



Title	Ice XIの中性子回折：水素原子の配置が完全に秩序化した氷は存在するか
Author(s)	深澤, 裕
Citation	低温科学, 64, 167-172
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/8329
Type	bulletin (article)
Note	2章 水系物質の物性研究フロンティア
File Information	TEION167-172.pdf



[Instructions for use](#)



Ice XI の中性子回折

～水素原子の配置が完全に秩序化した氷は存在するか～

深澤 裕 日本原子力研究開発機構

高圧下の氷は温度を下げると Ice VIII と呼ばれる水素秩序構造に変化する。中性子回折の研究から、Ice VIII の全ての水素原子は秩序化した配置を有することが分かっている。それでは、大気圧下に存在する通常の氷 (Ice Ih) の場合、低温では何が起きるのであろうか？ ここで、Ice XI と呼ばれる水素秩序構造が、長い時間を経て出現する可能性について考察する。果たして、水素原子の配置が完全に秩序化した Ice XI は存在するのであろうか？

1. 氷の物理化学

10 年程前、米国 Dartmouth College で開催された国際シンポジウム「氷の物理化学」のオープニングセッションでシンポジウムの長い歴史について講演された Glen 博士は、「氷の表面」の発表件数が急増して最大のトピックスになったことを強調された¹⁾。確かに、「氷の表面」のセッションは新たな研究成果の発表が続いて活気にあふれていた。このシンポジウムで表面科学とナノサイエンスの研究に興味を持った私は、University of California at Berkeley (UCB) の Somorjai 教授のグループに参加した。Somorjai 教授は、IBM から大学に転じて基礎研究に従事された功績から「表面科学の父」として Wolf Prize や National Medal of Science 等をお受けになった老練な先生で、当時はソフトマターとポリマーの表面研究を展開していた。その一環として水分子と水、氷にも興味をお持ちになっていた。

2. 氷薄膜の強誘電性

Somorjai 教授は、米国エネルギー省 (DOE) における加速器とナノテクノロジーに関する研究の拠点、Lawrence Berkeley National Laboratory (LBL) にて大きな研究室を運営されていた。1998 年、Somorjai 教授のグループは、LBL で約 140 K のプラチナ表面に水分子を非常にゆっくりと吸着させて水分子 30 層程度の氷薄膜を生成したところ、氷薄膜の水素原子の配置が部分的に秩序化していることを発見した²⁾。何故、僅か数十層分の水分子の水素配置が分析出来たのかというと、新たに開発した和周波発生分光装置を用いることで、反転対称性を持たない領域、即ち、表面に吸着した数層分の分子振動が観測出来るようになったからである。

UCB の Shen 教授が初めて開発したこの和周波発生分光装置は、表面、界面に存在する分子の振動を選択的

に測定可能な計測器である³⁾。YAG レーザーの波長と OPA/OPG というシステムで作られる赤外線強度の関係から、特に O-H 伸縮振動を感度良く検出できる。Somorjai 教授は分子吸着の研究に適した真空チャンバーを LBL に多数保有していた。そこで、Shen 教授のグループは LBL のチャンバーに新開発の和周波発生分光装置を組み込んで、水分子数層分の O-H 伸縮振動を測定した。その振動状態は、水素原子の配置が無秩序な通常の氷を構成する水分子の O-H 伸縮振動とは異なっており、水素原子が部分的に秩序化することによって発現した強誘電性の影響を受けていた。DOE はこの研究成果のプレス発表を行い、Shen 教授は American Physical Society から Frank Isakson Prize を受賞された。受賞記念の講演論文⁴⁾を見ると、米国での水と氷の研究に対する関心の高さが伝わってくる。

