

電子科学研究

第2卷

平成6年

北海道大学電子科学研究所

Research Institute for Electronic Science

Hokkaido University

1994(Vol.2)

目 次

部門研究紹介（電子機能素子部門）

量子機能素子研究分野	1
分子認識素子研究分野	9
超分子分光研究分野	16
細胞機能素子研究分野	23

プロジェクト研究報告	35
------------------	----

研 究

客員研究部門	49
電子材料物性部門	53
電子機能素子部門	79
電子計測制御部門	94
電子情報処理部門	118
附属電子計測開発施設	133

部門研究紹介 (電子機能素子部門)

フォトリック結晶による輻射場の制御

量子機能素子研究分野 井上 久遠, 迫田 和彰 1

蛍光顕微鏡を用いた気液界面単分子膜の直接観察と膜質制御

分子認識素子研究分野 下村 政嗣 9

光を用いた生体機能計測

超分子分光研究分野 田村 守 16

機能的分子構造体の研究

細胞機能素子研究分野 小山 富康, 荒磯 恒久
金城 政孝, 神 隆 23

フォトリック結晶による輻射場の制御

量子機能素子研究分野 井上久遠, 迫田和彰

輻射場を制御することが出来れば, いろいろな未知の現象も含めて光と物質の相互作用は新しい様相を示すことが予想される。フォトリック結晶は, 輻射場を制御するための原理的に全く新しい概念である。過去数年にわたって理論を中心に研究が活発になされているが, 光の波長領域に電磁波モードの存在しないフォトリックバンドギャップを有する結晶はまだ開発されていない。我々は, 2次元フォトリック結晶を作成して, その特性, 特に, フォトリックバンドギャップが存在することを明らかにした。研究の背景, 今後の展望も併せて, 我々のこれまでの第一段階の研究を紹介する。

1. はじめに

21世紀は光の時代と言われている。情報の伝達, 処理を初め計測, 加工, さらにコンピュータまでも光を利用して行おうという考えである。これらは, 光自身の特性の解明も含めて基本的には光と物質との相互作用の解明に基礎を置いている。従って, この相互作用をいろいろな立場から制御する事が出来れば, 上記の光情報処理などに必要なブレイクスルーも含めてますます展望が開けてくる。物質を電子系で代表させると, 電子系の制御の方は半導体量子井戸に代表されるがごとく活発に行われている。これに対し, 輻射場の制御に関しては, まだ十分にはなされていない。この小文では, 将来を展望して輻射場の積極的な制御について考察してみる。まだ第一段階の研究に過ぎないが, 我々はこの問題にチャレンジしている^[1,2]。

2. 輻射場の制御と自然放出確率

全ての量子力学の教科書では光と物質の相互作用は自由空間の真空場を前提にして記述されている。これに対して, 輻射場が制御できれば, 光と物質の相互作用も全く異なった様相を示すだろうということはかなり古くから指摘されていた^[3]。例として原子の自然放出の確率 w を考える。この確率は周波数 ω の3乗に比例する。この事実は, 波長に比べて十分に大きな空間では電磁波のモードの状態密度が ω の2乗に比例

するためである。なお, 1モードあたりの自然放出の確率は同じである。即ち Fermi の黄金律から^[4],

$$w = \frac{\hbar}{2\pi} |H^{int}|^2 \rho(E) \quad (1)$$

である。 \hbar はプランク定数, H^{int} は自然放出の行列要素, $\rho(E)$ はエネルギー E を持つ電磁場の単位エネルギーあたりの状態密度である。もし何らかの方法で, ある周波数領域にわたって電磁波のモードをなくすことが出来れば, この領域に遷移エネルギーをもつ原子の自然放出の確率はゼロになるはずである。実は, ノーベル物理学賞の受賞者である Percell がかなり以前に気が付いていた。ところで, 現在の半導体レーザーの進歩はめざましい。結晶成長技術の進歩により良質の結晶成長が可能となり, 最先端のダイオードレーザーの電流のしきい値は自然放出過程によって決まっている段階に達している。つまり, 通常の結晶の場合の発光の効率は, 結晶欠陥, あるいは不純物の存在による非輻射過程によって支配されているのに対して, 半導体レーザーではこの過程の寄与は無視できる程になっている。自然放出の確率がレーザー準位の電子, 正孔の寿命を決めており, 従ってポンピングに必要な電流値を決めている。同時に, 自然放光が雑音, すなわち量子雑音を与えている。従って, ダイオードレーザーは物理学的に考えて一時は理想限界に達していると考えられていた。しかしながら, 既に述べた様にこれは正しくない。しきい値電流の限界は本質的には存在し

ないので、現在のしきい値をさらに大きく下げられれば、大きくブレイクスルーになる。物理学的に考えると、自然放出に基づく量子雑音をゼロにすることが出来ると言うのは一見間違っているようにみえるが、そうではない。全自由度は一定、即ち電磁波モードの状態密度の総和則がもちろん成り立っているから、ある特定の周波数領域でモードがなくなった分だけ、別の周波数の状態密度が増えているにすぎない。

逆に、特定のフォトンモードの状態密度を大きくできれば、光と物質の相互作用は当然大きくなる。また、特殊なフォトンモードでは光の局在化ですら起こりうると予想されている。これらについて後に簡単にふれる。

さて、輻射場の制御ですぐ思いつくのはレーザーに用いる光の共振器、すなわちファブリペロー共振器である。これは、波長に比べて十分に大きい空間を金属で囲んだものと本質的には同じであり、部分的な制御に過ぎない。一方、10年前に微小共振器の概念^[5]が登場し、現在その研究が盛んである。一般に、マイクロ波共振器の場合と同様に、金属を用いて光の波長サイズで空間を囲めば輻射場の制御にはなるが、実用上は空間が小さすぎてあまり意味を持たない。これに対し、面の広い2枚の金属を波長の距離だけ離して平行におく考え方である。フォトンモードはごく少数しか存在せず、かつ十分に大きな体積の空間をとれるので実用的である。実際に、この微小共振器を用いてダイオードレーザーの電流のしきい値が2桁程度下げられている^[6,7]。しかし、この微小共振器も自然放出の制御の上では効果を持つが、本質的にはやはり空間を制限する方法であり、光と物質の相互作用の制御の立場からは未だ一般的とは言えない。より一般的に輻射場を制御するにはどうすればよいかについて以下に述べる。

3. フォトニック結晶

フォトニック結晶とは、誘電率の大きく異なる2種類（またはそれ以上の数）の誘電体を、光の波長程度の格子定数を持つ様に周期的に配列した格子（結晶）をいう^[8~10]。この様な結晶では電磁波モードのエネルギーと波数ベクトルの分散関係がどの様になるかを考えてみる。電場ベクトル \mathbf{E} , 即ち $\mathbf{E} \exp(-i\omega t)$ に対する Maxwell 方程式は誘電率が位置ベクトルの関数であるから $\epsilon(\mathbf{r})$ として

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c_0^2} \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} \quad (2)$$

で与えられる。二つの誘電体の誘電率をそれぞれ ϵ_A , ϵ_B として、形式上、Bの方をバックグラウンド物質と見なして、誘電体が $\tilde{\epsilon}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_B$ で周期的に変化しているとみなし、また、波数ベクトル \mathbf{k} に対して、 $k^2 \equiv \frac{1}{c^2} \epsilon_B \omega^2$ とおくと、

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} - k^2 \left[\frac{\tilde{\epsilon}(\mathbf{r})}{\epsilon_B} \right] \mathbf{E} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E} \quad (3)$$

となる。 $c^2 \equiv \epsilon_B^{-1} c_0^2$, ω と c は角振動数と光速である。もし、 $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = 0$ が近似的に成り立つとすると、

$$-\nabla^2 \mathbf{E} - k^2 \left[\frac{\tilde{\epsilon}(\mathbf{r})}{\epsilon_B} \right] \mathbf{E} = \left(\frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E}, \quad (4)$$

であるから、周期的ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中を運動する電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ に対する Schrodinger 方程式、

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

と類似の式、即ち、同型の微分方程式となる。 m と E は質量と固有エネルギーである。磁場ベクトル \mathbf{H} に対しても同様な式が成り立つことは言うまでもない。この両式のアナロジーから、フォトンとは、 $k^2(\epsilon(\mathbf{r})/\epsilon_B)$ の周期ポテンシャル中の電子の運動と類似になるはずである。従って、この様な電子の運動に対してバンドギャップが生ずる様に、波長と同程度の周期を持つ誘電体中を光が伝播するときに、ある周波数領域で光の伝播が禁じられるバンドギャップが形成される可能性がある。実際、ある条件を満たすとその様な“フォトリックバンドギャップ” (PBG) が生ずる^[11,12]。

上記の(3)式の固有値問題を解く場合に、電子とフォトンでは本質的な違いがいくつか存在する。その一つは、電子の場合にはスカラー問題であるのに対し、フォトンではベクトル場の問題である^[13,14]。即ち、(3)式で $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = 0$ とする近似は正しくない。Maxwell の方程式の一つから $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, 即ち $\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}) = 0$ であるが、 $\epsilon(\mathbf{r})$ の変化が光の波長に比べて十分にゆるい変化の場合には $\nabla \cdot \mathbf{E} \sim 0$ の近似が成り立つ。しかしながら、フォトニック結晶では $\epsilon(\mathbf{r})$ は光の波長程度で変化するので、

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = -\nabla[\mathbf{E} \cdot \nabla \ln \epsilon(\mathbf{r})], \quad (6)$$

となって $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E})$ は無視できない。即ち、正しくは(3)式のベクトル場としての固有値問題を解く必要があ

る。従って、量子力学の創成期に発展し、電子系の固有値問題を解く際に威力を発揮する群論は使えない。ベクトル場に対する群論は未だないからである。もう一つの違いとして、電子系の場合には、この一体近似解は一般にはあまりよい固有状態になっていないのに対して、フォトンの場合には非常によい固有状態を与える。電子系では、電子-電子相互作用、また場合によっては電子-格子相互作用も強いために、一体近似のバンド理論は必ずしも有用ではなく、多体問題として扱う必要がある場合が多い。これに対して、フォトン-フォトン相互作用は存在しないためである。最後に、電子系では $V(r)$ は原子核の周辺ではもちろん負であるが、フォトン系では、吸収のない場合を考えているから ϵ_B は常に正である。つまり、フォトン系では一般に束縛された状態は存在しない。

電子系の場合と同様に、結晶の周期性を利用して、即ち Bloch の定理を用いて固有値を求めることができる。完全直交系をなす基底関数を用いて展開する事によって解くことは同じである。

4. 二次元フォトリック結晶のバンド計算

モデル系として二次元系を具体的に解いてみる。5 で述べるが、実際に我々が開発して測定した系に対応している。(x, y) 平面を 2 次元面として、Maxwell 方程式から、

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \epsilon(x, y) \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = 0 \quad (7)$$

である。誘電率 $\epsilon(x, y)$ 、及び xy 平面を伝播する $\mathbf{E}(\mathbf{H})$ も同様) は共に、 \mathbf{G} を逆格子ベクトルとして平面波で展開できる。即ち、

$$\frac{1}{\epsilon}(x, y) \sum_{\mathbf{G}} \tilde{k} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (8)$$

$$\mathbf{E}(x, y, t) = e^{-i\omega t} \sum_{j=1} \sum_{\mathbf{G}} A_{G,j} \hat{e}_j \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}], \quad (9)$$

である。 \mathbf{E} が z 方向に平行な場合と、垂直な場合のそれぞれの固有値方程式は次式となる。なお、前者を s 偏光または、H 波、後者を p 偏光または E 波とよぶ。

$$\sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}') \tilde{k}(\mathbf{G}') A_{G-G',3} - \omega^2 A_{G,3} = 0, \quad (10)$$

$$\sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}') \tilde{k}(\mathbf{G}') A'_{G-G'} - \omega^2 A_{G,1} = 0, \quad (11)$$

$$A'_{G,1} \equiv A_{G,1} - A_{G,2}$$

である。

具体的にはパラメータを入れて解くことになるが、ここでは 2 次元六方晶格子を考える。原子、分子が中へ入れられる様に、一方の誘電体は空気(誘電率 $\epsilon_A = 1$)とし、直径が R の空気の円筒が、誘電率が ϵ_B の誘電体の中に配列しているものである。これを、エアロッド格子と呼ぶことにする。ロッドに垂直な面は図 1 に示す様に六方晶構造(三方格子ともいう)をとり、格子定数を a とすると、全体に対するエアロッドの占有率 f は、 $f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{R}{a}\right)^2$ で与えられる。この 2 次元格子のブリュアンゾーンは図に示してある通りやはり六方晶である。図のように座標系をとると、対称性の高い X 点と J 点の位置はそれぞれ $\left(\frac{\pi}{a}\right) \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ と $\left(\frac{\pi}{a}\right) \left(\frac{4}{3}, 0\right)$ である。固有値方程式(10), (11)において、 ϵ_B を 7 より大きくとると、 f がある範囲の値で s 偏光, p 偏光に共通に PBG が開くことがわかる^[13~17]。

現実の系に対応して、 $\epsilon_A = 1.0$ 、 $\epsilon_B = 2.56$ 、 $d =$

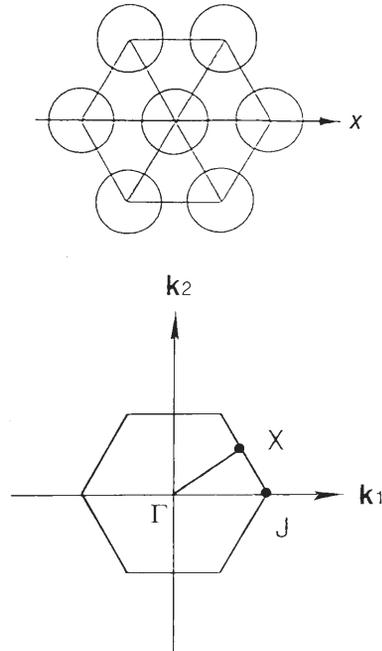


図 1 六方晶エアロッド格子(上)と二次元ブリュアンゾーン(下)。

1.17 μm , $R = 0.90 \mu\text{m}$, $f = 0.54$ のパラメータを用いて解いた下から 10 番目までのバンド構造を図 2 と図 3 にしめす^[1]。状態密度の計算結果も併せて示してある。平面波の数としては 271 個を用いたが、計算誤差は 1% 以下であった。固有状態の数としては 28,800 個の波数ベクトルを用いた。北海道大学大型計算機センターで計算に要した CPU タイムは 90 分であった。

結果を見ると、まず状態密度の方は、s 偏光、p 偏光共に、複雑なバンド構造に由来する凹凸が見られるが、それを差し引いて眺めると、周波数に比例して増大していることがわかる。これは、もちろん二次元系の特徴を反映したものである。次に、図 2 の H 偏光の場合には 4400 cm^{-1} 近傍に電磁波モード状態密度がゼロの周波数領域、即ち PBG が存在していることがわかる。一方、図 3 の E 偏光では、ブリュアンゾーン中の J 点では縮退がとけずに PHG は開いていない。但し、 Γ - X 方向では、H 偏光の場合の PBG と同じような周波数領域でギャップは開いている。誘電率の差がそれほ

ど大きくないのに、H 偏光で共通に PHG が生ずるのは、六方晶のブリュアンゾーンが円に近い形をしているためである。正方晶ではこのような PBG は第一バンドと第二バンドの間では開かない^[16]。三次元系についても同様なことが言えて、三次元ブリュアンゾーンが球の形に近いほど、PBG が生じやすいことが言える。元へ戻って、H 偏光のみに対する PBG ではなくて、本当の PBG を得るためには、既に述べたように ϵ_B の値を 8~12 にすることが考えられる。この場合には、第一バンドと第二バンドの間ではなくて、もっと上のバンドの間で PBG が生ずる事になる。この計算での様に誘電率がそれほど小さくなくても、“原子”の形が円ではなく特殊な形にすれば J 点での縮退が解けて PBG が生ずる可能性が考えられ、今後の検討課題である。

5. 2 次元エアロッド格子の製作とその特性

現在までのところ、2 次元、3 次元系を通じて、光の波長程度の格子定数を持つフォトニック結晶はまだ作成されていない。ただし、米国を中心にこのような結晶製作の努力が精力的になされている。この辺の事情については後の 6 で少し触れる。我々の研究室では、既に述べたように 2 次元エアロッド格子を開発し、H 偏光に対する PBG の存在を明らかにした^[1,2]。限定付きではあるが、世界最初の仕事である。この格子の製作と特性について簡単に述べる。現在のところ、格子定数が $1.17 \mu\text{m}$ (A) のものと $1.02 \mu\text{m}$ (B) のものと 2 種類を製作し、特性を調べた。試料の作成は、設計したものを浜松ホトニクス社に依頼した。

製作方法は、マイクロチャンネルプレートで電子増幅を行うための、いわゆるキャピラリプレートと、エアロッド径が特別に小さいことを除けば同じである。ご存じの方も多いと思うが、鉛ガラスのファイバーを 3000 本程度、六方晶に配列し、隙間を溶接して埋めた六角形のを、1 本のファイバー径が $1.0 \mu\text{m}$ 程度になるまで引き伸ばす。この素子を、穴の位相ができるだけ合うようにたくさん積層し、面の大きさが八角形に近いものにする。幅はおよそ 1 mm 程度である。ロッド方向の長さは 1 mm である。殆ど同じ成分の鉛ガラスでまわりをサポートした上で、ファイバーのコア部分のみを酸で溶かしたものが試料である。

面に垂直方向から電子顕微鏡と光学顕微鏡で調べる

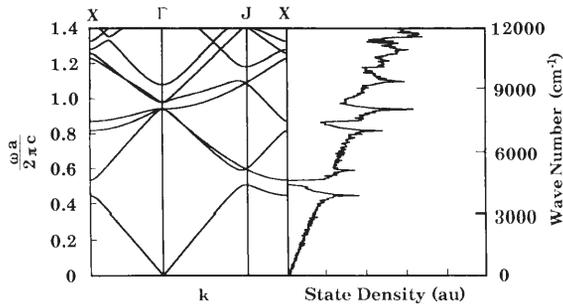


図 2 格子定数 $1.17 \mu\text{m}$ の六方晶エアロッド格子の、p 偏光に対するフォトニックバンド構造と状態密度。エネルギー (周波数) の単位は c/a (a : 格子定数, c : 光速)

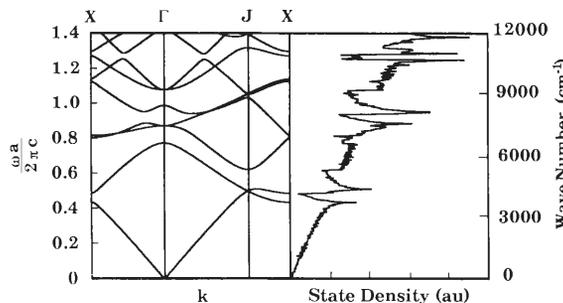


図 3 格子定数 $1.17 \mu\text{m}$ の六方晶エアロッド格子の、s 偏光に対するフォトニックバンド構造と状態密度。エネルギーの単位は c/a 。

と、規則正しく穴が配列している。後者の写真を図4に示した。この写真から $a = 1.02 \mu\text{m}$, $R = 0.7 \mu\text{m}$ であることがわかる。

次に、サポートガラス部分を磨いて、エアロッドが直接配列している面が出るように厚さ $400 \mu\text{m}$ の平行平板にした試料 A でブラッグ反射を調べた。表面の法線が $\Gamma - X$ 方向と $\Gamma - J$ 方向になるような2つの試料を準備した。後者の試料の面に垂直にレーザー光を入射した場合のブラッグ反射スペクトル (0次, 1次, 2次……) を図5に示す。図は、波長 880 nm の励起光を用いた場合の結果で、1次と2次のブラッグ反射は 26.1° と 60.9° の散乱角で観測されている。この角度は、格子定数の値からブラッグの関係式を使って計算した値と良い一致を示している。即ち、 k_i , k_s , G_n を入射波、散乱波の波数ベクトルと、逆格子ベクトルとすると、

$$(k_i - k_s) \cdot n = G_n, \quad (n: \text{面に平行な成分}), \quad (12)$$

を満たすような k_s の方向にブラッグ散乱が生じている。

タイプ A と B の試料について、光の透過率の周波数依存性を測定した。測定は既成のマイケルソン型赤

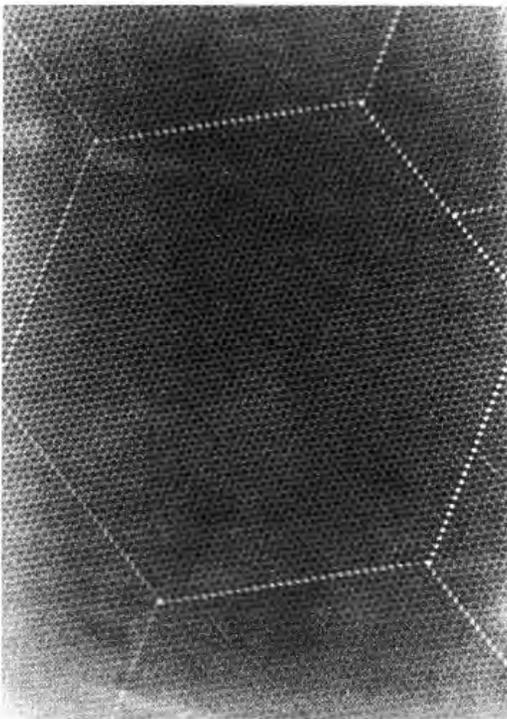


図4 格子定数 $1.02 \mu\text{m}$ の六方晶結晶試料の光学顕微鏡写真 (倍率, 1000倍)

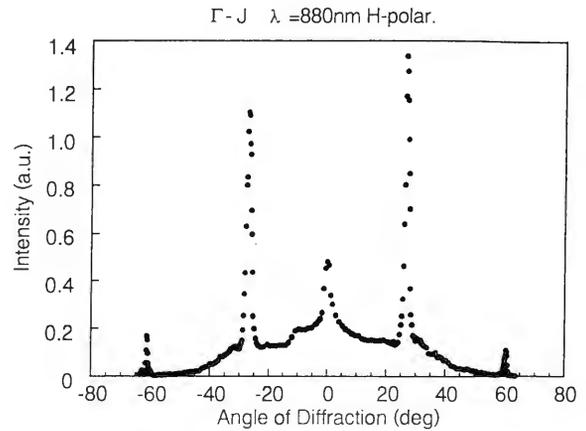


図5 格子定数 $1.02 \mu\text{m}$ の試料のブラッグ反射スペクトル。波長 880 nm の H 偏光による励起で、 $\Gamma - J$ 方向に入射させた場合の例。

外干渉分光光度計を用いた。分解能は 4 cm^{-1} である。

x 方向と J 方向のそれぞれについて、 s 偏光と p 偏光に分けて測定した。予想される PBG は、およそ $4,500 \text{ cm}^{-1}$ 近傍であるので、 $3,000 \text{ cm}^{-1}$ から $7,000 \text{ cm}^{-1}$ の範囲を中心に測定を行った。試料は今回は、サポートガラスの表面を磨いて $500 \mu\text{m}$ 程度の厚さの平行平板を2種類 ($\Gamma - X$ と $\Gamma - J$ 方向) 準備した。A タイプの測定結果の例を図6に示す。このデータは、 3800 cm^{-1} より低エネルギーの領域は補正してあるので誤差が大きくなっている。鉛ガラスは本来は 2200 cm^{-1} より高エネルギー側では光は透過するはずであるが、ファイバーを引き伸ばしたために、 $3,700 - 2,900 \text{ cm}^{-1}$ の領域に新しい吸収帯が生じている。これは、ガラスのアモルファス構造に新たに局所振動モードが誘起されたためである。図7に、試料のロッド方向に並行に光を入射させた場合の透過度を示す。図7からわかるように、 $3,700 \text{ cm}^{-1}$ より高エネルギー側ではほぼ一様な透過特性を示している。図6では、 $3,700 \text{ cm}^{-1}$ より小さいスペクトル領域は図7の透過率を用いて補正したものである。

スペクトルは著しい偏光依存性を示している。はじめに、 $\Gamma - X$ 方向のスペクトルを見ると、 s , p 偏光共に不透明なエネルギー範囲、すなわち全反射領域が存在している。この領域が、結晶内部に電磁波の状態密度が存在しないために、外部の電磁波が結合できなくて生じた全反射領域と考えられる。この領域は、 s 偏光と p 偏光に対してそれぞれ $3,600 - 4,150 \text{ cm}^{-1}$

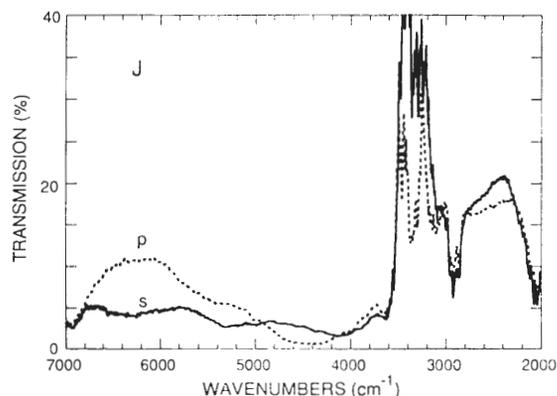
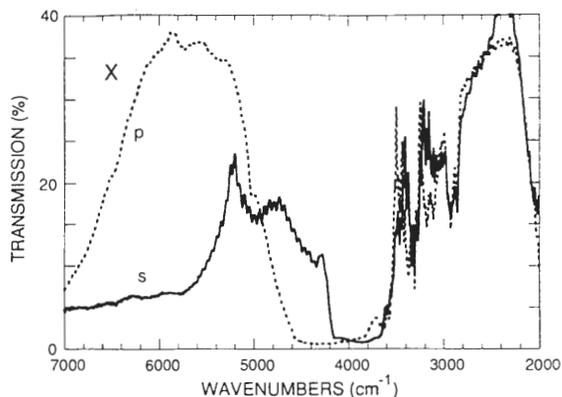


図6 格子定数1。17 μm の試料の近赤外領域の透過スペクトルの例。(a) Γ -X 方向, (b) Γ -J 方向, s と p は s 偏光と p 偏光を表す。

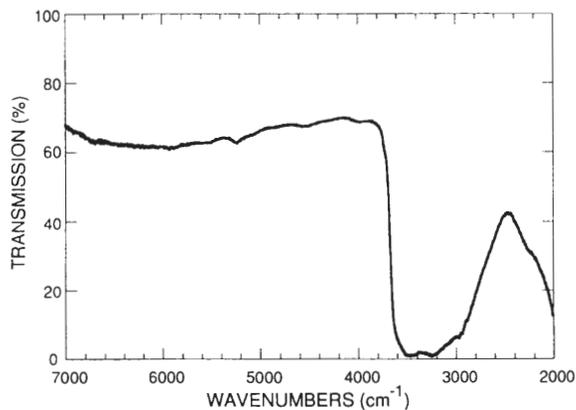


図7 格子定数1。17 μm の六方晶エアロッド結晶のロッド方向で測定した透過スペクトル。

と、 $3850 - 4,560 \text{ cm}^{-1}$ であり、前節で述べた計算結果と良く一致している。厳密には、理論結果の方が6%程度、値が小さい。次に、 Γ -J 方向のスペクトルは少しく様相が異なっている。p 偏光に対しては、やはり完

全反射領域が Γ -X 方向と類似の範囲、すなわち $4,200 - 4,600 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。この p 偏光の結果も計算結果と良く一致している。一方、s 偏光では、スペクトル全体にわたって透過率が小さくなっているものの、完全反射領域は存在していない様に見える。4 で述べた様に、 Γ -J 方向の s 偏光では、J 点の縮退が解けないためにギャップが生じないから、この実験結果も一応は納得がいくものと考えられるが、話はそれほど単純ではない。この点は後で触れる。この問題を別にすれば、以上の結果から4の理論結果を援用することにより、p 偏光に関しては2次元ブリュアンゾーン全体に亘って共通に PBG が生じていることが結論できる^[1,2,17]。

A タイプの実際の PBG の正確な範囲は、低エネルギー側が鉛ガラスファイバーの吸収帯と一部重なっているために今一つははっきりしていない。そこで、格子定数が10%程小さい別の B タイプの試料で同様の測定を行った。理論的には、PBG は10%程度高エネルギー側へシフトするはずであり、PBG のエネルギー範囲がまぎれなく決められると予想される。同時にまた、シフトする事実そのものが PBG の存在の新たな傍証となる。実験結果の詳細にはふれないが、結果は正しく上に述べた予測のとおりであった^[18]。ここでは、p 偏光の Γ -X と Γ -J 方向の透過スペクトルのみを図8に示すにとどめる。今度は PBG のエネルギー範囲を明確に決めることができた。理論計算結果との比較は、6-7%の違いを別にしてやはり良い。この僅かなズレは、占有率 f の値、並びに、引き伸ばしたために誘電率の値が小さくなったことから生じているものと考えられる。

PBG に関しては以上であるが、それ以外の周波数領域での透過率の波長依存性について定量的に議論することは、現在のところまだできない。透過率がゼロの波長領域は別にして、実験的に問題があるためである。フォトニック結晶の様な物質で、完全に一樣な界面状態に磨くことが難しいためである。なお、界面での境界条件を考慮してフォトニック結晶の透過率を理論的に計算することは、膨大な計算量を必要とする。このため、一例を除いてまだ世界で計算した例はない。14層と22層の厚さについてこの計算を行った。理論計算で得られた透過率がゼロになる領域を観測結果と比較してみると、 Γ -J 方向の s 偏光を除いては実験結果

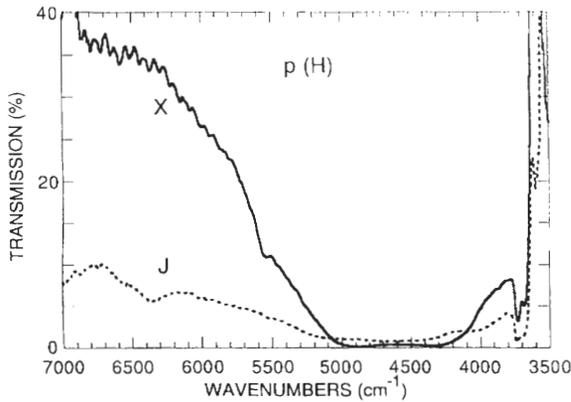


図8 格子定数1.02 μm の試料のp偏光の透過スペクトル。XとJはそれぞれ $\Gamma-X$, $\Gamma-J$ 方向に光を伝搬させた場合を示す。

と非常に良い一致を示している。しかしながら、 $\Gamma-J$ 方向のs偏光に関しては意外な計算結果が得られた。すなわち、 $\Gamma-J$ 方向のp偏光の場合とエネルギーがオーバーラップして、さらに高エネルギーまで透過率がゼロになっている^[19]。この事実は、 $\Gamma-J$ 方向の第2バンドが外部の電磁波と結合できないために生じていると考えられる。フォトニック結晶の電磁波のモードとしては存在しえても、外部の横波の電磁波で励起できない場合があることを示している。対応するs偏光の透過スペクトルは、理論的に予測されるエネルギー範囲で透過率が小さくなっているもののゼロになっていない。実験上の問題と思われるが、原因は現在のところわからない。いずれにしろ新しい興味深い問題であるので、さらに詳しく検討している。

6. 考察と展望

限定付きではあるが、光の波長の格子定数を持つ2次元フォトニック結晶を世界で初めて製作し、PBGが存在することを明らかにした。ここで、これまでの研究状況を簡単に概観した上で、今後の開発、研究の展望に触れてみたい。

フォトニック結晶の概念は1979年^[8]にさかのぼるが、実際に研究が盛んになったのは1987年のYablonovitchの論文以来である^[9]それから数年間にわたって、2次元、3次元系の結晶構造との関連でPBGがどのような場合に存在するかに関する理論的研究が中心であった。実験的には、試料作成が比較的容易なマイクロ波、ミリ波で2次元系、3次元系の結晶を作り、

マイクロ波領域での電磁波の透過率と位相速度の周波数依存性の測定がいくつか行われている^[20,21]従って、スケーリング則を利用して、PBGの存在自身は検証されていると言える。但し、マイクロ波領域の実験の制約から詳しい特性の解明はまだ不十分である。一方、光の波長領域にPBGを有する様なフォトニック結晶は未だ作成されていない。1次元系では、いわゆる誘電体多層膜がこれに相当するものであるが、kベクトルの方向が1方向に限られるので、フォトニック結晶の本来の概念とはかなり異なるため、一応除外して考えるべきものである。最先端の半導体リソグラフィ技術を駆使すれば、光の領域のフォトニック結晶は作成出来そうに思われるが、2, 3層の薄い結晶を別にすれば、未だ作成は容易ではない。技術のブレークスルーが必要と思われる。これに関連して、ごく最近、半導体リソグラフィ技術により、ミリメートルの格子定数を持つフォトニック結晶が作成され^[22]、詳しく研究されている。これとは独立に、我々も現在、近赤外域に完全なPBGをもつシリコンを材料としたフォトニック結晶を設計し、作成を依頼している。一方、これまで述べてきた2次元エアロッド格子で、格子定数を0.5 μm 程度のを製作することは可能と考えている。この場合には、PBGは実験のやりやすい波長範囲に入ってくる。各種のレーザーや高感度検出器が利用できるので多くの新しい基礎研究が可能となろう。

フォトニック結晶により制御された輻射場と物質の相互作用に関する実験的研究は今のところ皆無である。理論的には、ある程度は議論されている。既に述べた自然放出の確率が、原子の遷移エネルギーがPBGの中にあるか、端にあるかに応じて、抑制されるか増強されるかの問題は最も単純な問題である。又バンド中にある原子・分子間の、電気双極子放射による励起エネルギー移動も当然、抑制されるはずである^[23,24]。一般に、PBGの端では電磁波モードの状態密度は大きくなり、また群速度は極端に遅くなるため、光と物質との相互作用は大きくなる。例えば、種々の非線形光学現象において、この電磁共鳴効果が観測されるはずであるが、理論的研究すらまだない。現在この種の実験的研究にトライしている。PBG端に遷移エネルギーをもつ原子は、輻射場と強く結合するため、もはや独立な原子とは考えられず、輻射場の衣を着た原子となる^[24,25]。この様な原子に関する新しい量子電気力学の問

題がいろいろ考えられる。例えば、Lamb シフトがどのようになるか興味深い新しい問題である。

最後に、過去 10 年間にわたって、質量を持たないフォトンが空間に局在できるかに関して集中的な研究が行われた。電子系での有名なアンダーソン局在と類似の問題である。乱れた系での実験で、光の弱局在がおこることは検証されている^[24,26]。然るに、本当の意味での局在はまだ観測されていない。フォトニック結晶のような規則系に僅かな乱れを導入すれば、電子のアンダーソン局在と同様に本当の局在がおこると予測されている^[10,24]。実際に、マイクロ波領域の試料で乱れを入れる事により PBG 中に“不純物”準位が生ずることまでは確かめられている^[27]。本当に光が局在するとしたら、どの様に励起し、特にどの様な観測をすればよいかも含めて、物理学としては非常に興味深い問題で

ある。

7. まとめに代えて

フォトニック結晶の概念と、それによる輻射場の制御の問題について、我々の研究を踏まえてやや解説的に述べた。多くの新しい理論の問題が含まれており、また実験的研究は始まったばかりの段階である。しかしながら、光の領域に PBG をもつフォトニック結晶の開発そのものは近い将来に実現できることは疑いが無い。この様な結晶を利用した、多くの未知の現象、あるいは光と物質の相互作用の新しい側面に関する研究は、これからの重要な分野と言えよう。2次元系独自の問題の他に、多くの場合、2次元系で現象の本質を明らかに出来ると考えられる。我々は、この様な観点に立って研究を進めている。

【参考文献】

- [1] K. Inoue, M. Wada, K. Sakoda, M. Hayashi, A. Yamanaka and J. W. Haus, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, Part2, L1463 (1994).
- [2] 井上久遠, 迫田和彰, 和田三男, 固体物理, **30**, 45(1995).
- [3] E. M. Purcell, Phys. Rev. **69** 681 (1946).
- [4] 例えば, L. Schiff, “Quantum Mechanics” (2nd. Ed., McGraw, New York, 1955) chap.X を参照.
- [5] D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. **47** 233 (1981); J. M. Hulet, E. S. Hilfer and D. Kleppner, *ibid.* **55** 2137 (1987).
- [6] 横山弘之, 応用物理, **61** 890 (1992).
- [7] 山西正道, 応用物理, **63** 885 (1994).
- [8] K. Ohtaka, Phys. Rev. B **19** 5057 (1979).
- [9] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58** 2059 (1987).
- [10] S. John, Phys. Rev. Lett. **58** 2486 (1987).
- [11] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter and K. M. Leung, Phys. Rev. Lett. **65** 3152 (1990).
- [12] 次の解説も参照のこと, 花村栄一, 応用物理, **63** 604 (1994).
- [13] K. M. Leung and Y. F. Lin, Phys. Rev. Lett. **65** 2646 (1990).
- [14] K. M. Ho, C. T. Chan and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. **65** 3152 (1990).
- [15] M. Plihal, A. Shambrook, A. A. Maradudin and P. Sheng, Opt. Commun. **80** 199 (1991); M. Plihal and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B **44** 8586 (1991).
- [16] P. Villeneuve and M. Piche, Phys. Rev. B **46** 4969.
- [17] 井上久遠, 応用物理, **64** No.1, 19 (1994).
- [18] 和田, 迫田, 林, 山中, 井上, J. Haus, 1994 年日本物理学会概要集 II, p.349.
- [19] 迫田, 井上, 1994 年日本物理学会概要集 II, p.350.
- [20] E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, Phys. Rev. Lett. **63** 1950 (1989).
- [21] 文献 17) 参照のこと.
- [22] E. Ozlay, E. Michel, et.al. Appl. Phys. Lett. **65** 1617 (1994).
- [23] G. Kurizki, Phys. Rev. B **42** 2915 (1991).
- [24] S. John, Physics Today, **44**, May 32 (1991).
- [25] S. John and J. Wang, Phys. Rev. Lett. **64** 2418 (1990).
- [26] 富田 誠, 日本物理学会誌 **46** 927(1991). も参照の事.
- [27] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, R. D. Meade. et.al., Phys. Rev. Lett. **67** 3381 (1991).

蛍光顕微鏡を用いた気液界面単分子膜の 直接観察と膜質制御

分子認識素子研究分野 下村政嗣

気液界面単分子膜の直接観察と膜質の制御を行うために、蛍光顕微鏡を装着したフィルムバランスを作製した。単分子膜中での二次元結晶化の過程と結晶形態やサイズは、圧縮速度や温度に大きく依存する。とりわけパネルヒーターを用いて水面のみを加熱処理する方法は、対流などの影響が少なく均一な再結晶が可能となった。下水相に添加した高分子電解質と単分子膜とのポリイオンコンプレックスのモルフォロジーは高分子の化学構造に大きく依存する。ポリアクリル酸等の解離性高分子を用いると、pHによる膜質制御が可能である。単分子膜の蛍光顕微鏡観察を用いたオプティカルイオンセンサーの設計例もあわせて紹介する。

1. はじめに

オレイン酸のような両親媒性化合物をベンゼンに溶かし水面上に滴下すると、さっと油膜が広がり溶媒が揮発した後に数ナノメートルの厚みを持つ薄膜が残る。この膜は気液界面単分子膜、あるいはLangmuirによって詳細な研究がなされたことから、Langmuir膜（L膜）とも呼ばれている。またLangmuirとその弟子のBlodgettは、単分子膜を固体基板上に一層ずつ移し取って多層膜を作製する技術を開発した。こうして累積した分子薄膜はLangmuir-Blodgett膜、あるいはその頭文字を取ってLB膜と呼ばれている。LB膜は、分子が二次元に配向した単分子膜を構成要素とし、膜厚や組成を任意にコントロールしながら分子レベルのフィルムを作製できる点で、分子素子やバイオ素子実現化の有力な素材として注目を集めている。望むべき構造と機能を持つLB膜を設計するためには、構成要素である単分子膜の評価が必要となる。従来、単分子膜やLB膜の構造評価には電子顕微鏡による形態観察や電子線回折、赤外分光法、X線回折など様々な手法が用いられてきた。しかし、その多くは固体基板に移し取った単分子膜やLB膜を対象としたものであり、水面上の単分子膜を観察するには適しているとはいえない。気液界面の単分子膜を直接評価する方法が確立できれば、膜構造をその場で制御しながらLB膜を作

製することが出来るにちがいない。そこで我々は、蛍光顕微鏡を用いた単分子膜の直接観察を行い、単分子膜の膜質制御の可能性を検討した。

2. 蛍光顕微鏡による単分子膜観察装置の作製

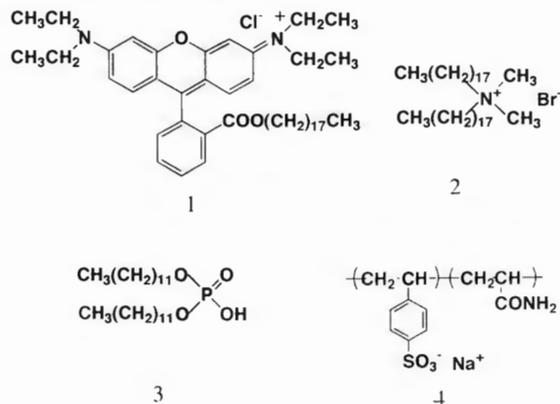
単分子膜のダイナミックな挙動を肉眼で直接観察できる点において、蛍光顕微鏡は魅力的な観察手法である。この手法は、1984年にドイツとアメリカの生物物理の研究グループによってほぼ時を同じくして開発された方法である^[1]。蛍光イメージ観察用の装置は、落射型蛍光顕微鏡と単分子膜作製装置（フィルムバランス）からなり、その測定原理はきわめて簡単である。しかし、観察対象が水面上の厚みわずか数十オングストロームの薄膜であり、水の対流や空気の流れによる水面の攪乱の影響をうけるので、安定な蛍光イメージを得るためには様々な工夫が必要である。

我々は、小型のフィルムバランスを落射蛍光顕微鏡のステージに載せた顕微鏡固定型と、大型のフィルムバランスに顕微鏡鏡体を取り付けたフィルムバランス固定型の二つのタイプの蛍光顕微鏡観察装置を試作した。小型のフィルムバランスを市販の落射蛍光顕微鏡のステージを改良したX-Y-Zステージ上に置き、空気流からの攪乱を受けないように全体をグローブボックスのなかに収めた。焦点あわせや、観察位置の移動はX-Y-Zステージの外部からの操作により行った。

一方、累積操作ができる大型のフィルムバランスの場合、時々刻々と変化する蛍光イメージを水面上の様々な地点で観察するために、可動式の顕微鏡鏡体を用いることにした^[2]。市販の蛍光顕微鏡の鏡体を切り取り、水槽を取り囲むように設置された大型の X-Y-Z ステージに取り付け、ジョイスティックとステッピングモーターの操作で位置の制御を行う。単分子膜を圧縮する駆動バリアーと同期して移動することもできるようにし、観察対象を定め圧縮に伴う蛍光イメージの動的变化を追跡することを可能とした。鏡体の軽量化と、光源から発せられる熱による単分子膜の攪乱をふせぐために、光源は外置きとし石英ファイバーを通して励起光を投光管に導入した。この装置では蛍光スペクトルの同時測定も可能である。40 倍の超長焦点レンズと、流動的かつ微弱な蛍光像を捉えることができる高感度 SIT カメラの選択が良好な画像を得るキポイントになった。また、紫外域での励起に対応できるよう投光管は全て石英の光学系とした。特に紫外域での観察には作動距離の長い反射対物レンズを使用した。単分子膜中での結晶成長制御をその場で観察することを目的として特別なヒーターを設計した。これは、水槽の加熱に伴う対流による水面の攪乱を小さくするために、水面上から熱処理しかつ同時に蛍光観察ができるパネルヒーターである。

3. 水面上単分子膜のモルフォロジー観察

蛍光顕微鏡を用いて単分子膜の観察を行なうためには、単分子膜が発光性でなければならない。長鎖カルボン酸やリン脂質など蛍光性発色団を持たない単分子膜の場合には蛍光プローブを用いる。一例として、2



モル%のオクタデシルローダミン 1 をプローブとして含む臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム 2 の単分子膜の蛍光イメージを示す。テフロンバリアーを動かして膜が占有する面積を徐々に小さくしていくと、単分子膜は流動的な、いわゆる液体膨張膜と呼ばれる状態から、流動相と結晶相が共存する領域を経て固体相へと変化する。この変化は、二次元の相図である表面圧-分子占有面積曲線 (π -A 曲線) として記述される (図 3 参照)。

分子占有面積が大きく圧力が低い場合、顕微鏡の視野は一面に光っている。二次元の結晶化が始まると明るい視野のなかに暗いスポットが出現する。流動的な状態では蛍光プローブは単分子膜中に均一に分散し、視野全体は明るく輝いている。結晶化がおこると蛍光プローブは不純物としてはじきだされ、膜面内での蛍光プローブの分布に差が生じるため明暗のコントラストとして蛍光イメージが観察される。結晶相は圧縮に伴いデンドライト状に成長し (図 1)、高圧下では識別出来ないほど密に詰まった。酸化シリコン薄膜上に移し取った単分子膜を位相差電子顕微鏡で観察すると、蛍光イメージに相当するデンドライトが観察され、その電子線回折パターンは 6 点スポットとなることからこのデンドライト状の形態は化合物 2 の二次元結晶であることが確かめられた^[3]。

4. 単分子膜の形態制御

単分子膜の膜質が LB 膜の様々な機能を大きく支配していることは言うまでもないことである。たとえば

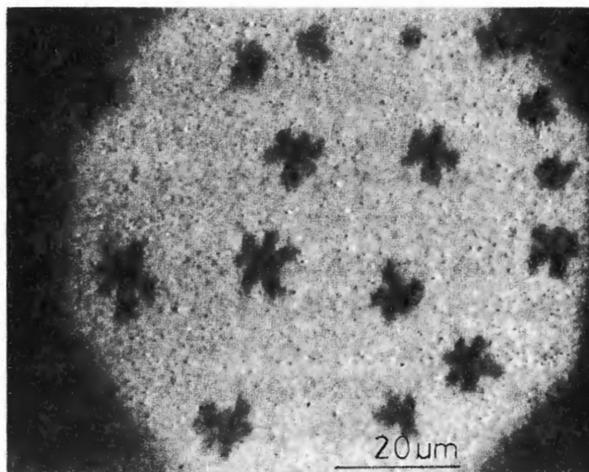


図 1 ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩単分子膜の蛍光顕微鏡イメージ。

超薄膜絶縁体として電子デバイスに組み込もうとすれば、欠陥の無い均一な LB 膜の作製が要求される。用途によってはサイズの揃ったドメインが規則的に並んだ構造が必要になる場合もあるだろう。蛍光顕微鏡による単分子膜のその場観察法は、 π -A 曲線の解釈や結晶化等のダイナミックなプロセスの解明のみならず、顕微鏡で直接モニターしながら水面上単分子膜の構造を操作し膜質制御された LB 膜を作製することも可能とする。

単分子膜中における結晶ドメインの形成は、圧縮速度や温度などの物理的条件と、下水相の pH やイオン添加などの化学的条件に大きく依存する。たとえば、結晶核の形成を制御できればドメインサイズのコントロールが可能となる。単分子膜の圧縮速度は結晶核生成を支配する大きな要因である。図 2 はジオクタデシルジメチルアンモニウム塩の結晶ドメインサイズにおよぼす圧縮速度の効果を示したものである。一画面およそ $73,500 \mu\text{m}^2$ の顕微鏡視野を場所むらのないように 24 画面抽出し簡単な二値化処理によって結晶ドメインの面積を求めた。150 mm \times 560 mm のフィルムバランスを用い 60 mm 2 /sec で圧縮した場合、平均サイズ 116 μm^2 の 445 個の結晶が観察された。50 μm^2 以下の小さなドメインの分布が目につく。一方、6 mm 2 /sec の圧縮では 257 個にまで減少し平均サイズは 234 μm^2 であった。ゆっくりと圧縮することで 1000 μm^2 を越える大きなドメインも形成される。しかしサイズ

分布はむしろ広がっている。これは水面上の温度や圧力にむらがあり結晶核形成が不均一におこっているためだと考えられる^[4]。

既に我々は、単分子膜を熱処理にすることで二次元結晶のサイズが著しく大きくなることを明らかにした^[3]。化合物 2 の単分子膜の結晶は圧力が上昇すると互いを識別するのが困難なほど密に詰まる。一旦圧縮した後バリアーを戻して圧力を下げると、結晶相が数珠状に連なったパターンが見られ、さらに圧力を下げると結晶は消滅してしまう。小さな結晶をよせあつめただけでは大きな結晶にはならないことがわかる。ところが、20 $^{\circ}\text{C}$ で単分子膜を圧縮した後水槽全体を 40 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、ふたたび冷却すると結晶のサイズは著しく大きくなる。この操作は水面上で単分子膜結晶の再結晶を行なったことになる。しかし、水槽全体を加熱する方法には問題点があった。我々が用いているフィルムバランスは、水槽の裏底にとりつけた蛇管を通して恒温水を循環し温度を制御している。その結果、加熱時には対流が起り水面上には大きな温度分布が生じた。結晶成長は温度に大きく支配されるので、水槽全体を加熱する方法では結晶サイズに分布が生じてしまう。そこで、水面だけを均一に加熱する方式を採用することで対流の発生を抑えることにした^[2]。水面上に設置したパネルヒーターには熱処理のプロセスが観察できるように対物レンズ用の穴をあけた。水面の温度は、ヒーターにかかる電圧と水面からの距離に

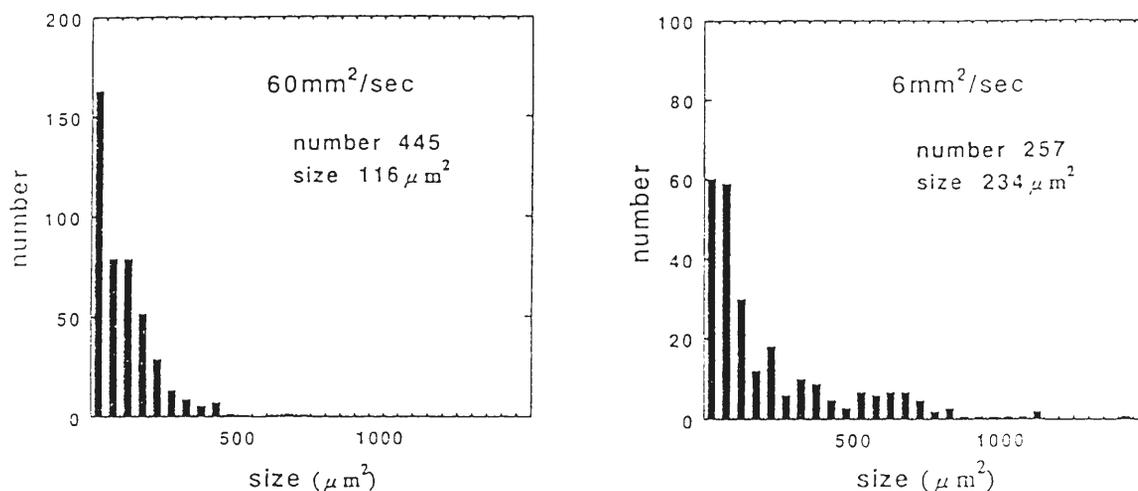


図 2 ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩単分子膜の結晶ドメインサイズの圧縮速度依存性。

よってコントロールすることができた。水槽の温度を 20°C に設定し、圧力が 20 mN/m になるまで圧縮すると直径 2~3 ミクロンの結晶が形成される。この圧力を保つように圧力センサーからバリアーにフィードバックをかけながらパネルヒーターに電圧をかけると、5 分ほどの間に水面の温度は 42°C 付近まで上昇する。温度が上昇するにつれて結晶サイズは小さくなり 40°C を越えたあたりで結晶は消失し視野は均一に光る。ここでヒーターのスイッチを切ると急激に水面温度が下がりはじめ、35°C 付近から再び結晶が出現し始める。水面温度は 10 分ほどで 20°C に戻った。

一方、水相温度が 10°C の場合、単分子膜展開直後から不均一な核形成がおりサイズ分布の大きなドメインが得られたが、5 mN/m の定圧条件下で再結晶することでドメインのサイズ分布は均一になった。膜面全体を均一に熱処理することで、個々のドメインが持っている展開直後の履歴が除かれ熱力学的な平衡に近い状態で結晶化したものと考えられる。

下水相の pH やイオン強度の変化も単分子膜のドメイン化を支配する大きな要因である。下水相に溶存する物質との相互作用によってドメインの形態を著しく変えることも可能である。カリウムイオン選択性のイオノフォアであるバリノマイシンを含むジドデシルリン酸 3 単分子膜の π -A 曲線は NaCl 水溶液上と KCl 水溶液上ではかなり異なる。これはバリノマイシンとカリウムイオンが膜界面において特異的なホストゲスト相互作用をしているためだと考えられる。蛍光顕微鏡による形態観察にも下水相イオンの違いが見られた。NaCl の場合にはドメインのサイズも数も著しく減少するのに対し、KCl では小さなドメインが密にまった蛍光像が得られた^[5]。

5. ポリイオンコンプレックス法によるドメイン形成制御^[6]

電荷を持った単分子膜を反対電荷の水溶性高分子を含む下水相上に展開すると、気液界面で高分子性のイオン対すなわちポリイオンコンプレックスを形成する。この方法は簡便な高分子性 LB 膜の作製法として、また高分子の配列制御法として注目されている。さらに高分子との相互作用を利用して単分子膜の膜質制御にも用いることができる。イオン対形成にともなう π -A 曲線の変化は高分子の化学構造に大きく依存し、

