

## 「近接場光による励起状態制御の理論」

研究期間:2020年11月～2024年3月

研究者:岩佐豪

## 1. 研究のねらい

本研究では、「物質近傍に局在する近接場光を用いて励起状態をどのように制御できるか」に理論的に挑戦してきた。

量子力学では、基底状態の波動関数に外場を作用させて励起状態を重ね合わせることができる。本研究では外場として局在する光に着目した。光励起された分子は基底状態とは異なる反応性を示すことから、高温や高圧条件が必要な反応を、低温などの温和な条件で進行させることが可能になる。通常の光化学では空間を伝搬する伝搬光が用いられるが、可視光などの波長は分子に対して数桁長いため伝搬光は一様な振動電場、分子は点双極子として振る舞う双極子近似が成り立ち、入射光のエネルギーや偏光を制御しても双極子禁制励起は誘起できない。一方で、近接場光と呼ばれるナノメートルスケールの微小な空孔や金属短針近傍に局在した光においては、電場の空間構造という新たな制御因子を通して、双極子禁制励起も励起可能になり、さらに分子の一部分だけを局所的に励起することも可能になる。近接場光は光源の形状に依存することから、適切な光源を設計することで、光と分子の相互作用を自在に制御でき、励起状態を制御することが可能になる。

本研究では、このような考えに基づき、近接場光と分子の相互作用を記述するための双極子近似を超えた第一原理計算手法を開発し、狙いの電子励起状態へと励起する電磁場の空間構造を設計する方法論を確立し、分子の反応性を能動的に制御する仕組みを打ち立てることを目指して研究を行ってきた。

## 2. 研究成果

## (1) 概要

本研究では空間自由度を持つ近接場光を用いて、特定の励起状態を強く励起するような励起状態制御のための方法論を確立することを目指して、理論手法の開発と応用、及び実際の近接場光を用いた実験の反応機構の解明に合わせて取り組んできた。

まずは双極子近似を超えた光と分子の相互作用、一般化遷移モーメントおよび一般化振動子強度の計算手法を開発し、近接場光の制御因子を一般化遷移モーメントにパラメータとして導入し、ある励起状態への遷移確率を数値的に最適化できるようにした。

上記手法を、光STMによるジメチルジスルフィド (DMDS) の近接場励起に適用し、STM探針の位置  $R=(X, Y, Z)$  のうち  $Z$  を固定した  $(X, Y)$  の 2次元空間におけるジメチルジスルフィドの  $S_1$  と  $S_2$  への振動子強度マップを作成することで、これらの励起状態を最小化、および最大化する探針の位置、すなわち制御因子の最適化が可能にした。更に、 $S_1$  と  $S_2$  の強度比を 2次元マップに可視化することで、 $S_1/S_2$  および  $S_2/S_1$  を最大化するパラメータの抽出ができることを実証した。このことは、例えばある分子の  $S_1$  は弱く  $S_3$  を強く励起したいなどの特定の要

望に回答を与える物である。

他方、上記の近接場光反応の機構解明を目指して、金属吸着したジメチルジスルフィドの励起状態計算とその解析を行った。金属は、 $T_d$  型の 20 量体クラスターでモデル化し、TDDFT 計算と Mulliken 解析に基づいた解析から、分子内遷移は広いエネルギー領域に分布し、高位励起状態は振動子強度が強く、低位励起状態は弱いことがわかった。Lasso 解析から、大きな振動子強度に寄与する 3 つの主な軌道ペアを見つけた。その一つは S-S 間の反結合性である DMDS の LUMO への遷移を示す軌道ペアであり、実験的に光励起によって S-S 解離が起こることと矛盾しない。一方で、低位励起状態については、多くの軌道ペアが関与し、代表的な軌道ペアは見つからないことを明らかにした。

