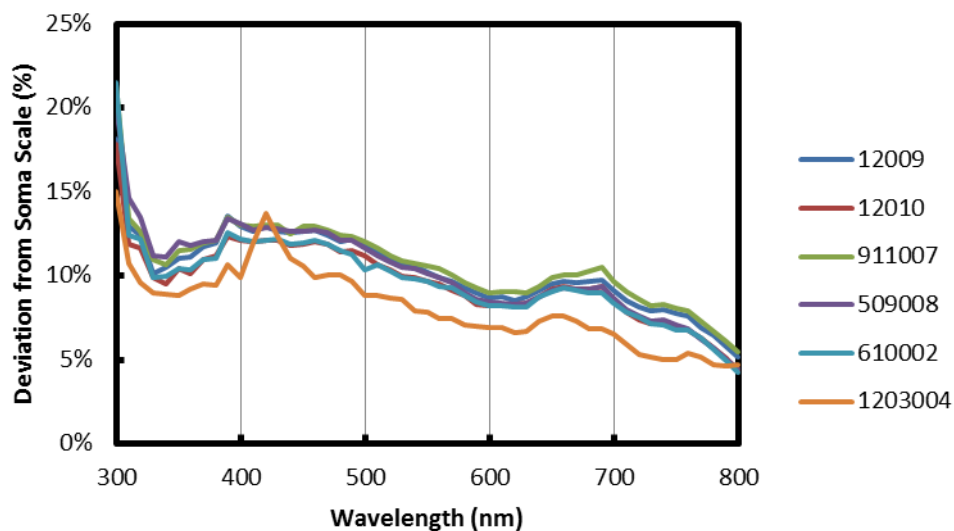


Figure 5 Deviation among Soma scale, Otsuka scale and Hamamatsu scale.

相馬光学製ファイバー入力形分光器で測定した分光放射照度は、浜松ホトニクスでの試験校正値と比較すると、明らかに低いことが判明した。6本の分光放射照度標準電球の校正値の相馬光学製ファイバー入力形分光器で測定した分光放射照度からの偏差を図 5 に示す。

評価した全ての分光放射照度標準電球の校正値は、相馬光学製ファイバー入力形分光器で測定した分光放射照度よりも波長 300 nm で最大 20 %程度高く、長波長になるに従って差が小さくなる

傾向があることが判明した。前述したとおり、浜松ホトニクスが保有するスケールと大塚電子が保有するスケールは同等と考えられる。よって相馬光学が保有するスケールすなわち NIST トレーサブルなスケールと、浜松ホトニクス及び大塚電子が保有するスケールすなわち JCSS 体系に則った日本国内スケールが異なることを示している。2000年から2003年にかけて国際比較 (CCPR K1-a) の結果より NMIJ と NIST では同等性が示されており、NMIJ は NIST の分光放射照度に対して、波長 300 nm : +1.3 %、波長 400 nm : +1.4 %、波長 500 nm : +0.9 %、波長 600 nm : +0.8 %、波長 700 nm : -0.1 %、波長 800 nm : -0.1 % しか異なる<sup>1)</sup>。すなわち、トレーサビリティ体系の最上流の違いによってこのような結果が得られたわけではない。浜松ホトニクス及び大塚電子は NMIJ から直接スケールの供給を受けているのではなく、共に NMIJ から供給された特定副標準器を管理する日本電気計器検定所からスケールの供給を受けている。このため、この原因が、所有する標準電球に起因するのか、実験室内の反射などの要因によるのかなどの検討は、今後の重要検討課題である。

次に、図5の結果を用いて、本研究の目的である新スケールの旧スケールからの変更量を計算した。結果を図6に示す。評価した5本の電球は全て傾向が一致した。5本のランプのスケール変更量の平均は、波長 300 nm から 350 nm : 2.52 %、350 nm から 400 nm : 2.24 %、440 nm から 800 nm : 1.97 %、全波長域 (波長 410 nm から 430 nm を除く) : 2.07 % 高い。また、ランプ間のバラつきは、波長 300 nm の 3.61 % 及び波長 310 nm の 2.69 % を除くと、この他の波長では最大でも 1.86 % であり、よく一致している。以上の結果から、新スケールは、旧スケールから 2 % 程度引き下げられたことが明らかになった。しかし、波長 410 nm から 430 nm の数値は、その前後の波長でスケール変更量の正負が逆転している。新スケールの他の分光放射照度標準電球を入手するなどして確認する必要がある。また、本研究室で使用している太陽 UV-B 放射計は、分光放射照度標準電球を使って校正されているが、分光放射照度標準電球には一切フィルタ類を取り付けていない。すなわち、校正される太陽 UV-B 放射計の出力には波長 300 nm 未満の分光放射照度標準電球の光放射による出力も含まれており、波長 300 nm 未満のスケール変更量の評価が必要である。

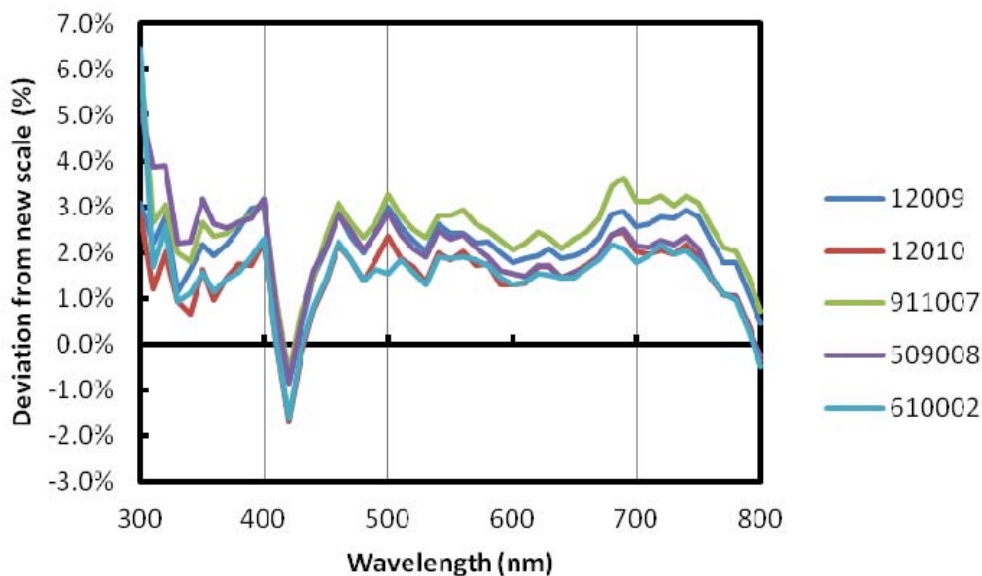


Figure 6 Deviation between new scale and old scale.

#### 4. 結論

本研究室で所有する分光放射照度標準電球を用いて、2012年4月に実施された国家スケールの変更量（波長 300 nm から 800 nm）を推定した。この結果、スケール変更量は2%程度の引き下げであることが推定された。しかし、波長 410 nm から 430 nm のスケール変更量は、その前後の波長と比較すると変更量の正負が逆転しており、精査が必要である。さらに、太陽 UV-B 放射計の校正値の修正には波長 300 nm 未満のスケール変更量の推定も必要であり、この作業は今後の課題としてあげられる。NMIJ は国家スケールの供給元であり、ここでのスケール変更は、国家のトレーサビリティ体系に則って供給されるスケールを利用する全ての科学・技術の現場に影響を与える。このため、国家スケールの変更量がたとえ不確かさの範囲内といえども、トレーサビリティ体系に従ってスケールを供給する以上、国家スケールの変更量を公表すべきである。この点を、NMIJ に直接要請すると共に、様々な方面からも要請して頂くようお願いしたい。

さらに、本研究では、予期しなかった研究成果として、最上流のスケールが NMIJ の分光放射照度標準電球の値と、最上流のスケールが NIST の分光放射照度標準電球の値が、不確かさの範囲を超えて異なることが明らかになった。分光放射照度標準電球は、分光計測器の校正のみならず、本研究室の校正対象である UV-B 計や UV-A 計などの校正に使われているなど用途は極めて広い。昨今、青色光障害評価など分光計測を要求する規格策定の動きが急である。また、規格策定後の国際相互認証制度の構築も進んでいる。この結果は、国際相互認証制度構築の際に必須のスケールの同等性に少なからず影響を与える結果である。このため、この原因を関係諸氏と相談して究明・解決する必要がある。