例えばカチオン性単分子膜とのコンプレックスでは高分子のアニオン電荷密度が大きいほど単分子膜を凝縮させる傾向が見られる。アニオン性モノマーであるスチレンスルホン酸と水溶性に富むアクリルアミドとの共重合体 4 を合成し π -A 曲線ならびに蛍光イメージに及ぼす共重合組成の効果を検討した。スチレンスルホン酸とアクリルアミドが 1 対 1 の組成比ではスチレンスルホン酸のホモポリマーよりも圧力立ち上がりの面積が大きくなる。これは高分子のアニオン電荷密度の低下によって膜分子間の密なパッキングが妨げられたものと考えられる。さらにアクリルアミドの組成比を 1 対 6 に増やすと π -A 曲線はより広面積側にシフトする(図 3)。

しかし、アクリルアミドの組成がもっと増加しても (1 対 64) π -A 曲線には大きな変化はみられなくなる。これはアクリルアミド連鎖によるスペーサー効果で説明することができる。重合性基を有する二分子膜の分子パッキングが高分子主鎖形成によって乱されることは以前より指摘されていた。Ringsdorf らは高分子主鎖とアルキル鎖の間に緩衝作用を示す親水性のスペーサーグループを導入することで、単分子膜の分子パッキングに対する主鎖形成の影響を抑えることに成功した^[7]。共重合体とのコンプレックスの場合も、アクリルアミド組成が大きくなりその連鎖がある程度の長さになると水相で柔軟なコイルを形成し、膜分子のパッキングへの影響が小さくなり、 π -A 曲線の組成依存性も小さくなるものと考えられる(図 4)。

分子パッキングにおよぼすアクリルアミド連鎖のスペーサー効果は蛍光イメージの観察にも見いだされた。ポリスチレンスルホン酸のホモポリマーとのコンプレックスでは顕微鏡の視野は圧力に関係なく均一である。アクリルアミドの組成が少ない場合にも視野は均一で結晶ドメインは観察されない。一方、組成比 1 対 64 の共重合体では圧縮に伴いデンドライト状のドメインが成長した。

ポリアクリル酸のように可逆的な解離平衡を示す高分子を用いれば pH 変化によるドメイン形成制御が期待される。図 3 b に種々の pH 条件下における π -A 曲線と、5 mN \cdot m⁻¹ における分子占有面積と pH の関係を示す。面積と pH のプロットは、pH 5 付近をさかいに低い pH 側で単分子膜の面積が広がる傾向を示している。ポリアクリル酸の pKa 付近よりも低い pH 領域

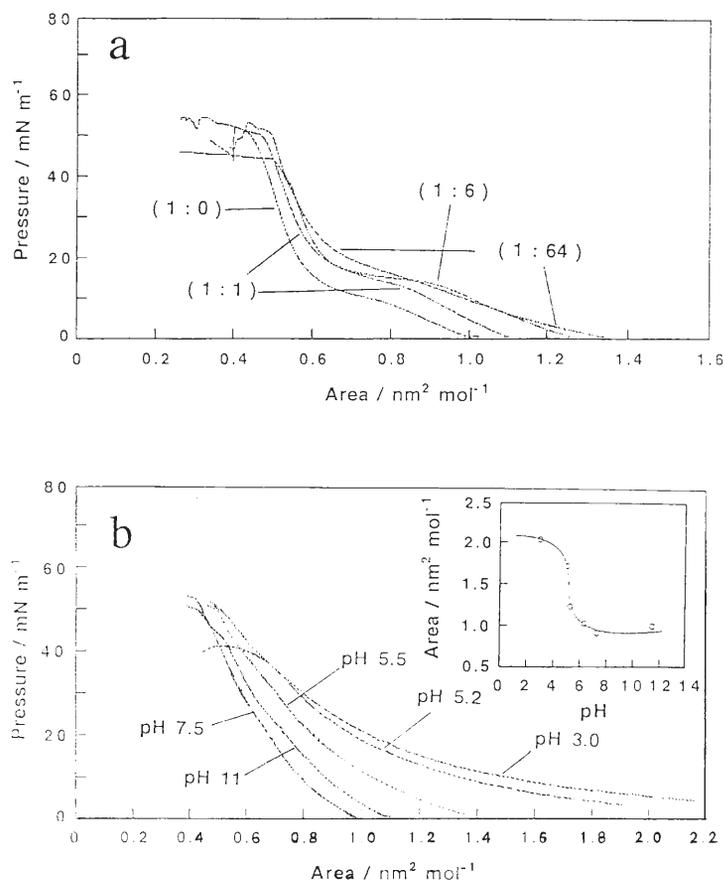


図3 ポリエオンコンプレックス単分子膜の表面圧カー面積曲線。a: 共重合体4とのコンプレックス。括弧は共重合組成を示し、(1:0)はポリステレンスルホン酸のホモポリマーである。b: ポリアクリル酸とのコンプレックス単分子膜の下水相 pH 依存性。挿入図は 5 mN/m における面積を pH に対してプロットしたもの。

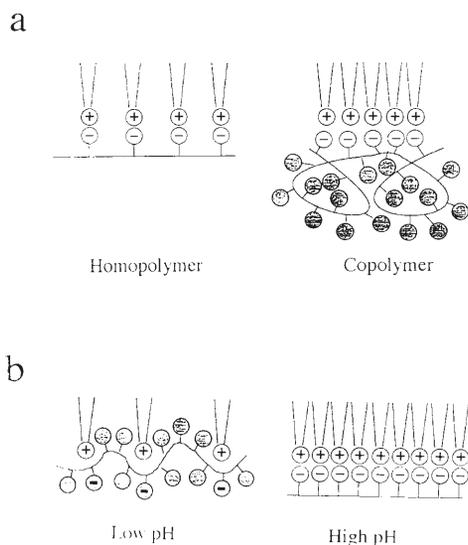


図4 ポリエオンコンプレックス単分子膜のモデル図。a: コポリマーにおけるスペーサー効果。b: ポリアクリル酸とのコンプレックスに対する pH の効果。

では、未解離のカルボキシル基が多く高分子の電荷密度が減少し π -A 曲線が広がるものと解釈できる。純水上の π -A 曲線は pH に対し大きな変化を示さないことから、ポリアクリル酸とのコンプレックス形成により pH 変化に応答する新しい機能が付与されたことを意味している。これは、高分子の性質を利用することで膜特性の制御が可能になったことを示す重要な結果である。

蛍光顕微鏡像にも著しい pH 依存性が見られる。pH 3 では視野は均一に光っており結晶化しにくいようである。pH 5.5 では小さな黒点が観察されはじめ、pH 11 では明確なデンドライト状結晶ができる。 π -A 曲線の結果とあわせ推論すると、低 pH では未解離のアクリル酸連鎖が単分子膜疎水部近傍に入り込み膜分子間のパッキングを悪くすると考えられる。アクリルアミドとは異なり、未解離のアクリル酸残基はスペー

サーとしての効果を示さないようである(図4b)。

ところで、高pHでほとんど解離したポリアクリル酸とのコンプレックスでは結晶ドメインが見られるのに対し、常に完全解離しているポリスチレンスルホン酸ではドメイン形成が見られない。大きなベンゼン環の立体障害によって膜分子のパッキングが阻害されているのかもしれない。単分子膜の結晶化には、膜分子の側方拡散と適切な分子パッキングが必要となる。ポリイオンコンプレックス単分子膜では、高分子の電荷密度、側鎖置換基の立体効果、イオン対形成の結合定数、高分子主鎖の自由度、高分子側鎖の疎水性、などの要因が複雑にからみあって結晶化を支配するものと考えられる。

6. 形態観察の応用

Wolfbeisらは膜電位感受性色素としてオクタデシルローダミンを含むバリノマイシンとアラキジン酸との混合単分子膜を石英基板上に累積し、カリウムイオンのオプティカルセンサー(オプトード)の作製を行った^[8]。バリノマイシンによるカリウムイオンの取込に伴う膜電位変化をローダミン色素の蛍光強度変化として検出しようとするものである。しかし彼らのLB膜はカリウムイオンに応答するものの、イオン強度の変化に伴う非特異的な蛍光応答もみられた。そのために参照オプトードとしてバリノマイシンを含まないLB膜が必要である。そこで我々は、より選択性に優れたセンサーを設計するために、蛍光分光光度計を装備した蛍光顕微鏡トラフを用いてローダミン色素の蛍光強度を支配する要因を調べた。膜化合物としてジドデシルリン酸とアラキジン酸を用いたところ、蛍光強度は結晶ドメインの形成とともに著しく減少すること、アラキジン酸との混合単分子膜ではドメイン形成に及ぼす金属イオンの効果がジアルキルリン酸ほど顕著にみられないことが明らかになった^[9]。そこで、ジアルキルリン酸をマトリックス膜として、イオンとの相互作用があってもあまり大きな形態変化のない圧力条件で累積膜を作製し、フローセル中での種々のイオンに対する蛍光強度の応答を測定したところ、カリウムイオンに対しては蛍光強度の減少が見られナトリウムイオンではほとんど変化はなかった。ジアルキルリン酸LB膜を用いることで参照オプトードは不用となった。蛍光強度の変化量はカリウムイオン濃度の対数に比例す

ることから、膜電位変化を反映しているものと考えられる^[10]。以上の結果は、蛍光顕微鏡による単分子膜の直接観察をもとにしたイオン選択性の高いオプトード設計の成功例である。

最近、熱処理によってLB膜の機能が向上することを見いだした。半導体電極表面を単分子膜1とポリビニル硫酸からなるポリイオンコンプレックスLB膜で修飾し、フェロシアン化カリウムの電気化学酸化還元反応を調べた。通常の累積操作で表面被覆した電極には多くの欠陥があり、電極反応は有効にはブロックされない。一方、水面上でポリイオンコンプレックス単分子膜を熱処理した後に累積すると、電気化学反応の著しい抑制がみられた。これは、熱処理によってLB膜中の欠陥が減り絶縁性が向上したためである^[11]。今後熱処理は、高品質LB膜の作製法として広く用いられる技術となるであろう。

7. おわりに

水面上単分子膜のマイクロ構造を蛍光顕微鏡によって直接観察する手法は、発色団を持つ膜や蛍光プローブの添加を必要としており、X線回折法やFT-IRなどに比べると汎用性に欠けるという批判もある。光学顕微鏡による観察であるためにその分解能には制約があるものの、反射分光法や顕微分光法の併用が簡単であり分子レベルの情報を得ることが可能である。最近、Brewster角度で単分子膜にp-偏光を入射し反射率の違いを利用して相状態の変化を視覚化する顕微鏡(Brewster Angle Microscope: BAM)の作製が報告されている^[12,13]。ドイツとフランスのグループがそれぞれ独自に開発しており、前者の装置は市販されている。この手法は蛍光プローブを必要としない点で汎用的であり今後研究例が増えるものと思われる。一方、原子間力顕微鏡(AFM)などとの併用によって光学顕微鏡から電子顕微鏡レベルにいたる広いレンジで単分子膜の構造評価が可能である。HansmaらとGaubらは原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡(STM)を組み込んだ蛍光顕微鏡システムを試作し、それ自身が強い蛍光を発するポリジアセチレンカルボン酸単分子膜の結晶格子の観察に成功している^[14]。BAMやAFMによる単分子膜の観察は飛躍的に増加するであろう。それぞれの顕微鏡の長所を活かした相補的な使用が望まれる。

【引用文献】

- [1] 下村政嗣, 油化学, 39, 134 (1994) ならびに引用文献参照
- [2] M. Shimomura, K. Fujii, T. Shimamura, M. Oguchi, E. Shinohara, Y. Nagata, M. Matsubara, and K. Koshiishi, *Thin Solid Films*, 210/211, 98 (1992).
- [3] M. Shimomura, K. Fujii, P. Kark, E. Sackmann, P. Meller, and H. Ringsdorf, *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, L1761 (1988).
- [4] 小口雅之, 東京農工大学大学院工学研究科修士論文(1993).
- [5] M. Shimomura, E. Shinohara, S. Kondo, N. Tajima, Y. Nagata, and K. Koshiishi, *Sensors & Materials*, 4, 29 (1992).
- [6] 下村政嗣, 生物物理, 34, 11 (1994).
- [7] A. Laschewsky, H. Ringsdorf, G. Schmidt, J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 788 (1987).
- [8] O. S. Wolfweis, B. P. H. Schaffer, *Analytica Chimica Acta*, 198, 1 (1987).
- [9] M. Shimomura, E. Shinohara, S. Kondo, N. Tajima, and K. Koshiishi, *Supramol. Chem.*, 3, 23 (1993).
- [10] M. Shimomura, A. Honma, S. Kondo, N. Tajima, E. Shinohara, and K. Koshiishi, *Sensors & Actuators, B*, 14, 629 (1993).
- [11] M. Shimomura, M. Oguchi, K. Kasuga, K. Fujii, E. Shinohara, S. Kondo, N. Tajima, K. Koshiishi, *Thin Solid Films*, 243, 358 (1994).
- [12] D. Honig, and D. Mobius, *Thin Solid Films*, 210/211, 64 (1992).
- [13] S. Henon, and J. Meunier, *Thin Solid Films*, 210/211, 121 (1992).
- [14] C. Putman, H. Hansma, H. Gaub, P. Hansma, *Langmuir*, 8, 3014 (1992).

光を用いた生体機能計測

Optical Monitoring for Tissue Functions

超分子分光研究分野 田村 守

1. はじめに

生体組織の内部の構造や代謝情報を外部から傷をつけないで（無侵襲、非観血的）計測する技術は生物学や医学、特に臨床医学の分野で必要不可欠なものであり X 線 CT はその代表例である。この種々の無侵襲計測技術の中で光、広い意味の電磁波は古くから利用され、もっとも短波長での X 線 CT と長波長（ラジオ波）の NMR-CT (MRI) はすでに実用化されている。ところが紫外-可視-赤外領域の応用は顕微鏡を除いて比較的限られてきた。これはこの領域の光が生体に対しほとんど透過性を持たないと考えられてきたことによる。最近になり近赤外光 (700~1,500 nm) は生体組織に対し高い透過性を有することが確認され、この領域の光を用いることにより、生体組織中の酸素濃度が計測される事実から、新しい非観血的計測技術として注目を集めつつある。この近赤外生体計測法の臨床応用への期待が高まるにつれ、生体組織に代表される不均一散乱系での分光分析の定量性の欠如が重大な欠陥として浮かび上がってきた。

近年、散乱系における光子の飛行時間測定 (time of flight) がこの問題の解決に有力な方法であることが確認され、ピコ秒-フェムト秒時間分解計測法と近赤外計測法が結びついて、新たに時間分解診断学とも呼ぶべき分野が生まれようとしている。本稿ではこの時間分解診断学の二つの主要な分野、光 CT と定量的生体分光学について我々が直面している問題点と今後の展望を述べたい。

2.

1) 近赤外生体酸素計測法—光学的酸素指示物質

近赤外分光法が医学分野で注目される最大の理由は

この領域の光を用いると 30 cm 程度の厚さの生体組織（たとえば人頭部）を透過した光を検出し得ることと、生体組織が本来持っている“酸素濃度指示物質”であるヘモグロビン、ミオグロビンおよびチトクローム酸化酵素が近赤外領域に特徴的な吸収帯を持つことによる (Fig.1)。

Fig.2 にこうして近赤外分光法で測定される酸素濃度指示物質の酸素濃度依存性を示してある。ここでヘモグロビンの測定からは主に静脈の酸素濃度が、ミオグロビンからは心筋や骨格筋の細胞内の酸素濃度が、そしてチトクローム酸化酵素からミトコンドリアの酸素濃度がそれぞれ求められる。

2) 散乱系での吸光度の定量化—一定常光の場合

透明試料で成立するベールランバート則は多成分系で

$$\log I_0(\lambda)/I(\lambda) = \sum \epsilon_i(\lambda) C_i \cdot D \quad (1)$$

となる。ここで照射光量（正しくは溶媒のみの透過光量）を $I_0(\lambda)$ 、透過光量を $I(\lambda)$ とすると、 $\epsilon_i(\lambda) C_i \cdot D$ は各成分 (i) の波長における吸光係数、濃度、物理的光路長である。すなわち、全体の吸光度は各成分の吸光度の和で与えられる。

さて透明試量でのベールランバート則は、①吸収 (ϵ で決まる) と光路長は独立であり、②各成分の吸収強度 (ϵ と C) はお互いに独立である。したがって③光路長 D は光の入射点と出射点の物理的距離 (厚さ) のみで決まり、各成分の吸収に対し同一 (1 式で D は D_i ではない。また、 D は波長に依存しない)。この自明なことが散乱系では重大な問題となる。

散乱系に光が照射されると、検出器にはいる透過した光はそこに存在する吸収物質による光の減衰と散乱

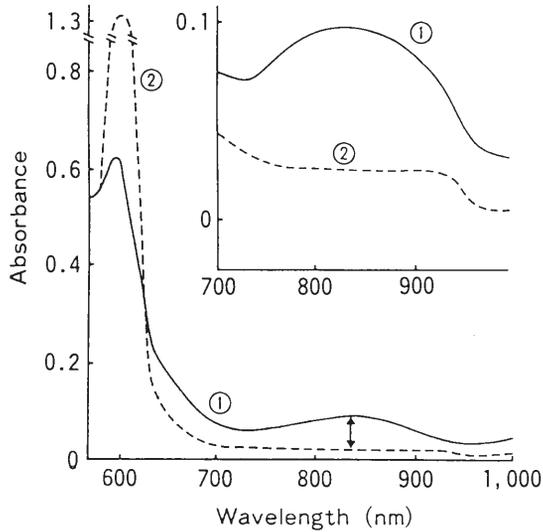
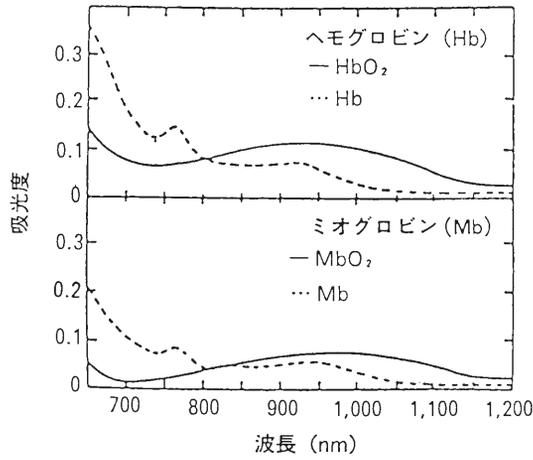


図1 近赤外領域における酸素濃度指示物質の吸収スペクトル。(A)ヘモグロビン、(B)ミオグロビン、(C)チトクロームオキシダーゼ。

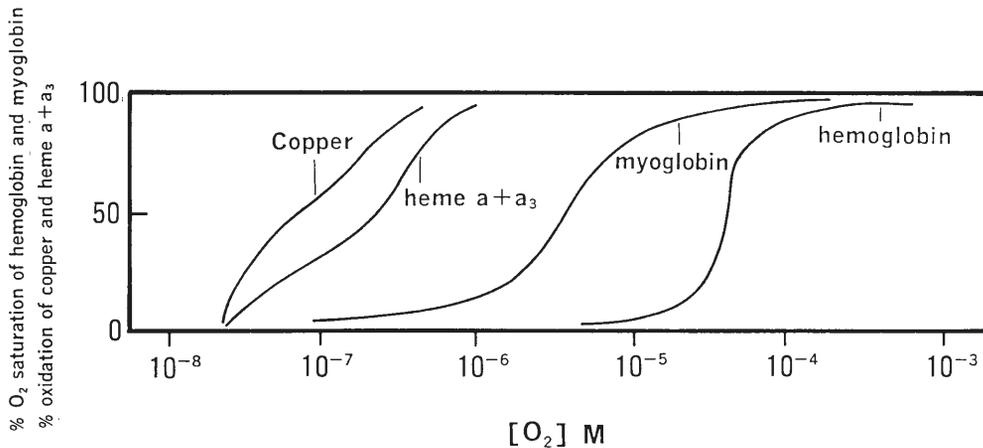


図2 酸素濃度依存性。

による光の減衰の両方を含む。従って、透明試量で成立するベールランバート則を散乱系に拡張すると

$$\log I_0(\lambda)/I(\lambda) = \sum \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i \cdot \beta(\lambda) \cdot D \quad (2)$$

ここで $\beta(\lambda)$ は散乱によるみかけの光路長の補正係数、したがって $\beta(\lambda) \cdot D$ は波長 λ での光子の真の光路長(pathlength)である。すなわち(1)式と異なり、光路長は波長で異なる。しかしながらこの場合も”散乱と吸収は独立”の関係が仮定されている。

Fig.3に実際の生体組織でのベールランバート則を示す。ラットの頭部を最初血液を含まない人工血液で灌流し、その透過光量を $I_0(\lambda)$ とし、次に種々の濃度の血液(ヘマトクリット)を流し、透過光量を測定する。横軸にヘマトクリット、縦軸にこの時の $\log I_0(\lambda)/I(\lambda)$ をプロットすると、おのおのの波長で直線を与え、(2)式における1成分の場合が実際の生体組織で成り立つ。すなわちベールランバート則が成立する。したがって、生体組織では吸収と散乱が独立に振る舞うと考えてよい。この事実が(2)式に基づいた連立方程式から血液の酸素飽和度を求める種々の試みを保証している。さて、散乱項である $\beta(\lambda) \cdot D$ を吸収とは別に求めるのは不可能なので、より一般的には多成分系を

$$\log I_0(\lambda)/I(\lambda) = \sum k_i(\lambda) \cdot C_i \quad (3)$$

と書き、 k_i に吸光係数と散乱による光路長の補正項を含ませ、実験的に実際の生体組織で求める方法が行なわれている。言い換えると、生体(in vivo)での吸光係数をどう決めるかがこの手法の最大の問題となる。我々はFig.3の傾きから各波長でのヘモグロビンの吸

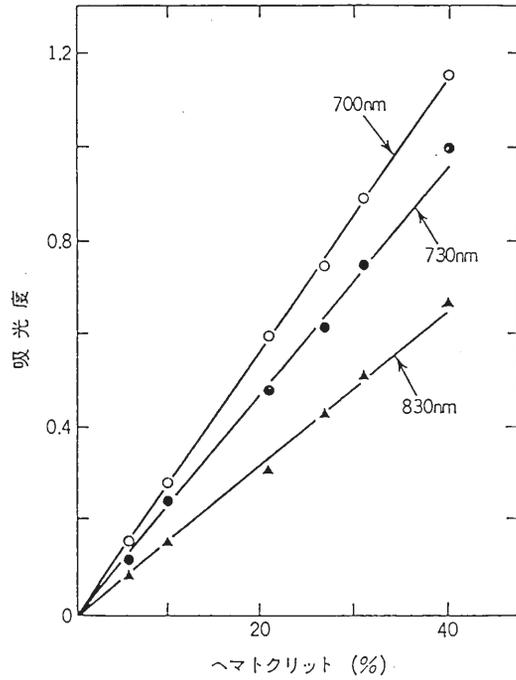


図3 脳灌流系におけるベールランバート則。

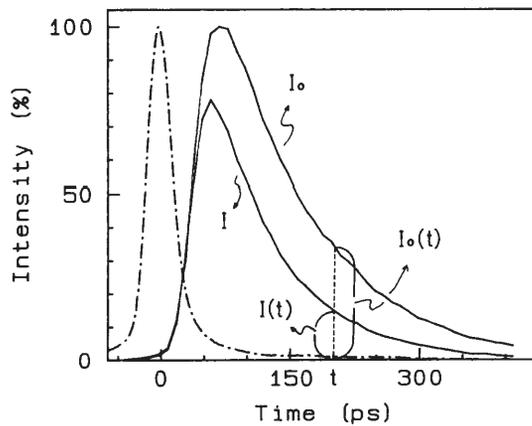


図4 散乱系における時間分解ベールランバート則。

光係数の比を求め、連立方程式を解く方法を採用した。

3) 散乱系での定量化 (パルス光の場合) -

時間分解計測法の利用

散乱系において(2)一式あるいは(3)一式からわかるように濃度 C_i の絶対値を求めるには散乱項を求めなければならない。照射された光子は粒子によって散乱を受け光路が曲げられる。この過程が実際の生体組織では多数回繰り返され(多重散乱), その結果, 光路長は物理的な光路長より長くなる。まず, 散乱による光の

減衰項はすべて実効光路長と物理的光路長との差に起因するという基本原理を調べてみよう。この場合散乱系での光子の実効光路長は光子の飛行時間 (time of flight) 測定から求められる。Fig.4 に我々のパルス光を用いる解析のすべての出発点である「時間分解ベールランバート則」を模式的に示してある。ここで I_0 は吸収物質が存在しない時, I は吸収物質が存在する時の透過光強度である。今光路長は時間と光速の積であるから, 時間 t における吸光度は,

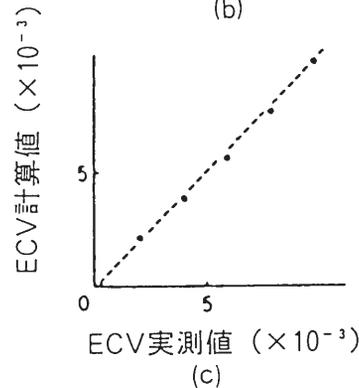
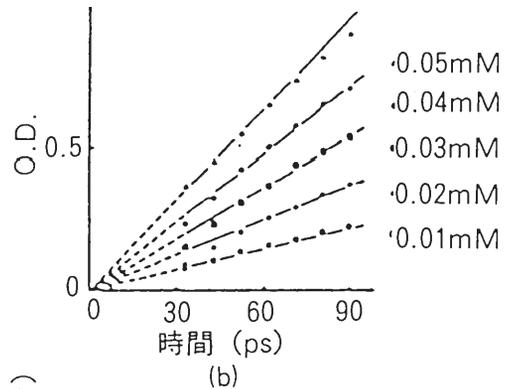
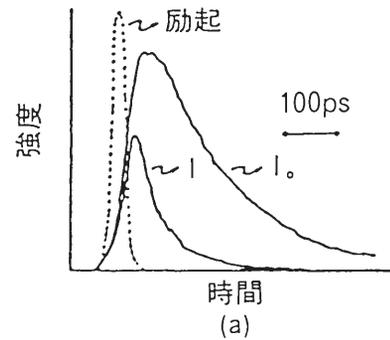


図5 牛乳サスペンション系における式(4)のプロット。実験データと $V=0.23$ mm/ps を用いた計算値。

$$A(t) = \log I_0(t)/I(t) \\ = \epsilon \cdot C \cdot D(t) = \epsilon \cdot C \cdot V \cdot t \quad (4)$$

と書ける。A(t)；吸光度，D(t)；光路長， ϵ ；吸光係数，V；系における光速度である。Fig.6(a)に生体組織のモデル系として牛乳溶液に吸収体であるヘモグロビンを加えた時の各ヘモグロビン濃度と $\log I_0(t)/I(t)$ の実測値を時間tに対しプロットしたものである。(4)一式で予想される直線関係が得られる。直線の傾きは単位の時間あたりの吸光度であるから，水中の光速度を0.23 mm/psとすれば，単位の距離あたりの吸光度に換算される。この傾きは加えたヘモグロビン濃度に比例する。したがってヘモグロビン濃度で割ると吸光係数が散乱系で求まる。Fig.5(c)は実測した ϵ と透明溶液で求めた結果を比較したもので両者は一致する。したがって次の重要な結果を導くことができる。

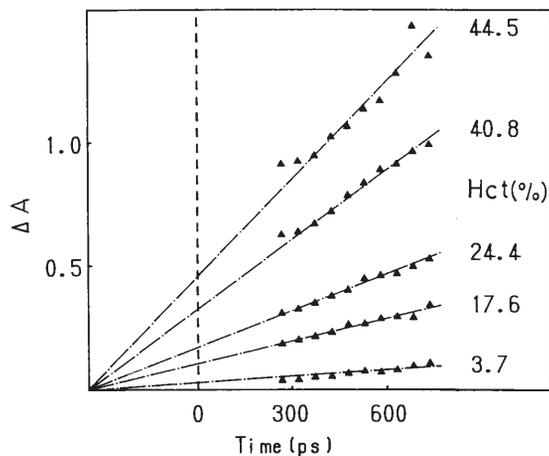
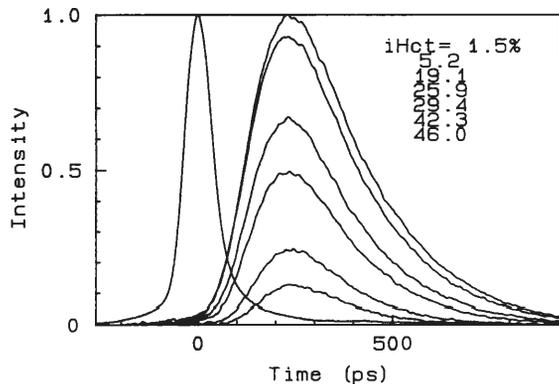


図6 ラット頭部における Time of flight 測定。(A) ラット血液を人工血液(FC-43)で置換。(B)式(5)のプロット。

“散乱系で透過した光の光路長分布は吸収に依存せず，各光子が通る直線的，あるいは非直線的な光路に沿ってその強度が指数関数的に減衰する。このとき散乱による見かけの吸光係数の透明試量との差はすべて光路長の差に帰属し，吸光係数そのものは散乱の影響を受けない”。

この結論が実際の生体組織で成立し得ることを確かめたのが Fig.6 の実験である。麻酔ラットの頭部に 40 ps のパルス幅を持つ 1,064 nm のパルス光を照射し，透過光を時間分解する。ラットの全身の血液を人工血液に置換した際の透過光プロファイルを図7(a)に，(4)一式のプロットを(b)に示す。ここで $I_0(t)$ (血液のないラット) は得られないので 1.5%ヘマトクリットのカーブを基準にして $\Delta Abs(t)$ をプロットした。したがって，

$$\Delta Abs(t) = \log I_{ref}(t)/I(t) \\ = \epsilon' \cdot \Delta Hb \cdot V \cdot T \quad (5)$$

となる。(b)図からわかるように $\Delta Abs(t)$ は時間に対し直線を与え，その傾き， $\Delta Abs(t)/t$ は単位の時間あたり (言い換えると 0.23 mm あたり) の絶対吸光度変化となる。吸光係数， ϵ' は酸素化ヘモグロビンと脱酸素化ヘモグロビンの透明溶液での値と，実際のラットでの動脈血，静脈血の割合から決まる。したがって ΔCHb の絶対値が求まる。すなわちパルス光を用い時間分解することにより，単位時間 (距離) あたりの絶対吸光度変化が求められる。この原理も散乱と吸収は独立であるという事実由来する。

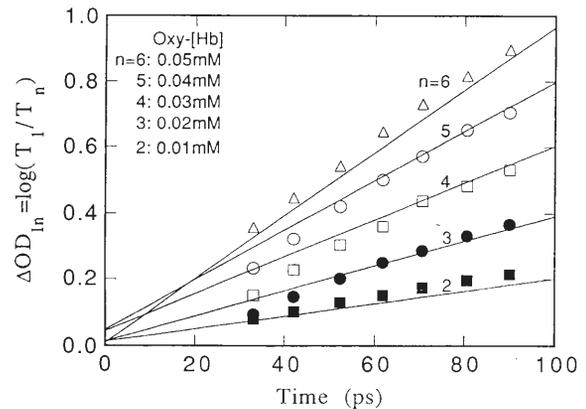


図7 図5の実験のモンテカルロ法によるシミュレーション。

3. 散乱系での光子の振舞い

定常光を用いた巨視的なベールランバート則(式3)は、微視的なベールランバート則(式4)から各光路の吸収による強度変化を時間で(光路で)積分することにより容易に導かれる。したがって実験的に得られた(4)一式を理論的に証明できれば我々は生体分光学のもっとも基本的である定量性を確信し得る。散乱による光路の変化は散乱粒子と溶媒の屈折率の比で決まり、光子と粒子との衝突はランダム過程とすると、モンテカルロ法でシミュレーションが可能である。今照射された光子は散乱系を進む際、ある距離ごとに散乱体(吸収体を含む)に衝突し、任意の方向に散乱される。この散乱によって強度は $\mu_s/(\mu_s + \mu_a)$ で減衰する。ここで μ_s と μ_a は散乱および吸収係数である。生体組織の持つ強い前方散乱を考慮して実際にシミュレーションを行なうと Fig.7 となり, Fig.5 に対応したベールランバート則が再現できる。このことから、実験的・理論的にも(4)一式は妥当であろう。

ここでモンテカルロ法から次の結果も導かれる。すなわち、生体組織のような強い前方散乱を含む多重散乱系では直進光はほとんどない—10 cmの厚さでは入射光量の $10^{-10} \sim 10^{-12}$ 以下である。したがって以下に述べる光CTの実験には直進光の選び出しと、それによるCTの実験には実用上ほぼ不可能である。実際の頭部の散乱による光路長の大幅な増加を Fig.8 に示す。~50 ps の630 nm のパルス光をライトガイドを介して照射し、もう一方の受光用ライトガイドで受光、TACに導く。照射—受光のライトガイドを10 cm 離れた時、照射後2 ns から立ち上がり、最大値が3 ns でその後指数関数で減少する。今光子が10 cmの距離を直進すれば~440 ps で光子が検出されるはずである。このことから人頭部では散乱によって、物理的な距離の~5 倍程度光路長が長くなっている(人頭部を30 cm とすれば数回程度光は頭の中を走り回っている)。1,064 nm の近赤外光の結果を(b),(c)に示す。手のひら、腕で透過した光の半値幅は入射光の約4倍であった。

このことから、我々の生体組織では波長に依存するが、近赤外領域で4~5倍光路長が長くなっている。

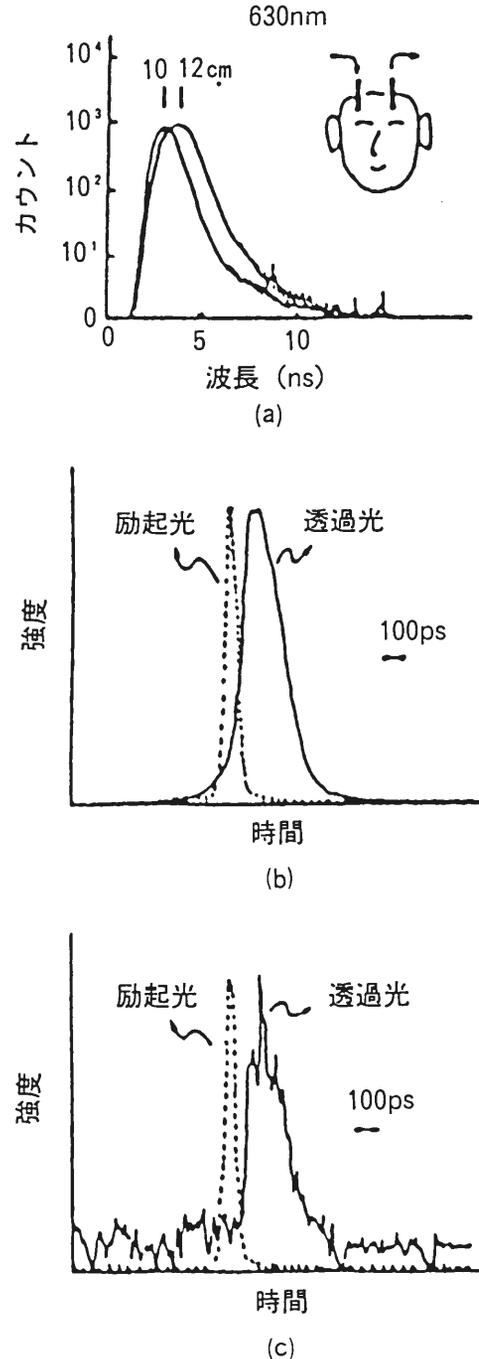


図8 (A)人頭部, (B)手掌, (C)人の腕の Time of Flight 測定。

4. 時間分解法を利用した光CTの可能性 —現況

現在の光CT法は大別すると何らかの手法を用いて直進光を選びだし、その後X線CTと同様なアルゴリ

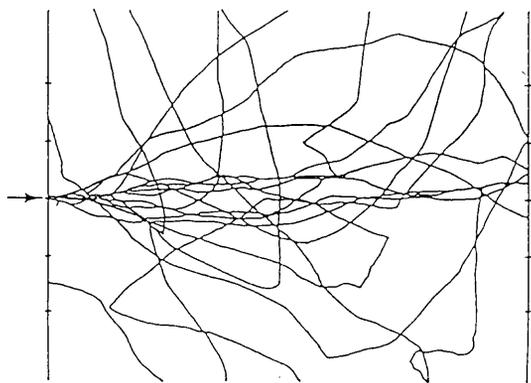


図9 モンテカルロ法による散乱光の光路。

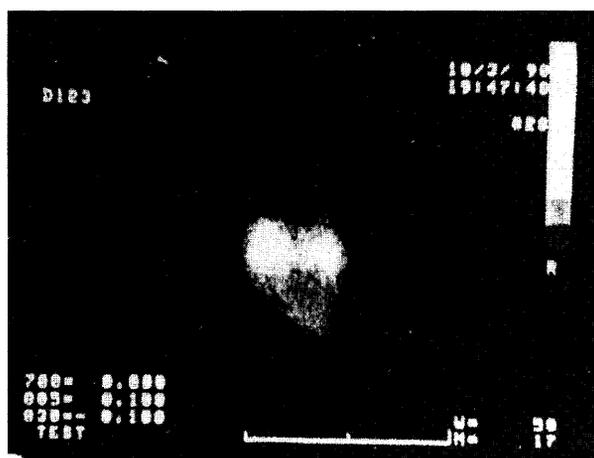


図10 ラット頭部の光CT像。

ズムを用いて画像再考性を行う方法と、散乱された光をも取り入れて再構成する方法に分かれる。現在まで前者の試みが大部分である。ところでモンテカルロ法は生体組織での光の挙動を比較的良好に再現でき、用いたパラメーターも合理的なので、シミュレーションからかなりいろいろな事実が予測できる。Fig.9は中井らによって得られた散乱光の軌跡を示したもので光の入射点に対し180°向い合わせで出射点にたどりつく光は、光軸の付近をまわりつくような光-近軸散乱光-が大部分である。これは前方散乱が比較強いので一度散乱された光が元に戻る確率が低いことによる。したがって出射光に強くコリメートをかけると、検出された光は“直進光”に近くなる。Fig.10はこの原理に基づいて空間的に直進光を選びだして(X線CTのアルゴリズム)ラット頭部を画像化したものである。左右の脳が明瞭に見られる。ピコ秒分光法によるCT画像を得るには時間ゲートをかけて、散乱体

を透過した光の名kde最短時間で検出されるものを選びだしてこれを直進光としてその後はX線CTと同じアルゴリズムを使う方法^[3]と時間分解されたすべての散乱光を用いる方法とがある。この方法は、散乱光の時間分解計測から微視的なベールランバート則を用いて、直進光の吸光度を推定するもので、直進光が生体組織ではほとんど存在しない事実を考えると有力な方法であろう。

他に keer シャッターを用いて散乱光の中から直進成分(時間で分割)を抜き出す方法や、コヒーレンスを利用して時間ゲートをかける手法^[2]も提案されている。

5. 終わりに—基本原理の確立を

ピコ秒、フェムト秒分光やコヒーレンス分光などレーザーの出現と光通信の進歩によって、従来の生体分光の技術的ネックは確実に取り除かれようとしている。我々は(3)、(4)式から吸収と散乱が独立して扱う立場を取っているが、世界の趨勢は“光路長は変化する”と主張している。もしそうであれば光CTの画像再構成において散乱系で吸収変化の画像は作れるか問題であろう。また(3)式に基づくすべての酸素モニターはその根拠を失う。

繰り返すが、散乱系での直進光は 10^{-10} ~ 10^{-12} まで低下する。したがってどのような手法を用いても直進光のみで画像を得ることは人を対象とした時、実用的に不可能である(検出器の感度が 10^4 程度よくなれば話は別だが)。このため散乱光を利用した新しいアルゴリズムが必須である。

散乱系におけるコヒーレンスの問題はきちんとは理解されていない。散乱された光もコヒーレンスを持つのは、コヒーレント光のみを散乱系から選びだしても、それは必ずしも直進成分とは断定できない。時間的に制限するか(散乱されても最短時間で検出される)、空間的にコリメートする必要がある。我々はもう一度散乱系における光の振舞いの基本に戻って、原理を確立すべきである。ここを曖昧にしてはどんなに“技術”進歩しても砂上の楼閣である。

ピコ秒フェムト秒領域の時間分解計測法が病院で用いられる日もそう遠くはないであろう。(4)式の原理にしたがってFig.3で用いた酸素モニターの光源と検出器を時間分解計測システムに置きかえれば(たとえ

ば近赤外ピコ秒レーザーと TAC カストリークカメラ), 頭部表面からいろいろな深さ(脳の領域)の酸素濃度を知ることができる。丁度, 音速を利用した超音波断層法と同様に, 光速を利用した光断層法は目の前にあり, 我々は, "time slicing" による人体の酸素濃度分布の輪切り像を夢見ている。CCD カメラなどの 2

次元検出器を用いた生体計測の反射光で(2)一式あるいは Fig.3 が証明できたならば, ファイバースコープなどを併用することにより体内の光画像化も大きく進む。必要なことは光の散乱系での振る舞いを基本から確立することである。

【文 献】

- O plus E, 1987 年 5 月~1988 年 4 月に "光を使った生体計測—光 CT への道", さらに, O plus E, 1990 年 5 月~1991 年 9 月までその続編として連載した。これら以外は
- [1] Hasegawa Y. et al: Appl. Opt. 30(31): 4515-4520, 1991.
[2] Leith E. et al: Appl. Opt. 30(29): 4204-4210, 1991.

- [3] Shinohara Y. et al: J. Cerebral Blood-Flow and Metabolism 11, suppl. 2, s-459, 1991.
[4] Abumi R. et al: J. Clin. Biochem. Nutr. 11: 211-222, 1991.
[5] 田村 守, 星 詳子: 応用物理 63: 232-239, 1994.
[6] 片山 薫, 西村吾朗, 田村 守: 光学 23: 297-303, 1994.

機能的分子構造体の研究

細胞機能素子研究分野 小山 富康, 荒磯 恒久, 金城 政孝, 神 隆

当研究分野に於いて進行中の三つの研究をここに紹介する。何れの研究も細胞の有する優れた機能素子の分子レベルでの解明と類似の分子構造体の開発につながるものと期待される。

(1) パルスレーザーを光源とし、蛍光偏光解消法を利用すると、生体膜や平面膜の磷脂質二重層の、親水性頭部、骨格部や脂質鎖部の分子運動について、揺動拡散、揺動運動角などを測定することが出来ることを示した。平面膜については二次元分子膜に適用するための新たな測定法と解析法を提案した。吸収偏光解消を用いて、バクテリオロドプシンを例にとり、タンパク質の動的性質を解析できることを示した。

(2) CWレーザーと自己相関顕微蛍光測定法を用いて、極微量の蛋白や核酸の並進拡散運動速度を測定し、分子量を決定する方法も開発された。蛍光標識した分子の低濃度浮遊液の一滴をこの装置の対物レンズ上にのせれば、視野内を動く蛍光を捉え、蛍光の自己相関を求めることにより、分子の運動速度と動的性質を求め、分子量と形状を決定することができる。

(3) 錯体形成能を持つ疎水性化合物である環状オリゴマー、カリックスアレン化合物について、環の大きさを適当に選ぶことにより、ナトリウムイオンやカリウムイオンに選択的な親和性もった化合物を合成することができた。これを磷脂質二重層に組み込むことによって選択的イオンキャリアーとなることを示した。

1. はじめに

生命を支える分子構造体は、ナノメートルの空間領域に於いてナノ秒の時間領域で活動している。しかもその働きはイオンや分子一個を的確に識別し一個の光子をも逃がさず捉え、効率よくエネルギーに変換するなど、現在の科学技術が未だ到達していない優れた機能を多数有している。一方でその基本設計は遺伝子の核酸によって少なくとも数千万年に亘って継承される。本研究分野では、このような分子構造体の機能を演出するタンパク質、脂質、核酸の特性を種々の方法で解き明かそうとしている。この方向に焦点を合わせた三つの研究をここに紹介することにした。第一は、ナノ秒領域に於ける分子構築の変化をピコ秒パルスレーザーを用いて解析し機能発現の機序を明らかにすることである。第二はCWレーザーと自己相関蛍光法による核酸の分子量と形状の決定、第三は生体膜イオン選択性輸送装置に近い機能分子を開発することである。

1.1 蛍光偏光及び吸収偏光を利用した生体機能性分子の運動測定

1.1.1 測定法

蛍光偏光解消法

蛍光偏光解消測定装置は、アルゴン・色素レーザーにより580~800 nmのパルス光を得、その第2高調波として290~400 nmの紫外パルスレーザー光を得る。試料が縦方向の偏光パルス光で励起されたときの縦方向の蛍光強度の時間変化を $I_{\parallel}(t)$ 、横方向のものを $I_{\perp}(t)$ と表す。蛍光の偏光性は次に示す蛍光異方性比、 $r(t)$ で表される。

$$r(t) = [I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)] / [I_{\parallel}(t) + 2 \cdot I_{\perp}(t)] \quad (1)$$

$r(t)$ は最初に減衰し、その後一定値をとる。このような分子運動は、ある角度を持った円錐の中で首振り運動をする「円錐内揺動運動」モデルを用いて次のように解析される。 $r(t)$ は実験的に

$$r(t) = (r_0 - r_{\infty}) \exp(-t/\phi) + r_{\infty} \quad (2)$$

で表される^[1]。ここで r_{∞} は十分時間がたった後の $r(t)$ であり、このときの分子の揺動角 θ_c と次の関係にある。

$$r_{\infty}/r_0 = \{\cos\theta_c(1 + \cos\theta_c)\}^2/4 \quad (3)$$

一方、減衰の時定数 ϕ は分子運動の速さを表し、揺動拡散速度(D_w)と次のように結び付けられる^[2]。

$$\begin{aligned} D_w\phi(r_0 - r_{\infty})/r_0 \\ = -\chi^2(1 + \chi)^2 \{ \ln[(1 + \chi)/2 + (1 - \chi)/2] / [2(1 - \chi)] + (1 - \chi)(6 + 8\chi - \chi^2 - 12\chi^3 - \chi^4)/24 \} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで $\chi = \cos\theta_c$ である。これらの式を用いると、プローブ分子の揺動拡散速度 D_w は先に示した偏光解消の実験結果から求められ、さらにStokes-Einstein式($D_w = kT/6\cdot\eta\cdot V_{\text{eff}}$; k , Boltzmann 定数; T , 絶対温度; η , 粘性; V_{eff} , 実効体積)を適用すると周囲の粘性 η が求められる。

レーザーフラッシュ吸収偏光解消

光吸収についても同様な取り扱いができる。最もよく用いられる方法は、偏光パルスレーザーで瞬間的にプローブを三重項状態へ励起するとか、系内で光反応を起こすなどして、ある特定の偏光を吸収する分子を選択的に作り、偏光モニター光の吸収度の変化から分子運動の速度を測定するものである。試料を透過した光の偏光吸収度の変化を $A_V(t)$ 及び $A_H(t)$ とすると、吸収異方性比 $r_A(t)$ は

$$r_A(t) = [A_V(t) - A_H(t)] / [A_V(t) + 2A_H(t)] \quad (5)$$

として定義され^[3]、この時間変化を解析することにより、蛍光偏光と同様に分子運動の情報を得ることができる。

1.1.2 リン脂質二重層の動的構造

生体膜は、リン脂質が互いに脂質鎖部を向けあい、水と接する部分が常に極性頭部となる脂質二重層を基本構造とし、その中に機能性タンパク質が埋め込まれて多彩な機能を発現している。脂質二重層の中でリン脂質分子は共有結合をしていないためさまざまな分子運動が可能となる^[4]。分子内部の運動は分子の回転運動、側方拡散運動を規定する運動でありその速度はピコ秒からナノ秒にわたる速い運動となる。リン脂質人

工膜(DPPC)について炭化水素鎖と親水性頭部の運動を独立に測定したところ、膜が液晶状態にある45°Cでは脂質鎖の揺動拡散度(D_w)が $5.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ 、揺動角(θ_c)が40度であり親水頭部については D_w が $2.7 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ 、 θ_c が64度であった^[5]。これは脂質鎖部が約2 nsecで運動しているのに対し親水性頭部は0.1 nsecで運動していることを示し、頭部の運動速度が尾部に較べ20倍程度速く、その運動範囲も大きいことが明らかとなった。

グリセロール骨格部は構造が硬く側方拡散を阻害する可能性があるため、膜における分子の側方拡散と分子運動の関係を知るためにはグリセロール骨格部に挿入された物質の運動性の測定が必要となる。この目的のためグリセロール骨格部に蛍光発光部を挿入できる蛍光性リン脂質NBD-PE^[6]を前述のDPPC人工膜に導入し、時間分解蛍光偏光解消法を適用して蛍光発光部の分子運動を測定した(図1)^[7]。その結果グリセロール骨格に挟まれた分子も炭化水素鎖と同等の運動速度を持つことが示された(表I)。従って脂質二重膜での分子の側方拡散に対してグリセロール骨格部は大きな障害にならないことが明らかとなった。

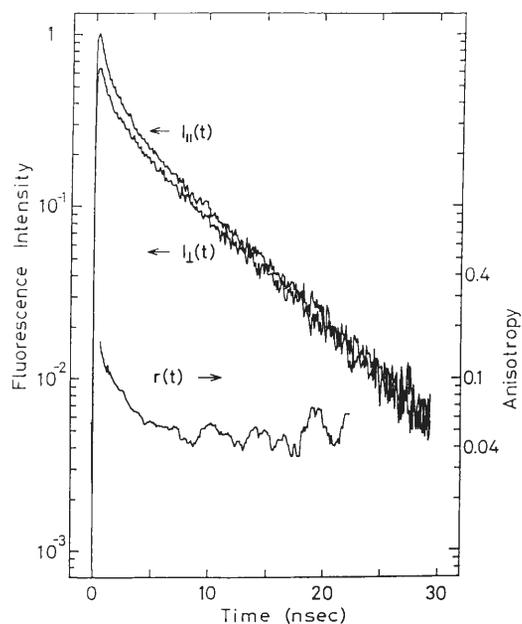


図1 リン脂質(DPPC)二重層に導入されたNBD-PEの偏光蛍光と蛍光異方性比の時間変化。pH=7.0, 45°C。

表 1

DPPC 二重層膜の各部位に導入された蛍光プローブの揺動拡散速度 (D_w) 及び揺動角 (θ_c)						
(部 位) (プローブ)	炭化水素鎖 DPH ₁ PC		グリセロール骨格 NBD-PE		頭部 DPPU	
温度	D_w (10^7s^{-1})	θ_c ($^\circ$)	D_w (10^7s^{-1})	θ_c ($^\circ$)	D_w (10^7s^{-1})	θ_c ($^\circ$)
25°C	~1	15	0.9	28	150	58
37°C	~1	18	3.0	37	230	62
45°C	5.1 (0.3 poise)	40	10.0 (0.1~0.5 poise)	50	270 (0.02 poise)	64

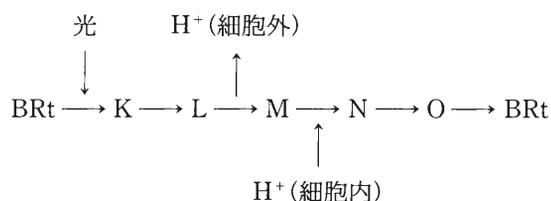
最下段 () 内の数値は 45°C における粘性を見積ったもの

1.1.3 膜タンパク質の運動

— バクテリオロドプシンの回転運動 —

バクテリオロドプシン (BR) は、光エネルギーを用いてプロトン (H^+) を一定の方向へ (細胞の内から外へ) 輸送するタンパク質である。BR タンパク質の内部には一定の向きに配置された、光を捕獲する分子レチナールが存在する。

BR のプロトン輸送機構は、レチナールの光異性化をはじめとする分子 (タンパク質を含む) の conformation change により、つぎのようなフォトサイクルで表される。



ここで、K, L, M 等は反応中間体であり吸収スペクトルにより区別できる。

BR タンパク質が機能の変化に特徴的な運動性を示すのであれば、反応の途中で出現する中間体の運動がそれぞれ異なることが予想される。BR タンパク質の膜中における回転をフラッシュフォトリスと吸収偏光法を組み合わせ測定したところ、通常の懸濁液では異方性比の変化の測定波長による相違はみられず、膜片の回転によるものと思われる緩やかな減少が測定されたのみであったが、少量のアルコールを添加することで測定波長により異なった吸収異方性比の変化が起こることが見いだされた (図 2)^[8]。このような吸収異方性の波長依存性を与える分子運動は O → オリジ

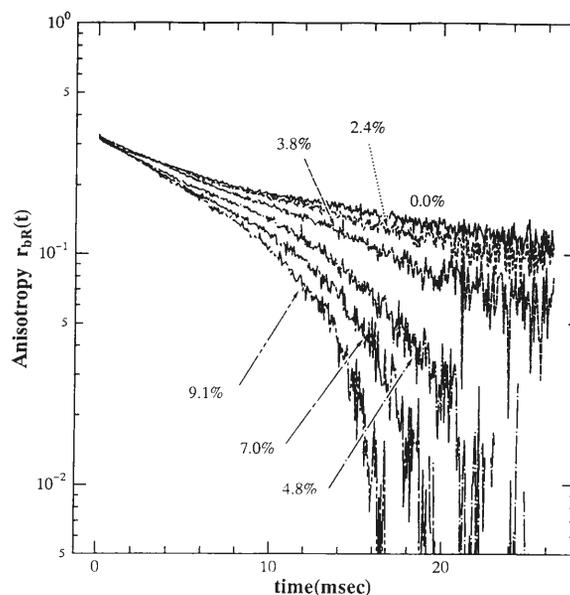


図 2 フォトサイクルを経て再生された BR_t の吸収偏光異方性比 ($r_{BR}(t)$) の時間変化。アルコール添加により異方性比の変化が大きくなる。

ナル BR_t の間で起こっていると考えられた。一方、1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH) を蛍光プローブとして膜内に挿入し蛍光偏光解消による紫膜の流動性を測定したところ、アルコール存在下では膜の流動性が著しく増大していることが見いだされた。そこでこのような特異的な吸収異方性の変化は、膜の流動性の上昇によって顕在化した BR の本来有している動的性質に由来するものであると結論された。これは BR タンパク質の 3 量体形成と膜の動的性質との間に相互作用の存在することを示唆している。