このモデルにおける近接場励起の一般化遷移モーメントを計算し、実験結果との比較を行ったが、クラスターの電子状態が過度に離散的であることから有意な比較はできなかった。そこで、クラスターモデルを見直し、より広い(111)面を持つ 3 層構造の 49 量体クラスターを作成し、DMDS 単体、および吸着 DMDS の励起状態解析から、 $S_1$  および  $S_2$  由来の励起状態が低位エネルギー状態に分布することが明快に分かったので、近接場励起と伝搬光励起の違いについて解明を進めて行く予定である。

以上、光源の位置などの近接場光の制御因子をパラメータとして導入して一般化遷移モーメントを計算し、パラメータ空間で可視化することで、遷移確率の最適化するパラメータを見つけることが出来ることを実証できた。今後は、より多くの制御因子を導入していく。これは、多変量解析の最適化問題となるが、既に多くの分野で進められている機械学習などの手法を取り込み、狙いの励起状態を選択的に励起するための近接場逆設計の実用化に繋げていく。

## (2) 詳細

### A. 理論手法の開発

#### A1. 双極子近似を超えた光と分子の相互作用項

右に示す多重極ハミルトニアンを密度汎関数理論 (DFT) を用いた電子状態計算で用いることができるようにした。電場と分子分極の両方をベクトル場として扱い、分子分極場には、近似無しに分極演算子を用いる。この演算子の期待値を取った後に、Kohn-Sham 軌道に関する変分を行う。電場を  $\lambda$  で積分した量を有効電場、そしてこれを用いたポテンシャルを有効ポテンシャルと呼ぶ。この有効ポテンシャルが光と分子の相互作用項を記述する。任意の電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  が与えられると、この有効ポテンシャルを計算できる。以下に述べるようにこの有効ポテンシャルと、基底状態と励起状態の波動関数の積を空間積分することで、近接場による遷移確率を計算できる。

多重極ハミルトニアンの電場との相互作用項

$$\hat{V} = - \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})$$

分極演算子の定義式

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha}(\hat{\mathbf{q}}_{\alpha} - \mathbf{R}) \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \lambda(\hat{\mathbf{q}}_{\alpha} - \mathbf{R}))$$

Kohn-Sham 方程式における有効ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}))$$

時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_{\text{mol}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)) \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

#### A2. 一般化遷移モーメントと一般化振動子強度

近接場光相互作用によってどのような励起が起こるかを調べるために、一般的な光と分子の相互作用項を用いた“一般化遷移モーメント”の計算手法を開発し、それを用いることで、双極子禁制遷移や、近接場光の光源の位置を変えた際の選択則の変化について議論を可能にした。以下にその詳細を述べる。

光と分子の相互作用項  $V(\mathbf{r})$  による、基底状態  $\Psi_0$  と  $n$  番目の励起状態  $\Psi_n$  の間の遷移モーメントは次式で定義される。

$$\langle \Psi_n | V(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{r} \rho^n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r})$$

ここで、 $\rho^n(\mathbf{r})$  は  $n$  番目の励起状態に対応する、遷移密度であり次式で定義される。

$$\rho^n(\mathbf{r}) = \sum_{i,a} C_{ia}^n \phi_i(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r})$$

ここで、 $i/a$  は占有/非占有軌道の番号で、 $C_{ia}^n$  は  $n$  番目の励起状態に寄与する  $\phi_i$  から  $\phi_a$  へ遷移する励起配置の係数である。また、 $n$  番目の励起状態に対する観測量として“一般化振動子強度  $f_n$ ”を次式のように、遷移モーメントの二乗に励起エネルギー  $E_n$  をかけて求める事で、実験とも対応した議論が行えるようにした。

$$f_n = E_n |\langle \Psi_n | V(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle|^2$$

実際の計算の手順においては、まず通常の量子化学計算プログラムを用いて、励起状態計算を行いその波動関数から、上記の遷移密度や、その元になる軌道ペアの係数などの情報を取得することが出来る。その後、近接場相互作用ハミルトニアンと遷移密度の積を全空間で積分することで、一般化遷移モーメントを得られる。

