

電子科学研究

第 7 卷
平成 1 1 年

北海道大学電子科学研究所

Research Institute for
Electronic Science
Hokkaido University

1999 (Vol.7)



光化学反応の電場効果と光機能物性

光電子物性研究分野 太田信廣

『光励起ダイナミクス』、『電子励起分子の構造』、『光機能物性』をキーワードに、有機分子の光化学反応ダイナミクスはどうなっているのか、電場や磁場によりどのような変化を示すのか、またそれは励起分子の電子構造や準位構造とどのように関係するのか、さらには光導電性や有機電界発光の発現といった光機能物性とどのように関連するのかを、主に光励起に伴う発光特性の電場、磁場依存性を観測することにより調べている。生体系に特徴的な光化学反応の特異性が膜蛋白における色素分子の機能的かつ秩序正しい配列構造に起因することに鑑み、色素分子を異なる長さの分子鎖で連結させた分子系、あるいは分子の空間配向、配列を制御した分子系に特に着目して研究を進めている。

1 はじめに

光励起に伴って起こる励起エネルギー移動、電子移動、異性化反応、プロトン移動反応といった分子の光化学反応ダイナミクスは、植物の光合成、動物の視覚や光走光性運動、植物成長制御など生物における光機能発現の源でもある。したがってこれら光励起に伴う動的過程の機構を解明することは、『光』と『物質』の関わりを明らかにする上でも、また『光』と『生物』との関係を明らかにする上でも非常に重要となる。ところでこれら光化学反応ダイナミクスは、励起状態における分子構造、電子構造および準位構造といった構造一般と密接に関係している。そこで、本研究分野では、電子構造や準位構造に変化をもたらすことが良く知られている電場や磁場を外部より作用させ、生じる光励起ダイナミクスの変化と構造変化の相関を調べることにより、また光吸収や発光スペクトルに対するシュタルク効果やゼーマン効果を調べ励起分子の磁気・電気双極子モーメントや分子分極率を求めることにより、光化学ダイナミクスと励起分子の電子構造との関係を調べている。さらには光電流や磁性を調べることにより、光化学反応ダイナミクスと、光導電性、分子磁性の光変換、有機電界発光、非線形光学効果といった光機能物性との関係を調べている(図1参照)。

光合成等の生体系における光化学プロセスの特異性(超高速、高効率、高選択性に基づく光の超有効利用)は最近のX線結晶構造解析からも明らかのように膜蛋白中における色素分子の機能的かつ秩序

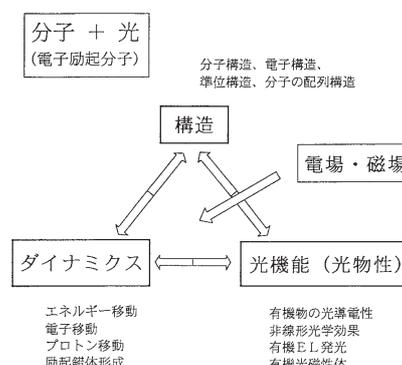


図1 光化学反応ダイナミクスと構造と光機能物性の相関

正しい分子配列構造に起因する。そこで本研究では、異なる色素分子、あるいは同種の色素分子を種々の長さの分子鎖で連結させた系、積層型に単分子膜を多層累積した系、分子を規則正しく配向させた系といった均一分散系とは異なる分子配列系および高秩序分子集合系に特に着目し、光化学反応およびその電場、磁場効果を調べている。ここではポリマー中およびLB配向膜中の光化学反応と電場効果について述べる。

2 光化学反応と電場効果

2.1, 分子連結系分子における光誘起電子移動反応と電場効果

電子供与体(D)と受容体(A)を分子鎖で連結させた場合の光誘起電子移動反応およびその電場効

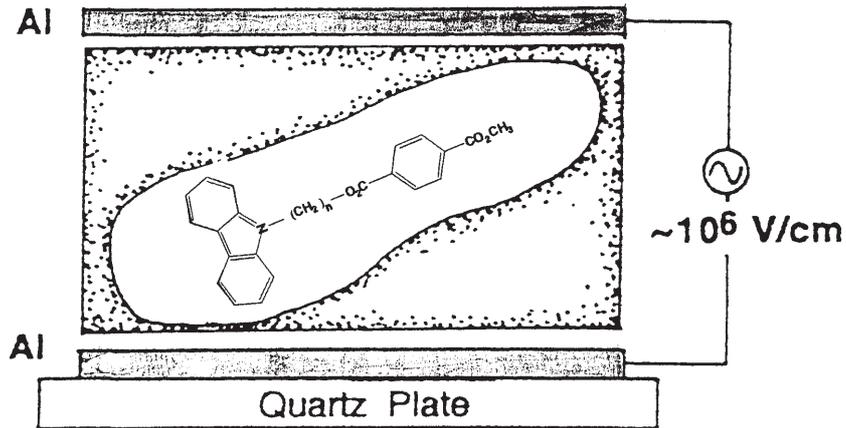


図2 カルバゾール (D) とテレフタル酸メチルエステル (A) のメチレン鎖連結化合物, (D - (CH₂)_n - A), を PMMA ポリマー中に分散し発光の電場効果を調べる .

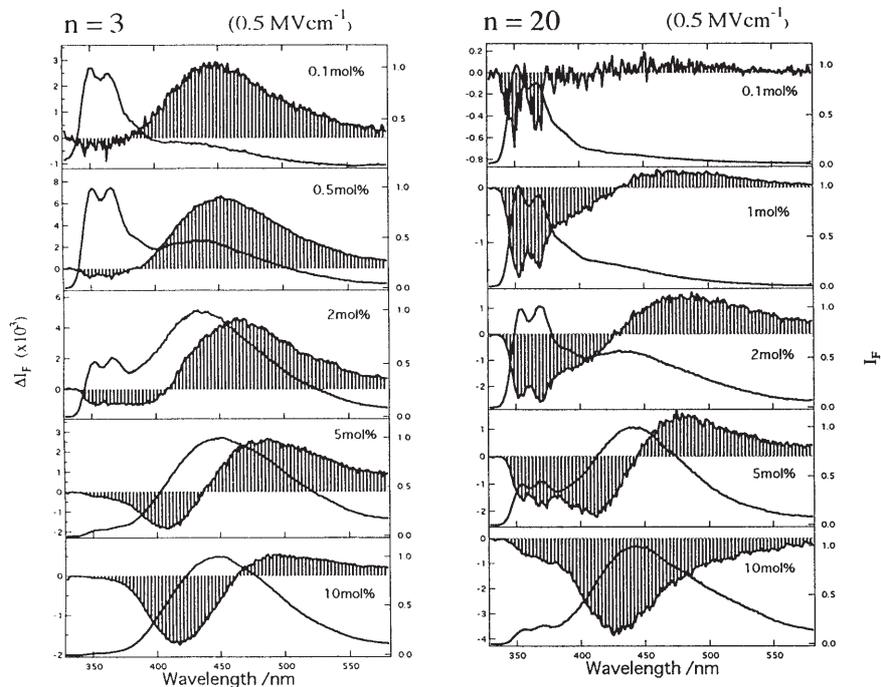


図3 (D - (CH₂)_n - A) の n = 3 (左図), 20 (右図) の蛍光 (実線) および電場蛍光スペクトル . 電場強度は 0.5 MV/cm . PMMA 中の濃度を変化させて測定 .

果を, 種々の分子系について調べている [1 - 3].
ここでは D としてカルバゾール, A としてテレフタル酸メチルエステルを種々の長さのメチレン鎖で連結させた分子について, 図2のような試料を作成し調べた結果を示す. この D - A 連結化合物の n = 3 と 20 について, 種々の濃度で PMMA に分散させた場合に得られる蛍光スペクトルおよび電場蛍光スペクトルが図3に示してある. いずれも低濃度ではカルバゾールからのモノマー蛍光が圧倒的であり, 濃度の増加と共にブロードな発光 (ピークが ~

450nm) の強度が増加する. この発光はカルバゾールの励起状態からテレフタル酸への電子移動に伴って生じるエキサイプレックス (EXC) 蛍光である. この蛍光スペクトルの濃度依存性は連結化合物であっても, 分子内の光誘起電子移動反応の効率は非常に小さく, 濃度の増加と共に分子間で電子移動が起こることを示している. モノマー蛍光の電場スペクトルの形状は, 蛍光スペクトルと似ており, 蛍光収率が電場により減少することを示している. これは D と A 各々を別々に分散させた場合も同様であり,

蛍光過程と競合する電子移動の速度が電場により促進されることを意味する [4, 5]. ただし, EXC 蛍光の電場効果は分散系の場合とは決定的に異なる. 比較的低濃度の場合には, どの電場蛍光スペクトルも, EXC 蛍光が電場により増加することを示している. しかもその増加量はメチレン鎖が短いほど大きい. EXC 蛍光が D から A への電子移動により生成するラジカルイオン対を経由して生じる場合, その強度はラジカルイオン対の量に比例することになる. ここでカチオンとアニオン間の静電的な力によるイオン対の再結合が考えられるが, もしそうであれば再結合を起こさない場合に比較して, EXC 蛍光の強度は減少することになる. そして仮にこの再結合がなんらかの理由で抑制されるとするならば,

再結合により消光していた蛍光が復活し, 蛍光強度の増加が期待されることになる. 事実, 図 3 に見られるようにメチレン鎖長が短くなるにつれて, EXC 蛍光の電場による増加の効率は大きくなる. これらの結果は, 電子移動は分子間で主に起こり, 電荷再結合は結合を通して分子内で効率良く起こることを示している. さらに, 光電流測定結果によれば高濃度における蛍光の電場消光はホールキャリアー生成に依るものである.

2.2. 配向分子膜における層間光誘起電子移動反応と電場効果

図 2 のようにポリマー中に試料を分散させた場合, 電子移動はその方向がランダムであり, ある一

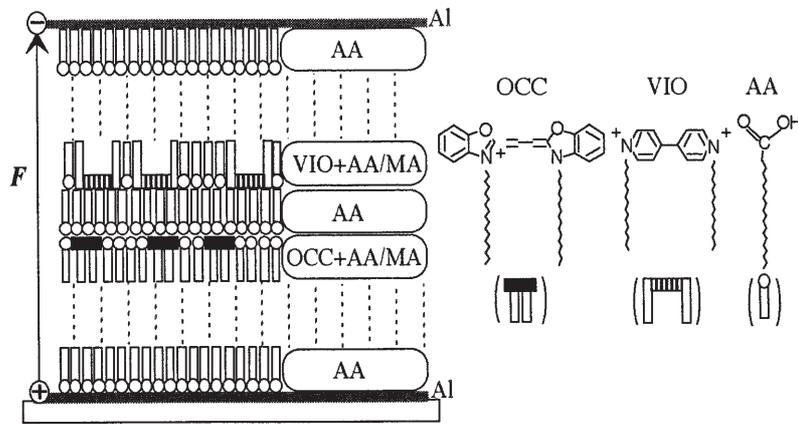


図 4 層間光誘起電子移動反応を示す LB 配向多層膜.

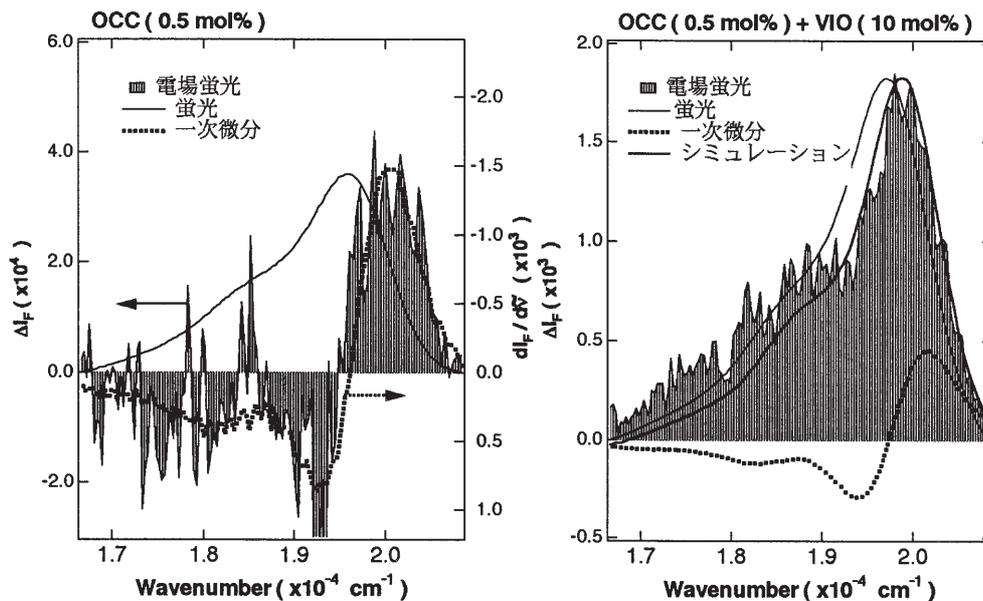


図 5 VIO 層がない時 (左図) とある時 (右図) の電場蛍光スペクトル (電場の強さは 1.0 MV/cm), 蛍光スペクトル, 一次微分スペクトルおよびシミュレーション.

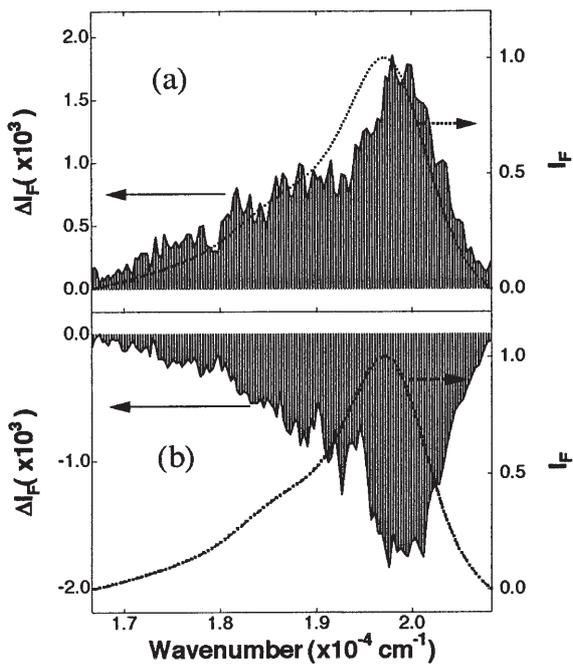


図6 電場の向きを反転させた時の電場蛍光スペクトル（電場の強さは 1.0 MV/cm）と蛍光スペクトル（点線）。

定方向の電場を作用させた場合でも、お互いの反応系に対して異なった電場効果が期待される。したがって反応への電場方向依存性を明らかにするためには、一定方向に反応が起こるような分子系を構築する必要がある。そこで、LB 配向単分子膜を用いることにより、図4に示すような一定方向に層間光誘起電子移動反応を示す系を作成し、蛍光の電場効果を調べることにより、光化学反応およびその電場効果を調べた [6 - 14]。図4では代表的なシアニン色素であるオキサカルボシアニン (OCC) と脂肪酸、およびピオローゲン (VIO) と脂肪酸との混合 LB 膜を、脂肪酸単分子膜をスペーサーとして、異なる層に累積してある。この系では励起された OCC から VIO へ電子移動が起こり、蛍光消光が観測される。また、OCC と VIO 間のスペーサーを変えて調べた電子移動反応の距離依存性は、単分子膜層間での長距離電子移動がトンネル効果に基づくものであることを示している。この分子系について観測された一次の電場蛍光スペクトルが図5に示してある。VIO が存在しない場合は光誘起の電子移動が起こらないが、その場合に観測された電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの一次微分形とほぼ同じである。すなわち、電場効果はシュタルクシフトのみであり、蛍光収率の電場による変化は見られない。一

方、VIO が存在し、OCC の励起状態から VIO への電子移動が起こる系では、電場蛍光スペクトルは、その形状が蛍光スペクトルと似ており、発光収率が電場により変化すること、すなわち、蛍光過程と競合する電子移動の速度が電場により変化するために、発光収率が変化することを示している。図4に示した方向に電場を作用させた場合には蛍光の増加が観測され、電子移動速度が阻害されることがわかる。また図6に示すように電場の方向を逆にした場合には、今度は電場による蛍光の減少が観測され、電子移動速度が電場により促進されることがわかる。このように、電子移動反応に対する電場効果は明らかな方向依存性を有することがわかった。

2.3. 電場吸収と表面モルフォロジー

光吸収の電場効果の測定から、光励起に伴う電気的特性の変化のみならず表面モルフォロジーに関する情報を得ることができる [15 - 17]。図7に示すような脂肪酸と種々の濃度のオキサシアニン (OC) からなる混合 LB 配向膜を作成し電場吸収スペクトルを得た。基板垂直方向における OC の光励起に伴う電気双極子モーメントの変化量を一次のシュタルクシフトの大きさから見積った値は OC 濃度が 20

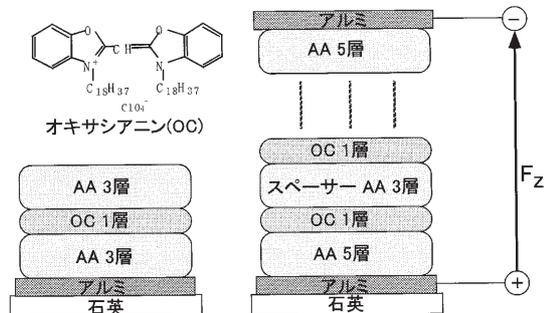


図7 電場吸収および蛍光顕微鏡測定用に作成されたオキサシアニン (OC) 混合 LB 膜の模式図。

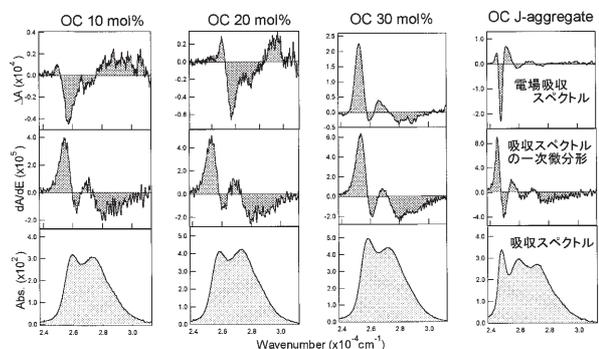


図8 種々の濃度の OC 混合 LB 膜の吸収スペクトル、吸収の一次微分、電場吸収スペクトル。

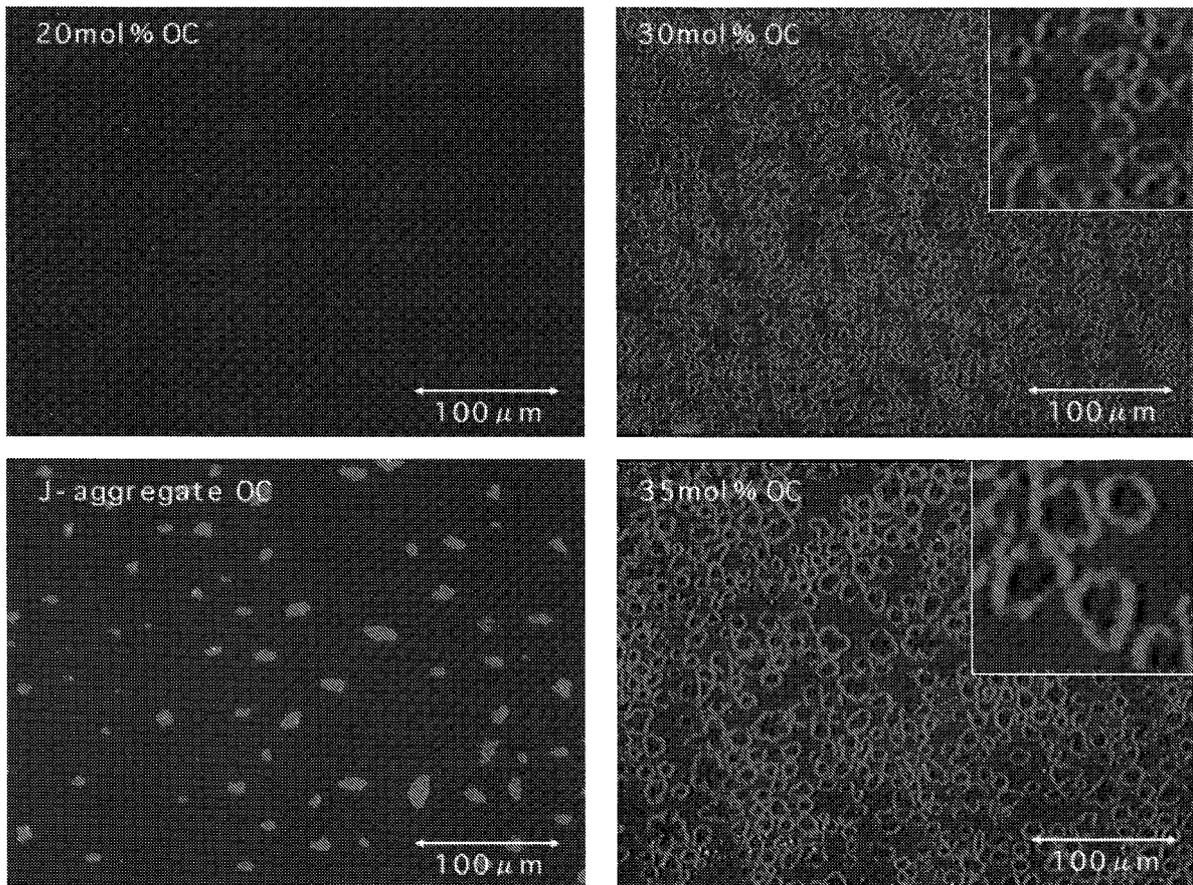


図9 OC 混合 LB 膜の蛍光顕微鏡像 .

から 30mol % に増加したときに大きく変化すること、また変化の方向も逆転することがわかった (図 8) . この急激な変化は 30mol % 以上の濃度では OC の会合体形成が起こるためであると推定したが、その妥当性を蛍光顕微鏡による表面モルホロジーの観測により示すことができた (図 9) . 高濃度では “ ゴム輪構造 ” をもつ会合体が形成する . 吸収スペクトルや発光スペクトルには変化が現われない場合でも、電場吸収スペクトルと表面モルフォロジーがよい対応を示すことがわかる . J - 会合体が形成する場合にも特有のモルフォロジーが観測される .

2.4. 連結化合物におけるエキシマー電界発光

ピレンとピレンをメチレン鎖で連結させた分子を PMMA 中にドーブした系の電場発光スペクトルを図 10 に示す . 短波長側のピレンのモノマー発光と ~ 470nm にピークを持つブロードな発光 (サンドイッチ型エキシマーからの発光) が電場により減少し、 ~ 415nm にピークを持つ発光 (ピレン同志が

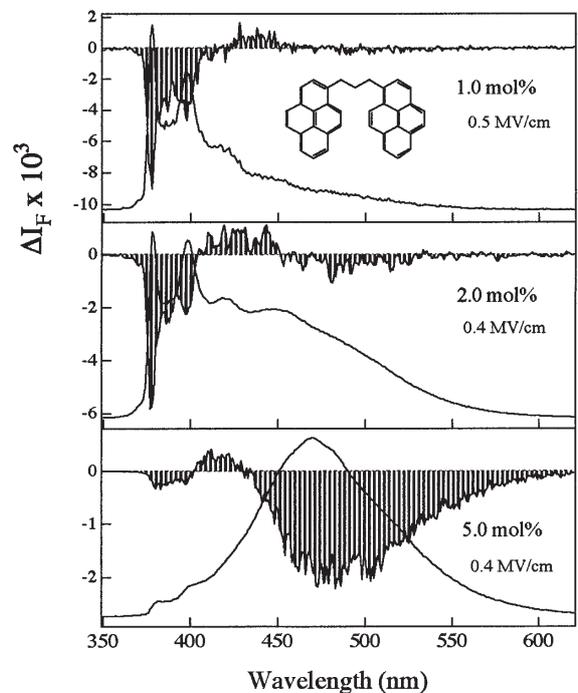


図 10 PMMA 中におけるピレン連結化合物の異なる濃度での蛍光スペクトル (実線) と電場蛍光スペクトル .

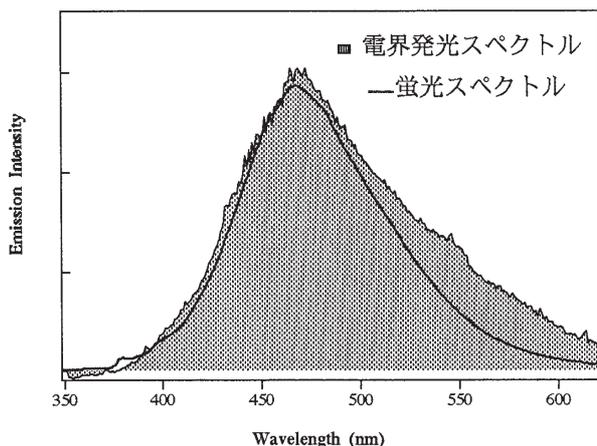


図 11 PMMA 中におけるメチレン鎖連結ピレンの蛍光スペクトルと電界発光スペクトル。

部分的な重なりを持つエキシマーからの発光)の強度が電場により増加する。これはエキシマー形成収率が電場により増加することを示している [18 - 20]。ただし、ピレン同志の連結化合物の電場蛍光スペクトルは、ピレン単独の場合とは異なり、顕著な電場強度依存性を示す。すなわち、モノマー蛍光および部分的な重なりを持つエキシマー蛍光の電場効果はピレン単独の場合と同様、作用する電場の強さの2乗に比例して各々電場により減少および増加するのに対して、サンドイッチ型のエキシマー蛍光は電場の強さの4乗に比例した電場消光を示す。これはサンドイッチ型のエキシマーが電場により生成量が増加するばかりでなく、生成したエキシマーが電場により消滅していくことを示している。このことと関連して、ピレン連結化合物では効率の良いエキシマー電界発光が観測される(図11)。すなわち、連結化合物に電場を作用させると、ピレン連結化合物の励起状態からラジカルイオン対が生成し、この

イオン対が分子鎖を介して再結合を起こす結果として電界発光が生成する。このように、色素分子間の配向や連結が光化学反応およびその電場効果に大きな影響を与えると共に、電界発光といった光機能物性にも密接に関係してくることをこれらの結果は示している。

3 今後の展望

今後も種々の分子系(分子システム)を構築することにより、上で述べた光化学反応以外に関しても、その電場、磁場効果を調べる予定である。しかも、定常光を用いた実験と並行して、超短パルスレーザー光を用いた実験を行なうことにより、反応ダイナミクスおよびその電場、磁場効果、さらにはその相乗効果を高速時間応答でリアルタイムで追及することになる。これらの研究を通して、光により誘起される反応のダイナミクスを、励起分子の構造と関連して、より深く理解することができるようになると共に、電場や磁場を用いた光化学反応の外部制御を可能にする。さらにこれらの研究は、光により分子に新たな機能を持たせる、光により分子の機能を変化させる、あるいは逆に特殊な分子を用いることにより光の特性を変化させるといった光機能性分子、いわゆる分子フォトンクス設計に欠くことのできない基礎研究でもある。上に述べたような連結系分子および配向分子系における光化学反応とその電場、磁場効果に関する実験を進めることにより、これまでに知られているのとは全く異なった光機能物性、例えば光超伝導、を見いだすことが可能であると確信している。

[参考文献]

- [1] N. Ohta, M. Koizumi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Tanimoto, Y. Hatano, M. Yamamoto and H. Kono, *J. Phys. Chem.*, 100, 19295 (1996).
- [2] N. Ohta, T. Kanada, I. Yamazaki and M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 535 (1998).
- [3] Y. Nishimura, I. Yamazaki, M. Yamamoto and N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 8 (1999).
- [4] N. Ohta, M. Koizumi, S. Umeuchi, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, 100, 16466 (1996).
- [5] N. Ohta, S. Umeuchi, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, 102 B, 3784 (1998).
- [6] N. Ohta, S. Matsunami, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Langmuir*, 10, 3909 (1994).
- [7] N. Ohta, S. Okazaki, S. Yoshinari and I. Yamazaki, *Thin Solid Films*, 258, 305 (1995).
- [8] N. Ohta, T. Nomura, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 241, 195 (1995).
- [9] N. Ohta, T. Nomura and I. Yamazaki, *J. Photochem. Photobiol.*, 106, 37 (1997).
- [10] T. Ito, I. Yamazaki and N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*,

- 277, 125 (1997).
- [11] N. Ohta, T. Ito, S. Okazaki and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, 101 B, 10213 (1997).
- [12] N. Ohta, T. Ito and I. Yamazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 314, 119 (1998).
- [13] N. Ohta, T. Ito and I. Yamazaki, *Z. Phys. Chem.*, in press.
- [14] S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita and N. Ohta, *Thin Solid Films*, 311 (1-2), 239 (1997).
- [15] N. Ohta, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 229, 394 (1994).
- [16] N. Ohta, T. Ogata, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 244, 355 (1995).
- [17] N. Ohta, M. Nakamura, I. Yamazaki, M. Shimomura and K. Ijio, *Langmuir*, 14, 6226 (1998).
- [18] N. Ohta, T. Ito, S. Okazaki and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, 101 B, 10213 (1997).
- [19] N. Ohta, S. Umeuchi, T. Kanada, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 277, 215 (1997).
- [20] N. Ohta, H. Kawabata, S. Umeuchi and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 310, 397 (1999).