最後に、本研究室で使用したファイバー入力形分光器は、大塚電子株式会社及び相馬光学株式会社のご厚意で借用させて頂いた。両社の関係者にこの場を借りて謝意を表します。

#### 5. 参考文献

- [1] Emma R. Woolliams, Nigel P. Fox, Maurice G. Cox, Peter M. Harris and Neil J. Harrison, Final report on CCPR K1-a: Spectral irradiance from 250 nm to 2500 nm, *Metrologia* **43**, 2006
- [2] 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター, 不確かさ改善による信頼性の高い分光放射照度値の供給について,  
[http://www.nmij.jp/news/2012/20120420/News\\_housha\\_120420.pdf](http://www.nmij.jp/news/2012/20120420/News_housha_120420.pdf)
- [3] Masako Sasaki and Shu Takeshita, Long-term evaluation of UV-B irradiance in middle-latitude Japan in the 1990s, *Optical Engineering*, **41**(12), 3062-3069 (2002)



# 非一様非磁化プラズマ中に励起された 局在化ラングミュア波の非線形発展

谷川 隆夫（東海大学 総合科学技術研究所）

## Nonlinear Evolution of a Localized Langmuir Wave in an Inhomogeneous Unmagnetized Plasma

Takao TANIKAWA (Research Institute of Science and Technology, Tokai University)

キーワード：局在化ラングミュア波, キャビトン, プラズマ非線形現象,  
スペースプラズマ物理学

Keywords: localized Langmuir waves, cavitons, nonlinear plasma phenomena, space plasma physics

### Abstract

Temporal and spatial evolutions of a resonantly excited electron plasma wave (EPW or Langmuir wave) in an unmagnetized inhomogeneous plasma have been experimentally investigated in detail. Three distinct types of temporal behavior of EPWs have been identified: 1) simple convective saturation, 2) oscillatory behavior, and 3) “overshoot”: the wave intensity rapidly increases initially, then suddenly drops to a significantly lower saturation level. They can be classified into three regimes in terms of the driving intensity: 1) weak, 2) intermediate, and 3) strong intensity regimes. The “overshoot” is a prominent effect that occurs at the early stage ( $\omega_{pi}t \approx 2$ , where  $\omega_{pi}$  is the ion plasma frequency) of the wave evolution when the plasma is driven by a sufficiently strong pump field. The overshoot is a result of wave-particle interactions and the strong profile modification follows. The implication of this effect to ionospheric modification experiments is discussed. The difference between the overshoot and the Langmuir wave-collapse is pointed out.

### 1. INTRODUCTION

The important role of density profile modification to the evolution of localized, large amplitude electron plasma waves (EPWs) has been pointed out in various experimental [1 - 4] and theoretical [5, 6] studies because of its implication to laser-plasma interactions [7], beam-plasma interactions [8, 9], and ionospheric modification experiments [10]. In this paper, we present the results of detailed measurements of the evolution of an EPW resonantly excited at the critical layer and a self-consistently developed density profile around the wave in an unmagnetized, inhomogeneous plasma with a moderately long excitation pulse ( $\omega_{pi}t_{pulse} \approx 50$ , where  $\omega_{pi}$  is the ion plasma frequency and  $t_{pulse}$  is the pulse duration). We have identified three distinct types of temporal behavior of the EPWs: 1) simple convective saturation, 2) oscillatory behavior, and 3) overshoot: the wave intensity rapidly increases initially, then suddenly decreases to a significantly lower saturation level. They may be classified into three regimes in terms of the driver intensity: weak, intermediate, and strong intensity regimes. The three regimes similar to our experimental observations were obtained in the numerical study of resonance absorption by Serveniére-Heron and Adam [11]. However, the ion-to-electron mass ratio  $M/m = 100$  used in their study is too small to make a quantitative comparison between their results and our experimental ones since our observations have shown that the ion motion plays an important role especially in the intermediate- and strong-pump regimes.

The rest of the paper is organized as follows. In Sec. 2, we describe our experimental apparatus and

diagnostics employed. The experimental results are presented in Sec. 3. Some discussions regarding the results are also given. Section 4 is a concluding summary.

## 2. EXPERIMENTAL SETUP AND DIAGNOSTIC TECHNIQUES

A schematic diagram of the device used for this research is shown in Fig. 1. This device can be considered a large cylindrical, plasma-filled, coaxial capacitor which is formed between the central conductor and the grounded chamber wall. An azimuthally symmetric argon plasma column is produced by using a pulsed hf oscillator ( $f_{\text{HF}} = 16$  MHz,  $P_{\text{max}} \approx 100$  W) connected to a long, cylindrical grid-antenna located near the chamber wall. The measurements were performed in a quiescent afterglow of the hf discharge.

The density gradient naturally arises in the radial direction in the afterglow plasma. A purely radial driving oscillating electric field is provided by a coaxial line formed by the central conductor connected to a vhf generator ( $f_0 \approx 200$  MHz) and the chamber wall. This vhf field excites an EPW at an azimuthally symmetric, shell-shaped critical layer at a given radius  $r_0$ , where  $\omega_{pe}(r_0) = 2\pi f_0$ , where  $\omega_{pe}(r_0)$  is the electron plasma frequency at  $r = r_0$ . The electric field associated with the EPW was measured by means of an electron beam probing diagnostic with the temporal and spatial resolution of  $0.1 \mu\text{s}$  and  $1$  mm, respectively [3, 4]. The density profile was measured by a small movable wire probe (0.25 mm diameter, 5 mm length). The high-energy component of the electron distribution function was measured by a shielded energy analyzer. The typical experimental parameters are:

$n_e \approx 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e \approx 10T_i \approx 1 \text{ eV}$ ,  $L = n_c (\partial n / \partial r)^{-1} \approx 15 \text{ cm} \approx 450 \lambda_D$ ,  
 $\tilde{W}_0 = E_0^2 / (4\pi n_c T_e) < 10^{-2}$ , and  $p_n \approx 10^{-4}$  Torr of argon. Here,  $n_e$  is the electron density,  $T_e$  is the electron temperature,  $T_i$  is the ion temperature,  $L$  is the density gradient scale length,  $\lambda_D$  is the electron Debye length,  $\tilde{W}_0$  is the normalized intensity of the driving electric field,  $E_0$  is the amplitude of the driving electric field,  $n_c$  is the critical density defined by  $n_c = m\omega_{pe}^2(r_0) / 4\pi e^2$ ,  $e$  is the elementary charge, and  $p_n$  is the argon neutral pressure.

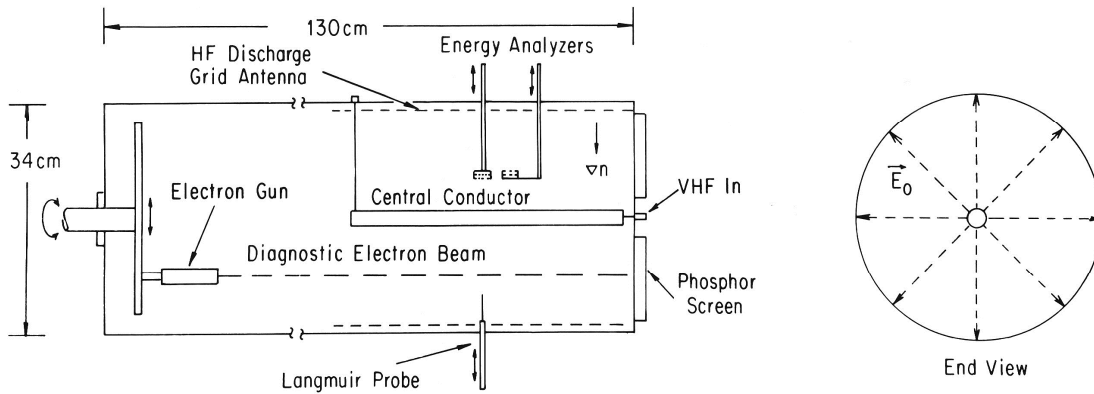


Figure 1. Experimental setup.

## 3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

When a resonantly excited EPW convectively saturates, the dimensionless intensity of the saturated wave is given by [3, 6]

$$\tilde{W}_{\text{sat}} \equiv E_{\text{sat}}^2 / (4\pi n_c T_e) = A^2 (k_D L)^{4/3} \tilde{W}_0 \quad (1)$$