一般化遷移モーメント/振動子強度の計算手法は、通常の量子化学計算プログラムを用いることで、探針の位置を変えたときに励起状態計算をやり直さなくても良いため、計算コストは非常に軽く、結果として、近接場光励起の計算予測などは非常に容易になった。

### A3. 電磁場計算の導入

実際の近接場光については、長らく双極子場を用いたモデル系を利用していたが、3年目に一般化遷移モーメントの計算が可能になって目的変数の数値化が明快になったので、COMSOLなどの利用を検討していたが、最終的に計算電磁気学の分野で広く用いられている Lumerical を導入することにした。残った期間で、いくつかの実際の系において近接場光を計算し、それを近接場相互作用の電場を用いることで、一般化遷移モーメントの計算に適用するための流れを確立していきたい。

### B. 励起状態制御への適用：近接場光の2次元制御因子に依存する遷移モーメントとの可視化と励起状態最適化

本項目では、実際の分子を対象に、近接場光の制御因子をパラメータとして導入した遷移モーメントの計算を行った。分子としては、領域内の数間等が光 STM 実験で扱っていたジメチルジスルフィド (DMDS) を対象にした。

量子化学計算プログラムである TURBOMOLE を用いて、DMDS の励起状態計算を行い、その遷移密度を実空間グリッドファイルとして取得し、それを用いて上記の一般化遷移モーメントを計算することにした。近接場光は、光 STM を想定し、STM 探針の位置が光源となる双極子放射場で近似した。双極子放射場は次式で表される。

$$V(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^3}$$

このとき、一般化遷移モーメントおよび一般化振動子強度は光源の位置  $\mathbf{R}$  をパラメータとして数値化される。

図 1a に示すようなモデルを考える。光源の位置  $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$  のうち、高さ  $Z$  を固定すると、近接場の制御因子は  $X$  と  $Y$  になり、遷移確率もこれらに依存する。図 1b に示すように、伝搬光と近接場光で吸収スペクト

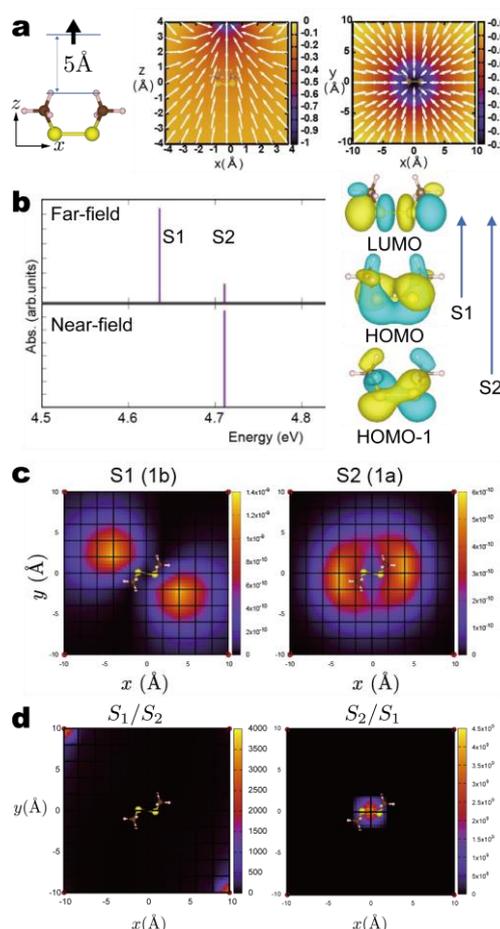


図 1. (a) DMDS の近接場励起モデルと近接場の強度および電気力線の  $xz$  面と  $xy$  面上の図、(b) 伝搬光と近接場光励起の振動子強度とその帰属、(c) 近接場光源の位置を変えたときの  $S_1$  と  $S_2$  の振動子強度の分布図。(d) 近接場光源の位置を変えたときの  $S_1/S_2$  および  $S_2/S_1$  の強度比分布図。