同じ頃、Washington 州の Richland に位置する同 DOE の研究所、Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) の研究グループは、40–150 K の金属表面に吸着させた氷薄膜試料の両端で生ずる電位差を測定した。その結果、LBL の実験結果と同様に、その氷薄膜の水素原子は僅かでは有るが秩序化していることを発見した⁵⁾。論文は Ferroelectricity in Water Ice という刺激的なタイトルで、これによると、40 K の金属表面に吸着させた氷薄膜で発生する電位差は、水分子単層当り 3 mV 程度であった。水分子の分極から考えると、分子の向きが揃って水素原子の配置が完全に秩序化した構造は単層当り 2.1 V の電位差をもつ。従って、彼等が作った氷薄膜は 0.2% 程の水分子が揃って配列したことになる。

テンプレートに同種の分子を吸着させて方向を揃えたバルク試料を作る。これは、ダイヤモンドフィルムの生成等によく知られた手法だが、この手法を氷の研究に応用して、水素原子配置の秩序化した氷薄膜を生成しようとした野心的実験が上述の LBL と PNNL の研究である。ある種の金属表面に吸着した第 1 層の水分子は水素

原子の配置が秩序化している。もし、「アイスルール」が水分子の吸着時において常に維持されるのなら、次に吸着する水分子の向きも揃うことになる。従って、水素原子の秩序構造がバルクとしても安定な構造なら、上記のプロセスで得られた氷は水素原子の配置が秩序化した結晶構造を有することが期待できる。このようにして水素秩序氷を創製するアイデアを持っていた研究者は多かったと思う。

そして、表面科学の専門家らはこの研究の重要性を認識して、いち早く本格的な実験を実施した。それが上述の研究で、特に強誘電性の発現の直接的な証拠になる PNNL の研究では 0.2% の水素秩序化に成功した。ただし、この秩序化の程度はあまりにも低すぎる。

何故、氷薄膜の水素原子は完全に秩序化しないのか。例えば、第 2 層目の水分子が吸着する際に、特定の条件では、静電エネルギーの関係でアイスルールが破綻してしまうという理論計算による説明がある⁶⁾。この点については今も結論が出ていないようだ。しかしながら、ある解説⁷⁾でも述べられたように、DOE の研究機関の先端技術を駆使した「氷の研究」はとても興味深いと評された。即ち、極僅かであるものの純氷から強誘電体の氷が初めて作られたわけである。

3. 氷の結晶構造

このように表面科学の分野では、90 年代後半、氷の強誘電性に関する研究が話題になった。しかし、この現象は国際シンポジウム「氷の物理化学」はもとより北大低温科学研究所で毎年開催されてきた研究会でも議論されてきた。過去の研究から分かっていることをまとめると以下になる。

通常の水結晶は Ice Ih と呼ばれるが、これを構成する水分子の水素は酸素原子間の 2 つの位置に存在することが可能だ。中性子回折の実験から、水素原子はこの 2 つの位置に 1/2 の確率で存在することがわかっている (図 1)。この様に、水素原子が 2 つの位置のどちらにも存在する状態を無秩序配置とよぶ。このモデルはポーリングが 1930 年代に提唱し、これによって、氷が 0 K でも水素の無秩序配置に起因した 3.4 J/K のいわゆる残余エントロピーを持つという描像が確立した。

ところで、水素原子が酸素原子間における 2 つの位置のどちらか片方だけに存在する構造、即ち水素秩序構造は、無秩序配置の構造より低いエネルギーを有する。従って、非常に低い温度では水素秩序構造が安定である。しかしながら、氷の温度を 0 K 近くまで下げても、水素原