(なお、吸収偏光測定装置作製に当たりご協力を頂いた北海道大学電子科学研究所田村守教授、西村吾朗博士、ならびに井上久遠教授、山中明夫博士に感謝致します。)

1.2 平面分子膜の運動測定

1.2.1 二次元分子膜に対する蛍光偏光の新しい解析法

生体物質を用いた機能性人工膜を構築する上で、脂質膜 (基板) 中に蛋白質を最適な配向で組み込むことは基本的な問題となる。また活性発現に際して必要となる蛋白質・脂質の分子運動の範囲や速度が保持され

るかといった点も人工膜設計上考慮されなければならない。このような分子の配向や運動性を検討する上で、蛍光偏光解消法や吸収偏光解消法など偏光の時間変化を追跡する方法が有効な手段となる。ここで平面膜の動的構造を時間分解偏光解消法によって評価する新たな方法を定式化した^[9]。

従来、蛍光偏光測定は縦・横二方向から測定される蛍光強度を基礎としていたが、二次元分子膜に適用するためには、直交する3つの偏光成分($I_x(t)$, $I_y(t)$, $I_z(t)$)を独立に測定する必要がある。そのため平面膜に対する励起光の入射角を変化させて2回の測定を行いそれぞれについて直交する2つの偏光成分の時間変化を測定した。得られた2組の偏光蛍光のデータを解析することによって直交する3偏光成分を求めた。 μ を蛍光プローブ分子の方向ベクトル, X をX軸の単位ベクトル, n を励起分子の時刻 t における配向確立分布, $I_T(t)$ を全蛍光強度とすると各偏光成分は次に示すように蛍光寿命による項と分子の揺動運動による項に分けることができる。

$$I_x(t) = I_T(t) \cdot \int d\mu n(\mu; t) (\mu \cdot X)^2 \quad (6)$$

$$I_T(t) = I_x(t) + I_y(t) + I_z(t) \quad (7)$$

(Y・Zについても同様)

3方向の座標軸にそった蛍光偏光度合は、次式に示す「偏光率」(fraction of polarization; $M_x(t)$, $M_y(t)$, $M_z(t)$)^[10]を新たに定義して用いた。

$$M_x(t) = I_x(t)/I_T(t) = \int d\mu n(\mu; t) (\mu \cdot X)^2 \quad (8)$$

(Y・Zについても同様)

これは偏光した蛍光強度の時間変化の中から分子運動に関する項のみを抽出したものであり、これを基に分子の配向角度、揺動運動の範囲、揺動運動の速度を見積ることができる。

1.2.1 実験結果

ステアリン酸を主成分とし、成膜性を持ちステアリン酸と類似した蛍光プローブであるDPHプロピオン酸1%を含む一層の分子膜を石英基板上に累積した。基板に20°の傾きで励起光を照射して得られる蛍光の各方向成分に対する「偏光率」の時間変化を図3Aに示す。基板上の分子の配向角を図3Bに示すようにとり、データのシミュレーションを行うことにより揺動

角 $\theta_c \sim 20^\circ$ 、配向角は極角 $\delta \sim 20^\circ$ 、方位角 $\gamma \sim -35^\circ$ あるいは -145° であることが示された。また、「偏光率」の初期勾配を基礎として分子運動の速度の指標となる揺動拡散速度定数(D_w)が計算され、20°Cにおいて $4 \sim 5 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ という値が得られた。これはパルミチン酸リン脂質膜(DPPC膜)の液晶相(45°C)における脂質鎖の揺動拡散速度 $D_w = 5.1 \times 10^7 \text{s}^{-1}$ と同等であ

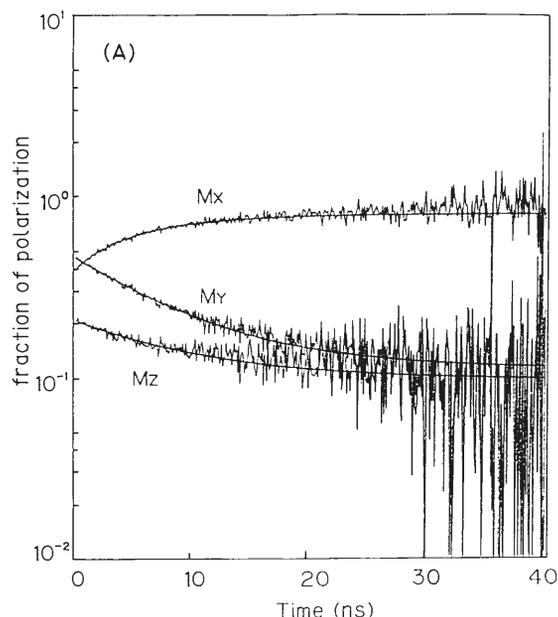


図3 (A)ステアリン酸+DPHプロピオン酸(1%)LB膜の偏光率の時間変化。

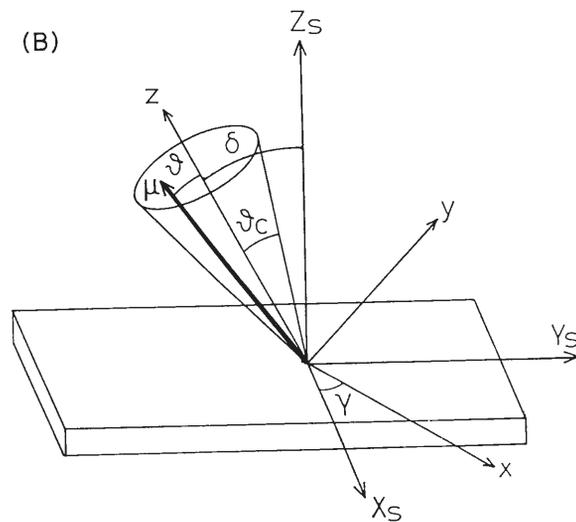


図3 (B)配向角(γ , δ)および揺動角(θ_c)。

り、基板上に配列したステアリン酸も大きな運動性を持つことが示された。これをさらに発展させ、成膜装置を組み合わせることにより人工細胞膜構造解析とそれを基にした構造制御が可能となろう。

2. 並進拡散測定による生体高分子の構造解析 — レーザー自己相関蛍光測定法の開発 —

細胞内を物質が漂い目的の場所に移動する時、あるいは膜の中を2次元的に漂ってある場所に行き着く時、それを運ぶベルトコンベヤーのような装置がなければそれは拡散現象に従って進行する。この時の拡散は並進拡散 (Translational Diffusion) と呼ばれ、その時定数を並進拡散定数と呼ぶ。その大体の値は水中においては分子量 500 ぐらいの物質で $3 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, 13,000 程度の蛋白質で $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ である。また、生体膜のリン脂質が横方向に拡散する時には $10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, 生体膜中の蛋白質は 10^{-9} のオーダーにあ

る。細胞膜を横切る分子の時定数を $10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ であるとする、 $100 = (10^{-6} \text{cm})$ の厚さを持つ細胞膜を横切って運ばれる時間は 50μ 秒である。細胞内のこのような拡散と時間領域の現象を明らかにするために自己相関測定法による装置の開発を行っている。

自己相関蛍光測定法 (Fluorescence Correlation Spectroscopy, FCS) は蛍光分子から発せられる蛍光強度の揺らぎから、蛍光分子の数と分子の運動 (拡散速度) を測定する方法である。また得られた拡散速度から分子の形状や分子量などの情報を得ることができる。

自己相関蛍光測定法 (FCS) の装置の概略図は図 4 に示す。光源には連続発振アルゴンレーザー (Spectra Physics 社 Model 165), 検出器はアバランシェフォトダイオード (EG&G 社, SPCM-100 PQ) をフォトンカウンティングモードで使用した。デジタルオートコリレータは ALV-5000 (ALV 社) を使用した。顕微鏡は落射型蛍光顕微鏡を使用した。レーザー光線をレ

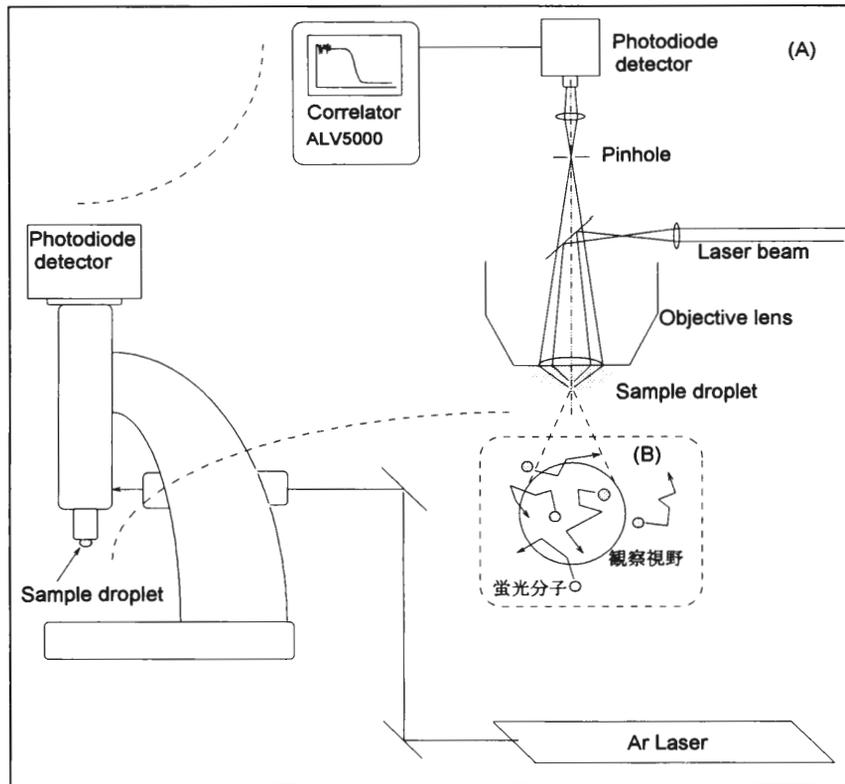


図 4 A : 自己相関蛍光分光測定装置の概略。
アルゴンレーザーのパワーは 514.5 nm で $500 \mu\text{W}$ 。
B : 顕微鏡視野のレーザー光の中を動きまわる蛍光分子の模式図。観察視野は実際には円柱形の立体構造をしている。

レンズで絞り、対物レンズの中に導くと検出器手前の共焦点位置にあるピンホール (ϕ 15 μm) により、半径約 200 nm、軸長約 2,000 nm の範囲からだけの光を観察する事ができる。その容積は約 $0.24 \times 10^{-15} \text{l}$ である^[11]。これは大腸菌の体積 $2 \times 10^{-15} \text{l}$ や哺乳類の細胞の平均体積 $4 \times 10^{-12} \text{l}$ と比較していかに小さな領域であるか明らかである。

そのような極微小領域中 (極微小容量) において $0.01 \mu\text{M}$ 程度の蛍光物質が発する蛍光発光はどのような振る舞いとして観測されるのか考えてみると。

その領域に存在する平均分子数は
アボガドロ数 \times モル濃度 \times 容積である。すると、

$$6 \times 10^{23} \times 0.1 \times 10^{-7} \times 0.24 \times 10^{-15} = 1.44$$

平均 1 ~ 2 分子が観察視野の中を出入りすることになる。その様な時、分子からの蛍光を観察すると、視野の中を出入りする蛍光分子の動き (図 4 B) に伴って蛍光強度の揺れが観察される。その時の蛍光強度の自己相関をもとめると一般に次のように示される。

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \langle I(0)I(\tau) \rangle \quad (9)$$

並進拡散定数と自己相関関数の関係については、近年より現実的な 3 次元モデルも研究され、それによる式(10)のようになることが示されている^[12]。

$$C(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \left(\frac{1}{1 + 4D\tau/w_{xy}^2} \right) \left(\frac{1}{1 + 4D\tau/w_z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ここで D は並進拡散定数、 W_{xy} 、 W_z は観測視野の半径と軸長をそれぞれ示す。N は平均分子数である。また、分子を球と仮定した時、その半径 r と拡散定数 D はアインシュタインーストックスの式として次のように示される。

$$D = \frac{\kappa_B T}{6 \pi \eta \gamma} \quad (11)$$

κ_B 、T、 η はそれぞれボルツマン定数、絶対温度、及び溶媒の粘性である。

この装置で測定される数値の信頼性を検討するために DNA の水中での拡散速度を検討した。

結果を図 5 に示す。但し、ここでは観測視野を通過

する平均の時間として表示している (図 5 の ■)。観測結果と数値計算から導いた結果はよく一致していることが分かる。この装置の測定方法が十分実用的である事が証明された。

DNA や RNA などの核酸の検出と分子量の測定は、生化学や分子生物学の研究において最も重要な分析手段であるだけでなく、現代の医療現場においても重要な方法となりつつある。例えば PCR 法においても、その最終産物の検出はゲル電気泳動法を用いて鎖長 (分子量) に従って分画、検出される場合がほとんどである。この測定で用いた DNA の濃度は $3.7 \times 10^{-9} \text{M}$ であった。サンプルの全量は 10 μl 必要としたがこれはサンプルのピッペティング操作のためとサンプルの蒸発を考慮したためであり、この条件を克服すれば理論的には視野の容量さえあれば測定出来る。この事から自己相関測定法を用いた新しい核酸の分子量決定法が

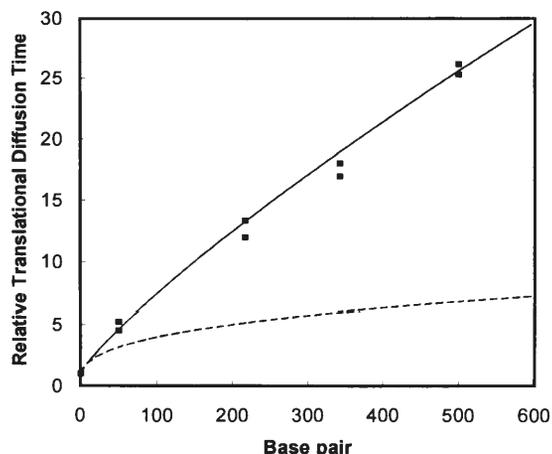


図 5 DNA 鎖長と拡散時間の関係、モデルとの比較検討

試料：PCR 法を用いて 50, 217, 343 と 500 塩基対の長さの蛍光標識 DNA を合成
モデル：DNA の分子量から球又は棒状分子としての拡散速度を数値計算した

— : 棒状分子, - - - : 球状分子
溶液中の物質の摩擦係数 (f_0) と拡散定数は
 $D = \kappa_B T / f_0$ (12)

の関係にある。 κ_B はボルツマン定数、T は絶対温度である。回転楕円形をした鋼体状分子の溶液中での摩擦係数 (f) は次のような式で表わせる事を Perrin は 1930 年代に報告している(2)。

$$\frac{f}{f_0} = \frac{(\rho^2 - 1)^{1/2}}{\rho^{1/3} [1 + \rho + (\rho^2 - 1)^{1/2}]} \quad (13)$$

ここで、 f_0 は同じ容積を持つ球の摩擦係数、 ρ は回転楕円体の軸比 (である。この式に従って、DNA の直径 2 nm、塩基対の間隔を 0.34 nm として計算した結果を図 2 の実線として示した。
測定条件； ■ : 試料 10 μl 、測定時間 60 秒、

示唆された。

一般に並進拡散速度は分子量の変化に鈍感であると言われている。それは式(11)からも明らかなように球の体積がたとえ1,000倍変化したとしても半径 r は10倍程度の変化しか見込めないためである。これは蛋白質の会合、蛋白質の相互作用や酵素と基質の反応などの研究を考えるといかにも非力な感じがする。しかしそれは分子をあくまでも球と仮定したからであり、棒状分子においてはまた違った振る舞いを見せてくれる。この測定法は、桁外れの系、すなわち生きている細胞表面とリガンド（抗体、抗原、イオン、ホルモン、神経伝達物質など）などの研究をにおいても、十分に有効であると考え現在研究を進めている。

3. 二分子膜系で選択的イオン輸送をおこなう人工イオノフォア（イオン輸送担体）の研究

細胞膜で見られるようなチャンネルあるいはキャリアーによるイオンの選択輸送系は、分子レベルで情報の認識、変換、増幅を担う系として、二分子膜を利用した分子機能素子（デバイス）開発の観点から関心がもたれている。人工イオノフォアとしては、クラウンエーテルやクリプタンド系の化合物が有名であるが、これまでこれらの化合物を用いたイオンの輸送実験のほとんどは、液膜を利用して行われてきており、二分子膜系での研究はあまり行われてこなかった。この理由と

しては、実験的な困難さを別とすれば、これらポリエーテル系の化合物の疎水性が比較的低いため、二分子膜にドーブすることが難しかったことがあげられる。この問題は疎水的な側鎖を化学修飾することにより解決されるがイオンの選択性が低下するという欠点をもっている。

我々は、極めて高いイオン選択輸送系を二分子膜で人工的に実現するため、新規なホスト化合物であるカリックスアレンを用いて研究を進めている。カリックスアレンはフェノールとホルムアルデヒドとの脱水縮合反応から得られる環状オリゴマーで、アルカリ金属イオンに対し高い錯形成能を示す疎水性の高い化合物である^[14]。これまでの非水溶媒中での錯形成反応の研究から、イオン選択性は、環の大きさに依存し、カリックス<4>アレンではナトリウムイオンにまたカリックス<6>アレンではセシウムイオンに親和性を持ち、さらに環径の大きなカリックス<8>アレンではイオン選択性が低下することが知られているが^[15-17]、二分子膜中でのイオン輸送特性については明らかとなっていなかった。我々は、これら化合物を大豆リン脂質から作成した平面二分子膜にドーブし、イオン輸送に伴い発生するpAレベルの電流測定から、イオノフォアとしての機能、イオン選択性について評価した。

図6には、実験で使用した平面二分子膜による電流測定装置の簡略図を示した。二分子膜は電解質溶液（100 mM）で満たした二つのチャンバー（シスとトラ

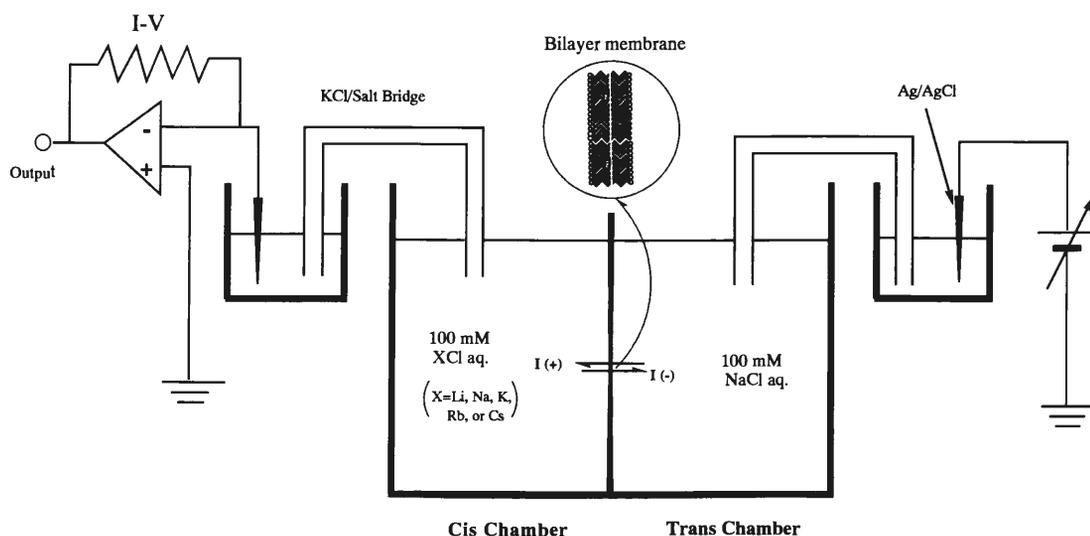


図6 平面膜実験装置の概略図

ンス)を仕切るテフロン膜にあけた直径 0.2 mm の穴に高木-Montal 法^[18]により作成した。カリックスアレンは膜作成後、シス側から DMSO 溶液 (100 mM) として加えた。この時の、脂質に対するカリックスアレンの分子数比は、約 1,000 : 1 である。シス側は 0 V に落としてあり、トランス側から +100 mV ~ -100 mV までの可変電圧を加え、この時、発生する電流を観測した。イオン選択性は、シスとトランス側の電解質溶液の組み合わせを変え、そのとき得られた逆転電位より、評価した。図 7 には、カリックス <4> アレンのエチルカルボニルメチルエーテル誘導体(a)で得られた電流-電圧曲線を示した。塩化ナトリウム溶液 (100 mM) で両方のチャンバーを満たした場合、電位差に応じ、ナトリウムイオンの透過に伴う電流が観測された。それに対しナトリウム以外のアルカリ金属イオンを満たして透過実験をした場合には、最大で 100 mV の電位差をかけた場合でも 1 pA 以下の電流しか観測されなかった。このことは、ドーブしたカリックス <4> アレンが 2 分子膜中でナトリウムイオンを選択的に輸送する能力があることを示している。逆転電位から見積もったイオンの透過率は、ナトリウムイオンに対して 1 と仮定すると他のアルカリ金属イオンでは 0.02 以下となった。我々の知る限り、二分子膜中でこれほ

どのナトリウムイオン選択性を持つ人工イオノフォア-はカリックス<4>アレンが初めてである。カリックス<6>アレンのエーテル誘導体(b)もカリックス<4>アレン同様イオン輸送能があり、選択性は非水溶媒中での錯形成能と相関し、セシウムイオンに対して選択的なイオノフォア-であると結論できた。一方、カリックス<8>アレンのエーテル誘導体(c)では、イオン輸送に伴う電流を全く観測できなかった。おそらく膜界面での錯形成能の低さが原因となっているものと考えられる。

天然のナトリウムイオノフォア-として知られるモネンシンとカリックス<4>アレンとの輸送能をイオン輸送速度から比較するため、リポソームの二分子膜を介したナトリウムイオンの交換反応を ²³Na NMR により測定した。その結果、カリックス<4>アレンによるナトリウムイオンの輸送速度は、モネンシンに比べ約 1/4 程度であり、一秒間に一個のカリックス<4>アレン分子が 20 個程度のイオンを輸送する能力があることがわかった。また、ドーブしたカリックス<4>アレンの濃度に対して、輸送速度は一次に増加する傾向があり、動力学的な解析から、膜中で 1:1 の錯体を形成していることも明らかとなった。以上のことから、カリックス<4>アレンのエーテル誘導体(a)はナトリウムイオンに極めて選択的な人工キャリア-であると結論づけることができる。

最近、人工イオンチャンネルとして、チャンネル機能をもった二分子膜系が注目されてきており、環状ポリペプチドやエーテル結合を導入した脂質分子の集合体が二分子膜中でチャンネル機能を示すことが報告されている^[19, 20]。しかしながら現在のところ、天然のチャンネル蛋白のように一分子で機能を発現するようなチャンネル分子の化学合成までは到っていない。カリックスアレンのエーテル誘導体は二分子をカラム状に連結することにより、膜を貫通するようなチャンネル型の構造を形成

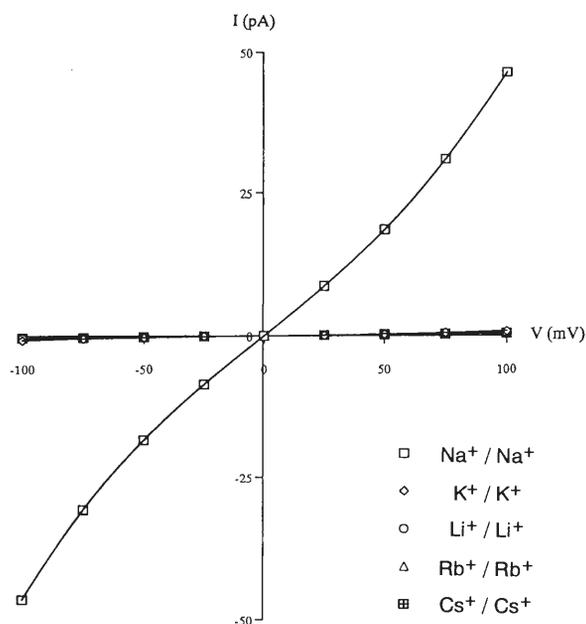
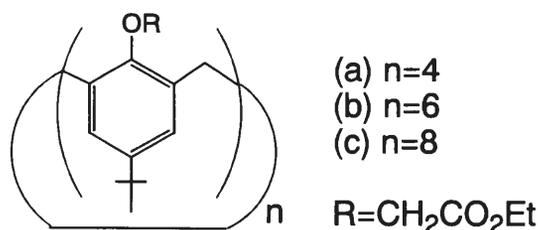


図 7 カリックス^[4]アレンで観測された電流-電圧曲線



することが予想される。そのため、カリックスアレンはキャリアーとしてだけでなく、人工イオンチャネル

の分子設計に上においても興味深い化合物であり、チャネル分子としての応用も期待できるものと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Kinoshita, Jr., S. Kawato, A. Ikegami: *Biophys. J.*, 20, 289 (1977).
- [2] Lipari, G. and Szabo, A. *Biophys. J.*, 30, 489 (1980).
- [3] 川戸 佳, 月刊フィジクス, 7, 458 (1986).
- [4] 荒磯恒久, 小山富康, 日本生理学雑誌, 49, 1 (1987).
- [5] Saito, H., Araiso, T., Shirahama, H., Koyama, T., *J. Biochem.*, 109, 559 (1991).
- [6] Chattopadhyay, A., London. E., *Biochemistry*, 26, 39 (1987).
- [7] 荒磯恒久, 小山富康, 病態生理, 6, 637 (1990).
- [8] 菊川峰志, 荒磯恒久, 下澤楯夫, 武笠幸一, 加茂直樹, 生物物理, 33, s 148 (1993).
- [9] Kimura, N., Tsuneta, R., Araiso, T., Koyama, T., Hasegawa, N., Ishii, T. and Mukasa, K. *Chem. Phys. Lipid*, 57, 39 (1991).
- [10] Mukasa, K., Araiso, T. and Kimura, N. in "New Functionality Materials", vol.C, ed. by Tsuruta, T., Douyama, M. and Seno, M. Elsevier Science Publishers B. V. pp.705 (1993).
- [11] R. Rigler U. Mets J. Windengren & P.Kask (1993) *Eur Biophys J* 22: 169-175.
- [12] R. Rigler, J. Widengren, J. & U. Mets, (1992) in: *Fluorescence Spectroscopy* (Wolfbeis ed) 13-21, Springer-Verlag,
- [13] C. R. Cantor, and P. R. Schimmel (1980) *Biophysical chemistry part II*, pp.555-590, W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- [14] C. D. Gutshe, *Prog. Macrocyclic. Chem.* 1987, 3, 93.
- [15] F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. MacKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, and E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8681.
- [16] T. Jin and K. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 2601
- [17] T. Jin, T. Koyama, and K. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 499.
- [18] M. Montal and P. Mueller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1972, 69, 3561.
- [19] Y. Kokube, K. Ueda, and M. Sokabe, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7618.
- [20] M. Reza Ghadiri, J. R. Granja and L. K. Buehler, *Nature*, 1994, 369, 301.

プロジェクト研究報告

新しい電子機能素子の開発のための基礎研究

電子情報処理部門（信号処理研究分野） 永井信夫 35

酸化ストレスによる細胞死とエネルギー代謝

電子機能素子部門（超分子分光研究分野） 中村正雄
西村吾朗
野村保友
電子機能素子部門（細胞機能素子研究分野） 神隆 42

特定研究「新しい電子機能素子の開発のための基礎研究」の研究成果報告

研究代表者 永井信夫

本研究は、平成4年度・平成5年度の2年間に実施された特定研究に関するものである。本研究は、21世紀には実現するであろう極微細な線巾(0.1 μm 以下)のICの製作技術上の諸問題の解明と同時に、特異な機能を与える原子集団における相転移現象の解明、及び蛋白質等の生体分子や超分子などの持つ超高密度・超微小機能素子の性質を、3次元構造から総合的に解明することを目的とした基礎研究であって、0.1 μm 以下の素子のための量子効果や分子動力学法を考慮した回路集積技術と、100Åの素子となる生体分子や超分子による電子機能素子などの開発とを同時に行うことが論じられている。

これらの研究は近い将来必ず直面する0.1 μm の集積回路の壁に対して技術的目途をつける目的で行われたものであり、それぞれの知見が得られたので、一応の区切りをつけた。この研究で得られた成果は、2年間の基礎研究としては多岐に亘り示唆に富むものであり、これからの活用が期待される。

(I) 材料物性及び量子効果に関する基礎研究

(1) 化学反応のダイナミクスに関する研究

川崎昌博 松見 豊

今回試作した化学反応ビジュアライゼーション・システムを用いて、二酸化硫黄の光分解過程を研究した。紫外波長域で分解して生成する酸素原子及び硫黄原子をレーザー多光子イオン化法で検出し、空間的にどちらの方向をどれだけのエネルギーで飛散するかを3次元的に解明することができた。化学反応素過程の立体的な解析はこれまで1次元的なデータの解釈しかなされていなかったが、今回の研究結果より、反応する原子と分子が近づき生成物が離れていく化学反応の微細な様子を実験的に3次元でとらえることが可能であることが判った。集積回路等の製造過程に用いられていた1次元の解析方法に較べると、より高度な技術の開発に役立てることができると期待される。

平成5年度は3次元的な測定が可能で化学反応の立体的な解析が行えるものを設計・製作した。二種類の分子線源と二つのレーザー光の導入が可能である。これにより、二つの反応分子が特定の方向から近づき、原子の組み替えを行った後に離れていく様子を3次元

的に解析することが可能となった。

これらの化学反応ビジュアライゼーション・システムによって計測可能な反応系を検討した結果次の二つが可能となった。一つはO(¹D)原子と水素分子の反応であって、衝突した後はHOHの中間体内でH原子同志がぶつかって、モーメント保存則により相対速度を持つことを生成物のH原子速度分布から調べる。第二はH + CH₄の反応であって、あたかも玉突きのように一つの酸素原子がメタンに向かうともう一つの酸素原子が炭素原子から離れる立体機構である。

化学反応ビジュアライゼーションの装置を開発したことにより、従来机上で考えられていた立体反転反応などを実験的に立証することができる。また、この装置を固体表面反応に応用することにより、半導体微細加工プロセスなどの表面反応を立体的に解明し、より微細で複雑な構造作製の手がかりを得ることが可能となった。

(2) 相転移現象による材料物性の研究

八木駿郎

凝縮系に特異な機能を付与する機構を相転移現象を利用して原子レベルから解明するために、平成4年度

は主に誘起フォノンの時間分解スペクトル観測システムの構築がなされた。その結果モードロック YAG レーザーを光源としたシステムが完成し、年度末までに液体、薄膜、液晶等の物質において基本的物性定数を反映する時間分解スペクトルの観測に成功した。

このシステムを用いて平成 5 年度に広く固体物質の時間分解スペクトルを観測することに成功し、それにより結晶性物質中におけるフォノン生成過程として、光弾性定数に依存する光誘起フォノン生成過程と熱吸収過程によるフォノン生成過程が存在することが明らかになった。また孤立水素結合を持つ $K_2H(D)(SeO_3)_2$ 結晶における構造相転移で、集団原子励起過程として秩序パラメータのダイナミクスを反映するスペクトルの異常を見いだした。

今後は、従来の周波数ドメインのスペクトルと時間のスペクトルを比較し、これらの成果から新しい電子材料の機能性を見いだすために、計測結果を多次元的に表示・解析することで、基本的物性の発現機能と物質内の原子集団励起状態の相関性が解明される。さらに現システムの約 10 倍の強度の光パルスを発生する YLF レーザーシステムを構築し、大振幅非線形フォノンを励起し、電子材料中のフォノン結合ダイナミクスと物性の相関を解明する。

(3) 光物理化学的反応における電子輸送現象の研究

竹村 健

ポルフィリン類は色素や葉緑素の重要な成分として知られるように、物理化学的電子材料として広く用いられ研究されてきている。今回、我々は光毒性のない、即ち、光劣化性の無い蛍光性ポルフィリン類の開発の一貫として無置換ポルフィリンとメタルポルフィリンを種々のスペーサーで繋いだ化合物を合成し、その分光学的特性および電子エネルギー移動の効率と機構を明らかにした。

通常、分子内には三重項寿命 τ_f の減少と共に蛍光強度（収率）は減少することが理論的に導かれ、いわゆる光毒性の無い蛍光物質を一分子的に見出すことは困難である。光毒性の無いこと、蛍光収率がある程度高いこと、この相反する性質を解消するために我々は異分子ポルフィリン二量体の方法を用いた。金属錯体として Mn および Cu を選び、スペーサーとしては $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、meta-phenylene, para-phenylene

を用いた。結果の範囲内で Mn 二量体では用いたスペーサーの種類によらず相当に蛍光を発生し、Cu 二量体では $-CH_2-$ で二量体の個々の構成ポルフィリン間の相互作用が最も強く、他のスペーサーでは差が無く十分な蛍光強度を有していた。

本研究で得られた成果の今後の活用の一つとして、光反応性の無い即ち光劣化性や光毒性の無い発光検出素子の開発がある。これは生体系等への利用において特に重要である。

(4) 超格子、量子井戸の量子力学的研究

井上久遠

一層の層数が n の対称型短周期超格子 $(GaAs)_n/(AlAs)_n$ に関して、 $n = 8 \sim 15$ までの一連の試料に関して多くの成果を得た。即ち、イ) 長い間論争になっていた問題に関して、 $n \leq 12$ では擬直接型、即ち伝導帯の最小は AlAs の X 点が折り返された状態、 $n \geq 13$ では直接型、即ち、最小は GaAs の Γ 点であること、ロ) $n = 13$ の超格子では、圧力 1.1 kbar で $\Gamma-X$ 状態の交差がおこり、混成状態が生ずること、又混成ポテンシャルの大きさは 2 meV であること、ハ) $n \leq 12$ では発光寿命が n の偶奇性に依存し、 $\Gamma-X$ の混合の程度は n ；奇数の方が大きい、ことなどを世界で初めて明らかにした。

II-VI 化合物系については、一層の厚さがそれぞれ 20 Å 程度の $(ZnSe)_7/(ZnS)_6$ の超格子を取り上げ、基本的な量子閉じ込め電子状態に関して、伝導帯と価電子帯のバンドオフセットの大きさ、励起子の束縛エネルギーの増大、下地の GaAs との格子不整合による歪みの大きさなどを世界で初めて解明した。また、励起子に 2 光子共鳴したときの SHG (第 2 高調波光) 信号の異常増大現象の発見や、励起子分子の存在並びにその特性に関する新しい知見を得るなどの成果を上げた。なお、新たに開発したブリュスター反射分光法は GaAs の下地結晶が着いたままの状態の試料の励起子構造を調べる優れた手段であることを初めて明らかにした。次に、半導体超格子における励起子のコヒーレンス特性を解明した。まず、フェムト秒の時間分解能で励起子のコヒーレント、即ち自由誘導減衰を直接観測できる、全く新しい手段、過渡ブリュスター反射分光法を開発した。この独創的手段を駆使して、II-VI 半導体超格子の励起子のコヒーレンス時間、並びに励

起子濃度依存性を明らかにし、その機構を解明した。

他に、CdTe/CdMnTe 量子井戸を作成し、励起子に捕らえられた磁気ポーランの状態と、そのエネルギー緩和機構も明らかにした。即ち、超高速分光法と高磁場印加手段を駆使して、Mn 濃度に依存して、局在励起子と束縛励起子から磁気ポーラロンが形成される時間的振舞いとその機構を解明した。

この研究で開発されたプリュスター反射分光法、共鳴 SHG 分光法、さらにプリュスター反射過渡自由誘導減衰法は、現在研究が盛んである II-VI 化合物薄膜並びに量子井戸系の電子構造を調べるための方法、並びに試料の評価法として今後、世界的に広く活用されるものと考えられる。また、量子閉じ込め効果の大きい、II-VI 化合物超格子における励起子分子に関する初めての重要知見は、将来の全く新しい光スイッチング素子の開発のために活用されることが期待される。

(II) 生体分子や超分子に関する基礎研究

(5) 生体分子である蛋白質の形状と機能に関する研究

田村 守 中村正雄

平成4年度は、近赤外パルス光を用いて生体組織及びそのモデル系における光の挙動を実験的・理論的に解析した。散乱系での光子の飛行時間計測とモンテカルロシミュレーション、及び拡散方程式での解析を行い、生体系での3次元画像再構成の基本的アルゴリズムの作製を試みた。近赤外光を用いた生体組織の計測の可能性を種々の条件下で、人及び実験動物で検討した。また、近赤外ピコ秒パルス光を用いて散乱系での光の挙動の解析を行った。この結果はモンテカルロ法及び光拡散方程式と良い一致を示した。これを応用して、近赤外分光法による人脳機能の計測をマルチチャンネルで行うことができ、その有効性を実証した。

平成5年度は、モード同期ピコ秒レーザーシステムを用い、時間相関型の検出系を完成させ、遊離肝臓細胞やオルガネラの生体物質の蛍光寿命を系統的に測定した。この結果から、蛋白質や生体系での構造と機能の関連を解析した。次に、飛行時間型光 CT のシミュレーションを行い、その可能性を証明した。

近赤外光を用いた人の光 CT 装置の試作に成功したため、それを生体機能の解明に活用でき、また、生体分光学の中で特に近赤外パルス光を用いた臨床応用が

可能となった。

(6) 細胞内超分子の機能に関する研究

小山富康 荒磯恒久

細胞において生命機能を担うものは、リン脂質膜を支持体として機能性蛋白質を二次的に配列した薄膜構造体である。このような構造体には、 Na^+ や K^+ などのイオンを選択的に輸送するものや光エネルギーを電子やイオンの流れに変換するものが含まれ、電子機能素子への応用が期待される。本研究ではこのような薄膜構造体の機能発現構造を解明するため、脂質分子膜と蛋白質を中心とする細胞内機能性超分子構造体の、静止像ばかりでなく分子運動による動的構造の可視化を可能とする測定法の開発を行い、基板上的分子素子として再構築する研究を行った。

(i) 機能性蛋白質分子素子作製のための基礎研究

蛋白質の機能発現に伴う分子運動変化を測定するため、パルスレーザー光を用いた時間分解閃光吸収偏光測定装置を作製した。本装置は同時に時間分解旋光分散測定装置としても用いられる。本装置を用いて光エネルギー変換蛋白質バクテリオロドプシンの機能的動態変化を測定した結果、光反応中の最終反応中間体において蛋白質が特に回転運動を行うことが明らかとなった。今後製膜化された蛋白質の分子運動を本方法により測定することが可能となる。

(ii) 脂質膜及び蛋白質の分子運動測定

光によるプロトン輸送を行うバクテリオロドプシン膜に対し、ピコ秒パルスレーザーを用いた蛍光偏光解消法により膜脂質の分子運動を測定し、レーザー励起による吸収偏光解消法によりバクテリオロドプシン蛋白質の分子運動を測定した。少量のアルコールの添加による機能発現の速度の変化に伴い、脂質・蛋白質双方の分子運動の変化が観測され、光エネルギー変換過程における脂質・蛋白質運動の重要性が明らかとなった。

(iii) 平面膜分子運動の測定

従来の偏光解消法の測定法とその理論は、垂直方向と水平方向の二方向の偏光強度のみを用いるもので測定される分子配向がランダムな系に対するものであり、LB膜等の平面分子膜の測定には不完全であった。本研究では空間を規定する X, Y, Z 軸それぞれの方向に対する偏光の強度を、「偏光率」という新たに定義し

た量で表し、平面膜の分子配向とゆらぎの角度及びゆらぎの速度を正確に求めることに成功した。この方法を用い、ステアリン酸LB膜の分子運動を実測し、温度変化による特徴的な運動変化をとらえることができた。

生体構造は分子レベルにいたるまでゆらぎを伴う柔軟な構造を持っている。電子素子への応用を目指し、基板上へ再構成を行うとき、単に静的構造をうつしとるだけでなく、動的特性も保持しなければならない。本研究は従来研究側の少ない生体機能構造の分子運動を解明する方法を与えるものであり、さらにシリコン系素子との融合を念頭においた平面膜分子運動に対する新たな測定法を提供するものである。生体分子構造を研究する上で、また生体分子再構成系を評価する上で、本法はX線回折、赤外ラマン分光等の測定を補完するものとしての意義を持つこととなる。

(III) 計測法やシミュレーション技術の開発

(7) 光工学的計測法の高度化の研究

朝倉利光 魚住 純

平成4年度は、空間周波数情報の可視化については、液晶空間光変調素子をコヒーレント光情報処理光学系及びコンピュータと組合せることにより、画像の空間周波数情報の高速可視化が可能であることを実験的に示した。微粒子の挙動の可視化については、その位置と粒径の時間的変化を、レーザーと撮像素子により可視化することができることを理論および実験により示した。また、フラクタル構造による回折現象の可視化については、一次元の規則的自己相似フラクタルによるフレネル回折場の振る舞いをコンピュータにより解析・可視化し、フレネル回折場には物体のフラクタル性に依存した2種類のスケールリング性が存在することなどを示し、フラクタル計測のための基礎的知見を得た。

平成5年度は、昨年度に開発した画像の空間周波数情報の可視化システムに光音響光学素子を組合せることにより、時間的信号のウィグナー分布関数処理光学系を作成し、時間的信号の局所的周波数の高速可視化が可能であることを実験的に示した。

フラクタル構造による回折・散乱現象の可視化については、規則的な2次元的面フラクタルおよびランダム質量フラクタルの回折・散乱場の特性を計算機シミュレーションにより可視化し、複雑なフラクタル構

造のフラクタル性の光学的測定に関する基礎的知見を得た。

空間的および時間的信号の局所的周波数の可視化は、テレビカメラにより電子的に記録したスペックルグラム等の非定常な信号の高速な解析に有効であり、各種の物体の複雑な変位・変形・速度場の実時間的可視化技術などへの応用を進める。フラクタル構造の回折・散乱場の諸特性の可視化は、生体組織を始めとする種々のフラクタル構造のフラクタル性の非破壊的・無侵襲的な測定を通して、対象とする構造の諸特性の定量的評価に応用する。

(8) 回路網理論によるシミュレーション技術の高度化並びにビジュアライゼーションによるシミュレーション技術の高度化の研究

永井信夫 三木信弘

立体構造のビジュアライゼーション・システムの開発を目指した基礎研究として、人間の発声状態における声帯や声道中における流体音響的現象を数値シミュレーションとビジュアライゼーションにより解析する基礎的成果を得ている。ここで得られたソフトおよび手法を応用して、結晶学的問題としての格子欠陥や量子力学的現象に対応できるシミュレーション技術を確立するために立体構造の素子の解析・合成に回路網理論が応用できるビジュアライゼーション・システムのソフトの開発を行ってはいるが、そこではまだ見るべき成果は得られていない。

複素係数回路網理論を量子力学現象に応用して超高速デバイスの設計を目指した理論からの研究として、次の成果がある。共鳴状態の存在寿命は、従来共鳴準位の半値幅で求めていたものを、ラプラス変数の複素エネルギーから求めることを提案し、従来問題があるとされていた共鳴準位の特性が双峰性を示すものや、従来では求めることが不可能であった三重以上のバリヤ構造をもつ多重井戸構造の存在寿命も、容易に求められることを示した。また、クローニッヒ・ペニー模型の成り立たない物質では、その主たる原因はヘテロ界面での波動関数の接続にあることが知られている。これを表す界面行列の複素等価回路を求め、 Γ -X ミクシングやタイプIIあるいはIII型量子井戸の解析を極めて容易に行えることを示した。

人間の発声状態における声帯や声道中における流体

音響的現象を数値シミュレーションとビジュアライゼーションにより解析する基礎的成果を得ている。これらの成果をビジュアライゼーションに結び付け、シミュレーション技術の高度化を図る。

共鳴状態の存在寿命は、超高速デバイスのスイッチ

ングに直接関係しており、本研究の応用により、特性の優れた井戸構造の設計が可能となった。また、タイプIIおよびIII型の物質の特性を容易に解析できるようになったため、従来実現不可能と考えられていた特性を設計できる可能性がでてきた。

【参考文献】

- [1] T. Sato, T. Kinugawa, T. Arikawa and M. Kawasaki "Two-photon dissociation of SO₂ in the ultraviolet region" *Chemical Physics*, vol.165 (1992) 173-182.
- [2] Y. Matsumi, K. Tonokura and M. Kawasaki "Fine-structure branching ratios and Doppler profiles of Cl (²P_{1/2}) photofragments from photodissociation of the chlorine molecule near and in the ultraviolet region", *J. Chem. Phys.* vol.97, no.2 (1992) 1065-1071.
- [3] S. Shogen, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Photodissociation of trimethylindium on Si(111) at 193 nm", *Thin Solid Films* 218 (1992) 58-61.
- [4] T. Sumiyoshi, H. Sakai, M. Kawasaki and M. Katayama "Pulse Radiolysis-Laser Flash Photolysis Studies of Diphenyl Sulfide in Liquid Halocarbons", *CHEMISTRY LETTERS*, (1992) 617-620.
- [5] H. Ouchi, K. Ishida, M. Hanabusa, S. Shogen and M. Kawasaki "Photoinduced Deposition of Aluminum Thin Film on Silicon Nitride and Oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.31 (1992) 1979-1981.
- [6] K. Tonokura, Yuxiang Mo, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Doppler Spectroscopy of Hydrogen and Chlorine Atoms from Photodissociation of Silane, Germane, Chlorosilanes, and Chloromethanes in the Vacuum Ultraviolet Region", *J. Phys. Chem.* vol.96, no.16 (1992) 6688-6693.
- [7] S. Hashimoto, Y. Matsumi and M. Kawasaki "OH(A²Σ⁺) fragment emission from reaction of electronically excited Xe(6p) with H₂O under free jet and bulb conditions", *Chem. Phys. Letters*, vol.200, no.6 (1992) 624-630.
- [8] S. Shogen, M. Ohashi, S. Hashimoto, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Photodissociation of Trimethylindium and Trimethylgallium on GaAs at 193 nm studied by angleresolved photoelectron spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.32 (1993) 3099-3105.
- [9] Y. Matsumi, K. Tonokura, Y. Inagaki, and M. Kawasaki "Isotopic branching ratios and translational energy release of O(¹D) atoms in reaction of O(¹D) atoms with alkanes and alkyl chlorides", *J. Phys. Chem.* vol.97, no.26 (1993) 6816-6821.
- [10] Y. Inagaki, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Formation of a hydrogen atom from the photodissociation of hydrogen peroxide at 193 nm", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol.66 (1993) 3166-3170.
- [11] T. Sumiyoshi, M. Kawasaki and M. Katayama "Photochemistry of diphenyl sulfide/halogen and mesitylhalogen complexes in liquid halocarbons", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 2510-2514 (1993)
- [12] S. Yoshiyagawa, K. Tohda, Y. Umezawa, S. Hashimoto and M. Katayama "Optical ion sensor based on second-harmonic generation at the surface of an ionophore-incorporated poly (vinyl chloride) liquid membrane", *Analytical Sci.* 9, 715-718 (1993)
- [13] K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, H. L. Kim, S. Yabushita, S. Fujimura and K. Saito "Photodissociation of ICI at 235-248 nm", *J. Chem. Phys.* 99, 3461-3467 (1993).
- [14] Y. Inagaki, S. M. Shamsuddin, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Dynamics of the reaction S(¹D)+ HD, H₂, and D₂: Isotopic branching ratios and transitional energy release", *Laser Chem.*14, 235-244 (1994).
- [15] Y. Matsumi, Y. Inagaki, G. P. Morley and M. Kawasaki "Fine structure branching ratios and translational energies of O(³P_{1/2})atoms produced from collision induced intersystem crossing of O(¹D) atoms", *J. Chem. Phys.* 100, 315-324 (1994).
- [16] M. Ohashi, Z. Song, Y. Matsumi and M. Kawasaki "Primary processes and energy disposal in the reaction of S(¹D) atoms with thiirane", *Chem. Phys. Lett.* 220, 7-13 (1994).
- [17] Y. Matsumi, Y. Inagaki and M. Kawasaki "Isotopic branching ratios and translational energy release of H

- and D atoms in the reaction of O(¹D) with CH₃OD and CD₃OH”, *J. Phys. Chem.* 98, 3777-3781 (1994).
- [18] S. Shogen, M. Ohashi, Y. Matsumi and M. Kawasaki “X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopic study of 58.4 and 193 nm photodissociation of organometallic compounds adsorbed on substrates”, *Appl. Surf. Sci.* 79/80, 439-443(1994).
- [19] R. Bersohn and M. Kawasaki “Dynamics of the inversion reaction”, *Israel J. Chem.* 34, 19-23 (1994).
- [20] S. M. Shamsuddin, Y. Inagaki, Y. Matsumi and M. Kawasaki “O(³P) atom formation from photodissociation of ozone at visible and ultraviolet region”, *Can. J. Chem.* 72, 637-643 (1994).
- [21] Z. Lu, T. Yagi, A. Sakai, K. Deguchi and E. Nakamura “Anisotropic broadening of the Brillouin scattering spectra of hydrogenbonded ferroelectric PbHPO₄”, *Ferroelectrics*, Vol.135, (1992) 249-256.
- [22] J. Banys, J. Grigas, S. Lapinskas, Z. Lileikis and T. Yagi “Influence of the External Electric Field on the Dielectric Properties of Ca₂Sr(C₂D₃CO₂)₆”, *Phy. Stat. Sol. (a)* vol.132, (1992) 191-196.
- [23] M. Yamaguchi, T. Yagi, N. Hamaya and T. Yagi “Brillouin Scattering Study of Pressure-Induced Phase Transition in MnF₂”, *J. Phys. Soc. Jpn.* vol.61, no.11 (1992) 3883-3886.
- [24] M. Kasahara, P. Kaung and T. Yagi “Raman Scattering Study of K₃H(SO₄)₂ and K₃D(SO₄)₂ Single Crystals” *J. Phys. Soc. Jpn.* vol.61, no.10, (1992) 3432-3435.
- [25] S. Kinoshita, W. Tsurumaki, Y. Shimada and T. Yagi “Relationship between coherent acoustic wave generation and a coherence spike in an impulsive stimulated Brillouin scattering experiment”, *Opt. Soc. Am. B* vol. 10, no.6 (1993) 1017-1024.
- [26] 木下修一, 八木駿郎 “光パルスによるフォノンの励起と構造相転移”, *固体物理*, 28 巻, 5 (1993) 273-282
- [27] 竹村 健, 中島 進, 阪田 功 “光毒性の無い蛍光腫瘍診断剤の開発” *ポルフィリン*, 1 巻, 3, 4 号, (1992-12) 229-234.
- [28] T. Takemura, S. Nakajima and I. Sakata “Mechanism of photodynamic therapy: Exploration by photophysicochemical study”, *Frontiers of Photobiology* (1993) 503-506
- [29] T. Takemura, S. Nakajima and I. Sakata “Tumor localizing fluorescent diagnostic agents without phototoxicity” *Photochem. Photobiol.* 59 (1994) in press.
- [30] 竹村 健 “光感受性物質を用いたレーザーによる診断—治療: 光感受性物質のレーザー治療効果の基礎”, *電気学会部門誌*, 114 C, (1994) 535-541.
- [31] T. Nakayama, F. Minami and K. Inoue “Exciton dynamics in short-period (GaAs)_n / (AlAs)_n superlattices with n = 8~15”, *J. Luminescence* vol.53, (1992) 380-382.
- [32] H. Akinaga, K. Takita, S. Sasaki, N. Miura, T. Nakayama, F. Minami and K. Inoue “Optical Properties and Dynamical Behaviors of Localized and Bounded Excitons in MBE-Grown Cd_{1-x}Mn_xTe”, *Phys. Rev.* vol. B46 (1992) 13136-13141.
- [33] T. Nakayama, F. Minami and K. Inoue “Γ-X mixing in GaAs/AlAs short-period superlattices”, *Proc. 21th Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, ed. P. Jiang and H. Z. Zheng (World-Scientific, Singapore, 1992) 717-720
- [34] K. Yoshida, F. Minami, K. Inoue and H. Fujiyasu “Resonant Second-Harmonic Scattering Phenomena in ZeSe/ZnS Superlattices”, *Proc. 21st Int. Conf. on Physics of Semiconductors*, ed. P. Juang and H. Z. Zheng (World-Scientific, Singapore, 1992) 811-814.
- [35] H. Akinaga, Y. Shirai, K. Takita, T. Nakayama, F. Minami and K. Inoue “Preparation and time-resolved photoluminescence study of CdTe/ Cd_{1-x}Mn_xTe single quantum wells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.32 Part 2, No.2B (1993) pp.L225-L228.
- [36] F. Minami, T. Nakayama and K. Inoue “Pressure-Induced Type I - Type II Crossover in AlAs/GaAs Short-Period Superlattices”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.32 Suppl. 32-1 (1993) pp.70-74.
- [37] F. Minami, K. Yoshida, K. Inoue and H. Fujisaki “Two-photon spectroscopy in ZnSe/ZnS quantum wells”, *Journal of Crystal Growth*, vol.138 (1994) 796-799.
- [38] K. Inoue, T. Kuroda, F. Minami, K. Yoshida, and M. Hayashi “Study of electronic structure in strained ZnSe/GaAs thin films by nonlinear optical- and Brewster-angle reflection spectroscopies”, *Journal of Crystal Growth*, vol.138 (1994) 182-186.
- [39] A. Hasegawa, T. Kuroda, K. Inoue, Y. Mitsumori, F. Minami and K. Era “Transient Optical Reflectivity in Layered semiconductors”, *J. Lumin.* vol.58 (1994) 234-236.
- [40] T. Kuroda, M. Hayashi, K. Inoue, K. Yoshida, F. Minami and H. Fujiyasu “Excitonic structure in II-VI superlattices observed by Brewster-angle reflectance spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* vol.76 (1994) 533-536.
- [41] 黒田 隆, 井上久遠 “半導体薄膜の励起子観測と試料評価のためのブリュスター角反射分光法”, *固体物理*, 29 巻, 9

- 号 (1994) 35-40.
- [42] K. Inoue, T. Kuroda, K. Yoshida and I. Suemune "One-Monolayer-Terraced Structure in ZnSe/ZnSSe Superlattices as Revealed by Brewster-Angle Reflection Spectroscopy", Appl. Phys. Lett. vol.65, No.22 (1994) 2830-2832.
- [43] Y. Hoshi and M. Tamura, "Dynamic changes in cerebral oxygenation in chemically induced seizures in rat: study by near-infrared spectrophotometry", Brain Research, 603, (1993) 215-221.
- [44] M. Inagaki and M. Tamura "Brain oxygenation state: Preparation of isolated perfused rat brain and near-infrared spectrophotometry" Oxygen Transport to Tissue XIII, (1992) 119-123.
- [45] Y. Hoshi, O. Hazeki and M. Tamura, "Oxygen dependence of redox state of copper in cytochrome oxidase in vitro", J. Appl. Physiol. 74 (4), (1993) 1622-1627.
- [46] Y. Hoshi and M. Tamura, "Dynamic multichannel near-infraredoptical imaging of human brain activity", J. Appl. Physiol. 75 (4), (1993) 1842-1846.
- [47] N. Kimura, R. Tsuneta, T. Araiso and K. Mukasa "Time-resolved Fluorescence Depolarization to study the Molecular Motion of Organic Thin Films" Langmuir (in press).
- [48] K. Mukasa, T. Araiso and N. Kimura, "Estimation of molecular motion in the LB film using time-resolved fluorescence depolarization in order to control the film structure" New Functionality Materials, Vol.C, 705-710 T. Tsuruta, M. Doyama, M. Seno (editors) (1993 Elsevier Sci. Publ. B. V.).
- [49] 荒磯恒久 "膜脂質の流動性と膜蛋白質の動態" 膜 (MEMBRANE) 19, 1, 3-13 (1994).
- [50] Y. Harada, T. Asakura and T. Murakami, "Spatial and temporal analysis of solid-state imaging systems" Applied Optics, Vol.31 (1992) 4758-4768.
- [51] J. Widjaja, J. Uozumi, T. Ushizaka and T. Asakura, "Real-time generation of the Wigner distribution function by means of a single acousto-optic modulator" Optics Commun. vol.94 (1992) 313-320.
- [52] Y. Sakurada, J. Uozumi and T. Asakura "Fresnel diffraction by one-dimensional regular fractals" Pure Appl. Opt. vol.1 (1992) 29-40.
- [53] A. Dogariu, J. Uozumi and T. Asakura "Determination of the surface roughness parameters using the integrated intensity", Optik, vol.93 (1993) 52-58.
- [54] K. Uno, J. Uozumi and T. Asakura "Statistical properties of the Fraunhofer diffraction field produced by random fractals", Appl. Opt., vol.32 (1993) 2722-2729.
- [55] Y. Harada, T. Asakura and K. Enomoto "Effects of the radiation pressure of laser beams in photon correlation spectroscopy", Proc. of ICO-16 (SPIE 1983), pp.323-324 (1993).
- [56] T. Okamoto and T. Asakura "Multiple light scattering from a moving layer of Brownian particles: comparison with a rigid phase screen" Waves in Random Media vol.3 (1993) 211-219.
- [57] 大谷直毅, 永井信夫, 三木信弘 "スミスチャートを用いる共鳴準位合成法" 電子情報通信学会論文誌C-II, J 75-C-II, 9 (1992) 497-503.
- [58] 大谷直毅, 真田博文, 永井信夫, 鈴木正清, 三木信弘 "共鳴状態の存在寿命に関する回路論的考察" 電子情報通信学会論文誌C-II, J 76-C-II, 2 (1993) 59-66.
- [59] 大谷直毅, 永井信夫, 鈴木正清, 三木信弘 "不確定要因による電子波散乱の影響を考慮した共鳴トンネル効果の回路論的取り扱い" 電子情報通信学会技術報告, CAS 93-5, pp.29-34 (1993).
- [60] H. Sanada, N. Nagai, N. Ohtani and N. Miki "Circuit theoretical method for quantum effect phenomena in one-dimensional potential profiles of arbitrary semi-conductors", Proc. JTC-CSCC '93, pp.575-580 (1993).
- [61] 真田博文, 永井信夫, 大谷直毅, 三木信弘, 大鎌広 "ヘテロ界面における波動関数の接続を表す複素等価回路", 電子情報通信学会論文誌C-I, J 76-C-I, 9 (1993) 344-351.
- [62] 真田博文, 永井信夫, 大谷直毅, 三木信弘 "量子井戸および周期的ポテンシャル構造の回路的取り扱い" 電子情報通信学会論文誌C-II, J 77-C-II, 1 (1994) 44-51.
- [63] T. Hirohku, N. Miki and N. Nagai "A study on FEM analysis for the vocal cord vibration", Proc. JTC-CSCC '93, pp.556-560 (1993).
- [64] 任捷, 永井信夫, 大谷直毅, 三木信弘 "非対称3重バリヤ構造による唯一つの完全共鳴準位の実現", 電子情報通信学会論文誌C-II, J 77-C-II, 4 (1994) 181-189.
- [65] N. Nagai "A restatement on applications of electrical considerations for one-dimensional wave phenomena", IEICE Trans. Fundamentals, E77-A, 5, 804-809 (1994).