ルの選択則が変わっていることが分かる。光源が分子の重心上に来ることで、対称性から  $S_1$  が禁制になる。一方で、図 1c に示すように、光源の位置を変えることによって、その振動子強度が変化しており、先ほど禁制だった  $S_1$  も光源の位置を制御することで、励起が可能になることを示している。図 1c より、 $S_1$ 、 $S_2$  の遷移確率が最適化される  $(X, Y)$  の組が異なることがわかる。図 1d には、 $S_1$  と  $S_2$  の比を取った。 $S_1$  励起を大きくする一方で、 $S_2$  励起を小さくしたい際には、 $(X, Y)$  を右下および左上に持って行き、その逆に  $S_2$  を強く励起しつつ  $S_1$  が弱い状態にするには  $(X, Y)$  を  $(0, 0)$  にすると良いことがわかる。

一般化遷移モーメントおよび振動子強度を定義することにより、これまで曖昧だった励起状態制御について明確にすることができるようになった。すなわち、一般化遷移モーメント/振動子強度を“目的変数”とすることで、定量的な取扱が可能になるため、近接場光を生じうるナノ構造体の情報を“記述子”とした逆問題を解くという枠組をくみ上げることができていることが分かった。次年度は、ある特定の励起状態を能動的に選択励起して、光励起状態を制御する指針を確立するために、いくつかの典型的な近接場光源（ナノ構造体）を例にその構造をパラメータ化することで、一般化遷移モーメント/振動子強度の間の関連性（モデリング）を明らかにして、特定の励起状態を制御するという概念を実証すると共に、より汎用的な枠組へ拡張できるようにしていきたい。

### C. 近接場光化学実験研究の機構解明

#### C1. 20 量体クラスターモデルを用いた金属吸着分子の励起状態（領域内共同研究）

実際の近接場光化学の実験例の解析として 1 期生の数間等による STM 近接場光によるジメチルジスルフィド (DMDS) の S-S 解離反応の解明を目指して、まず吸着分子の電子物性および励起状態を通常の量子化学計算を用いて調べた。その結果、図 2a に示す銀 20 量体クラスターを用いた吸着モデルにおいて、DMDS のフロンティア軌道が図 2b のように金属と相互作用することで分布を持つようになり、その結果図 2c の用に分子内遷移の励起状態が広い幅を持って分布することが分かった。これらの励起状態に対する伝搬光励起の振動子強度は図 2d のようになっており、低エネルギー領域の励起状態は、伝搬光では禁制であることが分かった。スパースモデリングに基づく解析から、強い振動子強度を持つ励起状態に寄与する分子軌道ペアは図 2e に示すような 3 つの成分になっており、中でも  $\alpha$  で示した軌道ペアは DMDS の LUMO への遷移になっていることが確認できた。DMDS の LUMO は S-S 間の反結合性軌

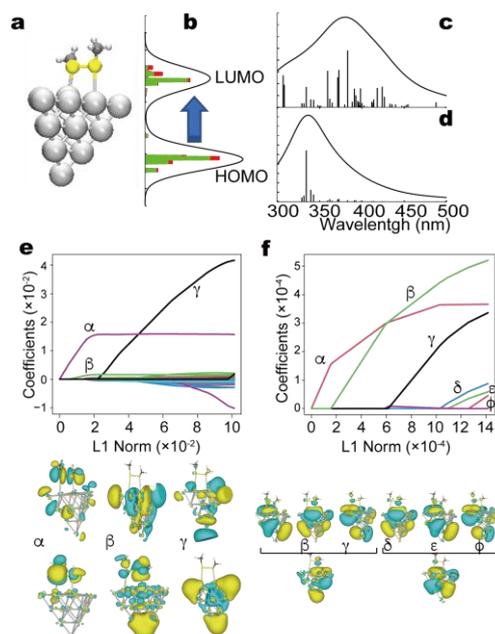


図 2. (a) DMDS/Ag<sub>20</sub> モデル, (b) DMDS/Ag<sub>20</sub> のうち、DMDS の HOMO および LUMO の部分状態密度、(c) DMDS の分子内遷移の励起状態成分と (d) その振動子強度。スパースモデリング解析 (Lasso) による (e) 振動子強度および (f) 分子内の励起状態成分を目的変数にしたときの、重要な占有・非占有軌道ペアの係数の L1 依存性と、分子軌道図。

