

計算科学によるポリマー材料の解析と設計

Computational Science toward Rational Design of Polymer Materials

松林 伸幸

Nobuyuki MATUBAYASI

1. ポリマー材料と分子動力学シミュレーション

自動車部品の高度化に伴い、部品を構成する材料の精密設計がますます重要となっている。精密化の行き着くところは原子レベルであり、そこで、化学的アプローチが必要となる。特に、接着、不純物のバリア、熱封止などを担うポリマー（高分子）とその複合材料の機能はナノメートルスケールの構造とダイナミクスによって規定されるため、分子や原子団（官能基）の個性を取り入れた材料設計指針の確立が望まれる。

ポリマーは、単位となる小分子（モノマー、単量体）が多数回の化学結合を繰り返すことで得られる長大な分子である。様々なモノマー単位の組み合わせに応じて、ポリマー材料は多様な物性を示す。例えば、疎水性のモノマーと親水性のモノマーを組み合わせることで、同一のポリマー分子内に疎水部と親水部を任意の割合で配置し、また、結晶／アモルファスや多孔性といったポリマー分子集合系の構造（集合様態）を設定することで、吸水性や撥水性の微細制御が可能になる。事実、ポリマー化学の歴史は古く、数十年にわたる合成スキームの改良によって、様々な官能基を望む位置に配置することが可能になりつつある。とはいえ、万単位の分子量を持つポリマーの全体構造を一括で把握することは現実的でなく、構造の多様性が増え過ぎると実験のみで系統的な解析を行うことが困難になる。ポリマー材料の設計指針を確立するためには、疎水性

やガスバリア性などの物理化学特性を規定する構造要素が同定されねばならない。

物理学分野でもポリマーは盛んに研究されてきた。そこでは、粘弾性のような力学特性が主たる対象となり、構造の多様性や統計性、すなわち、ポリマー分子が長くグニャグニャであることを組上に載せる解析を行うことで、「ポリマーらしさ」を規定する特徴的要素が抽出されてきた。ただし、官能基レベルの相互作用に基づく化学個性を捨象する検討がなされるため、現実物質へのアプローチには大胆なモデル化が必要となる。

そこで、近年、ポリマー系の分子動力学（molecular dynamics, MD）シミュレーションが注目を集めている。これは、対象とする分子の集合体を用意し、通常はニュートンの運動方程式を解くことで、個々の原子の運動をコンピュータ上に生成する計算科学手法である。原子1つ1つの動きを追いつつ物性を計算する手法であり、官能基単位での制御を行う化学合成との相性が良い。さらに、比較的簡単にポリマー構造（側鎖や鎖長）を変えることができるため、吸水性やガスバリア性、接着能など分子間相互作用が強く反映する機能を、化学個性を捨象すること無しに取り扱うことも可能である。また、ポリマー構造は、分子内・分子間相互作用に応じてゆらぐために、その多様性・統計性の効果は自然に取り入れられる。そのため、MDは、上に述べた化学的アプローチと物理的アプローチのギャップを埋める位置づけにある（Fig. 1）。

しかし、ポリマーのMD計算はこれまであまりなされてこなかった。ポリマー材料の理論設計に対する産業界からの強い期待・要請にも関わらず、次節に記す理由によって、原子1つ1つを「見る」全原子計算の進展は遅々たるものであった。そこで、現在進行中のスパコン国家プロジェクトでは、ポリマーの全原子MD解析を主題とする「次世代機能性化学品」サブ課題を設定している (Fig. 1)。筆者は責任者の任にあり、「京」などのスパコンを駆使することで、化学個性を取り入れたポリマー材料の設計指針の確立を目指している¹⁾。本稿では、MDを用いたポリマーの物質分配と界面構造の解析について述べる。