酸化ストレスによる細胞死とエネルギー代謝

中村正雄, 西村吾朗, 野村保友, 神隆

酸化ストレスの発生とその障害の機序をあきらかにするために、ここでは虚血再灌流時の各細胞下画分の酵素活性や酸化状態、特にミトコンドリアのエネルギー状態を *in vitro* あるいは *in vivo* で評価した。以下のことが明らかになった。

- (1) 低酸素時に高いミトコンドリア膜電位を維持した。
- (2) 細胞膜のキノン還元系の中で DT-diaphorase の相対活性は高く、酸化ストレスに対する細胞レベルの防御系として重要な役割を果たしていた。
- (3) 脳ミトコンドリアは虚血再灌流と同様に低酸素時の神経活動の活性化によって脱共役した。

はじめに

生体に生じる還元酸素種生成に基づく酸化ストレスと種々の疾病、発癌、老化との関連が強く示唆されている。これは還元酸素種の生成により開始するラジカル連鎖反応で、この結果、生体膜や核酸が酸化修飾を受ける為と考えられている。急激な酸化ストレスとしては手術や臓器移植時の虚血再灌流障害があげられ、多くの研究がなされている。現在、虚血時の障害についての解析が進んでいるが、再灌流時直後の障害は酸素パドックスや抗酸化物パドックスの言葉で述べられる様に不明な点が多い。虚血状態で細胞はエネルギー枯渇による還元障害を起し、再灌流により酸素が流入すると還元酸素種の生成が起り不可逆的な酸化障害が進行し、細胞死に至ると推察されている。虚血時の肝細胞ではエネルギー状態が回復すると Ca^{2+} が過剰にミトコンドリアへ再流入し、これにより障害が起こるとされるなど、最近では臓器の再灌流障害は Ca^{2+} の動態を中心に語られることが多い^[1]。

しかし提案されたスキームに多くの問題点が指摘されており^[6]、大きく三つに分類される。(1)虚血時間が再灌流時の回復に影響するが、特に虚血後短時間に起こるイベントについて一致した見解が得られていない。(2)再酸化直後に発生すると考えられる酸素ラジカルの生成は、スピントラップ法で試みられているが、ス

ピントラップ剤そのものの不安定さなどからいまだに確証はない。またキサントキシダーゼは本来脱水素酵素型であり、SH基が修飾されることで酸化型酵素になってスーパーオキシドを生成するとされているが、本酵素の活性が低い臓器もありこれだけでは説明できない^[7]。(3)通常この種の研究は個々の細胞について調べられており、細胞間で統合された機能との関連で議論されることは少ない。

本研究では物質代謝、エネルギー代謝の活発な遊離肝細胞において酸化ストレスにより細胞のエネルギー状態がどう変化し、どのような障害を経て細胞死に至るかを明らかにし、さらに細胞機能が統合された灌流脳に対する影響を検討する。

実験方法

(肝細胞の調製)市販飼料で飼育した7-8週齢の雄ウィスター系ラット(180-240g)にウレタン麻醉した(180mg ethylcarbamate/100g body weight)。Andersonらの方法^[1]により、肝細胞を分散したが、酵素灌流液にはヒアルロニダーゼを用いなかった。0.3%トリパンプルーの排除テストによると、用いた単離肝細胞のviabilityは90%以上であった。インキュベーションは温度37°C、ガス組成95% O_2 + 5% CO_2 の条件で行った。Modified Krebs-Ringer bicarbonate buffer (120 mM NaCl, 4.8 mM KCl, 1.3 mM CaCl_2 , 1.2

mM KH_2PO_4 , 1.2 mM MgSO_4 , 24 mM NaHCO_3) を用いた。

(肝ミトコンドリアの調製) ラット肝ミトコンドリアを常法に従い, 0.25 M sucrose と 2 mM K-Hepes を含む buffer (pH 7.4) で単離した。タンパク濃度はウシ血清アルブミンを対照として Lowry 法により定量した。

(灌流脳の調製) Inagaki and Tamura^[5] の方法に従い, 外頸動脈を結紮し血流を保つため内頸動脈にバイパスカテーテルを挿入した。カテーテルから 6 ml/min の流速でフルオロカーボン (FC 43) を灌流した。5 時間以上 α 波と β 波を主体とする脳波が維持された。

(測定方法) ミトコンドリアと肝細胞のローダミン 123 によるミトコンドリア膜電位, 灌流脳のチトクロームオキシダーゼの吸収測定は酸素電極をセットしたユニソク NIR-1000 四波長分光光度計により行った。細胞下画分のキノン還元反応は島津二波長分光光度計により測定した。還元酸素種の生成はスピントラップ剤 DMPO を用いて ESR バリアン E-109 B により測定した。

結果と考察

(嫌気時のミトコンドリア膜電位) ローダミン 123 はミトコンドリアの膜電位 (ATP 生成能を反映する) に依存して吸収及び励起発光スペクトルが変化することが知られている^[3]。最近 Andersson ら^[1] は単離肝細胞を用いて, 再酸素化の際 ATP 濃度や酸素消費速度などのパラメータをほぼ回復できる無酸素状態 30 分後の変化をしらべた。酸素が欠乏することにより細胞質のリン酸化ポテンシャルは劇的に低下するが, ミトコンドリアでの ATP 生成能を反映するその膜電位は 18% の減少にとどまった。ここでは従来の研究に対し, 酸素欠乏 30 分以内の比較的早い応答を明らかにするために, ローダミン 123 を用いてミトコンドリア膜電位の変化をしらべた。

図 1 は State 3 呼吸から嫌気になったときのエネルギー状態を示している。好気状態の呼吸活性測定の際, ADP の添加に対しすばやく膜電位が応答した。これはローダミン 123 の取り込みあるいは放出がミトコンドリアのエネルギー状態の変化とともに迅速に行われることを示している。嫌気状態で二つの点が注目された。(1)チトクロームオキシダーゼが還元される酸素濃度で

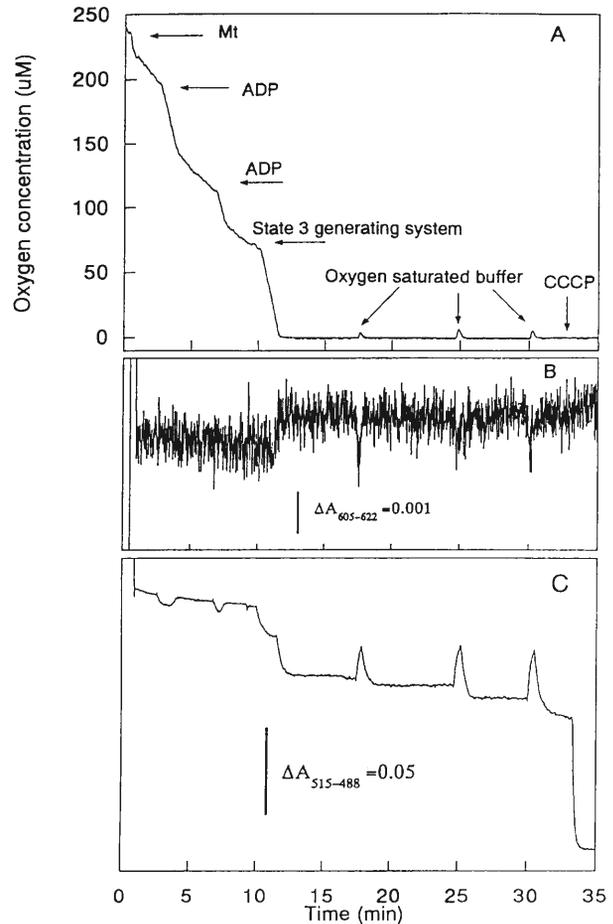


図 1 State 3 呼吸から嫌気状態になったときの単離ミトコンドリア懸濁液におけるチトクロームオキシダーゼの還元を伴うローダミン 123 の吸光度変化。ミトコンドリア 0.9 mg protein/ml と 1 μM RH 123 以外の実験条件は本文参照。

ミトコンドリア膜電位はすばやく 20% 低下し, 数分で一定になりその後維持されたことと, (2)再酸素化によりその膜電位が復活したことである。詳細に検討するために State 4 呼吸から嫌気になったときの変化と比較した。State 3 呼吸から嫌気になった時とは対照的に State 4 の場合, 嫌気状態で膜電位は変化しなかった。この傾向は 30 分以上嫌気を維持しても観察された。State 4 の条件は好気ばかりではなく嫌気でも充分な ATP が反応液中で酵素的に供給されており, ミトコンドリアは外液から得た ATP により膜電位の低下を回避したと考えられる。一方 State 3 の条件では外液の ATP は常に分解されており, その嫌気状態では呼吸による ATP 生成は停止している。したがって嫌気の際のすばやく約 20% の膜電位低下は呼吸により生

成していた ATP の供給停止に帰属され、その後維持された膜電位はミトコンドリア内膜のイオン輸送を阻害するようなイオン透過性の劇的な低下によると考えられた⁹⁾。

(細胞下画分によるキノンの一電子及び二電子還元)フラビン蛋白は電子供与体に対して特異性が高いが電子受容体は幅広く利用できる。NADPH-P 450 reductase や NADH-b₅ reductase はキノンの一電子還元を触媒するが DT-diaphorase は二電子還元であることが知られている。セミキノンによる酸素ラジカル生成はセミキノンの酸化還元電位から説明されている。NADPH-P 450 reductase によるメナジオンを介した酸素の一電子還元はチトクローム C 法あるいは ESR によって明らかにされている。DT-diaphorase によるキノンの還元から生成したハイドロキノン は酸素と反応してスーパーオキシドを生成するが、pH 依存性が高く中性ではこの反応は非常に遅い。Ernster ら¹¹⁾ は DT-diaphorase がすべての細胞下画分に存在することを示した。

図 2 はミクロソームによるキノンの還元を介した酸

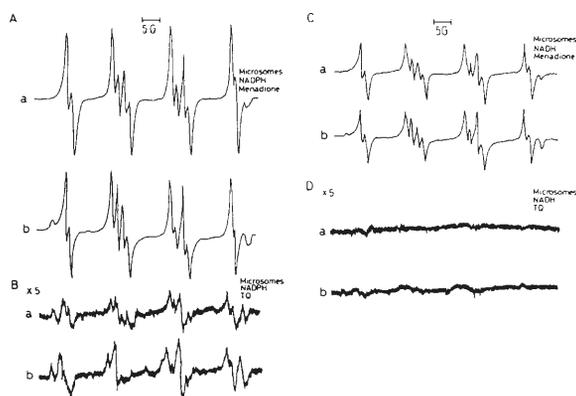


図 2 ミクロソームが触媒する NADPH-キノン還元反応 (A, B) と NADH-キノン還元反応 (C, D) でみられる ESR スペクトル。a は反応後 2 分で b は 4 分のスペクトル。サンプルの条件: 200 μ M NAD(P)H, 2.1 mg protein/ml, 0.5 mM DTPA, 100 mM DMPO, 30 μ M メナジオン (A, C), 30 μ M トコフェロールキノン (B, D)。ESR の条件: 中心磁場 3387 G, modulation amplitude 1.0 G, レシーバーゲイン 1×10^4 , 時定数 0.125 s, microwave power 20 mW, scan speed 25 G/min。

素ラジカルの生成を表わしている。ミクロソームの NAD(P)H-メナジオン還元反応によってスーパーオキシドが生成することは ESR の DMPO-OOH シグナルから確認された。細胞膜からは DMPO-OOH と DMPO-OH の両方のシグナルが観察されたが、シグナル強度からスーパーオキシドの生成はミクロソームの 1/10 程度と計算された。

水酸ラジカルは強力な酸化剤であり生体分子との反応性が高いがその生成過程は不明な点が多い。セミキノンと H_2O_2 の反応や微量金属の触媒作用によるとされているが論争中であり、本研究では細胞膜による NADH 酸化反応でキレーターを添加しても DMPO-OH のシグナルは観察された。水酸ラジカルはグルタチオンペルオキシダーゼなどの還元系と微量金属により生成すると考えられる。

図 3 は細胞下画分による NADPH-メナジオン還元活性に及ぼすジクマロールの影響を表わしている。ミクロソームと細胞膜の活性の 65% 以上はジクマロールによって阻害されたが、両画分のメナジオンを介した酸素ラジカル生成は変化しなかった。細胞質では酸素ラジカルの生成は認められず、メナジオンの還元反応自体は DT-diaphorase の阻害剤ジクマロールによ

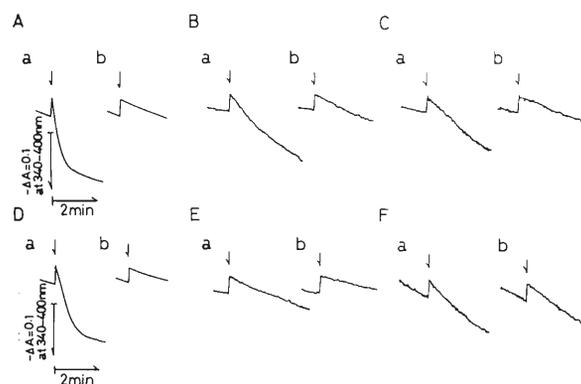


図 3 細胞下画分が触媒する NADPH-キノン還元反応 (A, B, C) と NADH-キノン還元反応 (D, E, F) に及ぼすジクマロールの効果。矢印でキノンを添加した。サンプル条件: 細胞下画分細胞質 0.31 mg protein/ml (A, D), ミクロソーム 0.56 mg protein/ml (B, D), 細胞膜 0.76 mg protein/ml (C, F)。ジクマロール 無添加 (a), 10 μ M 添加 (b), 80 μ M NAD(P)H, 20 μ M メナジオン。

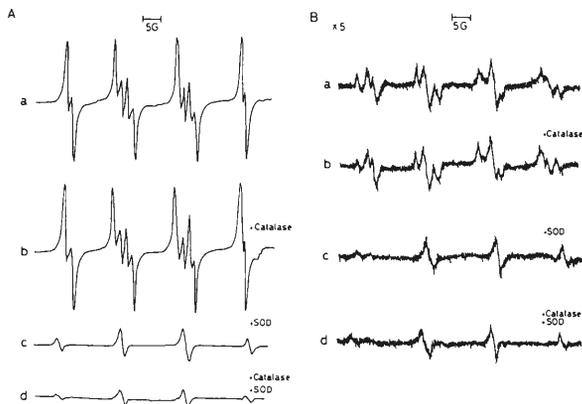


図4 ミクロソーム(A)と細胞膜(B)が触媒するNADPH-キノン還元反応開始後2分でみられるESRスペクトルに及ぼすカタラーゼとSODの効果。サンプル条件(A): aはコントロール, b 40 nMカタラーゼ, c 0.1 μ M SOD, dは40 nMカタラーゼ+0.1 μ M SOD。200 μ M NADPH, 30 μ M メナジオン, 2.1 mg protein/ml, 0.5 mM DTPA, 100 mM DMPO。サンプル条件(B): 2.5 mg protein/ml 以外はサンプル条件(A)と同じ。

り抑制された。細胞膜はキノンを二電子還元し、キノン毒性を抑制している。

遊離肝細胞や灌流肝によるメナジオンの還元が報告されている。膜を通過する電子の流れは細胞内のNAD(P)Hの酸化による細胞外のメナジオンの還元と関連している。細胞外のチトクロームCの還元はメナジオンを共存させた遊離肝細胞で観察され、SODの添加によって抑制される。チトクロームCの還元はメナジオンのヒドロキノン型の自動酸化によって生成したスーパーオキシドによると考えられた。DT-diaphoraseとSODの両方の阻害剤で前処理した遊離肝細胞がメナジオンの毒性を悪化させることからこの二つの酵素がキノン毒性から細胞を保護していると結論づけられる。図2, 3, 4はNADPH-P450 reductaseに対するDT-diaphoraseの相対的な活性がミクロソームより細胞膜のほうで高いことを示している。キノン毒性に対する防御機構のアウトラインはわかっているが、細胞膜のDT-diaphoraseが細胞レベルで重要な役割を果たしていることが明らかになった¹⁶⁾。

(酸化ストレスによる肝細胞の変化と細胞死)肝細胞懸濁液のチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態とミトコンドリア膜電位に応答するローダミン123の吸光度変化の測定結果からチトクロームオキシダーゼ

が還元される嫌気状態でもミトコンドリア膜電位が維持されることがわかった。肝細胞では嫌気になると5分以内に細胞内のATPが50%以下に減少することが知られている。細胞のエネルギー状態が激変しているにもかかわらず、ミトコンドリア内膜を介して電荷を分離するメカニズムが存在すると考えられる。アンカップラーの添加により膜電位が低下したことから、同様の処理をした細胞を蛍光顕微鏡で観察した場合に核は染色されず細胞質がほぼ一様に染色されていたことから、色素がミトコンドリアに取り込まれていることがわかった。次に酸素供給を再開した後に予想される酸化的ストレスのモデルとして遊離肝細胞にトプチルヒドロパーオキシドを晒した。2 mMでは細胞膜表面で起こる酸化反応に起因するアルコキシラジカ

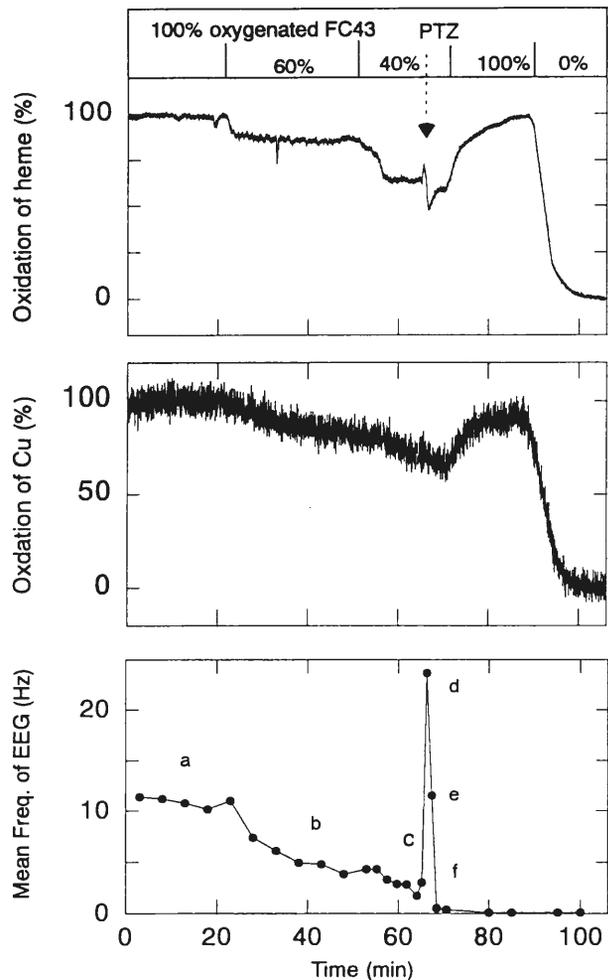


図5 低酸素状態の灌流脳に対してPTZを投与したときのチトクロームオキシダーゼのヘムaa3と銅の酸化還元状態と脳波における変化。

ルとカーボンセンダードラジカルが付加化合物として30分以上にわたってESRスペクトル上に認められた。5 mMに濃度を高めると激しい酸化反応の結果、細胞内から漏出するアスコルビン酸と α -ブチルヒドロパーオキシサイドの反応によるアスコルビン酸ラジカルが検出され、明らかな細胞死を呈することがわかった。

(灌流脳におけるミトコンドリアと脳機能に及ぼす低酸素の影響) 定流量灌流で酸素濃度を低下させたときの脳波の徐波化とHeme aa3の酸化状態の高い相関が認められた。また低酸素による脳波の消失後、ピククリンを投与するとてんかん発作を起こした^[8]。酸素不足による脳機能の低下は、ATP合成の低下によって通常の電気の神経活動の維持に必要なエネルギー需要を賄えないが、短時間の神経活動が可能なATP濃度を維持するというエネルギー保存機構の一面を表わすと考えられる。本研究の結果はDuffy et al.^[2]の神経活動の低下がエネルギー不足を回避するための応答であるという提案を支持するものである。

結 論

本研究では酸化的ストレスの中でも虚血再灌流障害に焦点を合わせ、その中の各過程の様々なイベントか

ら細胞死に至る経過を細胞内小器官に着目し検討した。まず虚血による酸素不足 ($2\sim 3 \times 10^{-7} \text{MO}_2$) はATP濃度が低下する前に細胞間の協調による高次機能を抑制する。しかしこの酸素濃度における細胞活動の強制的な活性化はミトコンドリアを脱共役させ速やかな細胞死をもたらす。酸素濃度が $\sim 10^{-8} \text{M}$ 以下になるとATPの低下は避けられないものの高いミトコンドリア膜電位が維持されていた。このように無酸素に近い状態が持続するとミトコンドリア膜電位が低下し、ブレブ形成が始まる。再酸素化によって高いミトコンドリア膜電位を維持している細胞はブレブを吸収する。ミトコンドリア膜電位が低下した細胞では生成した還元酸素種によって膜構造が破壊され細胞内容物が漏出し細胞死に至る。還元酸素種の生成では酸化的ストレスにカップルしたキノン還元系が重要な役割を果たしていた。スーパーオキシドを生成するNAD(P)H-メナジオン還元活性は細胞質が最も高く、ミクロソーム、細胞膜の順であった。しかし細胞膜ではキノン還元系の中で二電子還元を触媒するDT-diphosphoraseの相対的な活性が高く、細胞レベルの防御系としての位置付けが再認識された。細胞の防御能力を超える酸化的ストレスを被ると、ブレブの崩壊に続いて細胞死に至ると考えられた。

【註および参考文献】

- [1] Andersson, B. S., Aw, T. Y., and Jones, D. P. *Am. J. Physiol.* 252, C349-C355 (1987).
- [2] Duffy, T. E., Nelson, S. R., and Lowry, O. H. *J. Neurochem.* 19, 959-977 (1972).
- [3] Emaus, R. K., Grunwald, R., and Lemaster, J. J. *Biochim. Biophys. Acta* 850, 436-448 (1986).
- [4] Ernster, L., Ljunggren, M., and Danielson, L. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2, 88-92 (1960).
- [5] Inagaki, M., and Tamura, M. *J. Biochem.* 113, 650-657 (1993).
- [6] Nakamura, M., and Hayashi, T. *J. Biochem.* 115, 1141-1147 (1994).
- [7] Nakamura, M., and Yamazaki, I. *Biochim. Biophys. Acta* 327, 247-256 (1973).
- [8] Nomura, Y., Matsunaga, A., and Tamura, M. *Adv. Exp. Med. Biol.* in press (1994).
- [9] Nomura, Y., Miyao, T., and Tamura, M. *Adv. Exp. Med. Biol.* in press (1994).

研 究

客員研究部門

ニューロプロセッサ 並列分散処理研究分野	久 間 和 生	49
-------------------------	---------------	----

電子材料物性部門

塩酸による GaAs 基板エッチング機構 光電子物性研究分野	正 源 聡, 川 崎 昌 博	53
-----------------------------------	----------------------	----

オゾン層破壊反応のダイナミックス 光電子物性研究分野	松 見 豊	56
-------------------------------	-------------	----

パルス誘導光散乱による相転移ダイナミックスの解明 相転移物性研究分野	辻 見 裕 史, 八 木 駿 郎	58
---------------------------------------	------------------------	----

シリンダー型水素結合系 LTS のラマン散乱 相転移物性研究分野	島 徹, 笠 原 勝, 渡 辺 城 太 郎 八 木 駿 郎	61
-------------------------------------	--	----

共有結合鎖でつないだポルフィリンダイマーの物理化学的特性 有機電子材料研究分野	梅 内 士 郎, 植 松 剛, 竹 中 信 夫 竹 村 健	64
--	--	----

水溶液中での個別イオンの諸性質 有機電子材料研究分野	竹 中 信 夫, 竹 村 健	68
-------------------------------	----------------------	----

MOMBE による ZnSe のプリ・クラッキング・フリー成長 光材料研究分野	沼 居 貴 陽, 末 宗 幾 夫	71
--	------------------------	----

STM による Si 表面への AlCl ₃ 吸着過程の観察と反応表面での原子・分子操作 光材料研究分野・広島大学工学部*・東北大学金属材料研究所**	植 杉 克 弘, 滝 口 隆 晴*, 吉 村 雅 満* 八 百 隆 文**	74
---	--	----

電子機能素子部門

新しい共役ケトン系有機非線形光学材料の開発 量子機能素子研究分野	川 俣 純, 井 上 久 遠	79
-------------------------------------	----------------------	----

核酸単分子膜による分子認識 分子認識素子研究分野	居 城 邦 治	83
-----------------------------	---------------	----

多重散乱媒質中での光吸収測定 超分子分光研究分野	西 村 吾 朗	88
-----------------------------	---------------	----

生体膜融合と脂質分子運動 細胞機能素子研究分野	荒 磯 恒 久	91
----------------------------	---------------	----

電子計測制御部門

フラクタル凝集媒質における光散乱 光システム計測研究分野 魚住 純	94
短期記憶走査時における脳磁界リズムの変動 量子計測研究分野・ニューヨーク大学心理学部* 小林哲生, 土屋憲晃 栗城真也, Lloyd Kaufman*	98
高温超伝導体 dc-SQUID の磁束変調特性 量子計測研究分野・室蘭工業大学* 鈴木大介, 栗城真也 松田瑞史*	102
肺気道内の流れと肺癌の好発部位との関係 — 透明気管支樹内におけるフローパターン — 自律調節研究分野 狩野 猛, 末澤浩太郎, 内貴 猛	105
人工高分子物質の動脈硬化症発症抑制効果の検討 自律調節研究分野 内貴 猛, 河原圭治, 狩野 猛	108
膝前十字靭帯の形状と力学的機能 — 靭帯再建術におけるバイオメカニクスの検討 — 適応制御研究分野 山田康晴, 磯田由美, 大山直樹 山越憲一	111
欠損孔を有する脛骨の remodeling 過程における組織学的・力学的適応性 適応制御研究分野 内山英一, 松尾 浩, 山越憲一	115

電子情報処理部門

アダマール積と Golden-Thompson 型不等式 情報数理研究分野 安藤 毅	118
神経細胞のパルス密度変調におけるヒステリシスについて 神経情報研究分野 赤沢年一, 清水利伸, 馬場欣哉 下澤楯夫	120
電子波伝搬問題への回路理論の概念の応用 信号処理研究分野 任 捷, 真田博文, 永井信夫	125
自然な音声を生成できる電気式人工喉頭の研究 感覚情報研究分野・北大医* 上見憲弘, 伊福部 達, 高橋 誠 松島純一*	129

附属電子計測開発施設

光波多重散乱で生じる拡散場の時空間特性 附属電子計測開発施設 岩井俊昭	133
部分的コヒーレント光を用いたアレイ状光源生成器 附属電子計測開発施設 吉村博幸	137

ニューロプロセッサ

並列分散処理研究分野 久 間 和 生

ニューロプロセッサと人工網膜チップを中心に、並列分散処理研究分野で開発したニューラルネットワーク応用技術の最近の状況を報告する。まず、ニューラルネットワークの情報処理技術としての特徴と、具体的な応用例として顔画像認識システムと部品最適配置 CAD を紹介する。次に、これらの演算を高速にかつ知的に行うハードウェア技術として、デジタルニューロプロセッサと人工網膜チップの構造、原理、性能を紹介する。

1. はじめに^[1]

ニューラルネットワークの処理機能の特徴は、学習機能と探索機能に大別できる。学習機能は、従来のノイマン型処理ではプログラムが著しく複雑で、プログラムの作成が不可能か、あるいは可能であっても現実的な長さで書き下すことが困難な問題(パターン認識、制御、予測)に適用される。一方、探索機能は、取り扱うデータ量が膨大で場合の数の極端な増大が発生し、ノイマン型処理では現実的な時間で処理できない問題(組合せ最適化問題)に適用できる。

ニューラルネットの演算は、ネットワークの規模が大きくなると、演算時間が長くなる。そこで、演算の高速化とハードウェアの小型化を目的としたニューロプロセッサの開発が進められている。ニューロプロセッサの実現方式には、種々のモデルに適用できるように設計されたデジタルプロセッサ、ニューラルネットのアナログ性に着目した高速・大規模アナログプロセッサ、画像処理に適した光プロセッサに分類される。

本稿では、ニューラルネットの機能と応用について簡単に述べたのち、ニューロプロセッサの原理と開発の現状を解説する。

2. ニューラルネットによる情報処理の例

(1) 顔画像検索システム^[2]

ニューラルネットは、不完全な画像、音声、文字など、問題そのものが大規模な並列情報であるパターン認識等への応用が期待される。一例として、筆者らが

開発した人の顔画像検索システムを図1に示す。テレビカメラから取り込まれた顔画像は、拡大・縮小によって解像度の異なる5種類(図では3種類)の画像に変換され、5個のサブモジュールでそれぞれ認識される。各サブモジュールの出力信号を統合して、入力画像が登録された画像データベースの中の誰のものであるか、あるいは未登録であるかを識別する。従来の画像探索システムと異なり、入力画像を画像データベースに蓄積されているすべてのデータと同時並列に照合できるので、画像データベースの規模に無関係に高速検索できる特徴がある。現在、116人の実験システムにおいて、認識率98%、未登録検出誤り率5%が得られている。

(2) プリント基板用部品の配置 CAD^[3]

ニューラルネットの重要な応用として、組み合わせ最適化問題がある。組合せ最適化問題とは、膨大な数の解答の候補の中から、与えられた制約条件の下で、ある目的関数を最小(または最大)にする解答を求める問題である。これらの問題は NP (Non-Deterministic Polynomial) 完全と呼ばれる問題で、解析的な解法が存在せず、すべての組合せをしらみつぶしに調べるほかない。そのため、ノイマン型コンピュータで解くと膨大な時間がかかる。

ここでは、プリント基板上への部品の最適配置問題を紹介する。この問題は、「N個の部品と各部品間の配線の本数が与えられた時に、総配線長(配線の長さの総和)を最短とする部品の配置方法を求める問題」である。筆者らが開発した自己組織化モデルによる処理

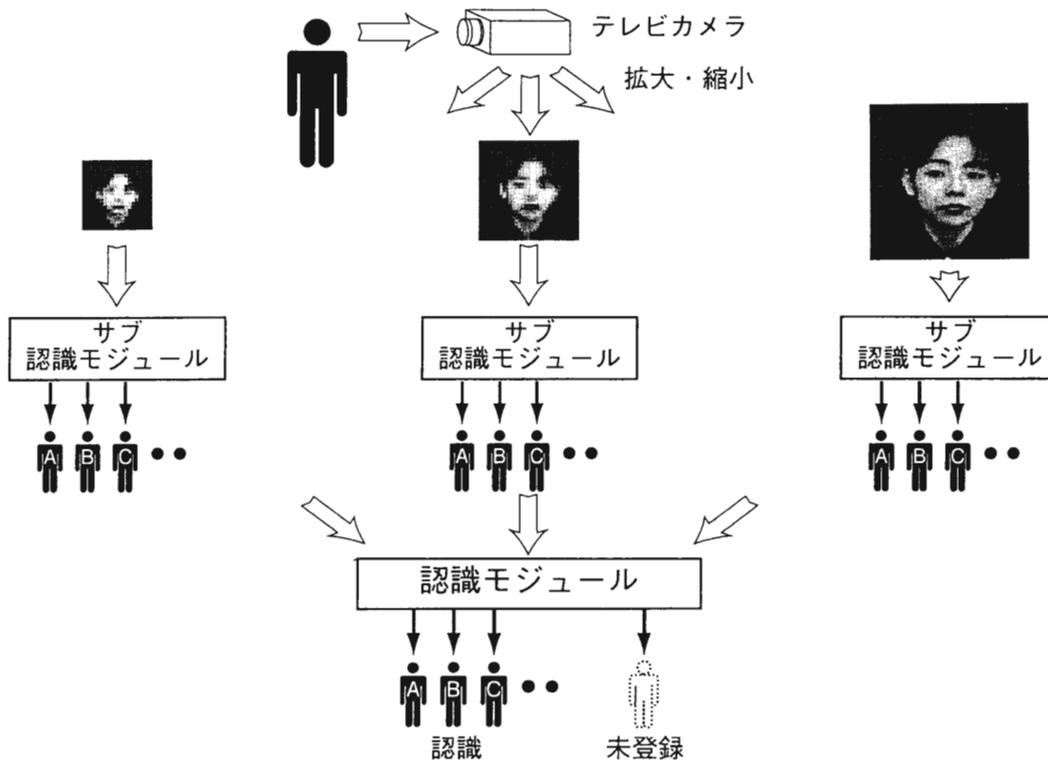


図1 顔画像検索システム

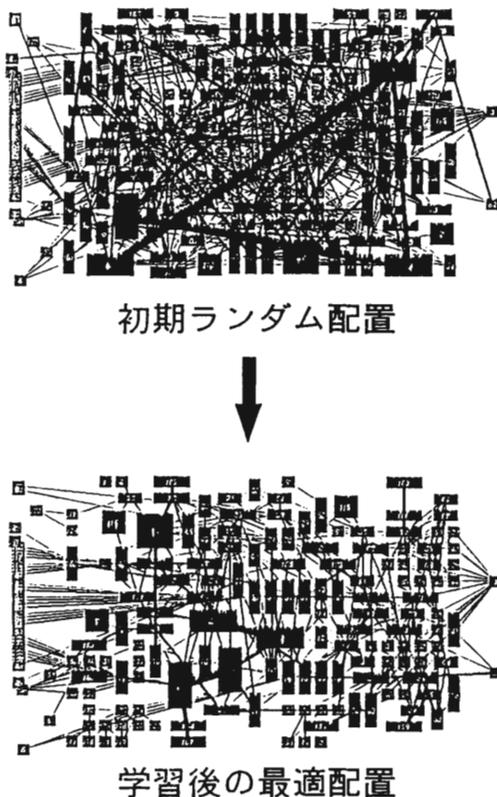


図2 部品の最適配置問題のシミュレーション結果

結果を図2に示す。200個の大きさの異なるLSIをプリント基板上に最適配置する問題で、計算時間はEWSで1~2分である。従来のホップフィールドモデルに比べると計算時間は約8桁短縮された。

3. デジタルニューロプロセッサ^[4]

筆者らは、24ビット精度の浮動小数点表示のプロセッサ12個と、1.28Kw×12のローカルメモリ、制御ユニット、非線形演算ユニットをワンチップに集積化した、演算速度1.2GFLOPS(@50MHz)のデジタルニューロチップを開発した。ニューラルネットの積和演算は12個のプロセッサ(乗算器、加算器)で並列に、またニューロンの非線形演算は非線形演算ユニット(数値変換テーブル)で行われる。また、シナプス荷重値などの演算に必要な情報はローカルメモリに記憶される。各プロセッサユニットは、図3に示すように、リングバスで接続されており、各々のユニットの演算結果が他のユニットに転送される。本チップは最先端の0.5μmCMOSプロセスで作製され、340万トランジスタを搭載した、新しい概念の「並列プロセッサ」、「システムオンチップ」である。高速性、高精度性に加

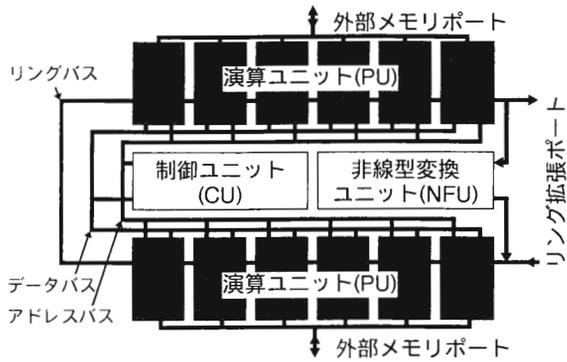


図3 デジタルニューロチップの構成図

え、外部メモリやニューロチップを複数接続するマルチチップ拡張方式に工夫を凝らしている。また、ニューラルネットの他に、科学計算用並列プロセッサとしても利用できる。

筆者らは、最近、上述したニューロチップをワンボードに4個搭載したニューロプロセッサボードを開発した。本ボードは、EWS(エンジニアリングワークステーション)を宿主コンピュータとして接続して動作させるニューロエンジンで、2.88 GFLOPS(@30 MHz)の速度性能が得られた。表1に本ボードの性能を示す。本ボードを10枚接続すると、スーパーコンピュータと同程度の28.8 GFLOPSの速度性能が得られる。また、一

般の利用者を対象としたC-コンパイラも開発中である。

4. 人工網膜チップ^[5,6]

生物の網膜は、入力画像情報を圧縮して、画像の輪郭や動的物体などの重要な情報のみを大脳に送る、柔軟なプリプロセッサとして働いている。2次元画像情報は網膜に並列入力され、並列処理され、並列出力される。この情報圧縮能力と並列処理能力が、生物が画像を実時間処理できる所以である。

図4に、筆者らが開発した人工網膜チップの構造図を示す。N×N個の感度可変受光素子(VSPD, variable sensitivity photodiode)を2次元アレイに配列した素子である。感度可変受光素子とは、光電変換、光

表1 ニューロプロセッサボードの特性

搭載ニューロチップ	NEURO4 × 4
搭載メモリー	24b × 4Mw
速度性能(ピーク)	2.88GFLOPS
基本クロック	30MHz
消費電力	約12W
ボードサイズ	233.3mm × 220.0mm
ボード制御機能	VMEインターフェース データ分配シーケンス NEURO4の起動、終了

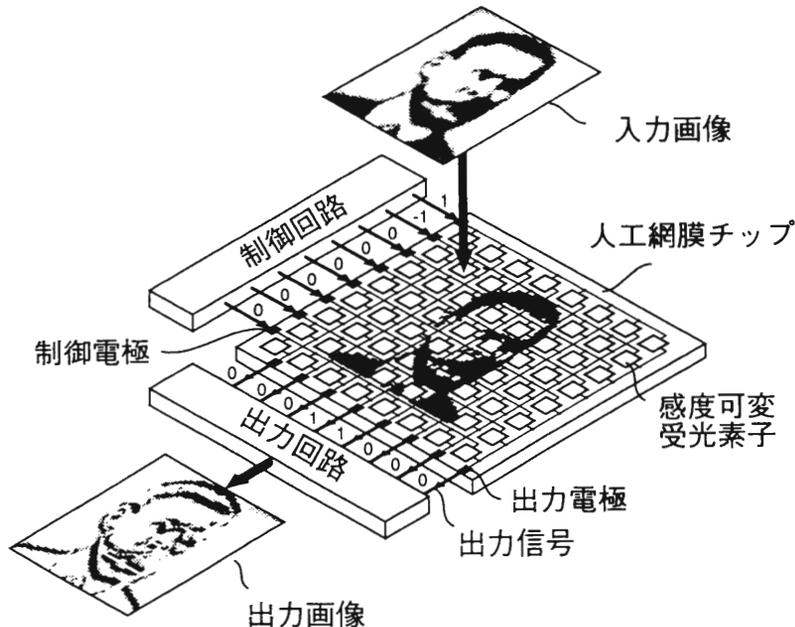


図4 人工網膜チップの構成図

変調，記憶の3つの機能をかねそなえた受光素子である。図4において，入力信号は $N \times N$ 画素の光画像情報（行列）と N 個の制御電圧（ベクトル）である。出力には制御電圧と光画像情報の積和が光電流（ベクトル）として得られる。

例えば，図に示すように，制御電圧のパターンを $(1, -1)$ として，これを1行目から N 行目まで周期的にシフトすると，隣接する行間の差が得られるので，出力信号として画像の輪郭が得られる。処理時間は $200 \mu\text{s}$ 以下である。制御電圧のパターンを変えれば，さまざまな画像処理を行うことができる。従来のイ

メージセンサ機能，画像の一時記憶，2次元フーリエ変換，画像のマッチング機能，画像の平滑化，画像圧縮機能などの機能を実証した。

5. おわりに

ニューロコンピュータの実用化には，装置の小型化，低コスト化，高速処理化という点で，ニューラルネットワークそのものを模倣した専用プロセッサが必要である。本稿で述べたように，最近，実用的なニューロチップや人工網膜チップが開発され，ニューロコンピュータの本格的実用化も，そう遠くないと思われる。

【参考文献】

- [1] 久間，中山編著，ニューロコンピュータ工学，工業調査会（平成4年2月）。
- [2] F.Goudail, E.Lange, T.Iwamoto, K.Kyuma, and N. Ohtsu, Proc. of 1993 International Joint Conference on Neural Networks, Nagoya, Japan, p.1297 (October, 1993).
- [3] M.Takahashi, K.Kyuma, and E.Funada, Proc. of 1993 International Joint Conference on Neural Networks, Nagoya, Japan, p.2417 (October, 1993).
- [4] K.Kyuma, S.Tai, and H.Mori, International Conference on Neural Information Processing (ICONIP'94), Seoul, Korea, p.1609 (October, 1994).
- [5] K.Kyuma and S.Tai, IEICE TRANS.ELECTRON., VOL.E76-C, NO.7, p.1070 (1993).
- [6] E.Lange, E.Funatsu, K.Hara, and K.Kyuma, Proc. of 1993 International Joint Conference on Neural Networks, Nagoya, Japan, p.801 (October, 1993).

塩酸による GaAs 基板エッチング機構

光電子物性研究分野 正 源 聡, 川 崎 昌 博

自然酸化膜でおおわれている GaAs (100) 基板を塩酸でエッチングし水洗浄すると, 単原子層レベルまで平坦化される機構を角度分解型光電子分光装置で研究した。その結果, 塩酸エッチング直後は GaAs 基板表面に GaCl_xO_y が生成し, 最終的に As 面が最表面になることが分かった。

1. 序

GaAs 基板のエッチングは大規模集積回路の高密度化に伴って重要な課題となってきた。当研究所電子材料物性部門の末宗ら^[1]は, 原子力間顕微鏡 (AFM) を用いて自然酸化膜を有する GaAs 基板を塩酸でエッチングした後, 数秒間の水洗浄により, GaAs 表面が単原子層レベルまで平坦化することを見出した。我々はこのエッチング機構を光電子分光法 (XPS) により研究したので報告する。

2. 実 験

エッチング前後の GaAs (100) 基板を角度分解型 XPS 装置 (Vacuum Generator, ADES-400) にセットし, 2~4 時間真空に引いた後, 5×10^{-8} Torr の条件で XPS スペクトルを測定した。信号はガウシアン-ロレンツィアン (比 2:1, 半値幅 1.2-1.6 eV) 混合関数でフッティングした。XPS 測定時の基板面と光電子検出方向のなす角度, つまり光電子が表面から飛出す角度を θ と定義し, $\theta = 20-70^\circ$ の範囲で計測した。各元素の XPS 信号強度を検出感度で割って各成分元素の存在量を求めた。

3. 結 果

3. 1 エッチング前の GaAs 基板表面

自然酸化膜でおおわれた GaAs 基板の XPS 測定から O1s, Ga3d, Ga2p, As3d 信号を得た。図 1 a は, その例として O1s 信号の $\theta = 70^\circ$ と 20° の XPS を示す。この O1s 信号は自然酸化膜 Ga_2O_3 , As_2O_3 に相当

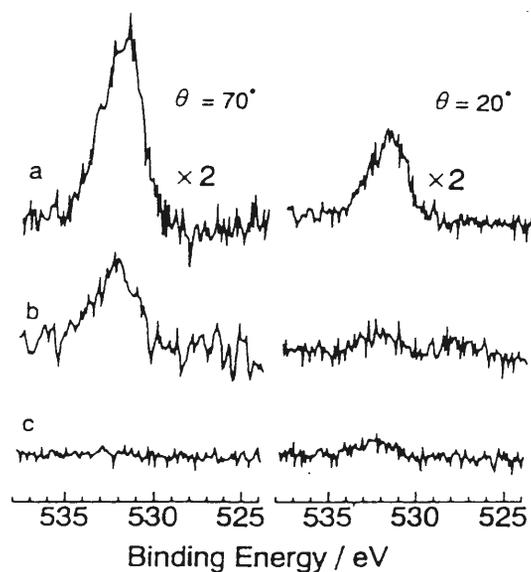


図 1 GaAs 基板の O1s, XPS 信号 θ は光電子脱出角度
(a) 自然酸化膜で覆われた基板
(b) 10 分間の塩酸エッチング後の基板
(c) 更に 10 秒間の水洗浄後の基板

する。同時に測定したスペクトル幅の広い Ga3d 信号は 2 つの成分からなり, 結合エネルギー (BE) = 19.6 eV に表われるバルク GaAs と, BE = 19.6 eV の Ga_2O_3 に帰属された。一方, Ga2p, As2p の信号強度から推定される $[\text{Ga}]_{2p}/[\text{As}]_{2p}$ 比は $\theta = 70^\circ$ で 4.4 ± 0.4 であった。

3. 2 塩酸処理後の GaAs 基板

自然酸化膜でおおわれた GaAs (100) 基板を塩酸

(36%) に 10 分間浸し、Ar ガス流で乾燥した後 XPS を測定した。O1s 信号は図 1 b となり、自然酸化膜の図 1 a と比べ大幅に減少した。一方 Ga2p の XPS を $\theta = 20^\circ$ で測定するとバルク GaAs と Ga_2O_3 信号強度はほぼ同じであったことから、酸化膜の厚さは $2.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ と推定された。この時、As2p の XPS はスペクトル幅が狭くバルク GaAs のみであって As_2O_3 や AsCl_x の信号は見られなかった。 $[\text{Ga}]_{2p}/[\text{As}]_{2p}$ 比は $\theta = 70^\circ$ で 1.0 であった。

図 2 a と a' に示す Cl2p と As3s の比 $[\text{Cl}]_{2p}/[\text{As}]_{3s}$ は、 $\theta = 20^\circ$ の時の方が $\theta = 70^\circ$ の時より大きな値を示した。浅い角度の XPS 信号は表面種が強調されるので、この結果は Cl を含む種が基板の表面に存在していることを示している。

3. 3 塩酸処理後水洗浄した GaAs 基板

上記 3. 2 の塩酸処理直後、水洗浄を 10 秒間行なった。Ar ガス流乾燥後の XPS スペクトルは図 1 c で示すように O1s 信号は ± 5 に減少した。As2p 信号には As_2O_3 、 AsCl_x の信号は見つからず、バルク GaAs のみに帰属できた。 $[\text{Ga}]_{2p}/[\text{As}]_{2p}$ 比は $\theta = 70^\circ$ で $0.6 \pm$

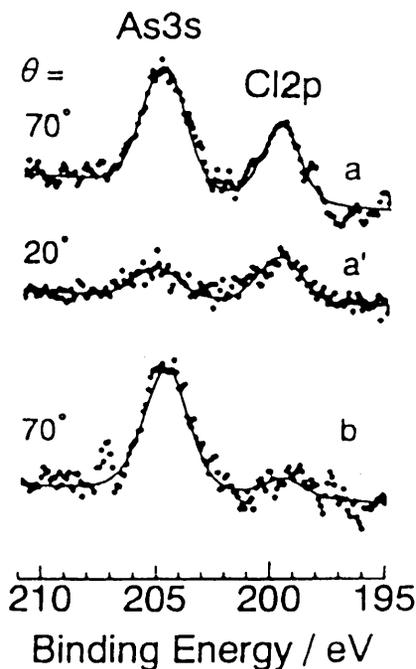


図 2 GaAs 基板の As3s と XPS 信号、 θ は光電子脱出角度
(a) (a') 10 分間の塩酸エッチング後の基板
(b) 更に 10 秒間の水洗浄後の基板

0.1 であった。図 2 b で示すように Cl2p 信号が図 2 と比べ大きく減少したのは、Cl を含む表面種が洗浄により脱離したためである。

4. 考 察

塩酸エッチング後の表面吸着種は 3. 3 で示すように、水洗浄で流れ去るのであるから水溶性である。 AsCl_x は存在しないのであるから、Ga を含む種である。 GaCl_x 、 GaCl_xO_y のうち、後者のみが水溶性であることから、塩酸エッチングでは GaCl_xO_y の生成が推定される。 Ga^{2+} 、 As^{2+} の XPS 信号の比 $[\text{Ga}]_{2p}/[\text{As}]_{2p}$ は、エッチング前→塩酸エッチング→水洗浄の操作において、 $4.0 \rightarrow 1.0 \rightarrow 0.6$ と変化した。2 pXPS 信号は光電子脱出深さ Λ_e が 10 \AA と浅いことを考慮すると、表面は初め Ga で覆われていたのが塩酸エッチ

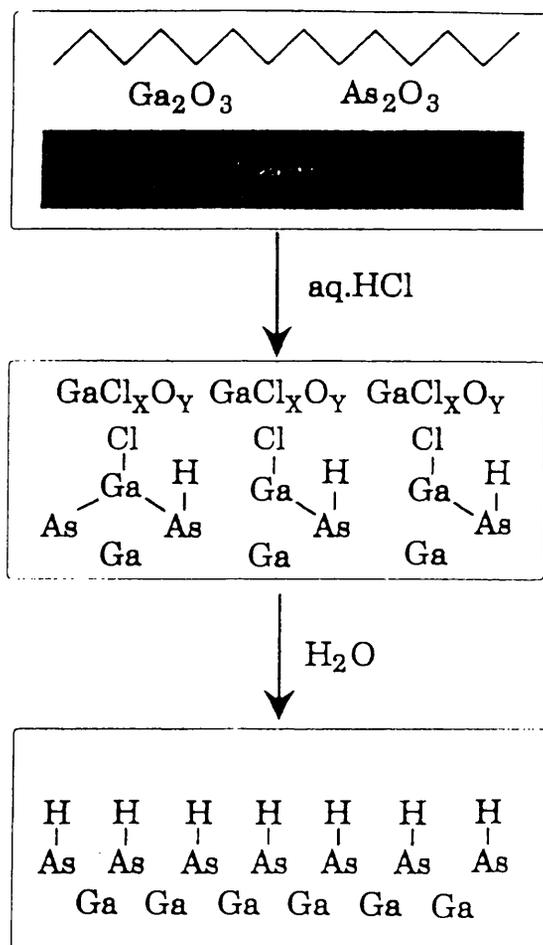


図 3 自然酸化膜のついた GaAs 基板の塩酸エッチング及び水洗浄の機構

ングー水洗浄後には As で覆われていることを示している。これを模式的に図 3 に示す。

塩酸のエッチングは活性の高いキンクやステップにおいてより速く進むため、GaAs 表面が単原子層の凹凸にまで平坦化されたのであろう。塩素原子が GaAs

表面を攻撃すると最終的なエッチング表面は As で終端化されたことは、気相におけるエッチングでも Freedman ら^[2]が報告しており、我々も同様な結論に達した。

【参考文献】

[1] I. Suemune and H. Mukai, Abst. Internat. Conf. Solid State Devices and Material, (Chiba, Aug.1993): Z.Song, S.Shogen, M. Kawasaki, I. Suemune, Appl. Surf. Sci. (in

press).