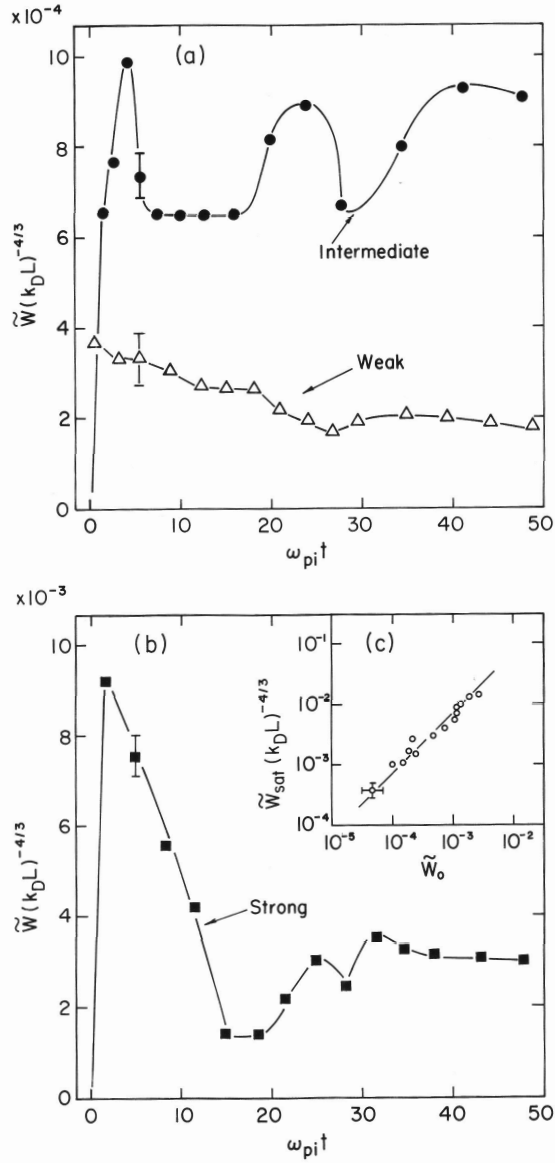
where  $E_{\text{sat}}$  is the amplitude of the saturated wave field,  $A$  is the constant,  $k_D$  is the Debye wavenumber defined by  $k_D \equiv 1/\lambda_D$ ,  $L$  is the initial density gradient scale length at the critical layer, and  $\tilde{W}_0$  is the

dimensionless pump intensity. This initial saturation level is actually the maximum wave intensity in the course of wave evolution. In Fig. 2(c), the logarithm of  $\tilde{W}_{sat}(\kappa_D L)^{-4/3}$  is plotted against the logarithm of  $\tilde{W}_0$ . The experimental plots can be fitted by eq. (1) with  $A \sim 2.8$  [the solid straight line in Fig. 2(c)]. This clearly shows that the wave saturation mechanism is convective under our experimental conditions. Unlike in previous microwave-plasma interaction experiments [12], wavebreaking does not play an important role for the initial saturation of the wave in our experiment.

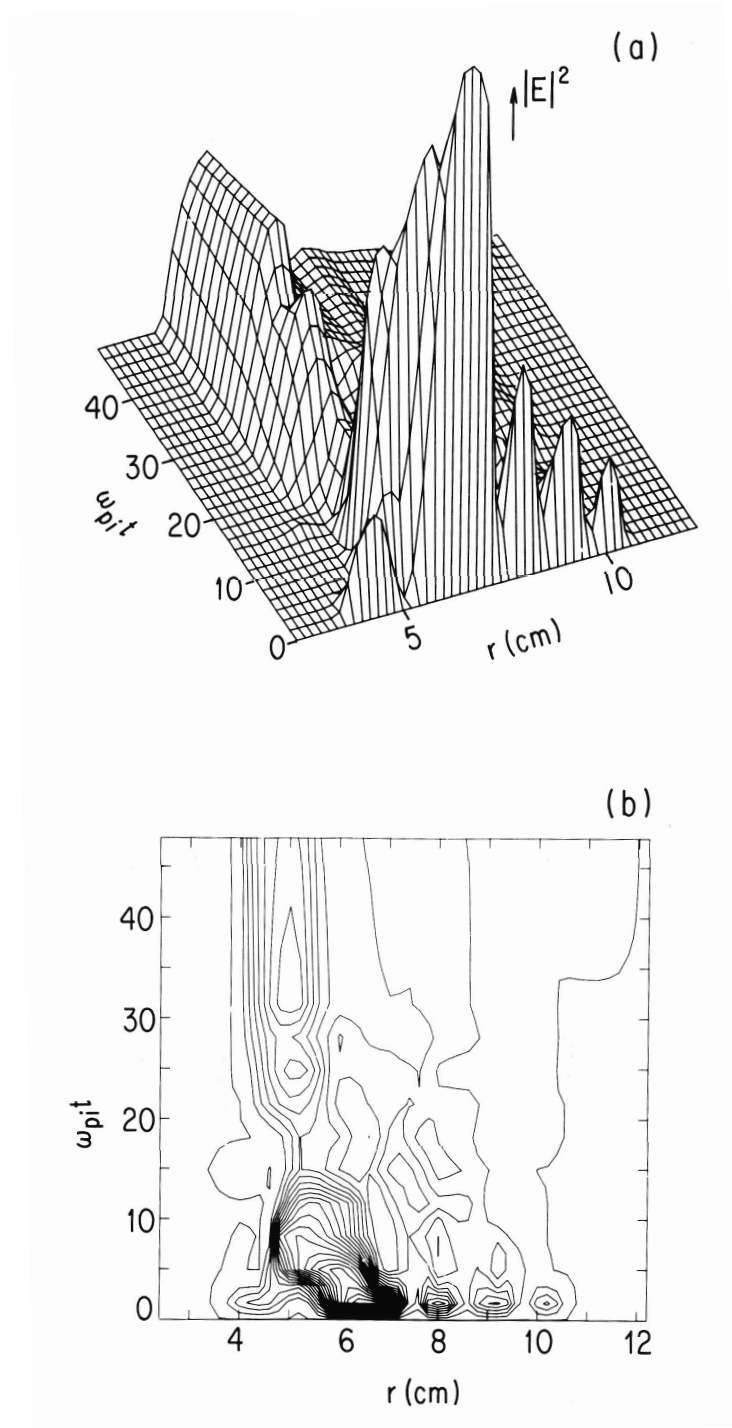
Figures 2(a) and 2(b) summarize the typical temporal behavior of the spatial peak intensity of the EPW excited at the critical layer for three levels of the pump intensity. The temporal evolution of the wave intensity manifests a strong ‘‘overshoot’’ behavior [Fig. 2(b)] when the EPW is driven by a strong pump field ( $\tilde{W}_0 > 10^{-3}$ ), while the wave intensity changes only slightly after the initial saturation when the pump intensity is weak [ $\tilde{W}_0 < 10^{-4}$ ; the lower curve in Fig. 2(a)]. For the latter case, we have observed the excitation of low-amplitude ( $|\delta n/n_c| < 0.02$ ) ion acoustic waves (IAWs) at the critical layer which propagate upward and downward along the density gradient.

When the pump is in the intermediate intensity regime ( $10^{-4} \leq \tilde{W}_0 \leq 10^{-3}$ ), the peak wave intensity tends to oscillate with nearly an IAW period [the upper curve in Fig. 2(a)]. The measurements of the density profile at various times have revealed the following sequence. After the initial saturation of the wave, a density cavity ( $|\delta n/n_c| \leq 0.1$ ) is formed at the critical layer. This reduces the effective local density gradient scale length, so that the wave convection rate increases resulting in the decay of the wave. The cavity emits IAWs which propagate upward and downward along the density gradient. This causes the cavity to relax and to become shallower. The EPW then starts to grow again at the location of the shallow cavity. The above process is repeated thereafter. This behavior has been observed in the numerical study of resonance absorption by Morales and Lee [6]. This is also similar to the caviton nucleation observed in the numerical studies of the Zakharov equations to model strong Langmuir turbulence by DuBois *et al.* [13]