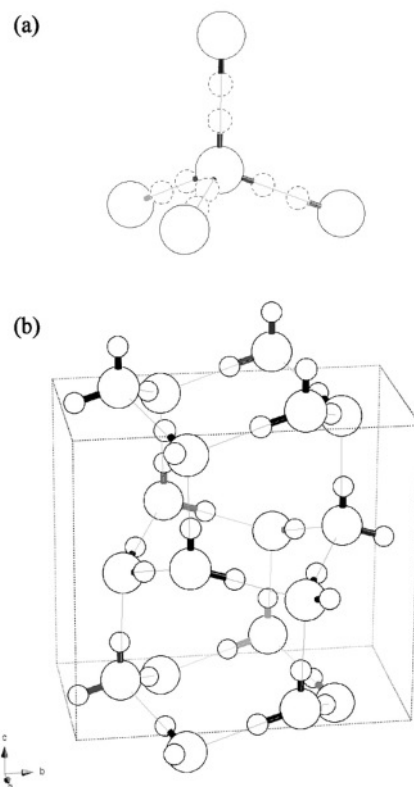


図 1 氷の結晶構造

- (a) 通常の水である Ice Ih の結晶構造。白丸は酸素原子、破線の丸は水素原子をあらわす。水素原子の占有率は 1/2。
 (b) 水素原子の配置が秩序化した氷、Ice XI の構造モデル。大きな白丸が酸素原子、小さな白丸が水素原子。水素原子の占有率は 1。このモデル (Cmc 2₁) では、水分子の向きも一定方向に揃っている為、氷は強誘電体となる。

子は無秩序に配置したままで秩序構造には変化しない。

この原因は、低温では水素原子の移動が遅いことにあると考えられている。無秩序構造から秩序構造へ変化するには、大量の水素原子が移動しなくてはならない。しかし、水素秩序構造への変化が可能な温度まで氷を冷却したとしても、誘電率の値から考えると結晶内部での水素原子はほとんど動いていないから、例えば数 10 日程度の観測時間でも構造の変化を見ることは出来ない。

ところが、1972 年に 0.1 M の水酸化カリウムを含有した氷が 70 K 付近で水素秩序構造と思われる状態に相転移したとの報告があった⁸⁾。これは、金沢大学 (当時) の河田先生による誘電率と熱測定の実験から解析されたもので、その前に行われた水酸化ナトリウムを含有した氷の研究の続報として発表されている。さらに、この現象は大阪大学にて比熱の実験から大変詳しく調べられて、その結果、一次相転移の存在を示す明瞭な発熱が発見された⁹⁾。これらの一連の研究は、カリウム等の不純物を含有した氷が 72 K で別な状態に相転移することを示した。そこで、この新たな状態は Ice XI (図 1) と名づけ

られた。この時点で、10種類の氷の構造が既に知られていたからである。

ここで上述の表面研究の話に戻すと、LBLとPNNLでは、極僅かでは有るものの水素原子の配置が秩序化した強誘電体の氷薄膜が創製された。しかしながら、この氷薄膜は果たして不純物を含有したバルクの氷に発生するIce XIと同じ構造であろうか。これについて次の議論があった。

4. 水素原子の秩序配置

英国 Birmingham 大学の Whitworth 博士は、オックスフォード出版の著書でも知られるように氷の研究全般に大変詳しい方で、Ice XIの研究でも誘電率と中性子回折の実験をなさっていた。その Whitworth 博士は、UCBとPNNLによる氷薄膜の研究に対してコメントを出された¹⁰⁾。その中で、水素原子配置の秩序化した強誘電体の氷が72 K以下にIce Ihの低温秩序相として存在することは過去の研究で既に確立した事実であり、一方で、氷薄膜に存在する強誘電性はその程度が僅かであることからIce XIとは関係が無いと主張されている。秩序化の直接の証拠はカリウムを含有させた氷の中性子回折の研究で得られており、PNNLの研究はこの研究をdismissしている、ともある。

これに対して、PNNLの研究者は以下の点で反論している¹¹⁾。即ち、カリウムを含有させた氷の中性子回折の研究において、秩序化した水素原子配置に対する構造的な証拠が存在するとは認められないので、Ice XIの存在について結論する為には、さらなる証拠が必要であるということだ。実は、PNNLが指摘するように過去のIce XIの中性子回折の研究では水素原子の秩序配置の構造的な証拠を得たとはいえない部分が有る。過去に発表されたカリウムを含有した氷の回折パターンは、一見するとIce Ihとほぼ同じである。詳しく見ると、特定のブラック反射について僅かに異なる点があるので、この結果からIce XIはIce Ihと異なる空間群をもつ可能性が考えられる。しかしながら、結晶構造解析から「水素の秩序配置」に関する構造的な証拠が得られたとは言いがたかった。