ピコ・フェムト秒時間分解分光法による相転移研究の展開

相転移物性研究分野 八木駿郎

近年のパルスレーザー技術の発展はピコ・フェムト秒時間分解分光法の相転移研究への応用を可能にした。この方法では人工的に励起したフォノン等の運動を実時間で観測できるので、従来広く用いられてきたラマン散乱分光法の低振動数領域における難点を補うことが出来る。さらに最近の光学干渉格子を用いた改良により、安定したヘテロダイン検波方式による S/N 比の優れた検出と励起モードの波数ベクトルの簡便な選択が可能になった。本稿では、この方法の有効性を幾つかの相転移研究の例およびフォノンポラリトン分散関係の精密な測定の例によって示す。

1 はじめに

ピコ・フェムト秒時間分解分光法とは、ピコ秒あるいはフェムト秒領域の時間幅をもつ超短レーザーパルスを用いて物質内にフォノンなどの励起状態を人工的に創り出し、その運動の時間依存性を直接観測する方法である。物質内の励起状態にはフォノンなどの集団運動から分子内振動まで様々なものがあるが、通常それらを調べるときには物質外から何らかのプローブ(探針)を入れてその応答を観測する。プローブとしては中性子線・電子線等の粒子線から、赤外線・光などの電磁波までが広く用いられている。このうち光、特に可視光を用いる光散乱法は、1928年のラマン効果の発見以来、ラマン散乱分光法として広く用いられて、特にレーザーの出現に伴い極めて精度の高い重要な物性評価法となっている。この方法は、対象とする素励起の種類に応じて、ラマン散乱以外にもレーリー散乱やブリルアン散乱などとも称されて広く用いられている。これらの光散乱分光法では素励起からの散乱光の強度スペクトル $I(q, \omega)$ を波数ベクトル q と振動数 ω の関数として観測し、それにより応答関数の振動数成分(感受率関数) $G(q, \omega)$ が第1種揺動散逸定理を通じて、

$$I(q, \omega) \approx \text{Im} G(q, \omega) \quad (1)$$

で与えられることを通じて系の応答を振動数領域で求めている[1]。ここで q は素励起の波数ベクトルで、入射光方向と散乱光がなす角度から大きさと方

向が決まり、 Im は複素感受率関数の虚数部分を表す。フォノンなど物質のダイナミクスの特徴は $I(q, \omega)$ に現れ、さらに式(1)により感受率関数の周波数成分に結びつけることが出来る。従って観測されたラマンスペクトルの構造から、目的とするフォノンがラマン活性であるときに限られるが、その振動数や減衰定数などのダイナミクスに重要な情報を得ることが出来る。

2 なぜ時間分解分光法が必要か

しかしながらこの方法を、相転移の研究に用いるときには少なからず都合の悪いことが生じる。一般に相転移においては、安定相として存在している秩序のない構造(高対称相)が、物質内の相互作用の何らかの変化により不安定になり新しい秩序をもつ構造(低対称相)が出現する、という過程をたどる。そのときに相転移の機構を本質的に記述するためには、多体系としての相互作用を解いて、なぜ構造不安定化が生じたのかを解明する必要がある。この相互作用の解明は、物性発現機構の最も基本的な部分に関わり、それを相転移における異常物性を手がかりに解明しようとするのが、本研究分野の研究目的である。そのため、多体系における協力的相互作用の結果を最も直接的に反映する物理量(秩序変数)に着目する。それは不安定化の過程を直接反映するので、相転移において大きなゆらぎを示す。たとえば格子振動モードのうちのひとつが不安定化する場合、「ソフトモード」として知られているモード

の振動数 ω_s が復元力の減少に対応して相転移温度 T_c でゼロになる。ここでソフトモードに対応して振動していた原子は復元力を失って元の位置に戻れず、新しい位置に「凍結」し、低対称相として安定な秩序構造をもつ相になる。多くの場合 ω_s は対称相 ($T > T_c$) で

$$\omega_s^2 \approx (T - T_c) \quad (2)$$

で与えられる温度依存性を示し、相転移点 T_c に向かって減少してゼロに近づくことが知られている。

相転移の研究においては、このソフトモードの振動数がゼロになる T_c の近傍は、多体系の相互作用の特徴が強く現れる極めて重要な場面であるので、感受率関数の高精度の測定が必要になるところである。しかしながら、ラマン散乱分光法においては用いる光源のスペクトル幅には有限の広がりがあり、さらに散乱光を振動数分解する分光器にも分解能が有限であるという制限があり、ソフトモードスペクトルの測定可能振動数には下限が生じる。このため、ラマン散乱分光法では $\chi(q, \omega)$ を観測している故に、臨界的に相転移の直上の $\omega_s = 0$ のところまで迫ることが妨げられている。

超短レーザーパルスを用いた時間分解分光法はこのような問題を解決できる有力な方法として相転移の研究に登場してきた [2]。この方法では応答関数の時間依存性 $\chi(q, t)$ を直接測定することが出来るので、相転移点近傍でゆらぎが増大し運動が復元力の減少でスローになればなるほどこの方法には有利である。それは遅い運動を検出するのは一般に実験的には有利であるからである。一方高い振動数領域を研究する場合には依然としてラマン散乱分光法が有利で、現在でも当相転移物性研究分野ではこの方法を $\chi(q, \omega)$ の有力な測定法として用いている。本稿では超短レーザーパルスによる時間分解分光法と、それによる研究成果の例を中心に述べる。

3 実験システムの改良

本実験方法の原理については、電子科学研究第3巻(平成7年度)に詳述したので、ここでは当研究分野における最近の実験システムの改良点について述べる。本実験システムは、フォノンなど目的の素励起を人工的に作り出す(1) 励起過程と、励起された素励起の運動を時間の関数として観測する

(2) プローブ過程の2つのプロセスからなる。本稿で以下では素励起としてフォノンを想定する。(1)においては、2個の互いにコヒーレントなレーザーパルスを試料内に入射し、フォノンを励起する場所に空間的に相互の角度 θ で交差させかつ時間的にも一致させて、そこに過渡的な干渉縞(グレーティング)をつくり出す。この干渉縞は強め合った電場でつくられ、それは空間的に θ で決まる干渉縞の間隔を波長としてもつ定在波として瞬間的(レーザーパルスの時間幅の間続く)にフォノンを生じる駆動力 $F(q, t)$ として働く。 $F(q, t)$ は

$$F(q, t) = A\delta(t)[\delta(q - q_0) + \delta(q + q_0)] \quad (3)$$

で近似的に与えられる。ここに A はレーザー光の強度 I を含む定数、 $\delta(t)$ 、 $\delta(q - q_0)$ 、 $\delta(q + q_0)$ はそれぞれ Dirac のデルタ関数で、 $\delta(t)$ はレーザーパルスの時間幅が励起するフォノンの振動周期より十分短いときを、 $(q - q_0)$ と $(q + q_0)$ は干渉縞の間隔を波長と見たときの波数ベクトルをもつ駆動力の空間分布をそれぞれ表している。従って瞬間的な駆動力 $F(q, t)$ が加わった $t = 0$ の時刻に定在波動として $\pm q_0$ をもつフォノンが励起される。

この励起過程において、励起パルスの交差角を θ かけて励起する波数ベクトルを指定する。今回の実験システムの改良点は、光学干渉格子(位相マスク)を導入し、自動的に励起パルスの交差角の設定がなされるようにした点である。このシステムは、後述のように検出系としてヘテロダイン検波方式に適しており、励起過程ばかりでなく(2)にも大きな改良となった。図1にその主要な部分の模式図を示す。

図1で示した光学干渉格子(P)は、光学シリカガラスに半波長の深さの平行溝を溝の幅に等しい間隔でおおよそ 1cm^2 の領域に刻んだもので、透過型グレーティングの1種である。これにレーザー光を入射すると、干渉の条件から0次の干渉光(透過光)は干渉し合って消失し、1次以上の回折光が正負の次数に対応して生じる。それを利用して、光学干渉格子に入射光が垂直に入射した場合には最大でかつ等強度の正負1次の回折光から、2つの異なる経路を進行する互いにコヒーレントな2個の等強度の励起パルスを得ることが出来る。この2個の励起パルスを集光レンズ(L_1)で平行にして、集光レンズ(L_2)により物質内に入射すると光学干渉格子の実

本実験方法の簡便化にも大きな効果が期待できる。

4 幾つかの応用例

4.1 強誘電体 KDP のソフトモードの励起

KDP (KH_2PO_4) は可視光域の光に対して無色透明な結晶で非線形光学定数が大きく SHG 素子などの光学素子として有用である。結晶構造では PO_4 基を繋ぐ水素結合が 3 次元的ネットワークを構成しており、水素結合をもつ強誘電体の代表的な物質として永い研究の歴史をもつ。とくに興味をもたれているのは、その水素結合中の水素 (H) を原子量が 2 倍で電気的には等価な重水素 (D) で置換した場合に、相転移温度 (T_c) が約 100K 近く上昇するいわゆる相転移における同位元素効果である。これは水素原子の運動が相転移機構に大きな役割を果たしていることを示唆しているが、詳細はまだ明らかではない。

KDP の問題の歴史的概観を略述する。まず 1968 年 Kaminow と Damen により、強誘電性 B_2 ソフトモードのラマン散乱スペクトルが報告された [4]。しかしながらそのスペクトルは相転移温度に向かって顕著な温度依存を示すが、室温ですでに振動型と言うよりもむしろ過減衰型スペクトルの特徴をもっていたために議論を呼んだ。その後 1975 年 Peercy が B_2 ソフトモードのスペクトルを高圧下で観測し、圧力の増加と共に過減衰型スペクトルが連続的に通常の減衰振動型スペクトルへ変化し、振動型スペクトルの特徴であるピークが出現することを報告して KDP の変位型相転移機構の実験的証拠と主張した [5]。これに対して、主に日本を中心とした研究グループが理論、実験両面から異議を唱えた。ラマン散乱スペクトルの精密な測定から Tominaga らは、 PO_4 イオンが正 4 面体ではなく僅かに歪んでおり、それにより固有の永久電気双極子モーメントをもち、相転移機構はその整列・不整列による緩和型 (秩序・無秩序型) であるとした [6]。さらに Arima らは前述の文献 [5] の結果に対してその圧力依存性の再現と測定圧力範囲の拡大を行い、さらに散乱角を変えた高圧下ラマン散乱を観測し、前方散乱の結果から求めたソフトモードの分散関係は強誘電性相転移から期待されるソフトモードのものではないこと、つまりブリルアン帯の 点に極小値をもつものではないことを報告した [7]。このように

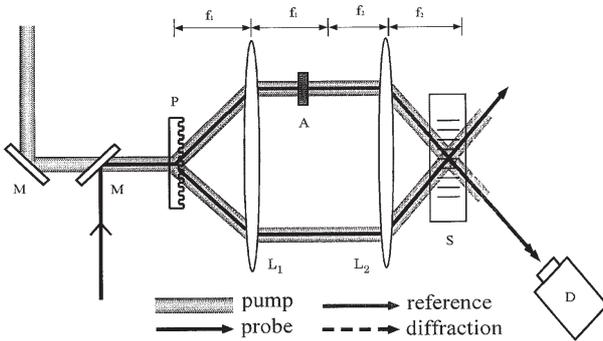


図 1. 光学干渉格子 (P) を用いたヘテロダイン検波方式の検出システム。M:ミラー, L_1 ; L_2 :レンズ, f_1 ; f_2 :それぞれのレンズの焦点距離, S:試料, D:検出器, P:光学干渉格子, A:ND フィルター, pump:ポンプ光, probe:プローブ光, reference:参照光, diffraction:回折光 (シグナル光)。

像が試料 (S) 中に結像され、フォノン励起の駆動力 $F(q, t)$ を与える電場の過渡的干渉縞を自動的に試料内に形成することが出来る。このとき励起フォノンの波数の大きさは、集光レンズの焦点距離と光学干渉格子の溝間隔の選択によって容易に決めることが出来る。

さらにこの方法の特徴はプローブパルスも光学干渉格子へ入射すると、励起パルスと同様に 2 個のコヒーレント光に分かれるので、それぞれをヘテロダイン検波方式における参照光と、過渡的グレーティングからの回折により信号光を得るためのプローブ光とに用いることが出来る。このとき、参照光はプローブ光とコヒーレントなので、極めて精度の良いヘテロダイン検波システムを構成することが出来る。この方法では、シグナル強度 $I(q_0, t)$ は

$$I(q_0, t) = I_R + I_D + 2\sqrt{I_R I_D} \cos\phi \quad (3)$$

で与えられる [3]。ここで、 I_R, I_D はそれぞれ参照光と回折光 (シグナル光) 強度で、 ϕ は両者の電場間の位相差である。この式から明らかなように、参照光強度が増加すると S/N 比が向上する。参照光強度は、図 1 に示されている実験システムで示されているように ND フィルター (A) によって容易に調節できるので、光学干渉格子の導入は精度の高いヘテロダイン検出システムを実現できる。さらに、励起波数ベクトル q_0 の選択励起も容易であるので、

KDP の問題はラマン散乱分光法スペクトルの解釈を中心として論争が続いている。

この問題点を解決するためにピコ・フェムト秒時間分解分光法で、強誘電性ソフトフォノンモード (B_2 モード) が直接励起されその時間依存性が観測された [8]。この研究は前述のヘテロダイン検波法が取り入れられる以前に行われた。温度可変型光学セルを用いて KDP の強誘電性 B_2 フォノンが励起されて、その時間依存性が温度の関数として観測された [8, 9]。図 2 は相転移点 123K より 1.0K 高温の常誘電相で観測された B_2 モードの時間依存性である。

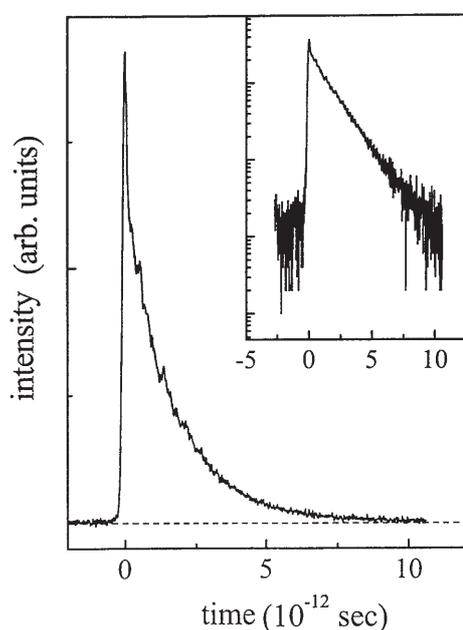


図 2. $T_c + 1.0K$ における KDP の B_2 ソフトモードの時間依存性。縦軸は回折光強度で任意単位のリニア目盛。inset は縦軸の強度が対数目盛で表示されたもの。

ここで注目されるのは、転移温度近傍 $T_c + 1.0K$ の温度においては、ソフトモードは図 2 に示されるように、ほとんど指数関数型 (緩和型) の時間依存性を示すことである。このことがラマン散乱スペクトルをセントラルピーク型にし、その解釈を曖昧なものにしていたことが明らかに示された。さらにこの B_2 モードの時間依存性が、 T_c まで温度の関数として観測された。(図 3)

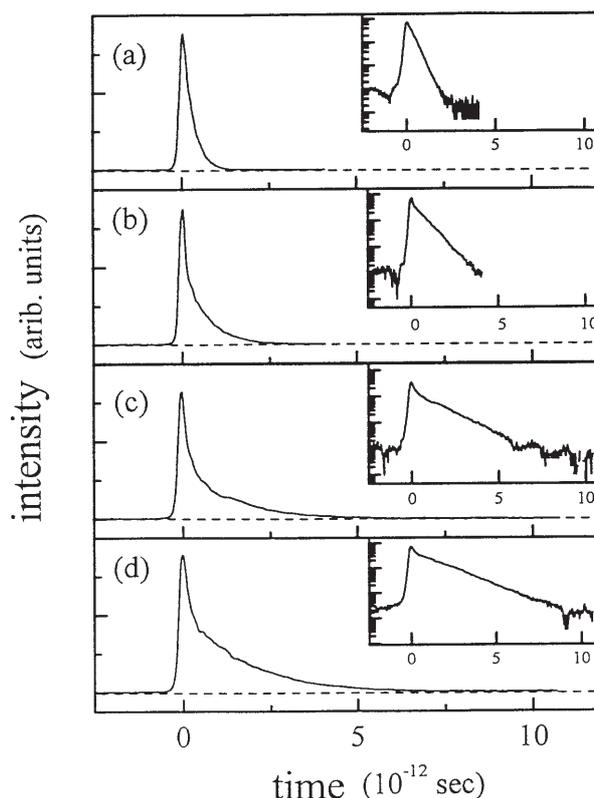


図 3. KDP の常誘電相におけるいくつかの温度での B_2 モードの時間依存性。(a) $T_c + 20.9K$, (b) $T_c + 7.3K$, (c) $T_c + 2.2K$, (d) $T_c + 1.0K$.

その結果、KDP において励起された B_2 モードには T_c 直上まで明確な指数関数的時間依存性が観測された。これは相転移をになう素励起が緩和型の時間依存性をもつことであり、図 3 では相転移に近づくに伴い緩和時間が長くなる臨界緩和が示されている。実際、ここで示された時間依存性は、単一緩和時間を持つ指数関数で良くフィットされ、その緩和時間を温度の関数として求めることが出来た。 B_2 モードは強誘電性モードであるので、この緩和時間は分極緩和時間になる。図 4 は、こうして B_2 モードの時間依存性から直接求められた KDP の緩和時間と、同位元素効果を調べるために KDP 結晶中の水素原子を 90% 重水素に置換した DKDP について同様にして得られた温度依存性を示す。このように従来は誘電分散の観測から低振動数で測られていた分極緩和時間が、強誘電性モードの時間依存性から直接求められるようになったのも本実験方法の成果の一つである。

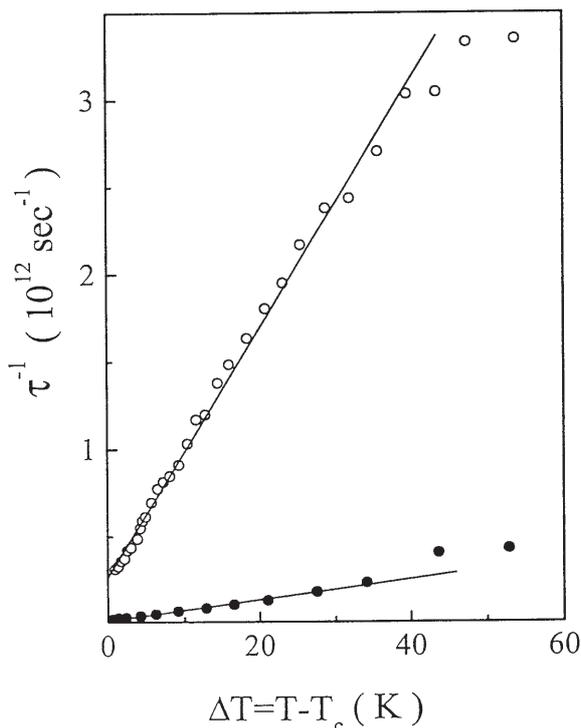


図4．分極緩和時間の温度依存性．(○)KDP,(●)DKDP．縦軸は分極緩和時間の逆数，横軸は転移温度からの温度差．

しかしながら，まだ問題は完全に解決されたとは言えない．ラマン散乱スペクトルで示されているように，このモードは振動数に比べて十分大きな減衰定数をもつ振動子型としても極限的にその指数型時間減衰を解釈できる．この問題の解決のためには，現在より時間分解能の高い，つまり時間幅のより狭い励起パルスを用いて，励起ソフトモードの立ち上がり方を調べる必要がある．この点を明らかにすることで，問題の最終的な段階になると思われるが，そのあたりで予想されることは，ソフトモード描像の再検討である．それは今後の相転移の研究に新しい段階をもたらす可能性がある．

4.2 強誘電体 LiNbO_3 のフォノン - ポラリトン分散関係

強誘電体 LiNbO_3 もまた非線形光学材料として多用されている重要な電子材料のひとつである．この結晶は室温において強誘電性をもつので，全対称 A_1 光学フォノン波数は波数ベクトルの小さい領域で光の振動数がフォノンの振動数に近づくとき互いの振動が混成して，フォノン - ポラリトン状態をつくる．それは光の振動数が波数に比例するため，小波数領域に

おいてフォノンの振動数に近づくところが必ずあるために起きる現象で，広く強誘電体において観測されている．この現象もラマン散乱分光法により研究されてきたが，低い周波数領域が観測に重要である点で，相転移におけるソフトモードスペクトルの検出の場合と同じ事情が生じ，強大な弾性・準弾性スペクトル成分からいかにポラリトンスペクトル成分を分離して観測するかに多大な努力が払われてきた．たとえば， I_2 セルを用いて，光源としてのアルゴンレーザーの弾性光成分を吸収する方法なども用いられたが， I_2 の吸収ピークが複雑に存在してスペクトルの形をひずませるために数値的な補正が必要であった．このような場合にも，波数ベクトルを選択してフォノンを励起できる，つまり波数ベクトル分解能に優れた本実験方法は極めて有利である．

この場合には波数依存性が測定対象なので，励起パルスの交差角を変えながらそれぞれの角度での波数ベクトルをもつフォノン - ポラリトンを励起しその時間依存性を観測することになる．幾つかのグループによるフォノン - ポラリトンの分散関係（周波数の波数依存性）の測定が報告されており，いずれもラマン散乱分光法による結果に比べて格段に優れた精度の分散関係が明らかになっていた．それらは，いずれも単純な分散関係であった．ところが1992年 Bakker らによって， LiNbO_3 の興味深いフォノン - ポラリトン分散関係が報告された [10]．

それは，約5THz以下の振動数領域に数個の共鳴点をもつ複雑な分散関係であった．これは，従来知られていた最低振動数の光学フォノンよりもさらに低い振動数状態が存在することを意味し，その解釈としてLiの位置におけるポテンシャルの非線形性が結論され，ポテンシャル曲線の非線形項も定量的に与えられた．この結果は，Liのサイトにおけるポテンシャルの詳細を与える，重要な物性情報であり機能材料の設計などに有用である．従ってその結果の確認は重要であり，なぜ従来のラマン散乱分光法ではそれが検出できなかったのかも興味深く思われる．従って，我々は本実験方法に前述の改良を加えて， LiNbO_3 のフォノン - ポラリトン分散関係を観測した [11]．その結果は図5に示すように，従来のラマン散乱等の実験結果と一致するものであった．

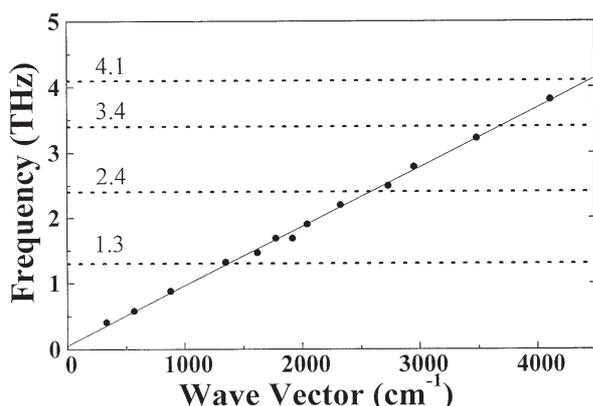


図5 LiNbO₃のA₁フォノン-ポラリトン分散関係．図1に示された光学干渉格子を用いて改良されたヘテロダイン実験システムを用いた．点線とその上の数字は文献[10]で報告され共鳴振動数[THz]を示す．

この結果，図5からも明らかなように文献[10]で報告された共鳴点は存在せず，フォノン-ポラリトン分散関係は従来のラマン散乱による結果と一致する単純なものであった．従ってこの研究により文献[10]の結果は何らかの実験上の原因によるものであることが結論された．さらに積極的にこの結論を確認するために，文献[10]の実験条件と類似の条件を設定して，フォノン-ポラリトンからの回折光強度を観測すると，図6のようになり，ある条件の下ではあたかも2種類の振動が同一の波数ベクトルのもとに存在しているかのような時間依存性が観測されることがわかった[11]．図6にその一例を示す．

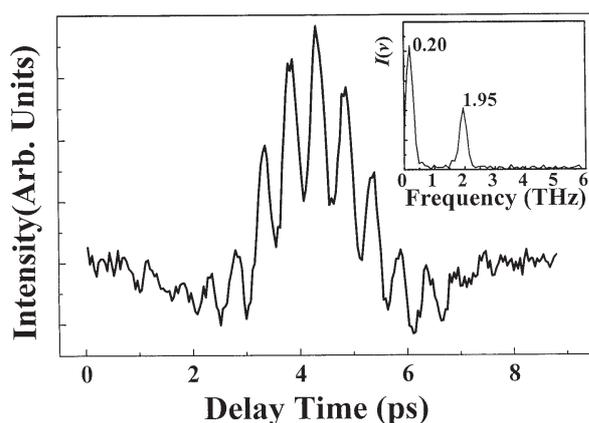


図6 LiNbO₃のA₁フォノン-ポラリトンのビートを持つ時間依存性．insetはそのフーリエ変換から得られた二種類の振動数の存在に対応する振動数スペクトル．

図6において，そのフーリエ変換の二つのピークが示すように，振動数成分は明らかに2種類あり，単一の波数ベクトルに2本の分散曲線が対応しているように見える．つまりこの波数ベクトルの値に対して分散関係における共鳴反発が存在するとみなしうる結果が得られた．したがって，本研究結果により，文献[10]によって報告されたLiNbO₃の分散関係における多数の共鳴点は何らかの実験上の理由によるものであり，物質としては単純なフォノン-ポラリトン分散関係を持つものであることが再確認された．

4.3 ソルビトールのガラス転移

ピコ秒領域の時間分解能をもつ本実験システムは，これまで述べた結晶におけるフォノンあるいはフォノン-ポラリトンの励起の場合に比べて遅い時定数をもつ密度ゆらぎ励起状態の研究にも適している．特に，液体-ガラス転移におけるスローダイナミクスには前述のように遅い運動ほど検出に有利である本実験方法が適している．この現象を光散乱分光法で研究するには，極めて高い分解能が必要になる．ソルビトール(HOCH(CHOH)CH₂OH)は6個の炭素原子が直鎖を構成している低分子アルコールで，融点370K以上では液体である．この物質は融点以下の室温において比較的安定な過冷却液体で存在しうるので，急冷することで容易に266Kあたりでガラス状態に転移する．ガラス状態では分子間の相関が増大し，例えば粘性係数は液体状態の値に比べ数桁の増加を示す．このような状態におけるダイナミクスの全貌をとらえるには，数桁に及ぶ広いダイナミックレンジにわたる測定が必要である．ガラス転移のダイナミクスとして解明すべきことは，ガラス状態として中距離相関をもつネットワークがどのようにして短距離相関のみをもつ液体状態から形成されるかという点にある．構造緩和あるいは緩和と呼ばれるこのダイナミクスにおいては密度のゆらぎが重要な役割を果たす．

ソルビトールはガラス化温度が室温に近く，良質の試料が手に入りやすいので液体-ガラス転移のスローダイナミクスの実験に適しているばかりでなく，そのガラス状態への転移の過程においてネットワーク構造を形成していく構造緩和過程の緩和時間が観測しやすい領域にある．この研究では二種類の光学異性体のうちD-ソルビトールを用い，約380Kの

液体状態からスタートしてガラス点へ向かっている。前述の結晶においてフォノンを励起した例に対して、この場合は励起パルスのエネルギーがソルビトール分子中の水素結合に吸収され、それが熱に変わることによって干渉縞に対応して熱膨張した領域が形成される。これにより構成された粗密の密度分布から生

成された密度波が、励起パルスの交差角で与えられた波数ベクトルをもって励起され、その時間発展が観測された [12]。図 7 (a), (b) は励起された 2 個の異なる波数ベクトルをもつ密度波からのプローブ光の回折光強度の時間依存性である。

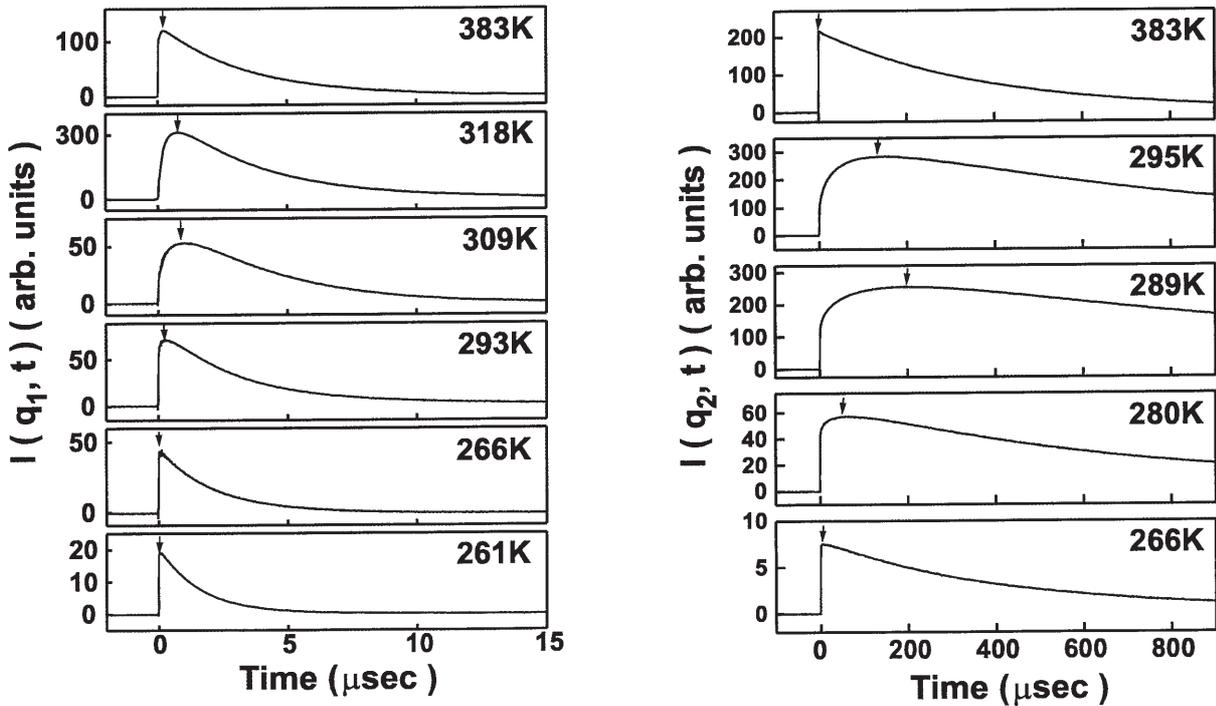


図 7. D - ソルビトールの異なる波数ベクトル q_1, q_2 をもつ密度波の時間依存性。(a) $q_1 = 1.3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$, (b) $q_2 = 9.4 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. 波数ベクトルの大きさの違いによって横軸の時間スケールが大きく異なる。

その結果、図 8 に示すように緩和時間が極大をもつ温度が波数ベクトルに強く依存していることが明らかになった [12]。この結果は、ガラス状態の形成過程において密度のゆらぎが波数ベクトルに依存した緩和時間を持ち、ガラス転移に向かうにつれて、長波長のゆらぎが成長することを示唆している。この機構で、ガラス転移は無限大の波長を持つ密度ゆらぎの緩和時間が発散するときに生じると理解できる。この研究によりガラス状態の形成過程の動的機構に対して一歩進んだ詳細な過程が明らかになった。

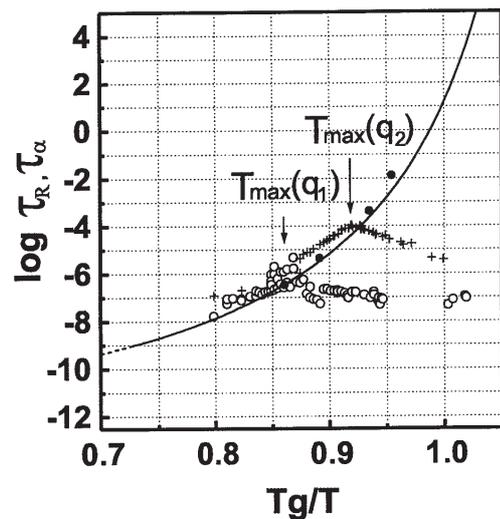


図 8. 波数ベクトル q_1, q_2 における密度ゆらぎの緩和時間の温度依存性。横軸は絶対温度 T でガラス転移温度 T_g を割ったもの。

5 おわりに

ここまで主に相転移物性研究分野で行っている研究の中で、特に超短パルスレーザーを用いた時間分解分光法による研究成果のうちから3点を選んで解説した。このほかにも、当研究分野ではラマン散乱、ブリルアン散乱などの周波数分光法を用いた研究も続けている。それらは水素結合中のプロトンの運動を分子内部振動のスペクトルから検出したり、

ダイマーモードのダイナミクスが起こす相転移や量子ゆらぎが関与した相転移の研究に成果をあげているが、ここでは割愛した。これらの光散乱分光法は、高い振動数の領域における励起状態に対しては依然として有効な方法である。このような、時間に関する方法と振動数に関する方法を総合的に組み合わせ、相転移のダイナミクスの解明を進めるのが当研究分野の特徴である。

[参考文献]

- [1] 戸田盛和, 久保亮五編 統計物理学 (岩波講座, 現代物理学の基礎 (第2版) 5) 岩波書店 (1978).
- [2] L.Dhar, J.A.Rogers and K.A.Nelson, Chem.Phys. 94,157(1994).
- [3] A.A.Maznev, K.A.Nelson and J.A.Rogers, Opt.Lett. 23,1319(1998).
- [4] I.P.Kaminow and T.C.Damen, Phys.Rev.Lett. 20,1103(1968).
- [5] P.S.Peercey, Phys.Rev. B12, 2725(1975).
- [6] Y.Tominaga and M.Tokunaga, Ferroelectrics Lett.,44,265(1983).
- [7] T.Yagi, M.Arima and A.Sakai, J.Phys.Soc.Jpn.,59,1430 (1990).
- [8] S.Yoshioka, Y.Tsujimi and T.Yagi, J.Phys.Soc.Jpn., 67, 377(1998).
- [9] S.Yoshioka, Y.Tsujimi and T.Yagi, Solid State Commun., 106,577 (1998).
- [10] H.J.Bakker, S.Hunsche and H.Kurz, Phys.Rev. B 50, 914 (1994).
- [11] T.Watanuki, S.Yoshioka, M.Kasahara, K.A.Nelson, T. F.Crimmins and T.Yagi, J.Korean Phys.Soc.34 S1400 (1999).
- [12] M.Kobayashi, Y.Tsujimi and T.Yagi, J.Korean Phys.Soc.34 S1331 (1999).