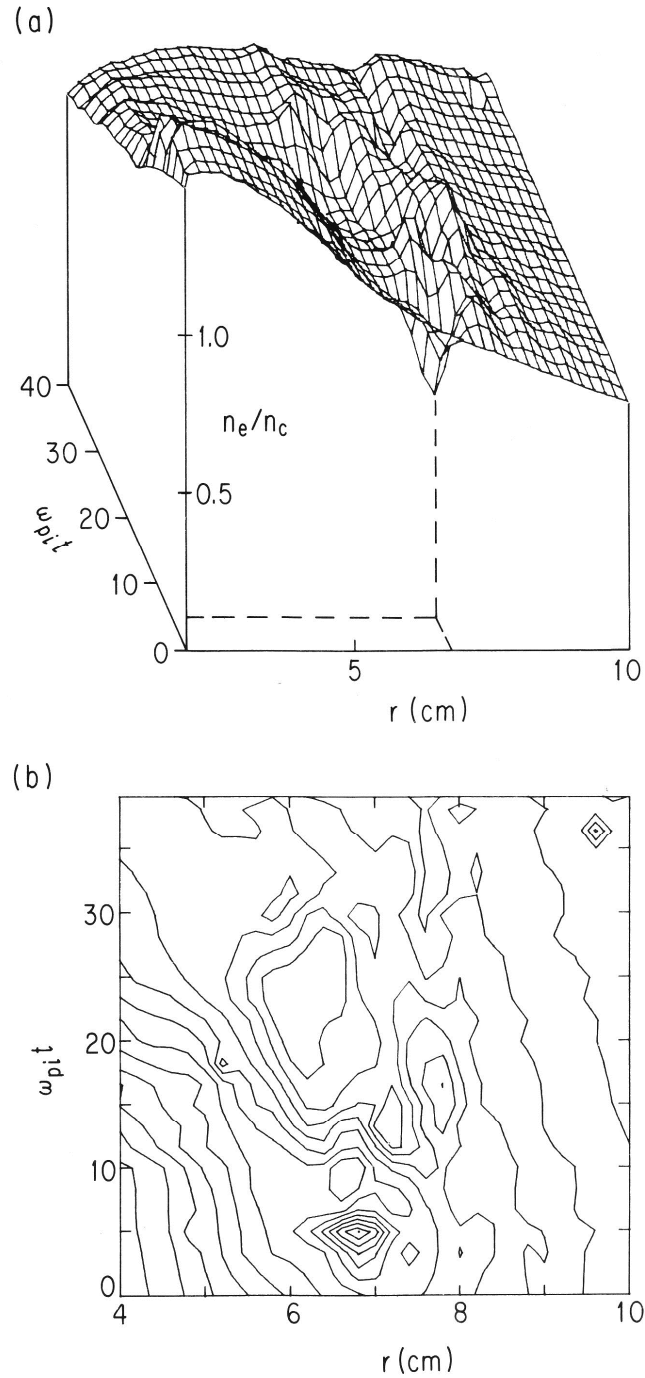
The detailed temporal and spatial evolution of the EPW excited by a pump in the strong intensity regime ( $\tilde{W}_0 \approx 1.2 \times 10^{-3}$ ) is shown in Fig. 3. The large amplitude EPW excited at the critical layer attains the maximum intensity ( $|E/E_0| \approx 200$ ) at  $\omega_{pi} t \approx 2$ . The wave intensity decreases dramatically after this time. After this overshoot, a deep density cavity or a caviton ( $|\delta n/n_c| \approx 0.25$ ) is formed by  $\omega_{pi} t \approx 5$  (see Fig. 4). The overshoot is also accompanied by the generation of hot electrons from the critical layer. In Fig. 5(a), we show the time history of the hot electron current,  $I_{e\text{Hot}}$ , which consists of fast electrons flowing down the density gradient. Electrons with energies above  $\sim 20$  eV are collected by a shielded energy analyzer. The hot electron current  $I_{e\text{Hot}}$  reaches the maximum at  $\omega_{pi} t \approx 6$ . Then, it gradually decreases. By the time the wave intensity reaches a lower saturation level (at  $\omega_{pi} t \approx 20$ ),  $I_{e\text{Hot}}$  drops to an undetectable level. We note that  $I_{e\text{Hot}}$  attains its maximum at substantially later time with respect to the time when  $\tilde{W}$  reaches the maximum. This can be understood as follows. Electrons are accelerated via transit-time-damping of the EPW [14]. In this mechanism, electrons whose energies are high enough to spend in the region of the localized field for only one wave period or less can efficiently gain energy from the wave. Initially, there are only a few such electrons. However, accelerated electrons can be reflected back to the caviton region by the chamber wall sheaths since the plasma space potential rises substantially when the vhf pump field is turned on, resulting in the increase in the sheath potential [15]. The sheath potential can be nearly 30 V to reflect fairly fast electrons. The reflected electrons can then be accelerated again by the localized field. Repetition of the process causes the build-up of  $I_{e\text{Hot}}$  even after  $\tilde{W}$  reaches the maximum. Although the density of the hot electrons is less than 0.2% of  $n_c$  even at the peak of  $I_{e\text{Hot}}$ , these hot electrons can carry away about 10% of the newly deposited energy from the wave. Therefore, the overshoot phenomenon is a result of wave-particle interactions and the increase in the wave convection rate due to the rapid decrease in the local



**Figure 2.** Time history of the peak intensity of the electron plasma wave (EPW) excited at the critical layer. (a) The peak wave intensity gradually decreases after the initial saturation when the pump intensity is weak ( $\tilde{W}_0 \approx 4.8 \times 10^{-5}$ ,  $-\Delta-$ ), while the wave grows and decays repetitively when the pump intensity is in the intermediate regime ( $\tilde{W}_0 \approx 1.0 \times 10^{-4}$ ,  $-\bullet-$ ). (b) Overshoot of the EPW. The wave is driven by an external field of  $\tilde{W}_0 \approx 1.2 \times 10^{-3}$ , which is in the strong intensity regime. (c) Logarithm of  $\tilde{W}_{sat}(k_D L)^{-4/3}$  versus the logarithm of  $\tilde{W}_0$ . The linear relationship between two quantities clearly shows that the saturation mechanism is convective. The spatial profile of the envelope of the high-frequency electric field associated with the EPW at each  $\tilde{W}_0$  closely follow the Airy pattern when  $\tilde{W}_{sat}$  is attained.

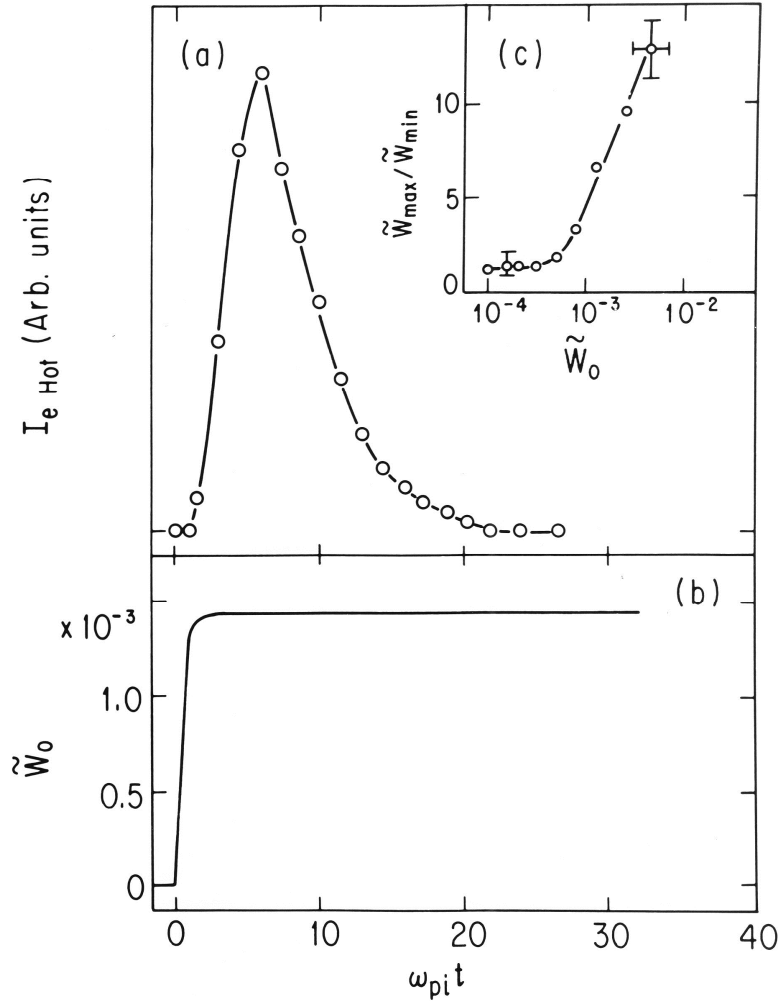


**Figure 3.** Temporal and spatial evolution of the EPW excited by an external field of  $\tilde{W}_0 \approx 1.2 \times 10^{-3}$  (overshoot case). (a) Three-dimensional representation. (b) Contour map. The increment between adjacent contours is 5% of the peak wave intensity.



**Figure 4.** Temporal evolution of the plasma density profile with an external field of  $\tilde{W}_0 \approx 1.2 \times 10^{-3}$ . This density profile can be compared with the wave profile shown in Fig. 3. (a) Three-dimensional representation. The deepest density cavity at  $\omega_{pi} t \approx 5$  corresponds to  $|\delta n/n_c| \approx 0.25$ . (b) Contour map. The increment between adjacent contours is 3.8% of the critical density.

density gradient scale length during the caviton formation. The deep density cavity significantly detunes the position of the resonance toward the direction of the initially overdense region (smaller  $r$ ) at later times. This effect is clearly seen in the contour map of the EPW evolution [Fig. 3(b)]. The successive detuning causes the break-up of the original caviton [Fig. 4(b)], which makes the density profile significantly corrugated. The locally steepened profile near the detuned critical layer results in the increase in the wave convection rate. Therefore, the final saturation level of the wave intensity after  $\omega_{pi}t \approx 20$ ,  $\tilde{W}_{\min}$ , is substantially lower than the initial saturation level,  $\tilde{W}_{\max}$  (or  $\tilde{W}_{\text{sat}}$ ). In Fig. 5(c),  $\tilde{W}_{\max}/\tilde{W}_{\min}$ , which is a measure of the degree of overshoot, is plotted as a function of the pump intensity  $\tilde{W}_0$ . The overshoot feature becomes apparent when  $\tilde{W}_0 > 10^{-3}$ .



