

熱放射スペクトル解析による温度測定

小林 三郎* 徳田 昌則*

Temperature Measurements by Thermal Radiation Spectrum Processing. By Saburo KOBAYASHI and Masanori TOKUDA.

Traditional radiation pyrometry used for high-temperature measurements requires a knowledge of the emissivity of the object whose temperature is to be determined. However, in many cases, the emissivity of the object is unknown. For such cases, the two-color pyrometry uses a certain assumption concerning the emissivity of those materials. In order to improve this situation, we have developed a new radiation pyrometry by processing the thermal radiation spectra.

This pyrometry was applied to the temperature measurement of packed beds of pulverized materials and platinum plates, and the determined temperatures were compared with those obtained by means of the two-color pyrometry. The thermal radiation spectra were observed in the wavelength range 0.8~2.4 μm over the temperature range 870~1260K.

The emissivity of the packed beds, was 0.8~0.9. In this instance, there was no difference between the temperatures determined by both methods. On the other hand, the emissivity of the platinum plates was smaller than 0.3 and varied widely in contrast to that of the powder samples. In such a case, the present pyrometry proved to give more reasonable temperatures than the other.

(Received November 2nd, 1987)

Keywords: temperature measurement, thermal radiation spectrum, emissivity, pyrometry.

1. 緒 言

物体からの熱放射を計測し、熱放射強度、波長および温度の関係を与える Planck の黒体熱放射式により、その熱放射面の温度を測定する放射温度計は、非接触的測温を必要とする場合不可欠な測温方法である。しかし、被測定物が黒体でない場合、放射率に応じて、放射強度に対する補正を必要とする。このことは、この方法が放射率の波長依存性に関する知見を予め必要とすることを意味する。放射率の波長特性は実際の被測定物間で極めて多様であるばかりでなく、分散粒子群のように放射率の測定自身が困難な場合もある。この放射率補正こそが本法における最大の問題であり、放射率の波長特性の測温精度におよぼす影響を原理的に低減することが、本測温法発展の基軸であったと言っても過言ではない¹⁾。

市販の放射温度計、いわゆる光高温計は単色および二色法に大別されるが、放射率の測温への影響が比較的少ないとされる二色法においても、原理的にはこの影響を免れ得ない。単色法では常に、また二色法では二波長間の放射率の差が無視し得ない場合には、放射率補正を必要とする。

測温精度の向上あるいは放射温度計の適用分野を一層拡大するためには、上記の放射率問題に一層柔軟に対応し得る測温原理を開発する必要がある。本研究は十分な波長範囲における熱放射スペクトルの計測とその解析により物体表面の温度を測定する新しい測温法について述べる。以下では、測定法に因んでこの方法を熱放射スペクトル法と称する。

選鉱製錬研究所報告 第1032号 日本鉄鋼協会第108回講演大会(昭和59年10月, 広島)にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

1) Hedgcock, M. D.; Mayorcas, R.: J. Iron Steel Inst., 158 (1948), 236.

2. 従来の放射温度計の测温原理

固(液)体表面の熱放射から温度を導出するために用いる基本的関係は、周知のように Planck の式あるいはその近似としての Wien の式である。後者の式は、表面温度を T 、波長を λ 、面の垂直分光放射率を $\varepsilon(\lambda)$ 、波長 λ の垂直分光放射強度を i_λ とすると

$$i_\lambda = 2\pi c_1 \varepsilon(\lambda) \lambda^{-5} \exp(-c_2/\lambda T) \quad (1)$$

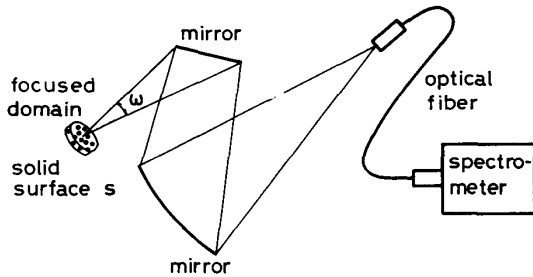


Fig.1 Optical system to observe the thermal radiation from solid surfaces in a focused domain.

である。ここで、 c_1 および c_2 は常数で、それぞれ $0.59544 \times 10^{12} [\text{W} \cdot \text{cm}^2]$ および $1.4388 [\text{cm} \cdot \text{K}]$ である。

ここで Fig.1 に示すような計測システムを考える。図中に示した分光器の部分が放射温度計の種類に応じて置きかえられるだけである。測定視野の立体角を ω 、その視野内に含まれる固体(図中では粒子)の有効投影面積を s 、光学システム全体の波長感度特性を $c'(\lambda)$ 、装置からの出力を $E(\lambda)$ とすると

$$E(\lambda) = c'(\lambda) f(\omega, s) i_\lambda = 2\pi c_1 c'(\lambda) f(\omega, s) \varepsilon(\lambda) \lambda^{-5} \exp(-c_2/\lambda T) \quad (2)$$