分子性導体から分子デバイスへ - 分子プログラム法の開拓

有機電子材料研究分野 芥川智行, 長谷川達生, 中村貴義

1 はじめに

分子デバイスは、個々の機能を持つ分子あるいは分子集合体が空間的に制御されて配列し、それらの間が何らかの相互作用を通じて inter-connect することにより形成される。さらに、これら分子、分子集合体の協同的な相互作用により、様々な融合機能が発現される。従って分子デバイスにおいては、シリコンテクノロジーに代表されるような、微細加工によるトップダウンの方法論によるデバイス構築は困難であり、現在盛んに研究されている分子マニピュレーション法を以てしても、デバイス生産性などの点で多くの困難を伴う。

一方、究極の分子機械である生体においては、分子が自己集積してナノストラクチャを形成し、さらにその超分子集合体が集積して、細胞、組織、さらには個体が形成し、結果として高度な機能を発現している。分子デバイスにおいても、この様なボトムアップの方法論によるアーキテクチャの構築を考えるべき段階に来ている。

我々は、あらかじめ分子を設計し、分子間の認識部位を分子自身に導入しておくことで(分子プログラム)、外部からの最小限のコントロールにより、望む分子の相対配置(デバイスアーキテクチャ)をメソスコピック領域において実現するための、分子プログラム法を提案している。メソスコピック領域において、個々の機能性分子を自己集積させることにより、分子デバイスの基本となる複雑なアーキテクチャーを容易に構築する方法を確立し、さらにその高度に秩序だった組織体における、分子あるいは分子集合体間の協同的な相互作用に基づく複合的な光・電子機能を開拓し、分子デバイス実現への道程を明らかにすることが本研究分野の目標である。

本稿では、構造-機能相関に最も有利な単結晶状態において分子プログラム法の開拓を行った結果について述べる。結晶においては、超分子アーキテクチャーは自己集積により形成されるが、結晶内におけ

る分子配列制御さらにはその結果生ずる機能を制御するために、十分な分子設計すなわち分子プログラムが必要である。本研究においては、結晶内での分子間の電子相互作用により大きく物性を变化させる分子性物質を用い、さらに超分子化学的な立場から分子性物質およびその対成分を修飾することを通じて、新奇な構造および物性を有する分子性結晶を得た。以下、今回用いた2種類の分子性物質(Ni(dmit)₂、マクロサイクリックTTF)について、これまでに得られた結果を紹介する。

2 超分子カチオンを含む Ni(dmit)₂ 錯体

[Ni(dmit)₂] は電気伝導性錯体を与えるアクセプターであり、高導電性の結晶、さらには超伝導体を与えることから注目されている。結晶内では、[Ni(dmit)₂] が形成する伝導バンド内の電子の電荷を中和するためにカウンターカチオンが必須であるが、通常はアルキルアンモニウムや無機カチオンなどが用いられる。これらの閉殻カチオンは結晶内に周期的なポテンシャルを形成するが、基本的に伝導物性等への積極的な寄与はない。最近我々は、クラウンエーテルなどのポリエーテル化合物を利用して、結晶内に超分子カチオン構造を構築することが可能であることを見いだした。クラウンエーテルの大きさや、カチオンとして用いるアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の種類により、様々な超分子カチオン構造が結晶内に形成される。たとえば、クラウンエーテルが結晶内に一次元的にスタックし、イオンチャンネル構造が導電性分子結晶の中に自己集積化する。クラウンエーテルとして 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6 を用いているが、これらの形成する超分子構造について、以下に詳述する。また、得られた結晶の電気物性を、超分子カチオン構造内のイオンを通じて制御する可能性についても触れる。

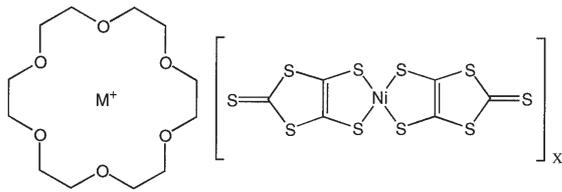


図1 クラウンエーテル包接イオン-[Ni(dmit)]の分子構造

2.1 12-crown-4 塩

12-crown-4 は種々のアルカリ金属カチオンとともに、超分子構造を与える。代表的なものとして、 $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{acetoene})$ の超分子構造を図2に示す。結晶は $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ の導電シートと超分子カチオンから形成され、超分子カチオン $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})$ は dimeric pentacoordinated cavity という特異な構造を有している。また、 $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ は4量体構造からなっており、結果として半導体的な電気伝導を与える ($\sigma_{\text{RT}} = 30\text{S/cm}$)。また、5.8kbarの加圧により、導電挙動に変化が生ずることが判明している。12-crown-4を含む塩についてはこのほかにナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびアンモニウムをカウンターカチオンとするものについて得られている。アルカリ金属イオンの塩は、12-crown-4のキャピティがイオン半径よりも小さいことを反映して、超分子カチオンはサンドイッチ構造を有している。一方、アンモニウムの場合は、ピラミッド構造をとる。超分子カチオンの構造についての詳細な検討および電子物性についての検討を現在行っているところである。

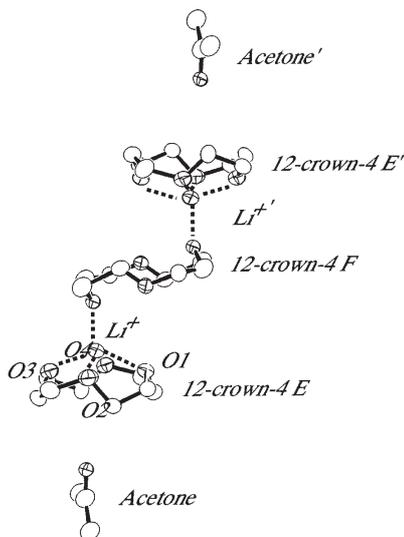


図2 超分子イオン $\text{Li}^+_2(12\text{-crown-4})$ の構造

2.2 15-crown-5 塩

Li^+ と15-crown-5を用いることにより、 $\text{Li}^{+0.6}(15\text{-crown-5})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{H}_2\text{O})$ の組成を持つ結晶が得られる。結晶構造を図3に示す。クラウンエーテルの均一なスタックにより、イオンチャンネル構造が形成している。 Li^+ はクラウンエーテル環の上下にサイトを有し、錯体の組成からサイトの占有率は30%である。このことは、 Li^+ がイオンチャンネル内で複数のサイトをとりうる、換言すれば移動できるということを意味している。実際に電子プロック法による測定から結晶内でのイオン伝導が示唆されている。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})]$ は均一なスタックがladder状に配列した特異な構造を形成する。本系のスピララダーとしての評価はまだ行っていないが、均一なスタックを反映して $\sigma_{\text{RT}} = 240\text{S/cm}$ と、高伝導性を示す。

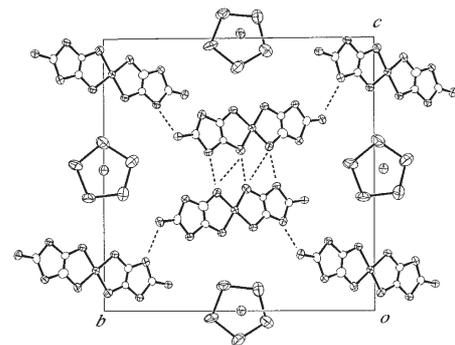
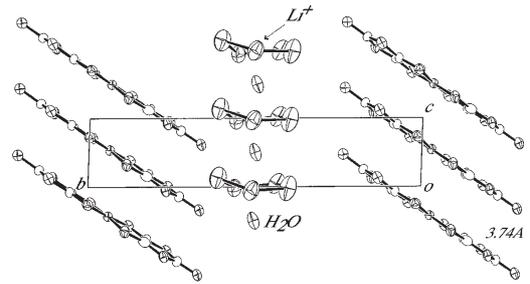


図3 $\text{Li}^{+0.6}(15\text{-crown-5})[\text{Ni}(\text{dmit})](\text{H}_2\text{O})$ の結晶構造

2.3 18-crown-6 塩

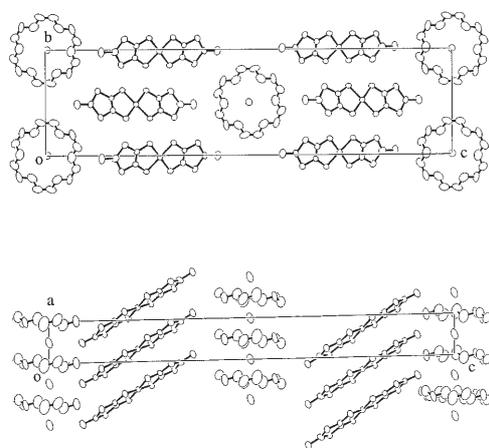
18-crown-6を含む塩については、多形も含めて9種類の結晶が得られた。結果をまとめて表に示す。結晶構造は超分子カチオンの構造から互いに同型である3種類(type)に分類することが可能である。

Table. 1 Ni(dmit)₂ Salts with 18-Crown-6 Supramolecular Cations

Composition	Solvent	$\kappa_{RT}/\text{Scm}^{-1}$	Crystal type
$\text{Li}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$	CH_3CN	0.04	I
$\text{Li}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN -acetone	11.2	III
$\text{Na}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{CH}_3\text{CN})$	CH_3CN	0.06	I
$\text{Na}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN -acetone	12.0	III
$\text{K}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.08	II
$\text{Rb}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.2	II
$\text{Cs}^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN	17.0	III
$\text{NH}_4^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$	CH_3CN	0.40	II
$\text{NH}_4^+ \cdot (18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	CH_3CN - H_2O	30.0	III

この中で、type-III の結晶はイオンチャンネル構造を有する(図4)。イオンチャンネルの構造はカチオンの種類によりわずかに異なるが、いずれの場合も結晶中のカチオンの数はクラウンエーテルの数より少なく、非化学量論的である。これら結晶の電気伝導度の温度依存性を測定したところ、いずれの場合も、室温付近では温度に殆ど依存しない電気伝導性を示すにもかかわらず、最終的には低温ですべて半導体に転移した。このような導電挙動は、同様にイオンチャンネル構造を持つ $\text{Li}^+ \cdot (15\text{-crown-5})$ 塩でも観測された。一つの可能性として、低温でイオンチャンネル内のイオンの運動が freeze するため、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が形成する擬一次元的な電子系に対するピンニングポテンシャルとして働き、低温での絶縁化の原因となっているものと考えられる。

また、非化学量論的なイオンの量それ自体も制御可能であることが判明した。たとえば、 Cs 塩では

図4 $\text{Cs}^+ \cdot 0.8(18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot [\text{Type III}]$ の結晶構造

18-crown-6 の2分子に対し、 Cs の個数を0.75付近で変化させることが可能であり、組成に対応して、電気物性が大きく変化することがわかった。今後この系を用いてバンドフィリング制御の可能性を追求する予定である。なお、18-crown-6 と同数の酸素原子を有する直鎖ポリエーテル、pentaethyleneglycol を用いても、type-II に類似した結晶が得られることが判明している。

2.4 超分子カチオンを利用した金属錯体の配列制御

以上述べた結晶は電解法により作製しており、結果として $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ が部分電荷移動状態になっている。この場合、バンド形成によるエネルギー利得のため $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はスタック構造をとりやすい。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ イオンは大きな on-site Coulomb 反発により電気伝導体を与えないが、常磁性であり、結晶内の配列状態に対応し、興味深い磁性を与える可能性がある。しかも、スタック構造をとることによるエネルギー利得がないため、多様な結晶構造をとる可能性がある。

そこで、我々はこれまで殆ど用いられることの無かった2価のカチオンをカウンターカチオンに用い、さらにポリエーテルによる超分子イオン構造の導入により、新規な $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶を作製することを試みた。その結果、図5に示す様に $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 自体がチャンネル構造を形成する、特異な結晶 $\text{Ca}^{2+}(\text{diza-18-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2][\text{CH}_3\text{CN}]$ が得られることが判明した。今後、他のクラウンエーテルさらには3価の金属等を用いて特異な構造を有する塩を合成する予定である。また、アルカリ土類金属等の代わりに遷移金属イオン等を用い、特異な磁性を

有する系の構築を目指すこととしている。

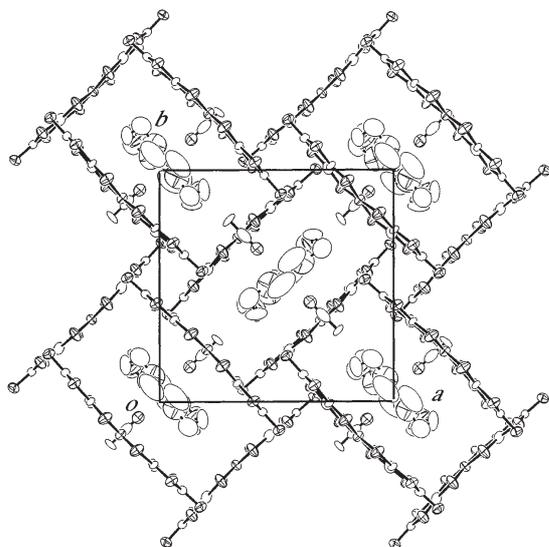


図5 Ca²⁺(diza-18-crown-6)₂[N(dmit)]₂(CH₃CN)の構造

3 マクロサイクリックTTF

超分子化学的な立場から、拡張電子系大環状化合物を用いて分子集合体を構築し、併せて、超分子系のフレキシビリティを利用した電子相互作用については電子系集合体の物性制御を行うことを目標に研究を進めた。具体的には下記のようなマクロサイクリックTTF誘導体を用いた。

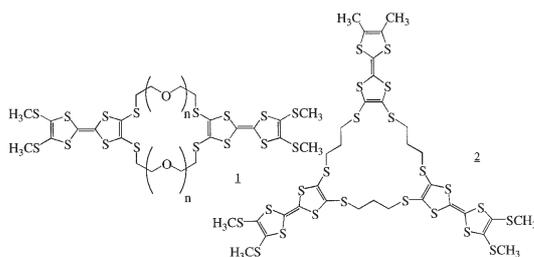


図6 マクロサイクリックTTF分子の構造

このような分子から期待できることは、マクロサイクリック部位のフレキシビリティに基づくTTF部位の多様な配向・配列の実現。マクロサイクリック部位への金属イオンの包接。マクロサイクリック部位のスタックによるイオンチャンネルなどのカチオン場の形成などである。これらの特徴を生かした分子設計・結晶設計を行い、特異な機能物性を発現する電子系集合体を構築すると共に、超分子系の柔

らかさを利用した機能制御を行うことが本研究の目的である。

現在はまず、このようなマクロサイクリックTTF分子が開殻電子構造を持ったときに、結晶内でどのような配列をとるかを中心に検討している。このような分子では、複数のTTF部位がフレキシブルな環に結合しているため、マクロサイクリックTTF誘導体は、立体的な制約により、結晶化の過程で特異な配列配向状態を持つ筈である。後に述べるが、実際に得られた分子配列・構造は特異であり、孤立分子を用いてこのような配列を結晶内で達成するのは困難である。これらのデータを集積し、その結果を用いて分子設計を行い、中性およびラジカルカチオン塩の結晶内での種々の配列状態を実現させることができれば、結晶内で3次元的な相互作用を有する分子性導体や、高い非線形光学特性を有する部分電荷移動錯体など、特異な電子機能、光機能をもつ物質系が得られるものと考えられる。

3.1 マクロサイクリックビスTTF

この分子については、 $n = 2$ (24員環) および $n = 3$ (30員環) の分子を用いて、有機アクセプターとの電荷移動錯体結晶を作製することができた。結晶中でTTF単位は完全電荷移動状態すなわち1価のイオン状態になっていた。TTFが1価のカチオンラジカル状態にあると分子内ダイマーを形成しやすいが、そのTTF間の重なりは、環の大きさを変化させることにより制御可能である。図7に24員環のマクロサイクリックTTFのラジカルカチオンと30員環のものとの比較した。24員環のものは、環が小さいためにTTFがスプリットした形状の分子内ダイマーを生成することがわかる。よって、マク

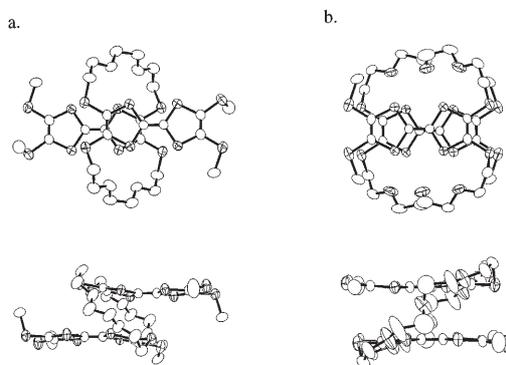


図7 結晶中でのジカチオンのコンホメーション。左：24員環，右：30員環分子

ロサイクリック TTF を用いることにより、結晶内での TTF 分子の配列状態を規制できることが明らかとなった。

3.2 マクロサイクリックトリス TTF

図 6 に示した分子 2 を用いて、閉殻のアニオンとの錯体を合成した。 I_3^- 錯体の構造を図 8 に示す。ピス体と比較してかなり複雑な構造をとっていることがわかる。結晶内で分子の持つ 3 回対称軸は失われており、1 つのモノマーユニットと 1 つのダイマーユニットから分子が形成されている。さらにダイマーユニットは隣の分子と相互作用を持ち、結晶内でテトラマーユニットが形成されている。

マクロサイクリック TTF に対し、 I_3^- は 1 個存在するため、分子内に 1 個の正電荷が分布している。IR 等の詳細な検討から、電荷は図中の B ユニットに局在しており、分子間でカチオンラジカル部分がダイマーを形成していることになる。

分子内でダイマーユニットが作る平面とモノマーユニットが作る平面は直交しており、モノマーユニットは電子構造的には独立している。一方、ダイマーユニットは先に述べたように分子間でテトラマーを形成している。このように複雑な構造は、TTF 誘導体のモノマーを用いては到底達成できない構造である。電子機能的には、テトラマーユニットが孤立しているために、高導電性等は期待できないが、固体内で分子集合体やモノマーが孤立し、かつ近い位置にありエネルギー移動の可能性を残している系は、植物の光合成中心などにみられることから、固体内での高速のエネルギー移動や電子移動を研究す

るモデル系として、本系は今後発展の余地が大いにあるものと期待している。

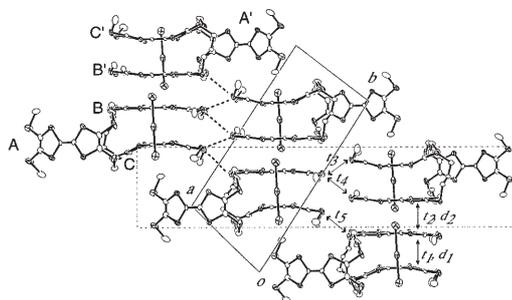


図 8 2 の I_3^- 錯体の結晶構造

4 結論

電子系化合物である a) ジチオレン系金属錯体、b) マクロサイクリック TTF を用い、特異な構造をもつ分子性単結を得るとともに、導電性等の物性を明らかにすることができた。今後は、対イオンにイオン伝導性、磁性などを担わせ、それらが固体状態で発現する機能を評価すること、あるいは、対イオンが発現する機能と、電子系が発現する導電機能との間の協同的な相互作用に基づく新規機能（スイッチングなど）を開拓することを目標に研究を進める予定である。これらの結果から、機能発現のための分子設計指針を得て、さらに高機能な分子集合体を構築し、分子プログラム法を用いての分子デバイス実現への道程を明らかにしていきたい。

[参考文献]

- [1] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *J. Mater. Chem.*, 7, 183-185 (1997).
- [2] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *Synthetic Metals*, 86, 1861-1862 (1997)
- [3] T. Akutagawa, Y. Nezu, Y. Abe, T. Nakamura, A. Yamanaka, K. Inoue, T. Inabe, C. A. Christensen, J. Becher; *Inorg. Chem.*, 37, 2330-2331 (1998).
- [4] T. Nakamura, T. Akutagawa, K. Honda, A. E. Underhill, A. T. Coomber and R. H. Friend; *Nature*, 394, 159-161 (1998).
- [5] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe and A. E. Underhill; *Thin Solid Films*, 331, 264-271 (1998).
- [6] T. Akutagawa, Y. Nezu, T. Hasegawa, K. Sugiura, T. Nakamura, T. Inabe, Y. Sakata and A. E. Underhill; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2599-2600 (1998).
- [7] N. Robertson, S. Roehrs, T. Akutagawa, T. Nakamura and A. E. Underhill; *J. Chem. Res.*, 54-55 (1999).
- [8] N. Robertson, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Roehrs and A. E. Underhill; *J. Mater. Chem.*, 9, 1233-1236 (1999).
- [9] T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K. Sugiura, Y. Sakata and A. E. Underhill; *Synthetic Metals*, 102, 1747-1748 (1999).

ワイドギャップ半導体量子ドットの自己形成と フォトニック・ドットを選択成長 - 光・電子系の量子制御に向けて -

光材料研究分野 末宗幾夫, 上田章雄, 俵 毅彦

電子場, 光場ともに 3 次元的に量子閉じこめした状態を実現すれば, 離散的な準位間の光・電子相互作用をより純粋な形で観測できる可能性も広がり, 自然放出レートの変調, コヒーレントな自然放出光発生, ラビ分裂など, 物質からの自然放出過程を大きく変化させ, 物理の探究, 将来への新たな応用展開が可能となる. このような方向に向けて我々が取り組んでいる, 電子場, 光場それぞれの 3 次元量子構造である量子ドット, フォトニック・ドットの研究について紹介する.

1 はじめに

これまで物質からの発光過程を制御する試みは共振器量子電気力学 (Cavity QED) 効果と呼ばれ, 活発に研究されてきている [1]. 通常, 光場は連続的なモード密度を持つが, 共振器構造によって光モードを離散化し, 電子系の均一広がりより十分モード間隔を大きくすることによって, 自然放出過程における遷移レートを増大することができる [2]. 一方電子系も半導体量子ドットの形成により, 少なくとも低温においては数 $10 \mu\text{eV}$ のような非常に小さな均一広がり線幅が観測されるようになってきている. 従って単振動子としての光・電子相互作用を直接観測できる可能性も広がってきており, このような遷移レートの増大, また光・電子強結合系におけるラビ分裂, 多体効果などをより純粋な状態で観測できると期待される. 以下では, このような研究においてワイドギャップ半導体に期待される役割について議論し, こうした「新しい展開」を目指して我々のグループで進めている研究の現状について紹介する.

2 微小光共振器の構成

これまで検討されてきた微小光共振器の例を図 1 に示す. 上下の分布反射ミラー (DBR) で構成された 1 次元微小光共振器 (Microcavity) では励起子ポラリトンの検討が進んでいるが, 横方向のモード

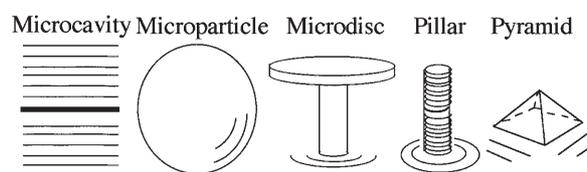


図 1 微小光共振器の構成例

分布は連続的なモード密度を持つため, 自然放出レートの制御は理論的にも 3 倍程度と限定されたものになる [3].

微粒子 (Microparticle) やマイクロディスク (Microdisc) では内壁の全反射を繰り返す Whispering-Gallery (WG) モードにより, 高い Q 値を持つ光共振モードが観測されている [1, 4, 5]. 一方でこの場合には全反射を用いるため, どのように光を外に取り出すかに工夫を要する.

柱状構造 (Pillar) は Microcavity 構造をドライエッチング等により細い Pillar 構造に加工したもので, 上下の DBR と横方向の空気との屈折率差によって光場を 3 次元的に閉じこめている [6]. このような構造で自然放出スペクトルの変調, 遷移レートの増大が観測されている [7, 8]. この構造は光場の 3 次元量子化と光の取り出しをうまく整合させている. ただ横方向の量子化をするために Pillar のサイズを小さくしていくと, 構造安定性, ドライエッチングによる非発光再結合の増加が懸念される. このような表面損傷を押さえる観点からは, 表面が結晶面によって自然形成される半導体の選択成長技術が

有効と思われる．最近選択成長したピラミッド構造において，光共振モードが観測されている [9, 10]．このような Pillar やピラミッドでは光場が 3 次元的に量子閉じこめられており，バルク半導体に対して電子系の 3 次元量子閉じこめ系を量子ドットと呼ぶことと対応させれば，フォトニック・クリスタルに対してこうした光場の 3 次元量子閉じこめ系をフォトニック・ドットと呼ぶことができる．

3 ワイドギャップ半導体の果たす役割と期待される新機能

図 1 の 3 次元微小光共振器のうち Microparticle は主にポリマーを中心として，また Microdisc, Pillar は GaAs, InP 系 III-V 族化合物半導体を中心として研究が進んできている．よく知られているように，励起子束縛エネルギーの大きい II-VI 族，窒化物などワイドギャップ半導体におけるより大きな振動子強度を用いることができれば，電子系本来の遷移レートが大きいため，光場の量子化による遷移レートの増大と併せて，自然放出過程の高速化が期待できる．従って，近い将来にこのような微小光共振器，特にフォトニック・ドットが，電流注入可能な半導体系で構成できれば，前述の物理現象の解明だけでなく，コヒーレンスを持つ高速 LED (しきい値のないレーザ) の実現が期待される．各種の光インターコネクションに面発光源の集積が検討されているが，その集積度が増すにつれて特性をそろえる観点からしきい値のあるレーザの集積は困難となる．しきい値のないレーザができれば，こうした課題解決へのシーズを提供することができる．また単一モードの LED が実現できれば，光子量子コンピューティング [11] 用のコヒーレント半導体光源を提供することもできる．

また短波長光源は収束した光スポットサイズを小さくできるだけでなく，Si, GaAs などの吸収係数の大きな領域で使うことができ，将来光検出器の微細化，集積化にも寄与する可能性がある．例えば吸収係数が 10^4cm^{-1} 程度では光をほぼ 100% 吸収するには数 μm の厚さが必要であるが，短波長光源を使って 10^5cm^{-1} 程度に吸収係数を増大させれば数 100nm の厚さで済む．従って，短波長光源の波長と検出器の組み合わせをパワー変換量子効率も考慮して最適化することができる．

以下では我々の進めている II-VI 族化合物半導体である ZnS 系を用いた選択成長によるピラミッド (フォトニック・ドット) の作製と，発光層としての ZnSe 量子ドットの研究を中心に述べる．

4 ピラミッド型フォトニック・ドット

4.1 選択成長による ZnS ピラミッドの作製

光波長程度の小さなフォトニック・ドットを作製する方法として，我々は選択成長の研究を進めている [12]．これは薄膜の成長を期待する部分を除いて表面をマスクで覆い，マスクのない部分のみに光構造を作製する方法で，いったん半導体膜を作製した後にエッチングして 3 次元構造を作り上げる通常の方法に比べて，表面が結晶成長過程で自然に形成されるために欠陥の生成が少ない特徴がある．具体的には (001) 結晶表面を持つ GaAs 基板を用い，その表面に走査型電子顕微鏡 (SEM) の電子ビームを走査することによりマスクを形成する．通常 SEM の中は真空度 $\sim 10^{-6} \text{Torr}$ 位であり，真空排気の油微粒子が若干残留している．GaAs 表面にこれら微粒子が吸着しているときに電子ビームを照射すると，微粒子が分解され，カーボン系の薄膜が GaAs 表面に堆積することになる．このようなカーボン系薄膜はわずか $\sim 2 \text{nm}$ の厚さ形成するだけで，選択成長のよいマスクになる．

図 2 にこのようにして選択成長した ZnS ピラミッドを示す [13]． $0.8 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$ の正方形マスク開口を，その辺が $\langle 100 \rangle$ 結晶軸方向に向くように位置あわせすると，選択成長した ZnS の側面は，GaAs 基板の (001) 表面から 37° の角度に向いた

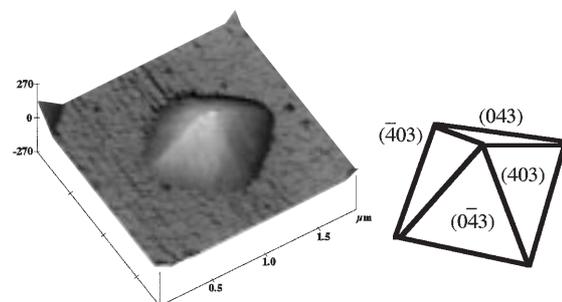


図 2 選択成長により作製した ZnS ピラミッドの一つの AFM 観察像．斜面は模式的に示したように {034} 面からなっている．

等価な4つの{034}結晶面からなる．これはエジプトのピラミッドをマイクロメートルサイズに小さくした形になっている．

4.2 ZnS ピラミッドの光学評価：フォトニック・ドットとしての機能

顕微鏡を用いたマイクロフォトルミネッセンス測定系で、まず GaAs 基板上に厚さ $0.45 \mu\text{m}$ の ZnS 膜を形成した試料について、反射スペクトルを測定した結果を図3に示す．図の反射率の変化は ZnS 膜中の多重反射によるものである．一方図2の試料は $1.8 \mu\text{m}$ 間隔にピラミッドが作製されているが、ピラミッドに垂直に入射・反射する光に対してオリフィスを挿入し、この表面でプローブする領域を直径 $\sim 2 \mu\text{m}$ に絞って測定した光学反射特性を図4に示す．この場合ほぼ ZnS ピラミッド1個の反射特性を測定していることになる．図で観測されるようなシャープな構造は、GaAs 基板のみ、さらに $\sim 2\text{nm}$ 厚のカーボン膜だけでは観測されない．図の三角印は、このようなピラミッド構造を等価な方形構造で近似し、光の共振波長を計算したものである[9]．近似計算ではあるが、観測された反射率の低下する波長位置をほぼ説明できることがわかる．図の計算された共振モード番号と主な観測共振ピークとの関係から、ZnS から GaAs 界面により大きな入射角度で入射する場合に相当するモードが顕著に観測されていることがわかる．これはこのような入射によって ZnS/GaAs 界面からの反射率が大きくなり、GaAs での吸収損失が減少するためと解釈でき

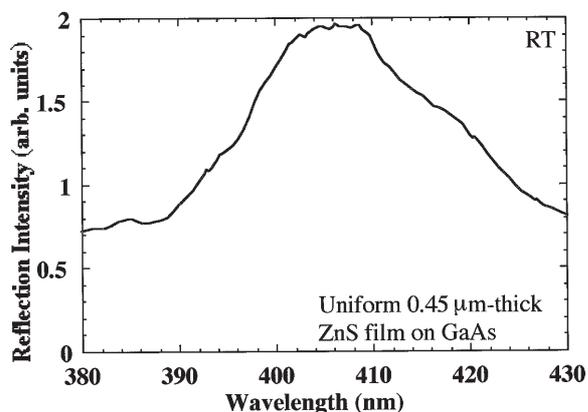


図3 GaAs 基板上に作製した厚さ $0.45 \mu\text{m}$ の ZnS 膜について測定した反射スペクトル．多重反射による緩やかなスペクトル変化が観測される．

る．従って、これらのディップは ZnS ピラミッドに3次的に閉じ込められたモードによる共振吸収として理解できる．言い換えれば、作製したピラミッドが光を3次的に閉じ込めるフォトニック・ドットとして機能していることを示している．

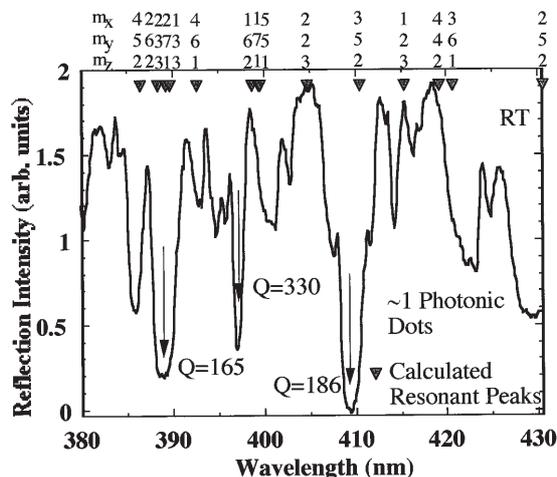


図4 一つの ZnS ピラミッドをプローブした場合の光反射スペクトル．それぞれのくぼみは、この構造について計算した光共振波長によってほぼ説明でき、共振吸収によると考えられる．その共振 Q 値は 165 - 330 程度と見積もられる．

5 ZnSe 系量子ドット

5.1 フォトニック・ドットにおける量子ドットの果たす役割

前節で示したフォトニック・ドットはまだ完全な単一モードにはなっていないが、発光スペクトル内に光共振モードがただ一つ存在する状態が実現できれば、擬似的には単一モードの光共振器と同じように働く．このような状態を実現するにはさらに小さなピラミッドを作製する必要がある．このようなフォトニック・ドットの発光層として量子ドットを用いた場合には、1節で述べたような(1)量子閉じ込めによる電子・光子単一振動子間の相互作用の直接観察、また相互作用による遷移レートの増大が期待されるだけでなく、より現実的には、(2)量子ドット不均一広がりを利用した光共振モードの分析、(3)キャリアの局在化による表面非発光再結合の抑制なども期待できる．

5.2 ワイドギャップ II-VI 族半導体量子ドット研究の現状

最近 In (Ga) As 系量子ドット, また CdSe 系量子ドットなどにおいて量子ドットの量子準位からと思われるシャープな発光ピークが観測されている [14]. しかし場合によってはその活性化エネルギーはわずか 4meV と見積もられるなど [15], その発光源の同定は必ずしも単純ではない. また II-VI 族半導体量子ドットに限ると, 研究初期から今に至るまで主に Cd 系量子ドットの研究が進められてきたが, 特に CdSe 系量子ドットでは室温において時間とともに変化するライブニング現象が観測される [16]. これに対して我々は ZnSe 系量子ドットではライブニングの様な不安定性は生じないことを示した [17]. ところがその後, この系でも MBE 成長した場合を中心に, 成長表面の Se の酸化により島形成が起こりライブニングが起こることが示され [18, 19], 現在まで議論が続いている. そこでここでは, 我々の扱う ZnSe 量子ドットの構造とその発光に関する量子効果の確認を主に議論する [20].

5.3 ZnSe 量子ドットの作製

ZnSe ドットは, MOVPE 成長法により (001) GaAs 基板上に成長した ZnS 表面に自己組織的に形成した. ZnSe/ZnS は 4.8 % の格子ひずみを持ち, ひずみによるドット形成が期待できる. 今回はドットの形状分布と発光エネルギーとの関係を明確にする目的で, ZnSe ドット形成後のキャップ層は形成していない. 図 5 の白丸は 350 °C において 5 分子層 (ML) 相当の ZnSe を ZnS 表面に形成した場合に, AFM で測定したドットの直径と高さをプロットしたものである. その分布をフィットした破線は ~11nm の直径に交差する. これは AFM 測定に用いるカンチレバーチップ先端の大きさを反映したものであり, この破線を原点を通るように平行移動すれば, カンチレバーの影響を除いてドットサイズを校正することができる. 上にも述べたように AFM によるサイズ測定だけではドットの起源を特定することができないので, TEM による断面観察を行い, ドットが閃亜鉛鉱構造 ZnSe であることを確認した [20]. また TEM 観察によって得られたドットサイズは, 校正した AFM 測定のサイズとよく一致する. こうして得られる ZnSe ドットサイズは, 下地の

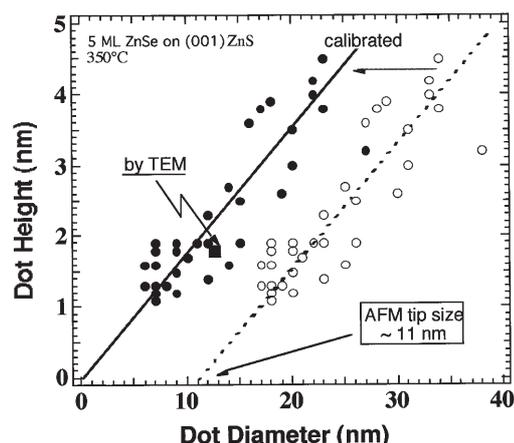


図 5 AFM 測定による ZnSe ドットの直径と高さの分布. AFM カンチレバーのサイズ効果を校正した黒丸は, TEM 観察したドットサイズ (黒四角) と一致する.

ZnS 表面の揺らぎによっても大きな影響を受けることがわかった. ドットサイズとその分布を小さくするには表面揺らぎを小さくすることが重要である. また, ZnSe ドットの成長温度とサイズ分布の測定結果からは, 成長温度を下げることでドットのサイズを小さく, 密度を大きくするのに有効であることがわかる. この傾向は In (Ga) As 系ドットの場合と同じ傾向であるが, 350 °C における ZnSe ドットの平均高さ, 平均径はそれぞれ 2.0nm, 11nm と小さくなっており, 密度は $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ と比較的高い密度が得られている.

5.4 ZnSe 量子ドットの光学評価

このようにして作製した ZnSe ドットの光学評価を行った. 通常発光効率を高めるためキャップ層をドットの表面に形成するが, こうするとドットサイズとの対応が不明確になるため, 今の場合にはキャップ層無しのドットについて検討した. 350 °C における ZnSe 等価成長膜厚を変えると, 表面に形成されたドットサイズもそれに応じて変化した. またドットサイズの減少に対応して PL ピークはブルーシフトを示し, AFM 観察から求まるドットサイズから量子サイズ効果を考慮して計算したピーク位置と合理的な対応を示した.