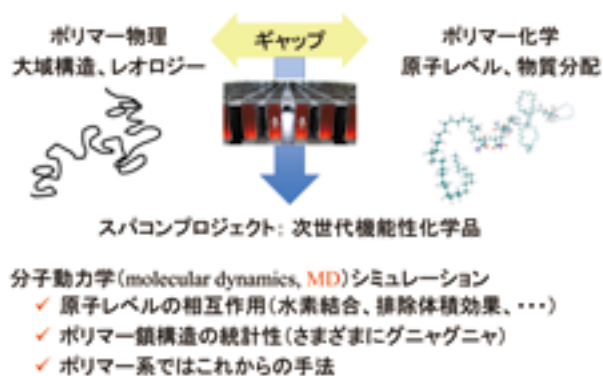


Fig. 1 全原子 MD シミュレーションによるポリマーの解析

2. 全原子モデルによるポリマーの解析

MD シミュレーションは約 50 年の歴史を持つ。希ガスのような単純な球形分子から始まり、小分子の水溶液を中心とした解析に進み、現在ではタンパク質などの生体分子集合系の取り扱いが可能になっている²⁾。この進歩は、MD 計算で取り扱うことのできる時空間スケールの拡大に対応する。数百ピコ秒、数ナノメートルの MD が精一杯とされた時代から、コンピュータの性能向上に伴って、数十ナノ秒、数十ナノメートルの計算が日常的になされる時代になった。注意すべきは空間スケールである。MD の計算量は取り扱う原子数に比例するため、距離スケールの 10 倍の増大は計算量の 1000 倍の増大を意味する。

しかし、ポリマーへの MD の適用は未だ萌芽段階にある。MD は原理的に好適な手法であるものの、現実にはポリマー物性を規定する時空間スケールが問題

点となっている。モノマーと同程度の大きさのセグメントはナノスケールの計算によってモデリング可能だが、粘弾性を規定する大域挙動の記述はメゾスケール以上で行う必要がある。数桁に渡る時空間スケールを一括して扱うことが難しい。そこで、問題の切り分けが重要となる。メゾスケール以上では、原子レベル情報を縮約した粗視化モデルが有用である。セグメント運動の詳細は捨象され、大域運動を特徴付けるパラメータが抽出される。逆に、分子間相互作用の詳細を知るためには、全原子モデルを用いなければならない。疎水性や物質透過性のような物理化学特性には、分子間相互作用の個別性が反映されるためである。

現在のところ、ポリマーの全原子 MD 計算はマイクロ秒時間が限界である。そこで必要となるのは、ナノオーダーの時空間スケールでなされる全原子計算からポリマー物性を得るための理論解析手法の開発である。例として、ポリマー膜の透過性について述べる (Fig. 2)。物質透過とは、膜によって隔てられた 2 つの領域の片方からもう片方へ異種分子が移動する現象であり、ポリマーのバリア機能に直結する。透過能を記述する物理量は透過係数 P と呼ばれ、膜両側の濃度勾配あたり・膜の単位面積あたりの透過分子の流量である。透過係数の大きいものは選択的に膜領域を超えるため、物質分離が可能になる。しかし、膜の大きさは典型的にサブマイクロメートル以上であり、透過の実時間スケールもマクロのオーダーである。物質透過およびそれに基づく分離を実現現象として MD で「見る」ことは不可能である。ところが、膜透過の一般理論である溶解拡散モデルによれば、透過分子のポリマー媒体への分配に伴う自由エネルギー変化を ΔG 、透過分子のポリマー中での拡散係数を D とすると、気体定数を R 、絶対温度を T として、透過係数 P は

$$P = \exp(-\Delta G/RT) D$$

と表される。 ΔG と D は、ともに分子間相互作用を敏感に反映する物理量であり、全原子モデルによる計算が不可欠であるが、もし、それらをナノスケールの MD で計算できればポリマーと透過分子の化学個性を反映する P が得られ、マクロスケールでの現象である選択的物質透過を解析し設計することが可能になる。つまり、時空間スケールの壁を超えるためには、MD