である。ここで、 $f(\omega, s)$ は ω と s の関数、すなわち視野条件、および固体(粒子)の空間密度と固体表面の光学的性質に関する因子である。

$c'(\lambda)$ は任意のある温度 T_b の黒体炉を用いて求め得る。すなわち、式(1)において $\varepsilon(\lambda) = 1$ とおけば

$$c'(\lambda) = E_b(\lambda) \lambda^5 \exp(c_2/\lambda T_b) / (2\pi c_1 f_b) \quad (3)$$

を得る。添字 b は黒体放射測定を意味する。

式(3)を(2)に代入すると

$$\varepsilon(\lambda) = FD(\lambda) = \exp(c_2/\lambda T) \quad (4)$$

または

$$T = (c_2/\lambda) / \ln(\varepsilon(\lambda) / FD(\lambda)) \quad (5)$$

を得る。ここで

$$D(\lambda) \equiv \{E(\lambda) / E_b(\lambda)\} \exp(-c_2/\lambda T_b) \quad (6)$$

$$F \equiv f_b(\omega_b, s_b) / f(\omega, s) \quad (7)$$

である。 $D(\lambda)$ は測定により得られるスペクトルデータ、 F は波長に無関係な幾何学的因子である。

以下に、従来の测温法の特徴について述べる。

i) 光高温計(単色法)

ある特定波長 λ の $\varepsilon(\lambda)$ が既知のとき、この波長の $D(\lambda)$ を測定して、式(5)より T を求める方法であるが、同時に F 値も既知でなければならない。粒子系の場合のように F 値を求めることが困難な場合には、この方法は適切ではない。

ii) 二色高温計(二色法)

同時に測定される二波長 λ_1 と λ_2 の放射に式(4)を適用し比をとると

$$\varepsilon(\lambda_1)/\varepsilon(\lambda_2) = \{D(\lambda_1)/D(\lambda_2)\} \exp(c_2/\lambda_1 T - c_2/\lambda_2 T) \quad (8)$$

を得る。左辺を1と仮定して T を求める。この方法の利点は式(8)に F が含まれていないことである。実際には λ_1 と λ_2 は接近した値が取られる。接近した λ_1 と λ_2 に関しては $\varepsilon(\lambda_1) \approx \varepsilon(\lambda_2)$ が期待されるからである。しかし、 $\varepsilon(\lambda)$ の波長依存性が強い場合には、 $\varepsilon(\lambda_1) = \varepsilon(\lambda_2)$ と仮定することによる誤差は無視し得なくなる。たとえば、Fe-Ni 合金の場合における誤差は合金の融点で 40~100°C となるとの報告がある²⁾。

iii) 放射-反射高温計

測温面と、これとある角度で向き合う反射面との間で相互反射した反射熱放射、および測温面からの直接熱放射との和を $D_R(\lambda)$ とすると、式(4)とは独立な関係式

$$\Phi(D(\lambda), D_R(\lambda), \rho(\lambda), F_R(\lambda)) = 0 \quad (9)$$

が得られる^{3)~7)}。ここで $\rho(\lambda)$ は測温面の反射率、 $F_R(\lambda)$ は反射光学系の熱的、光学的条件を表わす因子である。他方、不透明体の場合

$$\rho(\lambda) + \varepsilon(\lambda) = 1 \quad (10)$$

の関係がある。 $F_R(\lambda)$ が既知の場合、式(4)、(9)および(10)を用いて、未知数 T 、 $\varepsilon(\lambda)$ および $\rho(\lambda)$ の解を得ることができる。反射機構の違いにより、多重反射型^{3)~6)} および単反射型⁷⁾ がある。反射系の耐熱性あるいは測定対象によっては反射系の使用自身に制約がある等の問題のため、その適用は限定されたものになっている。現在は鉄鋼の圧延工程等の温度管理に使用されている。

3. 熱放射スペクトル法

熱放射スペクトル法の測定システムは Fig.1 に示したように、従来の方法と異なるのは分光器を用いることだけである。

3.1 温度決定手順

本方法の温度決定手順は以下の通りである。

i) ある波長範囲でスペクトル $E(\lambda)$ を測定し、式(6)を用いて $D(\lambda)$ を得る。測定対象の温度はスペクトル測定中変化しないとする。

ii) 任意の初期値 T_{s0} 、間隔 ΔT_s で変化する走査温度 T_s を

$$T_s = T_{s0} + \Delta T_s \quad (11)$$

とし、作業関数 y を

$$y \equiv D(\lambda) \exp(c_2/\lambda T_s) \quad (12)$$

と定義する。各 T_s に対応する y に関して、あてはめ関数 y_f

$$y_f = a_0 + a_1 \lambda + \dots + a_m \lambda^m \quad (m=1, 2, \dots) \quad (13)$$

2) 森田善一郎, 藤田清比古, 北浦正弘, 大塚孝史, 足立 彰: 鉄と鋼, 57 (1971), 986.

3) Drury, M. D.; Perry, K. P.; Land, T.: J. Iron Steel Inst., 169 (1951), 245.

4) 芝 亀吉: 応用物理, 27 (1958), 212.

5) 井内 徹: 鉄と鋼, 65 (1979), 97.

6) 山田健夫, 原田直樹, 今井清隆, 川畑成夫, 手塚宏行, 寺尾精太: 鉄と鋼, 70 (1984), 1007.