[2] A. Freedman and C. D. Steinspring, J. Phys. Chem. **96**, 2253 (1992).

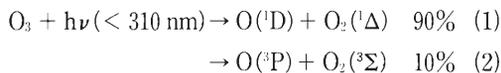
オゾン層破壊反応のダイナミクス

光電子物性研究分野 松 見 豊

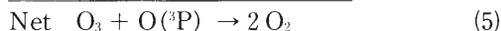
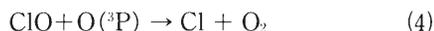
真空紫外レーザーを使用してオゾン層破壊に関連する大気反応のダイナミクスを研究した。オゾン層破壊反応で中心的な役割をはたしている ClO ラジカルのレーザー誘起蛍光検出に初めて成功した。この方法は高感度かつ振動回転状態の解析が可能である。大気化学反応で生成する ClO の振動状態を解析した。振動や並進状態が励起された非平衡状態の化学種の挙動を調べることが大気化学において重要であることを示した。

1. はじめに

地上 20—50 km の大気成層圏では、酸素分子が太陽の 240 nm より短い波長の光を吸収して分解し酸素原子を生成し、さらにその酸素原子が酸素分子と結合しオゾン O₃ を生成している。成層圏のオゾンは光吸収によりまた分解する。



これらの生成及び消滅過程を通じて成層圏に定常濃度のオゾン層が形成されている。オゾンは 310 nm より短い波長領域に強い吸収を有しているため、生物に有害な紫外光が地表まで到達するのを防いでいる。化学的に安定なフロンは対流圏で分解されることなく成層圏まで到達する。成層圏で短波長の太陽光により光分解され塩素原子を放出する。この塩素原子が連鎖触媒反応的にオゾン層を破壊する。



これが ClO_x サイクルと呼ばれるオゾン層破壊の機構である。

我々は波長可変真空紫外レーザーを用いて、オゾン層破壊に関連する反応の過程を調べている。単に反応速度を求めるのではなく、反応のダイナミクスを明らかにする反応素過程という視点から解明を行って

る。

2. 実験装置

波長可変真空紫外レーザー光は、XeCl エキシマレーザー励起の 2 台の色素レーザー光を使い、Kr, Xe または Hg を媒体とした四光波混合で発生させている。この真空紫外光を反応生成物である原子・ラジカルのレーザー誘起蛍光 (LIF) 検出に用いる。真空紫外レーザーの強度は分光器を通してモニターする。この検出用レーザーパルスに先立ち、もう一台のエキシマレーザーを分解光源あるいは反応原子発生源として発振させる。この分解用レーザーは、必要に応じて 157 nm (F₂), 193 nm (ArF), 248 nm (KrF) の波長で発振させる。反応セルはフローのシステムで、活性原子の親分子と反応分子の混合気体を流す。

3. 研究結果

1) ClO ラジカルの LIF 検出とその生成反応過程^[1]

ClO ラジカルは反応(3)–(5)に示されるオゾン層破壊の ClO_x サイクルの中心的な役割を果たすラジカルである。しかしながら、これまで ClO ラジカルの高感度でかつ振動・回転状態まで解析して検出する手段がなかった。我々は初めて ClO ラジカルの LIF 検出に成功した。これによりオゾン層破壊における ClO ラジカルの挙動を詳細に調べることが可能になった。図 1 上に O({}^1\text{D}) + \text{CCl}_3\text{F} の反応で生成した ClO ラジカルのスペクトルの一例を示す。上の状態 C²Σ⁻ および下の状態 X²Π の振動量子数がともにゼロである (0, 0) バ

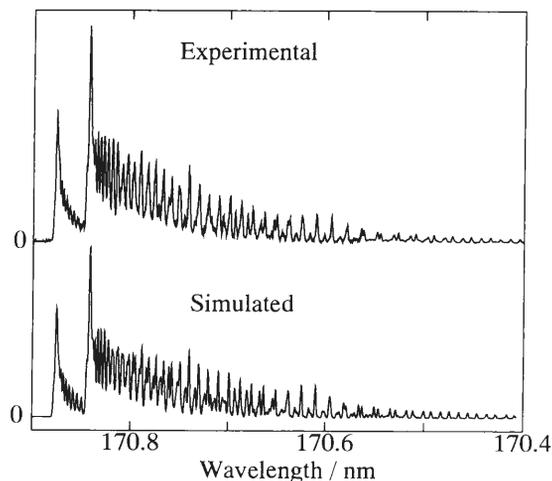


図1 ClOラジカル $C^2\Sigma^- - X^2\Pi v' = 0 - v'' = 0$ のレーザー励起スペクトル。上段は実験結果、下段は300 Kの回転温度を仮定したシミュレーション。

ンドである。横軸は励起レーザー波長、縦軸はLIF強度である。細かいピークはClOの回転構造であり、そのピーク高さが回転分布に対応する。O(¹D)の生成源としてO₃の248 nm光分解[反応(1)]を用いた。図1下の理論スペクトルと比較するとよく一致していることがわかる。圧力をさらに低くし遅延時間を短くして、(0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3)バンドのLIF測定を行い、O(¹D) + CCl₃F, O(¹D) + CCl₄, O(¹D) + CCl₂F₂, O(¹D) + CClF₃, O(¹D) + HClで生成するClOラジカルの振動分布を調べた。その結果CCl₄およびCCl₃Fから生成するClOラジカルの振動分布は、高い振動量子数により多く分布する反転分布であることがわかった。

2) O(¹D)の速度緩和過程^[2]

酸素原子の励起状態O(¹D)は115 nmの真空紫外

レーザーでLIF測定が可能である。オゾンの光分解過程(1)で生成するO(¹D)は、たとえば250 nmの光分解で生成した場合には約10 kcal/molの運動エネルギーを有する。O(¹D)の運動エネルギーが他の分子との衝突によってどのように緩和されるかを調べた。実験ではO₂の157 nmの光分解で生成するO(¹D)の速度緩和を、真空紫外レーザーを用いたドップラー分光で測定した。生成直後は、Dopplerシフトの大きいことからO(¹D)の速度が速く、時間とともに他の分子との衝突による速度の緩和と飛行方向の等方化が起り、最終的には室温の等方的なMaxwell-Boltzmannの速度分布となっていく。衝突緩和ガスとしてHe, Ne, N₂, O₂を用いて同様の測定を行った。成層圏において反応(1)で生成するO(¹D)の速度緩和は周囲に大量に存在するN₂, O₂によって速やかに起こると考えられる。しかしながら、N₂によるO(¹D)の脱励起速度も速い。実際に、我々の実験でO(¹D)のN₂による速度緩和と濃度変化を同時に測定すると、約50%のO(¹D)が完全に速度緩和する前に脱励起して消滅していることがわかった。このことは、成層圏のO(¹D)の反応において、周囲の温度と平衡な熱エネルギーの衝突ですべて反応が進むと考えるのは正しくないことを示している。

4. まとめ

以上の結果からわかるように、成層圏では振動や並進励起したものが多く存在し、それらが反応に大きく寄与している。これまでの大気化学の研究では熱平衡にあるものだけを考えていたが、非平衡状態の反応ダイナミクスを考慮することが必要である。これらの研究は北大電子研・大学院地球環境研の川崎昌博、戸野倉賢一(現分子研)、および学生との共同で行ったものである。

【文 献】

[1] Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, and M. Kawasaki, J. Chem. Phys., 101, 8262 (1994).

[2] Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, Y. Sato, and M. Kawasaki, J. Chem. Phys., in press (1994).

パルス誘導光散乱による 相転移ダイナミックスの解明

相転移物性研究分野 辻見裕史, 八木駿郎

パルス誘導ブリルアン散乱を用いて、これまで測定が非常に困難であった 500 MHz 周波数領域で、強誘電体電子材料である硫酸グリシンの電気分極のゆらぎにより引き起こされる音響フォノンの速度異常を観測することに成功した。この速度の異常性から硫酸グリシンの構造相転移は、デバイ型の電気感受率で記述できる電気分極のゆらぎが原因となって起きていることを結論づけた。

I. はじめに

強誘電体や強弾性体など数多くの電子材料において、「構造相転移」と呼ばれる構造変化を伴う固体相間の相転移が存在する。この構造相転移は相転移温度と呼ばれる温度を境に、誘電率、弾性定数、比熱などいろいろな物理量に異常を伴う形で発生する。特に材料を構成している原子、分子の集団的運動である格子振動に現われる異常は、構造相転移の動的な機構を解明するための情報源となっている。このような観点から、格子振動によるレーザー光線の散乱を利用したレーザー光散乱分光法(ブリルアン散乱やラマン散乱)を用いた構造相転移の研究が盛んに行われて来た。この分光法は、格子振動の周波数を決定するという側面からの測定方法であり、周波数領域の測定法と呼ばれている。しかし、格子振動が原子、分子位置の時間的変化に起因する集団運動状態であることを考えると、この運動状態の時間的変化それ自体を捉える実時間測定法を直接法と呼べば、格子振動の周波数という断面を捉える従来のレーザー光散乱分光法は間接法に近いと言える。このような原理的間接性のため、従来のレーザー光散乱分光法では相転移に伴う格子振動の異常性を的確に捉えることがしばしば困難となり、結果として相転移の動的機構の解釈に曖昧性を生じる場合が多かった。

我々のグループは相転移の動的機構の解明を曖昧性なく行うためには、格子振動の実時間測定が不可欠で

あるとの認識を持ち、パルス誘導光散乱装置という新しい格子振動の実時間測定装置を開発している。パルス誘導光散乱法には、比較的低い周波数の格子振動(音響フォノン)を測定するためのパルス誘導ブリルアン散乱法(ISBS: Impulsive Stimulated Brillouin Scattering)と、高い周波数の格子振動(光学フォノン)を測定するパルス誘導ラマン散乱法(ISRS: Impulsive Stimulated Raman Scattering)がある^[1]。ここで述べるのはパルス誘導ブリルアン装置である。これまで、開発してきた装置にてエチル・アルコール、硫化炭素などの液体の音響フォノンを測定することに成功している。さらに信号強度が液体の 1/100 から 1/1000 の弱さである固体における音響フォノンを測定することを目標とし、光学系の改良を重ねた結果、強誘電体電子材料である硫酸グリシン($(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)の音響フォノンを捉えることに成功した。そして、この音響フォノンの速度の異常性から硫酸グリシンの構造相転移の動的機構に関する情報を得たので報告する^[2,3]。

II. パルス誘導ブリルアン散乱法による 音響フォノンの励起とその検出

図1のように波長 λ の2本の励起用パルスレーザー光を測定試料中で θ の角度で交差させることにより干渉電場を作る。交差角を θ とすると、干渉電場の空間周期は $\Lambda = \lambda/2 \sin(\theta/2)$ となる。この干渉電場と物質との相互作用(光弾性効果と光吸収による物質の熱膨張)を利用して音響フォノンを励起する。すな

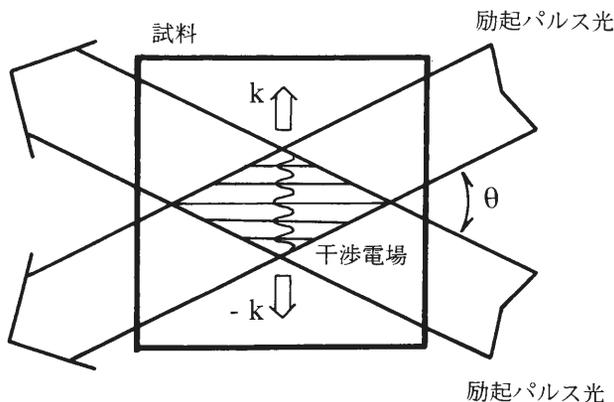


図1 パルス誘導散乱における音響フォノンの励起過程

わちパルス光の時間幅の間だけ形成される干涉電場は、物質に対しては瞬間的に働く衝撃力となり得る。この力に駆動されて図中±kの矢印で示したように互いに反対方向へ進む2つの音響フォノンが励起される。光電場の干涉領域ではこの2つの音響フォノンが重なり合い定在波となっている。なお、衝撃力の空間周期もΛとなるので、励起される音響フォノンの波長もΛとなる。

この様に励起した音響フォノンによる定在波は、音響フォノンと同じ空間周期を持つ屈折率の空間変化を引き起こす。これは、結晶中に回折格子が形成されたと同じ状況である。この回折格子に対し回折条件を満たす方向から励起光とは別に用意した検出用のレーザー光を入射すると回折をうけ、回折光が観測される。この回折光の強度の時間変化を検出することにより、定在波の振幅の時間変化、すなわち音響フォノンの振幅の時間変化を実時間計測することが可能となる。

III. パルス誘導ブリルアン散乱装置

図2は実験に使用したパルス誘導ブリルアン散乱装置のダイアグラムである。励起用パルスレーザー光源として、CW励起・Qスイッチ・モードロックNd:YAGレーザー(NEC SL115L)の基本波(波長λ=1064nm)を用いた。Qスイッチの繰り返しは1.1kHzで、モードロック周波数は160MHzである。レーザー出力は約20個のパルス列からなるが、ここからポッケルセル(PC)でピークパワーが160kWでパルス幅が

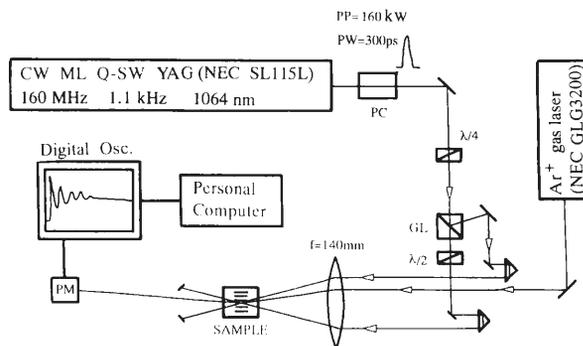


図2 パルス誘導ブリルアン散乱装置のダイアグラム

300 psの単発パルスを切り出している。この単発パルスプリズム(GL)で2等分し、これらを焦点距離f=140mmのレンズを通すことにより、硫酸グリシン結晶中でθ=7.98°の角度で交差させている。これにより、Λ=7.98μmの波長を持ちc軸方向へ進む準縦波音響フォノンを励起した。一方、検出用のレーザー光としてアルゴンガスレーザー(NEC GLG3200)の514.5nm発振線を用い、励起した準縦波音響フォノンが作る回折格子に入射し、その回折光を光電子増倍管(PM)で受けた。回折光の強度の実時間的振舞いは、デジタルオシロスコープ上で観測できる。

IV. 測定結果と考察

図3は硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンをパルス誘導ブリルアン散乱法で励起し、検出したもので、このフォノンによる回折強度の時間依存性である。測定温度は48.0°Cである。周期T=2nsで振動する音響フォノンを実時間で捉えている。この周期から音響フォノンの周波数をω_a/2π=499MHz、そして波長Λの値から音速をv=(ω_a/2π)・Λ=3,980m/secと決定した。

図4は同じ音響フォノンの速度の温度依存性である。強誘電体構造相転移が起こる温度(相転移温度T_c=49.6°C)以下で音速の異常が存在する。超音波実験や従来のレーザー光散乱分光法では測定が非常に困難であった500MHzの周波数領域での音速異常を初めて捉えたことになる。この音速異常は、構造相転移を担う電気分極のゆらぎのダイナミクスに関する情報を含んでいる。T_c以下では、電気分極のゆらぎと観測している音響フォノンとが双一次的に結合するので、電気分極のゆらぎの動的な挙動が音響フォノンの

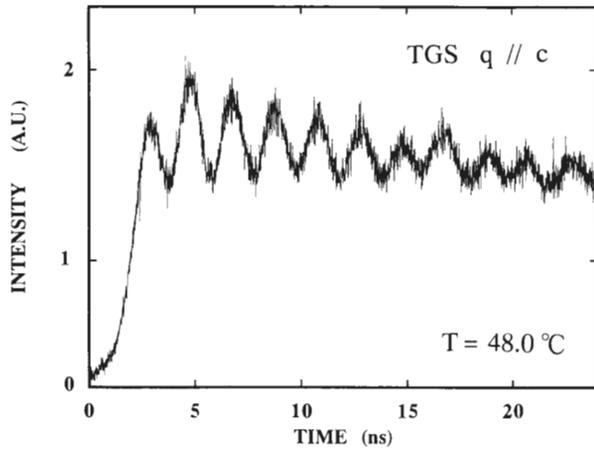


図3 硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンによる回折光強度

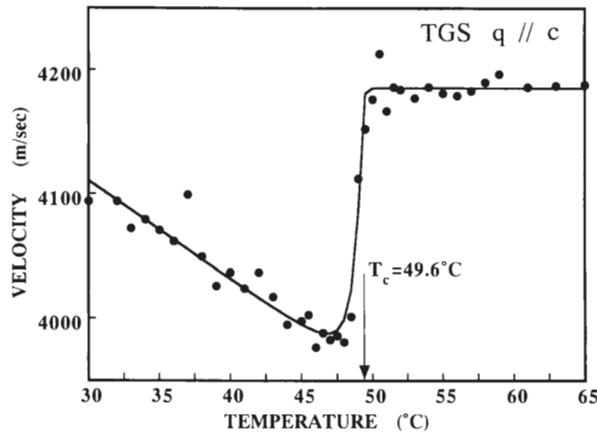


図4 硫酸グリシンのc軸方向へ進む準縦波音響フォノンの速度異常

速度の異常性を引き起こすからである。硫酸グリシンは典型的な秩序・無秩序型の構造相転移を起こす強誘電体電子材料として知られていることから、電気分極

のゆらぎのダイナミクスを記述する電気感受率に対してデバイ型のものを仮定すると、音速の異常は次の式で表わされる。

$$v^2 = v_p^2 - (v_p^2 - v_0^2) \frac{1}{1 + (\omega_a \tau)^2} + \xi(T_c - T)$$

ここで v_p は $T = T_c$ での音速で、 v_0 は T_c 直下で $\omega_a = 0$ で測定した場合に得られる音速、 τ は電気分極のゆらぎの緩和時間で τ_f を定数として $\tau = \tau_f / (T_c - T)$ となる。この式の最後の項は T_c から離れた温度領域での速度の温度変化を説明するために加えたものであり、 ξ は定数である。この式を図4の結果にフィッティングすると、その結果は同図の実線のように実験結果と良い一致を示す。このことは、硫酸グリシンの構造相転移を担う電気分極のゆらぎのダイナミクスがデバイ型の電気感受率で記述できることを周波数領域500 MHzにおいて証明したことになる。フィッティング結果より τ を $2.0 \times 10^{-10} / (T_c - T)$ と決定した。

これまでに、ブリルアン散乱や超音波実験で緩和時間が求められている。報告されている τ_f の値を表Iにまとめておく。それぞれの結果の間にはオーダーにして1桁の相違が見られるが、その原因についてはまだ解明できていない。

表I 報告されている τ_f の値

	τ_f (sec·deg)	
超音波パルスエコー法	4.45×10^{-10}	[4]
	3.5×10^{-11}	[5]
ブリルアン散乱	2.9×10^{-11}	[6]
	4.5×10^{-11}	[7]
	4.2×10^{-11}	[8]
ISBS (本研究)	2.0×10^{-10}	

【参考文献】

- [1] Yong-xin Yan and K. A. Nelson: J. Chem. Phys. 87 (1987) 6240.
- [2] 古田陽雄, 島田幸洋, 辻見裕史, 木下修一, 八木駿郎: 日本物理学会講演概要集, 第49回年会, (1994) 頁76.
- [3] 古田陽雄, 吉岡伸也, 辻見裕史, 八木駿郎: 日本物理学会講演概要集, 1994年秋の分科会, (1994) 頁92.
- [4] E. J. O'Brien and T. A. Litovitz: J. Appl. Phys. 35 (1964) 180.
- [5] K. A. Minaeva, B. A. Strukov and K. Varnstorff: Sov. Phys. Solid State 10 (1969) 1665.
- [6] R. W. Gammon and H. Z. Cummins: Phys. Rev. Letter, 17 (1966) 193.
- [7] T. Yagi, M. Tokunaga and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. 40 (1976) 1659.
- [8] Y. Tsujimi: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 827.

シリンダー型水素結合系 LTS のラマン散乱

相転移物性研究分野 島 徹, 笠原 勝, 渡辺 城太郎, 八木 駿 郎

強誘電体 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ のイオンの熱揺らぎを、ラマン散乱でデバイ型のスペクトルとして観測した。線幅の温度依存性から、強誘電相転移点で緩和時間が発散する傾向を示す揺らぎ、及び融点で緩和時間が短くなる揺らぎの存在を見いだした。揺らぎの強度異方性から、各々の揺らぎと相転移、融解との関連性を議論する。

序 論

水素結合を有する強誘電体は多く、水素結合中の水素と相転移の関連はいまだ未解決の問題である。 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (LTS) では、水素結合で結ばれた SeO_3 が c 軸方向のシリンダーを形成して、そのシリンダー間に結合はない^[1]。誘電的には、これまで発見された水素結合強誘電体中、飽和分極値が最大であり、融点まで強誘電相であるという特徴を有する^[2]。強誘電的相転移は、電気双極子の秩序を生じさせる相互作用エネルギーと、その秩序を乱す熱エネルギーの競合によるものであるから、結晶融解に伴う大きな熱エネルギーのもとでも強誘電相であることは、電気双極子間の相互作用が大きいと同時に、融解に伴う揺らぎに特異性があると考えられる。

揺らぎを観測する為の有効な手段である低周波ラマン散乱により、分極及び融解に関連する揺らぎをセントラルピークとして観測し、その温度変化、異方性を測定した。

実験方法

試料は水溶液から温度降下法で育成した単結晶を用いた。80°C 以上では結晶表面が変質する事が報告されているので^[3]、表面からの弾性散乱光の減少を目的として屈折率整合のためシリコンオイルを用い、さらに集光系にピンホールを挿入した。温度変化に対するスペクトルの再現性は良好であり、正常な結晶部分からの散乱光を観測していることを確認した。

実験全体を通じて試料の温度安定度は、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以

内である。

結果と考察

図 1 に光学配置 $a(c^*c^*)b$ で観測した低周波ラマンスペクトルの例を示す。セントラルピークの強度、線幅が温度に依存していることが判る。高温近似デバイ型緩和関数、

$$I(\omega, q) = \frac{\chi(0, q)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

を用いて解析した線幅 Γ の温度依存性を図 2 に示す。ここで q は散乱ベクトル、 τ は揺らぎの緩和時間、すなわちスペクトル線幅の逆数を表す。温度上昇と共に一度小さくなった線幅が再び大きくなり、融点に向かって発散するような変化を示している。明らかに温度上

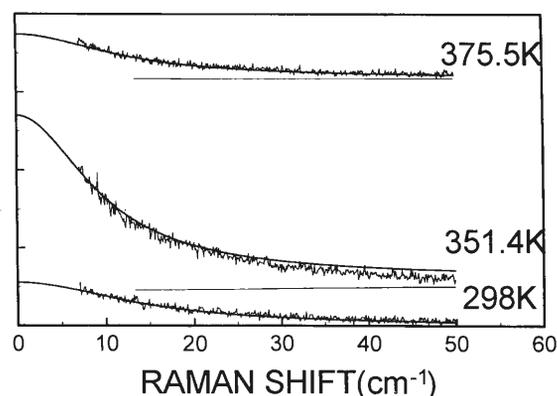


図 1 光学配置 $a(c^*c^*)b$ で観測された低周波ラマンスペクトルの一例。ここで c^* は ab 面に垂直な方向。図中水平の細線は、各々のスペクトルのゼロレベルを示す。

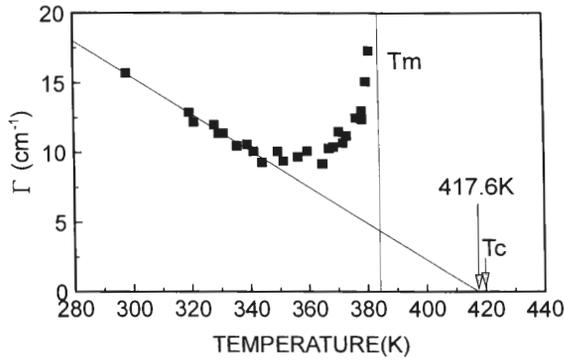


図2 スペクトル線幅の温度依存性。Tmは結晶の融解温度、Tcは高圧下での誘電率測定から推定された大気圧での強誘電相転移温度。

昇と共にそのスペクトルの幅が狭くなる揺らぎと、融点近傍で広がる揺らぎとが重畳していると考えられる。前者の線幅 Γ_p の温度依存性は、直線的に変化しているように見えるのでキューリー・ワイス則、

$$2\pi\Gamma_p(T) = (T_c - T)/(4.05 \times 10^{-11}) \quad (2)$$

でフィットし、高温領域へ外挿した値を図2の直線で示した。この直線は、 $T_c = 417.6$ Kで揺らぎの緩和時間が発散する事を示す。Samara^[4] 或いは Yamashita and Yagi^[5] による強誘電的相転移温度の圧力依存性から外挿して求めた大気圧での仮想的相転移温度は420 Kである。両温度の良い一致は、図2の直線で示された部分が分極揺らぎにより生じている事を結論できる。

この事を確かめるために揺らぎの強度の方向依存性を測定した結果を図3(i)に示す。散乱ベクトル方向が分極軸(c軸)近傍の場合、小さなピークが観測されるがこの起因は分かっていない。この点を除けば、散乱ベクトルの分極方向成分が零でない場合揺らぎが抑えられる、という反電場効果が観測されており、この揺らぎが分極揺らぎである事を確認できる。

線幅の高温領域で発散する部分を $\Gamma_{anom}(T) = \Gamma_{obs}(T) - \Gamma_p(T)$ と定義すると、その線幅の逆数(緩和時間)は図4に示すように、

$$(2\pi\Gamma_{anom}(T))^{-1} = 6.6 \times 10^{-14}(388.1 - T) \quad (3)$$

と表される。揺らぎの緩和時間が温度上昇と共に短くなり、その外挿値は融点近傍で零になり、この揺らぎ

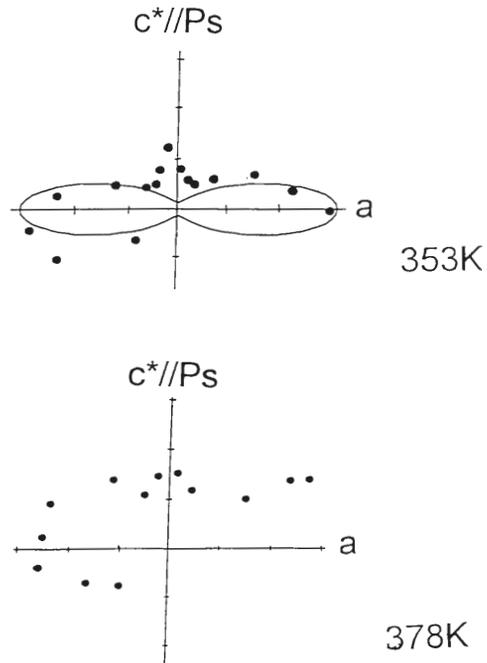


図3 揺らぎ強度の異方性。測定点は黒丸で表されている。原点から測定点までのベクトルの方向と大きさが、散乱ベクトルの方向と揺らぎの強度にそれぞれ対応している。上(i)温度353 K。細線は反電場効果の計算値。下(ii)温度378 K。

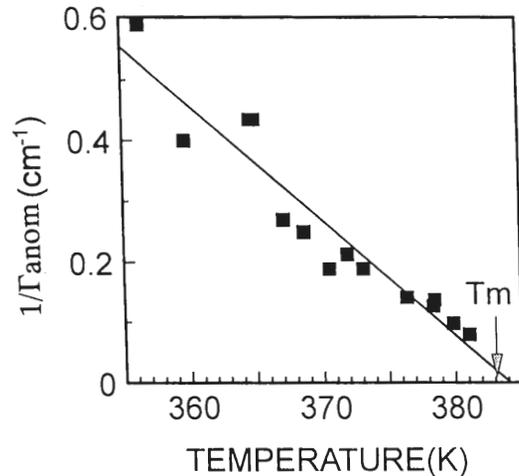


図4 $\Gamma_{anom}(T)^{-1}$ (揺らぎの緩和時間) の温度依存性。

に関するイオンの運動が非常に速くなっている事を示している。従ってこの部分は融解に伴う揺らぎと考えられる。図3(ii)に示すようにこの異常部分が重畳した揺らぎの強度異方性は、図3(i)と異なり反電場効果が

弱くなっているように見える。これは、融解揺らぎが等方的であり、それと異方的である強誘電相転移揺らぎの重なる結果と考える事ができる。

融解に関する揺らぎが反電場効果を示さない事は、この揺らぎによって分極が影響を受けない事を意味する。即ち、融解に伴う熱揺らぎによっても強誘電相の

秩序は乱されず、大きな電気双極子能率による強い相互作用と相まって、融点まで強誘電相を保っていると考えられる。これらの事から、融解はイオンの特定の運動により引き起こされると推測され、水素結合で形成されている SeO_3 のシリンダー型ネットワーク全体の揺らぎ、或いは SeO_3 の束縛回転などが考えられる。

【文 献】

- [1] R. Tellgren and R. Liminga: J. Solid State Chem. 4, 255 (1972).
- [2] R. Pepinsky and K. Vedam: Phys. Rev. 114, 1217 (1959).
- [3] K. Itoh, H. Masumura, N. Morioka and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. 58, 3457 (1989).
- [4] G. A. Samara: Phys. Rev. 173, 605 (1968).
- [5] H. Yamashita and T. Yagi: Solid State Commun. 74, 55 (1990).

共有結合鎖でつないだポルフィリンダイマーの物理化学的特性

有機電子材料研究分野 梅内 士郎, 植松 剛, 竹中 信夫, 竹村 健

共有結合鎖で結合したクロリンダイマー (m-phthalyl- [3-ethenyl-8-formylethylidene-7-hydroxy-2, 7, 12, 18-tetramethyl-porphine-13, 17-bispropanoic acid-dimethyl ester] - [3'-ethenyl-8'-formylethylidene-7'-hydroxy-2', 7', 12', 18'-tetramethyl-porphine-13', 17'-bispropanoyl aspartic acid-dimethyl ester] -bishydrazone) はクロロフォルム-メタノール混合溶媒中で2つの異なるコンフォメーションを取り, 2つの Soret ピークを示した。短波長成分は2つのクロリン環が cofacial 配向で強くスタックしたコンフォメーションに対応し, 長波長成分はクロリン環がお互いに離れたコンフォメーションに対応する。2つのコンフォメーションの存在比は溶媒の混合比によって変化した。

はじめに

ポルフィリン類のような光増感色素を用いた癌の光物理化学的療法 (PDT) や診断法 (PDD) は広く研究されてきている。これはポルフィリン誘導体が腫瘍集積性を持ち光増感された組織を破壊する能力を有すること, および光照射をしたときに特徴的な蛍光を発することに基いている。最近, 早期癌に対してポルフィリンの蛍光を用いた腫瘍の診断が盛んに行われている^[1,3]。しかし, その大部分において PDT のために開発された光増感剤がそのまま用いられている。すなわち, 光毒性を有したままの薬剤が診断のために使用されている。我々はこれまでの研究で, 光毒性のない腫瘍集積性のある蛍光性ポルフィリン類の開発を試み, 蛍光腫瘍診断剤として十分使用可能な薬剤 (HAT-D 01) (m-phthalyl- {[13, 17-bispropanoic acid-3-ethenyl-8-formylethylidene-7-hydroxy-2, 7, 12, 18-tetramethyl-porphyrinate]-manganese (III)} - [3'-ethenyl-8'-formylethylidene-7'-hydroxy-2', 7', 12', 18'-tetramethyl-porphine-13', 17'-bispropanoyl aspartic acid] -bishydrazone) を得ることに成功している^[4]。

PDT において腫瘍を攻撃する活性種は, ポルフィリンの三重項状態からのエネルギー移動で生成する一重

項酸素である。このため, 増感剤として用いるポルフィリンの三重項寿命にその活性が大きく影響される^[5-7]。PDD の腫瘍診断剤としては腫瘍を破壊する必要がないので毒性を抑えるために三重項寿命の短いポルフィリンが診断剤として好ましい。

フリーベースポルフィリン類は, 一般に, 三重項寿命が長く蛍光性であることが知られている。これに対して, マンガンなどの金属を導入したポルフィリンは一重項状態-三重項状態間の項間交差速度が速く三重項寿命が短い。HAT-D 01 はこの両者をスペーサーで結合した構造を持つ。フリーベースクロリンに Mn クロリンをある一定距離近づけることによって相互作用をもたらし, フリーベースクロリンの三重項寿命を減少させ, 光毒性を抑えている。

HAT-D 01 を実際に臨床に用いると, 分子の周囲の環境によってその蛍光強度が変化することが実験的に明らかとなった。これは分子のコンフォメーションが周囲の環境によって変化し, 2つのクロリン環の相互作用の程度が変化するためであると考えられる。そこで, 我々は, HAT-D 01 からマンガンを取り除いた構造を持つクロリンダイマー (Fig.1) を用いて, 溶媒を変化させたときのコンフォメーションの変化とそれに伴う2つのクロリン環の相互作用について調べた。

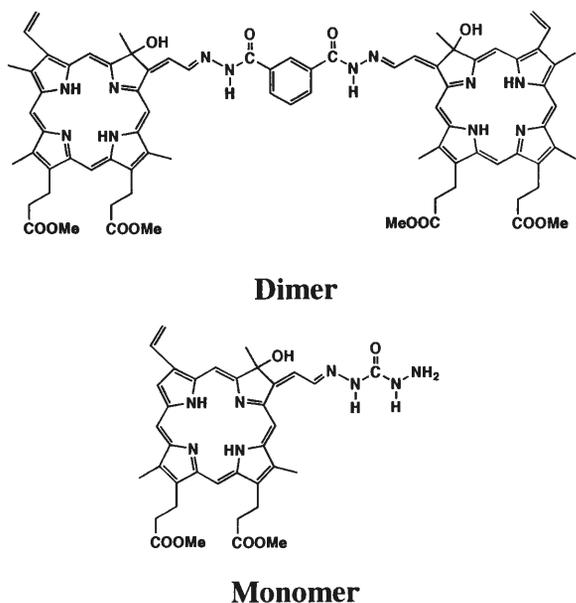


Fig.1 クロリンモノマーとダイマーの分子構造

結果および考察

クロロフォルムに対するメタノールの割合を変化させたときの、ダイマーとモノマー (phthalyl-hyrazino-[3-ethenyl-8-formylethylidene-7-hydroxy-2, 7, 12, 18-tetramethyl-porphine-13, 17-bispropanoic acid-dimethyl ester] -monohydrazone: Fig.1) の吸収スペクトルを Fig.2 に示す。モノマーの吸収スペクトルはメタノール濃度が 100 vol% から 0 vol% に減少するにしたがい、吸収強度がわずかに減少している。しかし、ピークはシフトしていない。この吸収強度の減少は溶媒の組成の変化に伴うものである。一方、ダイマーでは、5 vol% から 0 vol% にかけて Soret 帯の吸収強度が大きく減少するとともに、短波長側に 13 nm シフトしている。また、Q 帯は Soret 帯とは逆に長波長シフトしている。メタノール濃度が 5 vol% 以上のダイマーの吸収スペクトルはすべて同一である。溶媒に対するスペクトルの変化はもはやなく、ピーク位置、形およびクロリン環あたりのモル吸光係数がモノマーの吸収スペクトルとよく一致する。

Soret 帯を励起して得られたモノマーとダイマーの蛍光スペクトルを Fig.3 に示す。ダイマーの蛍光スペクトルはモノマーと比べるとわずかに短波長シフトしている。両スペクトルとも Q 帯の鏡像となっている。

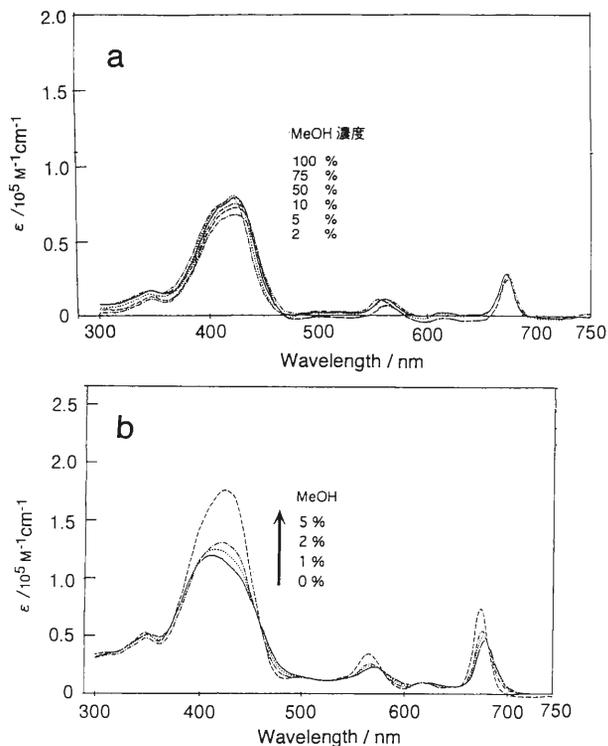


Fig.2 クロロフォルム-メタノール溶媒中のクロリンモノマー(a)とクロリンダイマー(b)の吸収スペクトル

蛍光量子収率はメタノール濃度全域にわたってダイマーの方が低かった。モノマーの蛍光量子収率はメタノール濃度に関係なくほぼ一定であったが、ダイマーの場合、5 vol% から 0 vol% にかけて急激に減少した。

メタノール濃度が 0 vol% — 5 vol% の範囲で、モノマーとダイマーの Soret 帯の蛍光励起スペクトルは変化しなかった (Fig.4)。クロロフォルム純溶媒中でのダイマーの蛍光励起スペクトルは、それ自身の吸収スペクトルよりもモノマーの吸収スペクトルによく一致している。この事実は、発光種がモノマータイプのコンフォメーションを持ち、cofacial なコンフォメーションを持つダイマーは、発光にあまり関与していないことを示している。

これらのスペクトルの挙動はエキシトンカップリングの理論で説明できる^[8]。2つのクロリン環が cofacial 配向で強くスタックしたときのエキシトンカップリングは Soret 帯を短波長側にシフトさせる。したがって、メタノール濃度の減少に伴うダイマーの Soret 帯の短波長シフトは、cofacial 配向を持つダイマーの増加を示している。

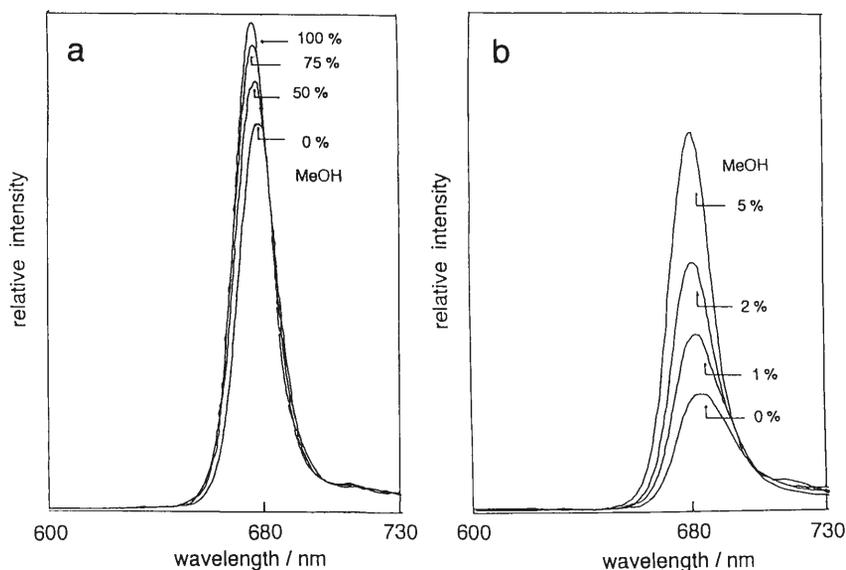


Fig.3 クロロホルム-メタノール溶媒中のクロリンモノマー(a)とクロリンダイマー(b)の蛍光スペクトル ($\lambda_{ex}=420$ nm)

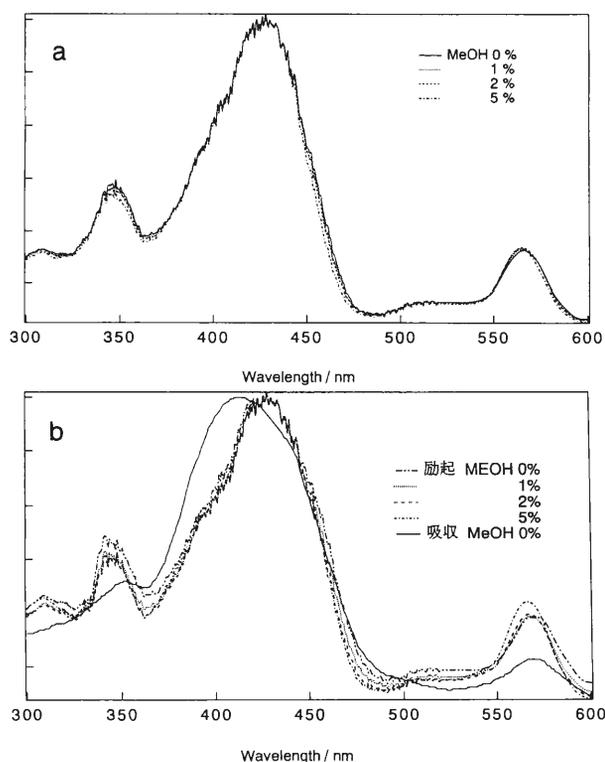


Fig.4 クロロホルム-メタノール溶媒中のクロリンモノマー(a)とクロリンダイマー(b)の蛍光励起スペクトル ($\lambda_{em}=680$ nm)

エキシトンカップリングの理論にしたがうと、cofacialに配向したときの splitting energy ΔE は

$$\Delta E = -\frac{M^2}{r^3}(1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 M はクロリン環の遷移双極子モーメント、 r はダイマーの2つのクロリン環の中心間距離、 θ はクロリン環の中心間を結ぶ軸とクロリン環がなす角度を表す。分子模型からクロリン環がcofacialに配向したときの r と θ を 10 \AA 、 90 度と見積もり、式(1)から ΔE を求めると 700 cm^{-1} であった。メタノール中、クロロホルム中におけるダイマーの Soret 帯のピーク差から計算した ΔE は 740 cm^{-1} であり、上記の計算結果とほぼ一致する。

以上より、ダイマーはクロロホルム溶媒中でcofacial配向で強くスタックしたコンフォメーションを主にとり、メタノールを少量加えると、クロリン環同士の相互作用がほとんどないモノマーと同等のコンフォメーションへと変化することが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] H. Kato, T. Imaizumi, K. Aizawa, H. Iwabuchi, H. Yamamoto, N. Ikeda, T. Tsuchida, Y. Tamachi, T. Ito, Y. Hayata, J. Photochem. Photobiol. B, 6, 189 (1990).
- [2] E. van Leengold, J. Versteeg, N. v. d. Veen, A. v. d. Bergblok, H. Marijnissen, W. M. Star, J. Photochem. Photobiol. B, 6, 111 (1990).
- [3] A. E. Profio, D. R. Doiron, O. J. Balchum, G. C. Huth, Med. Phys., 10, 35 (1983).
- [4] T. Takemura, S. Nakajima, O. Sakata, Photochem. Photobiol., 59, 366 (1994).
- [5] T. Takemura, N. Ohta, S. Nakajima, I. Sakata, Photochem. Photobiol., 50, 339 (1989).
- [6] T. Takemura, N. Ohta, S. Nakajima, I. Sakata, Photochem. Photobiol., 54, 683 (1991).
- [7] T. Takemura, N. Ohta, S. Nakajima, I. Sakata, Photochem. Photobiol., 55, 137 (1992).
- [8] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, Pure Appl. Chem., 11, 371 (1965).

水溶液中での個別イオンの諸性質

有機電子材料研究分野 竹 中 信 夫, 竹 村 健

アルカリ金属イオン(リチウムを除く)とハロゲンイオンの水和の部分モル自由エネルギー及びエンタルピーを計算した。部分モル自由エネルギー及びエンタルピーの水和に対応する部分は、部分モル体積に於ける占有体積および電縮体積に対応して、占有に基ずく部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピー G_i, H_i と電縮に関する部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピー G_e, H_e に分けられ、前者はスケールド・パーティクル理論を用いて、後者はボルン近似を用いて計算され、塩の部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの実測値と比較され、部分モルエンタルピーに関しては、良い一致をみた。 H_e は、25-30°Cで弱い極小を示した。これは、温度上昇による溶質・溶媒両分子の運動の活発化と、水の液体構造の柔軟化のバランスからくるものと考えられる。

はじめに

溶媒中、特に水中で解離して生じたイオンと溶媒との相互作用の全体に亘っての性質を知ることは、溶液化学のみならず電気化学等の基礎として重要である。正と負のイオンの、イオンと溶媒との間相互作用の和としての塩の溶液の性質を、それを構成するイオンのそれに分離する試みは、まず、電界伝導度を輸率の測定により分離することで始まった。次いで塩の部分モル体積を超音波振動ポテンシャル^[1]の測定により各イオンの部分モル体積に分離した。他の熱力学量、例えば部分モルエンタルピー、部分モルギブス自由エネルギー等に関する実験的な測定法(分割法)はなく、共通イオンを持つ塩の目的とする熱力学量と分子量あるいはイオン半径とのプロットから推測する方法等が用いられてきた。

熱運動するイオンは、その周囲に“隙間”を生じ、そのイオン自体の体積よりも大きな占有体積が必要となる。これが各イオンの占有体積である。演者らは既に個別のイオンの部分モル体積を測定し、これとスケールド・パーティクル理論を用いて得た占有体積との差から電縮体積を求めた。中程度のイオン半径を持つ一価イオン即ち、リチウム以外のアルカリ金属とハロゲン化合物のイオンに関しては、電縮体積が占有イ

オン半径 r_i の逆数に比例することを示した。

そこで演者らは、部分モル体積に対すると同様のモデルを用いて、電縮体積がイオン半径の逆数に比例するようなイオンに対して、イオンの部分モルエンタルピーの直接計算を試みた。

理 論

演者らの用いたモデルを図1に示す。イオンの熱運動により溶媒中にイオン半径 r_2 よりも大きな半径 r_1 の空孔を空ける必要がある、そのための自由エネルギーあるいはエンタルピーが、 $\Delta G_i, \Delta H_i$ である。希薄水溶液中でのイオンの水和に相当する部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーには、部分モル体積の場合同様、(1)及び(2)式が適応された。

$$\Delta G_i = \Delta G_e + \Delta G_i - RT \ln(RT/V) \quad (1)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_e + \Delta H_i - RT + \alpha_F RT^2 \quad (2)$$

ここで α_F は熱膨張率、 $\Delta G_i, \Delta H_i$ 及び ΔV_i は、スケールド・パーティクル理論によれば(3)、(4)及び(5)式で表される。ここで r_1, r_2 は、溶媒及び溶質の分子半径である。 r_2 の値としてポーリング半径^[2]を用いた。

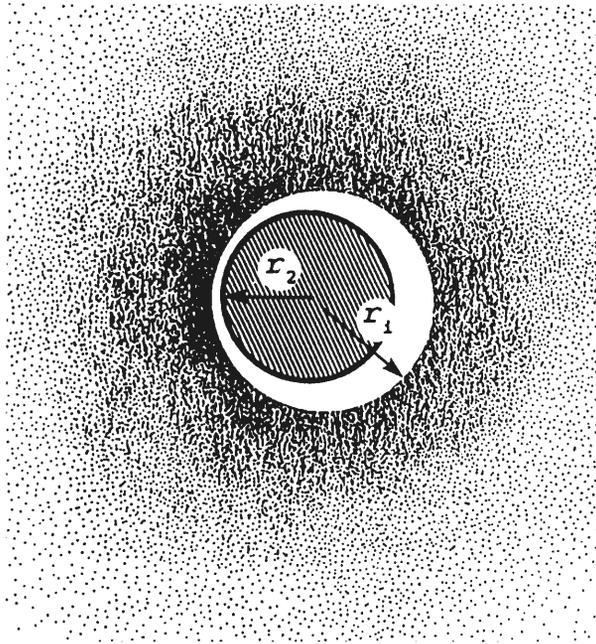


図1 イオンの水和モデル。中心の斜線部分がイオン，周囲の空白の体積が V_i/N_0 。

$$\Delta G_i = (4/3)\pi NPr_2^3 + K_1r_2^2 + K_2r_2 + K_3 \quad (3)$$

$$K_1 = (RT/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/2(1-y)^2]$$

$$K_2 = (RT/r_1)[3y/(1-y)]$$

$$K_3 = RT[-\ln(1-y)]$$

$$\Delta H_i = \Delta G_i - T(\partial\Delta G_i/\partial T)_P \quad (4)$$

$$= (4/3)\pi NPr_2^3 + B_1r_2^2 + B_2r_2 + B_3$$

$$B_1 = (RT^2\alpha_P/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/(1-y)^3]$$

$$B_2 = (RT^2\alpha_P/r_1)[3y/(1-y)^2]$$

$$B_3 = RT^2\alpha_P[y/(1-y)]$$

$$\Delta V_i = (\partial\Delta G_i/\partial P)_T \quad (5)$$

$$= (4/3)\pi Nr_2^3 + A_1r_2^2 + A_2r_2 + A_3$$

$$A_1 = (RT\beta_T/r_1^2)[3y/(1-y) + 9y^2/(1-y)^3]$$

$$A_2 = (RT\beta_T/r_1)[3y/(1-y)^2]$$

$$A_3 = RT\beta_T[y/(1-y)]$$

y は溶媒の充填度， β_T は等温圧縮率である。

$$y = (4/3)\pi Nr_1^3/V \quad (6)$$

ΔG_i 及び ΔH_i は電縮の部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーで，イオンの荷電と水分子の双

極子モーメントとの相互作用に基づき，ボルン近似(7)及び(8)式が用いられた。

$$\Delta G_e = - (q^2/2r_i)[(1/D_0) - (1/D)] \quad (7)$$

$$\Delta H_e = - (q^2/2r_i)[(1/D_0) - (1/D) - (T/D^2)(\partial D/\partial T)_P] \quad (8)$$

ここで q はイオンの荷電， D_0 及び D は真空及び溶媒の誘電率である。

y の値は水の等温圧縮率 β_T の実測値¹³⁾から求め，これにより，(3)，(4)，(5)及び(9)式により ΔG_i ， ΔH_i ， ΔV_i ， r_i の値が決まる。

$$\Delta V_i = (4/3)\pi Nr_i^3 \quad (9)$$

結果及び考察

10 から 50°Cでのアルカリ金属イオン(リチウムイオンを除く)およびハロゲンイオンについての部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの計算結果を代表的イオンについて表1と表2に示した。表中の ΔG_i ， ΔH_i の値は ΔG_e ， ΔH_e と比較して全体に占める割合は小さいが，(7)及び(8)式を見れば明らかのように，占有体積 V_i の導入による ΔG_e ， ΔH_e への影響の方が大きい。塩の形に戻しての部分モル自由エネルギー及び部分モルエンタルピーの計算値と実測値の比較を，表3及び表4に示した。ここで，添字cとoは，それぞれ計算値と実測値を表す。エンタルピーに関しては，その違いが5%以下と，絶対値計算としては非常に良い結果を得た一方，自由エネルギーに関しては，その違いが30%程度あり，あまり良い結果が得られなかった。

H_e の温度依存性を， $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ イオンについて，図2，3に示した。いずれも小さな極小値が見られた。これに対比すべき実験値は見あたらないが，このような傾向は，実在するであろう。これは，温度上昇による溶媒分子の運動の活発化と，同じく温度上昇による水の液体構造の柔軟化の競合によるものと考えられる。

以上の議論は，イオン半径に間接的に含まれることを除けば，イオンの符号を考慮することなく行われた。溶媒の水分子は，水和すべきイオンが正か負かによりその水和方向は逆になる。水分子の形からして，その水和方向により，水分子の自由度には大きな差がある。一方，表2と表3の比較から，この計算ではエントロ

表1 イオンの部分モル自由エネルギーの計算結果

$\Delta G_e/\text{kJmol}^{-1}$				
$T/^\circ\text{C}$	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	-462.2	-369.1	-293.8	-255.7
25.0	-461.8	-368.8	-293.6	-255.5
35.0	-461.0	-368.2	-293.2	-255.1
45.0	-459.7	-367.4	-292.6	-254.7
$\Delta G_i/\text{kJmol}^{-1}$				
$T/^\circ\text{C}$	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	13.6	19.4	28.3	35.9
25.0	14.1	20.1	29.3	37.2
35.0	14.5	20.6	30.1	38.2
45.0	14.8	21.1	30.7	39.0

表2 イオンの部分モルエンタルピーの計算結果

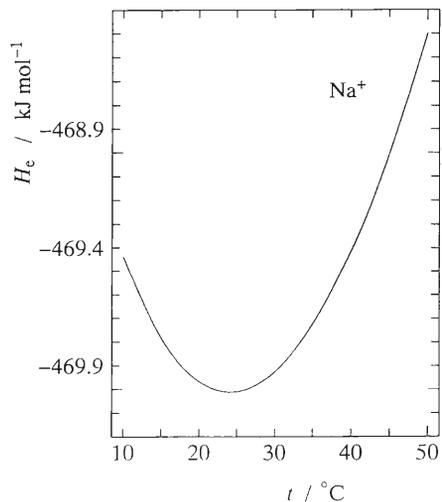
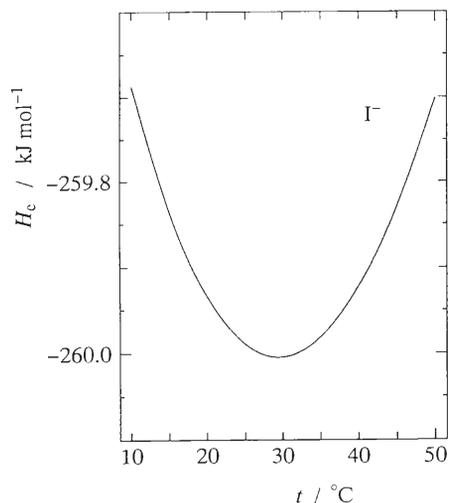
$\Delta H_e/\text{kJmol}^{-1}$				
$T/^\circ\text{C}$	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	-469.8	-375.1	-298.6	-259.8
25.0	-470.0	-375.3	-298.8	-260.0
35.0	-469.7	-375.2	-298.7	-260.0
45.0	-469.0	-374.8	-298.5	-259.8
$\Delta H_i/\text{kJmol}^{-1}$				
$T/^\circ\text{C}$	Na^+	K^+	Cl^-	I^-
15.0	1.1	1.7	2.5	3.2
25.0	2.1	3.1	4.6	5.8
35.0	3.0	4.3	6.5	8.3
45.0	3.8	5.6	8.3	10.6

表3 塩の部分モル自由エネルギーの計算結果と測定値

	NaCl	KCl	KBr	KI
$\Delta G_e/\text{kJmol}^{-1}$	-619.2	-520.1	-500.6	-474.1
$\Delta G_o/\text{kJmol}^{-1}$	-727.0	-654.0	-640.0	-594.0
$\delta/\%$	-17.4	-25.7	-27.9	-25.3

表4 塩の部分モルエンタルピーの計算結果と測定値

	NaCl	KCl	KBr	KI
$\Delta H_e/\text{kJmol}^{-1}$	-767.0	-671.3	-654.0	-631.3
$\Delta H_o/\text{kJmol}^{-1}$	-782.7	-698.0	-679.0	-626.0
$\delta/\%$	-2.1	-4.0	-3.8	0.8

図2 Na^+ イオンの電縮エンタルピーの温度依存性図3 I^- イオンの電縮エンタルピーの温度依存性

ピー項に比較的大きな違いが生じている。これは、イオンの符号を考慮せずに、即ち、水和の方向による水分子の大きな自由度の差を無視して行われた結果である。しかし、これは、部分モルエンタルピーに関しては、水分子の水和の方向は、さほど重要ではないことを示している。

【参考文献】

- [1] N. Takenaka and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2880 (1989).
 [2] L. Pauling, in *The Nature of Chemical Bond*, (Third

Edition) Cornell University Press, Ithaca, 1960 p514.