**Figure 5.** Generation of hot electrons from the resonance layer. (a) Time history of the hot electron current,  $I_{e \text{ HOT}}$ , which consists of fast electrons with energies above  $\sim 20$  eV flowing down the density gradient. (b) Time history of the pump intensity  $\tilde{W}_0$  for the data shown in (a). The rise-time of the pump is  $t \leq \omega_{pi}^{-1}$ . (c) Ratio of the maximum wave intensity to the final saturation level,  $\tilde{W}_{\max}/\tilde{W}_{\min}$  vs. the pump intensity  $\tilde{W}_0$ . The quantity  $\tilde{W}_{\max}/\tilde{W}_{\min}$  is a measure of the degree of “overshoot” of the EPW excited at the critical layer.

It is noted that the threshold intensity for the modulational instability ( $m/M \approx 1.4 \times 10^{-5}$ , where  $m$  is the electron mass and  $M$  is the Ar mass) was always exceeded in our experiments. (This is probably the reason why the clear emissions of IAWs were always observed.) However, the background density gradient causes a strong wave convection and a fairly strong pump field is necessary to generate an “overshoot” effect and a subsequent strong profile modification.

We should comment here that this overshoot of an EPW should not be confused with the Langmuir wave-collapse and the subsequent wave burnt-out which is the absorption of wave energy by the plasma particles. In the Langmuir wave-collapse, the caviton formation must precede the rapid increase of the wave intensity since the wave trapping in the caviton initiates the collapse process [8]. On the other hand, the overshoot of EPW observed in our experiment is followed by the caviton formation and occurs at the earlier time than the prospective initiation time of the collapse.

In ionospheric modification experiments [10, 16], it has been noted that the Thomson radar returns due to artificially excited EPWs in the ionosphere, so-called plasma lines, overshoot if the conditions are right [17, 18]. It appears that our experimental observation can give a reasonable explanation of the ionospheric overshoot phenomenon. To demonstrate this, we first estimate the overshoot time for the ionospheric conditions from the overshoot time of  $\sim 5\tau$  observed in our experiment, where  $\tau$  is a unit time with an Airy scaling factor [3, 6], which is a relevant parameter to compare the laboratory result with the ionospheric one and is defined by  $2(\kappa_D L / \sqrt{3})^{2/3} / \omega_0$ , where  $\omega_0$  is the angular frequency of the pump field. With the typical parameters in ionospheric modification experiments,  $\omega_0 / 2\pi = 5.1$  MHz,  $T_e \approx 0.1$  eV, and  $L = 50 - 100$  km, we obtain the overshoot time of 16 – 26 ms. This value agrees reasonably well with the ionospheric overshoot time of 20 – 40 ms determined in the ionospheric modification experiment [18]. The ratio of the peak intensity to the final saturation level has been found to be  $\sim 10$ . This can also be compared with our results favorably [see Fig. 5(c)]. Finally, in the ionospheric experiment [18], it was observed that the overshoot was suppressed when the off-time of the pump wave was less than 100 ms. We speculate that this is due to the fact that it takes longer than 100 ms for the ionosphere to relax its modified density profile so that the ionospheric plasma can again support a strong EPW which can undergo the overshoot. Our experiment has shown that the significantly corrugated density profile cannot support strong EPWs.

#### 4. CONCLUSIONS

We have experimentally investigated in detail the evolution of a localized electron plasma (or Langmuir) wave (EPW) driven by an external pump field at the critical (or resonance) layer, where the local electron plasma frequency  $\omega_{pe}(r_0)$  equals the frequency  $\omega_0$  of the pump field, in an unmagnetized, inhomogeneous plasma. Three distinct types of temporal behavior of the EPW have been identified.

- (1) The wave simply propagates down the density gradient, resulting in the convective saturation of the wave intensity, when the pump intensity is weak ( $\tilde{W}_0 < 10^{-4}$ ).
- (2) The peak wave intensity oscillates with approximately an ion-acoustic-wave period when the pump intensity is in the intermediate regime ( $10^{-4} \leq \tilde{W}_0 \leq 10^{-3}$ ). This behavior is attributable to the generation of moderately large amplitude ion acoustic waves (IAWs) and the associated density fluctuations of  $|\delta n/n_c| \leq 0.1$ .
- (3) The peak wave intensity rapidly increases; then, it suddenly drops to a significantly lower saturation level. This “overshoot” behavior occurs when the system is driven by a rather strong pump ( $\tilde{W}_0 > 10^{-3}$ ).

In this strong pump regime, the ponderomotive force of the initial intense localized EPW generates a well-defined caviton at the critical layer (see Figs. 3 and 4). The caviton field accelerates plasma electrons via the transit-time-damping mechanism [14]. We have experimentally observed the generation of hot electrons that follows the formation of the caviton (see Fig. 5).



Particle-in-cell (PIC) computer simulations are very useful to visualize the plasma behavior including particle distributions. In order to demonstrate the caviton formation and the associated generation of hot electrons, we have performed a one-dimensional PIC simulation (see Fig. 6). In this simulation, a uniform external oscillating field is applied to a plasma with an initially linear density profile. In Fig. 6,  $x/\lambda_D = 0$  indicates the initial resonance location. The number of spatial grids used is 256. The initial velocity distribution functions for both ions and electrons are Maxwellian with  $T_e = 10T_i$ . The generation of a caviton, which is a density cavity accompanied by a localized EPW that is actually trapped inside the cavity, is clearly seen in Fig. 6. In the electron phase-space plot, it can be seen that some electrons are strongly accelerated by the localized EPW to form a stream of hot electrons. We note here that the threshold for the modulational instability is exceeded for this simulation, *i.e.*,  $\tilde{W}_0 = 0.01 > m/M = 1/900 \approx 10^{-3}$ .

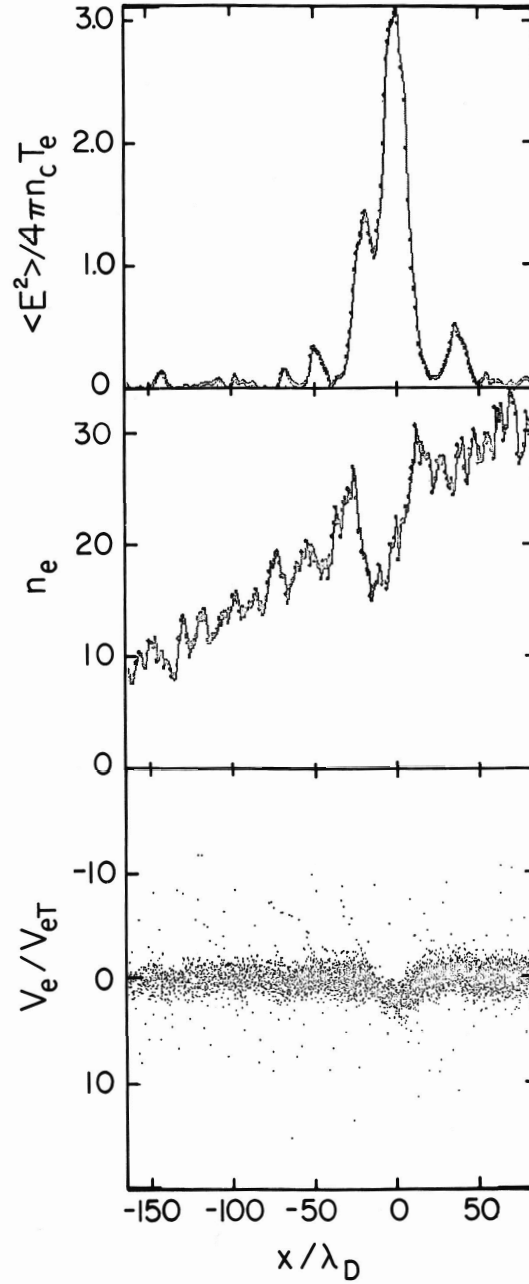
The overshoot of enhanced plasma lines of Thomson radar returns observed during ionospheric modification experiments [17, 18] can be understood by a similar effect observed in our laboratory experiment.

### ACKNOWLEDGMENTS

The research was partially supported by the Grant-in-Aid for Scientific Research (C) 24540541 from the Japan Society for the Promotion of Science. I would like to express my gratitude to Professor A. Y. Wong who originally suggested the experiments performed in this research.