7) 井内 徹, 田中富三男, 渡辺国俊, 江崎 昂, 増田正宏, 平田 久, 井上 忠, 高橋英生: 鉄と鋼, 70 (1984), 1037.

を最小二乗法によりあてはめる。

iii) 残差の二乗和 $S(T_s, m)$

$$S(T_s, m) = \sum (1 - y_i/y)^2 \quad (14)$$

を, m をパラメータとして T_s に対してプロットして S -マップを描く。

iv) S -マップ上で十分低い最小値をもち, かつ m が最も小さい整数値をもつ点を探索する。この点を与える T_s を評価温度 T_d とする。

i) はスペクトル測定, ii)~iv) はデータ処理である。使用するデータは測定可能な $D(\lambda)$ のみであり, $\epsilon(\lambda)$ に関する問題は陽的には含まれない。さらに, F は λ の関数ではないので, スペクトル解析においては任意の定数としてよいが, 得られた T_d を用いて $\epsilon(\lambda)$ を求める場合には測定条件から決定する必要がある。この点については二色法の場合も同様である。

3. 2 原理

測定面の真温度を T_t とすると, 式 (4) より

$$D(\lambda) = \epsilon(\lambda) \exp(-c_2/\lambda T_t) / F \quad (15)$$

式 (15) を (12) に代入すると

$$y = \epsilon(\lambda) \exp\{(c_2/\lambda)(1/T_s - 1/T_t)\} / F \quad (16)$$

ここで, $\epsilon(\lambda)$ が次式のように, λ に対して直線になっている場合を考える。

$$\epsilon(\lambda) = b_0 + b_1 \lambda \quad (17)$$

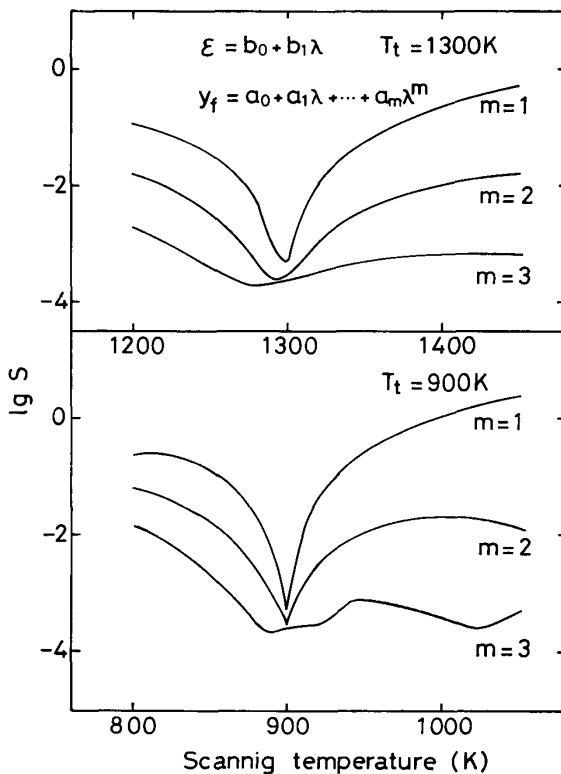


Fig. 2 Minima in $lg S$ appearing on the $S(T_s, m)$ -maps, corresponding to the true temperatures T_t .

手順 ii) において $m=1$ の場合 y_i は直線であるが, 他方, $T_s \neq T_t$ のとき式 (16) の指数関数は曲線なるゆえ, y は曲線となり, あてはめ誤差 $S(T_s, m=1)$ は十分小さくならない。しかし, $T_s = T_t$ になったとき指数関数は 1 なるゆえ, あてはめ誤差は十分小さくなる。 $m \geq 2$ の場合も, $T_s = T_t$ で $m=1$ の場合と同程度のあてはめ誤差となる。以上のことは Fig. 2 で明らかである。 $\epsilon(\lambda)$ が直線の場合, $T_s = T_t$ は $S(T_s, m=1)$ を最小にし, 逆に $S(T_s, m=1)$ の最小値は $T_s = T_t$ を与える。すなわち, $T_s = T_t$ と $S(T_s, m=1)$ の最小値は 1 対 1 に対応する。

$\epsilon(\lambda)$ を

$$\epsilon(\lambda) = b_0 + b_1 \lambda + \dots + b_n \lambda^n \quad (18)$$

と表わすと, $n \geq 2$ の場合, $S(T_s, m)$ は $T_s \neq T_t$ のときでも極小値をとる可能性があることを式 (16) は示している。したがって, $S(T_s, m)$ の最小値は必ずしも T_t を与えない。この問題については, 種々の $\epsilon(\lambda)$ -曲線の場合について考察する必要がある。

3.3 $\epsilon(\lambda)$ の限界次数

本方法の適用限界の問題は $\epsilon(\lambda)$ の次数 n に関係すると考えられる。この問題を解明するために、本方法による温度測定のシミュレーションを行なった。 $\epsilon(\lambda)$ としては、実際に遭遇する場合が多いと思われる直線、単調曲線および一つの極値をもつ曲線、計3グループを取り上げた。検討した ϵ -曲線を Fig.3 に示す。直線は8、単調曲線は11、一極値曲線は9本である。波長範囲は $0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であるが、次数 n は前もって定めていない。 n が定義された ϵ -曲線は、 n 次の多項式を Fig.3 に示した各々の曲線に最小二乗法によりあてはめて得られた関数とした。