計算を「単に流す」だけでなく理論手法と組み合わせることが肝要である。また、上式では、一般性を失うことなく、ポリマー移行前に透過分子は孤立状態（希薄気体）にあるものとしてよい。ΔG 値の差を見れば、ポリマー移行前の状態からの寄与はキャンセルし異なるポリマー系の比較ができることが理由である。さらに、ポリマーに移行する前に透過分子が例えば水などの溶媒にいる場合には、その溶媒へのΔGを同様に計算しポリマー媒体でのΔGとの差を取ることで、溶媒からポリマーへの分配を評価することが可能である。

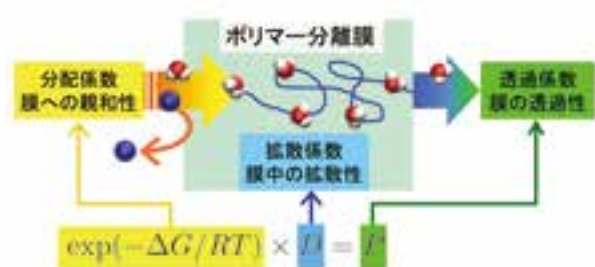


Fig. 2 溶解拡散モデルによる物質透過の記述

3. ポリマーの物質分配機能

3.1 MDにおける自由エネルギー計算

前節に記した通り、ポリマー媒体における透過係数 P は、透過分子の分配に伴う自由エネルギー変化 ΔG と拡散係数 D によって決まる。透過能の合理設計とは、望みの ΔG と D をもつポリマーの設定ということになる。 D についてはMDの標準手法による計算が可能で

ある。標準手法では、異なる時刻にある対象粒子の位置の差を取り、位置の差が時刻差に依存する様子から拡散係数を決定する。透過分子が水やガスのような小分子であれば、ナノスケールのMDを複数回平均をとることで D を算出できる。ただし、ポリマーそのものの拡散係数や流動性となると時間スケールがはるかに延びるため、標準手法によるアプローチは難しい。別個の理論手法との融合が必要となる課題である。

問題は、分配の自由エネルギー変化 ΔG である。相互作用の強い透過分子とポリマーの組み合わせでは ΔG が透過係数 P に支配的な寄与をすることが多いが、実は、自由エネルギーはMDにおいて非常に計算コストの高い量として悪名高い。ある状態から別の状態への変化に伴う自由エネルギー変化を計算対象とするとき、通常自由エネルギー計算手法では変化の前後を結ぶ多数の「中間状態」を導入する必要がある。孤立状態（希薄気体）からポリマー媒体への透過分子の移行に関わる自由エネルギー変化 ΔG に即して述べると、変化の「前」は透過分子がポリマー内に存在せず、「後」が透過分子とポリマーが相互作用している状態に対応するが、「中間状態」では現実とは異なる弱い相互作用を透過分子とポリマーの間に設定する。この相互作用には物理的意味はなく、計算の便法としての人為的なものであるが、現実の ΔG 計算では相互作用の強度を徐々に変えた大量の中間状態を用意する必要がある。物理的意味のある状態は変化の「前」と「後」のみであるにも関わらず、それ以外の計算に数十倍の