道であり、従って伝搬光励起されることで、DMDS の S-S 結合解離が期待される。一方で、低エネルギー側の振動子強度の小さな状態に主に寄与する軌道ペアは、図 2f に示すように数多くあり、あまり目立った軌道ペアの抽出は出来ないことが分かった[1]。

図 3 に上記で得た DMDS/Ag<sub>20</sub> の励起状態計算の結果と一般化振動子強度の計算手法を適用し、伝搬光励起と、図 3a,3b でモデル化した近接場光励起の振動子強度の結果を図 3c に示した。図 3c から分かる用に低エネルギー側の励起状態は、この近接場モデルでは強く励起されることはなく、むしろ高エネルギー側の励起状態が強調される結果となった。この結果は、基板モデルにしたクラスターサイズが小さい、あるいは対称性の高い安定な構造を用いているために金属の密な電子状態を十分に再現出来ておらず、励起状態がスパースになっていることが一つの要因と考えており、次に示すようにクラスターモデルの検討を行っている。

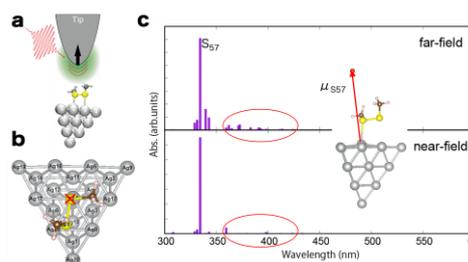


図 3. (a) 銀クラスター表面に担持された DMDS の光 STM 励起モデルと、(b) 探針の位置 (赤×印)、(c) 伝搬光と近接場光励起の振動子強度の様子と、S57 の遷移双極子モーメント。

## C2. クラスターモデルの見直しと吸着分子の励起状態解析

図 4a に示す DMDS を担持する 49 量体クラスターは S 原子が吸着する金属原子から端まで 2 原子ずつある(111)面を持ち、3 層分の厚みを持つ。図 4b に DMDS/Cu<sub>49</sub> の全状態密度 (DOS)、DMDS 部分の部分 (P) DOS、および DMDS 単体の DOS と、点線でそれらの HOMO と LUMO を示す。紫部分が Cu<sub>49</sub> の状態であり、HOMO-LUMO ギャップエネルギーは非常に小さく、線スペクトルに 0.027 eV のガウシアンを被せると、バルクの DOS によく似ている。図 4c にその吸収スペクトルと励起状態の内訳を示す。S43 と S53 に DMDS 由来の励起状態があり、分子軌道の帰属から HOMO/HOMO-1 から LUMO へノ遷移によく似た形状をしており、さらに遷移双極子モーメントの

方向が、DMDS の S1 および S2 と同じ方向であり、これらが DMDS の S1 および S2 由来の励起状態であることを強く示唆している。今回はクラスターの構造をあえて固定し、DMDS のみを構造緩和させていることから、表面の平面性や、系の軸や対称性をおよそ保つことができたため、解析が容易になった。今後は、このクラスターモデルにおいて

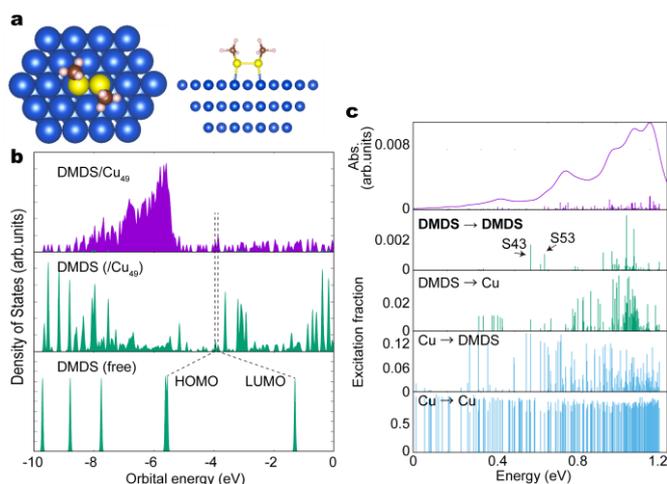


図 4. (a) DMDS/Cu<sub>49</sub>、(b) DMDS/Cu<sub>49</sub> の全状態密度、DMDS の部分状態密度、DMDS 単体の状態密度、(c) 球種スペクトルとその分布解析。