シミュレーションに用いるデータは、 $T_t=900$ および 1300 K とし、式(4)に T_t および上記の n を定義した $\epsilon(\lambda)$ を代入して求めた。このようにして得られた D -データの数は $0.1 \mu\text{m}$ 間隔で18である。 $D(\lambda)$ の一例を Fig.4 に示す。 F は λ に無関係なので、シミュレーション結果には影響をおよぼさない。そこで、 $F=1$ とした。こうして得た D -データを手順 ii)~iv) に

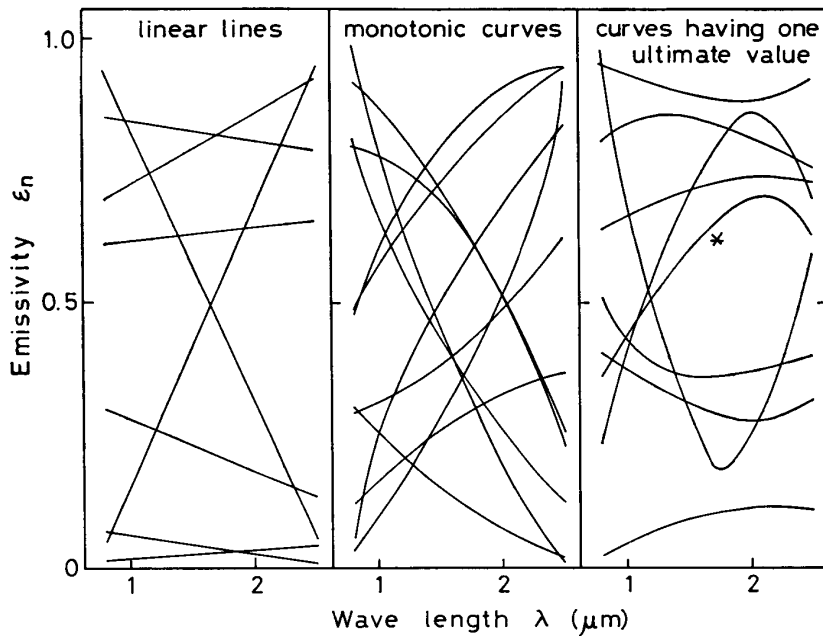


Fig.3 Emissivity curves used for the temperature-determination simulation.

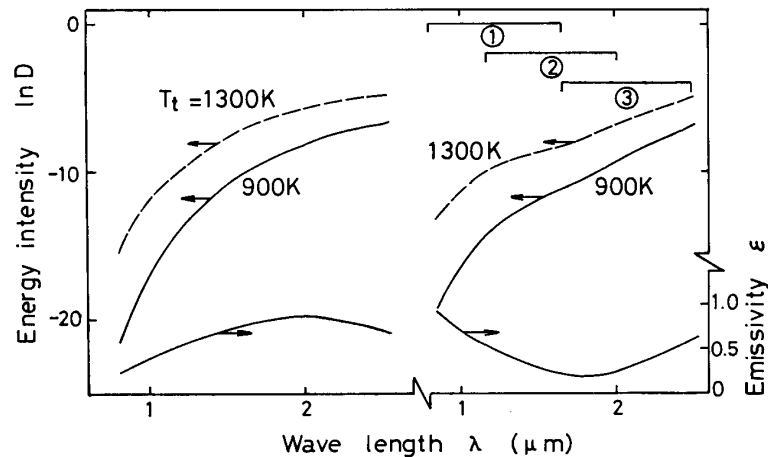


Fig.4 Examples of thermal radiation spectra $D(\lambda)$.
The left $D(\lambda)$ -plots show the total-data processing and the right $D(\lambda)$ -plots show the partial-data processing of data blocks ①, ② and ③.

従って処理して得られる T_d を最初に設定した T_t と比較することにより, n の限界を知る事ができる. D -データには測定誤差が含まれないので, この限界次数は本方で原理上許容し得る最大次数でもある.

Fig. 3 で*を付した ϵ -曲線の場合について, $n=3$ の場合の S -マップを Fig. 5 に示す. $S(T_s, m=2)$ は大きく, かつ明確な最小値は認められないが, $S(T_s, m=3)$ は $T_s=T_t$ において十分小さな最小値をもつ. $n=2$ の場合も同様である. 以上のことは Fig. 3 に示したすべての ϵ -曲線に対して成立した.

$n=4$ の場合を Fig. 6 に示す. $S(T_s, m)$ の挙動は複雑で, S の最小値は T_t に対応しない. したがって n の限界は 3 であることがわかる.