しかし得られた PL スペクトルは比較的にブロードになっている. そこで, 図 5 の AFM 測定で求めたドットのサイズ分布によって, このスペクトル広がりか説明できるか検討してみた. AFM によるドットサイズの測定から求まるドットそれぞれの発光

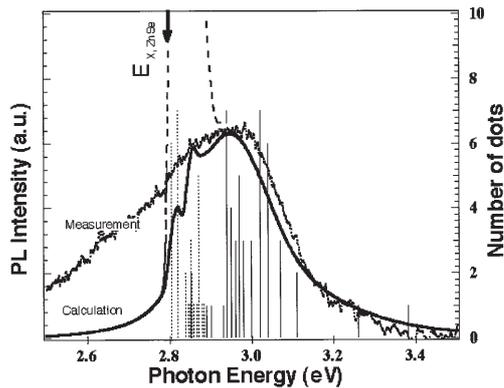


図6 350 において等価膜厚 5ML の ZnSe を (001) ZnS 表面に成長したドットについて、14K で測定した発光スペクトル。図の実線、破線のヒストグラムは、図5の各ドットサイズに対して計算される光学遷移エネルギー位置に、そのサイズを持つドット数を示したもの。それぞれに不均一広がりを考慮すると 2.9eV 以上のスペクトル広がり合理的に説明される。より低エネルギー側の大きなドットは、欠陥生成のために発光効率が低いと思われる。

ピーク位置(ドットサイズから量子化エネルギーを考慮して計算)におけるドット数のヒストグラムを図6のように作り、これにAFM測定した $1\ \mu\text{m}$ 領域とPL測定した $90\ \mu\text{m}$ 領域の違いを考慮した集合平均によるガウス形不均一広がりを考慮した。その結果、温度を変えて成長したドットの測定から明らかになっている、大きなドットで発光強度が下がる点を考慮すれば、観測したスペクトル広がりが合理的に説明できた[20]。従って、この系について今後単一ドットの測定を進めていけば、ドットの量子準位に基づくシャープな発光が観測できると思われる。

2 ZnS フォトニック・ドットへの発光層導入の検討

図2に示したフォトニック・ドットには発光層が挿入されていない。今後内部に量子ドット発光層を導入し、自然放出光の制御、発光遷移確率の増大を実現できるよう研究を進める。その第一歩として三層の~5ML量子井戸層相当のZnSe層をZnSドットに挿入した。ピラミッドから測定した発光スペクトルには、通常の薄膜からでは観測されないサブピークが複数観測された。またそのサブピーク位置は、反射スペクトルに見える共鳴吸収によるディップと良い対応を示した[21]。

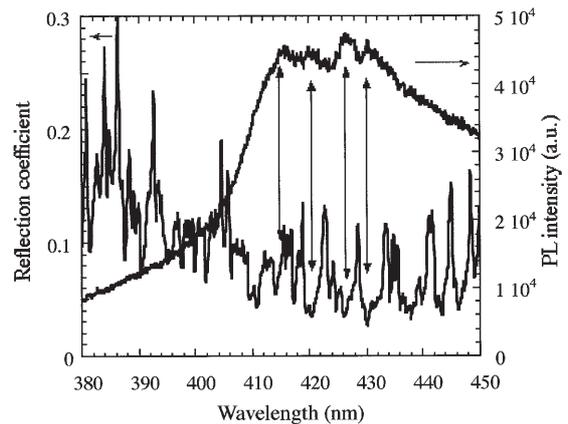


図7 25Kで測定したZnS/ZnSピラミッドからの発光スペクトルと反射スペクトルの比較。底辺350nm、高さ130nmのピラミッドを重クロム酸系エッチング液で40秒エッチングした後で測定。ZnSe層はピラミッド底面から~55nmの高さにあると見積もられる。このエッチングでピラミッド底辺の寸法は8nm減少したが、高さも19nm減少してしまい、ピラミッド表面のZnSeを十分に除去できていないが、両者のサブピークの対応はより明瞭に観測される。

しかし発光スペクトルに見える変調自体はまだそれほど大きくない。その理由として、ピラミッドの斜面にも発光層であるZnSeが成長し、微小共振器モードに結合しない発光成分があるためと考えている。そこで選択成長したZnSe/ZnSピラミッドをエッチングし、ピラミッド表面のZnSe層を減少させる試みを行った。ピラミッドを20秒エッチングした後で測定したピラミッドからの発光・反射スペクトルを図7に示す。PLスペクトルのサブピークはより明瞭になり、また反射スペクトルの光共鳴吸収ピークとも良い一致を示している。なおすべてのサブピークが対応しないのは、励起場所により、電子系と結合しない光共振モードが存在するためと考えられる。

7 終わりに

今回サブミクロンサイズのZnSピラミッドを作製し、光共振モードを確認するとともに、共振Q値としても最大で300程度の比較的大きな値も観測された。一方その活性層としてのZnSe量子ドットの作製についても検討し、作製したドットがZnSeからなることをTEM観察から確認した。またTEMから確認したドットサイズは、AFMカンチレバーの校正によりAFM観察結果ともよく一致した。こうして見積もったドットサイズと発光ピークエネルギー

一の関係を検討し、両者が量子サイズ効果によってよく対応することを示した。さらにこのようにして作製した ZnSe 量子ドットと同じ成長条件で、ZnS フォトニック・ドットに ZnSe 発光層を挿入し、発光スペクトルに共振モードによる変調が生じていることを観測した。現時点ではまだ発光スペクトルの変調は小さいが、これは ZnS ピラミッドの斜面に ZnSe 発光層が成長してしまい、共振モードに結合することなく発光する成分があるためであり、今後この点を改良すれば、さらに自然放光の制御が可能になると思われる。このようなフォトニック・ド

ットと量子ドットを結合させ、1 節で述べたような基礎物性、応用への研究を進めて行く予定である。またここでは II-VI 族半導体に関する結果を中心に述べたが、窒化物系でも量子ドットの研究が進められており [22, 23], 窒化物系でフォトニック・ドットを作製できれば、材料の違いを越えた研究の広がりが期待される。

本研究の共同研究者である北海道大学、田中 悟助教授、植杉克弘助手、熊野英和助手、大学院生各位に感謝します。

[参考文献]

- [1] 例えば R. K. Chang and A. J. Campillo, *Optical Processes in Microcavities* (World Scientific Publishing Co. Ltd, Singapore, 1996).
- [2] H. Yokoyama and S. D. Brorson, *J. Appl. Phys.* 66, 4801 (1989).
- [3] G. Bjork, *IEEE J. Quantum Electron.* 30, 2314 (1994).
- [4] M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda, and K. Ema, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L99 (1992).
- [5] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, *Appl. Phys. Lett.* 60, 289 (1992).
- [6] J. M. Gerard, D. Barrier, J. Y. Marzin, R. Kuszelewicz, L. Manin, E. Costard, V. Thierry-Mieg, and T. Rivera, *Appl. Phys. Lett.* 69, 449 (1996).
- [7] B. Ohnesorge, M. Bayer, A. Forchel, and J. P. Reithmaier, *Phys. Rev.* B56, 4367 (1997).
- [8] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1110 (1998).
- [9] I. Suemune, A. Ueta, A. Avramescu, S. Tanaka, H. Kumano, and K. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1963 (1999), 未宗幾夫, 上田章雄, A. アブラメスク, **電子科学研究** 6, 57 (1998).
- [10] H. X. Jiang, J. Y. Lin, K. C. Zeng, and W. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 75, 763 (1999).
- [11] 竹内繁樹, 井須俊郎, **応用物理** 68, 1038 (1999).
- [12] A. Ueta, A. Avramescu, K. Uesugi, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L272 (1998).
- [13] A. Ueta, A. Avramescu, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L710 (1999).
- [14] For example, M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Bohrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gosele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Z. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4043 (1995).
- [15] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 75, 214 (1999).
- [16] S. H. Xin, P. D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3884 (1996).
- [17] I. Suemune, A. Ueta, A. Avramescu, S. Tanaka, H. Kumano, and K. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2974 (1998).
- [18] J. B. Smathers, E. Kneedler, B. R. Bennett, and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1238.
- [19] X. B. Zhang and S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3857.
- [20] T. Tawara, S. Tanaka, H. Kumano, and I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.* 75, 235 (1999).
- [21] A. Ueta, A. Avramescu, I. Suemune, H. Machida, and N. Shimoyama, *J. Cryst. Growth* (to be published).
- [22] S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, " GaN quantum dots on AlGaN surfaces using a surfactant ", *Appl. Phys. Lett.* 69, 496 (1996).
- [23] H. Hirayama, S. Tanaka, P. Ramvall, and Y. Aoyagi, " Intense photoluminescence from self-assembling InGaN quantum dots artificially fabricated on AlGaN surfaces ", *Appl. Phys. Lett.* 72, 1736 (1998).

リラクサ強誘電体薄膜とそのデバイスへの応用

並列分散処理研究分野 南部信次
京セラ株式会社総合研究所

リラクサ強誘電体薄膜は高速デジタル回路・高周波回路・光/電子回路へのデバイス応用が期待されるだけでなく、複雑系の相転移を示す興味深い材料でもある。その特徴は広い温度範囲にわたり大きな誘電率と周波数分散を示しかつ巨視的な自発分極を持たない点にある。代表的な複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN] においては、数 nm サイズのマイクロクラスターが観測されている。本稿ではその大きな誘電率を利用した高速デジタル回路におけるデカップリングキャパシタへの応用を述べるとともに、今後の情報・通信デバイスへの応用にとって本質的と思われる諸問題、非線形応答とその誘電応答の実体についての理論的考察もおこなう。

1 はじめに

21 世紀の情報・通信技術の根幹をなす集積回路/電子部品の世界は、これまでにない変貌を遂げつつある。大容量の情報伝達、高速情報処理システムをだれでも、どこでも利用できる時代になろうとしている。デジタル回路の高速化や無線 RF 回路の高周波化・多重波送受信システムに伴う高機能集積電子回路/部品の創造が強く求められている。強誘電体を利用したデバイスは古くから提唱されていたが、最近の薄膜合成技術の進歩 [1] によってその薄膜デバイスとしての応用分野が格段に広がつつある。本稿においては、今後の高速デジタル回路における同時スイッチングノイズを解決する手段であるデカップリングキャパシタ応用の詳細を述べるとともに、リラクサ強誘電体の誘電応答の実体を探る。また、高周波無線 RF 回路における Tunable Device への応用を目指した強誘電体の非線形応答理論にも言及したい。

2 薄膜キャパシタ

最近の高速デジタル回路の進歩はめざましく、VLSI の集積度とクロック周波数の飛躍的な増大が実現されてきている。一方、それに伴って回路の電源供給系における 1 ノイズや同時スイッチングノイズがオフチップ回路 [2 - 4] や、最近ではオンチップ回路 [5] においても IC の動作に深刻な影響

をおよぼすことが明らかになってきている。これらノイズの発生原因は、高速パルス電流がインダクタンスをもつ信号ラインを流れる際に生じる瞬時の電圧降下が重ね合わされるためであり、導体配線を用いるかぎり避けられない物理的必然である。今後のデジタル回路の集積化・高速化・低電圧化でますますこの問題は深刻となる。この電源電圧の降下を瞬時に補うため、電荷供給源としてのキャパシタが必要とされる。その際キャパシタは電荷を蓄える能力(容量)のみならず、それ自体の電極や構造によるインダクタンスが小さくなければ効果的な機能は果たせない。Dimos ら [6, 7] によって PLZT 薄膜を用いたデカップリングキャパシタが提案されたが、キャパシタ自体のインダクタンスが通常のチップコンデンサと同程度であり高速回路における同時スイッチングノイズの除去という観点からは実用的ではなかった。デカップリングキャパシタに不可欠な要素は、十分な容量をもち低インダクタンス、低抵抗であることである。誘電率が大きな薄膜を用いるだけでなく、低インダクタンスを与える電極構造や回路との接続方法、低抵抗電極の適切な選択など、実用レベルではさまざまな課題を克服する必要がある。Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [PMN] 系リラクサ薄膜は後述のように誘電率が大きく (~ 3000) その温度変化も実用レベルにある。通常は B - サイト原子 Mg と Nb の局所的な (nm サイズ) 規則配列を制御するため、ゾルゲル法が用いられる [8]。上で述べたデカップリングキャパシタの要件を考慮した基本

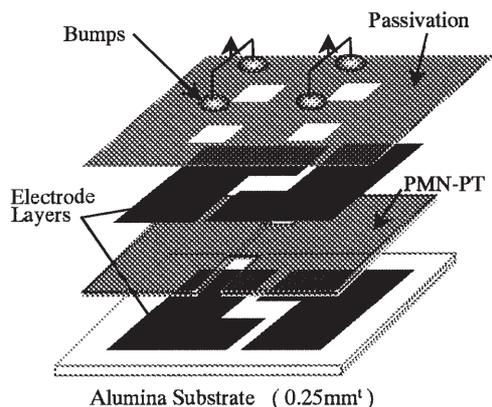


図1 薄膜キャパシタの基本構造

構造を図1に示す．基板は強度とコストの観点から多結晶アルミナを採用し，その上に Au/PMN-PT/Au の MIM 構造を作製し，保護膜，BGA ハンダバンプをその上に形成した構成である．左の下部電極は右の上部電極と，右の下部電極は左の上部電極とそれぞれ接続され，対向する電極を流れる電流パスが逆方向となって相互インダクタンスが小さくなるよう設計されている．この点は後にシミュレーション結果を示す．また，電圧の取り出し端子は4箇所とし，そのマルチ端子分だけインダクタンスと抵抗値が低減される．図2にMIM構造の断面写真を示す[9]．誘電体は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ であり，厚みが $0.8\ \mu\text{m}$ である．誘電体はソルゲル溶液からスピコートと熱処理（約 800°C ）で形成し，Au電極はスパッタ法で形成した．下部および上部電極の厚みは $0.3\ \mu\text{m}$ である．Au電極を用いた理由はPt電極に比べ等価直列抵抗値が小さく，より低いインピーダンス特性が得られるからである．実際，基板に実装した形で測定すると，このキャパシタの等価直列抵抗値はPtで $0.75\ \Omega$ ，Auで $0.1\ \Omega$ でありその違いは大きい．図1に示した電極に階段状の電流を流したときのシミュレーション結果を図3に示す．計算はPartial Element Equivalent Circuit法(PEEC)でおこなった[9]．左側の2つのハンダバンプの中心の点から電流を流し，右側の2点から取り出す場合の計算である．矢印の大きさが電流密度を表している．インダクタンスは 135pH となり，実測とほぼ一致する結果である．重要な点は，電流が平行に流れることによって相互インダクタンスが大きくなるため，電流分布を明らかにすることによって上下，あるいは左右の電極に流れる電流を逆方

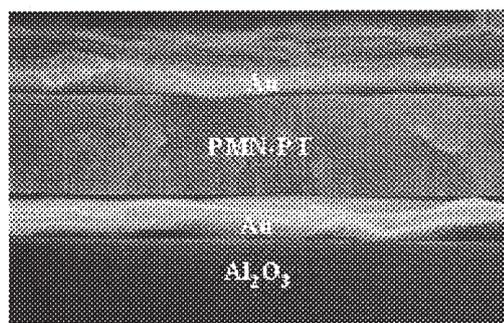


図2 断面SEM写真 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{PMN-PT}/\text{Au}$)

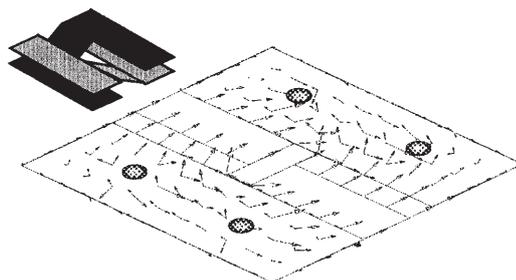


図3 Partial Element Equivalent Circuit Model による電流分布シミュレーション

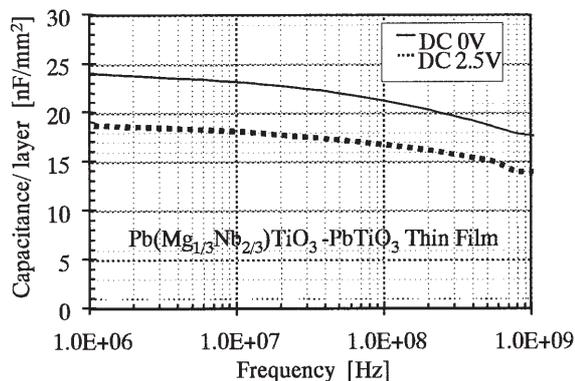


図4 ボード実装後のキャパシタの高周波特性

向，あるいは垂直方向に分布させることにある．このことから解かるように，低インダクタンスを与える電極構造のデザインは極めて重要であり，しいてはデカップリングキャパシタの機能にとって決定的な因子となる．図4に実装後のキャパシタの周波数特性と電圧依存性を示す．このようなマルチ端子のキャパシタ特性は通常基板に実装して測定しなければならないため，基板とキャパシタの間の浮遊容量や付加抵抗部分の影響を補正するための工夫が必要である．詳細は文献にゆずるが[9]，インピーダンス測定結果を等価回路モデルでフィティングし，

浮遊容量や付加抵抗を決定した．ここで示した結果はBGA はんだパンプで実装するタイプのキャパシタであるが，オンチップ回路のデカップリングではIC 回路に直接集積できれば多大な効果が期待できる．そのためには，強誘電体薄膜形成プロセスが現在の半導体プロセスとコンパチブルとなる必要がある．その本質は酸化物強誘電体薄膜の低温合成の実現にある．

2 リラクサ強誘電体の物性

リラクサ強誘電体と呼ばれる一連の物質においては，ナノメートルスケールのマイクロクラスターの存在が明らかにされており，通常の強誘電体とは異なった電気物性を示すことが知られている．誘電率が2万を超すバルク材料も知られており，キャパシタ材料としては勿論のこと，電歪素子や電気光学素子への応用も考えられている．ここでは典型的なリラクサ強誘電体である $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ をとりあげ，有限の大きさを持つ分極クラスターが温度を下げていった場合に次々と相転移（凍結）してゆく描像をランダウ理論で数学的に定式化し，具体的な実験結果との比較を示す．分極クラスター $p(\mu)$ で展開された自由エネルギーが以下のように書ける [10]．

$$\begin{aligned}
 [F]_v/N &= f(P, \mu) \\
 &= 2^{-1} P^2 + 4^{-1} \mu^4 + 6^{-1} \mu^6 \\
 &+ 2^{-1} P^2 p(\mu) + 2^{-1} \mu^4 x(\mu) + 4^{-1} a \mu^4 x(\mu) \\
 &+ 4^{-1} a \mu^4 x(\mu) x(\mu) y(\mu), \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで， $p(\mu)$ の2次の展開係数 $a(\mu)$ は $a(\mu) = (T - T_0) / \theta C$ ， (2) と書け， $x(\mu)$ はクラスターのサイズ， $y(\mu)$ はクラスターと μ との重なり部分のサイズである．自由エネルギー最小の条件を課すと，温度を下げるに従って次々と有限のサイズを持つ分極クラスターが出現するという解が得られる ($p(\mu) \neq 0$)．基本的には有限サイズの分極クラスターが次々と凍結するのであるが，クラスター間の重なり部分は先に凍結したクラスターに占有されており，すべての空間が凍結した分極クラスターで埋め尽くされると，残りのモードの凍結は阻害される．誘電率は以下の式のように計算される．

$$\epsilon(T) = C [T - T_0 + \theta C \langle p(T) \rangle], \quad (3)$$

この式の中の $\langle p(T) \rangle$ はいわゆるグラスオーダーパラメーターであり，

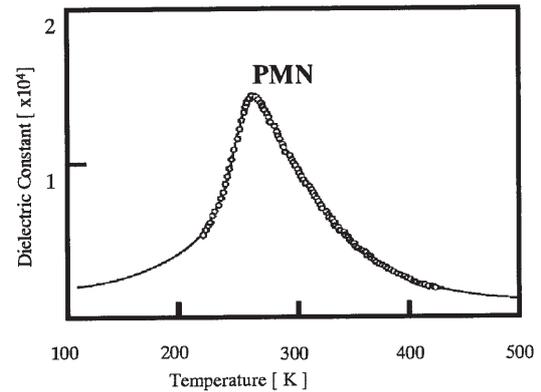


図5 理論と実験結果とのフィッティング

$\langle p(T) \rangle = \int p(\mu) \rho(\mu) d\mu$ (4) である． $\rho(\mu)$ は相互作用行列の固有値分布関数， $[\mu]_{a_0}$ はクラスターの体積， n は系全体で凍結した領域の割合， $p_0(\mu)$ は各分極クラスターの熱平均値である．具体的な数値は誘電率の測定結果に理論計算をフィッティングさせ，最小2乗近似で最適化して定めた．図5に $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ に対する実験値と理論計算の比較を示す．PMNの場合は理論計算と実験結果が非常によく一致している．さらに，誘電率のフィッティングから定めた現象論的パラメーターの値を用いて分極クラスターのサイズ，すなわち Localization length を求めると約 2.1 nm となり，TEM で観測されている2種類のBサイトイオンの秩序配列領域の大きさとほぼ一致する結果 [10] が得られる．しかしながら，(quasi-)静的な現象論では低温側の凍結した局所分極どうしの相互作用とスローダイナミックスの記述は困難である．リラクサの本質的理解のためにも，動的な理論の構築が必要である．

4 Tunable Device と非線形応答

大容量情報通信を目指して，マイクロ波応用分野で強誘電体薄膜を用いた可変容量素子 (Tunable Capacitor) の研究が近年盛んになりつつある．強誘電体の非線型性 (電界強度によって誘電率が変化する) を利用して，フィルタの通過帯域をバイアス電圧で可変にしたり，また位相速度を制御するフェーズシフタやフェーズドアレイアンテナの開発が現実味をおびてきている．バルクの強誘電体を用いた電圧制御可変容量素子のコンセプトは古くからあり，

(Ba, Sr)TiO₃ (BST) のような高誘電率材料が提案されていた。しかしマイクロ波帯で低容量かつ実用的な低バイアス電界での容量変化を得るには、バルク素子では十分でなく、真剣な実用化は試みられなかった。高誘電率系薄膜、特に BST は次世代 DRAM 材料と目され半導体メーカーの研究も盛んであり、BST 薄膜を中心に研究開発が進められているのが現状である。バイアス電界が無い場合の線形誘電率の周波数依存性は緩和型モデルに従うとすれば以下で与えられる。

$$\chi(T) = \chi_0 [1 + \chi_{\text{eff}}(T)], \quad (5)$$

$$\chi_{\text{eff}}(T) = \frac{\chi_0}{1 + \chi_0} [1 + \chi_{\text{eff}}(T)], \quad (6)$$

$$\chi_{\text{eff}} = \frac{C}{T - T_c} \quad (T > T_c) \\ = \frac{C}{2(T_c - T)} \quad (T < T_c) \quad (7)$$

ここで、 C は Curie 定数、 χ_0 は光領域以上の誘電率で通常は 10 程度、 τ_0 は単位分極の緩和時間である。 T_c は強誘電体の転移温度である。これからバイアス電界が無い場合の誘電損失は

$$\tan \delta = \frac{\chi''(T)}{\chi'(T)} = \chi_{\text{eff}}', \quad (8)$$

で与えられる。一方、誘電応答の非線型性を考慮に入れると、緩和型モデルを以下の動的な緩和方程式 (TDGL 方程式) で記述できるとする。

$$\tau_0 \dot{p}(t) = - [A p(t) + B p^3(t)] - p(t) E(t), \quad (9)$$

自由エネルギー関数 $\mathcal{F}(p(t))$ は

$$\mathcal{F}(p(t)) = 2^{-1} A p^2(t) + 4^{-1} B p^4(t). \quad (10)$$

リラクサ強誘電体の場合を念頭におけば、“凍結”したローカルなモードは十分ゆっくりした運動で、

高周波電場 $E(t)$ とは decouple できるとすると(3)を参照して

$$A = (C_0) \tau_0^{-1} [T - T_0] + q(T), \quad (11)$$

と書ける ($B > 0$)。緩和方程式 (9) を解けばバイアス電界 E_0 が存在するときの非線型応答が以下のように計算される。

$$\chi_{\text{eff}}(E_0) = \chi_0 \left[1 + \frac{C_0}{T - T_0} E_0 + \frac{C_0^2}{(T - T_0)^2} E_0^2 \right] \\ = \chi_0 \left[1 + \frac{C_0}{T - T_0} E_0 + \frac{C_0^2}{(T - T_0)^2} E_0^2 \right] E_0^2, \quad (12)$$

$$\tan \delta(E_0) = \chi_{\text{eff}}' [1 - B \chi_0 \tau_0^{-1} (0)] E_0^2 \\ + H.O(E_0), \quad (13)$$

$$\chi_{\text{eff}} = \chi_0 \left[\frac{C_0}{T - T_0} + q(T) \right], \quad (14)$$

となる。GHz 帯あるいはそれ以上の交流電場に対する強誘電体の応答を議論する場合、上のような単純な緩和型モデル、かつ単分散でよいのかという問題はあるが、まず第一ステップとしてはこのような単純なモデルで実験データを詳細に吟味する必要があるだろう。どのような材料がどの周波数帯で低損失であるかの問題に答えようとするれば、誘電応答を担う実体とその運動に伴うロス機構のメカニズムを解明する必要がある。強誘電体材料の基礎的な問題が、デバイス開発と直接結びついている例である。

4 おわりに

本研究は京セラ株式会社総合研究所の共同研究者とともになされた。ここに、感謝の意を表する。

[参考文献]

- [1] *Electroceramic Thin Films Part I Processing*, O. Auciello and R. Ramesh, ed., MRS BULLETIN/JUNE, 21 (1996).
- [2] B. D. McCredie and W. D. Becker, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. Part B* 19, 461 (1996).
- [3] J. P. Libous and D. P. O'Connor, *IEEE Trans. Comp. Packag., Manufact. Technol. Part B* 20, 266 (1997).
- [4] W. D. Becker, J. Eckhardt, R. W. Frech, G. A. Katopis, E. Klink, M. F. McAllister, T. G. McNamara, P. Muench, S. R. Richter, and H. H. Smith, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. Part B* 21, 157 (1998).
- [5] H. H. Chen and J. S. Neely, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. Part B* 21, 209 (1998).
- [6] R. W. Schwartz, D. Dimos, S. J. Lockwood, and V. M. Torres, *Integrated Ferroelectrics* 4, 165 (1994).
- [7] D. Dimos, S. J. Lockwood, R. W. Schwartz, and S. T. Rodgers, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. Part A* 18, 174 (1995).
- [8] S. Nagakari, K. Kamigaki, and S. Nambu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B], 4933 (1996).
- [9] F. Fukumaru, S. Nagakari, S. Konushi, H. Nishikawa, K. Kamigaki, and S. Nambu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 541*, 573 (1999).
- [10] S. Nambu and K. Sugimoto, *Ferroelectrics*, 198, 11 (1997).

GaNAs 系混晶半導体の結晶成長とその物性評価

光材料研究分野 植杉 克弘
有機電子材料研究分野 長谷川達生

GaNAs 系混晶半導体は、従来の III-V 族混晶半導体とは異なる物性を持っており、新しい半導体材料として注目されている。GaAs に窒素を添加するとバンドギャップが大きく長波長化する巨大バンドボウイング特性を示すことから、この特異物性を利用した光通信用半導体レーザの開発が期待されている。しかし大きなミシビリティギャップのため広い窒素組成範囲での成長が困難であり、基礎物性も不明な点が多い。本研究では有機金属分子線エピタキシ法を用いて GaNAs 混晶半導体の成長を行い、その物性評価を行ったので紹介する。温度により GaAs 等の半導体のバンドギャップは変化するが、GaNAs では窒素組成の増加に伴いその変化量が減少することを見いだした。窒素組成 0.8 % 以上では室温付近でのバンドギャップの温度係数が GaAs に比べて 70 % 程度と小さくなるため、環境温度の変化に対して発振波長の安定性の高い半導体レーザへの応用が期待できる。

1 はじめに

近年、赤外域から紫外域の広範囲にわたる光デバイス材料として、GaNAs や GaNP といった III-N-V 型窒化物混晶半導体が注目されている。この系では、窒素の電気陰性度が他の V 族原子に比べて極めて大きいため、混晶組成に対して巨大なバンドギャップのボウイングを持つなど、従来の III-V 族混晶半導体の常識とは異なる物性を示す。GaAs に窒素を添加するとワイドギャップの GaN に近づくためバンドギャップは大きくなると予測されるが、巨大バンドボウイング効果により GaAs のバンドギャップよりも小さくなる [1, 2, 3]。その特性を利用して、GaNAs 系混晶半導体は新しい長波長帯光通信用半導体レーザ材料として期待されている。現在 1.3 μm 帯の光通信用レーザとして InGaAsP/InP 系をベースとしたものが用いられているが、この系では InGaAsP 量子井戸での伝導帯バンドオフセットが小さいため、環境温度の上昇により急激に特性が劣化する。そのためペルチェ素子等で温度を厳密に制御する必要があり、光情報通信網を各オフィスや家庭の端末まで広げるためには温度制御フリーの新しい光通信用半導体レーザの開発が望まれている。最近では InGaAsP/InP 系と比べて伝導帯バンドオフセットが大きくとれる GaInNAs/AlGaAs 系が提案されており、レーザ発振しきい値の高い温度安定性が

報告されている [4]。しかし、現在のところ数%程度の窒素組成の膜の作製は可能であるが、この系はミシビリティギャップが大きいため窒素組成の多い膜の作製が困難である。また、これまでに GaNAs のバンドボウイング特性が窒素組成に依存して変化することや、窒素組成増加によりバンドギャップが減少するにもかかわらず吸収係数が大きくなるなどの特異物性を報告 [2] しているが、GaNAs の基礎物性は不明な点が未だに多い。そのため高品質な III-N-V 型混晶半導体を作製する技術の開発を行い、この系特有の巨大バンドボウイングなどの基礎物性を解明する必要がある。本研究では、有機金属分子線エピタキシ法 (metalorganic molecular beam epitaxy, MOMBE) を用いて GaNAs 混晶半導体の成長を行い、そのバンドギャップの窒素組成と温度依存性について調べたので報告する。

2 実験方法

MOMBE 法を用いて半絶縁性 GaAs (001) 基板上に GaNAs 混晶半導体を成長させた。ガリウム、窒素、ヒ素の原料ガスとして、それぞれトリエチルガリウム ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TEGa), モノメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, MMHy), トリスジメチルアミノヒ素 ($\text{As}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, TDMAAs) を用いた。成長温度は 520 ~ 570 $^\circ\text{C}$ で、0.1 ~ 6.2 μm の厚さの

GaNAs 膜を作製した．高分解能 X 線回折装置を用いて作製した GaNAs 膜の窒素組成の見積もりと結晶構造の評価を行い，透過スペクトル法により光学特性を評価した．ここで紹介する GaNAs 試料はすべて GaAs 基板にコヒーレント成長しているものであり，窒素組成 4.5 % までの膜の作製に成功した．

3 バンドギャップの窒素組成依存性

図 1 は 25K と 297K で透過スペクトル法で測定した GaAs と窒素組成 0.34 %，0.80 % の GaNAs の (αE) の光子エネルギー依存性を示す．ここでは GaNAs の吸収係数で， E は光子エネルギーである．(αE) が直線的に変化することから GaNAs は直接間接遷移型であることがわかり，直線部分の延長が 0 となる吸収端からバンドギャップを求めた．GaNAs 膜中の窒素組成の増加に伴いバンドギャップが低エネルギー側にシフトしていることがわかる．室温で測定した GaNAs のバンドギャップの窒素組成依存性を図 2 に示す．図中の点線は誘電体バンド理論により求められたバンドギャップの理論値 [5] である．4.5 % の窒素組成で $1.3 \mu\text{m}$ の波長となり， $1.3 \mu\text{m}$ 帯の光通信用レーザ材料として可能性があることがわかる．1.5 % 以下の低い窒素組成領域ではバンドギャップの窒素組成依存性は誘電体バンド理論計算で説明できるが，さらに窒素組成が増加すると大きくなりすぎていく．また，第一原理計算に

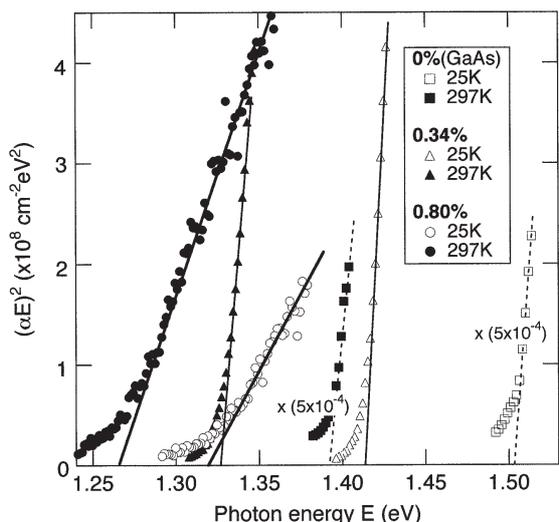


図 1 透過スペクトル法で測定した (αE) の光子エネルギー依存性．窒素組成はそれぞれ 0 % (GaAs)，0.34 %，0.80 % で，測定温度は 25K と 297K である．

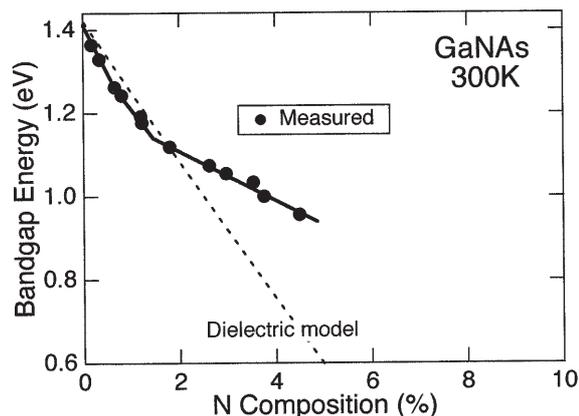


図 2 室温での GaNAs のバンドギャップの窒素組成依存性．点線は誘電体バンド理論値である．窒素組成の増加に伴いバンドギャップは低エネルギー側にシフトする．

よる報告 [6] もあるが全般的に大きくずれている．誘電体理論ではフィッティングパラメータにより実験値に合わせたにすぎないともいえ，GaNAs の巨大バンドボウイング特性を解明するにはさらに理論的，実験的に検討する必要がある．

4 バンドギャップの温度依存性

GaAs への窒素の添加はバンドギャップが大きく低エネルギー側にシフトするだけでなく，バンドギャップの温度依存性にも特徴的な物性を示すことを見いだした．図 1 で示すように，297K から 25K へと低温になるとバンドギャップは高エネルギー側にシフトするが，GaNAs のシフト量は GaAs に比べて小さいことがわかる．図 3 に 25K と 297K でのバンドギャップ差 (E_g) の窒素組成依存性を示す．窒素

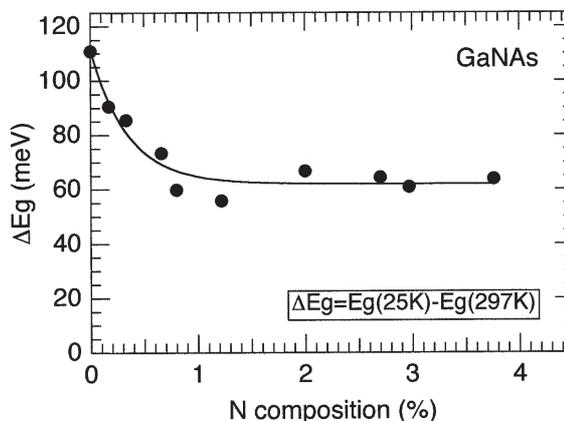


図 3 25K と 297K でのバンドギャップの差の窒素組成依存性．窒素組成の増加に伴い減少するが，0.8 % を越えればほぼ一定の値となる．

表1 Vershni relation の式 [8] $E_g(T) = E_0 - T^2 / (\alpha + T)$ のフィッティングで得られたパラメータと, Bose-Einstein expression の式 [7] $E_g(T) = E_b - \beta (1 + 2(\exp(\beta/T) - 1))$ のフィッティングで得られたパラメータ. 室温付近の温度係数 dE_g/dT は 200 - 300K でのバンドギャップの温度依存性から求めた.