一般化振動子強度を用いた近接場励起の吸収スペクトルを計算し、実験との比較を行って行きたい。計算時間は 20 量体クラスターの時よりも大きくなっているが、残りの期間で解析を進めて行く。

#### D. 本さがけ研究を通じて実現した連携研究に関して

項目 C で述べた光 STM による DMDS の光解離反応の実験は 1 期生の数間氏らによる研究であり、理論計算からの解析には数間氏と連携して進めてきた。現在も、光 STM に関して情報交換をしている。関連して、数間氏と同じ理研の Kim 研に所属している今田・今井氏らとは現在光 STM を念頭においた選択則の解明に基盤 A (代表:今田)の支援の元取り組んでいる。本さがけで進めてきた研究と直接はリンクしないが、同じ 3 期生の中田・山崎氏と 2023 年 4 月から学術変革 B の支援のもと、光触媒協奏学の研究に取り組むことになった。1 期生の平井氏とは、まだ具体的な研究は行っていないが、強結合に関する新たな研究に向けて日々情報交換を行うようになってきた。京都大学の浦谷氏(中井研出身)とは原子核を動かすための DC-DFTB-MD という DFTB を用いた計算プログラムに近接場相互作用を導入するための連携を行っている。DFTB は DFT の 100 倍程度高速に計算ができるため、近接場励起による光化学反応の計算に最適であると考えている。こちらはまだ形にはなっていないが、なんとか期間内に実装を終えて一つでも計算を実行したい。本領域の運営に関して、領域内での様々な交流の機会を取り計らって頂いたおかげであり、大変感謝している。

### 3. 今後の展開

遷移モーメントに、近接場光の制御因子(パラメータ)を導入し、そのパラメータにどのように遷移モーメントが依存するかを計算するスキームの第一歩を実証できたと考えている。今後は、計算電磁気手法を最大限に利用し、近接場光を制御する因子をより高度化していきたい。また、近接場の光源となる物質と分子の化学的な相互作用についても考慮していきたい。すなわち、計算化学と計算電磁気学の本格的な融合を行うことで、真に役立つ光反応場の設計が出来るようになると考えている。光源と分子が直接化学的に相互作用することで、分子の電子状態が変調される。その上で、双極子近似を超えた励起状態計算を行うことで、物質と光の両面から分子の励起状態を制御するための統一的な枠組みを作成していくことを可能にしたい。分子の励起状態によっては、遷移密度が全空間でゼロであるような、いかなる外場でも励起不可能な励起状態を持つことも本研究を進める上で分かってきたが、将来的にはそのような分子の励起状態であっても、励起を可能にし、光反応を能動的に進行させることを目指す。

狙いの励起状態を直感的に自在に、好きなように励起することで、任意の結合を自在に組み替えることを計算機上で設計できるようになれば、全く新しい分子や反応設計の考え方に基づいた化学研究が展開されるようになることが期待される。いま現在、分子設計に計算化学が使われているように、10 年後には計算化学と計算電磁気を組み合わせた手法が当たり前のように実験研究者によって光反応場設計に使われるようになることで、これまでになかった新しい光化学反応が実現され、例えば安価で豊富に存在する汎用元素であっても構造体を作り込むことで、太陽光の主成分である可視光を用いて温和な条件でも人類にとって重要な化学反応を実現する環境にも優しく、持続可能な社会の基盤技術の開発に繋がるように研究を進めていきたい。