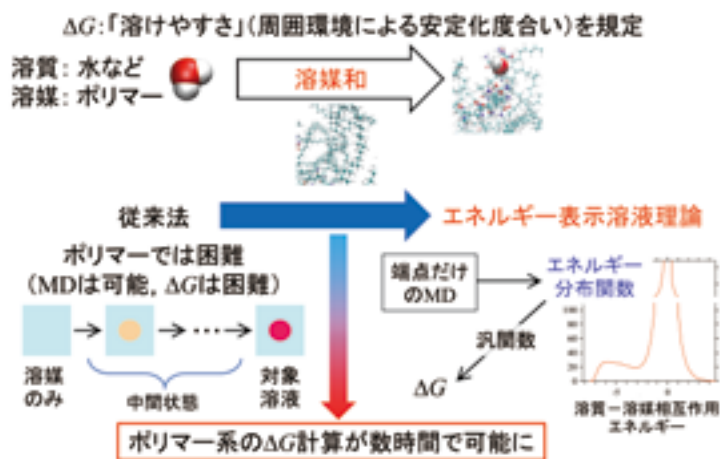


Fig. 3 エネルギー表示溶液理論による高速ΔG計算と従来法との対比

計算時間を費やさねばならないところに困難がある。

そこで、筆者らは、変化の「前」と「後」の状態だけにおける相互作用エネルギーの情報から自由エネルギーを汎関数的に構成する理論を提案しMDと融合することで自由エネルギー計算の大幅な高速化に成功した (Fig. 3)。この理論はエネルギー表示溶液理論と呼ばれ、分子集合媒体を「溶媒」、媒体に導入される分子を「溶質」とみなすことで溶媒和の概念を普遍化し、通常の溶液のみならず、イオン液体・超臨界流体・ミセル・脂質膜などへの物質分配を単一の理論で解析することを可能にした³⁾。エネルギー表示溶液理論に基づく自由エネルギー計算手法はスパコン国家プロジェクトでソフトウェア化され、2012年のweb公開以来、54ヶ国から3400回以上のダウンロードがなされている⁴⁾。ポリマー系への展開では、透過分子を溶質、ポリマーを溶媒とみなす。ポリマーは、一般に非常に柔軟な分子種であり、分子内自由度の取扱いが重要となるが、エネルギー表示法はその取扱いに適している⁵⁾⁶⁾。ΔG計算における従来法とエネルギー表示法の対比をFig. 3に示す。

3.2 ポリマーの吸水とそれを規定する構造単位

Fig. 4は、代表的なポリマー系における水のΔGである⁷⁾。この計算では水を溶質、アモルファスのポリマーを溶媒とみなし、ΔGは孤立状態からの移行に対応する。計算値と実験値の相関係数は0.97、最小2乗フィットの傾きは1.0、計算値と実験値の平均誤差は

0.5 kcal/molであり、疎水性から親水性までの幅広い種類のポリマーに対して化学精度が達成されていることがわかる。化学精度とは1 kcal/mol以内での一致を意味する言葉であり、多くの場合、これが達成されると計算が実用的なものになる。また、ΔGの順序も、計算によってほぼ再現されている。Fig. 4は水素結合や分散引力、排除体積効果を原子レベルで取り入れた計算によって得られたものであり、1つのΔGあたり数時間程度の時間がかかる。網羅的なポリマー系の解析が現実的な時間で可能になりつつあることを意味しており、ポリマーの合理設計を現実のものとする1ステップが踏み出されたことになる。

ポリマー材料の多様性は、様々なモノマー単位の組み合わせの多様性に由来する。そこで、ポリマー材料設計の多様性を十全に活かすには、ポリマー物性を規定する構造単位を同定する必要がある。1節の第2段落で述べた通り、長大な分子であるポリマーの分子構造を一括した全体把握が難しいことが理由である。そこで、筆者らは、吸水のΔGを規定するポリマー内構造単位を同定するために、いくつかのモノマーからなるセグメントをあたかも1つの「溶媒粒子」であるかのように見なして自由エネルギー計算を行った。エネルギー表示溶液理論では、水を溶質、ポリマー分子を溶媒とみなして溶質-溶媒相互作用エネルギーの分布から吸水のΔGを算出するが、構造単位の同定のために、「溶媒」をポリマー全体ではなくポリマー内のセグメントとした。このセグメントは、ポリマーを物理