Sample	N composition (%)	E_0 (eV)	α (meV/K)	α (K)	E_b (eV)	β (meV)	β (K)	$dE_g/dT \times 10^4$ (eV/K)
(a)	0	1.512	0.56	146	1.545	37	152	-5.0
(b)	2.97	1.154	0.61	560	1.202	49	285	-3.1

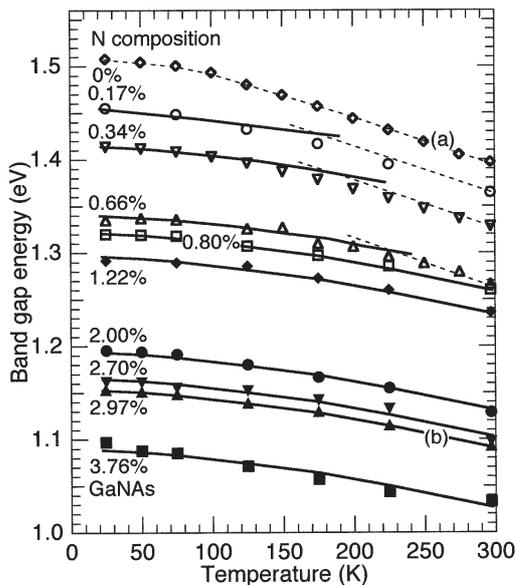


図4 様々な窒素組成の GaNAs のバンドギャップの温度依存性. 点線 (a) と実線 (b) は GaAs と窒素組成 2.97% の GaNAs で測定されたデータを Bose-Einstein expression の式 [7] を用いてフィッティングした結果を示す. 他の点線と実線は各窒素組成での温度依存性を比較するために, (a) と (b) のエネルギーシフトの傾きは同じで縦軸方向にそれぞれ移動させてフィッティングさせたものである.

組成が増加するにつれて E_g が急激に減少し, 0.80%以上の窒素組成ではほぼ一定となり GaAs の約 60%と小さくなるのがわかった.

この E_g の窒素組成依存性の起源を調べるため, 様々な窒素組成の GaNAs のバンドギャップの温度依存性を詳細に測定した (図4). 直接遷移型のバンドギャップエネルギーの温度依存性の理論式では Lautenschlager らにより提唱された Bose-Einstein expression [7] や, Varshni equation [8] の式がよく知られている. 図中の点線 (a) と実線 (b) は, GaAs と窒素組成 2.97% の GaNAs で測定されたデータに Bose-Einstein expression を用いてフィッティングした結果を示す. Varshni equation を用いてもよいフィッティングができる. それぞれのフィッテ

ィングにより得られたパラメータと, 室温付近でのバンドギャップの温度係数 (dE_g/dT) を表1に示す. 温度係数は GaNAs は GaAs に比べて 70%程度と小さくなっている.

また, 図4の (a), (b) 以外の点線と実線は, それぞれ (a) と (b) の温度によるエネルギーシフトの傾きは同じで縦軸方向に移動させたものであり, 他の窒素組成の GaNAs のデータによくフィットすることができる. 窒素組成が 0.80% から 3.76% の範囲では, 測定された温度依存性は実線によく一致しており, 同様なエネルギーシフトの温度依存性をしていることがわかる. これは図3で示した傾向に一致している. しかし, 窒素組成が 0.17% から 0.66% の試料では, (a) か (b) の一方だけのフィッティングだけでは説明できない. 低温領域では実線 (b) と同様な温度依存性を示すが, 温度が上昇するにつれてずれていき, 高温領域では点線 (a) と同様な温度依存性を示す. また, 実線と点線が交差する点は窒素組成の増加に伴い高温側にシフトしていることがわかる. これらの結果は, 異なった温度依存性を持つ2種類の窒素に関連して形成されたエネルギー準位があることを示唆する. すなわち, GaAs バンド準位と同様な大きな温度依存性を持つエネルギー準位と, 温度依存性の小さな窒素に関連した局在準位と考えられる. 前者のバンドライクな準位は低温では局在準位より高エネルギー側に位置するが, 温度の上昇に伴い温度変化が大きい局在準位とクロスオーバーしている. 0.8%以上ではほぼ同じ傾向でゆるやかに変化するため, 室温まで局在準位が寄り合っていると思われる. 窒素組成 0.8%以上の GaNAs 混晶では, 温度によるバンドギャップの変化が小さいため, この材料を用いると温度安定性の高い光デバイスの実現できると考えられる.

5 まとめ

本研究では、窒素組成 4.5 % までの GaAsN 混晶半導体の結晶成長に成功し、その光学特性の測定によりバンド構造の解明を行った。その結果、バンド構造が 2 種類の異なる温度依存性を持つエネルギー準位で形成されていることがわかった。GaNA_s バンドギャップの温度係数が GaAs に比べ小さくなることを見出し、環境温度の変化に対して動作安定性が高いレーザーの実現が可能な材料となることを示した。現在も多彩な分光学的手法を用いて GaNA_s 混

晶半導体のバンド構造の解明を進めており、今回示したように GaAsN の E₀ バンドは窒素組成の増加に伴い長波長化するが、E₁ バンドは逆に短波長化する等の興味深い物性現象も見いだしている。今後は、この新しい GaNA_s 系混晶半導体の物性をさらに解明していき、光デバイスへの応用へと進展させる予定である。

[参考文献]

- [1] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1056 (1994).
- [2] K. Uesugi and I. Suemune, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1572 (1997).
- [3] K. Uesugi, N. Morooka, and I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 74, 1254 (1999).
- [4] N. Nakahara, M. Kondow, T. Kitatani, M.C. Larson, K. Uomi, IEEE Photon. Technol. Lett. 10 487 (1998).
- [5] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4413 (1999).
- [6] L. Bellaiche, S.H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 70, 3558 (1997).
- [7] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, M. Cardona, Phys. Rev. B35, 9174 (1987).
- [8] Y.P. Varshni, Physica (Utrecht) 34, 149 (1967).

真正粘菌変形体における原形質流動の自己組織化

細胞機能素子研究分野 西山宣昭
情報数理研究分野 柳田達雄

数十 μm 程度の大きさを持つ真正粘菌の微小変形体を用いて、変形体のサイズの増大に伴う原形質往復流動の秩序化過程を明らかにした。往復流動は定常的に起こっておらず間欠的であるが、大きなサイズの変形体では往復流動の起こる時間が長くなる傾向が見られた。このようなサイズ効果を説明するモデルとして、定常点とリミットサイクルとの共存系およびその結合系を考えた。

1 はじめに

真正粘菌変形体は、多核のアメーバ様単細胞である。栄養が十分ある場合には、約 10 時間周期の同調した核分裂を繰り返すが、細胞質の分裂は起こらない。したがって、単細胞のまま数十 μm にも及び大きさに成長する。変形体では、1 ~ 2 分周期の激しい原形質往復流動が観察される。これは、巨大な変形体における代謝など細胞内化学反応の空間的不均一性を回避し、一個体としてのまとまりを維持する役割を担っていると考えられる。一方、数十 μm 程度の微小変形体では、原形質流動は微弱で、その方向も定まらない。この程度の大きさでは、細胞内での物質輸送は、拡散によって十分達成されるものと考えられる。つまり、変形体には自身のサイズに見合った原形質流動を発生させる自己制御機能の存在が示唆される。本研究では、変形体のサイズ増大に伴って、微弱かつ無秩序な流れが、周期的な方向性を持った往復流動へと徐々に自己組織化されていくかを明らかにし、そこに利用されている非線形ダイナミクスを実現する数理モデルの構築を目的とした。

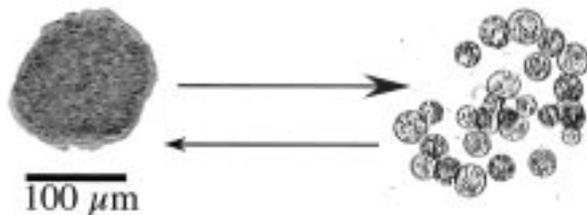


図1 低温処理や近赤外光照射によって誘導される変形体のフラグメンテーション

2 実験方法

2.1. 変形体の調製および原形質流動の観察

図1に示すように、低温処理あるいは近赤外光照射により、変形体は約 8 個の核を含む球状の微小変形体に過渡的に分裂する（フラグメンテーション [1]）。この現象を利用してサイズの異なる変形体を系統的に調製した。22℃で培養した変形体の一部を直径約 100 μm の大きさに切り分けた。これらを 12 ~ 15℃に 5 時間放置して低温処理することにより、球状の微小変形体を得た。顕微操作して、任意の数のフラグメントを単離、接触させ、室温に放置した。2 ~ 3 時間後には完全に融合した。融合させるフラグメントの数をえることにより、系統的にサイズの異なる変形体を得た。原形質流動、細胞形状の時間的変動を SIT カメラ（CTC-9000, Ikegami Tsushinki Co.）を通してタイムラプスビデオ（BR-S925, Victor）に録画した。

2.2. 微小変形体における F - アクチンの観察

1. の方法で得た微小変形体を、Triton X-100 を含む固定液（2 % glutaraldehyde, 2 % paraformaldehyde, 50mM KCl, 25mM EDTA, 0.5% Triton X-100, 10mM K-phosphate buffer pH7.0）で浸し、10 分間 4℃に放置した。引き続き Triton X-100 を含まない上記固定液で室温下 30 分間処理した。固定液を洗浄後、20 μM ローダミンファロイデンにより細胞内 F - アクチンを特異的に標識し、共焦点レーザーキャナーユニット（CSU10, Yokogawa）を装着した蛍光顕微鏡（Diaphot-TMD, Nikon）に

より観察した．568nm Kr-Ar レーザー（50643-50YB, Yokogawa）で励起し，冷却 CCD カメラ（RTE/CCD-1300-Y, Princeton Instruments Inc.）を経て蛍光像をコンピュータに取り込み，コントラスト補正などの画像処理を行った．

3 結果および考察

3.1. 原形質流動のサイズ依存性

図 2 (a) に，単一フラグメントについての原形質流動，細胞形状の観察例を示す．約 2 時間の観察時間内に，球状の形態をとる状態と激しい細胞変形

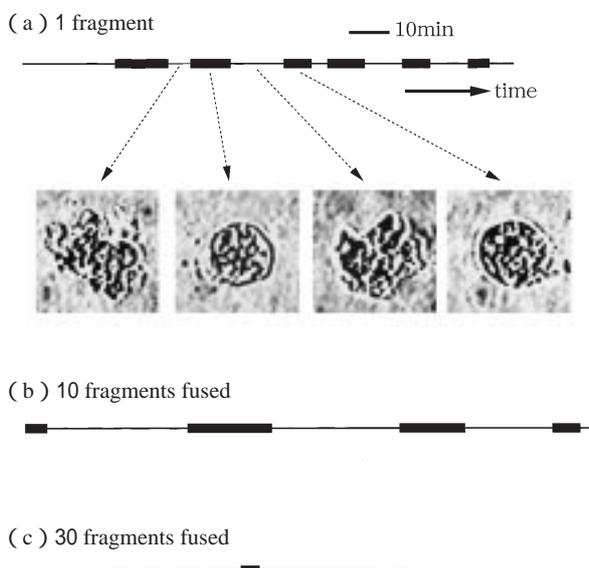


図 2 フラグメントを接触，融合させて得た変形体における原形質流動と細胞形状の時間変化を示したもの．太線は，球形で微弱かつランダムな原形質流動が起こっている時間領域を示している．細線の領域は，激しい細胞変形を伴う往復流動が起こっている時間帯．

を示す状態とが交互に起こることがわかった．球形の時間帯では，細胞内顆粒の動きは微弱かつランダムであるのに対して，細胞変形を繰り返す不定形の時間帯においては，変形に追従した原形質流動が認められた．図 2 (b) は，10 個のフラグメントを接触，融合させて得た変形体についての観察例である．1 個のフラグメントの場合と同様に，方向性のない微弱な流れを示す球形の状態と，秩序立った原形質流動を伴って激しく細胞の変形が起こる状態とが現われた．(a) に比べて，より明確な往復流動が

認められた．ただし，その方向は安定せず，数周期ごとに不規則に変化した．図 2 (c) は 30 個のフラグメントを接触，融合させた場合の結果で，球形の状態は観測時間内にわずか 1 回だけ現われ，顕著な往復流動が長時間にわたって観察された．以上のことから，微小変形体においては，原形質往復流動は間欠的に発生し，変形体サイズの増大とともにその発生時間が長くなり，十分な大きさの変形体における定常的な往復流動に至るものと考えられる．本研究室の古家らにより，細胞内顆粒の速度の変形体サイズ依存性が測定されている [2]．図 3 に示すよう

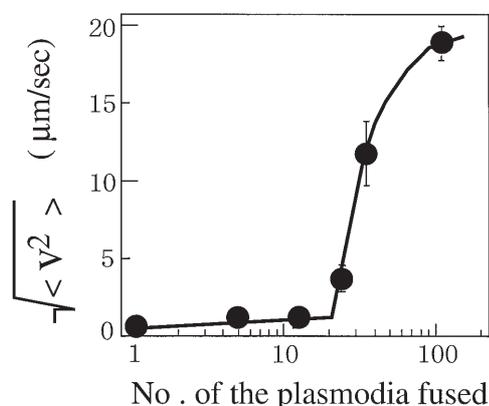


図 3 変形体内顆粒の速度のサイズ依存性 (Koya and Ueda 1998)

に，25 個程度のフラグメントによる変形体サイズを境にして，急激に速度が上昇している．このしきい値が定常的な往復流動発現に対応するものと考えられる．

以上のように，微小変形体においては，原形質の往復流動は定常的に発生しておらず，間欠的である．すなわち，定常状態（微弱かつランダムな流れの状態）と振動状態（往復流動の状態）との間を遷移している．そして，サイズの増大とともに振動状態が優勢になるものと考えられる．このようなダイナミクスを説明する数理モデルとして，定常点とリミットサイクルとの共存系が考えられる．亜臨界型のホップ分岐を示す力学系では，2 つの分岐点の間で安定な定常状態と安定なリミットサイクルの共存が可能である．両者の間のセパトリックスを越えるような適度な摂動により，定常状態と振動状態との切り替えが実現する．このようなダイナミクスを示す化学反応系としては，Briggs-

Rauscher 反応や, Moran と Goldbeter による酵素反応モデル [3] などが知られている。特に, 後者のモデルでは, 相空間において定常点とリミットサイクルとが局所的に接近しており, わずかな摂動によって両者間の遷移が可能である。以上述べた共存系を拡散により結合していき, サイズの増加に伴う系全体のダイナミクスの変化を計算機実験により調べる予定である。

3.2. 微小変形体における F - アクチンの分布

図 2 (a) の単一のフラグメントにおける F - アクチンの分布を図 4 に示した。(a) は細胞変形を示す状態, (b) は球形の状態での F - アクチンに特異的

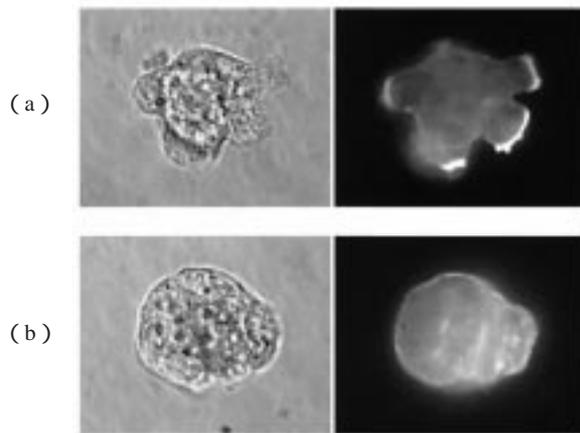


図 4 単一のフラグメントにおける F - アクチンの分布。左は, 位相差像。右は, F - アクチンに特異的に結合したローダミンの蛍光像。

に結合したローダミンの蛍光像である。(a) では, 細胞体から四方に伸びる偽足の先端部に F - アクチンの集積が認められる。(b) では, 数本の細いフィラメントが認められるが, むしろ細胞全体にわたって均一に無構造な F - アクチンが分布しているように見える。このことから, 図 2 の激しい細胞変形を伴う往復流動の状態(振動状態)には, F - アクチンの時間空間的な周期的変動が関わっているものと考えられる。

細胞性粘菌のアメーバ細胞において, F - アクチンの円形波やらせん波など, 振動媒質で知られる化学波が観察されている [4]。F - アクチン波の伝播には, G - アクチンの重合と F - アクチンの脱重合とが関わっている。これらの過程は, コロニンや ABP-50 などの多くのアクチン結合蛋白質(ABP)により制御されている。さらに, ABP 活性の主な調節因子として Ca イオンが知られている。細胞内における Ca イオンの濃度振動や化学波は, 多くの細胞で観察されている。Ca イオンの濃度振動は, 真正粘菌変形体においても起こっており, 先に述べた定常点とリミットサイクルとの共存に基づくモデルの分子の実体として, Ca イオンを想定することは興味深い。微小変形体における Ca イオンの時空間的変動と往復流動の自己組織化との関係を実験的に明らかにする予定である。

[参考文献]

- [1] Kakiuchi, Y. and Ueda, T. *Protoplasma* 206(1999)131-136.
- [2] Koya, S. and Ueda, T. *ACH Models Chem.* 135(1998)297-304.
- [3] Moran, F. and Goldbeter, A. *Biophys. Chem.* 23(1985)71-77.
- [4] Vicker, M. G., Xiang, W., Plath, P. J. and Wosniok W. *Physica D* 101(1997) 317-332.

Control of GaN structural dimensions

Satoru Tanaka Laboratory of Optoelectronics

Abstract

GaN quantum structures with various fractional dimensions were fabricated on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces. The $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surface was treated with a Si antisurfactant prior to the GaN deposition. This treatment was found to be effective in modifying structural dimensions of the thin GaN layer. Without Si a GaN quantum well structure having a dimensionality of 2 was achieved in step flow growth mode. As the deposited amount of Si was increased, a morphological transition from 2D to 0D occurred. At some Si doses the resulting structures possessed fractional dimensions. We observed that GaN quantum structures with various fractional dimensions could be controllably fabricated solely by varying the total amount of the deposited Si antisurfactant.

1 Introduction

During recent years the progress in developing GaN-related optical devices, for example InGaN quantum well (QW) laser diodes, has been significant. However, the lasing or luminescence mechanisms are still controversial in this material system mainly because of the presence of strong piezoelectric fields and compositional fluctuations, which affect the optical transition energies. Exciton localization at the potential minima created by a phase separation in InGaN QWs is believed to have a significant impact in improving the performance of optical devices made from these materials. Quantum dot (QD) and other low-dimensional structures, in which the excitons are confined in a space of reduced dimensionality, are considered to strongly modify the optical properties [1, 2]. It is known that an integer-dimensional modeling does not perfectly describe the experimental reality in such systems. Instead models utilizing fractional dimensions (FDs) have been found to be more suitable [3, 4]. The present work is a continuation of previous studies of GaN QDs grown on AlGaIn surfaces using an antisurfactant [5, 6]. Here we describe the formation mechanisms of GaN QDs and propose new quantum structures with various

FDs. These structures may constitute suitable systems to study in order to improve the understanding of the relation between the luminescence energy and the degree of exciton localization as previously investigated theoretically [4].

2 Experimental

The GaN structures were grown on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($X \approx 0.15$) surfaces which were deposited on AlN/Si-face on-axis 6H-SiC (0001) substrates by horizontal-type metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) system. After depositing a ~ 1.5 -nm-thick AlN buffer layer [7], the approximately 0.6- μm -thick $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer was grown. The atomically smooth surfaces of the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers were confirmed by atomic force microscopy (AFM). To achieve FD structures or QDs, the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surface was treated by tetraethylsilane ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: TESi), followed by the deposition of ~ 1 -2-nm-thick GaN.

3 Results

AFM graphs of the samples at various Si doses: 14 nmol, 47 nmol, and 149 nmol are shown in Fig. 1 (a)-(c). With no TESi treatment a clear step and terrace

feature was observed (not shown). This indicates that the GaN growth mode on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces under the experimental conditions used here is step-flow. Thus, GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum well structures having an abrupt interface can be achieved. As the deposited amount of Si increased, a morphological transition from 2D to 0D occurred. A clear step flow feature (2D) was transformed into a 0D structure in Fig. 1 (c) via several FD structures. The Figs. 1 (a) and (b) demonstrate the FD structures. The dimensionality of

each structure is difficult to determine, however, it is clear that each structure possesses a FD between 0 to 2D. For example, Fig. 1 (b) shows a quantum structure having a dimension close to 2 because of the fluctuated step feature and the high density of nano-holes. From this result we conclude that GaN quantum structures with various FDs can be controllably achieved by varying the amount of Si deposited on the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surface before growth of the final GaN layer.

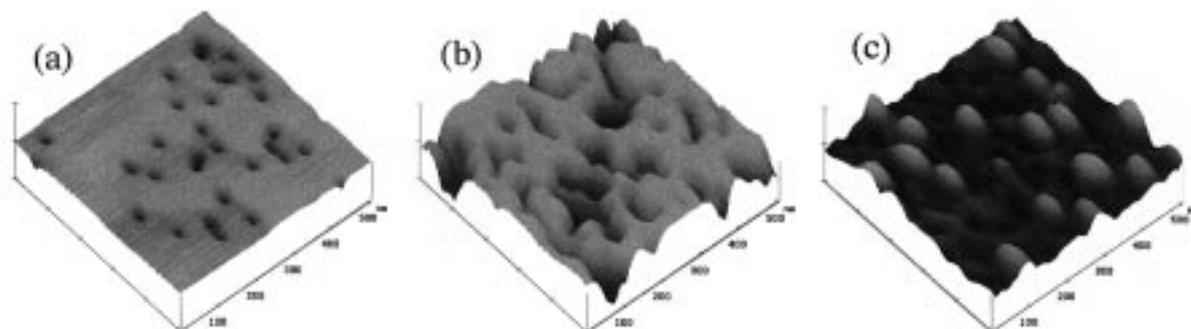


Figure 1. Effects of the Si dose on the GaN morphology. Note that the GaN structural dimension is changed from quasi-2D (a) to 0D (c).

4 Summary

GaN quantum structures with various fractional

dimensions were demonstrated. The use of an antisurfactant on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ surfaces was shown to be effective in modifying structural dimensions.

References

- [1] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura., *Appl. Phys. Lett.* 70, 981 (1997)
- [2] K.P. O'Donnell, R.W. Martin, and P.G. Middleton, *Phys. Rev. Lett.* 82, 237 (1998)
- [3] X-F. He, *Phys. Rev. B* 43, 2063 (1991)
- [4] P. Lefebvre, P. Christol, H. Mathieu, and S. Glutsch, *Phys. Rev. B* 52, 5756 (1995)
- [5] S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* 69, 4096 (1996).
- [6] P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, and Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1104 (1998).
- [7] S. Tanaka, S. Iwai, and Y. Aoyagi, *J. Cryst. Growth* 170, 329 (1997).

フォトニック結晶と輻射場の制御

量子機能素子研究分野 井上久遠, 河合紀子

半導体光導波路に穴を周期的に開け, さらに入出力用の導波路を付けたスラブ型 2 次元フォトニック結晶を作製し, その特性を調べた. 固有モードは存在しないが, 2 次元面内で光の伝播方向に 5 ~ 10 の穴の列 (5 周期以下) をもつ試料でも, 条件によっては輻射場, 光の伝播特性の制御が可能であることがわかった.

1 序

フォトニック結晶とは, 誘電率が光の波長程度で周期的に大きく変化する人工結晶をいう. 誘電体多層膜は 1 次元方向にのみ周期変化をもつ 1 次元結晶の 1 例であって古くから知られている. 2 次元, 3 次元結晶では, それぞれ 2 次元面内で輻射場, 並びに光の伝搬特性をかなりの程度一般的に制御することができるために, 物理学から光エレクトロニクスの応用に至る広い分野で研究が活発化している. フォトニック結晶中の電磁波のモードは, 通常 (光の透明領域) のような媒質の場合と著しく異なる. 周期性の反映の結果として電磁波のエネルギー - 波数ベクトルの分散関係は, 半導体の電子状態に対する場合と類似してバンドを形成する. 特別の場合には, あるエネルギー (周波数) 領域であらゆる方向 (3 次元) もしくは, ある特定の方向のある角度範囲に亘って電磁波のモードが存在しなくなる. この周波数領域をフォトニックバンドギャップとよぶ. また, フォトニック結晶中に部分的に適切な乱れを導入すると, 半導体の不純物準位に形式的に対応してバンドギャップ中に局在モードを創ることもできる. これらのフォトニックバンドギャップ, あるいは局在モードを利用する他に, 特異なバンドの分散特性を利用して上に述べた輻射場, 光の伝搬特性の制御ができる. 特異なバンドの例として, 1) 状態密度が異常に大きい, すなわち群速度が極端に小さい光の周波数がごく一般的に存在する, 2) 電磁波モードの対称性がバンドによって異なる事実, 例えば, 外部の平面波と結合できない '非結合モード' が普遍的に存在する, 3) バンドの多価性が生じ, 特異点がしばしば出現する, などの事実を利用す

る.

2 スラブ型 2 次元フォトニック結晶の作製と特性

現実には 3 次元フォトニック結晶を作製することは容易ではない. 一方, フォトニック結晶による能動素子, および受動素子を構成要素として含むような 2 次元光集積回路の開発は魅力に富んでいる. この立場からは, 純粋な 3 次元結晶の代わりに, 従来の半導体光導波路による上下方向の光の閉じ込めを用いたスラブ型 2 次元結晶 (準 3 次元) を利用する考えが有望である [1, 2]. 我々は, 光導波路の一部に周期的に穴を開けて, かつ入出力用の導波路を

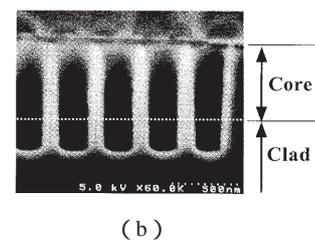
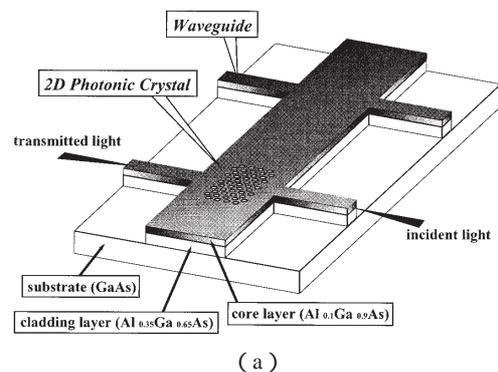


図1 (a) 試料の概念図 (b) 断面の SEM イメージ

もつエアロッド試料を作製して(図1), その特性を解明する研究を進めている. 第一段階として作製した試料は, GaAs 下地結晶に $2 - \mu\text{m}$ の厚さの $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ をクラッド層, $0.5 - \mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{As}$ をコア層としてエピタキシャル成長させ, リソグラフィ, ドライエッチングにより $0.7 - \mu\text{m}$ の深さの穴を開けたものである. さらに, エッチングにより $3.0 - \mu\text{m}$ 幅の導波路を形成した. 作製したフォトニック結晶は3 方晶で, 2 次元ブリュアンゾーンの対称性の高い $-X$, および $-J$ 方向に光を伝播させることができるもので, その方向に, 5, 10, および 20 列(周期 N はこの半分)をもついろいろな試料である[3]. 格子定数 a , 空気の占有率 f に関しても, それぞれ $0.25 \sim 0.35 \mu\text{m}$, $0.25 \sim 0.50$ の範囲の多くの試料を準備した[3]. チタンサファイアレーザーを用いて, $0.85 \sim 1.10 \mu\text{m}$ の範囲で透過率の波長依存性を測定した. なお, 入出力用の光導波路は, 上下方向に関しては TM および TE の基本モードのみが伝播できる. これらは, フォトニック結晶では電場および磁場がエアロッドに平行なモードにそれぞれ対応する.

図2(a)に透過スペクトルの1例を示す. この例を含めて多くの測定結果は, 試料の有効屈折率を 3.39 としてエアロッドが無限に長い場合のバンドの計算結果[図2(b)]で概ね説明できる. 図2では, $-X$ 方向の E 偏光に対する第2バンドギャップ, 並びに非結合バンドによる透過率の減衰が観測されている. 僅か5列(2.5周期)の試料でギャップでの透過光の減衰量が 25dB 以上であることは注目に

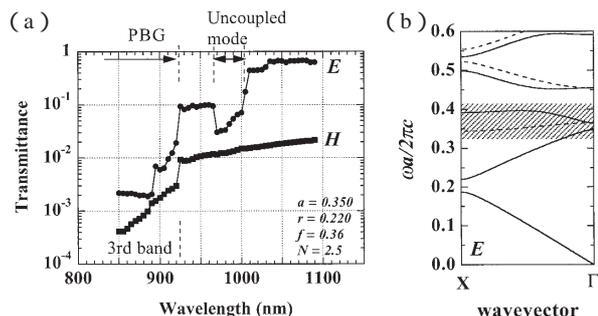


図2 (a) E, H 偏光の透過スペクトル (b) E 偏光のフォトニックバンド構造. 観測領域は斜線で示されている部分で, 実線, 破線はそれぞれ, 偶, 奇対称モードをあらわす

値する. なお, 10 列(5 周期)では 39dB の減衰である.

ごく最近, MIT のグループが, この様なスラブ結晶(ただし, 無限に広い場合)の固有モード(表面モード)の存在条件と, フォトニックバンドギャップの有無について理論的考察を行っている[4]. 今回の試料では厳密な意味では固有モードは存在しない. しかしながら, E 偏光では, $N < 5$, $f < 0.36$ の試料の第2バンドでの絶対透過率は 40%以上場合によっては 80%に達しており, したがって現実には輻射場の制御に十分に役に立つというのが一応の結論である. ただし, いくつかの問題も生じている. 現在, 格子定数をさらに小さくして第1ギャップに達するような試料, 並びに穴をさらに深く掘った試料の特性を調べている.

なお, 試料はフェムト秒テクノロジー研究機構(FESTA)と共同で作製した.

[参考文献]

- [1] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn, *Photonic Crystals* (Princeton Univ. Press, Singapore, 1995).
- [2] D. Labilloy *et al.*, Phys. Rev. Lett. 79, 4147 (1997).
- [3] K. Inoue, N. Kawai *et al.*, CLEO Pacific Rim '99, vol. 2, 563 (IEEE, New Jersey, 1999).
- [4] S. G. Johnson *et al.*, Phys. Rev. B60, 5751 (1999).