#### 4. 自己評価

研究当初に構想していた励起状態制御は、遷移密度を用いた一般化遷移モーメントを目的変数として、近接場光の制御因子をパラメータとして計算可能な物理量にすることで、励起状態制御を、あるパラメータ空間における最適化問題に落とし込むことができた。また、複数の励起状態間の大小関係に関する束縛条件を取り込むことも可能である。当初考えていた最大の目的についてはその概念を実証することが出来たと考えている。

一方で、現時点での実証は非常に簡単で既の実験で報告されている系に留まっている。今後、新たな実験を誘発するような実用的な計算主導による励起状態制御を実現するためには、全ての要素技術を高度化する必要がある。また、化学反応の制御についての実証は実現できなかった。原子核を動かすための理論手法の開発にも着手はしたが、いくつかの異なる電子状態プログラムを複数並行して開発することになり、中途半端な状態に留まっている。残る半年間は、原子核を動かすプログラム開発に注力して、研究期間内に一つでも実証計算をできるようにしていく。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2 件

1. “Excited States of Metal-Adsorbed Dimethyl Disulfide: A TDDFT Study with Cluster Model”, K. Toda, Y. Hirose, E. Kazuma, Y. Kim, T. Taketsugu, T. Iwasa\*, J. Phys. Chem. A, 126, 4191-4198 (2022). (Open Access)

光 STM を用いたジメチルジスルフィド(DMDS)の S-S 近接場解離反応の解明を目指し、クラスターモデルを用いた TDDFT 計算から励起状態を求め、Mulliken 解析に基づいて分子内遷移の成分を抽出して解析を行った結果、分子内遷移は広いエネルギー領域に分布することがわかりました。Lasso 解析から、これらの分子内遷移励起状態の内、高位励起状態は振動子強度が強いが、低位励起状態は振動子強度が弱いことを明らかにした。

2. “Generalized Transition Moment and Oscillator Strength for Optimal Control of Excited States Using Near-Field Light”, T. Iwasa\*, J. Phys. Chem. Lett, accepted.

多重極ハミルトニアンに基づいた一般的な遷移確率(一般化遷移確率)の簡単な計算方法を提案した。この方法を使うと、近接場光を使って分子の励起状態への遷移確率をコントロールすることが可能になる。一般化遷移確率の計算では、近接場光に影響を与えるナノ構造の形状、大きさ、材料などの情報をパラメーターとして考慮に入れる。そして、計算結果を元に、狙いの励起状態を実現するための近接場光を発生させるナノ構造を最適化できる。実際に、走査トンネル顕微鏡(STM)のモデルを使って、この方法がうまくいくかどうかを確かめた。この顕微鏡では、針先の位置を上下左右に動かすことで、近接場光をコントロールできる。今回の研究は、分子の特定の励起状態のみを選択的に励起するための近接場光設計技術開発への第一歩といえる。

##### (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. Takeshi Iwasa, “First principles studies for optical near-field spectroscopy and photochemistry beyond the dipole approximation”, Pacificchem2021, online, 2021/12/20.
2. Takeshi Iwasa, “Near-field spectroscopy and photochemistry from first principles beyond the dipole approximation”, Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APATCC-10), QuyNhon, Vietnam, 2023/2/19-23.
3. Takeshi Iwasa, “Light-matter interaction with near-field: dynamics and spectroscopy”, The 24<sup>th</sup> East Asia Workshop on Chemical Dynamics (EAWCD 2024), Taipei, Taiwan, 2024/3/17-21.

受賞

4. The 14th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNFO14): BEST POSTER AWARD, 「Near-field Raman spectroscopy with multipolar Hamiltonian and real-time TDDFT」 2023/6/22

著書・総説

5. 岩佐豪, “第一原理計算による近接場光と分子の相互作用”, 光学, 50(3), 120-126 (2021).
6. 岩佐豪, 小林正人、武次徹也, “計算化学研究におけるスパースモデリングの応用”, ケモインフォマティクスにおけるデータ収集の最適化と解析手法 (第 3 章第 2 節), (株) 技術情報協会, 92-100 (2023).