例えば、フランスのInstitute Laue Langevinで測定された0.1 MのKODを含有した氷の回折パターンに対してプロファイル解析を実施した研究¹²⁾によると、水素秩序構造として予測されている空間群Cmc 2₁を仮定したプロファイル解析のR因子は25%程度であった。一方で、同じ回折パターンに対して無秩序構造であるIce

Ihの空間群、P 6₃/mmcを用いて解析した場合、R因子は秩序構造より相当低い値(11%)になっている。従って、中性子回折による構造解析の研究から、Ice XIが水素秩序構造である証拠を得たと言うことは出来ない。

ただし、この中性子回折の研究から極めて重要な実験事実が得られた。それは、Ice Ihにおいて禁制反射である131面からの回折ピークがカリウムを含有した氷には存在することである。この点から、カリウムを含有した氷がIce Ihとは別の構造に変化したことは確実にと言える。英国のRutherford Appleton Laboratoryでも、カリウムを含有した氷の中性子回折が繰り返し測定された。しかしながら、回折パターンのプロファイル解析から水素原子配置の秩序化した確実な証拠が得られることは無かった。分かってきたことは、回折パターンが実験毎に幾分異なるということである。例えば、前出の131面の回折ピークは、その後の測定では存在しないことがあった¹³⁾。また、0.1 MのKODを含有した単結晶の中性子回折実験でも複数の試料の間で回折ピークの存在の有無や強度が異なることがあった¹⁴⁾。さらに、回折ピークの形状に着目すると、c面の間隔をあらわす004面の回折ピークが分離する場合¹³⁾としない場合¹⁵⁾があった。熱測定の実験でも、Ice XIからIce Ihへ相転移する際に観測されるエントロピーが実験毎に異なり(0.28~2.33 J/K)¹⁶⁾、これらの値が水素原子の秩序化から概算される残余エントロピーの値(3.4 J/K)とも一致しないので、秩序化の程度が一体何に依存しているのかを構造的に詳しく調べる必要があると思われていた。

5. Ice XIの中性子回折 — 時間分割測定 —

以上の中性子回折の研究をまとめると、カリウムを含有させた氷は水素原子の配置が無秩序なIce Ihと異なる構造を有する場合がある。しかし、その構造が発生する程度や条件に不明な部分が多くある。相転移温度が72 K(重水素の氷の場合は76 K)であることは誘電率と比熱の実験から確実であるが、72 K以下の何度に氷を維持しておけばどの程度のIce XIが発生するのか、そのレシピは完全ではない。というのも、水素の秩序化の程度が温度、時間、不純物濃度に対して如何に依存するかは定量的に理解されていないからである。

そこで、私は中性子回折の研究をさらに深めたいと考えるようになった。特に、カリウムを含有した氷がIce Ihの状態からIce XIへ変化する過程を観測し、Ice XIが発生する程度を時間の関数として定量化することが重要ではないかと思い、以来、氷の中性子回折を時間分割で測

定出来る機会を窺っていた。

偶然、高エネルギー加速器機構に設置されていた中性子分光器が解体されるとの話が耳に入り、実際に解体されるまでの数ヶ月の間、その分光器を占有できる状態が発生した。そこで、中性子回折の時間分割測定を非常に長い時間をかけて実施した¹⁷⁾。ただし、この分光器は振動スペクトルの測定装置であり、回折パターンの測定には適さない。単結晶試料を用いて特定の回折ピークの出現を分析する程度に止まった。Ice XI が出現する温度や時間はある程度見積もることは出来たが、目的としていた Ice XI の発生の程度と水素原子の座標の解明には至らなかった。そこで、より本格的な実験を粉末用中性子回折装置で実施したいと考えていた。