- [3] G. S. Kell, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 97, (1975).

MOMBE による ZnSe の プリ・クラッキング・フリー成長

光材料研究分野 沼居 貴陽, 末宗 幾夫

従来の MOMBE 法による ZnSe の成長では、成長室に導入する前の原料ガスを 800°C 以上の高温で熱分解（プリ・クラッキング）していた。高温で熱分解を行うため、生成された分子種が高いエネルギーを持ち、その結果、成長層中に深い準位が形成され、ドーピング特性等に悪影響を及ぼしていた。今回、150°C 以下の低温で熱分解する新たな原料ガスを用いることで、プリ・クラッキングなしで ZnSe を成長することに成功した。

1. はじめに

光ディスクの大容量化やカラーディスプレイの実現をめざして、緑青色半導体レーザの研究が活発化している。最近では、ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe レーザの室温連続発振も報告されている^[1]。このような素子を作製するためには、成長層の組成制御がとても重要である。これまで、素子作製には固体ソース分子線エビタキシー (MBE) が多く用いられてきた。しかし、S など蒸気圧の高い材料を用いる場合、固体ソース用セルの温度をきわめて高精度に安定化する必要があり、組成の安定な制御を実現することが困難であった。一方、有機金属ソース MBE (MOMBE)^[2,3] では、原料ガスの流量・圧力等を制御することで、比較的簡単に成長層の組成を制御できると期待される。しかしながら、従来の MOMBE では、原料ガスの分解温度が高いために、800°C 以上の高温で原料ガスを熱分解してから成長室に導入していた。これは、プリ・クラッキングと呼ばれ、原料ガスの分解には有効だが、分解によって生成した分子種が高いエネルギーを持つため成長層に取り込まれ、深い準位を形成していた。このような深い準位があると、ドーパントが活性化せず、電気伝導特性に悪影響を及ぼす^[4]。

本研究では、上記の問題を解決するために、低温で熱分解する有機金属材料を探索した。その結果、DiPZn (ジ・イソプロピル亜鉛) と DtBSe (ジ・ターシャリー・

ブチル・セレン) を用いることで、MOMBE においてプリ・クラッキングなし (プリ・クラッキング・フリー) で ZnSe を成長することに成功したので、報告する。

2. 実験

2.1 実験系

実験は、ターボモレキュラー・ポンプで真空排気されている MOMBE 装置を用いて行った。低温で熱分解する新しい有機金属材料として、DiPZn (ジ・イソプロピル亜鉛) と DtBSe (ジ・ターシャリー・ブチル・セレン) を使用し、これらの材料ボンベは恒温槽 (2°C) に配置した。材料ガスの流量はニードルバルブを用いて制御し、プリ・クラッキングなしで成長室に導入した。熱分解反応は、成長室に接続してある四重極質量分析器を用いて調べた。成長は、GaAs (001) 上に行った。GaAs 基板は有機洗浄したのち成長室に導入し、成長前に電子サイクロトロン共鳴励起による水素プラズマを用いて、基板温度 450°C でクリーニングした^[5]。

2.2 実験結果と考察

2.2.1 有機金属ガスの熱分解反応

あらかじめ、GaAs (001) 上に ZnSe 膜を形成しておき、この ZnSe 膜上に DiPZn と DtBSe をそれぞれ照射して、これらの材料ガスの熱分解反応を調べた。図 1 に Zn 用原料ガスとして DiPZn の熱分解反応を示す。この図は、四重極質量分析によって測定したスペ

クトルのピーク強度を基板温度の関数としてプロットしたものである。モノ・イソプロピル亜鉛 ($\text{Zn-C}_3\text{H}_7$) に着目してみると、 100°C でスペクトルの強度が減少し始めている。このことから、 DiPZn の熱分解温度は 100°C であると考えられる。従来、使用されていたジ・エチル亜鉛の熱分解温度 200°C に比べて、十分低温で熱分解することが明らかとなった。

図2にSe用原料ガスとしてDtBSeの熱分解反応を示す。モノ・ターシャリ・ブチル・セレン ($\text{Se-C}_4\text{H}_9$) のピーク強度が 150°C 以上で減少していることから、熱分解温度は 150°C であると考えられる。従来使用されているSe系の材料であるジ・エチル・セレンの熱分解温度 $400\sim 500^\circ\text{C}$ ^[6] と比べると著しく低温で熱分解することがわかる。

2.2.2 ZnSeのプリ・クラッキング・フリー成長

上記の実験で、従来の材料と比べて著しく低温で熱分解することが明らかとなった DiPZn と DtBSe を用いて、 ZnSe の成長を $\text{GaAs}(001)$ 上に行った。材料ガスの流量はニードルバルブを用いて制御し、プリ・クラッキングなしで成長室内に導入した。図3に成長レートの基板温度依存性を示す。 DiPZn の圧力は 1.0×10^{-4} Torr とし、 DtBSe の圧力は 8.0×10^{-4} Torr

と 1.2×10^{-3} Torr の2種類とした。どちらの場合もプリ・クラッキング・フリーで ZnSe の成長が実現できていることがわかる。成長レートが最大となるのは、基板温度が 350°C の時であった。基板温度が上昇するに従って材料ガスの分解は進むが、同時に基板に吸着した原子が温度上昇に伴って脱離しやすくなったり、ま

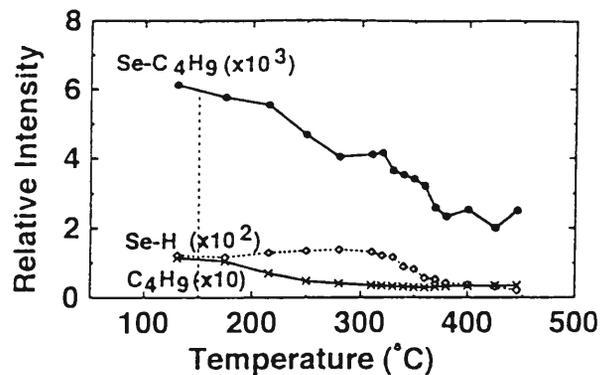
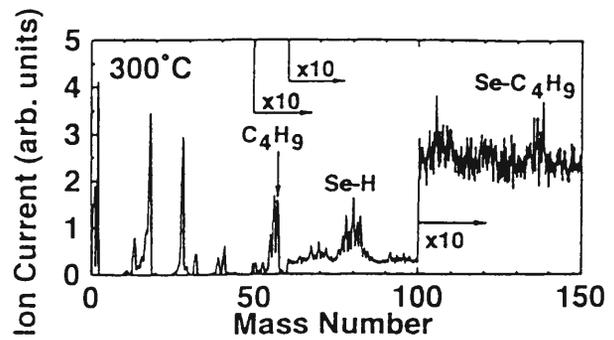


図2 Se用原料ガスDtBSeの熱分解反応

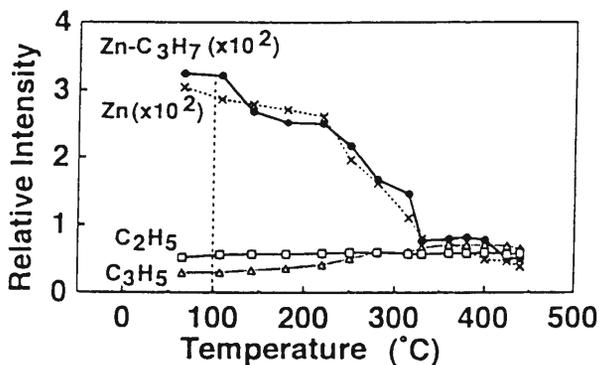
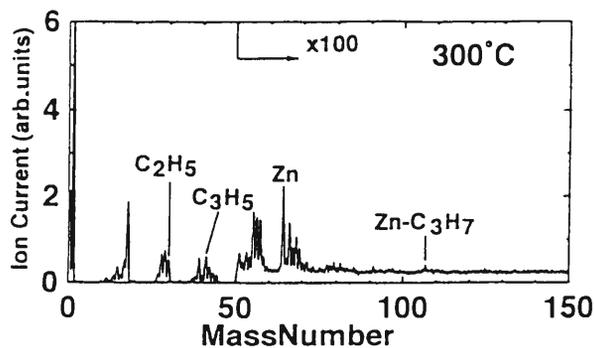


図1 Zn用原料ガスDiPZnの熱分解反応

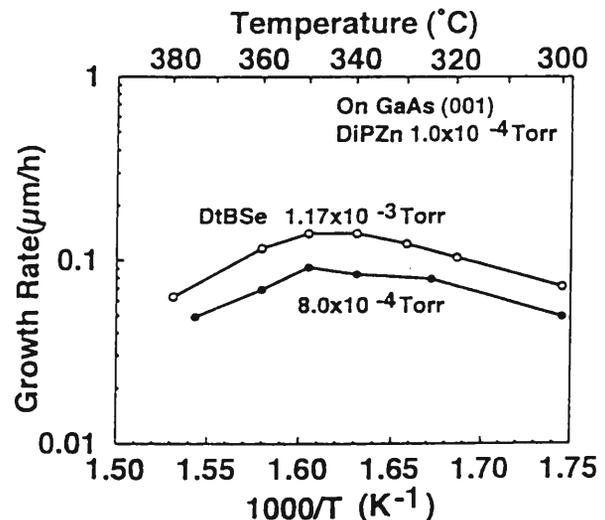


図3 ZnSe成長レートの基板温度依存性

PL Spectrum of ZnSe

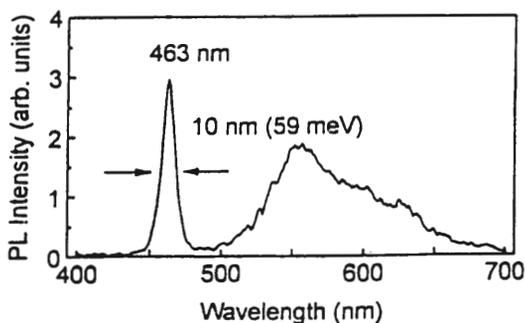


図4 フォトルミネッセンス・スペクトル

た分解して生成したアルキル基などが基板表面を覆い原子の基板への吸着を阻害することが考えられる。このため、成長温度に最適値が存在するものと思われる。図4に室温で測定したフォトルミネッセンス・スペク

トルの1例を示す。まだ、成長条件の最適化は行っていないが、それでもバンド端の発光(波長463 nm)が支配的であることがわかる。

3. まとめ

低温で熱分解する有機金属材料として、DiPZn(ジ・イソプロピル亜鉛)とDtBSe(ジ・ターシャリー・ブチル・セレン)を見だし、MOMBEにおいて深い準位を形成しないと期待されるZnSeのプリ・クラッキング・フリー成長に成功した。現在、ZnSeのP型ドーピング制御が急務とされており、各研究機関で意欲的に研究が進められている。今後、成長メカニズムとドーピングとの関連を明らかにする事をめざし、緑青色発光素子の実現に向けて研究を継続していく予定である。

【註および参考文献】

- [1] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, *Electron. Lett.* vol.29, 1488 (1993).
- [2] H. Oniyama, S. Yamagata, and A. Yoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.28, L2137 (1989).
- [3] Y. H. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.30, L555 (1991).
- [4] Y. Kawakami, T. Toyoda, Sz. Fujita, and Sg. Fujita, *J. Cryst. Growth*, vol.136, 371 (1994).
- [5] I. Suemune, Y. Kunitsugu, Y. Kan, and M. Yamanishi, *Appl. Phys. Lett.*, vol.55, 760 (1989).
- [6] T. Yasuda, K. Hara, I. Mitsuhashi, and H. Kukimoto, *Oyobuturi* vol.55, 1024 (1986).

STMによるSi表面へのAlCl₃吸着過程の観察と反応表面での原子・分子操作

光材料研究分野

植杉克弘

* 広島大学工学部

滝口隆晴*, 吉村雅満*

東北大学金属材料研究所 八百隆文

Si (111) 清浄表面への AlCl₃ 吸着初期過程の観察と吸着表面における原子・分子操作を走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて行った。AlCl₃ は室温で解離吸着し、Cl 原子が Si アドアトム真上に吸着する。Cl 原子はコーナーアドアトムよりもセンターアドアトムに優先的に吸着する。原子・分子操作では、正負両方のパルス電圧で Cl 単原子の引き抜きに成功し、脱離確率はパルス電圧の極性やトンネルコンダクタンスに依存する。さらに吸着分子の移動、脱離、解離にも成功した。

1. はじめに

ハロゲン系ガスは Si 表面と強い反応性を示すため、反応性イオンエッチングやエピタキシャル成長などのプロセスに用いられているが、近年の素子の微細化に伴い原子レベルでの素過程の認識が必要となってきた。表面反応プロセスは、X 線光電子分光法 (XPS)^[1]、低速電子線回折 (LEED)^[1,2]、TPD 法^[3,4] などにより調べられているが、これらの手法では比較的大きな対象領域内で平均的な情報を見ており、原子レベルでの吸着サイトや吸着状態などを含めた微視的な反応機構に関しては解明されていない。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子レベルの分解能で固体表面の幾何学的構造及び電子的構造を知ることが可能であるため、表面反応のミクロスコピックな過程の解析に適した手法と言える。また、STM は表面観察だけでなく、原子オーダーからナノオーダーの表面微細加工の手法としても注目されている^[5,6]。

本報告では、STM を用いて、Si (111) - (7 × 7) 表面への AlCl₃ 分子の吸着プロセスのメカニズムの解明と、吸着表面において原子・分子操作を行ったので報告する。

2. 実験

実験に用いた装置は、STM 室、試料処理室、試料導入室の 3 室からなる超高真空 STM 装置であり、STM 室の真空度は 10⁻¹¹Torr 台である。探針は電解研磨したタングステン線、試料基板は n 型 Si (111) ウェーハ (抵抗率 0.1~1 Ωcm) を用いた。試料は約 500°C で半日ガス出しを行った後、約 1,200°C の瞬間加熱により清浄化した。STM で試料表面が (7 × 7) 再配列構造で覆われていることを確認した後、試料表面を AlCl₃ ガスに 0.1~50 L [1 Langmuir (L) = 1 × 10⁻⁶Torr・s] さらにした。反応表面での原子・分子操作は、STM 探針-試料間にパルス電圧を印加することにより行った。パルス電圧は、パルス幅を 10 ms に固定し、電圧が -7 V ~ +7 V、ギャップコンダクタンスが 10 nA/V と 100 nA/V の条件で行った。

3. 結果および考察

3.1 吸着プロセス^[9]

図 1 は Si 清浄表面を室温で AlCl₃ ガスに 0.1 L さらにした後の STM 像を示す。実線は同一場所の単位胞を示す。試料バイアス電圧は (a) 1.15 V, (b) 1.96 V であり、バイアス電圧によりコントラストに大きな変化を示すサイトが数多く観察される (A~E)。清浄表面で

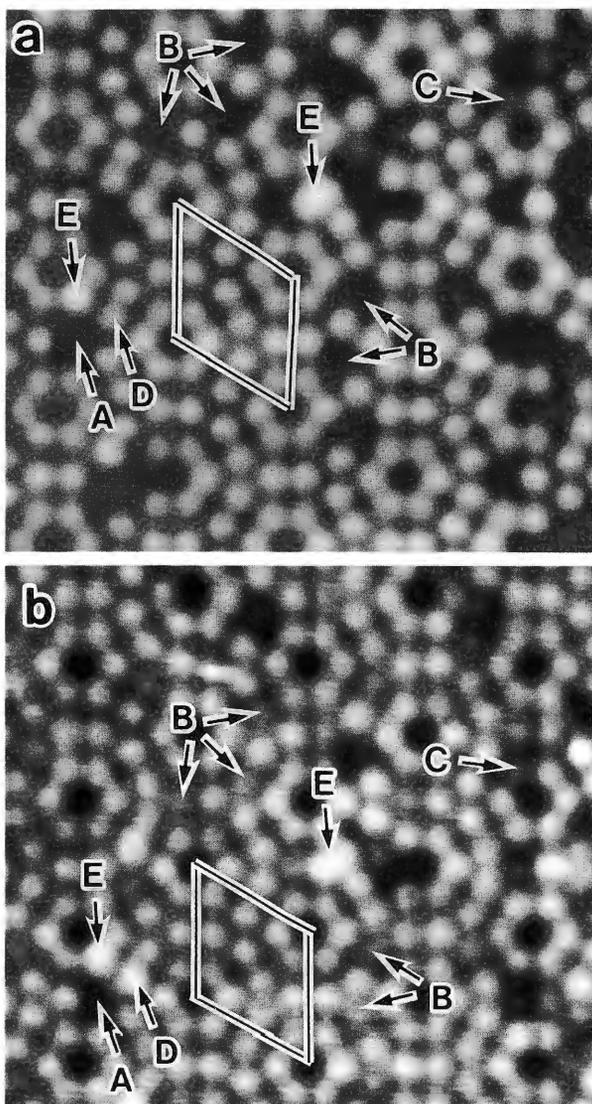


図1 AlCl_3 を 0.1 L 吸着させた後のSTM像
 ($I_t = 1.1 \text{ nA}$, $17 \times 16 \text{ nm}^2$, (a) $V_s = 1.15 \text{ V}$, (b) $V_s = 1.96 \text{ V}$)

はこのような変化は観察されないため、これらの表面構造の変化は AlCl_3 の吸着に付随するものである。A サイトは電圧にかかわらず常に見えないため、Si アドアトムの欠損 (vacancy) であると考えられる。B サイトは(a)では vacancy のように見えるが、電圧を大きくした(b)では明るさの強度が周りに対して相対的に大きくなり原子像が観察され、アドアトムは存在していることがわかる。Si 表面への Cl 吸着については、すでに Boland らが STM 観察を行っており、Si-Cl という結合状態でアドアトムの直上に吸着する^[10,11]。この配置および構造はエネルギー理論計算によっても安定性が示されている^[12]。図1の B サイトは、Boland らによ

る Cl が吸着したアドアトムサイトでの観察結果と類似の特性を示している。すなわち、アドアトムのダンダリングボンドが Cl によって終端されると、結合によりダンダリングボンド準位が消失し、代わって Si-Cl ボンドによる新しい準位がフェルミ準位の下 2.5~6 eV の位置に形成される^[13]。そのため、低バイアス電圧ではそのサイトはあたかもアドアトムが欠損している様に観察され、高いバイアス電圧では Si-Cl 結合バンドの裾が観察されるため、Cl 吸着サイトが見えるようになる。これより、B サイトは Si-Cl であると推測され、 AlCl_3 分子が室温で解離吸着し Cl 原子が生じたものと思われる。その他、バイアス電圧の変化にかかわらず暗い C サイト、(a)ではアドアトムと区別がつかないが(b)では明るく見える D サイト、電圧の変化にかかわらず明るい E サイトなどが観察された。Boland らの結果では、B タイプ以外の変化は観察されていないため、C~E サイトでは AlCl_3 分子あるいは解離反応に伴い生じた副生成物 (AlCl_x) が Si 表面に吸着していると考えられる。

Cl 原子の吸着サイトに注目すると、圧倒的にセンターアドアトムサイトに吸着しており、センターアドアトムはコーナーアドアトムに比べて反応性が高いことがわかった。この選択性は、暴露量が小さいときはほど顕著に見られ、暴露量の増加に伴い未反応サイトが減少するためその傾向は鈍る。サイトによる反応性の違いがある理由としては、 (7×7) 再配列構造のもつ固有の電子状態によるものと考えられる。 (7×7) 表面にはいくつかの電子状態の異なる原子が存在する。レストアトムはアドアトムからの電荷移動により電子が豊富なドナー状態であり、逆にアドアトムは電子が乏しくアクセプター状態である^[14,15]。 AlCl_3 は 440°C 以下では Al_2Cl_6 の二量体分子 (図2) で存在し、分子はルイス酸であるためドナー状態であるレストアトムに

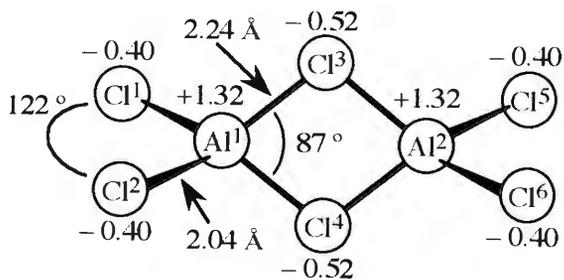


図2 Al_2Cl_6 の分子構造および電子構造

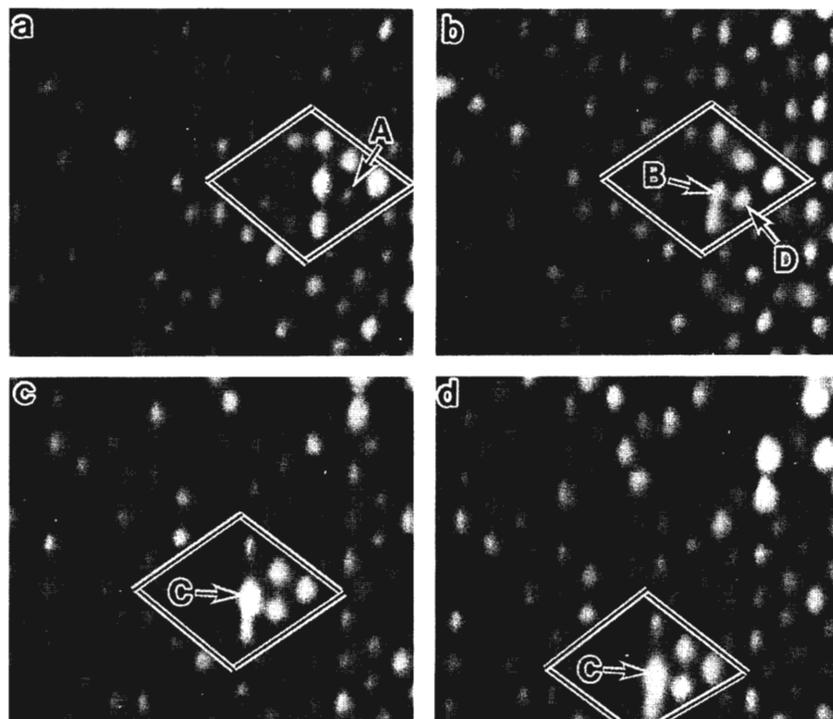


図3 AlCl_3 を 0.1 L 吸着させた表面のSTM像
($V_s = -1.15 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $7.5 \times 6.7 \text{ nm}^2$, 60 sec/frame)

優先的に吸着すると考えられる。分子内では、Al は正、Cl は負に帯電しているため、一方の Al 原子 (Al^+ あるいは Al^2) がレストアトムサイトに位置する。Al 原子 (例えば Al^+) と Cl 原子 (Cl^- あるいは Cl^0) の距離は約 0.46 nm であり、これはレストアトムと隣接するアドアトムの距離 (約 0.44 nm) にほぼ等しい。したがって、Cl 原子 (Cl^- あるいは Cl^0) は Al 原子 (Al^2) との結合を断ち切り、隣接するアドアトム上に解離吸着するものと考えられる。センターアドアトムはコーナーアドアトムと比べて、よりアクセプター状態にあるため Cl 原子との反応性が高い。さらに、レストアトムの周りには、センターアドアトムが 2 個、コーナーアドアトムが 1 個隣接しており、確率統計的にもセンターアドアトムのほうが反応しやすい。これらの理由から、解離塩素原子のサイトによる反応選択性が生じると考えられる。

図 3 は 60 秒間隔で観察した吸着表面の STM 像であり、実線は同一場所の単位胞を示す。(a)ではアドアトム以外のサイト (矢印 A) に、分子の吸着に付随するものと思われる明るいドットが観察される。このドットは、(b)ではレストアトムサイト (矢印 B) に移動し、最終的にセンターアドアトムサイト (矢印 C)

上で落ち着いている。(b)の矢印 D で示すセンターアドアトムは(a)では観察されないが、吸着分子が B サイトに移動すると観察される。これは吸着分子が室温で表面を移動していることを示唆しており、吸着分子との弱い化学吸着によりアドアトムの電子状態が変化しているためと考えられる。吸着分子の移動は、レストアトムサイトを中心に生じており、 Al_2Cl_6 がレストアトムサイトに吸着した状態で回転し、最終的に AlCl_3 がセンターアドアトムに解離吸着したものと考えられる。このように、吸着初期過程ではレストアトムは非常に重要な役割を担っていることがわかる。

3.2 反応表面での原子・分子操作^[16]

図 4(a)は AlCl_3 を 5 L 吸着させた後の STM 像を示す。+印で示しているセンターアドアトムサイトは前述したように Cl 原子の吸着によりアドアトムのダングリングボンドが終端され、STM 像では暗くなっている。探針を +印の位置に移動しパルス電圧 ($V_p = 6 \text{ V}$, 10 ms , 100 nA/V) を印加した後の STM 像を(b)に示す。吸着 Cl 原子が脱離し、アドアトムが現れている (矢印)。Cl 原子の選択引き抜きは、正負両方のパルス電圧で生じたが、試料が正の場合が確率は高い。脱離

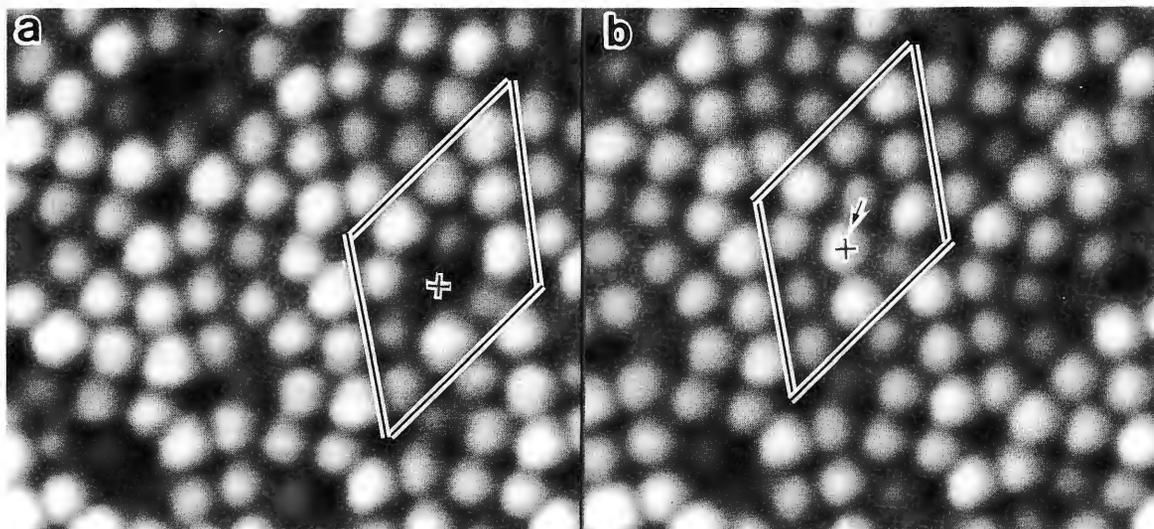


図4 パルス電圧 ($V_p=6\text{ V}$, 10 ms , 100 nA/V) 印加による吸着Cl原子の選択脱離(a)加工前, (b)+字印上でパルス電圧を印加した後の表面($V_s=-1\text{ V}$, $I_t=0.6\text{ nA}$, $7.8 \times 7.8\text{ nm}^2$)

確率はトンネルコンダクタンスにも依存し, 100 nA/V の場合が 10 nA/V の場合よりも高く, しきい値電圧の大きさも 100 nA/V の場合 $\sim 4\text{ V}$, 10 nA/V の場合 $\sim 5\text{ V}$ である。また, 同様な手法により吸着分子の移動, 脱離, 解離にも成功した。

Cl 原子脱離のメカニズムとしては, 電界蒸発機構^[17], 近接した探針-表面原子の波動関数の重なりによる原子引き抜き現象^[18]などが考えられる。吸着分子の移動, 脱離, 解離では, パルス電圧により生じた電界と吸着分子の分極との相互作用^[19]などによるものと考えられるが, 結論を得るにはより詳細な理論的, 実験的検討が必要である。

4. まとめ

STM を用いて, AlCl_3 の Si (111) 清浄表面への吸着初期過程と反応表面での原子・分子操作を行った。 AlCl_3 は室温で解離吸着し, Cl はアドアトム直上に吸着する。その吸着プロセスは, まず Al_2Cl_6 分子がレストアトムサイトに吸着し, そして Cl が隣接するアドアトム上に解離吸着する。Cl はコーナーアドアトムよりもセンターアドアトムに優先的に吸着し, これは (7×7) 表面の電子的及び幾何学的構造を反映している。原子・分子操作では, パルス電圧印加により Si 表面上に吸着している Cl 原子を選択的に引き抜くことが可能であることを示した。さらに, 吸着分子の移動, 脱離, 解離も可能であることを示した。

【参考文献】

- [1] R. D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, F. J. Himpsel, K. Wandeltand and W. Steinmann, Phys. Rev. B 32, 8057 (1985).
- [2] W. Sesselmann and T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 1507 (1985).
- [3] P. Gupta, P. A. Coon, B. G. Koehler and S. M. George, Surf. Sci. 249, 92 (1991).
- [4] J. Matsuo, F. Yannick and K. Karahashi, Surf. Sci. 283, 52 (1993).
- [5] S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa, Appl. Surf. Sci. 60/61, 643 (1992).
- [6] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssinck and J. Dieleman, Appl. Phys. Lett. 55, 1312 (1989).
- [7] D. M. Eigler and E. K. Schweitzer, Nature 344, 524 (1990).

- [8] K. Uesugi, K. Sakata, S. Kawano, M. Yoshimura and T. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 2814 (1993).
- [9] K. Uesugi, T. Takiguchi, M. Yoshimura and T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 2008 (1994).
- [10] J. S. Villarrubia and J. J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 63, 306 (1989).
- [11] J. J. Boland and J. S. Villarrubia, *Phys. Rev. B* 41, 9865 (1990).
- [12] P. K. Larsen, N. V. Smith, M. Schluter, H. H. Farrell, K. M. Ho and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* 17, 2612 (1978).
- [13] M. Schluter and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 17, 716 (1978).
- [14] R. Wolkow and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1049 (1988).
- [15] Ph. Avouris and R. Wolkow, *Phys. Rev. B* 39, 5091 (1989).
- [16] T. Takiguchi, K. Uesugi, M. Yoshimura and T. Yao, *Appl. Surf. Sci.* (in print).
- [17] T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* 44, 13703 (1991).
- [18] K. Hirose, Ph. D Thesis (1993).
- [19] L. J. Whitman, Joseph A. Stroscio, R. A. Dragoset and R. J. Celotta, *Science* 251, 1206 (1991).

新しい共役ケトン系有機非線形光学材料の開発

量子機能素子研究分野 川 俣 純, 井 上 久 遠

高効率かつ高性能な新しい2次有機非線形光学材料を、独自の分子設計指針の下に開発した。我々が開発した材料の特徴と2次有機非線形光学材料開発の現状や課題について簡単に紹介する。

1. はじめに

近い将来、光エレクトロニクス時代の時代が訪れると言われているが、その際、光を制御する素子として非線形光学材料の役割は極めて重要なものとなる。

有機非線形光学材料には、無機材料と比べて以下のような特徴がある^[1]。(1)有機材料の光学的非線形性の起源は、主として分子内非極在 π 電子にあるため、原理的に分子レベルの光学的非線形感受率(超分極率)が極めて大きい。(2)分子内非極在 π 電子は格子振動の影響を受けないため、無機材料に比べて極めて速い応答速度(10^{-14} s)が達成できる。(3)分子結晶であるため、結晶に誘起される巨視的な電気分極は、構成する個々の分子の超分極率を起源とするが、分子の超分極率は分子内に電子供与性基(ドナー)と電子吸引性基(アクセプター)を導入することにより容易に大きくすることができる。(4)さらに、共有結合結晶(無機材料)に不可避な結合の乱れを伴った格子欠陥が分子結晶には原理的に存在しないので、純度の高い良質な有機結晶は、耐光損傷性が高い。

したがって、これまで数多くの有機非線形光学材料が報告されてきたが、それらの多くは超分極率の点で有利なニトロアニリン骨格を基本とした物質であった。しかるに、ニトロアニリン誘導体は、吸収端波長が長く(パラニトロアニリンで490 nm)可視光透過性が悪いという本質的な欠点をはじめ、結晶性の悪さ・昇華性をもつ・有害性を呈す、といった使い難さもある。にも拘らず、ニトロアニリン誘導体以外の研究例は極めて少なく、また数少ない研究例も化合物を合成し、簡便な評価をしたに過ぎないものがほとんどで

あった。

2. ビス(ベンジリデン)シクロアルカノン誘導体について

分子超分極率は、第一励起エネルギー、遷移双極子モーメント、振動子強度が大きいものほど大きいとされている^[1]。我々は、ニトロベンゼンに比べアセトフェノンの振動子強度が大きいことに着目し、共役カルボニル化合物による二次の有機非線形光学材料を開発しようと考えた。

二次の非線形光学効果は結晶構造に反転対称中心が存在すると原理的に0になってしまう。したがって、材料設計では分子構造制御のみならず結晶構造の制御についても十分考慮しなければならない。有機結晶は分子性結晶であり、一般になるべく隙間を作らないようにパッキングする特徴をもつ。そこで、折れ曲がった構造の共役ケトンを設計することにより、分極軸の方向が一方向に揃った結晶構造を誘起しようと考えた。そして、分子形状が折れ曲がったビス(ベンジリデン)シクロアルカノン(BBCA:構造式・表1)を設計し種々の誘導体を合成した。

合成した物質の分子構造と二次の非線形光学効果について、まず有機非線形光学材料の一次スクリーニングに良く用いられているKurtzらの粉末法^[2]で評価した。幾つかのBBCAについて、対尿素比の光第二高調波(SH)強度を表1に示した。素性の良いアクセプターを用いたことで、ドナーを有しない物質からも対尿素比数十倍にも及ぶ高いSHG活性が認められている。吸収端波長は表に示した一連の化合物について400~440 nmで、ニトロアニリン類に比べ大幅な改善

表1 BBCAの構造と Kurtz 法による SH 強度 (×urea)

No./A	R	H	CH ₃	CH ₃ O
1/		12	30	19
2/		2.9	0.8	1.2
3/		0	0.8	0
4/		0	25	2.1
5/		10	0	18
6/		2.8	23	20
7/		0	0.9	0
8/		5.9	8.0	1.4
9/		3.6	16	0

が認められた。表に示した BBCA からは、確率約 75% で SHG 活性が認められた。この事実は、我々の分子骨格設計の方針が成功したことを意味している。

さらに、素子としての展開を図るには、結晶としての性能解析が必須となる。そこでまず、幾つかの BBCA について、X 線による結晶構造解析を行った。その結果を表 2 に示す。個々の分子が有する双極子モーメントを最も効率良く波長変換に用いることが可能な空間群は、 $m \cdot 2 \cdot mm2$ の 3 種である。然るに、空間群 m や 2 は結晶軸と光学軸が一致しないので、デバイス化には不都合が多い。そのため、波長変換材料としては、空間群 $mm2$ を誘起できる事が望ましい。BBCA では、多くの SHG 活性な物質が空間群 $mm2$ に属しており、波長変換素子としての応用上都合のよい結晶構造がもたらされていた。結晶構造の代表的例として、2, 5-bis(4'-methoxybenzylidene)cyclo-

表2 代表的な BBCA 結晶の空間群

中心環 No.	置換基 R	SH (×urea)	点群	空間群	β	ref.
1	H	12	222	C222 ₁		
1	CH ₃	30	mm2	Pca2 ₁		
1	CH ₃ O	19	mm2	Cmc2 ₁		
1	C ₂ H ₅	0	2 / m	C2/c	97.56°	
1	Br	20	mm2	C2mb		
2	H	2.9	2	P2 ₁	111.38	3
3	H	0	2 / m	P2 ₁ /c	121.39	4
4	CH ₃	25	2	P2 ₁	119.21	
6	CH ₃	23	mm2	Pnm2 ₁		
9	H	3.6	m	Pc	104.06	
9	CH ₃	16	2	P2 ₁	94.09	

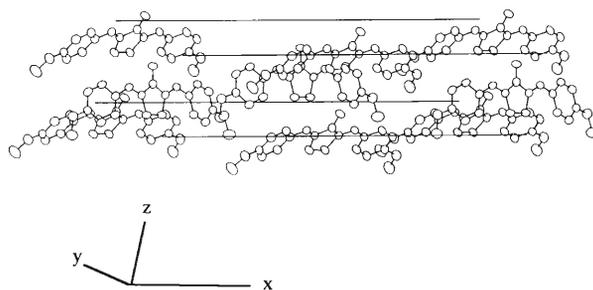


図1 ORTEP drawing for A=1; R=CH₃O-

pentanone (A=No.1; R=CH₃O) の ORTEP 図を図 1 に示す。空間群 $mm2$ に属する BBCA 誘導体の結晶構造は、すべて類似したパッキングであった。

さて、Kurtz 法は、位相整合する非線形光学定数 (d 定数) の大きさを簡便に比較する手段ではあるが、定量性の点では信憑性が極めて低い。そこで、Kurtz 法による SH 強度が比較的大きく、かつ結晶性に優れた二つの物質 (BBCP; 2, 5-bis(benzylidene)cyclopentanone; A=No.1, R=H と、MBBCH; 2, 6-bis-(4'-methylbenzylidene)-4-tert-butylcyclohexanone; A=No.6, R=CH₃) についてさらに詳しく調べてみた。

まず、それぞれの結晶データと各軸方向の屈折率を表 3 に示す。屈折率の異方性が大きいため何れの物質においても位相整合が可能であることがわかる。このデータに基づき、メーカーフリッジ法により d 定数を求めた。メーカーフリッジパターンの一例として BBCP の d_{11} を図 2 に示す。黒丸は測定値、実線は表 3 の屈折率から求めた理論曲線である。これらは実験誤差範囲内で非常によく一致していることがわかる。

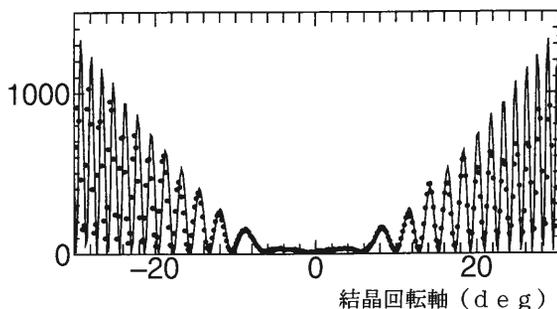
表3 BBCA と MBBCH の結晶データと屈折率

結晶データ	化合物	BBCP		MBBCH	
	点群	2 2 2		mm 2	
	空間群	C 2 2 2 ₁		P n m 2 ₁	
	a	11.803 Å		7.489 Å	
	b	5.702 Å		23.428 Å	
c	20.884 Å		5.941 Å		
屈折率	波長	532 nm	1064 nm	532 nm	1064 nm
	n _x	1.873	1.762	1.596	1.471
	n _y	1.759	1.675	1.950	1.712
	n _z	1.827	1.750	1.711	1.557

表4 BBCA 結晶とニトロアニリン誘導体結晶の比較

化合物	空間群	$d_{ij} / \text{pm V}^{-1}$	$\lambda_{\text{cut}} / \text{nm}$
BBCP	C 2 2 2 ₁	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=7$	435
MBBCH	P n m 2 ₁	$d_{31}=15, d_{32}=12$	435
MNA	C c	$d_{11}=230, d_{12}=30$	500
m-NA	P b n 2	$d_{31}=24, d_{33}=23$	480
MAP	P 2 ₁	$d_{22}=18$	550
POM	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9$	480
urea	42m	$d_{14}=2$	200
KTP	B mm 2	$d_{31}=6, d_{32}=5, d_{33}=12$	400

光第二高調波強度 / 任意単位

図2 BBCP のメーカーフリッジパターン (d₁₄, 波長 1.06 μm の YAG レーザーによる)

BBCP 誘導体のメーカーフリッジ測定の結果と前述のニトロアニリン誘導体の代表的な物質との比較を表4にまとめた。MNA の d_{11} は極めて大きい、空間群は単斜晶系であり、結晶軸と光学軸が一致しないのみならず、 d_{11} は位相整合出来ないテンソル成分である。それに対し、MBBCH の定数は $d_{31} = 15 \text{ pm/V}$ 、 $d_{32} = 12 \text{ pm/V}$ と MNA に比べれば小さいものの、非対角テンソル成分がいずれも大きな値をもつ。そのため、c 軸に対して垂直な偏光の入射光に対して c 軸平行な SHG 光を得る配置での位相整合により、位相整合可能な波長全般に亘って大きな有効非線形光学定数 d_{eff} をもつという特徴が見いだされた。因に波長 1.064 μm の入射光に対して $d_{\text{eff}} = 12 \text{ pm/V}$ であり、現在波長変換結晶として広く用いられている無機結晶 KTP の $d_{\text{eff}} = 4.2 \text{ pm/V}$ に比べ約 3 倍という高い変換効率をもつことを見いだした。

さらに特徴的な事として、結晶状態での吸収端波長が、ニトロアニリン系化合物に対して大幅に短波長化

されている事が挙げられる。このことは、BBCA 誘導体が、より広範な波長変換の応用に供し得るということの意味している。

付け加えれば、これら BBCA 結晶は、融点も高く、昇華性や吸湿性がなく極めて安定であり、应用上取り扱いやすいという特徴も有している。

さて、詳しい解析をした材料から極めて应用上興味深い結果が得られた訳であるが、前述のように Kurtz 法による SH 強度の比較は材料の真の性能の比較にはなり得ず、正確に非線形光学定数を知るためには大型かつ良質な単結晶を育成し、屈折率を測定した上、メーカーフリッジ測定を施すという多大な労力と時間を必要としていた。しかるに、ごく最近、粉末試料の非線形光学定数の最大のテンソル成分を極めて正確に見積もることができる SHEW (全反射) 法^[5]が開発された。そこで、開発者に協力して戴き、Kurtz 法による結果が比較的良好であった物質について SHEW 法によっても性能を見積もった。その結果を表5にまとめた。これらの数値は *m*-ニトロアニリン (*m*-NA) 比の非線形光学定数である。

SHEW 法により得られた値と、メーカーフリッジで求めた BBCP や MBBCH の *d* 定数の最大のテンソルの値とは極めてよく一致している。この SHEW 法測定により、MBCP (2,5-bis(4'-methylbenzylidene)cyclopentanone; No.1, R=CH₃) から *m*-NA 比で 2.7 倍の SHG が認められた。この値は現在までに報告されている空間群 mm 2 に属する化合物の中でもかなり大きな値である。X 線結晶構造解析によれば、MBCP と MBBCH とは極めて類似した結晶構造をもつ。それ故、MBCP の非線形光学定数も位相整合に適

表5 BBCAのSHEW法によるSH強度 (×m-NA)

No./A	R	H	CH ₃	CH ₃ O
1/		0.34	2.7	0.69
2/		未測定	未測定	未測定
3/		0	weak	0
4/		0	0.58	weak
5/		未測定	0	0.41
6/		weak	0.53	0.68
7/		0	weak	0
8/		weak	0.71	weak
9/		0.27	0.36	0

した非対角テンソルが大きいものと推察される。したがって、MBCPは極めて優れた有機非線形光学結晶だと結論できよう。

3. モノベンジリデンシクロアルカノンについて

以上述べてきたBBCA誘導体は、共役系の中に2つの芳香環を有するため、どうしても吸収端波長が400 nm 台前半になってしまう。然るに、可視光領域に吸収のないSHG結晶に対するニーズも高い。そこで我々

は、ベンジリデン基を1つにしたベンジリデン-D-カンファー誘導体なども開発し、優れた可視光透過性と波長変換性能を両立させることにも成功した^[6]。

4. 終わりに

以上、量子機能素子分野で開発したケトン系有機材料について概説した。

有機非線形光学材料は、近年大きな注目を集め、盛んに研究されてきたが、まだ広く実用に供されてはいない。応用方法や用途については様々な提案がなされているが、まずは波長変換に応用するというのが妥当なところであろう。波長変換素子としての使用には、屈折率の異方性を利用した位相整合が必須であり、MNAの様にd定数が大きな結晶が必ずしも変換効率の高い結晶とはならない。即ち、関与する光の波長により位相整合条件は異なるため、ある用途には優れた結晶も他の用途には全く使えないというケースもある。以上を鑑みれば、単結晶を用いた詳細な物性の測定を行わなければ真に応用上価値のある優れた材料は発見できない。

有機物単結晶の物性測定には、無機材料とは異なる特別なノウハウを数多く必要とする。そのため、正しく評価された材料が少なかった。我々は試行錯誤の結果、そのノウハウを獲得し、現在精力的に測定や解析を行っている。そして、前述のように波長変換素子として極めて有望な物質を幾つか発見することに成功した。

今後はこれまでの研究で得られたノウハウを生かし、未評価の有望な材料についても詳しく評価し、有機材料による高効率波長変換が一日も早く広く実用に供されるよう努力を続ける。

【参考文献】

- [1] 後藤義隆, 中山雅陽, 佐々木敬介, 「化学と工業」, 42巻8号, 1377 (1989).
- [2] S. K. Kurtz and T. T. Perry, J. Appl. Phys., 39, 3798 (1968).
- [3] C. R. Theocharis, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motevalli and M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 71 (1984).
- [4] Z. Jia, J. W. Quail, V. K. Arora and J. R. Dimmock, Acta Cryst., C45, 285 (1989).
- [5] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa and Y. Taniguchi, J. Appl. Phys., 75, 4332 (1994).
- [6] J. Kawamata and K. Inoue, Chem. Lett., 921 (1993).

核酸単分子膜による分子認識

分子認識素子研究分野 居 城 邦 治

生体内では様々な分子レベルでの認識を行っており、分子認識を理解することは分子生物学上たいへん重要である。界面での分子認識を研究するために、気液界面における塩基対形成をモデルとした、オクタデシルシトシンの気液界面単分子膜の π -A 曲線測定と蛍光顕微鏡観察を行った。オクタデシルシトシン単分子膜は、10 mM 以上の NaCl 水溶液上で安定した単分子膜を形成した。他のヌクレオシドに比べ、グアノシンを含む水溶液上では π -A 曲線は著しく変化し、オクタデシルシトシンがグアノシンを塩基対形成により認識していることが示唆された。一方、蛍光顕微鏡観察では、どのヌクレオシド水溶液上でもオクタデシルシトシン単分子膜の結晶形態は変化しており、オクタデシルシトシンは4種のヌクレオシドを識別していることが示唆された。しかしグアノシンとだけに特異的なキラルな結晶形態が見られ、 π -A 曲線測定結果との相関が示された。

1. はじめに

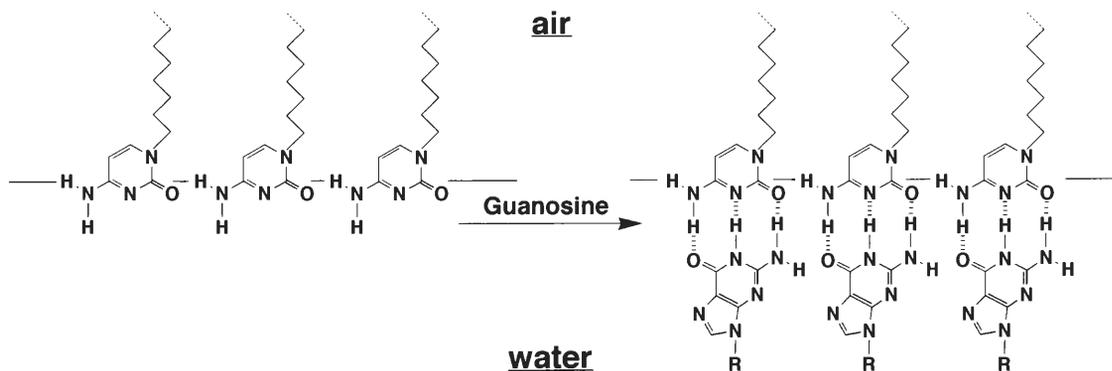
生体は分子レベルで様々な認識を通して生命維持をしている。たとえば、非自己化合物から自己を防衛する、つまり免疫の基となる抗原-抗体反応や、生体内での化学反応をつかさどる酵素反応、転写された一本鎖 DNA 同士が二重らせんになるハイブリッド形成反応などがそれである。いずれの反応も、巨大分子（タンパク質）対巨大分子、巨大分子対低分子、低分子対低分子など、特定の相手のみを認識する特異的な反応である。これらの反応は分子認識と呼ばれ、静電相互作用、水素結合、分散力、電荷移動相互作用、疎水結合を駆使した精密な認識が行われている^[1]。近年、低分子間の分子認識に対する関心は増加する一方で、これはホスト分子がゲスト分子を捕らえるホスト-ゲスト化学とも呼ばれている。これらの研究の多くは、水中や有機溶媒中での分子分散系で行われた。一方、生体内での分子認識は、タンパク質表面や生体膜表面などの界面で不均一に行われている。このような環境での分子認識の研究は重要ではあるが、あまりなされていなかった。

これまで Ringsdorf ら^[2] や国武ら^[3] は生体内界面のモデルである気液界面で、水素結合を用いた分子認識を主に表面圧-分子占有面積曲線(以下 π -A 曲線と

する)の測定により研究を行ってきた。しかし、この測定方法では界面内の一次元方向の情報しか得ることができず、分子認識の研究には不十分であると考えられる。筆者はこれまでマイクロバランスとして知られる水晶発振子電極上に一本鎖オリゴ DNA を固定化して、相補的なオリゴ DNA との協同的な水素結合によるハイブリッド形成を観察してきた^[4]。本研究では、一分子対一分子の核酸間の水素結合による分子認識に着目して、水面単分子膜を形成する核酸誘導体アルキルシトシンを合成した。水中での一分子対一分子の塩基対形成はエネルギー的に困難であることは良く知られているが、気液界面はバルクの水とは異なり誘電率がかなり低く、水素結合を形成しやすい環境である可能性は高い。そこでスキームに示すような気液界面での単分子膜と溶質間の分子認識(塩基対形成)を表面圧-分子面積曲線で観察、さらに気液界面内の二次元の情報を得ることのできる蛍光顕微鏡を用いて検討した。シトシン残基と特に安定した水素結合を形成できるグアニン誘導体の特異的に認識できると期待される。このような種々の手法の組み合わせにより、より正確な界面での分子認識過程の検討を行うことができる。

2. オクタデシルシトシン単分子膜

単分子膜の物性は π -A 曲線にはっきりと反映され



Scheme. Molecular structure and molecular recognition of alkyl cytosine at the air/water interface.