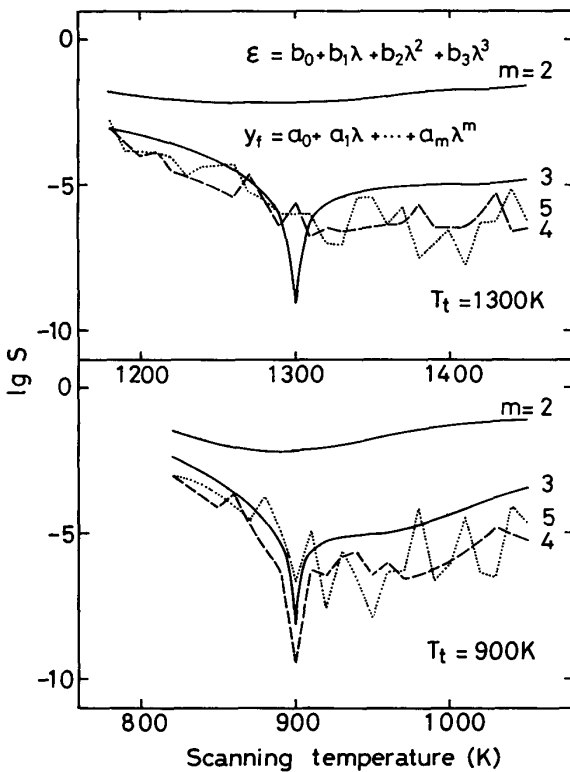


Fig. 5 Appearance of S -minima corresponding to the true temperatures for $n=3$.

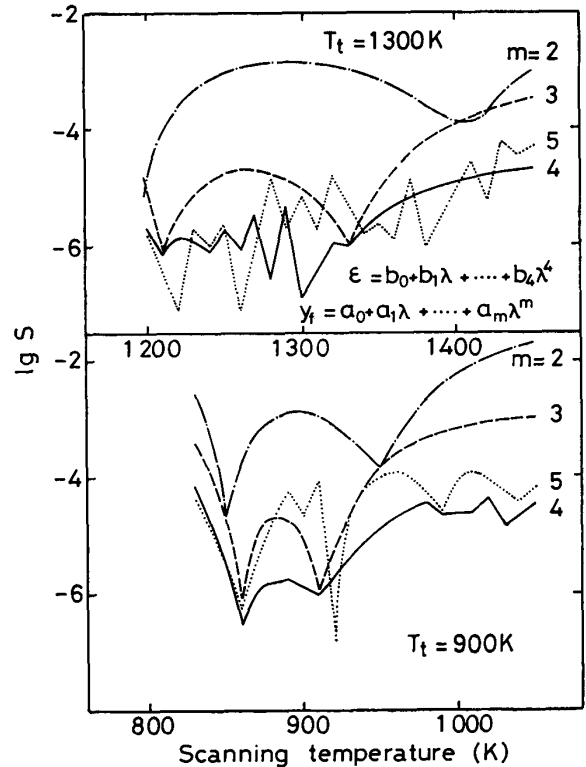


Fig. 6 Appearance of S -minima not corresponding to the true temperatures for $n=4$.

4. 次数が定義されていない $\epsilon(\lambda)$ の場合のシミュレーション

Fig. 3 に示した曲線は既述のように次数は定義されていない. 3 以上のかなり高い次数をもつ場合もあると思われる. 曲線から直接読み取った ϵ -値を用いて, 3.3 で行ったのと同様の方法で D -データを得た. D -データの解析は 2 つの方法で行った. 第 1 は D -データ (18 個) を一度に処理する "全データ処理", 第 2 は 全データ数の 1/2 を 1 ブロックとし, Fig. 4 において ① ② ③ により示したように, 3 つのブロックをそれぞれ処理する "部分データ処理" である. 後者の方法を試みた理由は, 波長範囲を狭くすることにより ϵ -曲線を単純化し得ることにある. この場合各データブロックごとに得られた温度の平均値を T_d とした.

Fig. 7 に T_d の T_t からの偏倚の頻度分布を示す. $\epsilon(\lambda)$ は曲線のみで, $T_t=900$ および 1300 K の場合, 合計 40 のシミュレーション結果である. 図中 ④ は "全データ処理" で, $S(T_s, m=4)$ の

最小値から求めた T_d , ② は "全データ処理" と "部分データ処理" により得た T_d の平均値, ③ は "部分データ処理" により得た T_d に関するものである。② ③ においては, $m \leq 3$ とした, "部分データ処理" により精度が向上することがわかる。

他方, 同じデータに式(8)で $\epsilon(\lambda_1)/\epsilon(\lambda_2)=1$ とおいた二色法を適用することができる。 $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 = 0.1 \mu\text{m}$ として 0.8 から $2.5 \mu\text{m}$ までについて得られる温度の平均値を二色法温度とした。

以上で求めた T_d の標準偏差 σ を Table 1 に総括した。 $\epsilon(\lambda)$ が直線の場合, 本方法では $\sigma = 2.5 \text{ K}$ と小さいが, 二色法では 615 K と極めて大きい。 $\epsilon(\lambda)$ が曲線の場合, "部分データ処理" を行うと σ は曲線の種類に関係しないことが明らかである。他方, 二色法では単調曲線の場合 σ は極めて大きい, これに対して極値曲線の場合には 47 K と小さくなる。これは極値を境として誤差が平均化時に相殺されるためである。