集積型金属錯体 LB 膜の非線形光学特性

量子機能素子研究分野 川俣 純

非線形光学定数測定法が要求する安定かつ良質な試料を、金属錯体により作製することは難しいため、金属錯体の非線形光学挙動はこれまで殆ど調査されてこなかった。当研究分野では、粘土鉱物単一層と金属錯体とを集積化した Langmuir-Blodgett (LB) 膜が機械的・熱力学的に安定で、非線形光学定数測定に好適であることを見いだした。現在、様々な粘土や金属錯体からなる集積型 LB 膜を作製し、その二次の非線形光学定数を系統的に調査している。

1 はじめに

遷移金属と有機物による配位子からなる金属錯体は、配位子から中心金属への電荷移動 (Charge Transfer; CT), 或いは、中心金属から配位子への CT により、中心金属や配位子単体の場合には見られない新たな電子状態が発現する。それに起因して、光学的、電気的、磁気的性質などにおいて、物性の観点から興味深い性質を示す例が数多く報告されている¹⁾。

これら錯体の伝導性・磁性に関しては、分子構造や結晶構造と物性測定の対比から、分子及び結晶の設計指針が導かれ、所望の物性を持った材料を設計することがある程度まで可能となってきている¹⁾。一方、錯体の光物性、特に非線形光学特性に関する実験的研究は少なく、未だ実験データの蓄積に立脚した明確な材料設計指針が提示されるには至っていない。その主たる理由は、通常用いられる非線形光学定数評価法が要求する、安定かつ良質な試料を得る事に多大な努力が必要だからである。

数少ない実験の中で、いくつかの錯体の非線形光学定数が、代表的な単一化合物の非線形光学定数より大きい例が報告されている²⁾。この事は、錯体が潜在的に大きな非線形光学定数を持つ可能性を示唆している。加えて、CT 相互作用に起因する非線形光学効果は極めて大きいとの理論的予測もある³⁾。さらに、錯体には、発現する様々な物性、即ち、導電性や磁性などと、高い光学的非線形性を併せ持つ事により実現する、新たな機能を持った材料群を創製できる可能性が秘められている。以上の事情から、錯体の非線形光学特性の実験的研究には大きな

関心が寄せられている。特に、伝導性・磁性等の材料設計と同様に、非線形光学特性に優れた材料を効率よく得るための分子設計指針を導き出す事が渴望されている。そのためには、多くの錯体に対して、分子構造の変化に対する非線形光学定数の変化を系統的に調査することが不可欠である。

2 LB 膜利用の利点と問題点

実際の錯体結晶においては、構成分子が対称中心を持たずに配向することは極めて希で、二次の非線形光学効果は発現しない事が多い。しかるに、水平付着法で得られる LB 膜では、分子の再配列が起こらなければ、分子配列が一方に揃った、対称中心を持たない系が実現できる。二次の非線形光学応答は、結晶中での分子配列に非常に敏感である。従って、我々が目的としている、物質の変化に対する二次非線形光学定数の変化に関する系統的な調査を行う対象として、分子配列を固定できる LB 膜の利用は非常に好都合である。

しかるに、対称中心のない X 型や Z 型の膜は、機械的・熱力学的に不安定で、対称中心のある Y 型膜に再配列を起こすことが多い。この事が、これまで錯体 LB 膜の非線形光学定数の測定を妨げてきた大きな要因の一つとなってきた。

3 粘土 - 金属錯体ハイブリッド LB 膜

粘土鉱物がイオン性分子や極性分子と混ざるだけで自発的に分子を層間に取り込み、層間化合物を形成することは良く知られている。そこで、粘土単一層と金属錯体の LB 膜を集積化する事による、安定かつ堅牢な金属錯体 LB 膜の作製を試みた。

粘土 - 金属錯体 LB 膜の製法を図 1 に示す。陽イオンの単分子膜を粘土の水分散液の上で形成する

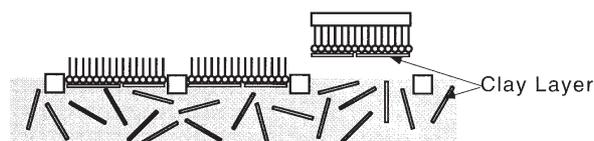


図 1, 粘土 - 金属錯体ハイブリッド膜の作製方法。

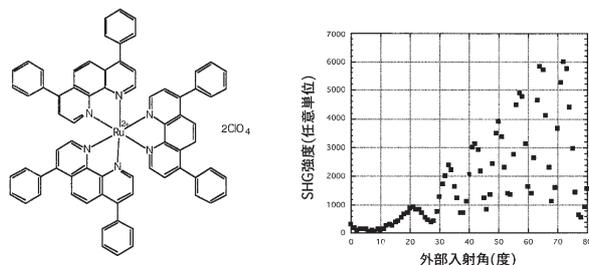


図 2, 粘土 - 金属錯体ハイブリッド膜の SHG 測定例。用いた金属錯体 [Ru(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)](ClO₄)₂ の構造式と、そのモンモリロナイトとのハイブリッド膜の干渉フリンジ測定結果 (入射光, SH 光ともに p 偏光)。

と、剥離した粘土層が静電気力によって膜に張り付き、その結果粘土単一層に裏打ちされた金属錯体の単分子膜が形成される。それを累積することで、LB 膜が得られる。

SHG 測定結果の一例として、水平付着法で作製した (モンモリロナイト) - [Ru(4,7 - diphenyl - 1,10 - phenanthroline)](ClO₄)₂ ハイブリッド単分子膜の光第二高調波発生 (SHG) 干渉フリンジパターンを図 2 に示した。明瞭な干渉フリンジパターンが観測されている。SHG 強度の経時変化の実験から、この膜が、少なくとも一ヶ月は再配列を起こさず、SHG 挙動の研究に極めて好適であることを確認した。現在は、SHG 強度の粘土依存性、粘土濃度依存性、金属錯体の変化による強度変化など様々な試料に対し様々な観点から詳細な検討を加え、膜の構造並びに構成物質の変化に対する非線形光学挙動の変化について調査しているところである。

以上のように、これまで錯体 LB 膜の非線形光学測定を妨げてきた多くの問題を解決し、順調にデータが採集できるようになった。従って、近い将来、錯体による非線形光学材料の分子設計指針がある程度導けるものと考えている。

謝辞

本研究は、北海道大学大学院・理学研究科、山岸皓彦教授・尾形雄一郎氏との共同研究である。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- [1] 日本化学会編：電子系有機固体；分子設計・電子物性（電荷とスピン）・応用，季刊化学総説 35（学会出版センター，1998）
- [2] H. S. Nalwa: Advanced Material, 5(1993)341-358.
- [3] 十倉好紀：“有機非線形光学材料の新しい可能性”，日本化学会編：非線形光学のための有機材料，季刊化学総説 15（学会出版センター，1992）191 - 203 。

DNA 複合単分子膜を場とした光誘起電子移動

分子認識素子研究分野 居城 邦治, 池田 俊明, 下村 政嗣

二重らせん DNA はその内部に 電子を多く含む核酸塩基対が 1 次元にスタックしていることから電子機能材料として注目されている．ここでは電子ドナー分子を含む気水界面単分子膜と DNA を複合化することで作製したポリイオンコンプレックス単分子膜を電極上に固定化して，電気化学的手法により DNA を場とした光誘起電子移動を調べた．

1 はじめに

DNA (デオキシリボ核酸) は，地球上のすべての生物が持っている有機化合物であり，遺伝をつかさどる，いわば生命の設計図である．DNA の二重らせん構造の中では，電子に富む塩基対が密に重なり合っていることから，DNA の電子移動媒体としての可能性が最近指摘されている [1]．二重らせん DNA の直径は約 2nm であるが，その長さは数 mm に達するものもある．我々の研究室では，このような細長い DNA を伸ばし，固体表面上に並べて新しい有機分子素子を作製することを目指している [2 - 4]．ここでは，DNA にインターカレーションし，かつ電子ドナーとして働く $C_{18}AO^+$ とカチオン性マトリックスである $2C_{18}N^+ + 2C_1$ からなる二成分単分子膜と DNA との複合単分子膜を Langmuir-Blodgett (LB) 法で電極基板に移し取り，電気化学的手法により光電流を測定することで，DNA の光誘起電子移動特性を調べた．

2 実験

核酸高分子およびアニオン性高分子水溶液上に二成分単分子膜 ($C_{18}AO^+$ と $2C_{18}N^+ + 2C_1$) を作製し，分子占有面積 1.4nm^2 において ITO 電極上に垂直浸漬法により 1 層を移し取り修飾電極を作製した．この修飾電極を犠牲還元剤である EDTA を含む支持電解質に浸漬して，紫外線をカットした水銀ランプからの光を照射して光電流をポテンシオスタットにより測定した．(図 1) また，488nm のパルスレーザー光を照射して，ピコ秒蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクス社) によりガラス基板に移し取った単分

子膜中に含まれる $C_{18}AO^+$ 分子の蛍光寿命の測定をした．

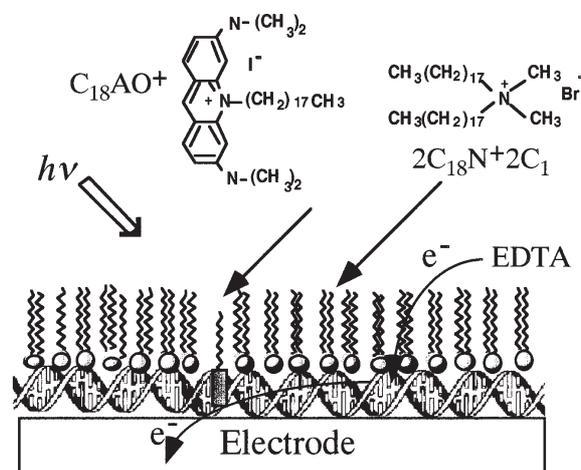


図 1 DNA と複合化した二成分単分子膜における光誘起電子移動の模式図

3 結果および考察

各下水相上で作製した二成分単分子膜の蛍光強度及び蛍光寿命を図 2 に示す．Poly (A) ・ Poly (U) 上では $C_{18}AO^+$ のインターカレーションにより蛍光強度の著しい増大が見られた．それに対してグアニンを含む Poly (G) ・ Poly (C) 上では蛍光消光が観察された．Poly (G) ・ Poly (C) 上では，蛍光強度の相対値が寿命の相対値より小さいことから，グアニンとの電子移動による静的消光が起きていると考えられる [5]．

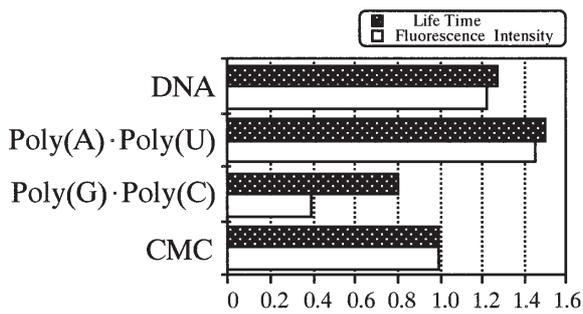


図2 各複合単分子膜の蛍光強度及び蛍光寿命

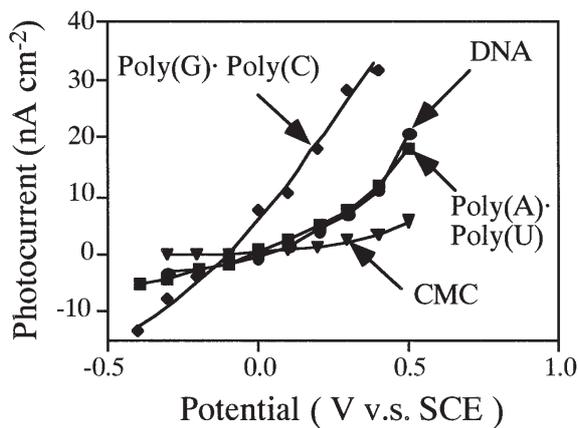


図3 各修飾電極の光電流 - 電圧曲線

図3に各高分子と複合化した二成分単分子膜修飾電極の光電流応答を示す。対照として用いたカルボキシメチルセルロース(CMC)より核酸ポリマーの方が大きな光アノード電流を発生した。アクションスペクトル測定より、光電流の発生は $C_{18}AO^+$ 分子のアクリジンオレンジ励起に基づくものであることがわかった。 $C_{18}AO^+$ は核酸ポリマーにインターカレートするために、CMC複合膜に比べ蛍光寿命が伸び(図2)、その結果大きな光電流を発生したと考えられる。それに対して、寿命の短いPoly(G)・Poly(C)の複合膜において最も多くの光電流が発生した。Poly(G)・Poly(C)では $C_{18}AO^+$ の蛍光が静的に消光されること、また4種類の核酸塩基の中でグアニンの酸化還元ポテンシャルが最も高いことから、 $C_{18}AO^+$ の励起状態がグアニンを酸化しているものと思われる。すなわち、光励起された $C_{18}AO^+$ 分子へグアニンから電子移動がおき、グアニンのカチオンラジカル(ホール)が形成される。生成したホールがスタックしたグアニン残基間を効率よく移動するならば、 $C_{18}AO^+$ がインターカレートしたPoly(G)・Poly(C)は光導電性を示すと考えられる。

[参考文献]

- [1] J. A. Cowan, *JBIC*, 3, 195 (1997)
- [2] K. Ijro, M. Shimomura, M. Tanaka, H. Nakamura, and K. Hasebe, *Thin Solid Films*, 284-285, 780 (1996)
- [3] K. Kago, H. Matsuoka, R. Yoshitome, H. Yamaoka, K. Ijro, M. Shimomura, *Langmuir*, 15, 5193 (1999)
- [4] K. Ijro, T. Ikeda, M. Shimomura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 327, 45 (1999)
- [5] H. Sugiyama and I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7063 (1996)

光断層イメージングシステムを用いた脳機能計測

超分子分光研究分野 星 詳子

64 チャンネル時間分解光断層イメージングシステムを用いて digit span backward task による脳の賦活部位を 8 人の健康成人を対象に検討した。4 人の被験者で右側、他の 4 人では左側の dorsolateral prefrontal cortex (DLPFC) で有意な酸素化ヘモグロビンの増加が認められたが、右側で増加を認めた被験者の方が task performance は良かった。従って、この task はワーキングメモリに關与する部位を賦活化し、また視覚空間的ワーキングメモリ - が task 遂行に有利に働くと思われた。

1 はじめに

近赤外分光法は近赤外光を生体に照射し、透過してきた光の強度を測定することにより、組織中のヘモグロビン (Hb) の濃度変化を求めることができる。本法は脳神経活動にカップリングした血流の変化に伴う Hb の濃度変化を測定することにより脳の活動状態を捉えることができ、新しい脳機能計測法として注目されている [1]。一般に市販されている近赤外分光装置は連続光を光源としており、このタイプの装置では生体における光路長を測定することができないため変化量の絶対値を算出することはできない。しかし、脳機能の局在を画像化するためには複数の部位を測定し、それぞれの部位で時間分解計測を行って平均光路長をもとめ変化の絶対値を算出する必要がある。そこで開発されたのが、通産省と NEDO のプロジェクトによる 64 チャンネル時間分解光断層イメージングシステムである [2]。

digit span backward task は古くから知能検査に用いられてきたが、その psychological process におけるワーキングメモリ - の関与については今だ異論が多い。そこで今回は 64 チャンネル時間分解光断層イメージングシステムを用いて digit span backward task によって賦活される部位を調べ、同時に本システムの有用性を検討した。

2 対象と方法

2.1, 対象

8 名の健康成人 (女 4, 男 4, 21 - 33 歳) を対象とした。被検者よりインフォームドコンセントを得た後各測定を行った。

2.2, 64 チャンネル時間分解光断層イメージングシステム

システムのブロックダイアグラムを図 1 に示す。3 波長 (780, 805, 830nm) のピコ秒の短パルスレーザー光を光源とし、中央が送光用、外側が受光用のライトガイドを通じて光を照射し、透過光をそれぞれ 64 個の時間分解計測システムに導いて酸素化 (oxy-Hb) と脱酸素化 Hb (deoxy-Hb) の変化量をモル濃度で算出し画像化を行う。

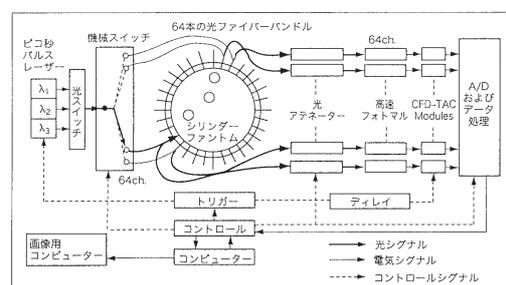


図 1 64 チャンネル時間分解光断層イメージングシステムのブロックダイアグラム

2.3, digit span backward (DB) task

被検者は読み上げられた 3 桁の数字を逆順に復唱し、正確に言えた時は桁数を順にあげていき、でき

ない時はまた3桁へ戻した．コントロールタスクとして順方向に復唱する digit span forward (DF) task を用いた．

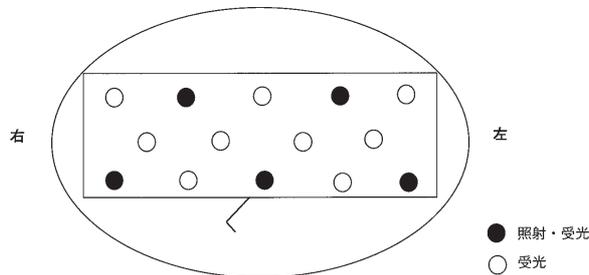


図2 ライトガイド設置部位

2.4, 測定手順

今回は14チャンネルを用い、ライトガイドを図2に示す様に前額部に設置した．被検者は薄暗い静かな部屋で椅子に座り閉眼で5分以上安静状態を保った後2分間のDFtaskを行い、さらに5分おいて2分間DBtaskを行った．それぞれのtask直前98秒間の安静時とtask開始10秒後より98秒間の測定を行なった．まず、それぞれtask中のHbの値と直前の安静時の値の差を計算し(DF-rest, DB-rest), 次にDB-restとDF-restの差画像を求めた．検査終了後MRIでライトガイドが設置された部位を確かめ、これに基づいて3-D MRI画像に光イメージングの結果を重ねた．

3 結果(表1)

光脳機能計測ではoxy-Hbが脳血流変化の良い指標であり、ここではoxy-Hbの結果を示す．4名の被験者において左側のDLPFCで有意なoxy-Hbの増加が認められ、他の4名では右側のDLPFCで増加が認められた．oxy-Hbの増加量は被検者により異なり、ここで観察された左右差やtask

performanceとの間に相関は見られなかった．task performanceはDFtaskでは被験者間に差は認められなかったが、DBtaskでは右側DLPFCが賦活化された被験者の方が左側が賦活化された被験者よりも大きな桁数まで復唱することができた．

被験者	左/右	Brodmann領域	$\Delta[\text{oxy-Hb}]$ (μM , mean \pm SD)	task performance (最大桁数)	
				DF	DB
1	左	9/46	3.16 \pm 0.62	7	4
2	右	9/46	1.95 \pm 0.29	8	7
3	左	9	1.27 \pm 0.22	7	4
4	右	46/45	5.95 \pm 0.83	8	7
5	左	46/45	4.81 \pm 1.16	7	3
6	左	8/9	1.49 \pm 0.24	8	4
7	右	9	2.8 \pm 0.7	7	7
8	右	9	2.69 \pm 0.66	8	5

表2 脳賦活部位とtask performance

4 考察

DLPFCはワーキングメモリーを担う部位であるといわれているが[3]、一般に左側は言語性ワーキングメモリーを、右側は視覚空間性ワーキングメモリーを担っていると言われている[4]．従って、DBtaskはDFtaskに比べよりワーキングメモリーに關与する部位を賦活化すると結論できる．また、DBtaskを遂行するには、数字を言語として覚える方法と、空間的配列で覚える方法があるが、今回の結果は後者の方法をとった方がより大きい桁数まで覚えられることを示唆していた．

5 結論

多チャンネル時間分解光断層イメージングシステムはcognitive taskなど複雑な脳機能のマッピングに用いることができる．本システムはPETやfMRIに比べて簡便な装置であり、また比較的非拘束状態での測定を可能にし、今後新しい脳機能イメージング法として期待される．

[参考文献]

- [1] Y. Hoshi, M. Tamura. J. Appl. Physiol. 75, 1842 (1993).
 [2] H. Eda, I. Oda, Y. Ito, Y. Wada, Y. Oikawa, Y. Tsunazawa, M. Takada, Y. Tsuchiya, Y. Yamashita, M. Oda, A. Sassaroli, Y. Yamada, M. Tamura, Rev. Sci. Instrum. 70, 3595 (1999).
 [3] A. Baddeley. Science, 255, 556 (1992).
 [4] E. E. Smith, J. Jonides, R. A. Koeppel, Cereb. Cortex. 6, 11 (1996).

近赤外分光法を用いたヘモグロビン系人工酸素運搬体の評価 酸素親和性の影響

超分子分光研究分野 坂野上 淳

人工酸素運搬体，ウシヘモグロビンポリエチレングリコール架橋体（PEG-Hb）の生体組織における酸素運搬機能を血液置換ラットと近赤外分光法を用いて検討した．酸素親和性の異なる 2 種類の PEG-Hb により置換されたラットの脳はともに酸化状態を保ち，低酸素呼吸下においては酸素親和性の高い PEG-Hb が酸化状態を保つのに有利であった．

1 はじめに

低酸素呼吸下における血液中ヘモグロビンの酸素親和性に関しては諸説があり，例えば Lenfant ら [5] は高地順応において 2, 3-DPG および P_{50} （50 % 酸素飽和を与える酸素分圧）の増加を報告する一方，Eaton ら [2] は低酸素下においてラット血液の P_{50} の低下が生存率を上げたとしている．今回，酸素親和性を变化させたウシヘモグロビンポリエチレングリコール架橋体により血液置換されたラットを用い，近赤外分光法により脳内チトクロームオキシダーゼ酸化率を求め呼吸酸素濃度との関係を検討した．

2 実験

2.1, polyethyleneglycol-conjugated hemoglobin (PEG-Hb) の作製

ウシ赤血球から取り出したヘモグロビンを Benesch ら [1] の方法により分子量約 3000 のポリエチレングリコール (DEAC-30HC, NOF Co.) で架橋した．アロステリック因子として PLP を添加し酸素親和性に变化を持たせた．今回の実験に用いた 2 種類の PEG-Hb 水溶液のヘモグロビン濃度は 5 %， P_{50} はそれぞれ 20, 40 Torr であった (図 1)．

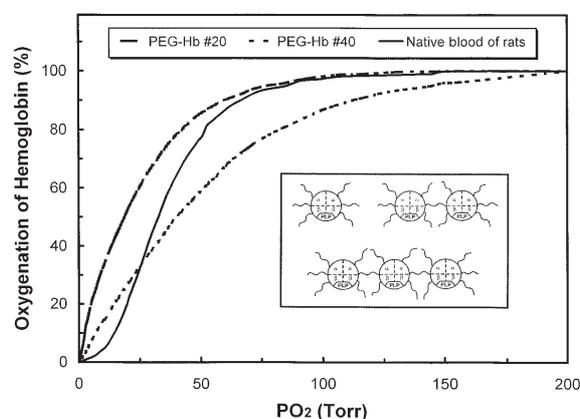


図 1 PEG-Hbs およびラット血液の酸素解離曲線．順に，# 20 (PLP/Hb = 0, P_{50} = 19.5 Torr)，# 40 (PLP/Hb = 2.5, P_{50} = 40.5 Torr)，およびラット血液 (P_{50} = 36.5 Torr) である．挿入図は PEG-Hb の概念を表す．PEG チェーンはアミノ基を介してヘモグロビン表面の Lys 残基に結合し，1 量体から 3 量体が混在している．

2.2, 近赤外分光法によるラット血液置換モデルにおける PEG-Hb の評価

オスの Wistar ラットを麻酔下において固定したのち大腿静脈から PEG-Hb を注入すると同時に大腿動脈から脱血し最終的に 80 % の血液を PEG-Hb に置換したモデルを作製した．生理学的パラメータとして全身血圧，動静脈血中酸素分圧を測定した．分光測定には光源として回転円盤と 4 種のフィルターを組み合わせた USP430B (UNISOKU Co.) を用い 4 波長の吸光度から全ヘモグロビン量，ヘモグロビン酸素化率およびチトクロームの酸化率を求めた [3, 4]．血液置換後，呼吸酸素濃度 (F_{iO_2}) を徐々に減

少させ、その影響が上記の定量におよぼす影響を調べた。コントロール実験としてPBSで体内ヘモグロビンを等量にしたモデル (normal model) を作製した。

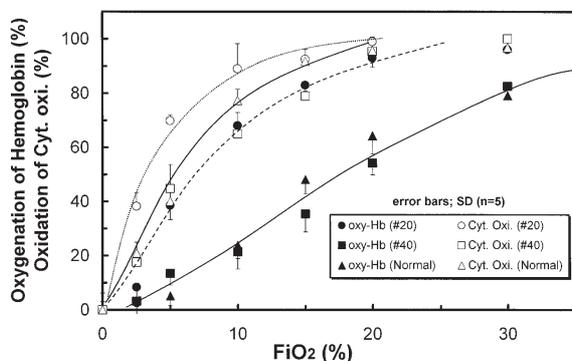


図2 血液置換後の呼吸酸素濃度変化に対する脳内ヘモグロビン酸素化率とチトクロームオキシダーゼ酸化率の変化。

3 結果と考察

図2にFiO₂に対する脳内ヘモグロビン酸素化率およびチトクロームオキシダーゼ酸化率を示した。#40とnormalラットがFiO₂ = 17%で約50%のヘモグロビンが脱酸素化されるのに対し、#20ではFiO₂ = 7%であった。静脈血中の酸素分圧と脳内ヘモグロビンの酸素化率のプロットは各PEG-Hbと赤血球の酸素解離曲線を反映していた(図略)。これは脳内ヘモグロビンは主に静脈血を反映するからである。チトクロームの還元においても#20は低酸素呼吸下において#40とnormalラットよりFiO₂の低い領域までチトクロームが酸化型を維持した。これは#20の解離曲線が他の2つより低圧側にシフトしているため動脈血の酸素飽和度が高く、酸素供給量に余裕があったためだと考えられる。ま

た、低酸素呼吸下では静脈血酸素分圧の低下 (venous hypoxia) が起こり組織に酸素が渡されたと考えられる。

図3に脳内ヘモグロビンの酸素化度とチトクロームの酸化率の関係を示した。2種類のPEG-Hb (#20, #40) およびラット赤血球は同一の傾向を示し、酸素化ヘモグロビンが60%以下でチトクロームオキシダーゼは徐々に還元された。すなわち組織の酸化率は静脈血中のヘモグロビン酸素化度の“余裕”に依存しており、血液の酸素親和性には依存していない。これは組織内ミトコンドリアの酸素親和性がヘモグロビンより遙かに強いためである。

以上から、PEG-Hbによる血液交換実験においては酸素親和性が高い(P₅₀が低い)ヘモグロビンで置換されたラットが低酸素下で生き延びることが示唆された。この現象はラマやヒト胎児など低酸素下で生きる一部の哺乳動物で観察されるものである。ただし、循環器系の変化(心拍数、血圧等)を伴う運動中あるいは脱血ショック下においてはこの限りではない。

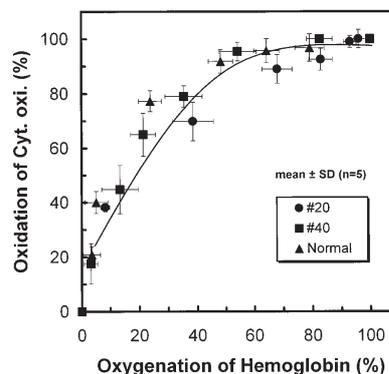


図3 脳内ヘモグロビン酸素化率とチトクロームオキシダーゼ酸化率の関係。

[参考文献]

- [1] Benesch RE, Benesch R, Renthall RD, Maeda N. *Biochemistry* 11: 3576 (1972).
- [2] Eaton JW, Skelton TD, Berger E. *Science* 183: 43 (1974).
- [3] Hazeki O, Tamura M. *Adv Exp Med Biol* 248: 63 (1989).
- [4] Hoshi Y, Hazeki O, Kakihana Y, Tamura M. *J Appl Physiol* 83(6): 1842 (1997).
- [5] Lenfant C, Torrance J, English E, Finch CA, Reynafarje C, Ramos J, Faura J. *J Clin Invest* 47: 2652 (1973).

レーザー光の放射圧を用いた分子集合構造の形成

光システム計測研究分野 堀田 純一

レーザービームを顕微鏡下で集光するとピコ～フェムトニュートンの放射圧（光の力）が発生し，集光位置に微小物体を捕捉することができる．本稿では，高分子ミセル溶液に放射圧を作用させることにより高分子凝集体を形成した実験について紹介する．

1 はじめに

放射圧は，光の運動量が変化することにより作用する力であり，1970年にAshkinが微粒子捕捉に利用して以来，数多くの活発な研究がなされ，今日では，非破壊，非接触に微粒子，液滴，細胞等をマニピュレーションできる手法として広く応用されている[1]．我々の研究グループでは，放射圧を用いて溶液中の高分子，ミセル，膨潤ミセル等を捕捉し，単一高分子微粒子[2,3]，単一微小液滴[4]等を形成することに成功している[5]．本稿では，我々のレーザー捕捉システムについて説明し，放射圧による高分子ミセル凝集体形成の実験結果について紹介する．

2 実験方法

本研究で用いた実験装置を図1に示す．放射圧を発生させるためのレーザー光源として，近赤外レーザー（連続発振 Nd^{3+} : YAG レーザー，波長 1064nm）を用い，対物レンズ（100倍，NA 1.3）により波長程度（ $\sim 1 \mu\text{m}$ ）のスポットに集光した．集光位置付近における高分子や膨潤ミセルの凝集挙動を観察するためにHe-Neレーザーを同じ位置に集光し，後方散乱光をCCDカメラにより観測した．さらに，形成された高分子微粒子，微小液滴内部の状態に関する情報を得るために，内部に含有させた蛍光性色素分子に紫外レーザー光を照射し，共焦点光学顕微鏡と時間相関単一光子計数装置を組み合わせた三次元空間分解・時間分解蛍光分光システムにより蛍光スペクトル・蛍光減衰波形を解析した．これらの手法を駆使することにより，マイクロメートルオーダーの形態変化とともに微視的な状態変化についての知見を得ることができる．

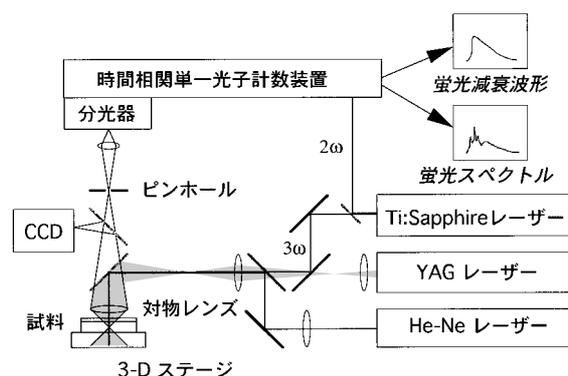


図1 実験装置

3 結果と考察

集光レーザービームの放射圧により，高分子溶液，膨潤ミセル水溶液，液晶薄膜において，単一高分子微粒子生成[2,3]，単一微小液滴生成[4]，欠陥のマニピュレーション[6]が可能であったが，ここでは図2に示すシクロドデシル基とピレニル基を含む2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (poly (A/Cd/Py)) [7] の水溶液中微粒子形成実験[2]について説明する．

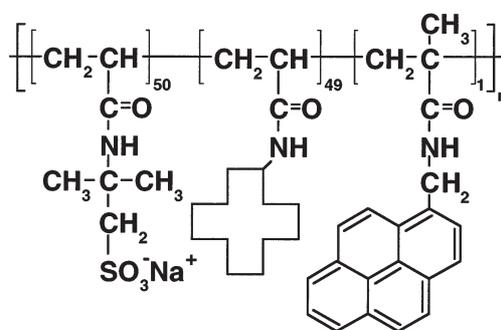


図2 poly (A/Cd/Py) の構造式

poly (A/Cd/Py) は、水溶液中で単一高分子ミセル(ユニマーミセル)を形成し、濃度を上げて静電反発によりお互いに会合しない。実験に用いた poly (A/Cd/Py) の分子量は 5.1×10^5 であり、水中ユニマーミセルの半径は 5.5nm である。本実験では試料溶液として poly (A/Cd/Py) の重水溶液を用いた。溶媒に重水を用いた理由は、レーザー光の吸収による温度上昇を避けるためである。放射圧発生用の YAG レーザー光を試料溶液に導入すると、直ちに He-Ne レーザー光の後方散乱光が検出された。さらに YAG レーザー光の照射を続けると、後方散乱光強度が徐々に増加した(図 3)。十分長時間(30 分程度)放射圧を作用させた後、 $1 \mu\text{m}$ 程度の高分子ミセル凝集体が確認された。YAG レーザーを切ると、凝集体はユニマーミセル同士の静電反発により瞬時に溶解した。形成凝集体内部における高分子の状態を解析するために poly (A/Cd/Py) 中のビレンを光励起してその蛍光を解析したところ、ビレンモノマーの蛍光スペクトルに変化がなかったことから、凝集体内部ではユニマーミセルの構造を保持しており、会合せずに寄せ集められた状態になっていることがわかった。

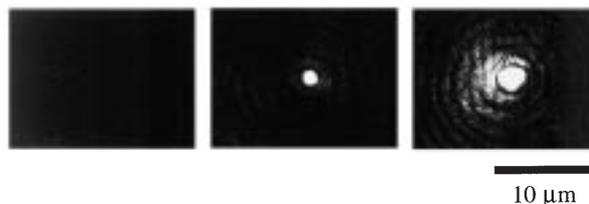


図 3 単一高分子微粒子形成過程における He-Ne レーザーの後方散乱像 左から,(a)放射圧作用前,(b)放射圧作用後 5 分,(c) 25 分

4 おわりに

これまでの研究により、高分子溶液、膨潤ミセル水溶液、液晶薄膜等、ソフトマテリアルに放射圧を作用させ、その集合構造を変化させることが可能であることが明らかとなった。今後、新しい光学特性、光反応性、触媒性等を持つ集合構造の創製を目指し、分極率、水素結合性、反応性、蛍光性等を分子設計によりコントロールした分子系と金属、半導体微粒子を組み合わせた複合系について研究を展開していきたいと考えている。

[参考文献]

- [1] H. Masuhara et al (eds.), Microchemistry, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- [2] J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, and Y. Morishima, J. Phys. Chem. B, 102, 7687 (1998).
- [3] J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, T. Taniguchi, and T. Miyashita, J. Am. Chem. Soc., 119, 2741 (1997).
- [4] J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara, J. Am. Chem. Soc., 118, 11968 (1996).
- [5] 堀田純一, 笹木敬司, 増原宏, レーザー研究, 25, 760 (1997).
- [6] J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett., 71, 2085 (1997).
- [7] Y. Morishima, S. Nomura, T. Ikeda, M. Seki and M. Kamachi, Macromolecules, 28, 2874 (1995).