これは、日本原子力機構が所有する研究用原子炉 (JRR3-M) に設置された二つの中性子回折装置、High Resolution Powder Diffractometer (HRPD) と High Efficiency and Resolution Measurements (HERMES) を用いて実施した。これらの装置は現在国内で稼動する主要な中性子用ディフラクトメーターで、高分解能であることと高感度であることが各々の特色になっている。図 2 に 0.1 M の KOD を含有させた D_2O の粉末氷試料の中性子回折 (HERMES を用いて測定) を示す。氷試料の温度を 10 K から徐々に上げて 68 K に到達させて、そこから 30 分毎に 55 時間連続で測定して得られた中性子回折を束ねて表示している。強いピーク強度の存在する領域は白色であらわしている。この実験で、散乱角 $2\theta = 50^\circ$ に新しい回折ピークが出現し、そのピーク強度が時間の経過に伴って増加する様子が初めて観測された。この散乱角度には、前出の研究¹²⁾ で提案された Ice XI の結晶

構造モデル (図 1) の 131 面の回折ピークが存在する。他にも、Ice XI の 151, 241, 311, 134, 045, 225 面からの回折ピークの強度が時間の経過に伴って変化する過程が観測された。以上の結果から、カリウムを含有させた氷結晶の温度を徐々に上げて 68 K に到達させてから数日間維持すると、時間の経過に伴って Ice Ih と異なる結晶構造に変化することが明らかになった。

この構造変化を詳しく分析する為、得られた各々の中性子回折プロファイルのリートベルド解析を実施して、水素原子と酸素原子の原子座標の時系変化を導いた。これは、適当な結晶構造モデルから計算した回折プロファイルと実際に測定されたプロファイルとの差を繰り返し評価して、より確からしい構造モデルを探す作業から得られる。本実験の場合、カリウムを含有した Ice Ih の氷の一部が Ice XI の構造に変化し、その領域が次第に増加するというモデルを仮定して解析を実施した。解析の詳細は小文^{18,19)} に譲るとして、原子力機構による一連の実験では、構造解析の信頼性を示す R 因子が 5 - 7 % 程度となり、過去の研究のなかで Ice XI の結晶構造の存在に対する最も信頼性の高い証拠を与えた。即ち、Ice XI の形成とその質量の増加の直接証拠が初めて得られたわけである。また、この結果から Ice XI が強誘電体であることも構造的に確認された。このことから、純粋な氷薄膜でみられた強誘電性も、薄膜中において Ice XI の構造が部分的に発生したことに起因するのではないかと考えられる。