### REFERENCES

- [1] H. C. Kim, R. L. Stenzel, and A. Y. Wong, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 886 (1974); A. Y. Wong and R. L. Stenzel, *ibid.* **34** 727 (1975).
- [2] A. Y. Wong, in *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena*, edited by Helmut J. Schwarz and Heinrich Hora (Plenum, New York, 1977), Vol. 4B, pp. 783 – 840.
- [3] T. Tanikawa, A. Y. Wong, and D. L. Eggleston, *Phys. Fluids* **27**, 1416 (1984).
- [4] D. L. Eggleston, A. Y. Wong, and C. B. Darrow, *Phys. Fluids* **25**, 257 (1982).
- [5] K. G. Estabrook, E. J. Valeo, and W. L. Kruer, *Phys. Fluids* **18**, 1151 (1975); D. W. Forslund, J. M. Kindel, K. Lee, E. L. Lindman, and R. L. Morse, *Phys. Rev. A* **11**, 679 (1975).
- [6] G. J. Morales and Y. C. Lee, *Phys. Fluids* **20**, 1135 (1977); *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1016 (1974).
- [7] William L. Kruer, *The Physics of Laser Plasma Interactions* (Addison-Wesley, 1988).
- [8] A. Y. Wong and P. Y. Cheung, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1222 (1984).
- [9] A. Zaslavsky *et al.*, *J. Geophys. Res.* **115**, A08103 (2010).
- [10] A. Y. Wong, T. Tanikawa, and A. Kuthi, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1375 (1987); P. Y. Cheung and T. Tanikawa, in *Nonlinear Space Plasma Physics*, edited by R. Z. Sagdeev (AIP, New York, 1993) pp. 172 – 206; B. Isham *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2576 (1999).
- [11] A. G. Serveniére-Heron and J. C. Adam, *Phys. Fluids* **27**, 2005 (1984).
- [12] A. Y. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 319 (1982); K. Mizuno, J. S. DeGroot, and F. Kehl, *ibid.* **49**, 1004 (1982).
- [13] G. D. Doolen, D. F. DuBois, and H. A. Rose, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 804 (1985); D. Russell, D. F. DuBois, and H. A. Rose, *ibid.* **56**, 838 (1986).
- [14] A. Y. Wong, P. Leung, and D. Eggleston, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1407 (1977); K. Akimoto, *Phys. Plasmas* **9**, 3721 (2002).
- [15] P. J. Barrett, T. Tanikawa, and A. Y. Wong, *Bull. Am. Phys. Soc.* **30**, 1602 (1985).
- [16] J. A. Fejer, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 135 (1979).
- [17] R. L. Showen and D. M. Kim, *J. Geophys. Res.* **83**, 623 (1978); R. L. Showen and R. A. Behnke, *ibid.* **83**, 207 (1978).
- [18] L. M. Duncan and J. P. Sheerin, *J. Geophys. Res.* **90**, 8371 (1985).



**Figure 6.** Formation of a caviton in a one-dimensional particle-in-cell computer simulation.

In this simulation, a uniform oscillating field ( $\tilde{W}_0 = 0.01$ ) is applied externally on the inhomogeneous plasma ( $L = 250\lambda_D$ ). The profiles of the envelope of the high-frequency field and the electron density, and the electron phase-space plot are shown at  $\omega_{pe} t \approx 220$ . By this time, the resonantly excited EPW has fully developed and a well-defined caviton ( $|\delta n/n_c| \approx 0.4$ , width  $\approx 30\lambda_D$ ) has formed at the critical layer. The ion density profile has already become identical to the electron density profile. Note that fast electrons are ejected from the critical layer due to the intense localized field. The ion-to-electron mass ratio  $M/m$  is 900 and only 5000 particles for each particle species are used.

# フェニルスルフィニルまたはフェニルスルホニルオキシラン 合成法の開発

渡邊幹夫（理学部化学科・総合科学技術研究所）

池田久尚（理学部化学科）

The Method for the Preparation of Phenylsulfinyl or Phenylsulfonyl Oxirane.

Mikio Watanabe (Department of Chemistry, School of Science, Research Institute of Science and Technology)

Hisataka Ikeda (Department of Chemistry, School of Science)

キーワード: スルホキシド, スルホン, オキシラン

Keywords: Sulfoxide, Sulfone, Oxirane

## Abstract

It is well known that oxirane is one of the most useful functional groups in organic synthetic chemistry. In this paper, we described the method for the preparation of useful synthetic intermediate phenylsulfinyl oxirane and phenylsulfonyl oxirane by using t-butyl hydroperoxide (TBHP) in the presence of potassium t-butoxide.

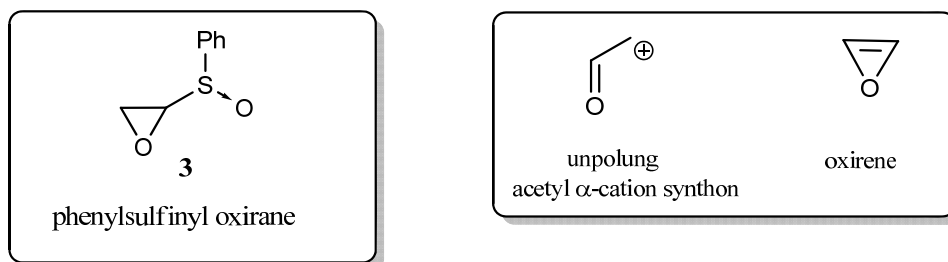
## 1. はじめに

有機硫黄化合物の一種であるスルホキシド類<sup>[1]</sup>は、その反応性の高さから有機合成化学上、重要な官能基の一つであり種々の有機合成反応に応用されている。また、オキシラン骨格も天然化合物を始め様々な有機化合物に含まれる重要な構成要素としてよく知られている。炭素・炭素二重結合のエポキシ化反応は古くから知られている過酸化水素を用いる方法、過酸を用いる方法など数多く知られているが、Sharpless が開発したヒドロペルオキシドによりアリルアルコール誘導体の二重結合をエポキシ化する方法は、シャープレス酸化として知られ、さらに、Sharpless、Katsuki<sup>[2]</sup>等はチタンテトラアルコキシドと酒石酸ジアルキルから調整した錯体を共存させることにより、アリルアルコールの不斉エポキシ化を可能とした。香月・シャープレス不斉エポキシ化反応は有機合成化学上重要な反応の一つとして知られている。

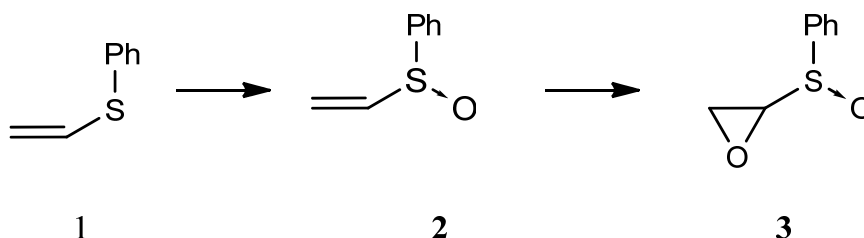
Corey と Seebach<sup>[3],[4]</sup>は、1,3-ジチアンにブチルリチウムを作用させることによって得られるカルボアニオンにハロゲン化アルキルを反応させた後、ジチオアセタールを加水分解すると、アルデヒド誘導体が得られることを報告した。このように 1,3-ジチアンのカルボアニオンが、合成困難なアシルカルボアニオンと等価なものとして考えられることから、Corey<sup>[5]</sup>はこのようなことを一般化してシントン (synthon) と名付けた。

一方、小倉ら<sup>[6]</sup>は有機硫黄化合物を用いる合成反応について種々検討し、ホルムアルデヒドジメチルジチオアセタール-S-オキシド (FAMSO) の合成とカルボニルシントンとしての幅広い合成反応への応用反応を開発し、FAMSO が新しい合成試薬として市販されるに至っている。

本研究では、現在までにその合成方法が知られていないフェニルスルフィニルオキシラン(3)の



合成法を確立することともに、**3**を極性転換したアセチル $\alpha$ -アセチルカチオンシントンとして、また、通常合成困難な構造であるオキシレンのシントンとして用いることが出来るのではないかと考えた。



Scheme 1

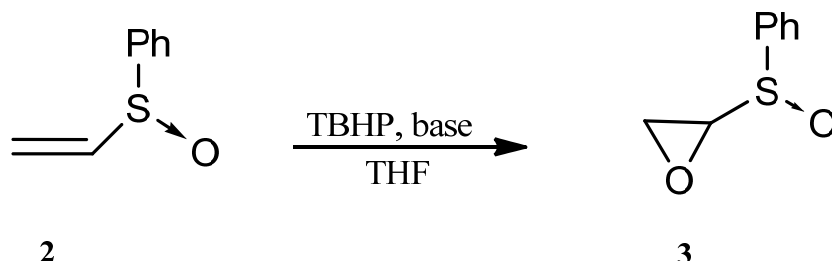
目的とする**3**は簡単で基本的な構造でありながら、硫黄原子が4価の酸化状態であるスルホキシドが容易に6価の状態のスルホン誘導体へ酸化されることからその合成方法は確立されていない。**3**の合成法は scheme 1 に示したルートが最も一般的であると考えられるが、まず酸化されやすい硫黄原子を酸化した後、フェニルビニルスルホキシド(**2**)を酸化し**3**を得る場合、**3**で留まることなく、硫黄原子がさらに酸化されたフェニルスルホニル誘導体の生成、または、**2**がマイケル受容体として作用し副反応が起こる可能性があり、炭素・炭素二重結合をエポキシ化<sup>[6]</sup>しながら、硫黄原子の酸化を中間の酸化状態である、スルホキシド**3**の状態に留める必要がある。