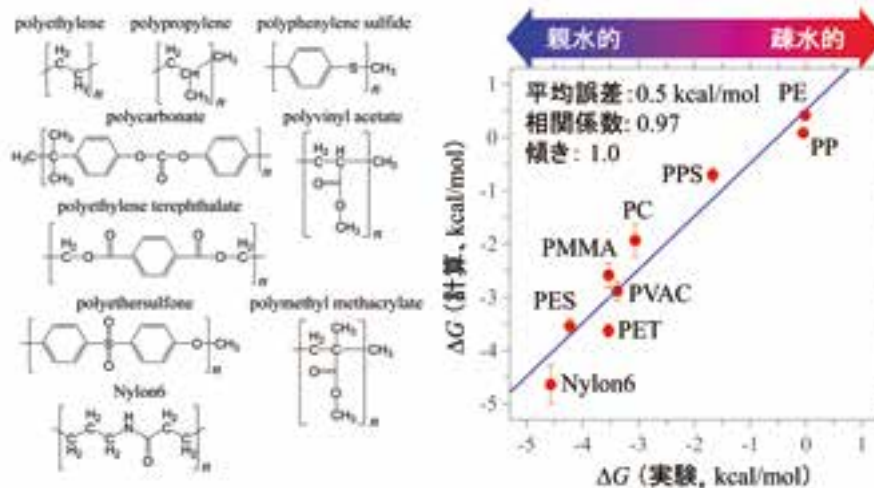


Fig. 4 代表的なポリマーのアモルファス媒体に対する水の吸収のΔG

的に分割して導入したのではなく概念的に設定したものである。つまり、モノマー間の化学結合を切断するのではなく、溶質である水分子とのペア相互作用の単位をポリマー全体ではなくポリマー内セグメントとしている。例えば、ポリマーが200個のモノマーからなりセグメントを10個のモノマーとしたとき、1つのポリマー分子を20個の「溶媒粒子」が連なったものとみなし、それぞれの「溶媒粒子」と溶質の相互作用エネルギーの情報から ΔG を構成する。セグメント分割は物理的なものではなく概念的なものであるので、 ΔG 値はセグメントの取り方に依存してはならない。Fig. 5に、polyethylene (PE) および polyethylene terephthalate (PET) の場合でのセグメントサイズへの ΔG の依存性を示す。セグメントが小さ過ぎるとセグメント間の相関が強く、異なるセグメントが別の相互作用をしているとみなすことができない。この場合、 ΔG がセグメントサイズに依存する。セグメントがある程度以上の大きさになると、異なるセグメント間の相関が弱くなり、個別の「溶媒粒子」であるかのように考えることができる。Fig. 5によると、200 g/mol程度以上の大きさにセグメントを取ると ΔG が一定となっている。PEであれば5量体程度の大きさが吸水の ΔG を規定する構造単位であることを示している。現実のポリマー系では、そのサイズを厳密に設定することは難しい。むしろ、ポリマーサイズを念頭に置かずに解析を進めることができれば、化学合成などの便益に適う。さらに、ポリマー全体に比べるとセグメン

トの運動ははるかに早いので、セグメントとの相互作用による ΔG 評価は計算効率の向上にもつながる。ポリマーの物性を規定する構造単位の同定は、概念構成の深化と実用の便宜を兼ね備えた研究の方向性であると筆者は考えている。

4. 金属表面のナノ空孔へのポリマーの充填

3節では、バルク状態にあるポリマーへの水の分配について論じた。ポリマーの主要機能である小分子の吸収やバリアに対する全原子計算からのアプローチである。これに対して、接着機能の解析ではポリマーの界面を扱う必要がある。特に、樹脂と金属の接着構造が電子デバイスで多く用いられており、有機系材料と無機系材料の界面の解析が接着能の向上に重要となる。樹脂と金属の接着性を高める方法として、金属表面の粗化処理がある。樹脂との相互作用点の数を増やすことに対応し、さらに微細な粗化として、ナノスケールの空孔を構成する手法が近年注目を集めている。そこで問題になるのは、ナノ空孔への樹脂の充填である。粗化処理のそもそもの目的は樹脂と金属の相互作用点を増やすことにあり、樹脂が充填されなければこの目的が達成されないからである。筆者らは、全原子MDを用いて、金属表面のナノ空孔への樹脂充填の条件を探索した⁷⁾⁸⁾。