る。 π -A 曲線とは、単分子膜形成化合物の分子占有面積と表面圧力の関係を示す二次元の相図である。実験的としては、テフロン被覆した金属の水槽に水を張り、オクタデシルシトシン^[5] (以下 C_{18} -Cyt と略す) のクロロホルム-エタノール混合溶液を展開し、十分に溶媒が蒸発した後に単分子膜で覆われている水面の面積が減少するようにテフロン製のバリアーで徐々に圧縮して、表面圧力の変化を記録するものである。単分子膜は、圧縮によって二次元の気体、液体、および固体の相状態を経て、分子固有の面積 (極限占有面積) より小さな面積まで圧縮されると、二次元構造が崩壊し三次元の固体あるいは液体に転移する。

図 1 に種々の濃度の NaCl 水溶液上に展開した C_{18} -Cyt の単分子膜の π -A 曲線を示す。NaCl が 5 mM で

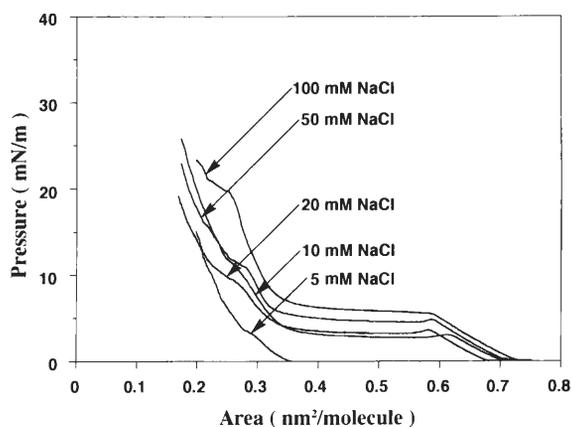


Figure 1. Effect of concentrations of NaCl on pressure-area isotherms of octadecyl cytosine at 20 °C.

の崩壊圧 (二次元構造が崩壊する圧力) は約 3 mN/m と大変低く、不安定な単分子膜を形成していることがわかる。 C_{18} -Cyt のシトシン残基の親水性があまり高くないことが原因であると考えられる。それに対して NaCl 濃度を 10 mM 以上にすると、固体と液体の混在した固体-液体混合相が出現し、さらに崩壊圧も 10 mN/m 以上に上昇することから安定した単分子膜が形成されていることがわかった。一般に核酸は金属イオンと配位することが知られており、この場合もシトシン残基に Na^+ イオンが配位することにより親水性が増大して、安定した単分子膜が得られたと考えられる。

3. π -A 曲線測定によるヌクレオシドの認識

DNA や RNA では、グアニン-シトシン、アデニン-チミン (ウラシル) 間で相補的な塩基対となり二重らせんを形成する。図 2 には、 C_{18} -Cyt と塩基対を形成すると期待されるグアノシンを含む水溶液上で測定した π -A 曲線を示す。グアノシンのみを含む水溶液上の π -A 曲線は、純水上の π -A 曲線に比べてあまり変化しておらず、どちらも不安定な単分子膜を形成した。おそらく純水上では C_{18} -Cyt は凝集しており、結果としてグアノシンと塩基対が形成できないものと思われる。それに対して 20 mM NaCl 水溶液上では、グアノシンの存在により π -A 曲線は著しく変化した。高い崩壊圧を持つ安定した単分子膜が形成されたことより、予想通り C_{18} -Cyt はグアノシンと相互作用していると考えられる。

分子認識において選択性は必要不可欠である。図 3 に

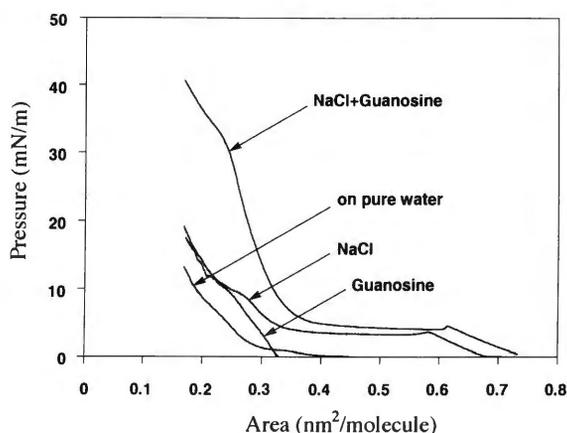


Figure 2. Pressure-area isotherms of octadecyl cytosine on 20 mM NaCl and/or 5×10^{-4} M guanosine at 20 °C.

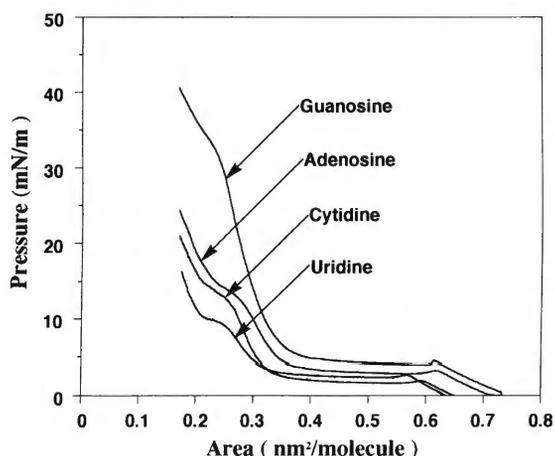


Figure 3. Pressure-area isotherms of octadecyl cytosine on 20 mM NaCl and 5×10^{-4} M nucleosides at 20 °C.

は、グアノシンの代わりにアデノシン、シチジン、ウリジンをそれぞれ含む 20 mM NaCl 水溶液上の π -A 曲線を示す。グアノシン以外のヌクレオシドでは π -A 曲線に大きな変化はなく、 C_{18} -Cyt 単分子膜と強く相互作用していないことがわかった。すなわち C_{18} -Cyt はグアノシンを特異的に認識して結合し、単分子膜の安定性を高めることが示された。

4. 蛍光顕微鏡によるオクタデシルシトシン単分子膜の直接観察

蛍光顕微鏡による気液界面単分子膜のその場観察

は、単分子膜の相状態の解明に威力を発揮し、現在では単分子膜や LB 膜の膜質制御における直接的なモニタリング法として注目されている^[6]。2 mol% のオクタデシルローダミンを蛍光プローブとして含む C_{18} -Cyt の単分子膜の直接観察を行った^[4]。低い圧力で単分子膜が流動的な状態にあるときには、蛍光プローブは単分子膜全体に均一に分布し蛍光顕微鏡の視野全体は明るく見える。一方、圧縮に伴って相転移が起こり、膜が結晶化しはじめると蛍光プローブは不純物として結晶相から流動相にはじきだされる。その結果、結晶相と流動相の明暗のコントラストとして単分子膜のイメージを得ることができる。

図 4 には 20 mM NaCl 水溶液上での C_{18} -Cyt 単分子膜の蛍光イメージを示す。直径約 15 μm の結晶と考えられる円形ドメインが多数観察された。図 5 にはウリジン、アデノシン、シチジン、グアノシンをそれぞれ含む 20 mM NaCl 水溶液上の C_{18} -Cyt 単分子膜の蛍光イメージを示す。ただしグアノシンの場合、水面上でグアノシンによる強い消光が起きるため気液界面での直接観察はできなかったため、ガラス基板にラングミュアー-プロジェクト法で 1 層だけ移し取り結晶形態の観察を行った。 π -A 曲線に大きな変化がなかったウリジン、アデノシン、シチジン水溶液上でも、 C_{18} -Cyt 単分子膜の蛍光イメージは図 4 とは異なっていることがわかった。これらの相互作用は π -A 曲線は変えないものの、 C_{18} -Cyt 単分子膜の結晶成長に著しい影響を与えていると考えられる。また π -A 曲線に大きな変化

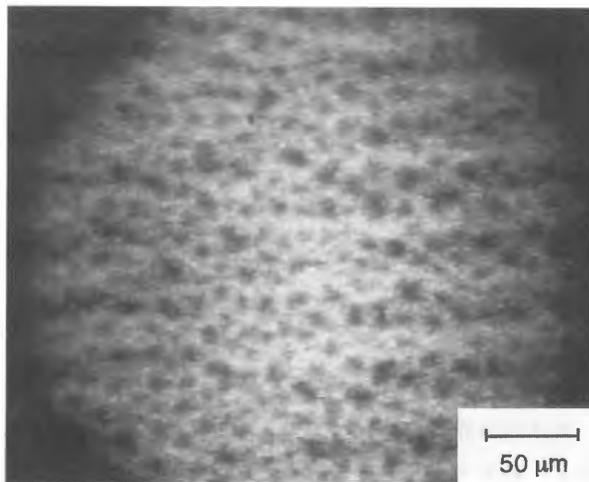
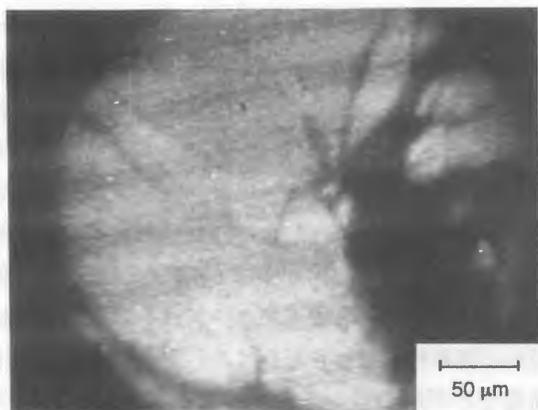
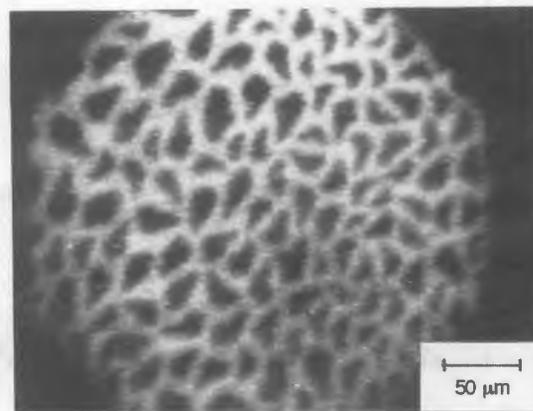


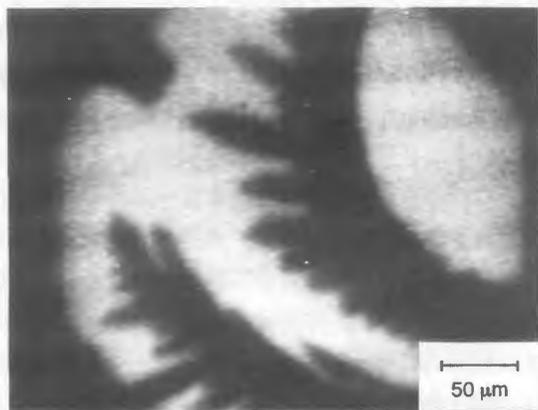
Figure 4. Fluorescent image of octadecyl cytosine monolayer on 20 mM NaCl at 20 °C.



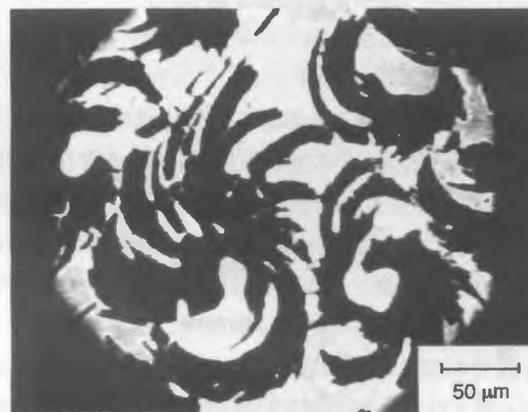
Uridine



Adenosine



Cytidine



Guanosine

Figure 5. Fluorescent images of octadecyl cytosine monolayer on 20 mM NaCl and 5×10^{-4} M nucleosides at 20 °C.

のあったグアノシンでは、全ての結晶が同じ向きに曲がったキラルなドメインが観察された。ヌクレオシドは光学活性な D-リボースを有しており、塩基対形成後の C_{18} -Cyt とグアノシンとの複合体が水面上で圧縮されていく過程で、D-リボース残基のキラルなパッキングがおこるのかもしれない。以上のことより単分子膜の蛍光イメージは、 π -A 曲線よりも微細な相互作用を観測できる有効な手段であることがわかった。

5. まとめ

生体内の界面（タンパク質表面や生体二分子膜表面など）のモデルとなる気液界面における分子認識を調べる目的で、新たに気液界面単分子膜を形成するオクタデシルシトシン (C_{18} -Cyt) を合成して、溶質のヌクレ

オシドとの相互作用を π -A 曲線と蛍光顕微鏡観察を組み合わせで検討した。 C_{18} -Cyt 単分子膜は 10 mM 以上の NaCl 水溶液上で安定した単分子膜を形成した。他のヌクレオシドに比べ、グアノシンを含む水溶液上では π -A 曲線は著しく変化し、 C_{18} -Cyt がグアノシンを特異的に認識していることがわかった。これは温度変化の実験からも水素結合による塩基対形成の結果であると思われる。一方、蛍光顕微鏡観察では、どのヌクレオシド水溶液上でも C_{18} -Cyt の結晶形態は変化しており、 C_{18} -Cyt と 4 種のヌクレオシドとの相互作用が示唆された。しかしグアノシンでは特異的なキラルな結晶形態が見られ、特に強い認識が示された。以上のことより気液界面単分子膜における分子認識を調べるには π -A 曲線測定だけでは不十分であり、蛍光顕微

鏡観察によって補える所は大きいと思われる。今後はこのモデル認識を用いて界面での分子認識の動力学等についてさらに検討するつもりである。さらに、現在

はまだなされてないが、蛍光イメージの形態変化を数値化することができれば界面の研究は大いに進歩するものと思われる。

【参考文献】

- [1] 小宮山真, 荒木孝二: 分子認識と生体機能 (朝倉書店, 東京).
- [2] K. Kitano and H. Ringsdorf, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2826-2828 (1985).
- [3] Y. Honda, K. Kurihara and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 681-684 (1991).
- [4] Y. Okahata, Y. Matsunobu, K. Ijio, M. Mukae, A. Murakami and K. Makino, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8299-8300 (1992).
- [5] K. Tohda, T. Tange, K. Odashima, Y. Umezawa, H. Furuta and J. L. Sessler, *Anal. Chem.*, **64**, 960-964 (1992).
- [6] M. Shimomura, K. Fujii, P. Karg, W. Frey, E. Sackmann, P. Meller and H. Ringsdorf, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1761-1763 (1988).

多重散乱媒質中での光吸収測定

超分子分光研究分野 西村 吾朗

多重散乱媒質中での光伝搬を Time-of-Flight 法と光子相関法により解析した。パルス光を媒質に入射すると散乱により光路長が長くなり時間的に広がった応答を示す。媒質に吸収が存在するときには光路長に応じて強度の減衰を受け、そのことを利用することにより媒質の吸光度が定量できることがわかった。一方、散乱光の電場相関は光路長分布関数の Laplace 変換の関係にあることを実験的に確かめ、その結果相関関数の時間シフトを調べることで、媒質の吸光度の定量化が可能であることを示した。

はじめに

生命活動を理解するためには、生体内での物質の流れを定量的に知ることが不可欠である。そのため従来からの生化学では、ある適当な状態で生体試料を固定し、適当な化学的あるいは物理的手法により定量してきた。これらの測定は基本的には破壊的測定が基本であるが、実際の生命活動を破壊し測定することになり、より高次の生命活動を研究する上では障害になる。そのため本研究分野では、非破壊的な手段として光を用い生体組織の吸収測定の定量化のための基礎的な実験を行ってきた。生体組織は、一般に組織の強い散乱とヘムタンパクなどに由来する強い吸収が光の透過を妨げ光学的測定を困難なものにしている。しかしながら、近赤外域の光に関しては、散乱係数が比較的小さくまた吸収も比較的小さいため、その透過光の測定が可能であることが知られている^[1]。しかし、強い散乱により光路に広がりが生じるため、吸光度などの定量的な測定手段は現在も確立していない。本稿では、本研究分野の最近の研究の中から、特に散乱光の時間的な応答の測定による吸収の定量化に関する研究と、散乱光の強度相関から媒質の吸収を定量化する研究について簡単に紹介する。

光路長分布の Time-of-Flight による測定

非常に濃い散乱体で散乱される光の伝搬を議論する場合、光のエネルギーの流れのみに注目し以下のよう

な輸送方程式で議論することが多い^[2]。

$$\left\{ \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \sigma \cdot \nabla + (\mu_s + \mu_a) \right\} I(\mathbf{r}, \sigma, t) = \mu_s \int_{\Omega} p(\sigma, \sigma') I(\mathbf{r}, \sigma', t) d\sigma' + q(\mathbf{r}, \sigma, t) \quad (1)$$

ここで、 p は散乱の位相関数、 q は光源、 μ_s, μ_a はそれぞれ散乱係数と吸収係数である。この式は、 μ_a が場所に依存しないとすれば変数分離され散乱光の時間応答は、

$$I(\mathbf{r}, \sigma, t) = I_0(\mathbf{r}, \sigma, t) \exp(-ct\mu_a)$$

と書けることが示される^[3]。ここで規格化しない光路長分布関数は、 $s = ct$ で与えられるため、吸収のない時の光路長分布関数を $P_0(s)$ とすると、

$$P\mu_a(s) = P_0(s) \exp(-\mu_a s) \quad (2)$$

となる。このことから、吸光度差は $\log\{P\mu_a(s)/P\mu'_a(s)\}$ の傾きを求めることにより定量できるはずである。

そのことを確かめるために、1 cm のガラスセルに入れた Intralipid 5% 溶液からの 90° 散乱の時間応答について、時間相関単一光子計数法で測定した。図 1 は、その結果である。ここで装置の時間分解能は約 120 ps (FWHM) であり、測定は 750 nm でおこなった。吸収物質としては CuSO_4 溶液を用いた。図に示されるように、吸収が増加するにつれ時間的に遅い部分の光強度がより減衰している。これはより遠くを伝搬してきた光に対しより吸収が寄与していることによる。さらに

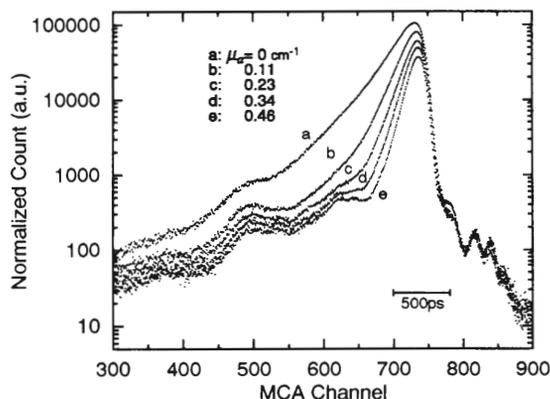


図1 Intralipid 5%試料からの散乱光の時間応答

この結果から装置関数をデコンボリューション法により取り除き吸収を含まない時間応答に対し比をとると、良い直線になった。このことは式(2)の示すことと一致する。そこでその直線の傾きを CuSO_4 濃度から予測される吸光度に対しプロットした図が図2である。結果は約10%ほど吸光度が大きく見積もられているものの、デコンボリューションの精度などを考え合わせると良い一致を示している。それに対し、吸光度の小さい2点が直線から大きくずれている。これは、 CuSO_4 と Intralipid との相互作用によりその領域で Intralipid が会合し散乱係数が大きく変化するためによるものであり、吸収による現象とは別である。したがって、この結果は吸光度差を散乱の時間応答より定量できることを示している。

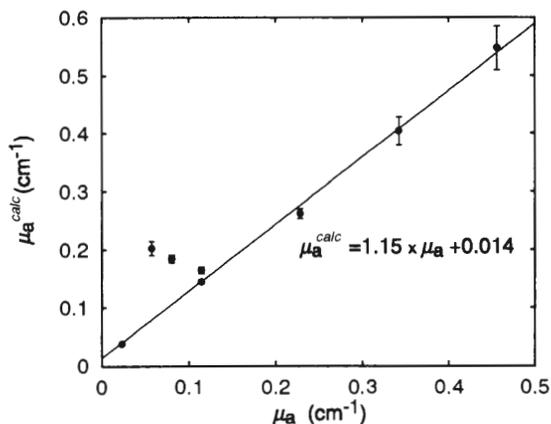


図2 時間応答から求めた光路長分布を用いて計算した吸光度

散乱光の光子相関測定

つぎに、散乱光の電場相関関数について考える。通常の単散乱領域での測定では、散乱光のゆらぎは散乱粒子のゆらぎを反映しており、その測定は高分子の形状などの測定に広く用いられている。多重散乱領域では、そのゆらぎが多重の散乱で積算されるため単散乱で得られる情報が隠されている。近年、そのような領域での電場の相関関数が次のような形で表されることが示された^[4]。

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E^*(t)E(t-\tau) \rangle / \langle E^*(t)E(t) \rangle$$

$$= \int_0^\infty ds P(s) \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0} \frac{s}{l^*}\right) \quad (3)$$

ここで、 $\tau_0 = (Dk_0^2)^{-1}$ で D は粒子の拡散定数、 k_0 は波数、 l^* は輸送平均自由距離である。この式は光路長分布関数の Laplace 変換が電場の相関関数を与えるとすることである。そこで、前項で用いた光の時間応答の Laplace 変換が散乱光の電場の相関関数と一致するかを確かめる。散乱光のゆらぎは前項で行ったのと全く同じ光学系を用い、光子相関法で測定した。求められた強度の自己相関関数は、Time-of-Flight の結果を数値的に Laplace 変換したものの2乗と比較する。図3には、測定で得られた相関関数と計算結果とを示した。計算には、単散乱で測定した結果から求めた $\tau_0 = 5.1 \text{ ms}$ を用い l^* および $g^{(2)}(0)$ をパラメータとした。示した結果は同一の $l^* = 0.024 \text{ cm}$ で計算され

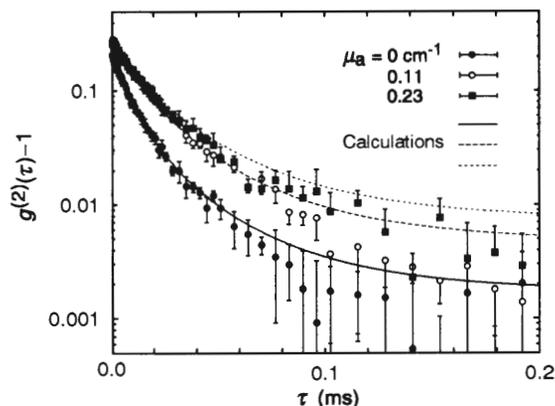


図3 Intralipid 5%溶液の強度相関関数 $g^{(2)}(\tau)-1$ と、光路長分布のラプラス変換との比較

たものであり、データを良く再現している。したがって、式(3)が成り立っているものと考えられる。

式(2)と考え合わせると吸収が存在する場合自己相関関数は

$$g^{(1)}(\tau) = g_0^{(1)}(\tau + \tau_0 l^* \mu_a / 2) / N_P$$

と表されることがわかる。ここで $g_0^{(1)}$ は吸収の存在しない時の電場の自己相関関数である。このことは吸収が自己相関関数の時間軸のシフトにのみに寄与するということである。したがって、散乱係数や境界条件などが変わらない場合には、自己相関関数のシフトより吸収が定量化できる。なおこの結果は、 $l^* \mu_a$ の形から考えると輸送平均自由距離で距離を分解することにより吸収が定量化されたと考えられる。

結 論

以上のように多重散乱領域でも光路を分解することにより吸収を定量化することが可能なことが示された。このことは、今まで測定が困難であった多重散乱試料での吸収の定量化を可能とならしめるものである。

動的光散乱法による測定は、通常単散乱領域に限られたものであった。本研究では、その方法を多重散乱体に応用することにより吸収測定が可能となることを示した。これは、動的光散乱法の応用としては新しいものである。

謝 辞

この研究に関して、浜松ホトニクスから光電子増倍管の提供を受けた。深く感謝する。

【文 献】

- [1] 田村 守, O plus E, 1987年5月-1988年4月, O plus E, 1990年5月-1991年9月
- [2] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, (Academic, New York, 1978).
- [3] K. Furutsu and Y. Yamada, *Phys. Rev. E* **50**, (1994)(in press).
- [4] D. A. Weitz and D. J. Pine, in *Dynamic Light Scattering*, edited by W. Brown, (Oxford, New York, 1993).

生体膜融合と脂質分子運動

細胞機能素子研究分野 荒 磯 恒 久

生体膜を構成するリン脂質膜の融合過程における分子動態を時間分解蛍光偏光解消により測定し次の結果を得た。

- 1) 膜融合過程で逆ミセル形中間体を經由すると考えられる PC/PE/cholesterol 系の人工膜において、cholesterol の分子運動は中間体生成過程で増大した。
- 2) 酸性リン脂質 PS からなる膜は Ca^{2+} によって融合するが、このとき PS 頭部が引き付けられ間隙が狭くなることを見いだされ、この系においても逆ミセル中間体が生成するものと結論された。

I. はじめに

生体膜融合は細胞の食作用や分泌、シナプスに於ける神経伝達物質の放出など生体機能にとって重要な役割をもつ。膜融合は二つの膜が接着し、膜脂質分子の再配列を経て膜が開裂する過程が含まれる。脂質膜分子の再配列機構は、膜融合が引き起こされる誘因によって大きく異なる。現在広く研究されている膜融合過程はおおよそ次のようなものである。

- (1) 膜構成成分に、PE(phosphatidylethanolamine)、DG (diacylglycerol) や cholesterol など極性頭部の小さい脂質を含む系における融合。
- (2) PS(phosphatidylserine)などの酸性リン脂質を含む膜と Ca^{2+} イオンによる融合。
- (3) ポリエチレングリコールなど外部の高分子による融合。
- (4) ヘマアグルチニンなどの融合タンパク質による融合。

この中で(1)の極性頭部の小さい脂質を含む脂質二重層は、非二重相構造である逆ヘキサゴナル相を取り易いことから、逆ミセル形中間体 (inverted micelle intermediate) を経て融合が進行するものと考えられている。また(2)の Ca^{2+} による融合では、 Ca^{2+} に PS のリン酸部がキレートすることによって二つの膜が引き寄せられ膜間の水分子が除去され融合にいたることが知られているが、脂質分子の再配列機構は明かでない。

本研究では(1)に於ける逆ミセル中間体形成に対する cholesterol の役割、および(2)の Ca^{2+} による融合過程での脂質の動的構造を明らかにすることを目的として、時間分解蛍光偏光解消法を用い各融合過程での脂質分子運動を測定した。

II. 実 験

脂質二重層を構成するリン脂質として、生理的条件に類似させるため牛脳から抽出された PC (phosphatidylcholine)、PE、PS (いずれも Sigma 社製)を用いた。蛍光標識脂質には、脂質膜表層に近いグリセロール骨格部の動的構造を測定するために PE 頭部に蛍光製物質である NBD (nitorobenzoxadiazole) が結合した NBD-PE^[1] を、また cholesterol 分子の運動を測定するため、ほぼ同じ形状の蛍光性分子である DHE (dehydroergosterol) を用いた。

膜小胞体は、研究目的に応じて必要な脂質を混合して chloroform に溶かし試験管内で乾燥させた後リン酸緩衝液を加え、多重層膜小胞体 (multilamellar vesicle) については激しく振盪することにより、また単層膜小胞体 (unilamellar vesicle) については超音波処理により構成した。

それぞれの蛍光プローブの分子運動は時間分解蛍光偏光解消法によって得られる蛍光異方性比の時間変化から、「円錐内揺動運動モデル」を適用して、分子運動の速さを揺動拡散速度 (D_{ω}) として、また分子運動の

範囲を揺動角 (θ_c) として評価した^[2]。

III. 結果・考察

DG 誘導による逆ヘキサゴナル相生成過程における cholesterol 分子の挙動

PC/PE/cholesterol (1:1:1, mol: mol) の多重層小胞に DOG (dioleoylglycerol) 5 mol% を加えると、ラメラ相と逆ヘキサゴナル相の混在する状態が小胞膜内にできる。DOG 濃度を高めると逆ヘキサゴナル相の比率が増加し、DOG 20 mol% でほぼすべての脂質が逆ヘキサゴナル相となる^[3]。このような系で DOG 濃度を変化させラメラ・逆ヘキサゴナル相の比率を変化させて、DHE の揺動拡散速度と揺動角を測定すると表 1 のような結果が得られた。これはラメラ・逆ヘキサゴナル相混在状態では cholesterol の分子運動は、それぞれの相が単独の時より活発になっていることを示す。脂質鎖や脂質頭部の分子運動にはこのような変

表 1 PC/PE/cholesterol (1:1:1 mol: mol) 多重層膜に導入した DHE の揺動拡散速度 (D_w) と揺動角 (θ_c) に対する DOG の影響

[DOG] (mol%)	D_w ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)	θ_c ($^\circ$)
0	8.0	36.1
2.5	8.3	36.0
5.0	10.2	38.0
10.0	11.1	39.4
15.0	10.6	38.7
20.0	9.9	36.1

化は見られず、cholesterol に特有の性質である。このことからラメラ・逆ヘキサゴナル相移行過程で cholesterol 分子は運動によりその位置を変えながら逆ミセル構造を安定化させ膜構造変化を促進するものと考えられる (図 1. A)。

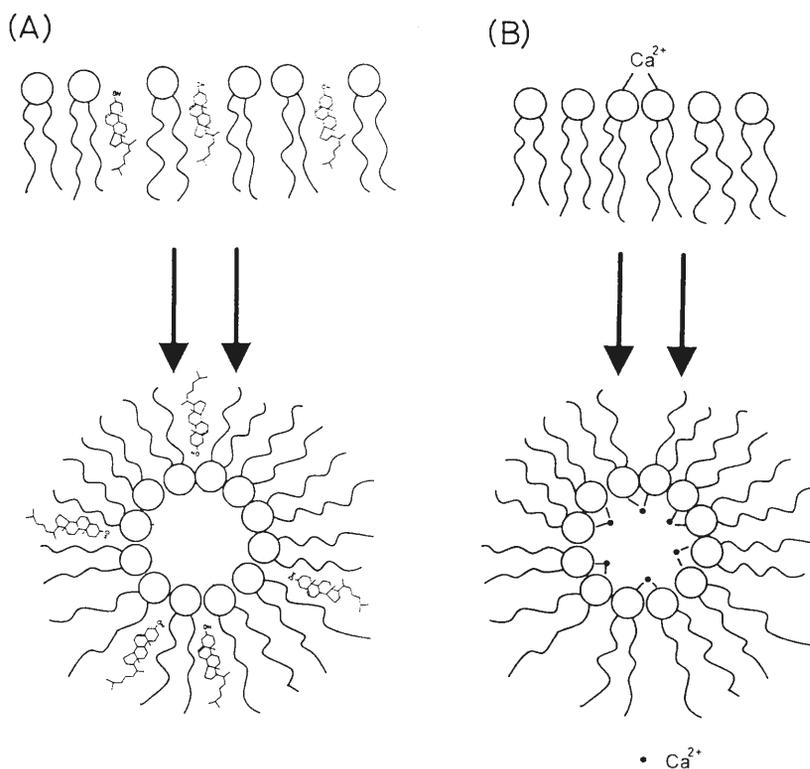


図 1 (A) : PC/PE/cholesterol/DG 系における逆ミセル中間体形成に対する cholesterol の役割を表すモデル図。cholesterol はラメラ相では脂質鎖の上部に位置するが逆ミセル中間体では脂質鎖の下部に位置を変え、極性頭部の密度を上げ脂質鎖下部の間隙を埋める。(B) : Ca²⁺ による PS 膜融合での Ca²⁺ の役割を示すモデル図。極性頭部を引き付ける Ca²⁺ の結合力により逆ミセル中間体の生成が促進される。

Ca²⁺ 及び Mg²⁺ 存在下での PS 膜の分子運動

PS は極性頭部にカルボキシル基を持ち、中性溶液では負の電価を持つ。PS の単層膜小胞体は、10⁻³ M オーダーの Ca²⁺ 存在下で接着し融合する。Mg²⁺ は単独では PS 小胞体の接着のみを誘導し融合には至らない。接着に要する濃度は Ca²⁺、Mg²⁺ とも約 3 mM であるが、融合に対する効果が両イオンで大きく異なる。本実験では NBD-PE を蛍光プローブとし、Ca²⁺ 及び Mg²⁺ 存在下での PS 小胞体の膜脂質表層付近の動的特性を測定し比較した。結果を表 2 に示す。PS ベシクル接着が誘起されるイオン濃度において、Ca²⁺ は運動速度を遅くし (D_w 減少)、運動範囲を狭めて (θ_c 減少) いる。これは隣接する PS 分子を強く引き付け運動を束縛していることを示す。一方 Mg²⁺ 存在下では、イオン添加前とほぼ同様の値を示し、Ca²⁺ と Mg²⁺ では PS 分子運動に与える効果が大きく異なっていることが見いだされた。このことから Ca²⁺ の極性頭部を引

表 2 PS 膜に導入した NBD-PE の蛍光部の揺動拡散速度 (D_w) と揺動角 (θ_c) に対する Ca²⁺ 及び Mg²⁺ の影響

	D_w ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)	θ_c (°)
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ : free	3.4	46
Ca ²⁺ : 3mM	1.7	38
Mg ²⁺ : 3mM	2.7	46

き付ける力が、逆ミセル中間体の生成をもたらすものと考えられる (図 1. B)。

謝 辞

本研究の遂行にご協力頂いた大学院生早川枝利、河田伸一朗両氏に感謝します。また NMR 測定を指導して頂いた神隆博士、ならびに本研究に助言を頂いた長沼睦雄博士に感謝します。

【文 献】

- [1] 荒磯恒久：膜，19，3 (1994).
- [2] 荒磯恒久，小山富康：日本生理学雑誌，49，1 (1987).
- [3] 長沼睦雄：北海道医誌，69，65 (1994).
- [4] Papahadjopoulos, D., Nir S. and Duzgues, N.: J. Bioenerg. Biomembr. 22, 157 (1990).

フラクタル凝集媒質における光散乱

光システム計測研究分野 魚住 純

フラクタル凝集体は、代表的な質量フラクタルである。質量フラクタルからの光散乱では、単散乱近似における前方小角散乱強度が散乱ベクトルの大きさ q に対して q^{-D} に依存して変化する (D はフラクタル次元) ことが知られている。しかし、散乱場における媒質のフラクタル性の現れ方は多様であり、この関係以外にも興味ある現象が観測される。ここでは、前方散乱と後方散乱という異なる状況において現れる2つの現象について考える。前方散乱については、バリスティックな透過光強度が凝集体の巨視的な粒子密度に対して D に依存して変化する現象について、また後方散乱については、光子の弱局在に起因する後方散乱ピークの形状が媒質のフラクタル性を反映する現象について述べる。

1. はじめに

液体や気体中の拡散運動下の微粒子が互いに凝集してできる構造体は、ススやヨーグルトなどのように、身近にもよく見られる構造の1つである。このような凝集体は、質量フラクタルと呼ばれる最も典型的なフラクタル構造を持つことが知られている。フラクタル凝集体は物理的に脆弱なものが多く、その構造を調べようとする場合、非接触・非破壊的な特性を持つ光などの散乱現象の利用が特に有効である。このような観点から、フラクタル構造による光の回折や散乱の研究に近年興味を持たれている^[1,2]。

さて、質量フラクタルには、その質量の空間分布の相関関数が

$$C(r) \propto r^{D-d} \quad (1)$$

のべき法則に従うという性質がある。ここで、 D はフラクタル次元、 d はフラクタル構造が存在するユークリッド空間の次元である。このような散乱媒質からの光散乱を考える。最も簡単な場合として、個々の構成粒子からの単散乱が支配的に散乱場に寄与する場合には、前方小角散乱の散乱強度は上に述べた相関関数 $C(r)$ のフーリエ変換で与えられ、

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (2)$$

となる^[3]。ただし、 $q = (2\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ は散乱ベクトルの大きさで、 λ は光の波長、 θ は散乱角である。実際のフラクタル凝集体では、相関関数にべき法則が成り立つ r の範囲は有限である。つまり、フラクタル構造の構成単位の大きさ a とフラクタル的相関の上限 (フラクタルクラスタの大きさ) R の間のスケール $a < r < R$ においてのみフラクタル性が現れ、その結果、式(2)の有効範囲も $1/R < q < 1/a$ に限られる。光散乱では、このうち R の影響が重要となることが多い。クラスタサイズ R の影響を含めた前方小角散乱強度は、

$$I(q) \propto \left[1 + \frac{2(qR)^2}{3D} \right]^{-\frac{D}{2}} \quad (3)$$

でよく近似される^[4,5]。

式(2)や(3)の関係は、質量フラクタルのフラクタル次元 D やフラクタルスケールの上限 R を求める実験的方法としてよく使われている。しかし、散乱場に対するフラクタル性の影響は、この関係式以外にも様々な形で現れる。たとえば、前方散乱の $q < 1/R$ の領域に現れるバリスティックな透過光強度が凝集体の巨視的な粒子密度に対して D に依存して変化する現象がある^[6]。また、散乱場に対する多重散乱の影響が強くなってくると、単散乱過程における式(2)の特性が多重散乱によって乱されることになるが、そのような状況においても、後方散乱光中に現れる光の弱局在に起因する

コヒーレントな散乱ピークの形状が媒質のフラクタル性を反映する^[7,8]。本報告では、この2つの現象についてのこれまでの研究を概説する。

2. バリスティックな透過光

半径 R のフラクタル凝集クラスタが一様に集合した系からの散乱を考える。粒子径 a が光の波長 λ より大きい場合、粒子による散乱を幾何光学的に扱うことができるが、その扱いは D が2を越えるか否かによって異なる。 $D < 2$ の場合、フラクタルクラスタは透過性が高い。したがって、1つのクラスタの散乱断面積 σ_{cl} は1粒子の散乱断面積 σ_s を用いて $\sigma_{cl} = N\sigma_s$ で近似できる。一方、 $D > 2$ においては、クラスタは不透明となり、 $\sigma_{cl} = 2\pi R^2$ で表されると考えられる。

さて、1つのクラスタに含まれる粒子の数は $N = (R/a)^D$ であり、したがって、1クラスタの平均粒子密度は $\Phi_a = a^{-3}(R/a)^{D-3}$ で与えられる。クラスタが一様に集合した系では、この粒子密度 Φ_a が系全体の粒子密度 Φ に等しい。このような考えに基づいて、クラスタを1つの粒子とみなしたときの散乱平均自由行程 l_{cl} の Φ に対する依存性として、

$$l_{cl} \propto \begin{cases} \Phi^{-1} & D < 2 \\ \Phi^{1/(D-3)} & D > 2 \end{cases} \quad (4)$$

が導かれる。

長さ L のこのような媒質中を散乱されずにバリスティックに透過する光強度は、吸収がないものとして、 $T(L) \propto \exp(-L/l_{cl})$ で表される。したがって、 L に対する $T(L)$ の変化から l_{cl} を実験的に測定し、 Φ に対するその依存性を調べることにより、 $D > 2$ であるときには、式(4)からフラクタル次元 D が求められるものと予想される。

このことを確かめるため、スキムミルクによるフラクタルゲルを用いて実験を行った。スキムミルクの水溶液を酸性化させると、カゼインの凝集によってフラクタルゲルが生じる。図1はこの媒質に対する前方小角散乱実験の結果で、式(2)または(3)のべき法則が確認できる。特に、式(3)に対するフィッティングよりフラクタル次元 D と平均クラスタ径 R が求められる。スキムミルクの初期濃度 c を変えて測定を繰り返した結果が図1の挿入図で、フラクタル次元が c には依存せず、 $D = 2.18 \pm 0.12$ の値を示すことが分かる。

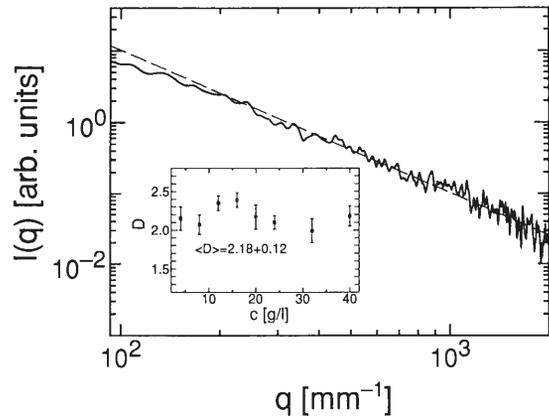


図1 散乱ベクトルの大きさ q に対するスキムミルクの凝集ゲルからの前方小角散乱強度 $I(q)$ の変化。挿入図は、スキムミルクの初期濃度 c に対するフラクタル次元 D の変化。

次に、ウェッジ状のセル内にゲルを生成し、セル長 L を変えながらバリスティックに伝搬する透過光を検出した。 L に対する透過光強度の変化から l_{cl} を求め、その値をスキムミルクの初期濃度 c に対してプロットした結果が図2である。図2には、凝集前の試料に対する結果（一様な粒子系の散乱平均自由行程 l_s ）も合わせて示してある。凝集前の試料では、 l_s は明らかに c に逆比例している。これに対して、凝集ゲルではそれとは異なる依存性を示しており、最小自乗フィッティングにより $l_{cl} \propto c^{-1.34}$ なる関係が得られる。この関係を、式(4)に当てはめることにより、フラクタル次元として $D = 2.25$ を得るが、この値は小角散乱による結果とよく一致している。このことは、式(4)の妥当

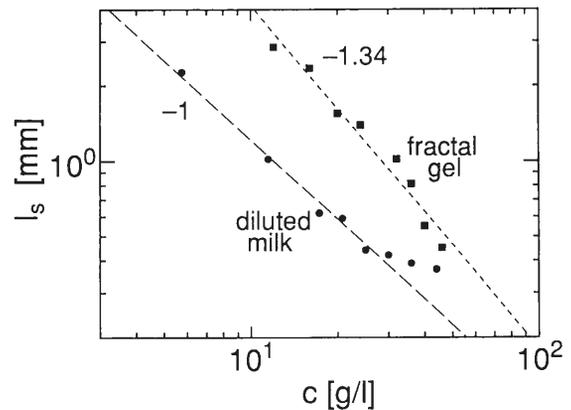


図2 スキムミルク水溶液およびその凝集ゲルの散乱平均自由行程の初期濃度依存性。

性を示しているといえる。このように、前方小角散乱光のみならず、直進成分であるバリステックな光からもフラクタル次元の推定が可能である。

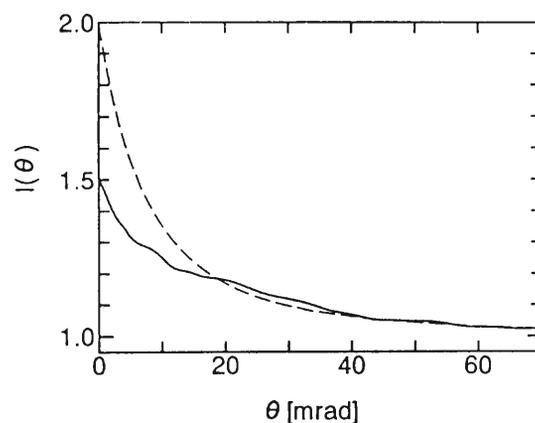
3. 後方散乱エンハンスメント

前方散乱光が測定できないような状況でも、後方散乱光から物体のフラクタル性の情報を得ることができる。ランダム媒質中の多重散乱を伴う後方散乱現象のなかで、近年特に注目されているものに、後方散乱エンハンスメント現象がある。これは、媒質への入射方向と正反対方向の散乱光に、多重散乱中のコヒーレントな干渉効果による強度ピークが現れる現象で、媒質中の光子の弱局在に起因するものとされている^[9]。

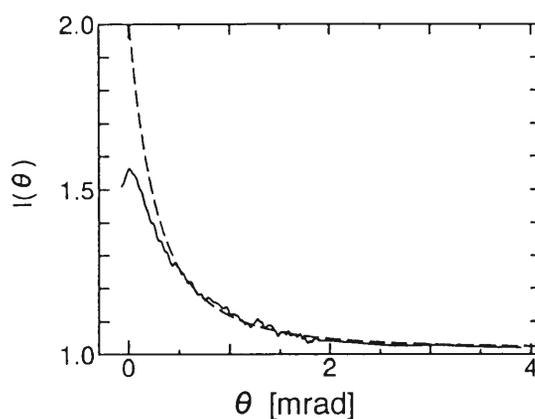
我々は、直径 $0.4 \mu\text{m}$ のアクリル (PMMA) 球を懸濁させた水に凝集誘発物質である食塩を添加して生成したフラクタル凝集体を試料として、後方散乱エンハンスメントの実験を行った^[7,8]。生成した凝集クラスタの一部を取り出して前方小角散乱強度を測定し、その結果に式(3)をフィットさせることにより、そのフラクタル次元は食塩濃度にはほとんど依存せず $D \approx 1.5$ であること、および平均クラスタ径 R は食塩濃度への依存性を示すことを確認した。

このような試料からの後方散乱ピークの強度分布を、逆反射方向を基準とした散乱角の関数としてプロットしたものを図3(a)に示す。図中の破線は、一様な散乱媒質を仮定した光の拡散モデルに基づく理論曲線であるが、実験結果はこの曲線から大きく逸脱している。比較のため、フラクタル凝集試料とほぼ同じ平均粒子密度を持つラテックス球の一樣懸濁液、およびアクリル球のコンパクトな粉体層からの後方散乱ピークを測定した結果を図3(b), (c)にそれぞれ示す。図3(a)の曲線は、 θ が小さい領域では一樣懸濁液によるピークに似た立ち上がりを示しつつ、ピーク幅などの全体としての振る舞いは、粉体層からのピークに近いことが分かる。このことは、図3(a)のピーク形状が、密度の高い領域から大きな空隙までを含むというフラクタル特有の構造を反映していることを意味している。

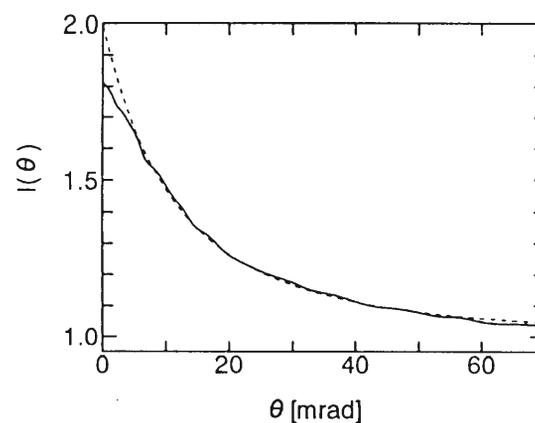
ピーク幅が同程度の図3(a)と(c)を両対数プロットしたものが図4である。一樣媒質によるピークには、 θ の小さな領域と大きな領域において、それぞれ、 θ^{-1} および θ^{-2} の依存性が現れるのに対して、フラクタル媒質



(a)



(b)



(c)

図3 (a) $0.4 \mu\text{m}$ 径の PMMA 微粒子からなる平均粒子濃度 2% のフラクタル凝集体, (b) $0.46 \mu\text{m}$ のポリスチレン球からなる平均粒子濃度 2% の一樣懸濁液, および (c) $0.4 \mu\text{m}$ 径の PMMA 微粒子の一樣粉体層の 3 種類の試料からの後方散乱エンハンスメント現象のピーク形状。破線は拡散理論に基づく理論曲線。

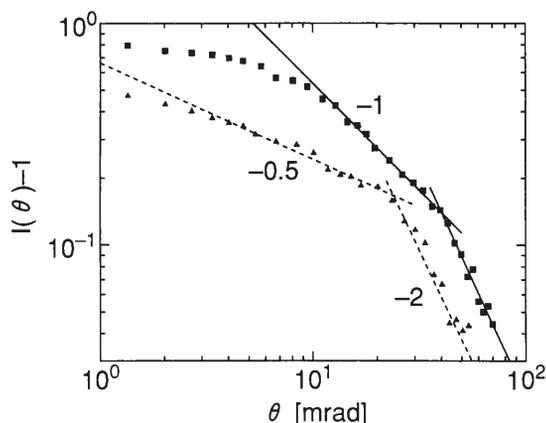


図4 図3(a), (c)の曲線の両対数表示。▲がフラクタル凝集体，■が一様粉体層によるもの。

の場合には、 θ が小さい領域に $\theta^{-0.5}$ という非整数指数のべき法則が現れる。後方散乱ピークの θ が小さい領域での振る舞いは、媒質の表面付近の散乱経路を経た光が支配的に寄与していると考えられており、したがって、その振る舞いには媒質の表面の次元の影響が強く現れるものと推測される。一様媒質と凝集媒質の表面のフラクタル次元が各々 2 および 1.5 であること

を考えると、図4は θ^{1-D} なる依存性を示唆している。また、後方散乱ピークの高さ（エンハンスメント係数）を調べた結果、それがフラクタルクラスタの大きさ R に依存するという実験結果が得られている^[8]。したがって、後方散乱ピークの振る舞いから、次元 D とクラスタ径 R というフラクタル凝集体の2つの主要なパラメータを決定できる可能性がある。

4. おわりに

フラクタル媒質からの散乱場にはそのフラクタル性が多様な形で現れていることが明らかとなった。このことは、様々な異なる条件下で、媒質のフラクタル的特性を非接触・非破壊的に評価できることを意味している。特に、前方小角散乱と後方散乱エンハンスメントは検出方向が互いに逆であり、その相補的性格は応用上意味が大きい。フラクタル媒質からの後方散乱エンハンスメント現象は、エンハンスメント現象自体の解明という観点からも意義が大きい。散乱ピーク形状のフラクタル次元依存性をさらに詳しく調べるため、現在計算機シミュレーションによる解析を行っているが、実験データの集積も今後必要である。

【文 献】

- [1] 魚住純, 朝倉利光: 光学, **22**, 8 (1993).
- [2] J. Uozumi and T. Asakura: *Current Trends in Optics*, ed. J. C. Dainty (Academic Press, London, 1994), p.83.
- [3] T. Vicsek: *Fractal Growth Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1992).
- [4] M. E. Fisher and R. J. Burford: *Phys. Rev.*, **156**, 583 (1967).
- [5] G. Dietler, C. Aubert, D. S. Cannell and P. Wiltzius: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 3117 (1986).
- [6] A. Dogariu, J. Uozumi and T. Asakura: *Waves in Random Media*, **4**, 1 (1994).
- [7] A. Dogariu, J. Uozumi and T. Asakura: *Waves in Random Media*, **2**, 259 (1992).
- [8] A. Dogariu, J. Uozumi and T. Asakura: (submitted for publication).
- [9] P. Sheng: *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media* (World Scientific, Singapore, 1990).