## 2. 結果および考察

まず、Scheme 1 に示した方法によりフェニルビニルスルフィド(**1**)を酸化し対応するスルホキシドとした後、炭素・炭素二重結合を酸化しオキシラン誘導体に導くこととした。最初にフェニルビニルスルフィドの酸化反応について検討した。各種酸化剤を用いて反応条件を検討した結果、反応の速さ簡便さを考慮して *m*-クロロ過安息香酸を用いた方法を用いることとした。すなわち、ジクロロメタン溶媒中、0°C、*m*-クロロ過安息香酸を用いて、30分攪拌し反応を行ったところ収率91%で目的であるフェニルビニルスルホキシド(**2**)を得た。次に、**2**のエポキシ化反応を検討した。

まず、Meth-Chon<sup>[7]</sup>らが報告した反応条件と同様の反応条件で反応を行った。すなわち窒素雰囲気下、溶媒としてテトラヒドロフラン 5mL を加え、-78°Cに冷却した後、1.5当量の *tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)/デカン溶液を加え、1.1当量の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を滴下し、-78°Cで10分間攪拌を行った後、フェニルビニルスルホキシド(**2**)を滴下し、加えた。その後0°Cま

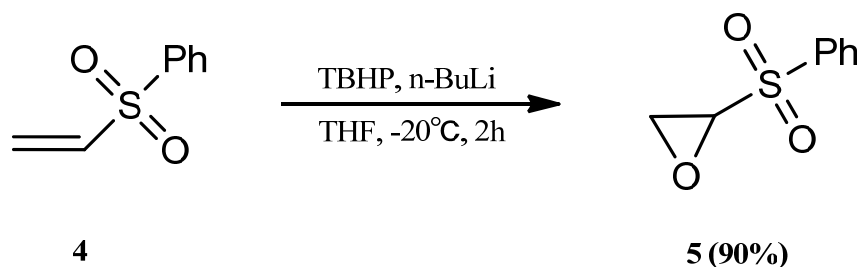
で反応温度を上げ2時間攪拌した。反応終了後、反応混合物の NMR スペクトルを解析したところ、未反応のビニルスルホキシド **2** が多く残っていたものの、NMR スペクトルの解析により目的物である **3** が僅かながら生成していることが確認できたが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる単離精製には至らなかった。



Scheme 2

しかしながら、この反応条件では未反応の原料が多く残っているものの、硫黄原子がさらに酸化されたスルホン誘導体は生成していないことが明らかとなったため、さらに反応条件を詳細に検討することでフェニルスルフィニルオキシラン(**3**)が得られるのではないかと考えた。

そこで、**3** と同様な反応が期待で副生成物でもあり、より容易に合成が可能と考えられるスルホニルオキシラン誘導体(**5**)の生成条件について検討した。すなわち、*n*-ブチルリチウムを塩基として用い、**4** を THF 溶媒中 0 °C で 2 時間 TBHP を酸化剤として用い反応を行ったところ、対応するフェニルスルホニルオキシラン(**5**)を収率 90% で得ることができた。(Scheme 3)。



Scheme 3

このように TBHP がビニルスルホンのエポキシ化反応に有効であることが分かったので、強塩基存在下での、TBHP によるフェニルビニルスルホキシドのエポキシ化反応によるフェニルスルフィニルオキシラン (**5**) の選択的な合成について種々反応条件を検討した。

反応溶媒は THF とし、共存させる塩基として *n*-ブチルリチウム、ナトリウム *t*-ブトキシド、カリウム *t*-ブトキシドの三種類を用いた。また、酸化剤として用いる TBHP は、デカン溶液のもの、デカンからトルエンに置き換えたトルエン溶媒のものを用い、反応温度、反応時間について種々検討した。その結果を Table にまとめた。

Table The reaction condition of preparation of phenyl sulfinyl oxirane THF

entry	base / eq	solvent of TBHP / eq	time / h	temp. / °C	yield(%) 3
1	<i>n</i> -BuLi* / 1.1	Decane / 1.5	2	0	Trace
2	<i>n</i> -BuLi* / 1.1	Decane / 1.5	1	-20	8
3	<i>n</i> -BuLi* / 1.1	Decane / 1.5	1	-78	11
4	<i>n</i> -BuLi* / 1.1	Toluene / 1.5	1	-78	22
5	<i>t</i> -BuONa / 1.1	Toluene / 1.5	1	-78	24
6	<i>t</i> -BuONa / 1.5	Toluene / 2.0	1	-78	31
7	<i>t</i> -BuOK / 1.1	Toluene / 1.5	1	-78	33
8	<i>t</i> -BuOK / 1.5	Toluene / 2.0	1	-78	46

\* 1.6M *n*-butyl lithium in hexane was used

まず、塩基として *n*-ブチルリチウムを用い TBHP デカン溶液を酸化剤として用い反応温度を 0°C、-20°C、-78°C をと変化させ反応を行った、entry 1, 2 の場合、副生成物が多く生成し、目的とする **3** は低収率でしか得ることが出来なかった。entry 3, 4 の場合、**5** は副生しないもの原料である **2** が回収された。さらに、溶媒をトルエンに変え反応を行ったところ収率が 22% と向上することが明らかとなった。(entry 4) 本反応において、二通りの副反応が考えられる、一つは先に述べたスルホキシドからスルホンへの酸化、もう一つは生成したビニルスルホキシド誘導体 (**2**) の二重結合が、硫黄・酸素二重結合と共役しているため、**2** がマイケル受容体として働くことが考えられ、活性化されたヒドロペルオキシラートアニオンが、また、1,4-付加する例も報告されている。応温度を副反応が生じない温度、すなわち-78°C とし反応条件を種々検討した。

次に、塩基をナトリウム *t*-ブトキシド、カリウム *t*-ブトキシドを用い、TBHP の当量を 1.5 当量、2.0 当量と変化させ反応時間を検討した。その結果、entry 8 に示した条件、すなわち、THF 溶媒中 -78°C で、塩基としてカリウム *t*-ブトキシド存在下、2 当量の TBHP (トルエン溶液) を酸化剤として用い 2 時間反応させたところ目的とするフェニルスルフェニルオキシラン (**2**) を収率 46% で得られることを見出した。**2** は簡単な構造でありながら現在までにその合成法は知られておらず、今回初めて合成に成功した。

今後、**2** と求核試薬との反応により、 $\alpha$ -アセチルカチオンシントンとして用いる反応について検討する。

### 3. 実験

IR スペクトルの測定は、HORIBA フーリエ変換赤外分光光度計 FT-700 型を使用した。  
NMR スペクトルの測定は、重クロロホルム (CDCl<sub>3</sub>) を用い BRUKER ADVANCE 500 で測定を行った。<sup>1</sup>H-NMR では内部基準として溶媒ピーク (7.26ppm) を <sup>13</sup>C-NMR では内部基準として溶媒ピーク (77.00ppm) を用いた。APCI-MS は、JEOL - T100LP 装置を用いて標準物質はニコチン酸 124.0398(1r)、レセルピン 609.2812(1r) とした。

分析用 TLC は Merck 社の Kieselgel 60F<sub>254</sub> を、カラムクロマトグラフィー用シリカゲルは、関東化学カラムクロマトグラフィー用シリカゲル 60N (球状、中性、pH=7.0±0.5、100~210 mesh) を用いた。フラッシュクロマトグラフィー用シリカゲルは、関東化学カラムクロマトグラフィー用シリカゲル 60N (球状、中性、pH=7.0±0.5、40~100mesh) を用いた。

#### フェニルビニルスルホキシド (2) の合成

窒素雰囲気下、フェニルビニルスルフィド 0.5494g(4.03mmol)を塩化メチレン 10mL に溶解させ二口ナスフラスコ 50mL に加え、0°Cに冷却した後、25mL の塩化メチレンに溶解させたm-クロロ過安息香酸 1.074g(6.05mmol)をゆっくり滴下した。反応温度を 0°Cに保ちながら、2 時間攪拌し反応させた。反応終了後、チオ硫酸ナトリウム 0.5g を加え過剰の酸化剤を処理し、さらに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、(溶出溶媒 酢酸エチル：ヘキサン=3：1)を用い精製し、油状のフェニルビニルスルホキシド 0.56g(91%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =5.88(1H, d, J=9.6Hz), 6.19(1H, d, J=16.5Hz), 6.59(2H, dd, J= 9.6Hz, J=16.5Hz), 7.42-7.62(5H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =120.7, 124.7, 129.4, 131.3, 143.0, 143.4.