Fig. 6にモデル系を示す。金属表面はアルミニウム

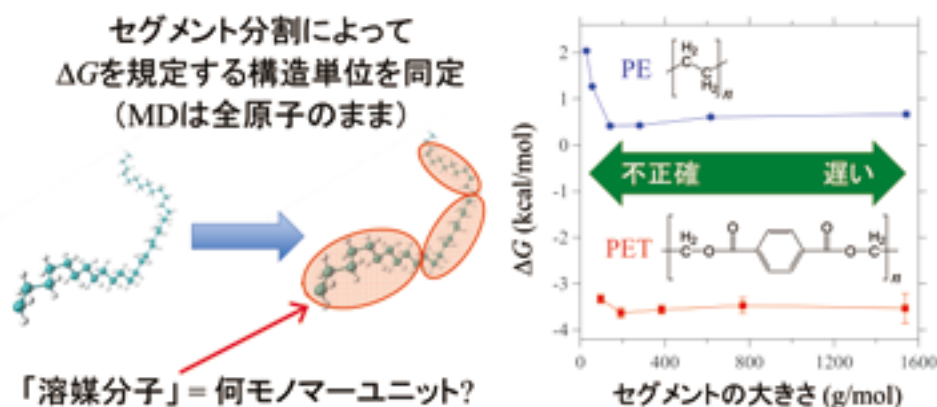


Fig. 5 polyethylene (PE) および polyethylene terephthalate (PET) における水の ΔG のセグメントサイズ依存性

の(001)面であり、樹脂は polyglycidylether of *o*-cresol formaldehyde novolac (EP) と polyphenol (PH) の混合物、および、それらのオリゴマーである。これらの樹脂は、電子デバイスの製造過程で熱硬化材として働く。現実の工程では樹脂を押し込むことで充填を図るが、MDでも同様の速度で樹脂を金属側に移動させることで充填過程をシミュレートした。空孔のサイズはナノスケールであり、樹脂のサイズ(慣性半径)と同程度である。樹脂は、EPとPHの混合物を用いるとともに、オリゴマーの重合度を変えることで複数のサイズを検討した。また、複数の空孔サイズでMDを実施することで、樹脂と空孔のサイズ比の効果を解析した。このサイズ比は、空孔が分子レベルの大きさを持つことによって初めて重要となりうるパラメータである。ナノ空孔の効果を電子顕微鏡や分光測定によって実験的に探るとしても、現状では分解能が足りない。原子レベルの知見を得るにはMDが有用である。

樹脂を押し込むということは、その上面に圧力をかけることに相当する。樹脂の充填に伴い、圧力が上がることが見出された。しかし、操作性を担保するには、圧力は低いままにできる方が望ましい。そこで、圧力が100および500 MPaのときの空孔内樹脂密度 ρ_{pore} をFig. 7に例示する。空孔が完全に充填されれば、その内部での樹脂密度は 1.0 g/cm^3 であり、 ρ_{pore} が大きいほど充填が効果的に行われたことを意味する。横軸には、樹脂と空孔のサイズ比の指標として、樹脂の慣性半径 R_g と金属表面の空孔半径 R_p の比を採用した。 R_g/R_p が

小さいとき ρ_{pore} が大きい。つまり、空孔に対して小さな樹脂が効率的に充填される。しかし、 0.5 g/cm^3 を超えるような充填には大きな圧力が必要となることがわかる。100 MPa以下の圧力で効率的な充填が可能であるのは、樹脂サイズが空孔サイズを1桁下回るときだけである。樹脂が数分の1のサイズであっても 0.5 g/cm^3 程度の充填に数百 MPaを要する。ナノ空孔に対する樹脂サイズの指針が得られた。

さらに、空孔内部および周辺の応力と樹脂密度の空間分布を調べることで、樹脂が表面に沿って空孔に侵入し樹脂同士が「混雑」する領域では応力(局所的な圧力に相当)が大きくなることがわかった。アルミニウムを金属としFig. 6の樹脂を用いたとき、金属との濡れ性が充填を促進し樹脂間の相互作用が充填を阻害することを示す結果である。事実、polyethylene (PE)のように相互作用が弱い樹脂を用いると R_g と R_p が同じぐらいであっても数十 MPaの圧力でナノ空孔が充填されることが示されている⁹⁾。濡れ性の向上と樹脂間相互作用の弱化は背反する要請であるが、高温条件を使用することや樹脂を押し込む速度を下げることで対応が可能であると考えられる。留意すべきは、MDによって対応策を提案できる点であり、さらに、対応策そのものを、実験に先んじてMDで検討することも可能である。