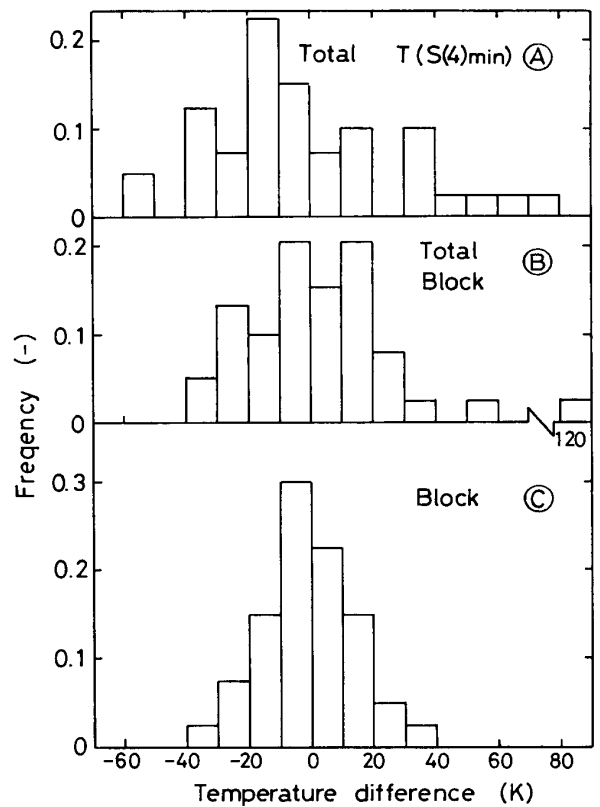


Fig. 7 Frequency diagram of differences between determined and true temperatures $T_d - T_t$.
 ① by the total-data processing and from minima in $S(T, m=4)$.
 ② by combination of the total-and the partial-data processings.
 ③ by the partial-data processing.

Table 1 Standard deviations σ (K) for the simulations ($T_t = 900$ and 1300 K).

ϵ processg. mode	linear	curvilinear lines	
	lines (8)	monotonic (11)	with max. or min. (9)
total, $m=4$	2.5($m=1$)	38	30
partial, $m < 4$		17	17
two color	615	2444	47

The figures in the parentheses are of lines.

5. 応 用

5. 1 粉体および白金板の放射率

静置した薄い粉体層および白金板の表面温度の測定に本測定法を適用した。スペクトル測定系は Fig. 1 に示した通りで, 分光器の光検出器は PbS, オプティカルファイバは石英である。試料の加熱装置を Fig. 8 に示す。電気炉内には, 頂角 20° の逆円錐形, 上部に 8° の孔を有する黒体空洞 (3) をもつステンレス製円筒形ブロックが設置されている。黒体空洞内の表面は予め十分酸化した。試料のスペクトルを測定する場合は, この孔に試料ホルダ (2) をはめ込む。ホルダは内径 6 mm , 深さ 3 mm で, 直径方向に貫通した 0.3° の白金熱電対 (5) により, 粉体試

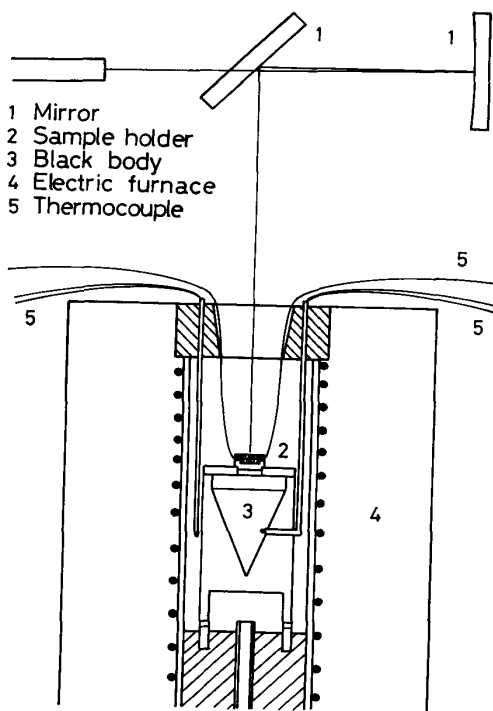


Fig.8 Schematic diagram of the electric furnace used for measurement of emissivity and temperature.

料内の温度を測定する。黒体炉として使用する場合は、試料ホルダの代りに同形の内径 6 mm のリングをはめ込み、同一の幾何学的条件下でスペクトルを測定した。黒体空洞の温度は空洞内に挿入した 0.5° 白金熱電対 (5) により測定した。炉内は窒素雰囲気とした。

用いた粉体試料は、アルミナ；# 240 (73.5~87.3 μm), # 4000 (<4 μm), 黒鉛；粗粒 (-28+100 メッシュ, 80% 以上), 微粒 (-325 メッシュ, 98% 以上), 石灰石；(50 μm 以下, 80%), およびヘマタイト鉄鉱石 (ペレット用 MBR) である。白金板試料は市販の白金板から 10 mm 角に切り出し、表面をアセトンで洗浄したものである。粉体試料の試料ホルダ内空隙率は、アルミナの場合、# 240；0.440~0.520 (平均値 0.477), # 4000；0.647~0.690 (平均値 0.658), 黒鉛の場合、粗粒；0.587~0.666 (平均値 0.622), 微粒；0.682~0.690 (平均値 0.709) である。他の石灰石およびヘマタイト鉄鉱石の場合については、粒子の密度を測定しなかったため精確な空隙率は不明である