今回、Ice XI の精密な構造解析に成功した理由は、入射中性子束の強度が強く検出器の感度も良い為、短い時間で氷の中性子回折を測定出来たことにある。これまで、

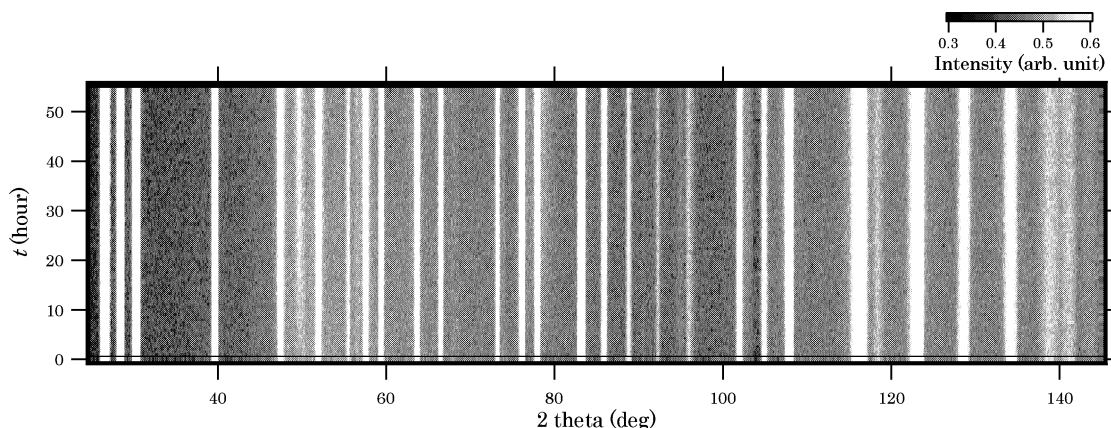


図 2 時間分割測定で得られた中性子回折プロファイル

0.1 M の KOD を含有させた D_2O の氷粉末試料を 10 K からゆっくりと温度を上げたところ、68 K にて回折パターンの一部 (散乱角 $2\theta = 50^\circ$) に僅かな変化が見られた。そこで、試料の温度を 68 K に維持し、その中性子回折を 30 分後毎に 55 時間連続で測定した。上図は 68 K における回折プロファイルの時系変化をあらわす。 $2\theta = 50^\circ$ に見られる回折ピークの強度が時間の経過に伴って増加する様子が見られる。他の複数のピークの強度と形状も時間とともに変化した。

世界中の中性子源施設でカリウムを含有した氷の中性子回折がもっと長い時間で測定されてきたが、前出のように構造モデルから現れるはずの回折ピークが存在する場合としない場合があったり、回折ピークの分離の有無が不確かだったりする等、それらの結果の間には一致しない部分があった。時間的に変化する物質の構造を調べる時は、時間分割の測定が大変有用であると思われる。一方で、自身の小文でも指摘したが、Ice XIの構造モデルにはまだ完全ではない部分があり、精密な中性子回折の測定と解析から原子座標とその揺らぎの値についてさらに検討する必要があるようだ。

6. 完全に水素原子の配置が秩序化した Ice XI は存在するのか

図3に、68 Kにおける質量比 f (試料全体の質量に対する Ice XI の質量の比) の時間 t に対する変化を示す。この変化は次式と一致する。

$$f = c(1 - \exp(-Jt))$$

ここで、 c と J は各々 0.059 及び 0.05 h^{-1} である。温度、含有する不純物の濃度、不純物の種類等の条件を変えると、 c と J は異なる値を示す。ここで、 f は非常に長い時間の経過によって c の値に近づくこととなるが、それは 1 となり得るのかに着目している。これまで、幾つかの温度、不純物、濃度条件で f の時間変化の傾向を調査したが、未だ $c = 1$ となる過程は観測していない。言い換えると、無限の時間を経ることで完全な Ice XI が得られる試料の条件は残念ながら見出せなかった。

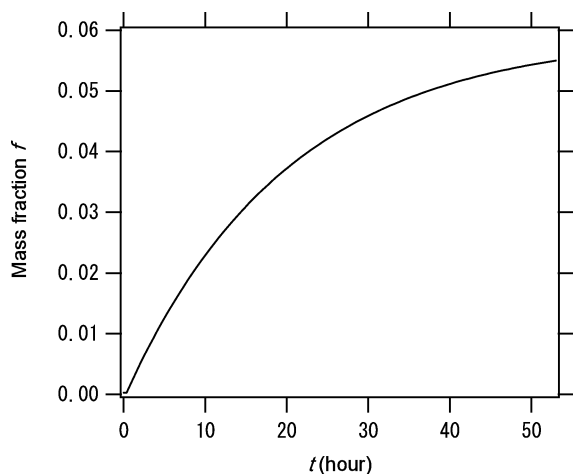


図3 Ice XI の質量比 f の時間変化の一例
0.1 M の KOD を含有させた氷結晶を 68 K に維持した場合のデータ。

自然が水素秩序化を真に望むのだとしたら、何故、 $t = \infty$ においても完全な Ice XI は存在しないのであろうか？ 2005 年にシドニーで開催された中性子散乱の国際会議でこの問題について述べたところ、海外の中性子源施設の研究者等から高い関心が寄せられた。これを契機に、米国オークリッジ国立研究所の中性子源施設にて十分なビームタイムが得られたので、 f の時系変化の全容を調べているところである。

水素原子の秩序化の研究は、ポーリングが提起した氷と水の物性研究として発展してきた。しかしながら、現在さらに広がりを見せている。2006 年には冥王星探査機が打ち上げられ、冥王星とその衛星への研究が本格化してくる。冥王星は Ice XI が存在可能な温度条件にある。探査機が冥王星に近づいた時、Ice XI の存在が発見されるかもしれない²⁰⁾。この時、私達は完全に水素の秩序化した Ice XI を見るのであろうか？