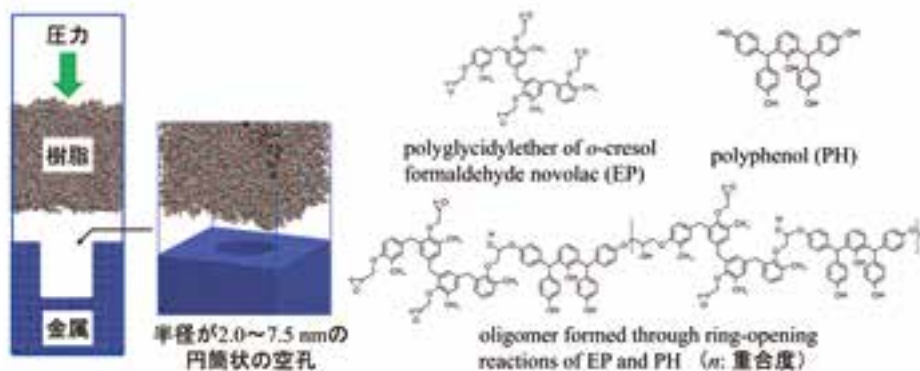


Fig. 6 ナノ空孔への樹脂充填のモデル系

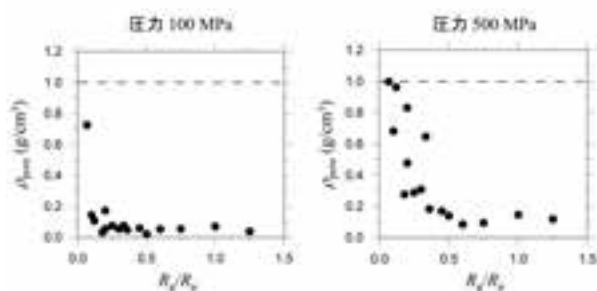


Fig. 7 100 および 500 MPa におけるナノ空孔内樹脂密度 ρ_{pore} の樹脂と空孔のサイズ比 R_g/R_p への依存性

5. おわりに

MD によるポリマーの物質分配と界面構造の解析について概説した。ポリマー研究の歴史は古いが、最近になって、原子レベルでの理論解析と合理設計を可能とする MD シミュレーションが適用され始めた。コンピュータ性能の向上によってもたらされた展開であるが、単に「計算を流す」だけでは欲しい物理量を得ることのできる状況にはまだ遠く、理論を構築し計算と組み合わせることが要求される。一例として、エネルギー表示溶液理論との融合手法による解析を 3 節で紹介した。次のステップとして重要なのが、

- a) 分子内および分子間相互作用の精度向上
- b) 粗視化モデルとの融合
- c) 相溶性の評価

といった課題の解決である。古くから生産現場で使われてきた電気系や機械系の CAE と比べると、MD シミュレーションなど化学系の計算精度は低いと思われることが多い。3.2 節で化学精度について述べたが、1 kcal/mol のずれがあると平衡定数は 5 倍ずれる。また、拡散係数も 2～3 倍程度のずれであれば「良く合っている」と言われる。つまり、実測値そのものとの対応は桁が合えば十分とされており、相関関係を駆使することで実験の試行錯誤を減らすことはできるが、理論計算だけによる設計には至っていない。理由は、分子内および分子間相互作用の精度にある。上記 a) の課題の解決には、量子計算やインフォマティクスとのさらなる融合が必要と考えられている。また、粘弾性などメゾスケールでの振る舞いも結局は原子・分子レベルの挙動に帰着するため、全原子 MD からの予測が

できれば理想的である。しかし、当面のコンピュータ性能では、全原子モデルによる大域構造の記述は難しい。そこで、上に課題 b) として挙げたように、メゾスケールの計算に適した粗視化モデルとの融合が期待される。粗視化モデルを特徴付けるパラメータを全原子 MD によって決定できれば、まずは有用であろう。さらに、課題 c) としたポリマー同士の相溶性評価は、ブレンドなどの設計に重要である。ここで必要になるのは、ポリマー丸ごとの自由エネルギー計算である。「単に流す」だけの MD では全く手が出ない。新規な理論形式の構築が望まれる。