が、アルミナ、黒鉛の場合と同様の充填法に従ったので、粒度の類似性から 0.5~0.6 と推定される。

試料温度は 870~1260 K, 測定波長範囲は 0.9~2.4 μm である。

本実験では試料面の垂直放射を測定したので、試料面で垂直方向に反射する炉内壁からの熱放射の影響は無視し得ると考えられる。Fig.9 によれば、白金板の放射率に関する本実験結果は従来の測定値とほぼ一致している。したがって、本実験ではほとんど試料面の垂直熱放射のみを測定したことがわかる。

粉体試料の放射率を Fig.10~12 に示す。緻密なアルミナ面の垂直放射率は、従来の測定によ

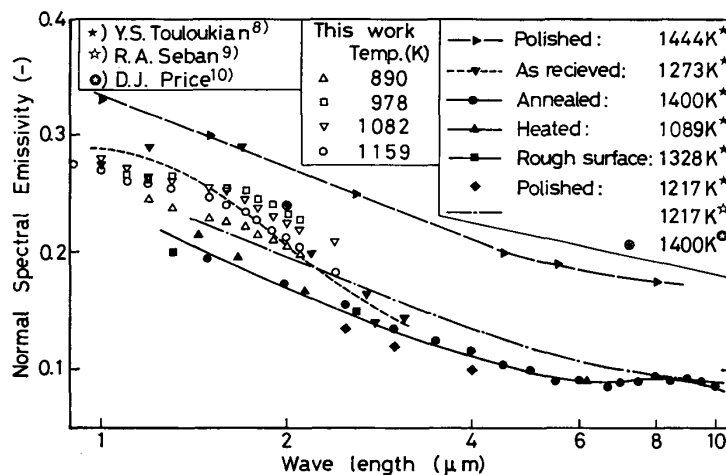


Fig.9 Emissivity of the platinum plates.

ればこの波長範囲では波長に対して右下りの傾向をもち、値は0.6~0.1の範囲にある⁸⁾。これに対して本実験では僅かに右上りで値は0.8~0.9である。このことは気孔が内部反射のために放射率を増大させるばかりでなく、放射率の波長依存性の傾向をも変える場合があることを示している。黒鉛試料の場合は従来の測定値とはほぼ一致している。面の固有放射率が高い場合気孔の影響が少ないのは当然である。したがって、固有放射率が高い場合を除けば、固有放射率を粉体層に適用することには問題がある。また粉体の充填率を変化させた場合を Fig. 13 に示したが、

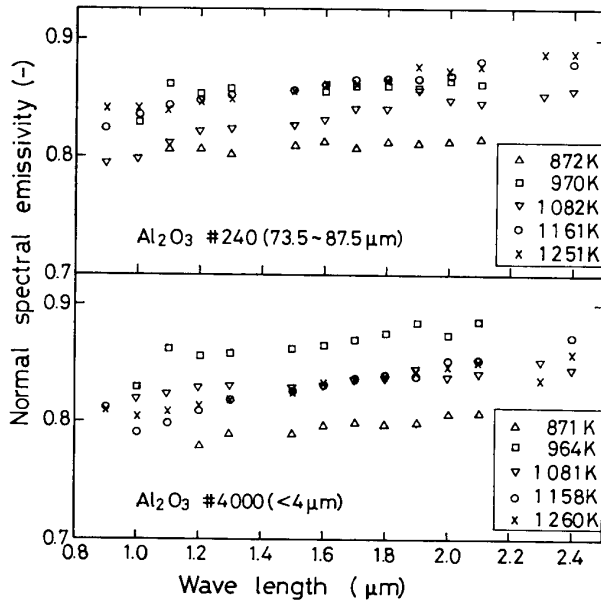


Fig. 10 Emissivity of the packed beds of alumina powder.

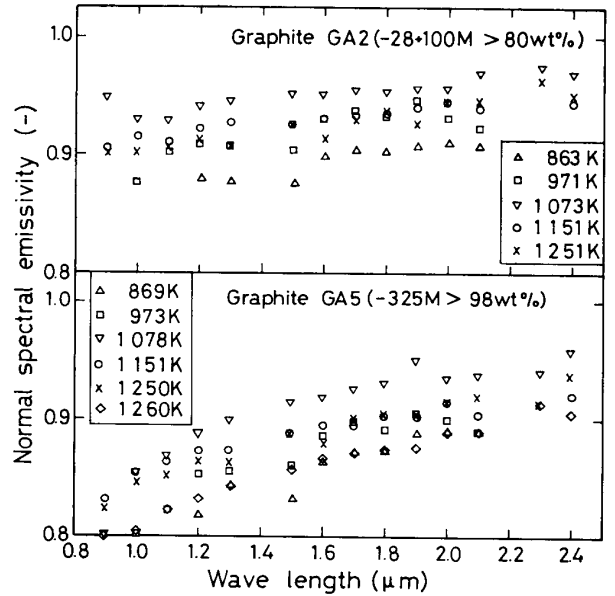


Fig. 11 Emissivity of the packed beds of graphite powder.