言語に関連した脳活動を調べる

量子計測研究分野 竹内文也, 砂孟尚子, 栗城真也

時間分解能に優れた無侵襲脳機能計測手段である MEG を用いて, 言語に関わるヒトの脳活動, 特に「文字と単語」の視覚情報処理に関する脳活動部位の違いと, 「つづりから意味へ」の情報処理にかかわる脳活動部位を調べることを目的に 2 種類の実験を行った。その結果, 単語提示後 150 - 250ms では視覚領周辺の皮質, 特に左脳底部において視覚単語に対する形態的な処理が行われ, その後側頭連合野に単語情報が遷移し, 側頭後端において単語の意味処理や音韻変換が行われると推測された。

1 はじめに

文字として提示された言葉を処理する機能にはいくつかのステップがあると考えられている。まず, 目に提示された情報が文字や単語であるかパターンであるかなどを知るための視覚的な情報処理, 次に文字や単語を読むための処理 (音韻変換), さらに音を意味へ結びつける処理 (意味処理) などがある。

本論文では, 時間分解能に優れた MEG の手法を用いて, ヒトの言語機能のうち, 視覚領近傍における文字と単語との視覚情報処理の違い [1] と, 側頭から後側頭にかけての意味処理に伴う脳活動 [2] を調べた結果について述べる。

2 文字と単語

2.1, 実験方法

脳磁界応答を誘発する刺激 (1 個のひらがな文字, あるいはひらがな 3 文字からなる単語) に先だって予備刺激を与え, 誘発刺激に対する予備刺激の弁別結果をボタン押しで回答させた。予備刺激は, 文字刺激では 2 個のひらがな文字, 単語刺激では 2 個のカテゴリーであって, 被験者はそれぞれ共通母音の弁別と, 分類分けを行う。

被験者は右手利きの男性 6 名である。2 基の 37 チャンネル SQUID 磁束計 (岡崎国立共同研究機構生理学研究所) を用い, 後頭から後側頭にわたる領域を左右同時に計測し, 信号源を推定した。

2.2, 結果および検討

刺激提示後, 150-250ms で推定された信号源の例を図 1 に示す。信号源 (a) は, 右の後頭頭頂溝に, (b) は左の紡錘状回に, (c) は左の後頭回の外側に位置する。推定されたすべての信号源についてその位置をまとめた結果が図 2 である。信号源は, 単語に対しては後頭から側頭にかけての左右の脳底部と左の内側部に, 文字に対しては右の外側部から脳底部, 内側部にわたる広い領域と, 左の内側部に位置した。単語刺激では内側部の活動は左に限られていることがわかる。

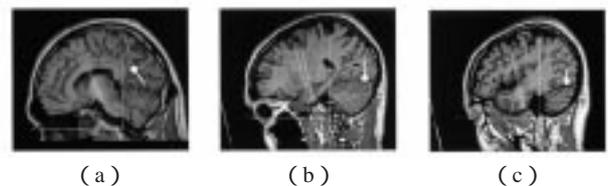


図 1 MR 画像に重畳した推定信号源
(a) 右頭頂後頭溝, (b) 左紡錘状回, (c) 左後頭回外側

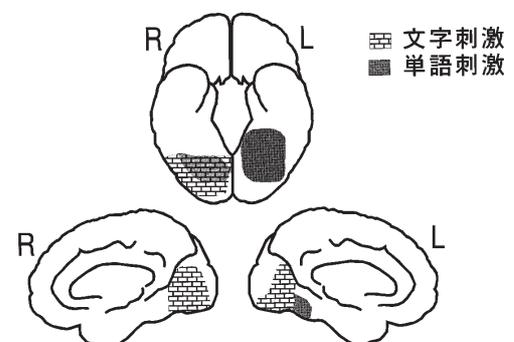


図 2 文字刺激と単語刺激に対する信号源位置のまとめ

後頭葉内側部左側では、視覚単語の認知に特異的な活動部位であるという報告 [3] とそれを否定する報告 [4] が出されており、picture naming のような物体の処理においても活動が観測されている [5]。カタカナ文字を用いた MEG 研究においても、本実験の文字刺激と同様な結果が得られている。また、脳底部の舌状回や紡錘状回は、色や文字列、単語、顔などに反応することが知られており [6]、下側頭回後部や紡錘状回は日本語かな単語や英単語で左優位に活動する [7, 8]。

これらのことと併せて本実験の結果を検討すると、視覚単語に特異的な処理に関連する可能性がある部位として左脳底部の活動領域が挙げられる。

3 つづりから意味へ

3.1, 実験方法

呈示された 3 文字のひらがなからなる名詞単語が抽象名詞であるか具象名詞であるかを弁別させる課題を遂行中に、名詞単語に誘発される脳磁界を計測し、側頭あるいは後側頭における意味処理に関わる脳活動を調べた。

被験者は右手利きの男性 5 名、女性 1 名である。先の実験と同じ装置を用い、側頭から後側頭にわたる領域を左右同時に計測し、信号源を推定した。

3.2, 結果および検討

刺激呈示後 340-530ms で左半球に推定された信号源のいくつかを被験者毎の MR 像に重ねて図 3 に示す。S1 では、上・下側頭溝周辺に、S2 では上側頭溝周辺に、S3 では上側頭溝およびシルビウス裂後端に位置した。推定されたすべての信号源についてその位置をまとめた結果が図 4 である。潜時 300-400ms の信号源は、左紡錘状回付近、左上側頭溝中部、左海馬傍回に位置した。潜時 400-600ms では左上側頭溝中部周辺と右シルビウス列周辺に位置した。左紡錘状回付近 [1, 6, 8] や左上側頭溝付近 [9] は言語処理に関わる活動が多数報告されている部位である。左上側頭溝後部周辺は Wernicke 言語野を含む領域であり、海馬傍回は記憶に関連した研究 [10] が報告されている。

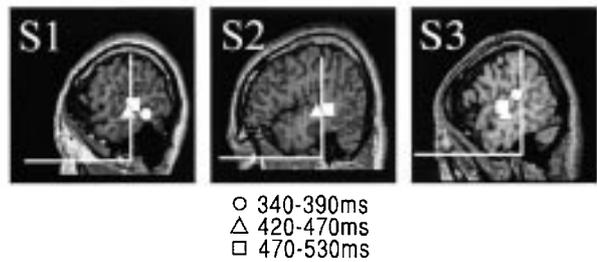


図 3 MR 画像に重畳した推定信号源
S1, S2, S3 は被験者の違いを示す。

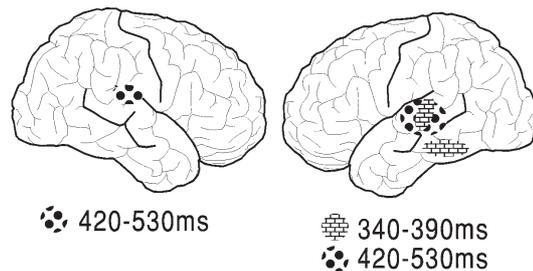


図 4 潜時 340-530ms における信号源位置のまとめ

これらのことと併せて本実験の結果を検討すると、潜時 300-400ms の活動は単語の認知や弁別に関する処理に対応すると考えられる。ただし、この処理の中には紡錘状回や上側頭回で行われる文字単語認知や音韻変換なども含まれていると思われる。潜時 400-600ms の活動は単語認知後に行われる活動、例えば、カテゴリ探索、判断などに関わると考えられる。

4 まとめ

「文字と単語」と「つづりから意味へ」の 2 種類の実験より、以下のことが推測された。

- (1) 潜時 150-250ms では視覚領周辺の皮質、特に左脳底部において視覚単語に対する形態的な処理が行われ、
- (2) その後の潜時 300-340ms で側頭連合野に単語情報が遷移し、側頭後端において単語の意味処理や音韻変換が行われる。

5 謝辞

本研究を行うにあたり御討論いただいた生理学研究所柿木隆介教授、小山紗智子助手、並びに実験にご協力いただいた同永田治、竹島康行両技官に感謝致します。

[参考文献]

- [1] S. Kuriki, et al., Cogn. Brain Res., 6, 193, 1998.
- [2] 砂盃尚子ほか, 医用電子と生体工学, 37, 235, 1999.
- [3] S. E. Petersen et al., Science 249, 1041, 1990.
- [4] C. J. Price et al., Brain, 117, 1255, 1994.
- [5] S. Kuriki et al., Cogn. Brain Res., 4, 185, 1996.
- [6] S. Y. Bookheimer et al., Human Brain Mapping, 3, 93, 1995.
- [7] A. C. Nobre et al., Nature, 372, 260, 1994.
- [8] Sakurai Y et al., NeuroReport, 4, 327, 1993.
- [9] 例えば, K. R. Pugh et al., Brain, 119, 1221, 1996.
- [10] T. Kato et al., Neuroreport, 9, 1041, 1998.

動脈硬化の発症・進展に係わる血管内皮細胞のアポトーシスに関する研究

自律調節研究分野 丹羽光一, 狩野 猛

動脈硬化の発症・進展に係わる血管内皮細胞のアポトーシスの分子機構を, 培養ウシ血管内皮細胞を用いて検討した。その結果, 過酸化水素 (H_2O_2) による内皮細胞の DNA 断片化は細胞内 Ca^{2+} のキレーター (BAPTA) により抑制され, PI3 キナーゼの阻害剤 (wortmannin) により増強されることから, H_2O_2 は細胞内 Ca^{2+} 濃度を上昇させることによりアポトーシスを引き起こすこと, 及びこの経路には PI3 キナーゼによる抑制機構が存在することがわかった。

1 はじめに

血管内皮細胞は血管の内側を一層に覆っており, 血中成分の血管壁への移行を制御するバリアとしての機能を有している。なんらかの原因で血管内皮細胞のバリア機能に損傷が生じると, LDL (低密度リポ蛋白: コレステロールの担体) が血管壁に過剰に取り込まれ蓄積することにより動脈硬化が発症すると考えられている。近年, 動脈硬化病変の発症と進展に関与する血管内皮細胞の損傷の一つとして, アポトーシスが考えられるようになった [1]。動脈硬化に関与する血管内皮細胞のアポトーシスの誘因としては, 酸化 LDL [2] や白血球から放出された活性酸素 [3] による酸化ストレスが挙げられる。そこで酸化ストレスによる内皮細胞のアポトーシスのメカニズムを知ることは動脈硬化発症・進展の理解のために不可欠であると考えられるが, その細胞内分子機構は未だ不明な点が多い。これまでの研究から, 内皮細胞では酸化ストレスにより細胞内 Ca^{2+} 濃度が上昇することが分かっている [4]。また他の細胞において, アポトーシスの経路に PI3 キナーゼによる抑制機構が存在すること [5], 及びミトコンドリアの膜電位の消失が関与していること [6] が示唆されている。そこで本研究では, 酸化ストレスによる血管内皮細胞のアポトーシスの細胞内分子機構の解明を目指し, 細胞内 Ca^{2+} や PI3 キナーゼが関与しているか否か, またミトコンドリアの膜電位の消失を伴うものかどうかについて検討を行った。

2 試料および方法

ウシ血管内皮細胞を, 20 %のウシ胎仔血清を含む Iscov 培養液で培養皿中に単層培養した。培養は培養器を用いて 37°C , 5 % CO_2 の湿潤な環境で行い, 細胞が培養皿に隙間なく増殖した時点で実験を行った。

培養皿中の培養液を, HEPES 緩衝液 (組成: NaCl , 130 ; NaHCO_3 , 5 ; NaH_2PO_4 , 1 ; KCl , 5 ; CaCl_2 , 2 ; MgCl_2 , 1 ; HEPES, 10 ; glucose, 5。単位 mM.) に置換し, 1mM の過酸化水素 (H_2O_2) を添加して培養器内に 1 時間静置した。その後 HEPES 緩衝液を Iscov 培養液に置換し, 培養器内に 3 あるいは 6 時間静置した。BAPTA-AM の添加は内皮細胞を H_2O_2 にさらす前の 30 分間だけ行い, その後は洗浄して細胞外液中の BAPTA-AM を取り除いた。その他の薬物は, 細胞を H_2O_2 にさらす前の 30 分前から実験終了まで, 培養液及び HEPES 緩衝液中に添加した。3 あるいは 6 時間後に細胞をトリプシンで剥がし, 遠心分離及び洗浄をした後, 細胞を回収した。

DNA の断片化は, 細胞から DNA をフェノールで抽出し, アガロース電気泳動を行った後, 写真撮影をして解析した。アポトーシスを引き起こした細胞の割合を測定する実験では, 回収した細胞の核を蛍光色素 (propidium iodide) を用いて染色し, フローサイトメトリーを用いてアポトーシス分画の細胞の割合を求めた。

ミトコンドリアの膜電位を調べる実験では, 膜電位感受性色素 DiOC₆-3 で細胞を染色し, フローサ

イトメトリーにより蛍光量の変化を調べた。

3 結果および考察

過酸化水素 (H_2O_2) が血管内皮細胞の DNA の断片化を引き起こすか否かを調べるため、アガロース電気泳動を行った。図 1A は、血管内皮細胞を H_2O_2 に 1 時間さらした後、培養器内に 6 時間静置した試料の DNA の電気泳動像を示したものである。 H_2O_2 にさらした細胞では DNA ラダー（階段状の泳動像）が認められ、 H_2O_2 が血管内皮細胞のアポトーシスを引き起こすことが分かった。アポトーシスを引き起こした細胞の割合をフローサイトメトリーを用いて測定した結果を図 1B に示した。内皮細胞を H_2O_2 に 1 時間さらした後、恒温槽に 3 時間静置すると、アポトーシス分画の細胞が増加していた。

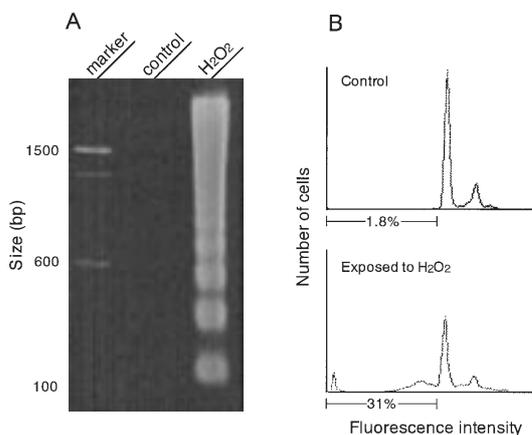


図 1 DNA 断片の電気泳動像 (A) 及びフローサイトメトリーによるアポトーシスの定量 (B)

フローサイトメトリーによってアポトーシスを起こした細胞の割合が測定出来たので、細胞内情報伝達経路の阻害剤を添加した後に細胞を H_2O_2 にさらし、阻害剤の影響を調べた。図 2 は H_2O_2 にさらしてから 3 時間後のアポトーシスを起こした細胞の割合を示したものである。 H_2O_2 によるアポトーシスは、カスパーゼの阻害剤である z-VAD-fmk ($30 \mu M$) の添加により抑制された。また、細胞内で Ca^{2+} をキレートして細胞内 Ca^{2+} 濃度上昇を抑制する BAPTA-AM ($10 \mu M$) を取り込ませた細胞では、アポトーシスが抑制された。これらの結果から、 H_2O_2 は血管内皮細胞の細胞内 Ca^{2+} 濃度を上昇させることによりカスパーゼ依存性のアポトーシスを誘

発することが示された。次に PI3 キナーゼによる抑制系が機能しているかどうかを調べるため、PI3 キナーゼの阻害剤である wortmannin を $0.1 \mu M$ 添加すると、 H_2O_2 によるアポトーシスは増加した。この結果から、 H_2O_2 による血管内皮細胞のアポトーシスの細胞内経路には、PI3 キナーゼによるアポトーシスの抑制系が存在することが示唆された。PI3 キナーゼは、多くの細胞において細胞増殖因子の受容体刺激によって活性化され、抗アポトーシス作用を発現することが知られている [5] が、本研究により、血管内皮細胞においても酸化ストレスによるアポトーシスを抑制していることが初めて明らかになった。PI3 キナーゼにより活性化され、抗アポトーシス作用を発現すると考えられている Akt/PKB や Bcl-2 などの抗アポトーシス蛋白が実際に活性化しているか否かについても、今後検討をする必要がある。

次に H_2O_2 による血管内皮細胞のアポトーシスの細胞内経路にミトコンドリアの膜電位の消失が関与しているか否かを検討した。アポトーシスを起こした細胞の割合は、細胞を H_2O_2 にさらしてから 6 時間後では全体の約 40 % に達していたが、ミトコンドリアの膜電位を調べたところ、対照群に比べて膜電位は変化していなかった。このことより、 H_2O_2 による血管内皮細胞のアポトーシスにはミトコンドリアの膜電位の消失は関与していないことが示唆され

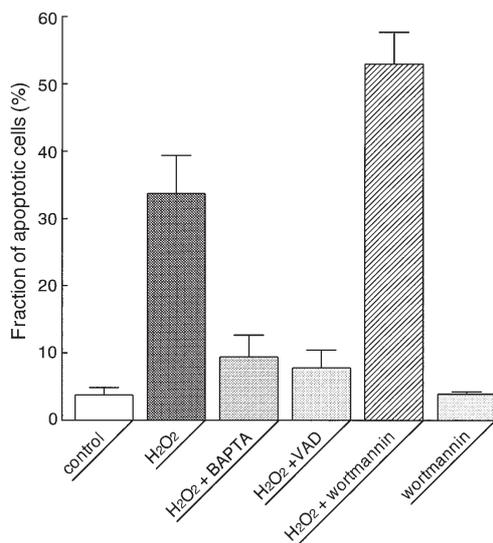


図 2 アポトーシスに対する各種阻害剤の効果。

内皮細胞を H_2O_2 に 1 時間さらした後、3 時間静置して PI で染色し、フローサイトメトリーによりアポトーシスを起こした細胞の割合を測定した。結果は平均値 \pm 標準誤差で示してある。(n = 4 ~ 7)

た。

4 おわりに

動脈硬化は、血管内皮細胞や平滑筋細胞の増殖と細胞死の繰り返しによって発症・進展する複雑な病態である。動脈硬化の発症と進展において内皮細胞のアポトーシスの関与が示唆されてきたのはここ数年のことであり、具体的にアポトーシスが病態に

どのように係わっているかはほとんど分かっていない。しかし動物実験においては、抗アポトーシス活性をもつ薬物が動脈硬化の進展を遅延させるという結果も得られており、内皮細胞のアポトーシスをターゲットにした治療法も考案されつつある。このような治療法を安全に臨床応用するためにも、内皮細胞のアポトーシスの分子機構を解明し、理解することが不可欠であると考えられる。

[参考文献]

- [1] 森下竜一, 荻原俊男: 医学のあゆみ. 187 : 500 (1998).
- [2] Harada-Shibata M, Kinoshita M, Kamido H, Shimokado K: J. Biol. Chem. 273: 9681 (1998).
- [3] Ricevuti G: Ann. NY Acad. Sci. 832: 426 (1997).
- [4] Siflinger-Birboim A, Lum H, Del Vecchio PJ, Malik AB: Am. J. Physiol. 270: L973 (1996).
- [5] Coofer PJ, Jin J, Woodgett R: Biochem. J. 335: 1 (1998).
- [6] Young JC, Cortopassi GA: Free Radic. Biol. Med. 24: 624 (1998).

ラット座骨神経内筋交感神経活動の多線維計測とその応用

適応制御研究分野 中村 孝夫

ラットの末梢神経内筋交感神経活動を低侵襲に評価するためのマイクロニューログラム法による計測法と、得られた信号をアクションポテンシャルベースで評価するためのウェーブレット変換を用いた神経インパルス検出法を開発した。本法の有用性を実験的に確認した後、応用の一つとしてラット両後肢筋交感神経信号同時計測に基づく両側活動の同期性を検討した。

1 はじめに

ラット座骨神経を麻酔下に電気刺激して微弱な強縮性末梢筋収縮を後肢に誘発すると、収縮筋での糖の取り込みに由来する血糖値の低下が収縮開始後20秒で一過性に観測され、その作用は筋交感神経系を介している可能性が示唆されてきた^[1-2]。

そこで、ホルモン系などで微妙に制御されている代謝系にできるだけ外乱を与えずに低侵襲で末梢神経活動を直接的に導出・記録する方法として、マイクロニューログラム法^[3]の適用を検討した。この方法で記録される末梢交感神経信号の特徴は、複数線維の間欠的な発射活動を表すバーストとして観測されることであって、交感神経系のマクロ的な活動指標を得ることができる。この方法は、測定時に安静を必要とするなどの技術的な困難さから動物にはこれまであまり利用されておらず、特に末梢交感神経活動の計測に関する報告はほとんど見あたらない。しかしながら本法の実験動物への適用法が確立されれば、末梢神経機能解明への有力な手段の一つになるものと期待される。

ここでは、麻酔下のラット座骨神経内筋交感神経活動のマイクロニューログラム法による導出・記録法と、その信号評価法、さらにその応用例について述べる。

2 方法

2.1 動物実験

麻酔下、仰臥位ラットの心電図とともに、左総頸動脈圧および呼気炭酸ガス分圧を連続測定した。右

側もしくは左側後肢を屈曲させ、大腿部背側を切開して座骨神経を露出した後、ミネラルオイルを満たした。先端径約1 μ mのタングステン微小電極を、末梢交感神経信号の特徴である自発的で間欠的なバースト信号が観測されるまで、目視下に座骨神経内に繰り返し刺入した。

上述の目標神経信号を導出後、データレコーダで各データの連続記録を開始し、得られた神経活動の血圧に対する反応性を調べるために、動脈から採血することによって一時的な低血圧を誘発した。さらに腹部正中切開を施し、座骨神経に接続する交感神経幹のL4-5神経節間にパイポラック電極を装着し、これを介した電気刺激に同期した神経スパイク群が座骨神経上の微小電極で検出されること、およびそれらが交感神経節遮断薬ヘキサメソニウムによって消失することを確認した。最後に動物を犠牲せしめ、L4から座骨神経の電極刺入部位までの神経長を概測した。

2.2 データ解析

記録されたデータは、実験終了後にマイクロコンピュータ上で、市販のソフトウェアMatlabにて解析した。筋交感神経活動の評価は、観測される信号がバーストであることを利用して通常は積分ニューログラムで行われている。しかし例えば微小電極の僅かな動きによる波形の変化や、筋収縮誘発用電気信号の大きなアーチファクトの影響を除去するには、個々のアクションポテンシャル(AP)を自動的に検出することが望ましい。

そこで、まず得られた神経信号のバースト成分を検出するために、バンドパスフィルタを通して全波整流し、積分ニューログラムを作成した。

次に AP の検出にはウェーブレット変換を用いた方法を新たに開発した。測定神経信号とは逆極性であるが波形が極めて類似しているマザーウェーブレット “Symlet4” を採用し、測定されるインパルス信号に応じてスケールリングして、ニューログラム波形を連続ウェーブレット変換し、適当な閾値を設けることによって AP の自動検出を試みた。閾値は、定常状態での積分ニューログラムを参照して、そこで検出されていると考えられるインパルスが検出できるよう設定した。

その後、検出された AP の心電図同期性と、動脈圧ならびに呼吸依存性を調べるとともに、概測した神経長を交感神経幹電気刺激から微小電極までの神経スパイク群到達時間で除して伝導速度を概算した。

2.3 両側座骨神経内筋交感神経活動の同時計測

本法の応用例として、ラットの両側座骨神経内筋交感神経活動の同時計測を行い、片側の座骨神経の微小電極の近位側に別の電気刺激用バイポーラフック電極を装着して低強度の強縮性筋収縮を 20 秒間誘発し、筋収縮前後 30 秒間および収縮中の神経活動を評価した。

3 結果及び考察

自発的で間欠的なバースト信号は、手術手技が確立された後で約 70 % の実験で導出できた。微小電極刺入回数は最小で 1 回であったが、本質的に試行錯誤が避けられないため 100 回を越えても導出できない場合があった。信号対雑音比は極めて低いものの、バンドパスフィルタを通したところ改善し、スピーカで音響的にバーストの存在を確認、積分ニューログラムによってその成分を検出できた。またウェーブレット変換を利用した方法では、AP を問題なく自動検出することができた。この方法では、雑音レベルに変化が見られない限り一旦設定した閾値

を使用し続けることが可能なら、閾値を複数用意することにより、複数の単一線維からの発射を分離できる可能性も有する。これらの結果、麻酔下であればマイクロニューログラム法によって末梢神経内信号を導出できることが確認された。

このとき交感神経幹を電気刺激すると、約 80ms の遅れ時間を持った神経スパイク群が、上述の目標信号を観測できたすべての実験の微小電極で観測され、それらはヘキサメソニウムによって消失した。目標信号が観測されない場合には電気刺激由来の神経スパイク群も観測されなかった。座骨神経には種々の線維が含まれているが、このことは得られた信号が遠心性であって、さらに交感神経線維由来であることを示している。概測された神経長（約 80mm）から計算される伝導速度が約 1m/s となることも、このことを支持している。

次にこうして検出された AP を心電図 R 波からの遅れ時間のヒストグラムとして表したところ、極めて良好な心電図同期性が確認された。また AP は吸息相優位に観測された。さらに採血による低血圧誘発時には活動が亢進し、血液を戻すと抑制された。これらの結果は、ヒトで用いられている筋交感神経活動同定基準を満たしていることを示しており、ラットでもヒトと同様に末梢筋交感神経活動が導出できるばかりでなく、ヒトと同様の基準でそれを同定できる可能性が示唆された。

次に両後肢からの信号の同期性を検討したところ、70 % 以上のバーストが両側同期性に観測されたにもかかわらず、AP レベルでのそれは明らかではなかった。また、筋収縮を誘発すると収縮側の活動のみが一過性に速やかに亢進することがわかった。このことは、中枢での信号発生部位が左右独立である可能性を示唆している。

これらの結果、開発した方法は、末梢筋交感神経活動を詳細に調べるための極めて有用な手段となりうるものと考えられた。

[参考文献]

[1] Nakamura, T., Kawahara, K., Kusunoki, M., Hara, T., Minejima, I.: Hormone & Metabolic Research 29, 593 (1997)

[2] 中村孝夫：電子科学研究 5, 92 (1997)

[3] 間野忠明：自律神経機能検査（第 2 版，日本自律神経学会編：文光堂），211 (1995)

はばたきによる飛行の物理

情報数理研究分野 飯間 信, 柳田 達雄

本研究では、はばたきによる飛行の物理的側面に着目し、2次元かつ一様流がない状況でののはばたき飛行の可能性について論じる。特に、対称なはばたき運動から非対称な重心運動が生成されるという非自明な結果について報告する。

昆虫や小型の鳥などの生物の飛行機構に関しては、定常翼理論の援用ではなぜ飛べるのかが説明できず、現在に至るまで活発な研究が行われ、数多くの理論が提案されてきている。[1, 2, 3] これらの理論は剥離渦運動などの付加的効果を考慮しているが、基本的に定常翼理論をはばたき運動に適用している。すなわち、羽の並進運動により対気速度 U を得ることが揚力 L を得るのに必要である。このとき L と U は $L = \frac{1}{2} U^2 S C_L$ (S は翅の面積, C_L は空気密度, C_L は揚力係数) という関係で結びつけられている。これは $U = 0$ のとき, $L = 0$ となることを意味する。この意味で、これらの理論では翅の対気速度が不可欠である。

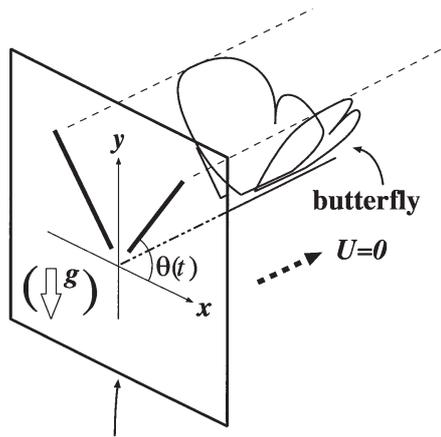
しかし流体力学的には、揚力生成には羽の対気並進運動は必ずしも不可欠ではなく、羽から剥離した渦の働きだけで揚力を生成することが可能である。このような揚力生成機構に関しては、例えばコバチの飛行機構や蝶の離陸のモデルに関連して実験あるいは数値計算を用いて調べられている。[4, 5, 6] ところがこれらの結果ははばたきの一部（閉じた羽が開く場合）の過程に対する限定的な結果であり、単純なはばたき運動が継続的に平均揚力を生成できることはこれまで示されてこなかった。ごく単純に考えると、はばたきの打ち下ろし運動時と打ち上げ運動時で逆向きの揚力が発生し、平均揚力はほとんどゼロになると考えるのが自然だからである。

我々は剥離渦の動力学をとりこめば、はばたきにより継続的に平均揚力を生成できる事を示すため、図1に示すようなモデルを考えた。これは蝶を前から見た状況を模しており、軸を中心に往復振動する2本の線分で翅を表現している。周りの流体は非圧縮性かつ非粘性であることを仮定しているが、翅の端から渦が剥離することを認めている。また左右の

鏡像対称性を仮定しており、モデルは上下運動のみが許される。重力を考慮する場合、その方向はこの対称線に沿っているものとする。はばたき運動は角 (t) を $(t) = \sin(2\pi ft) + \epsilon$ という形で与えた。ここで f ははばたき振動数であり、 ϵ ははばたき角である。離散渦法を用いた数値計算で、1) 重力なしかつ運動が対称 ($\epsilon = 0$) 2) 重力ありかつ運動が非対称 ($\epsilon \neq 0$) 3) 重力ありかつ運動が対称の3つ場合について調べた。これら1)~3)のすべての場合において、パラメータを適切に選べば継続的な平均揚力が一方向に生成することが示された。以下では1)の場合を図を用いて説明するが、そのメカニズムは本質的には全てである。また翅や剥離渦は右側のものについて説明する。

最初の1周期においては(図2(a)(b)), 剥離渦の作用は自明である。図2(a)に示されるように、打ち下ろし時には剥離渦は正の符号を持っている。これは翅の上に外向きの流れを誘起していることになる。Kelvinの定理より翅周りの循環は負であり、したがって生成される揚力は上向きである。一方打ち上げ時には剥離渦は負の符号、翅周りの循環は正であり、生成される揚力の向きは下向きである。

しかし、2周期の打ち下ろし時(図2(c))においては生成されつつある剥離渦と、先程剥離した渦がともに翅にたいして外側の流れを誘起しているため、生成される揚力は1周期目よりはるかに大きくなる(図3)。このため系は対称性を崩し、上方に向かい一定の速度を得る。一旦速度を得ると、打ち下ろし時、打ち上げ時に生成される剥離渦と翅の距離が異なる事から、平均揚力は正となり、系は上方に加速する。このようにして初期条件のみから渦配置の非対称性が生み出され、最終的な運動の非対称性が生成される事が示された。



2D butterfly model

図1 蝶のモデルの概念図.

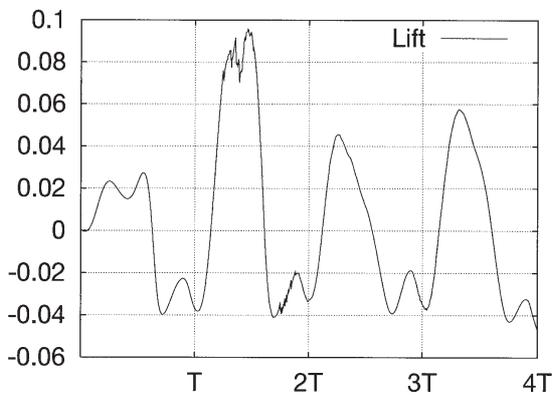


図2 揚力の時間に対するグラフ. 2周期目におおきな揚力が発生している事が分かる.

実際の蝶は、同サイズの他の昆虫と比べて遙かに低い振動数で飛んでいる事が知られており [8], 他の飛行生物とは異なる独特の飛行メカニズムが存在すると思われる. また蝶の離陸時の高速度撮影映像を

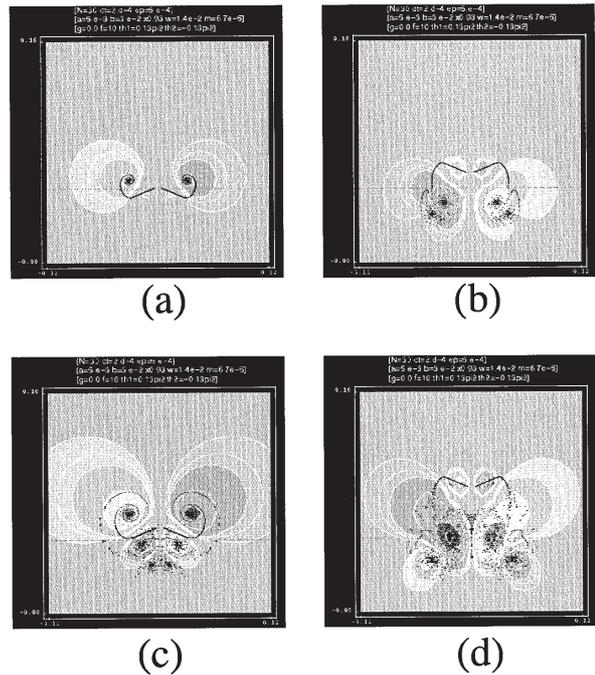


図3 モデルの運動と剥離渦の位置関係. 曲線は流線を表す. (a) $t = T/3$; (b) $t = 5T/6$; (c) $t = 4T/3$; (d) $t = 11T/6$. (b)において二つの剥離渦が翼の周りに大きな外向きの流れを誘起している.

見ると、ここで示したモデルのようにばたきの軸を水平にしたまま垂直に上る様子が観察できる. さらにパラメータは実際に存在する蝶のものと同じである. これらの事から、ここで示した飛翔機構が蝶の飛翔と関係づけられる可能性は多いにあると考える. それを証明するには昆虫が自由に飛行している時、場の周りの渦運動を解析する必要がある. 残念ながら未だにそのような解析の報告そのものがなされていないため、生物との関係を調べる事はできない. よって今後の研究の発展を待ちたい.

[参考文献]

- [1] C. P. Ellington, C. Berg, A. P. Willmott, and A. L. R. Thomas, *Nature* 384, 626 (1996).
- [2] A. P. Willmott, and C. P. Ellington, *J. Exp. Biol.* 200, 2705 (1997).
- [3] M. H. Dickinson, F-O. Lehmann, and S. P. Sane, *Science*, 284 1954 (1999).
- [4] R. H. Edwards, and H. K. Cheng, *J. Fluid Mech.* 120, 463 (1982).
- [5] S. Sunada, K. Kawachi, I. Watanabe, and A. Azuma, *J. Exp. Biol.* 183, 217 (1993).
- [6] S. Sunada, K. Kawachi, I. Watanabe, and A. Azuma, *J. Exp. Biol.* 183, 249 (1993).
- [7] T. Inamura, T. Adachi, and H. Sakata, in *Finite Element Flow Analysis*, edited by T. Kawai (University Tokto Press, Tokyo, 1982), pp. 931-938.
- [8] C. H. Greenwalt, *Smithsonian Miscellaneous Collections*, 144, 1 (1962).

昆虫の嗅覚学習

神経情報研究分野 水波 誠, 松本 幸久, 佐倉 緑, 岡田 龍一

昆虫の嗅覚学習の特徴とその中枢機構を明らかにするための第一歩として, ゴキブリとコオロギの嗅覚学習能力について調べた. どちらの昆虫でも, わずか1回の訓練で匂いと報酬との連合学習が成立した. 1回の訓練で成立した記憶は少なくとも24時間保持され, 3回の訓練で成立した記憶は少なくとも1週間保持された. これらの昆虫は非常に優れた匂い学習の能力を持ち, 匂い学習の神経機構を調べるための材料として適していると結論づけられた.

1 はじめに

昆虫の脳を形成している神経細胞の数は約百万個であり, これはヒトの脳が一十億もの神経細胞から成るのに比べて桁違いに少ない. 従って, 性能面で比較してヒトの脳をスーパーコンピュータに例えると, 昆虫の脳はせいぜいパソコン程度であろう. しかし地球環境(市場)への適合度という観点に立てば昆虫は圧倒的な成功者であり, この惑星はパソコン駆動型の動物で満ち満ちているのもまた事実である. たとえば既知の昆虫の種は90万種にも及び, これは全動物種の2/3以上を占める. 自然選択によって長い年月をかけて磨き上げられた小型・軽量・低コストの「もう1つの」情報処理装置の傑作である昆虫の脳的设计原理を解明することは, 現代の神経科学に課せられたチャレンジの1つであり, また, 次世代の情報処理装置やマイクロロボットの開発に繋がると期待される.