「産」の現場から長く期待されてきたポリマーの全原子 MD 計算が、現在、ようやく現実系を視野に入れるに至った。「学」の地道な試行錯誤とシーズの提示、「官」による研究開発人員と環境の組織化および集中投資、そして、「産」からの明確なニーズの設定と各々の現場に即した特化手法の開発がかみ合えば大きな発展が見込まれる。筆者も、新規な統計力学理論と計算アルゴリズムを考究することで、この発展に寄与したいと考えている。

謝辞

本稿で概説したポリマー研究は、(株)デンソー センサ & セミコンダクタ実装開発部の森穂高氏と泉龍介氏、東レ(株)先端材料研究所の川上智教氏と茂本勇氏、および、大阪大学基礎工学研究科松林研究室の山田一雄氏、小嶋秀和氏、半田和也氏と共同で行っている。この場を借りて謝意を表したい。

参考文献

- 1) <http://post-k.cms-initiative.jp>
- 2) 岡崎進, 岡本祐幸編, “生体系のコンピュータ・シミュレーション”, ISBN 9784759807387, 化学同人 (2002)
- 3) S. Sakuraba and N. Matubayasi, “ERmod: Fast and Versatile Computation Software for Solvation Free Energy with Approximate Theory of Solutions”, *J. Comput. Chem.*, **35**, 1592-1608 (2014).
- 4) <https://sourceforge.net/projects/ermod>
- 5) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, “Free-energy analysis of water affinity in polymer studied by atomistic molecular simulation combined with the theory of solutions

- in the energy representation”, *J. Chem. Phys.*, **137**, 234903 (9 pages) (2012).
- 6) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, “Structure and permeability of ionomers studied by atomistic molecular simulation combined with the theory of solutions in the energy representation”, *J. Chem. Phys.*, **148**, 214903 (14 pages) (2018).
- 7) H. Mori and N. Matubayasi, “MD simulation analysis of resin filling into nano-sized pore formed on metal surface”, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 1084-1091 (2018).
- 8) H. Mori and N. Matubayasi, “Resin filling into nano-sized pore on metal surface analyzed by all-atom molecular dynamics simulation over a variety of resin and pore sizes”, *Polymer*, **150**, 360-370 (2018).
- 9) S. Kim, D.E. Lee, and W.I. Lee, “Molecular dynamic simulation on the effect of polymer molecular size in thermal nanoimprint lithographic (T-NIL) process”, *Tribol. Lett.*, **49**, 421-430 (2013).

著者



松林 伸幸

まつばやし のぶゆき

大阪大学 大学院基礎工学研究科 化学工学領域 教授

<略歴>

■ 1995年に米国のラトガース大学で博士課程を修了し、京都大学化学研究所助手、准教授を経て、2014年より現職。その他、同志社大学、新潟大学、九州大学、徳島大学、東京工業大学、名古屋大学、岡山大学にて非常勤講師を歴任し、東北大学学際科学フロンティア研究所の客員教授や京都大学「触媒・電池」元素戦略拠点の拠点教授も兼任。

■ 専門分野

理論計算化学、物理化学、溶液化学

■ 主たる研究テーマ

- ・溶液理論の開発
- ・溶液内ナノ不均一構造体における物質分配
- ・溶媒和効果のエネルギー論

■ 学会関係

- ・国際水・蒸気性質協会運営委員
- ・日本化学会 理論化学・情報化学・計算化学ディビジョン幹事
- ・分子シミュレーション研究会編集委員長
- ・日本学術振興会第139委員会運営委員 など

■ 受賞

- 1) International Association for the Properties of Water and Steam (国際水・蒸気性質協会) Helmholtz Award (ヘルムホルツ賞) (2001年)
- 2) 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2006年)
- 3) 分子シミュレーション研究会 学術賞および能勢賞 (2008年)
- 4) 大阪大学 総長顕彰 (2015年) など