太陽系では木星より外側で 70 K 以下の温度が実現しており、表面が氷で覆われた惑星や氷と岩石で構成される衛星が多数存在する。特に、冥王星及びその外周には主要な構成要素が水分子である氷の天体が非常に広く(数十から数万 AU の間、ここで、1 AU とは太陽と地球の間の距離)存在している。さらに太陽系外へ目を向けてみても、例えば赤色巨星に大量の氷結晶が存在している。もし、水素の秩序化に要する時間が数十億年以内であれば、これらの氷は自発分極を持つ強誘電体「Ice XI」となるだろう。

完全な Ice XI では、比較的小さな厚さ 10 m の氷塊でも 1 億ボルトを有する。これらの氷塊の間には万有引力を凌駕する強いクーロン力が働き、惑星進化の過程に重大な影響を及ぼしたであろう。また、惑星を構成する多結晶の氷床も、結晶方位が流動等の影響を受けて部分的に揃う場合、その氷床は私達の常識を遥かに超える強い電場を生み出すのかもしれない。この恐るべき Ice XI が自然界に存在するのか、さらには、その氷は完全な Ice XI なのか、それとも部分的な Ice XI なのか？ この答えを見つける研究がとても面白くなってきた。

参考文献

- 1) J. W. Glen, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p.6079.
- 2) X. Su, L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) p.1533.
- 3) Y. R. Shen, *Solid State Commun.* **102** (1997) p.221.
- 4) Y. R. Shen, *Solid State Commun.* **108** (1998) p.399.
- 5) M. J. Iedema, M. J. Dresser, D. L. Doering, J. B.

- Rowland, W. P. Hess, A. A. Tsekouras and J. P. Cowin, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) p.9203.
- 6) H. Witek and V. Buch, *J. Chem Phys* **110** (1999) p.3168.
- 7) S. T. Bramwell, *Nature* **397** (1999) p.212.
- 8) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Japan* **32** (1972) p.1442.
- 9) Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, *Nature* **299** (1982) p.810.
- 10) R. W. Whitworth, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) p.8192.
- 11) J. P. Cowin and M. J. Iedema, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) p.8194.
- 12) A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) p.424.
- 13) R. Howe, R. W. Whitworth, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) p.4450.
- 14) S. M. Jackson, V. M. Nield, R. W. Whitworth, M. Oguro and C. C. Wilson, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p.6142.
- 15) C. M. B. Line and R. W. Whitworth, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) p.10008.
- 16) Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **45** (1984) p.1135.
- 17) H. Fukazawa, S. Ikeda, M. Oguro, T. Fukumura and S. Mae, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) p.6021.
- 18) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi and Y. Ishii, *J. Crystal Growth* **282** (2005) p.251.
- 19) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, N. Igawa and Y. Ishii, *Physica B* (in press).
- 20) W. B. McKinnon and A. M. Hofmeister, *American Astronomical Society, DPS meeting # 37* (2005).
(2006年2月13日 改訂受付)

Time-resolved neutron diffraction studies of ice XI

Hiroshi Fukazawa
Japan Atomic Energy Agency

abstract:

Water molecules are dipolar, and neutron diffraction studies provide evidence that ices VIII and IX (the proton ordered phases of ices VII and III) exist as stable low-temperature phases under high pressure. However, under an atmospheric pressure, the proton of “normal” ice I_h is disordered even though at a very low temperature. A question that has long fascinated researchers is whether there exists a ferroelectric proton-ordered ice named ice XI, as a stable phase and under an atmospheric pressure. This debate becomes a topical subject as: ice XI exists on Pluto? Time-resolved neutron diffraction studies of ice reveal new aspects of this subject.

深澤 裕

〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
e-mail: fukazawa.hiroshi@jaea.go.jp
URL: http://www.jaea.go.jp/04/4_9.shtml