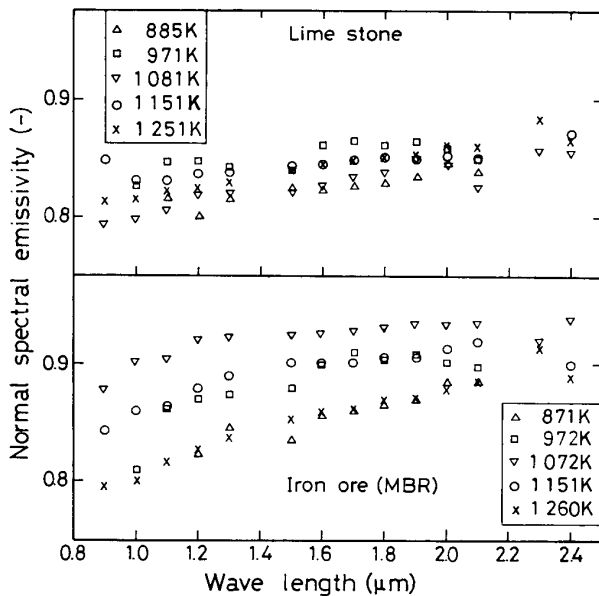


Fig. 12 Emissivity of the packed beds of lime stone and iron ore powder.

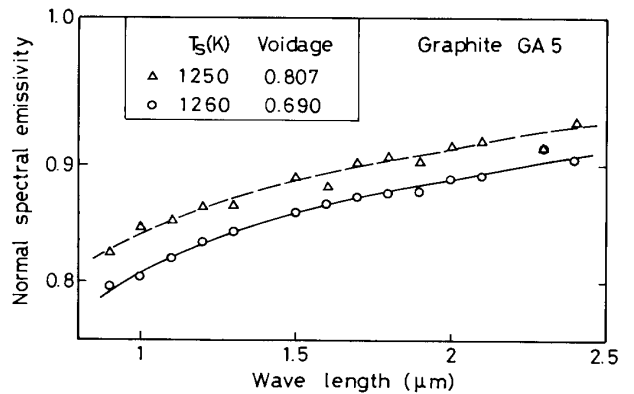


Fig. 13 Influence of voidage on the emissivity of the packed beds of graphite powder.

- 8) Touloukian, Y. S. : *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials* (1967), Macmillan.
- 9) Seban, R. A. : *Thermal Radiation Properties of Materials*, Pt. III, WADD TR-60-370, (1963), University of California.
- 10) Price, D. J. : Proc. Phys. Soc. (London) A. **59** (1947), 118.

粉体充填層の見かけの放射率は充填率により変化することがわかる。粉体層の見かけの放射率は固有の値から空隙の放射率が支配的となる1の間の値をとるのであるが、その値と波長依存性は空隙の光学的性質に応じて複雑な挙動をとることが示唆される。この問題は固有の放射率が低い、すなわち放射率の測温への影響が大きい物質ほど重視されなければならない。

5. 2 測温結果

上記の各種試料に関するスペクトル測定値に本測定法と二色法を適用して得た温度の標準偏差を Table 2 に示す。ここで真温度は試料ホルダ内の熱電対温度とした。D-データに含まれる測定誤差を考慮して、"全データ処理"とし、 $m=1$ とした。粉体試料の場合、 $\epsilon(\lambda)$ の波長依存性は弱く、かつ値が大きいので、二色法でも十分な精度で測定できる。両方法間でほとんど差が認められない。しかし、白金板試料のように $\epsilon(\lambda)$ が小さく、波長による変化が大きい場合には、本測温法の方が精度が高いことが明らかである。 $m \geq 2$ としてデータ処理した場合測温誤差がかなり大きい場合があり、不適当であった。

Table 2 Standard deviations $\sigma(K)$ for the applications.

sample processg. mode	powders (34)	platinum plate (4)
total, $m=1$	10	19
two color	9	54

The figures in the parentheses are of cases.

D-データ測定誤差の測温への影響は $\epsilon(\lambda)$ の波長依存性が高次になるほど著しくなる。 $\epsilon(\lambda)$ の波長に関する限界次数、D-データに誤差を含まないシミュレーションの場合3であったが、D-データに関する測定誤差を考慮すると実用的には1と考えるべきである。

二色法は灰色体 ($\epsilon(\lambda)$ の波長次数が零) を仮定することと同等であるが、熱放射スペクトル法は許容次数を1に高める。

6. 結 言

1. 従来の放射温度測定法に比して放射率の影響がより小さい熱放射スペクトル測温法の原理と方法を開発した。
2. 放射率の波長依存性に関する本方法の適用限界を明らかにした。
3. 放射率が波長に対して直線、曲線となる場合について、測温シミュレーションを行い、二色法より精度のよい測温が可能であることを明らかにした。
4. 粉体と白金板試料の測温に本測温法を適用し、実際にも本方法が二色法に勝る精度をもつことを確認した。
5. 粉体充填層の放射率は空隙の影響を著しく受けることを確認した。

本研究は昭和58、59年度科学研究費(研究課題番号 58470045)の補助を得て行われたことを記し、謝意を表す。