私達は小型軽量な体での生活に適合した昆虫を典型とする節足動物の脳を微小脳(Microbrain)という概念で捉えることを提案し[1], 微小脳のシステム設計をヒトを頂点とする哺乳類の脳すなわち巨大脳(Megalobrain)と対比して捉える試みを進めている. 特に, 私達は, 昆虫の脳の最高次中枢であるキノコ体に着目し, ゴキブリを材料にその構造や機能の解明を進めてきたが[2-4], キノコ体での情報処理を更に解明するためにはキノコ体ニューロンの活動と特定の学習行動との関係を詳細に解析できる実験系の確立が急務となっている. 私達はそのような研究の材料としてはゴキブリとコオロギが, 学習パラダイムとしては匂い学習が最も適切であると

考えている. しかし従来, コオロギに嗅覚学習の能力があるのかについての報告はなく, またゴキブリの嗅覚学習についてもわずか1編の報告があるのみ[5]である. そこで, 本研究ではワモンゴキブリとクロコオロギの嗅覚学習能力について調べた.

2 ゴキブリの嗅覚学習

学習訓練にはBalderramaの方法[5]を用いた. 広場にペパーミントとバニラの匂い源を置き(図1A), ワモンゴキブリに自由に選択させる嗜好性テスト(図1B)を行うと, ほとんどのゴキブリはバニラを選んだ. そこで, バニラの匂いを食塩水(無報酬)と, ペパーミントの匂いを砂糖水(報酬)と連合させる学習訓練(図1C)を行った.

嗜好性テストおよび学習訓練は暗期に赤色灯下で行った. 匂い源として, 容器の中に匂いを染み込ませたる紙を入れ, ガーゼでふたをした. 訓練の際にはガーゼに砂糖水または食塩水を染み込ませて与えた. 虫の行動は赤外線ビデオカメラで撮影した. テスト中に虫がガーゼに口をつけている時間を餌を探索している時間として, 全探索時間に対するペパーミントにおける探索時間の割合を算出した. このようなテストを訓練前後にそれぞれ行い, その結果を統計的に解析した.

1回の訓練の後, 2時間以内と1週間後にそれぞれテストを行うと, いずれもペパーミントの嗜好性が訓練前より有意に高かった. すなわち1回の訓練で学習が成立し, その記憶は少なくとも1週間保持されていた. 次に訓練を毎日1回ずつ, 3日続けて行った. 1日目の訓練によってペパーミント嗜好性

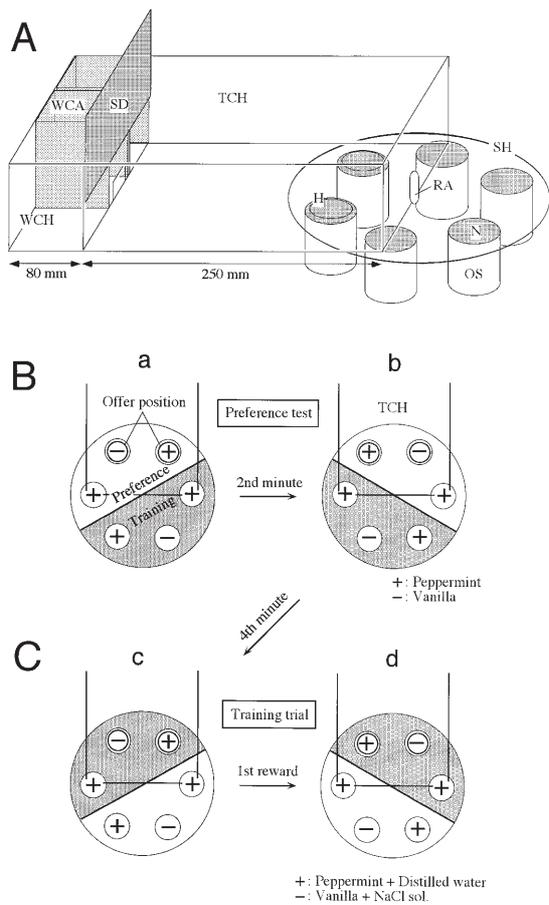


図1 コオロギの匂い学習訓練装置 (A) および嗜好性テスト (B) と学習訓練 (C) の方法。ゴキブリでも同様な方法で学習訓練を行った。

が有意に高くなり、3日目では実験したすべての個体でペパーミント探索時間の割合が50%以上であった。3日間・3回の訓練後、4週間の間隔をあけてテストを行ったところ、分布は訓練前と有意に異なった。すなわち3日間・3回の訓練で成立した記憶は少なくとも4週間保持されていた。

ペパーミントで3回訓練を行った個体に対して、ペパーミントと食塩水を、パニラと砂糖水を連合させる再訓練を行った。1回の再訓練後、ペパーミント嗜好性は有意に低くなり、記憶の書きかえが達成された。3回の再訓練後の嗜好性の分布は訓練前と有意差が見られなかった。すなわち、3回の訓練で得られた記憶は3回の再訓練で消去された。ゴキブリの匂い記憶は極めて長期間安定に保持されるにもかかわらず、その書きかえは再訓練によって容易に起こる、と言える。

3 コオロギの嗅覚学習

クロコオロギでも同様な学習実験を行ったが、訓練およびテストは明期に行い、また報酬には水を用いた。コオロギも学習前の嗜好性テストではペパーミントよりもパニラを選んだ。4日以上断水したコオロギにペパーミントと水を連合させる学習訓練を1回行い、その後にテストをするとペパーミントを有意に選択した。1回の訓練で成立した記憶は少なくとも24時間保持され、3回の訓練で成立した記憶は1週間後にもほとんど減衰しなかった。また3回の訓練で成立した記憶は3回の再訓練で消去されることなど、ゴキブリと同様な結果が得られた。

コオロギの匂い記憶がどのくらい長く保持されるのかを調べるために、20 - 30匹の4齢幼虫を集団で学習訓練するパラダイムを考案した。パニラと水とを連合させる訓練を1日1回、5日間行った個体と、ペパーミントと砂糖水を連合させる訓練を同様にを行った個体の嗜好性を、訓練から6週間および10週間後に前述の個別学習パラダイムを用いて1匹ずつ調べてみると、両グループの間で匂い嗜好性に有意の違いが認められ、匂いの記憶が少なくとも10週間保持されていることが判った。我々の飼育環境下でのコオロギの寿命は12 - 16週であるので、コオロギでは数回の経験によって成立した匂い記憶は生涯にわたって保持される、と結論できる。

さらに、小さなピーカーに入れて動きを制限したコオロギにペパーミントと水を連合させる学習訓練を行った。このような条件での訓練でも匂い学習が容易に成立した。このパラダイムを用いることにより、将来、埋め込みワイヤ電極法を用いて学習前後でのキノコ体ニューロンの活動変化を直接捉えることが可能になる、と期待できる。

4 まとめ

本研究により、ゴキブリとコオロギではわずか1回の訓練により匂いと報酬との連合学習が成立すること、1回の試行で成立した記憶は少なくとも1日間は保持されること、3回の訓練で成立した記憶は少なくとも1週間は保持されることが明らかになった。これらの昆虫は非常に優れた匂い学習の能力を持ち、匂い学習の中枢機構の研究材料として適していると結論づけられた。今後、上記の成果を基盤

に,匂い学習の成立に伴うキノコ体ニューロンの活動変化についての電気生理学的な解析を進めて行きたい.

[参考文献]

- [1] M. Mizunami, F. Yokohari and M. Takahata, *Zool. Sci.* 16: 703 (1999).
- [2] M. Mizunami, M. Iwasaki, R. Okada, M. Nishikawa, *J. Comp. Neurol.* 399: 153 (1998).
- [3] M. Mizunami, J. M. Weibrecht and N. J. Strausfeld, *J. Comp. Neurol.* 402: 520 (1998).
- [4] R. Okada, J. Ikeda and M. Mizunami, *J. Comp. Physiol.* 185: 115 (1999).
- [5] N. Balderrama, *J. Insect Physiol.* 26: 499 (1980).

分布定数回路における方べきの定理の役割

信号処理研究分野 永井 信夫

1 チップにおよそ 1 億個のトランジスタを持つ IC も実現されようとしていて、このような微小な回路素子の実現には量子力学の応用が必要と考えられる。われわれは新しい機能素子の実現を目指して、量子力学の見方が従来の物理学の視点ではなく、分布定数回路理論の観点からの見直しを試みている。本文では、分布定数回路におけるエネルギーの特徴となる有効電力と幾何学の「方べきの定理」との関係を示す。

1 まえがき

情報エレクトロニクス関係の科学技術は留まることなく発展しているが、それは産業の米と言われる集積回路(IC)技術の高度の進歩に負うところが多いと考えられる。極く近い将来には、およそ 1cm^2 の 1 チップの中におよそ 1 億個のトランジスタを持つ IC も実現されようとしていて、このような微小な回路素子の実現には量子力学の応用が必要になると考えられている。

われわれの研究の目的は、新しい機能素子を見出すことを目指して、量子力学の見方が従来の物理学の視点ではなく、量子力学を分布定数回路理論の観点から見直しを試みている。(1)

2 分布定数回路と方べきの定理

電気回路といえば、コイルやコンデンサのように大きさがなく一点に集中していると考えられる回路素子を用いる集中定数回路を思い浮かべるのが普通であるが、われわれは大きさがあがる「線路」を回路素子とする「分布定数回路」を用いている。

分布定数回路理論は、信号を遠方に伝える「伝送回路」から生まれたもので、電信方程式や波動方程式を工学に応用することに成功し、また、通信工学では欠かすことのできないフィルタを生み出す基になった。すなわち、波動が伝送されるという流れに基づいて理論化されたと言う特長があり、物理学や数学における主として定常状態の取扱いとは異なり、過渡応答や非定常応答の取扱いを容易にできる波動行列や散乱行列を生み出している。

それでは、分布定数回路を表す特長は何である

う。それは、幾何学の「方べきの定理」に示されるものであると考えられる。本文では、この関係が分布定数回路ではキルヒホッフの法則に代わる重要な原理となることを示す。

3 単位素子上の電圧と電流

無損失分布定数線路を回路素子として用いるとき、「単位素子」と呼ぶことにしておく。ここでは最も簡単な分布定数回路を考えることにして、1 個の単位素子のみを用いた図 1 に示す回路について考えることにしよう。ここに、単位素子の特性抵抗は R_0 とし、電圧源の電圧はフェーザ表示で、

$$e(t) = E_G e^{j\omega t} \quad (1)$$

と表され、電源の内部抵抗は R_G 、負荷の抵抗は R_R で与えられるものとする。

図 1 に示す回路の単位素子上の電圧 $V(x)$ および電流 $I(x)$ は次のように表される。

$$V(x) = K_a \exp(-j\beta x) + K_b \exp(j\beta x) \quad (2a)$$

$$I(x) = \frac{K_a}{R_0} \exp(-j\beta x) - \frac{K_b}{R_0} \exp(j\beta x) \quad (2b)$$

$$\left| \frac{K_b}{K_a} \right| = 1 \quad (2c)$$

式(2)の電圧 $V(x)$ および電流 $I(x)$ を $\sqrt{R_0}$ で正規化するために、次のように表そう。

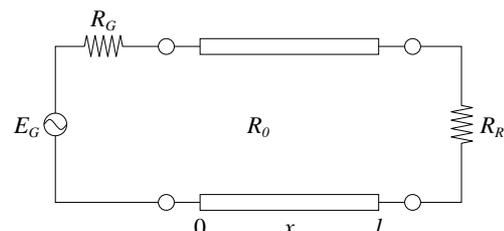


図 1 無損失均一分布定数線路を回路素子として用いた回路

$$\frac{K_a}{\sqrt{R_0}} = K_1, \quad \frac{K_b}{\sqrt{R_0}} = K_2 \quad (3)$$

そうすれば、正規化された電圧 $V_N(x)$ 、電流 $I_N(x)$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} V_N(x) &= \frac{V(x)}{\sqrt{R_0}} \exp(j\beta x) \\ &= K_1 + K_2 \exp(j2\beta x) \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} I_N(x) &= \sqrt{R_0} I(x) \exp(j\beta x) \\ &= K_1 - K_2 \exp(j2\beta x) \end{aligned} \quad (4b)$$

単位素子上の電力は $V_N(x)$ と $I_N(x)$ を用いて、次のように表される。

$$\text{複素電力: } V_N^*(x) I_N(x) \quad (5a)$$

$$\text{皮相電力: } |V_N(x)| |I_N(x)| \quad (5b)$$

$$\text{有効電力: } \text{Re}[V_N^*(x) I_N(x)] \quad (5c)$$

$$\text{無効電力: } \text{Im}[V_N^*(x) I_N(x)] \quad (5d)$$

ここに、 $V_N^*(x)$ は $V_N(x)$ の共役複素数を表し、 Re は複素数の実部、 Im は虚部を示す。

ここで、式(4)の電圧と電流を用いて、方べきの定理との関係を図2で考えてみよう。

式(5)における K_1 は複素数であるからベクトルと考え、図2におけるベクトル PO としよう。すなわち、

$$K_1 = PO \quad (6a)$$

$\exp(j2\beta x)$ は単位ベクトルが反時計方向に回ることを示しているから、

$$K_2 \exp(j2\beta x) = OA \quad (6b)$$

とするなら、ベクトル OB を

$$OB = -K_2 \exp(j2\beta x) \quad (6c)$$

と表すことができる。したがって、

$$V_N(x) = PA \quad (7a)$$

$$I_N(x) = PB \quad (7b)$$

と表すことができる。

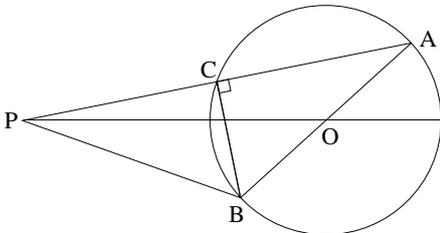


図2 方べきの定理と正規化された電圧および電流

このように正規化された電圧 $V_N(x)$ が点 P と円周上の点 A あるいは C までのベクトルを表すのであるから、そのベクトルは $V_N(x)$ が定在波となっていることを表し、点 x の位置により電圧の大きさが異なることを示している。ところで、正規化された電圧 $V_N(x)$ はベクトル PA であり、正規化された電流 $I_N(x)$ はベクトル PB であるから、単位素子上には電力が蓄えられていると考えられる。そのとき、ベクトル PA とベクトル PB が PA_0 と PB_0 に等しくないときは二つのベクトルの位相が異なるため、その積は皮相電力となる。皮相電力は有効電力と無効電力とに分けられるが、それは電流を電圧の同相成分と直交成分とに分けることによって得られる。すなわち、正規化された電流 $I_N(x)$ を表すベクトル PB をベクトル PC とベクトル CB とに分けることにより、その複素電力を有効電力と無効電力に分け、次のようにベクトル長の積で求められる。

$$\text{有効電力: } |PA| \cdot |PC| \quad (8a)$$

$$\text{無効電力: } |PA| \cdot |CB| \quad (8b)$$

方べきの定理によって、点 P からの直線と円との交点 C および A への長さの積が一定なことは、式(8a)によって単位素子に蓄えられる有効電力が一定となることを示している。これを分布定数回路の原理とできることを示している。そこで、念のため式(2)を用いて有効電力を求めてみると、

$$\begin{aligned} \text{Re}[V^*(x) I(x)] \\ = \frac{|K_a|^2}{R_0} - \frac{|K_b|^2}{R_0} = |K_1|^2 - |K_2|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

となり、単位素子上では一定の値になっている。

この原理は分布定数回路の極めて有効なことを示すものである。将来、物理学の究極の理論として、粒子の理論から超ひも理論に移るとき、回路理論がその一翼を担うときがあれば、この原理が有効になるときであろう。

[参考文献]

- (1) 永井信夫 “ 講義シリーズ 量子力学と信号処理 ”, Journal of Signal Processing (信号処理), Jan. 1998 から連載。

人工現実感環境における生体反応に関する研究

感覚情報研究分野 上見 憲弘 井野 秀一 奈良 博之 伊福部 達
北大医学部, (株)MR システム研究所*, キヤノン(株)**

鈴木 康夫 *恩田 能成 **堅田 秀生

人工現実感技術は様々な分野での応用が期待されている。しかしながら、そのような技術により人体がどのような影響を受けるかについては十分な検討が行われていない。人工現実感デバイスの設計に関わる安全基準を定めることや、人体に悪影響を与えないような刺激呈示方法を見つけることは急務であると考えている。本報告では、人工現実感で用いられる装置やその仮想環境が人体に与える影響について調べた結果を例を挙げて説明する。

1 はじめに

人工現実感技術 (VR 技術) は、医療、リハビリテーション、建築設計などさまざまな分野に 응용を期待されている [1]。しかし、このような新しい技術が人体にどのような影響を与えるかはまだ十分に調べられていない。特に視覚呈示技術では、テレビ映像より遙かに臨場感の高い映像が呈示でき、また我々が普段経験しないような視覚刺激を与えることが出来るため、その人体への影響が懸念される。

我々は、ハードとして 人体に悪影響を与えない人工現実感デバイスの設計基準を求めること、ソフトとして 安全で臨場感のある刺激呈示方法を見つけること、を目的に研究を行っている。具体的には、視機能、自律神経系、平衡機能を調べ、総合的に VR 刺激の人体への影響を把握することを考えている [2][3][4][5]。

今回の報告では、これらの研究のうち視機能に関する検査結果と平衡機能に関連して視運動刺激後の自己運動感覚について調べた結果について述べる。

2 VR 映像呈示による視機能への影響評価

本項では、VR で用いられる視覚呈示デバイスの一つであるヘッドマウントディスプレイ (HMD) による視機能への影響評価結果について紹介する [4]。

被験者は HMD (キヤノン, GT270) を装着し、

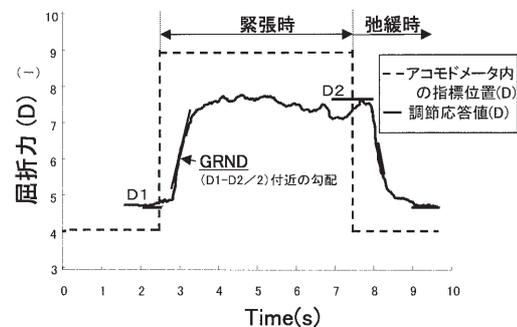


図1 GRND の計測方法

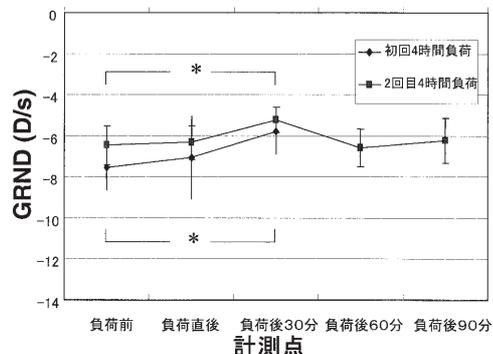


図2 緊張時 GRND の計測結果 (* : 有意差あり)

字幕付き映画を 4 時間鑑賞した。そして、負荷前、負荷後、負荷後 30 分、60 分、90 分で視機能を測定した。測定項目は 1) 調節安静位、2) 間接対光反応、3) 調節の動特性、4) 調節性輻輳・開散運動である。本報告では項目 3) について説明する。測定にはアコモドメータ (ニデック, AA2000) を使用し、その内部指標を図 1 のように Step 制御した時の目の調節応答を左右各眼 8 回測定した。3 名

で負荷前後・負荷後 30 分に視機能検査を行い，うち 2 名で負荷後 60 分と 90 分に追検査を行った．その結果，調節の変化速度である GRND 値の緊張時で，負荷前と負荷後 30 分の値の間に有意な変化を認めた ($p < 0.05$ ，両側 t -検定)．しかし，この値は映像負荷後 60 分以降では負荷前の値に復帰しているため，4 時間までの映像負荷による視機能への影響は，一過性のものと考えられる．図 2 に検査結果を示す．

3 視運動刺激による自己運動感覚の制御の試み

視覚刺激を主に用いる現在の VR 環境では，「VR 酔い」と呼ばれる乗り物酔いに似たような症状が誘発されることがある．ヒトは視覚・平衡感覚・体性感覚を統合させることによりバランス機能を維持しているため，視覚情報とその他の感覚情報の不一致がおこることが「VR 酔い」の原因と言われている．このような VR 環境特有の症状を軽減する方法を探る目的で，視運動刺激のみで起こる自己運動感覚に注目し，それを前庭刺激により制御できるかどうかを調べた [5]．

実験手順を図 3 に示す．視覚刺激はスクリーンにより呈示され，前庭刺激は回転イス（第一医科，FRC-03）をコンピュータで制御することにより与え

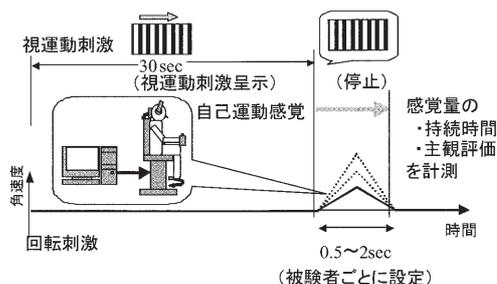


図 3 実験手順

られた．まず，時計回り 30deg/sec で動く縦縞の映像を 30 秒間被験者に呈示した後，その映像を停止する．このとき被験者には反時計回りに自己運動感覚が生じる．よって，視運動刺激が停止すると同時に回転イスを回転させた．回転刺激のパターンは以前に行った実験から山型とし，角加速度を 10 ~ 50deg/s² の範囲で設定した．主観評価と自己運動感覚の持続時間で評価した．

主観評価結果の一例を図 4 に示す．被験者には，視運動刺激のみの時の自己運動感覚を「5」，なにも感じないときを「0」として，実験時の感覚を「0」から「5」の数字で答えさせた．各回転刺激に対して 5 回ずつ行った．その結果，回転刺激の角加速度が大きいほど感覚の主観的大きさが小さくなること，またその抑制効果は回転の方向に依らないことがわかった．自己運動感覚の持続時間についても同じ傾向が得られた．以上のことから，前庭刺激により「VR 酔い」を軽減できる可能性を示した．

4 まとめ

本報告では，我々が行っている VR 技術が人体に与える影響を調べる研究について報告した．このような結果を，安全な装置のためのガイドラインの作成や，人体に悪影響を与えない刺激呈示方法に役立てていきたい．

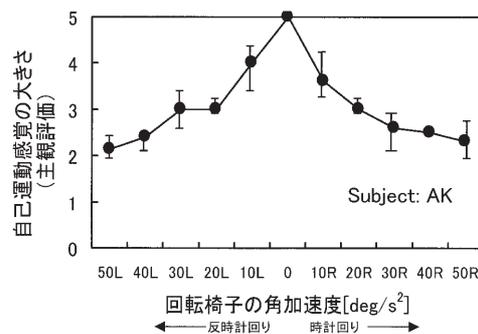


図 4 自己運動感覚の測定結果

[参考文献]

- [1] 伊福部：IVR '98 セミナー要録，144-148，1998．
- [2] 恩田，鈴木，井野，堅田，奈良，永井，伊福部：日本 VR 学会第 4 回大会論文集，81-84，1999．
- [3] 奈良，井野，恩田，田中，伊福部：日本 VR 学会第 4 回大会論文集，237-240，1999．
- [4] 堅田，恩田，井野，永井，鈴木，伊福部：神経眼科，16，39，1999．
- [5] 井野，小林，奈良，上見，伊福部：日本 VR 学会第 4 回大会論文集，241-244，1999．

多重散乱光の時間相関関数を用いた微粒子凝集体の計測

附属電子計測開発施設 石井 勝弘, 岩井 俊昭

本研究では、高濃度微粒子凝集体からの多重散乱光の時間相関関数を実験的に解析し、それを用いた微粒子凝集体の計測について議論する。実験により、高濃度微粒子凝集体からの多重散乱光の時間相関関数は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の和として表わすことが可能であり、それにより、クラスタの成長を調べることが可能となることを明らかにした。

1 はじめに

動的散乱法は、微粒子計測において非常に有効な計測法であり、様々な分野で利用されている。これは、希薄な散乱媒質からの散乱光の時間相関関数が負指数関数的に減衰し、その減衰率は散乱体の拡散定数に比例する特性を用いた計測法であり、散乱体サイズや散乱体サイズ分布の計測が可能である。また、微粒子凝集体に対して動的散乱法を適用すると、平均クラスタサイズの推定や凝集過程のモニタリングが可能となる。しかし、従来の動的散乱法は、単散乱現象を基礎としているため、多重散乱現象が支配的であるような高濃度散乱媒質に対しては適用することができない。そのような媒質に対する時間相関関数は、拡散波分光理論を用いて表わすことができ、その理論によると、遅れ時間の平方根の関数として負指数的に減衰する。分散系の高濃度媒質に対する時間相関関数は拡散波分光理論の予測と一致することが示されているが、高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数に関しては明らかになっていない。そこで、本研究では、高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数を実験的に解析し、多重散乱光を用いた平均クラスタサイズの測定、および、凝集過程のモニタリングの可能性について議論する。

2 実験

直径 6mm、波長 514nm の直線偏光レーザービームを媒質に入射し、媒質からの後方散乱光のうち逆反射方向に散乱された成分のみを、焦点距離 50mm のレンズの焦点面に設置された光ファイバによって

集光し、光電子増倍管で検出する。光電子増倍管によって検出された信号は、デジタルコリレータを内蔵したコンピュータに送られ、時間相関関数が計算される。散乱媒質として、粒子径 1.0 μm 、体積濃度 10% のポリスチレンラテックス懸濁液を用いる。懸濁液中のラテックス粒子は、通常、その周りに形成される電気二重層により互いに反発しあい安定に分散している。その媒質に塩化ナトリウム水溶液を加えると、溶液中のイオンにより粒子の周りの電気二重層が中和され、粒子は凝集する。

3 結果および考察

図 1 に、ポリスチレンラテックス懸濁液に塩化ナトリウム水溶液を加えた時の時間相関関数の時間変化を示す。t = 0 は NaCl 水溶液を加えた時刻である。時間の経過とともに、時間相関関数の減衰が遅くなり、遅れ時間の長い領域まで相関が伸びることがわかる。これは、クラスタが成長し、動きが遅くなったためであり、この時間相関関数の変化を解析することで、クラスタの成長を調べることが可能になることを示唆している。

図 2 は、塩化ナトリウム水溶液を加えてから 30 分経過し、凝集が十分に進んだ段階における時間相関関数を示す。遅れ時間の短い領域では、時間相関関数の速い減衰が見られる。これは、多重散乱光の影響によるものであり、実験結果が点線で示されている多重散乱光の時間相関関数へのフィッティング結果に一致する。しかし、遅れ時間の長い領域では、時間相関関数はゆっくり減衰するようになり、多重散乱光の時間相関関数から外れる。これは、単散乱光の影響によるものであると考えられる。

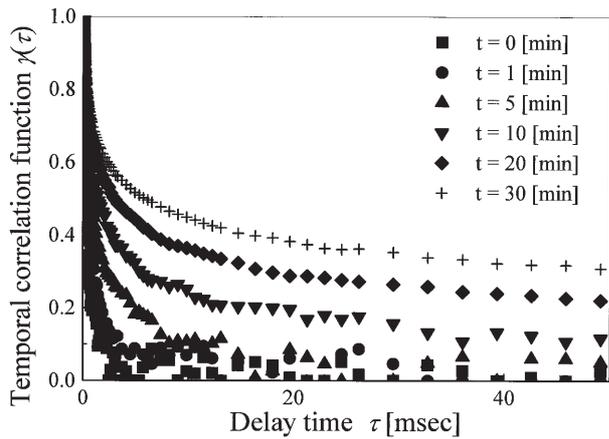


図1 凝集過程の進行による時間相関関数の変化。

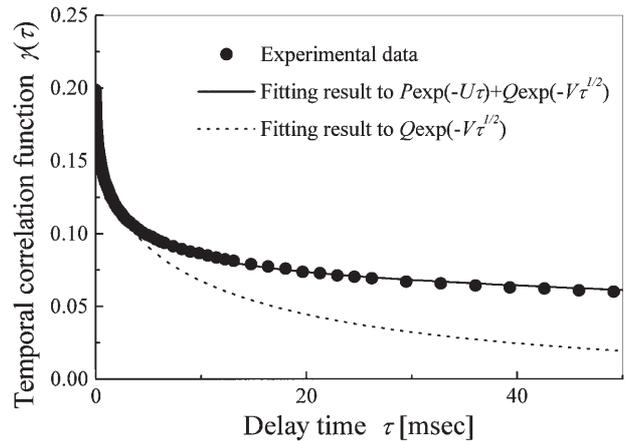


図2 高濃度微粒子凝集体からの散乱光の時間相関関数。

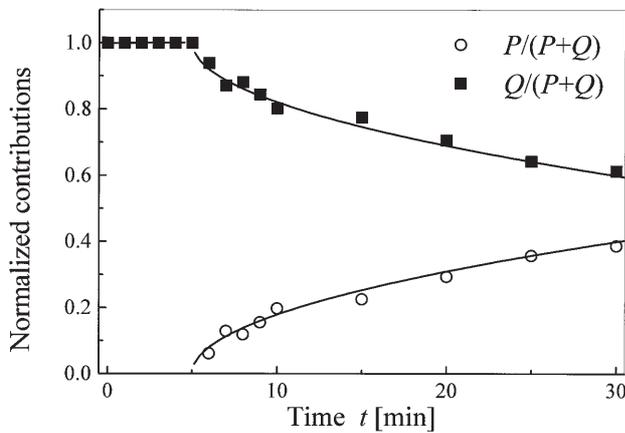


図3 単散乱光と多重散乱光の全強度への寄与の時間変化。

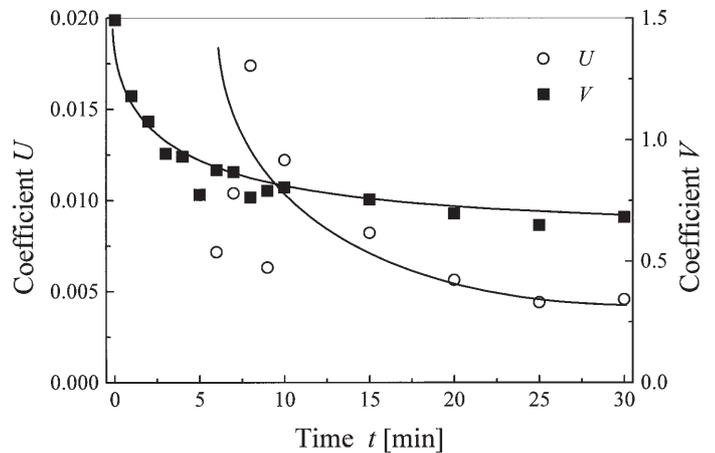


図4 単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率の時間変化。

この時間相関関数の性質を表すために、我々は、次のようなモデルを仮定する。クラスタ内部では、粒子の相対的な動きはなく、散乱光への影響はクラスタ全体の動きのみであると考えられる。したがって、1つのクラスタ内で多重散乱され出射する散乱光は、大きな1つの粒子からの単散乱光とみなすことができる。この散乱光成分の時間相関関数は、クラスタの拡散定数に依存し、負指数的に減衰する。一方、多くのクラスタによって多重散乱された光波は、多重散乱光の時間相関関数で表わされ、その減衰率もクラスタの拡散定数の変化に依存する。したがって、高濃度凝集媒質からの多重散乱光の時間相関関数は、単散乱光の時間相関関数と多重散乱光の時間相関関数の和として、

$$\gamma(\tau) = P\exp(-U\tau) + Q\exp(-V\sqrt{\tau}) \quad (1)$$

と定義する。ここで、パラメータ、 P と Q は単散乱光と多重散乱光の全強度への寄与を表す定数であり、 U と V は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率に関係した定数である。

図2の実線は、(1)式で示される時間相関関数を実験結果にフィッティングした結果である。ここで、実験結果とモデル関数とがよく一致していることから、我々のモデルが妥当であることがわかる。また、(1)式のパラメータによって、クラスタの成長による時間相関関数の変化を表わすことができ、平均クラスタサイズの測定や凝集過程のモニタリングが可能となる。

図3は、単散乱光と多重散乱光の寄与の時間変化を示す。凝集のはじめの段階では、クラスタが小さいために、単散乱光成分の寄与が存在しない。つ

まり、凝集媒質の時間相関関数は多重散乱光の時間相関関数に一致し、その減衰率から平均クラスタを見積もることができる。時間が経過しクラスタサイズが増加すると、多重散乱光の寄与は減少し、単散乱光の寄与が増加する。これは、1つのクラスタ内部のみで散乱された散乱光の寄与が増加するためであり、我々のモデルが妥当であることを示している。

図4は、単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の減衰率の変化を示す。凝集のはじめの段階では、多重散乱光の時間相関関数の減衰率が平均クラスタサイズの変化を表わしている。さらにクラスタが成長すると、単散乱と多重散乱光の両方の寄与が存在する。このとき、単散乱光の時間相関関数の減衰率の変化が顕著であるのに対し、多重散乱光の減衰率はほとんど変化しない。これは、我々のモデルでは、粒子の凝集による多重散乱光の時間相関関数の変化は、クラスタの拡散定数の変化によると仮定しているが、実際には、散乱係数や濃度などの変化による影響も受けるため、クラスタの成長のみの影響を表

していないためである。従って、この領域では、単散乱光の時間相関関数からの凝集の測定が有効である。これらの減衰率はクラスタの拡散定数に比例するので、これらを用いたクラスタの拡散定数、つまり、平均クラスタサイズの推定が可能となる。

4 おわりに

高濃度凝集媒質からの時間相関関数を実験的に測定し、時間相関関数が単散乱光と多重散乱光の時間相関関数の和として表わすことができることを明らかにした。その時間相関関数を用いると、凝集過程の進行による時間相関関数の変化を表わすことやクラスタサイズの推定が可能となることを示した。小さなクラスタを形成している媒質に対しては多重散乱光の時間相関関数が、一方、大きなクラスタを形成している媒質に対しては単散乱光の時間相関関数がクラスタの成長をよく反映していることを実証した。

電子科学研究 第7巻

2000年2月28日

編集 電子科学研究所広報委員会

印刷 興国印刷株式会社