#### フェニルビニルスルホン (4) の合成

窒素雰囲気下、フェニルビニルスルフィド 0.9953g(6.5mmol)を塩化メチレン 10mL に溶解させ二口ナスフラスコ 50mL に加え、0°Cに冷却した後、25mL の塩化メチレンに溶解させたm-クロロ過安息香酸 3.225g(18.7mmol)をゆっくり滴下し、室温に戻した後、6 時間攪拌し反応させた。チオ硫酸ナトリウム 0.500g を加え過剰の酸化剤を処理し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した後、クロロホルムで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 酢酸エチル)で精製し、白色固体のフェニルビニルスルホン 0.9989g(91%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =5.99(1H, d, J=9.8Hz), 6.39(1H, d, J=16.6Hz),6.62(2H, dd, J=9.8Hz, J=16.6Hz), 7.43-7.85(5H, m, Ph).

<sup>13</sup>C NMR(125MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =120.68, 124.66, 129.47, 131.26, 143.02, 143.34.

#### フェニルスルホニルオキシラン (5) の合成

窒素雰囲気下、乾燥した二口ナスフラスコ 50mL に-78°Cで *tert*-ブチルヒドロペルオキシド/デカン溶媒 0.716mL(1.07mmol)をシリンジを用いてゆっくり滴下し加えた。これに THF20mL を加え、*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液を 1.69mL(2.7mmol)加えた。さらに THF を 20mL 加え、10mL の THF に溶解した 0.4412g(2.6mmol)のフェニルビニルスルホン **4** をゆっくり滴下した。反応温度を -20°Cまで上昇させ 2 時間攪拌した。反応終了後、亜硫酸ナトリウムを固体のまま加え過剰の酸化剤を処理し、飽和塩化アンモニウム水溶液で中和した後、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗った後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮した後、シリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒 ジエチルエーテル)で精製し、白色結晶の **5** を

0.4684g(90%)得た。

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 3.04(1\text{H}, \text{dd}, J=3.7\text{Hz}, 5.3\text{Hz}), 3.30(1\text{H}, \text{dd}, J=1.9\text{Hz}, 5.3\text{Hz}), 4.10(2\text{H}, \text{dd}, J=2.0\text{Hz}, 3.7\text{Hz}), 7.46-7.83(5\text{H}, \text{m}, \text{Ph})$ .

$^{13}\text{C NMR}(125\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 45.38, 63.26, 128.82, 129.26, 133.78, 136.86$ .

#### フェニルスルフィニルオキシラン(2)の合成

窒素雰囲気下、二口ナスフラスコにカリウム *tert*-ブトキシド 0.1113g(0.99mmol)を加え、そこに 15mL の THF 加え、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却した。これに *tert*-ブチルヒドロペルオキシド/トルエン(3.3M)溶媒 0.4mL(1.32mmol)をシリンジを用いてゆっくり滴下し加えた。温度を $-78^\circ\text{C}$ とし1時間攪拌した。ここに 10mL の THF に溶解したフェニルビニルスルフィド 0.1044g(0.69mmol)をシリンジを用いてゆっくり滴下し $-78^\circ\text{C}$ で 30 分攪拌した。反応終了後、チオ硫酸ナトリウムを加え過剰の酸化剤を処理し、精製したジエチルエーテル 30mL 加え、1 時間攪拌しながら室温へと戻した。その後、セライトをろ過補助剤として用いてろ過し、ろ液を減圧濃縮した後、直ちにシリカゲルを用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒 ヘキサン/酢酸エチル 3/5 )で単離精製したところ、油状のフェニルスルフィニルオキシラン 0.0534g(46%)を得た。

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 2.93-3.07(2\text{H}, \text{m}), 3.98(1\text{H}, \text{dd}, J=2.4\text{Hz}, 3.7\text{Hz}), 7.43-7.59(5\text{H}, \text{m}, \text{Ph})$ .

$^{13}\text{C NMR}(125\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 44.3, 67.3, 124.4, 129.4, 131.8, 140.0$ .

APCI-MS  $m/z$   $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{S}^+$ : 169.03232, found: 169.04013.

#### 参考文献

- [1] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 453 (1978).
- [2] K. B. Sharpless and T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5974(1980).
- [3] E. J. Corey, D. Seebach, and R. Freedom, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 434(1967).
- [4] D. Seebach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 239(1979).
- [5] E. J. Corey, *Pure & Appl. Chem.*, **14**, 19(1967).
- [6] K. Ogura, *J. Synth. Org. Chem., Jpn*, **37**, 903(1979).
- [7] O. Meth-Chon, et al., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1967**, 1378.



## ■第 240 回総合科学技術研究所談話会

日 時：2011 年 10 月 12 日 (水) 10:00 ~ 11:00

テーマ：「太陽放射観測の現状と課題」

所 属：総合科学技術研究所 准教授 竹下 秀

本研究所では 1990 年 11 月より、本学湘南校舎において太陽放射の連続観測を実施している。その後、観測点を増やし、現在では、北は稚内から南は沖縄県西表島まで、全 4 地点で観測を継続実施している。本報では、この観測の現状と研究上の課題をまとめる。太陽放射の連続観測で最も重要なことは、計測器の感度校正とその長期変動の評価である。2003 年度以降は計測を継続しながら、これらの課題解決のための研究を重点に実施している。これまでに太陽 UV-B 計の感度校正手法をほぼ確立し、その手法を技術移転した。また、この過程で校正に使用する標準電球についての課題が明らかになった。今後はこれらの課題に取り組むと共に、太陽放射の長期変動解析を実施する。

## ■第 241 回総合科学技術研究所談話会

日 時：2011 年 10 月 19 日 (水) 10:00 ~ 11:00

テーマ：「ヘリコン源を用いた先進的無電極プラズマロケットエンジンの研究開発：HEAT プロジェクトの進捗状況」

所 属：総合科学技術研究所 教授 谷川 隆夫

惑星間、軌道間宇宙機の推進エンジンとして、高効率、長寿命などの利点により、プラズマ流を推進媒体とするプラズマロケットエンジンの開発に期待が寄せられている。推進媒体であるプラズマと直接接触する部品のない（従って、燃料を別にすれば寿命に制限がない）究極のプラズマロケットエンジンである「完全無電極プラズマロケットエンジン」開発に関する明確な指針を与えるべく研究を進めている。高密度磁化プラズマを高効率で無電極生成する方法についてはヘリコンプラズマ源（ヘリコン波と呼ばれる磁化プラズマ波動を利用する高効率な高周波利用プラズマ源）を用いて確立しているが、このヘリコンプラズマを電磁力を用いて高効率で無電極加速する必要がある。この方法を確立すべく東京農工大学の篠原教授をリーダーとする HEAT (Helicon Electrodeless Advanced Thrusters) プロジェクトとして研究開発を進めている。このプロジェクトは科学研究費補助金基盤研究 (S) (2009 年度 - 2013 年度) をベースとしている。既に幾つかの無電極プラズマ加速法を提案しており、理論、計算機シミュレーション、実験、いろいろな側面から加速法の最適化に向けた研究が進行中である。

## ■第 242 回総合科学技術研究所談話会

日 時：2011 年 11 月 16 日 (水) 10:00 ~ 11:00

テーマ：「高速度ビデオでの運動解析プログラムの開発」

-GPGPU によるトレース高速化-

所 属：総合科学技術研究所 教授 横山 直樹

高速度ビデオ記録装置で得られた動画像を対象とし、興味のある対象あるいはその部位が、時間とともにどのように変位していくかをコンピュータを用いて解析するプログラムを開発している。対象部位の位置をサブピクセルの精度で求めるためには、画像の一致度を計算する必要があり、対象部位をとりまく画素数が大きい場合や部位の数が多い場合には、最新のコンピュータを用いても計算負荷が重く、処理時間がかかる。この画像の一致度は相互相関係数を求めることで評価するが、計算を工夫することで並列化が可能である。つまり CPU や GPU を活用して並列分散処理を行うことで、処理時間を大幅に短縮することができる。前回までで、ネットワークを用いた分散処理を PC やスーパーコンピュータの場合について紹介してきたが、今回は特に最近注目されつつある GPU を用いての分散処理をおこない、その有効性について検討した。同等なコストの CPU に対して GPU は数倍の計算処理能力を持つことがわかった。

---

# 東海大学 総合科学技術研究所 紀要編集委員会

---

- 委員長 **渡邊 幹夫** 総合科学技術研究所 所長  
理学部化学科 教授
- 委員 **横山 直樹** 総合科学技術研究所 教授
- 事務局 **鈴木 妙子** 研究支援・知的財産本部  
研究支援課（総合科学技術研究所担当）

本紀要の全ての掲載情報は、著作権者の許諾なしに、著作物の全部または一部を無断で複製（コピー）することは、著作権法上での例外を除き、禁じられています。



---

## 東海大学紀要 総合科学技術研究所

発行日 2013年3月31日  
発行人 渡邊 幹夫（東海大学総合科学技術研究所 所長）  
発行 東海大学総合科学技術研究所  
住所 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目四丁目1番1号  
電話 0463-58-1211（代表）

---