短期記憶走査時における脳磁界リズムの変動

量子計測研究分野 小林 哲生, 土屋 憲晃, 栗城 眞也
ニューヨーク大学心理学部* Lloyd Kaufman*

Sternberg タスクに基づく短期記憶走査時における自発脳磁界を 37 チャンネル SQUID 磁束計により計測し, α リズム (8-13 Hz) と β リズム (16-24 Hz) の時空間的変動特性を調べた。その結果, 後頭正中, 左右側頭後部において, 刺激呈示に伴い α , β リズムの抑制がみられること, さらに反応時間と α リズムの抑制時間との間には相関が見られることが分かった。一方, β 波帯域では相関はみられなかった。 α リズムの抑制率の空間分布は, 後頭正中近傍の抑制率が最大であることを示した。

1. はじめに

脳機能の中でも記憶は非常に重要なものである。Sternberg は, 被験者に聴覚または視覚刺激により連続的にアイテム (メモリセット) を与え, その後に呈示するプローブアイテムがメモリセットに含まれているか否かを応答させるタスクにより短期記憶の定量的研究が行えることを示した^[1,2]。近年の短期記憶に関する研究にこの実験のパラダイムに基づいたタスクが広く用いられている^[3,4]。

本研究では, この Sternberg タスクに基づき, 視覚的に呈示された仮名 (ひらがな, カタカナ混合) による記憶走査課題を遂行させ, メモリセットサイズ (MSZ) と反応時間 (RT) との関係を調べると共に, 課題遂行時における自発脳磁界を計測し, その抑制の時空間的特性を調べた。

2. 実験方法

被験者は, 年齢 23 歳, 右利きの, このタスクに対し十分な訓練を受けた (誤答率は, 5%以下) 男性 2 名 (NS, NT) である。メモリセットは, 連続的に読んでも意味をなさないように, また同じメモリセット内に同じ発音の文字がないようにあらかじめ作られている。

実験では, MSZ に応じてメモリセットから 1 文字ずつ順に 1 s おきに 0.2 s 間, 仮名 (ターゲット) が呈

示され, 被験者がこれを記憶する。メモリセットの呈示が終了して 2 s 後プローブとなる仮名が呈示される。被験者は, プローブがメモリセット内にあった (old) か否 (new) かを 2 つのボタンのいずれかをできるだけ早く押すことによって, 応答しなければならない。その際, 文字の発音が同じであっても, ひらがなとカタカナの区別をする (Graphically Identical:GI) 場合と, 読みが同じであればひらがな, カタカナを区別しない (Phonemically Identical:PI) 場合の 2 種類の課題を行った。なお, プローブが old と new になる確率は等しくなるようプログラムされている。コンピュータディスプレイの画面に出力された仮名は, 光学伝送システムにより, 磁気シールドルーム内に取り込み, 視角にして $1^\circ \times 1^\circ$, 輝度 3 cd/m^2 で呈示される。

脳磁界は, 37 チャンネル SQUID 磁束計 (BTi 社製) を用いて, 後頭正中部と, 左右の側頭の前, 後部のあわせて 5 カ所で計測し, 後部正中においては, MSZ が 1, 3, 5 の場合, 他の 4 カ所の部位では, 1, 3 の場合について各々 100 回の試行 (エポック) を行った。その際, 反応時間も同時に計測した。

計測終了後, オフラインで 8-13 Hz および 16-24 Hz のバンドパスフィルタをかけ α 波, β 波帯域を抽出した後, トリガ信号を基準に各潜時における分散 (自発波形の自乗, すなわちパワーの平均に対応) を求めた。

さらに, プローブ呈示直前の潜時 -500~0 ms にお

ける分散の平均 (R) を基準とした抑制率を,

$$(R - P)/R \times 100 \quad (\%)$$

と定義し, 各センサ位置における抑制率を求め, その空間分布の解析を行った。ここで, P は各潜時における分散値である。

3. 結果および検討

図1は, 両被験者の課題 GI における, 後頭正中測定時の MSZ と RT との関係を示している。図中の回帰直線から, MSZ の増加につれ RT が増加する傾向がみられる。課題 PI についても, 傾きは課題 GI の場合に比べ小さいものの同じく MSZ の増加に対して RT の増加がみられた。この結果は, これまでの Sternbarg タスクに基づく研究の結果^[1,2,4]と一致しており, RT が短期記憶走査に関連する過程を反映すると考えられる。

後頭正中以外の測定部位に関しては, まず左右の側頭後部において, 刺激呈示に伴う α 波, β 波の抑制がみられた。しかし, 左右側頭前部においては, 刺激の呈示に伴う抑制はみられなかった。

図2は, 両被験者の後頭正中測定時における α 波帯

域の分散である (GI, MSZ 1, 3, 5 の場合)。ここで, この分散は異なる MSZ 間での比較のため 37 チャンネル中, 各試行でセンサ位置がほぼ一致している正中線付近の 7 つのチャンネルの平均をとったものである。潜時に対して分散, すなわち α 波の大きさが急激に変化する様子が明確に認められる。

次に, この抑制と RT との関係調べるため, いったん抑制された分散の値が, プローブ呈示直前の潜時 -500 ~ 0 ms における分散の平均の値まで回復する時間を抑制時間 (ST) と定義し, RT と ST との関係を調べた (図3)。なお, 図3には, 課題 GI の MSZ 1, 3, 5 における, 正中線付近の 7 つのチャンネルでの値がプロットしてある。その結果, α 波帯域において, 被験者 NS, NT の RT と ST との間の相関係数は各々 0.935 と 0.763 であり, 共に強い相関があるといえる。これらの結果から, α 波帯域の抑制は記憶走査に関連していると判断できる。ただし, 記憶走査は RT より短い時間に行われていると考えられるものの, 図3から分かるように ST の方が対応する RT より長い。このことは α 波帯域の抑制は記憶走査後の回復過程も含んでいると考えられる。

一方, β 波帯域に関しては, 被験者 NT の RT と ST

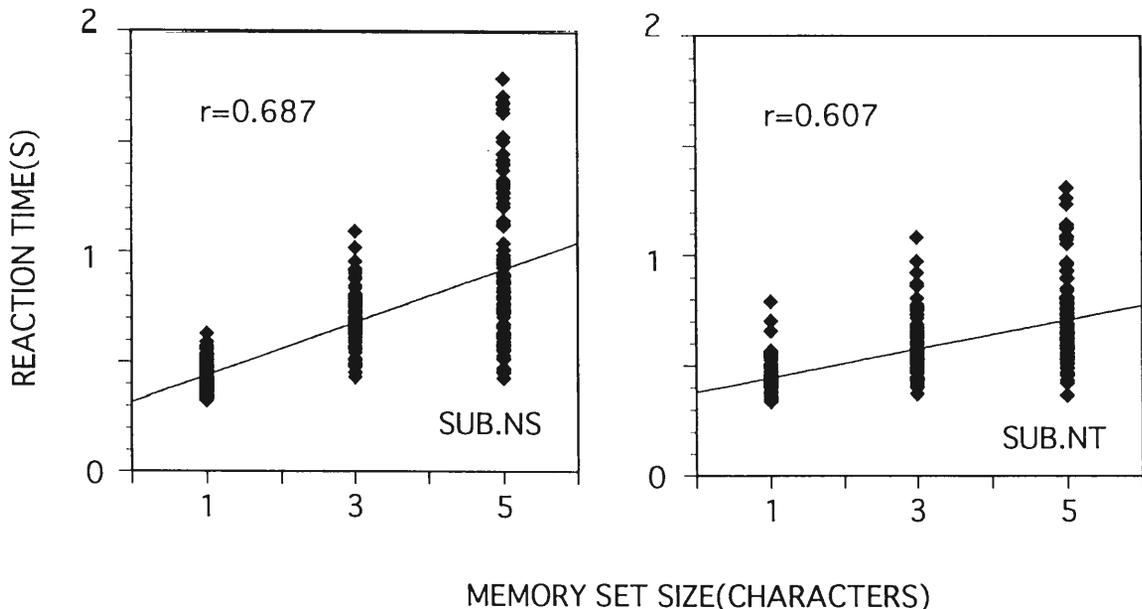


Fig.1 Reaction time versus memory set size for subjects NS and NT in graphically identical task. Coefficients of correlation (r) are presented in each graph.

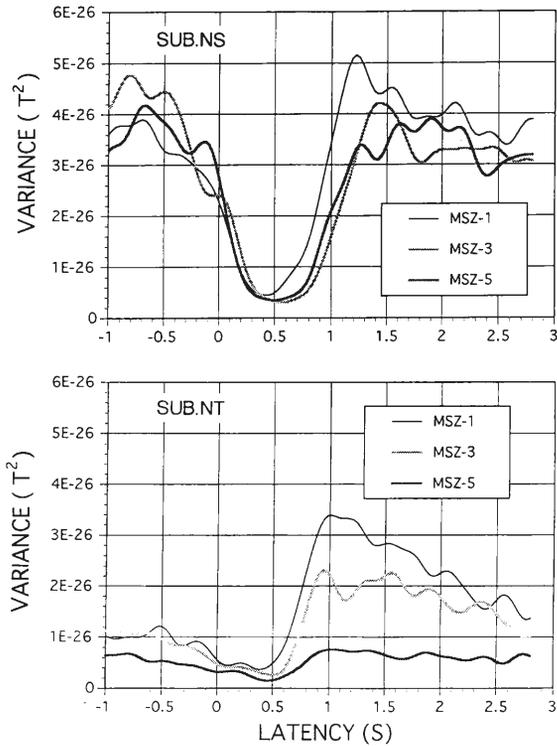


Fig.2 Sample graphs of changes in MEG variance in the 8-13 Hz band for subjects NS and NT as a function of latency for 3 memory set sizes.

との相関係数は0.54であったものの、回帰係数が0.133と小さく、RTに拘わらずSTがほぼ一定とみなせることが分かった。また、NSに関しては相関はないという結果であった。さらに、STに関しては、 α 波帯域に比べ β 波帯域の方が短いという傾向が両被験者でみられた。

ここで、RayとCole^[5]は、 β 波が、情動及び認知活動に関わると報告しているが、 β 波のSTとRTとの間に明確な対応関係がみられないことから、 β 波帯域の抑制は、記憶走査ではなくむしろプローブが呈示された後の仮名の認知などのような他の活動を反映している可能性があるかと推察できるが、現段階では不明である。

次に、RTとの相関がみられた α 帯域に関し、抑制率の空間分布の検討を行う。図4は、両被験者のMSZ3について、左側頭後部、後頭正中部、右側頭後部において α 波が最も抑制された潜時での抑制率の空間分布である。各位置ともz軸の正の向きにセンサ位置を対応させて上向きに描いている。太い実線はゼ

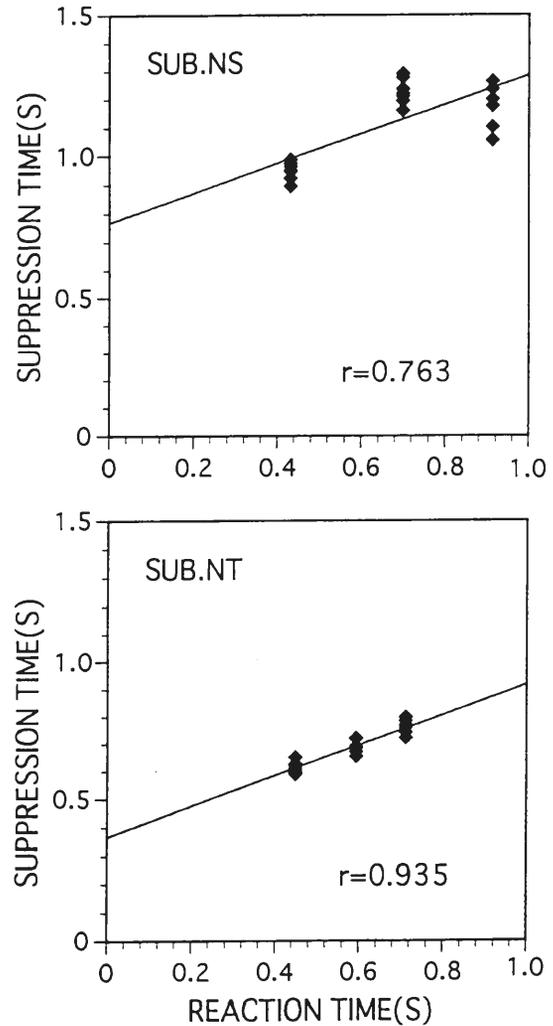


Fig.3 Regression lines showing how suppression time varies with RT. Coefficients of correlation (r) are presented in each graph.

ロラインを示す。後頭正中における分布図の直線は、正中線を表す。図から、左右側頭後部については、記憶走査遂行に関連すると考えられる α 波の抑制率がどちらの場合も後頭に向かって大きくなっているのがみられる。後頭正中においては、正中よりやや右寄りに抑制率最大の位置があることが分かる。このような傾向は課題PIに関しても同様にみられた。

仮に、 α 波帯域の抑制率の大きさが皮質神経活動の大きさを反映するとするなら、後頭正中近傍の皮質がある潜時において最も活動度が高まるとみることができる。本実験のタスク遂行は、少なくともプローブの認知、記憶走査、ボタン押しなど幾つかの段階を経て

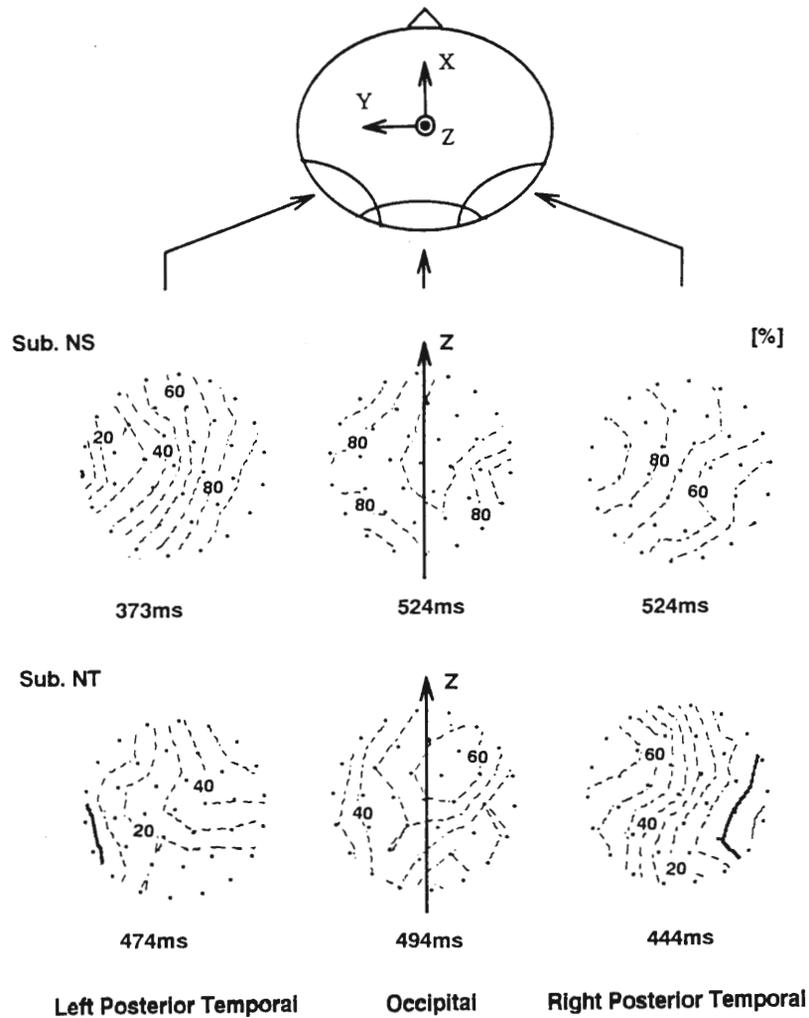


Fig.4 Suppression distributions of MEG variance in alpha band for subjects NS and NT at the latency when the largest suppression was observed at each measuring location.

行われると考えられるが、最も活動度が大きい潜時が
いづれの段階に関連する脳の活動であるかを定めるこ

とは困難である。しかし、その潜時からみて記憶走査
に関連する活動を含んでいることが推察できる。

【参考文献】

- [1] Sternberg S., Science, 153, 652/654 (1966).
- [2] Sternberg S., American Scientist, 57, 421/457 (1969).
- [3] Lang W., Starr A., Lang V., Lindinger G. and Deecke L.,
Electroenceph. clin. Neurophysiol., 82, 285/295 (1992).
- [4] Kaufman L., Curtis S., Wang J. Z., and Williamson S. J.,
Electroenceph. clin. Neurophysiol., 82, 266/284 (1992).
- [5] Ray W. J. and Cole H. W., Science, 228, 750/752 (1985).

高温超伝導体 dc-SQUID の磁束変調特性

量子計測研究分野・室蘭工業大学* 鈴木 大 介, 栗 城 眞 也, 松 田 瑞 史*

単一基板にインダクタンスの異なる YBCO 粒界接合型 dc-SQUID を作製し, その磁束変調電圧 ΔV の特性の検討を行った。High Tc SQUID の特徴として, $I_c R_n$ 値に比べ ΔV が小さいという特徴がある。この原因として, 弱結合の熱雑音ラウンディングによる ΔV の減少を考えた。実験値との比較の結果, ΔV の減少の原因はパラメータ $\gamma (= I_c \Phi_0 / (\pi k_B T)) < 20$ では熱雑音ラウンディングの影響が支配的であることが分かった。 $\gamma > 20$ の条件では, SQUID の熱雑音電流が SQUID のインダクタンス L_s に結合することによる効果が大きいと考えられる。また粒界接合型 SQUID の弱結合部のノーマル抵抗 R_n と ΔV の関係について検討を行った。

1. はじめに

現在, 高温超伝導体を用いた SQUID の研究が実用的デバイスの開発を目指して盛んに行われている^[1-3]。いくつかの研究グループは検出コイルを含めた高感度の SQUID 磁束計を発表している^[4-6]。しかし, 人間の脳磁界を測定するまでには至っていない。現在の問題点の一つとして, 磁界検出コイルと SQUID との結合が上げられる。SQUID 自体はインダクタンス L_s を小さくすることにより磁束分解能が向上することが知られているが, L_s を小さくし過ぎると検出コイルと結合できなくなる。

我々は外部磁界との結合にダイレクトカップリングを用いる SQUID を検討しているが, そのためには大きな L_s を持つ SQUID を設計しなくてはならない。 L_s が大きくなると磁束分解能が低下するが, これは SQUID の磁束変調電圧 ΔV が減少するためである。この減少は理論的にインダクタンスパラメータ β_L で表され, ΔV は β_L と $I_c R_n$ により $\Delta V \sim I_c R_n / (1 + \beta_L)$ で与えられる。ところが, 高温超伝導体 SQUID においてはこの ΔV の減少がさらに顕著である傾向がみられる。

本研究ではこの ΔV が SQUID のインダクタンスに対してどのような影響があるかを調べる目的で実験を行った。

2. 実験結果と考察

$V-\Phi$ 特性より測定した変調電圧 ΔV と L_s との関係を示したのが Fig.1 である。ここで D. Koelle^[7] らの結果 (□印) も同時に示している。図中縦軸の ΔV は $I_c R_n$ で規格化している。さらに, β_L の影響を除くため $(1 + \beta_L)$ で補正している。本来, ΔV は補正しているので L_s に依存せず 1 となるはずであるが, インダクタ

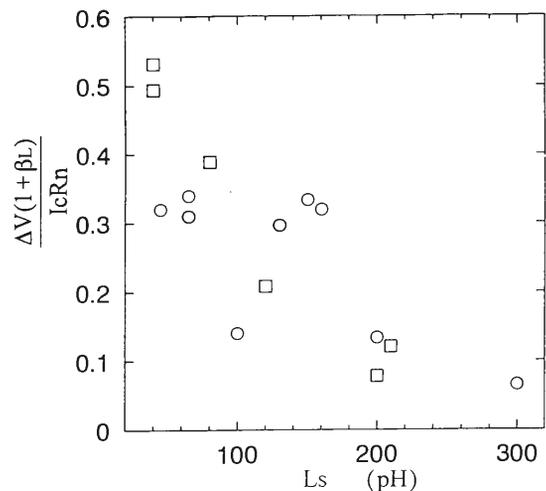


Fig.1 Dependence of normalized modulation voltage $(\Delta V/I_c R_n) (1 + \beta_L)$ on the SQUID inductance L_s .

ンスが増加するにしたがって減少しているのが分かる。この理由として SQUID の熱雑音電流が L_s に結合することによる V - Φ 特性のゆらぎが検討されている^[8]。しかし、その影響の他に I - V 特性のラウンディングが ΔV を減少させていることが考えられる。その様子を模式的に示したのが Fig.2 である。そこで、この熱雑音ラウンディングの効果を考慮に入れるため、ラウンディングの無いときの ΔV からの減少分を

$$\Delta V_{\text{loss}} = I_c R_n \times F(\gamma) \quad (1)$$

として定義し、実験値との比較検討を行った。ここで、 γ は熱雑音ラウンディングパラメータ $\gamma = I_c \Phi_0 / \pi k_B T$ でジョセフソン接合の超伝導結合エネルギーと熱エネルギーとの比である。

予想される ΔV は

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{I_c R_n}{1 + \beta_L} - \Delta V_{\text{loss}} \\ &= I_c R_n \left\{ \frac{1}{1 + \beta_L} - F(\gamma) \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

で表される。これより ΔV の実測値を用いて実験値である $F_{\text{obs}}(\gamma) = 1/(1 + \beta_L) - \Delta V_{\text{obs}}/I_c R_n$ を求めることができる。V. Ambegaokar^[9] による理論計算から得られる $F(\gamma)$ の結果と $F_{\text{obs}}(\gamma)$ を比較したものを Fig.3 に示す。図中、実線で示すのが理論値、三角形で示される結果は測定温度を変化させたときの $F(\gamma)$ の実験値である。この結果より $\gamma < 20$ のとき、 $F_{\text{obs}}(\gamma)$ は $F(\gamma)$ とよく一致しており、特に同一素子で測定温度を変えて γ を変化させても $F(\gamma)$ に沿って $F_{\text{obs}}(\gamma)$ は変

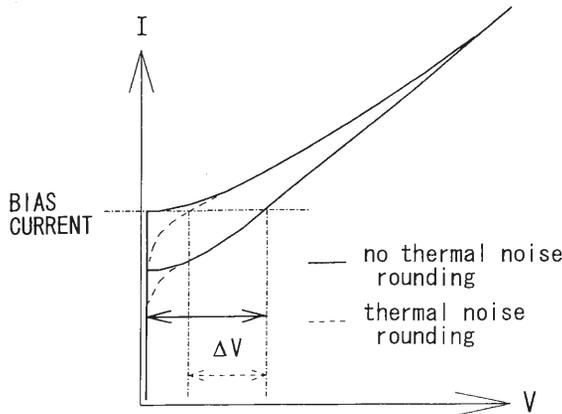


Fig.2 Schematic figure of the degradation of the ΔV due to thermal noise rounding.

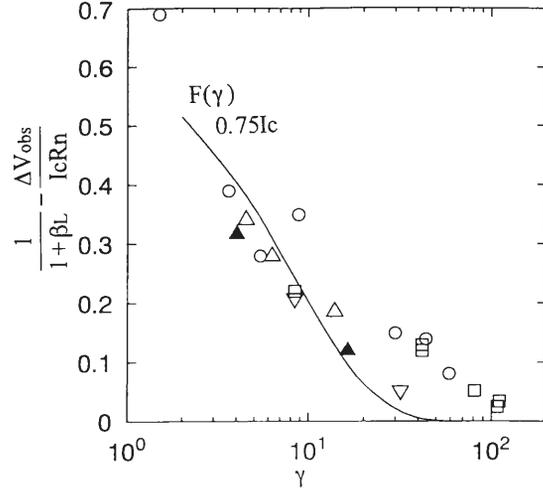


Fig.3 Dependence of $F(\gamma)$ on the thermal noise parameter γ . A solid line indicates the theoretical result by the AH model^[9].

化しているのが分かる。

Fig.3 において、 $\gamma > 20$ の範囲では $F_{\text{obs}}(\gamma)$ は理論値と合っていない。これは、 γ が十分に大きいと熱雑音ラウンディングはそれほど発生しないが、熱雑音磁束ゆらぎは γ に関係なく依然として残っているためと考えられる。

以上の結果から 77 K で熱雑音ラウンディングの無視できる条件で SQUID を動作させるためには $\gamma > 20$ 、つまり、 $2 I_c > 70 \mu\text{A}$ でなければならない。磁気結合性を考慮すると、インダクタンス $L_s \geq 100 \text{ pH}$ なので $\beta_L = 2 L_s I_c / \Phi_0 > > 1$ となる。すなわち、High-Tc SQUID は Low-Tc SQUID のように $\beta_L \approx 1$ の最適条件を守れない。 $\beta_L > > 1$ を仮定すると

$$\Delta V \propto \frac{I_c R_n}{1 + \beta_L} \propto \frac{R_n}{L_s} \quad (3)$$

となる。 L_s が一定のとき、 $\Delta V \propto R_n$ 、すなわち ΔV はノーマル抵抗が大きいくほど増加することが期待される。そこで、粒界接合型 SQUID の弱結合部のノーマル抵抗 R_n が ΔV にどの様に影響を与えるかを調べる目的で、1つの SQUID を 3 段階に分け、 $20 \mu\text{m}$ 、 $8 \mu\text{m}$ 、 $2.7 \mu\text{m}$ とブリッジ幅を細くし R_n を上げる実験を行った。実験の際、加工による SQUID の T_c の劣化は見られなかった。Table 1 に $R_n/2$ と ΔV との関係を示す。この結果、 R_n を大きくすることにより ΔV は向上していることが分かる。

Table.1 Parameters of fabricated two SQUIDs.

No	W (μm)	Rn/2 (Ω)	ΔV (μV)
#4_2	20.5	0.05	0.56
	8.0	0.17	0.9
	2.7	0.81	6.5
#4_3	10.9	0.26	0.4
	4.4	1.2	1.5

【参考文献】

- [1] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, M. B. Ketchen and A. Gupta, Appl. Phys. Lett., 57, p.727, 1990.
- [2] K. Char, M. S. Colclough, S. M. Garrison, N. Newman and G. Zaharchuk, Appl. Phys. Lett., 59, p.733, 1991.
- [3] G. Friedl, M. Vildic, B. Roas, D. Uhl, F. Bommel, M. Romheld, B. Hillenbrand, B. Stritzker and G. Daalmans, Appl. Phys. Lett., 60, p.3048, 1992.
- [4] R. Kromann, J. J. Kingston, A. H. Miklich, L. T. Sagdahl and John Clarke, Appl. Phys. Lett., 63, p.559, 1993.
- [5] D. Grundler, B. David, R. Eckart and O. ossel, Appl, Phys. Lett., 63, p.2700, 1993.
- [6] S. Tanaka, H. Itozaki and T. Nagaishi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, p.662, 1993.
- [7] D. Koelle, A. H. Miklich, F. Ludwig, E. Dantsker, D. T. Nemeth and John Clarke, Appl. Phys. Lett. 63, p2271, 1993.
- [8] K. Enpuku, Y. Shimomura and T. Kisu, J. Appl. Phys. 73, p.7929, 1993.
- [9] V. Ambegaokar and B. I. Halperin, Phys. Rev. Lett. 22, p1364, 1969.

肺気道内の流れと肺癌の好発部位との関係 — 透明犬気管支樹内におけるフローパターン —

自律調節研究分野 狩野 猛, 末澤 浩太郎, 内 貴 猛

解剖により摘出した犬の肺気管支樹を透明化し、トレーサー粒子による流れの可視化および16 mm シネカメラによる高速度撮影・フィルム解析により、犬肺気道内の吸気時におけるフローパターンおよび速度分布を求めた。その結果、流れの剥離を起こしやすい気管支樹特有の分岐構造の為に、上葉および中葉気管支の分岐部近傍において複雑な二次流や循環流が発生し、流れが激しく乱れており、これはヒトにおける肺癌の好発部位に相当することが判った。

はじめに

ヒトの肺気道に発生する肺癌の多くは、煙草の煙や大気中に放出された発癌性物質の微粒子が、吸入された空気の流れに乗って肺気道内に運び込まれ気管支組織と接触し、付着するところから始まるものと推察される。従って、肺癌の好発部位は、肺気道内の流れと密接な関係にあるものと考えられる。そこで本研究では、ヒトの肺と解剖学的に類似した構造を持つ犬の肺気管支樹を透明化し、トレーサー粒子による流れの可視化および16 mm シネカメラによる高速度撮影により肺気道内の流れを解析し、気道内各部における流れと文献調査により得られたヒトの気管支樹に発生する肺癌の好発部位との関係について検討を行った。

試料および方法

解剖により得られた犬の肺より肺胞組織を除去して気管支を露出させ、プラスチックチューブを用いて各気管支にカニューレションし、それをステンレススチールパイプを折り曲げて作製したフレームに固定し、左9本、右10本の気管支および喉頭より気管全体を含む犬肺気管支樹を作製した。これを狩野の方法^[1,2]により透明化した後、入口（喉頭部）および出口（カニューレションしたそれぞれの気管支の末端部）をそれぞれプラスチックチューブを用いてヘッドタンクおよび回収用フラスコに接続した。そのヘッドタンク内

に流れを可視化するためのトレーサーとして直径80~230 μm のポリスタイレン粒子を微量混入した5%エタノールを含むサリチル酸メチル（密度1.16 g/cm^3 、粘度0.026 $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$ ）を満たし、気管支樹内にそれを生理的空気流量に相当する流量および流量比（吸気時における空気流と同じレイノルズ数になるように）で流し、各部位（特に分岐部）における流れを16 mm シネカメラを用いて毎秒600コマの速さで400フィート巻きの16 mm 白黒フィルムに撮影した。現像した16 mm シネフィルムをプロジェクターを用いてドラフティングテーブルに投影し、気管支樹内のトレーサー粒子の挙動を1コマ1コマ解析し、フローパターンをトレースした。これより、更に速度分布を算出し、これらのデータと文献より調べたヒト肺気道における癌の好発部位との関係について検討した。なお、本研究では、上記液体内でしか透明にならないという天然気管の特殊な事情により、本来の空気ではなく液体を用いて流れの実験を行ったが、レイノルズ数の流れの相似則により、どのような流体であっても、レイノルズ数 ($\text{Re} = D\bar{u}\rho/\mu$: D は直径, \bar{u} は平均流速, ρ は流体の密度, μ は流体の粘度) が同じであれば流れも同じになることが認められているので、液体を用いても気道内の気流を完全に模擬できるものと考えた。

結 果

図1は、本研究で用いた犬気管支樹の透明化する前

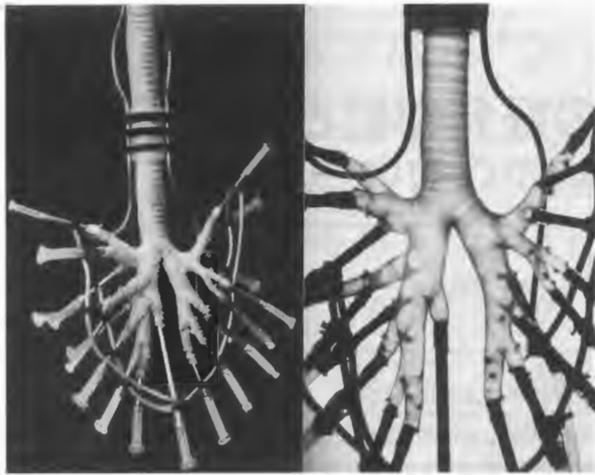


図1 犬気管支樹の透明化する前(左)および後(右)の写真

および後の写真である。これからもわかるように、気管支樹は、動脈樹に比べるとかなり複雑な構造になっており、分岐角度が直角に近いものが多く、気管支の分岐間隔が小さく、しかも全く異なった方向に枝分かれしているといった特徴を持っていた。従って、気管支樹内の流れは、層流発達のための入口助走区間が非常に短いことから、かなり乱れたものになっていることが予想された。

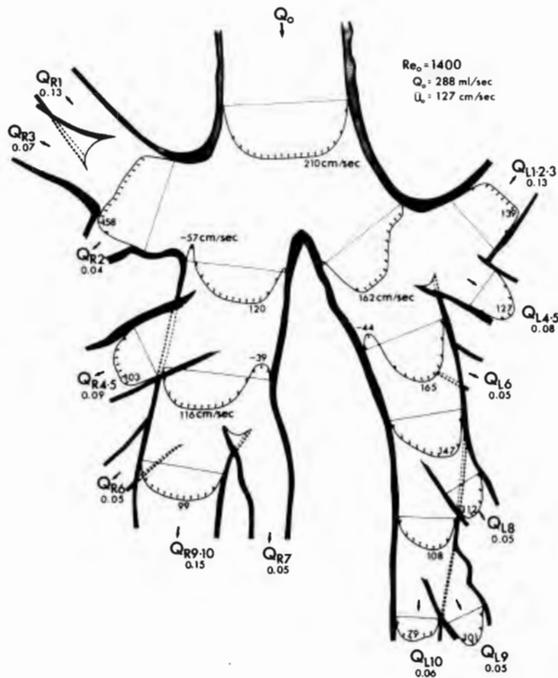


図2 吸気時における犬気管支樹内各部直径面上における軸方向速度分布

図2および図3は、それぞれ、流れの可視化による実験で得られた透明犬気管支樹内の軸方向流速分布(空気流に換算した)およびフローパターンを示したものである。これらの図からもわかるように、気管支樹の上部の大きな枝(左右の上葉気管支)の分岐部で流れが大きく乱れ、ゆっくりした二次流(高速中心流が分流点や弯曲部の外側壁に当たって円周方向にそれることにより形成される旋回流)や渦が形成されることがわかった。分岐する直前の気管内の流れは層流で、速度分布は中心部が平らになっていたが、左右の主気管支の分岐点とほぼ同じ高さの所で左右の上葉および右中葉気管支が枝分かれすることにより一度主気管支に流入した流体のうちのかなりの部分が流れの方向を変えて側枝に流入するため、この部位で流れが大きく乱れていた。図3(A)–(C)に示したように、左右主気管支の分岐部の両内側壁に沿った広い領域に低流速の循環流が、また、左右の上葉気管支の分岐部でも二次流や小さな渦流が形成されていた。しかしながら、図3(D)に示したように、分岐が進み気管支の直径が小さくなるにつれて、流れは次第に安定した層流へと変わり、速度分布も次第に放物線状に近づくことがわかった。

おわりに

犬肺気道内の吸気時における流れは、上部の主気管支の分岐部近傍において最も激しく乱れており、多数個所に流れの剥離点および再付着点を形成していた。そのような流れの剥離点および再付着点近傍では、流れが極端に遅く、壁すり応力も非常に小さい値になっている。従って、このような部位は、吸入された細菌類や発癌性物質の付着しやすい場所になることが考えられる。文献によれば、肺癌の中でも特に外因子由来の扁平上皮癌が肺の上部気管支の分岐部周辺に好発することが知られており^[3,4]、その他にも細菌などが原因で起こる肺感染症(肺化膿症・結核)、粉塵により引き起こされる塵肺症などの肺機能疾患のほとんどが上葉気管支(特に右上葉気管支)に起こることが報告されている^[5]。これらの諸疾患の好発部位が本研究で観察された流れの乱れやすい部位にほぼ一致していることから、気道内の流れが、肺癌や、その他の肺疾患の局在化に重要な役割をはたしているものと思われる。

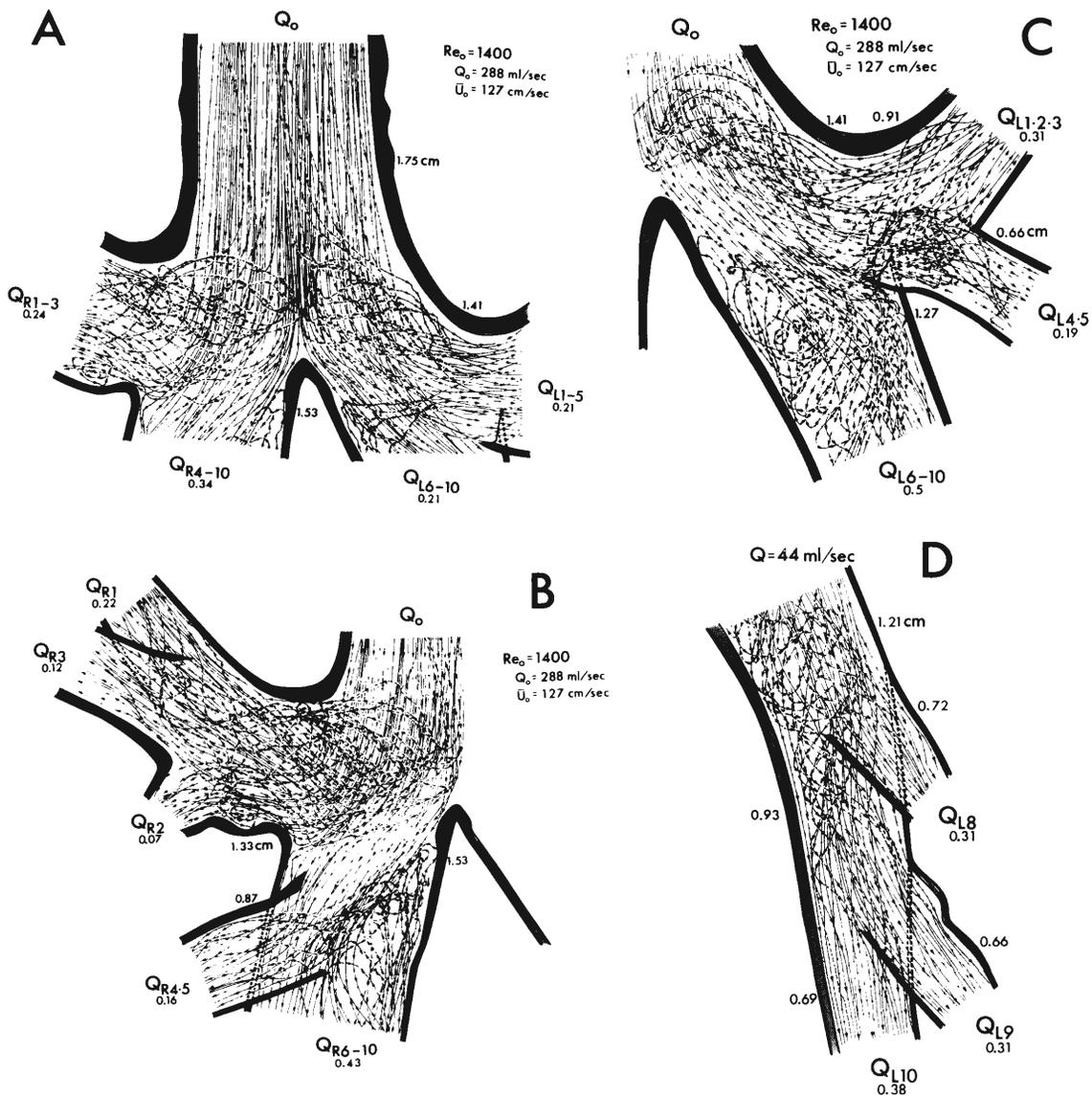


図3 犬気管支樹内各部におけるフローパターン

【参考文献】

- [1] Karino, T. and Motomiya, M.: *Biorheology* 20, 119 (1983).
- [2] Asakura, T. and Karino, T.: *Circ. Res.* 66, 1045 (1990).
- [3] Tokuoka, S., Hayashi, Y., Inai, K. et al.: *Acta Pathol. Jpn.* 36(4), 533 (1986).
- [4] 小野良祐, 北川俊夫, 尾形利郎: *肺癌* 16(2), 129(1976).
- [5] Chang, H. K. and Menon, A. S.: In: *Aerosols in Medicine*. Elsevier Science, 77 (1985).

人工高分子物質の動脈硬化症発症抑制効果の検討

自律調節研究分野 内 貴 猛, 河 原 圭 治, 狩 野 猛

ごく微量の人工高分子物質を定期的に静脈内に注入することにより, 高コレステロール食給食による実験動物でのアテローム性動脈硬化症の発症を抑制できることが報告されている。本研究ではその真偽を確かめ, その抑制機構を解明するために, 家兎を用いて血液成分, 血液粘度, 動脈硬化度, 肝臓や脾臓等の主要臓器におよぼす人工高分子物質静注の影響について検討を行った。その結果, セパラン投与により血液のヘマトクリットおよび粘度が減少し, 脾臓が異常に肥大することがわかった。動脈硬化病変部の表面積割合には統計的に有意な差は見られなかったが, セパラン投与により減少する傾向があった。

はじめに

ラットや家兎等の実験動物にコレステロールを多く含む食餌を与えて動脈硬化病変を発症させる方法が, 動脈硬化症の研究に広く用いられている。この様な動物の静脈内にごく微量のポリアクリルアミド (商標セパラン) を血中濃度が 60 ppm 程度になるように定期的に注射すると, 動脈硬化の発症を阻止あるいは抑制できることが報告されている^[1-5]。本研究の目的は, この現象を検証し, もし人工高分子物質の投与により動脈硬化の発症が抑制されるならば, その作用機序を解明することである。これにより, 逆に動脈硬化症の発症機構を解明する上での重要な情報が得られる可能性がある。また, その抑制機序がわかれば, 現在臨床的に用いられているデキストラン等の高分子物質でも同様な効果が得られるかどうかを予測でき, 動脈硬化症患者への臨床応用の可能性がわかる。本研究ではまず, 家兎の動脈硬化モデルを用いて血液成分, 血液粘度, 動脈硬化病変の表面積割合, 肝臓や脾臓等の主要臓器におよぼす人工高分子物質の投与による影響について検討を行った。

方 法

体重 2.42 ± 0.04 kg の日本白色家兎 (n=29) を 4 つのグループに分け, (i)コントロール群 (n=8) の家兎には正常食 (ラボ R, 日本農産工業) を与えて生理食

塩水を投与, (ii)セパラン群 (n=6) の家兎には正常食を与えて人工高分子物質を投与, (iii)コレステロール群 (n=9) の家兎には高コレステロール食を与えて生理食塩水を投与, (iv)セパラン・コレステロール群 (n=6) の家兎には高コレステロール食を与えて人工高分子物質を投与した。全ての群の家兎に等しく一日 100 g の餌を与えた。高コレステロール食には, 正常食にコレステロール (2%) とコーンオイル (6%) を混ぜ合わせた餌を用いた。

人工高分子物質には分子量が $2 \sim 3 \times 10^6$ のポリアクリルアミド (Separan AP-30, Dow Chemical Co.) を用い, この物質の 0.2% 生理食塩水溶液を週 3 回, 耳の静脈に注入した。人工高分子物質の体内での濃度が 60 ppm になるように, その物質の体内での半減期と体重の 8% と仮定して求めた全血液量から, 注入する容量を決定した。比較対象に用いる家兎には, 溶液の投与の影響を考慮する為のシャムオペレーションとして, 生理食塩水を投与した。飼育開始から初めの 4 週間は 1 週毎, その後は 2 週毎に 3 ml の血液を採取してヘマトクリット (赤血球の体積濃度), 各血球数, 血小板数, 総コレステロール量, 総脂質量等を計測した。

飼育開始から 20 週後に麻酔の過剰投与により家兎を屠殺し, 心臓と大動脈を摘出した。摘出した大動脈を血管軸方向に切り開き, 生理食塩水で洗浄した後, ホルマリンで組織固定して, 動脈硬化病変を識別するためにズダン IV で脂質を染色した。これをテレビカメ

ラで撮影し、画像処理装置を用いて動脈硬化斑の表面積割合を計測した。更に、肝臓と脾臓の重さも計測し、屠殺時に採取した血液の粘度計測や血液像（主に赤血球の形）の観察も行った。なお、測定値は平均値と標準誤差により表し、片側のt検定により有意差を検定した。

結 果

飼育期間中での家兎の血漿中の総コレステロール量は、図1に示したように、正常食を与えた家兎では約50 mg/dl でほぼ一定であったが、コレステロール食を与えた家兎では飼育開始から急激に上昇し、3週目で約1,500 mg/dl の安定値に達した。また、ヘマトクリットは、図2に示したように、各群とも飼育開始から徐々に減少し、20週後にはコントロール群で40.3±1.4%、セパラン群で21.8±0.6%、コレステロール群で26.5±1.8%、セパラン・コレステロール群で12.9±1.3%であった。屠殺時に採取した血液の粘度は、図3に示したように、せん断速度によって変化し、せん断速度が115.2 sec⁻¹における値はコントロール群で5.10±0.43 cP (n=4)、セパラン群で3.71±0.25 cP (n=6)、コレステロール群で5.73±0.20 cP (n=9)、セパラン・コレステロール群で4.23±0.52 cP (n=3)であった。

肝臓と脾臓の重さを各群間で比較した結果、肝臓の重さは高コレステロール食を与えることにより約2倍

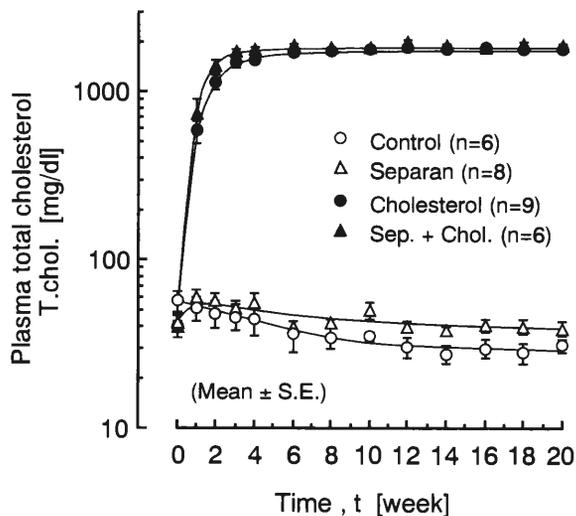


図1 血漿中の総コレステロール量の経時変化

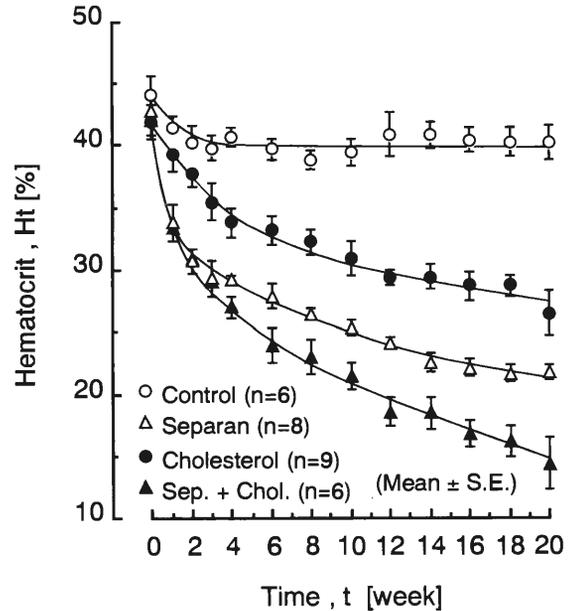


図2 ヘマトクリットの経時変化

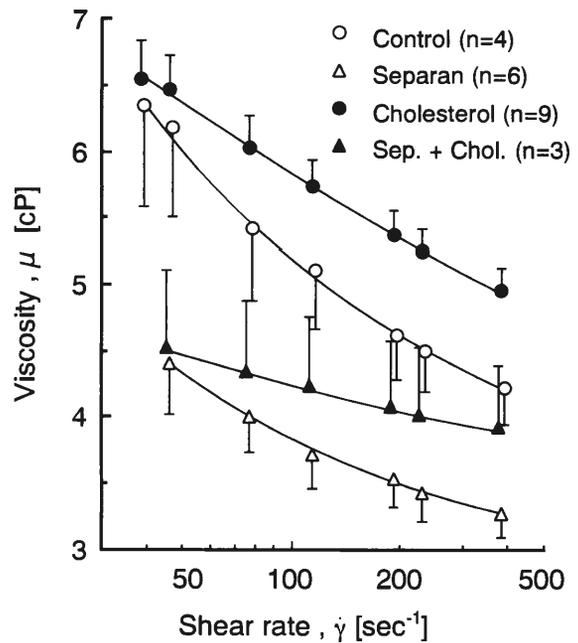


図3 血液粘度のせん断速度依存性

に増加したものの、セパラン投与には影響されなかった。一方脾臓の重さは、図4に示したように、高コレステロール食を与えることにより増加し、セパラン投与により更に増加することがわかった。

大動脈における動脈硬化病変を観察した結果、コン

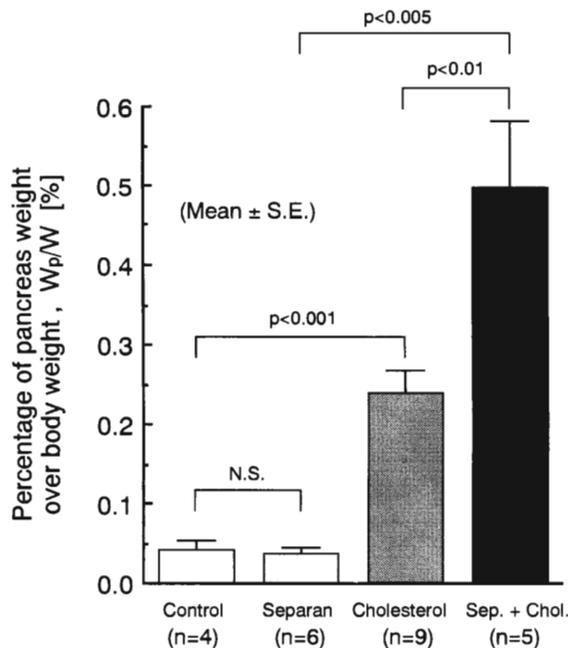


図4 膵臓の重さの比較

コントロール群およびセパラン群では病変は全く見られなかった。図5に、コレステロール群とセパラン・コレステロール群の大動脈における動脈硬化病変部の表面積割合を示す。大動脈全体(Whole aorta)では、統計的な有意差はなかったが、コレステロール群がセパラン・コレステロール群より動脈硬化病変が多いという傾向があった。また、大動脈を弓部、胸部、腹部、分岐部の4つに分けて比較すると、何れの部位でも統計的な有意差はなかったが、腹部と分岐部で両者の差が大きい傾向にあった。

おわりに

本研究では、セパランの投与による動脈硬化症の発

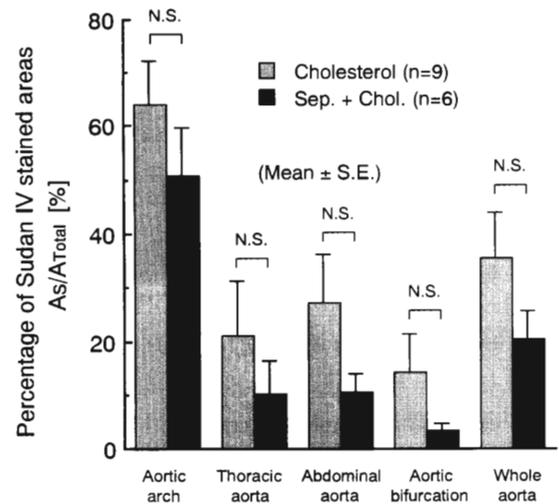


図5 大動脈の動脈硬化病変の表面積割合の比較

症に与える抑制効果は、統計的には有意に現れなかった。動脈硬化の進行の度合いを表すパラメータとして、血管内膜の厚さや血管壁の横断面積に占める内膜の割合(内膜肥厚度)がある^[4]。また、動脈硬化病変が発症している位置も動脈硬化症の発症機序を解明するための重要な情報である。今後これらの事項を測定し、その結果も考慮に入れ、セパラン投与により動脈硬化症の発症あるいは進展が抑制されているかどうかを、総合的に判断していく予定である。

また、セパランは、ヘマトクリットを低下させたり膵臓を肥大させるなど、生体にあまり好ましくない影響を与えるため、今後は既に臨床的に広く用いられているデキストランについて、家兎に投与した場合にセパランと同様の効果があるかどうかを検討する予定である。

【参考文献】

- [1] Mostardi, R.A., Thomas, L.C., Greene, H.L., et al., *Biorheology*, 15, 1 (1978).
- [2] Greene, H.L., Mostardi, R.F., and Nokes, R.F., *Polymer Eng. and Sci.*, 20, 499 (1980).
- [3] Coleman, P.B., Ottenbreit, B.T., and Polimeni, P.I., *Circ. Res.*, 61, 787 (1987).
- [4] Faruqi, F.I., Otten, M.D. and Polimeni, P.I., *Circulation*, 75, 627 (1987).
- [5] Ertepinar, H., Süzen, B., Özoran, A., et al., *Biorheology*, 27, 631 (1990).

膝前十字靭帯の形状と力学的機能 —— 靭帯再建術におけるバイオメカニクスの検討 ——

適応制御研究分野 山田康晴, 磯田由美
大山直樹, 山越憲一

現在、膝前十字靭帯再建術の成績は比較的満足されているが、正常の膝機能に比較して十分とはいええず、今後の改善が必要と考えられる。従来の再建術では isometric point という点の概念しかなく、形状にともなう前十字靭帯の詳細な機能を考慮していなかった。本研究では、実際に使用される再建靭帯で、膝屈曲伸展運動による 3 箇所の長さ変化を測定し、前十字靭帯のそれと比較した。再建靭帯の長さ変化パターンは前十字靭帯のそれと異なっていたが、同じ骨孔内で再建靭帯を軸転させ固定位置を変えることにより、解剖学的な前十字靭帯の付着部に一致する固定位置では前十字靭帯と類似した長さ変化パターンとなった。

はじめに

近年、スポーツが盛んになり、膝の外傷も多く認められるが、膝のスポーツ外傷で最も多く認められるのは半月板損傷であり、膝のクッションの役割をしている線維軟骨が断裂を起こして痛みや引っかかり感を起こす場合で、関節鏡という細いカメラを通して縫合したり切除といった手術を必要とする。そしてそれと同じくらい頻度が多い前十字靭帯損傷は非常に重傷で治療にも約 1 年間という長期間を要するためにしっかりとその病態を把握する必要がある^[3]。

前十字靭帯損傷頻度をスポーツの種目別にみると、ジャンプの踏切、着地、ストップ、カット、ツイストなど減、加速力が生じる動作が多いスポーツに多く見られ、男子ではサッカー、ラグビー、女子ではバスケットに多く、北海道ではスキーでの受傷が多く見られる^[4]。受傷機転はスキーを例にあげると、1) スキーの先の部分が雪に引っかかり、膝に外反と外旋力が作用した場合、2) ジャンプ着地の時にスキー後方からの衝撃で下腿が強く前方に押し出された場合、3) バランスを崩しスキー前方が内側に入るとともに膝が内旋を強制される場合が多いといわれている^[2]。

受傷直後の症状は断裂音が認められることが多く、その後はほとんどの症例で関節血症を生じ疼痛のため

関節可動域制限、歩行障害を呈す。このような急性期の症状は約 1 週間程で軽快し、その後普通の生活に戻ってあまり不自由さを感じない人もいるが、多くはスポーツ時に膝くずれという膝がはずれるような不安感がみられるようになる。放置した場合には、関節の軟骨が傷ついて痛みや関節水腫が出現し、変形性関節症という合併症をきたして治療がより困難となる。

治療には筋力を鍛えたり、装具で膝の安定化を試みるが、多くは自分の体の一部から腱組織を取り出して移植する靭帯再建術が必要となる。ではその手術はいったいどのようにして行っているかということ、簡単には、膝の運動による移植靭帯の長さ変化が最も少なくなるとされる位置 (isometric point) で、骨に穴をあけて、取り出した腱組織を紐状にして、骨孔を通して固定するという方法で行っている。そういった手術を行って比較的満足される成績が得られているが、正常の膝機能と比較して十分とは言えず、場合によっては関節の不安定性の再発のため、再手術を余儀なくされることもあり、今後の改善が必要と考えている。

膝関節の解剖

解剖学的に、膝関節は大腿骨と脛骨、腓骨という骨が 4 つの強靭な靭帯によって支持され、そのうちの前十字靭帯は大腿骨外顆間部後上方から起始し、脛骨

関節面前内方に付着している。そして靭帯中央から脛骨側に向かって徐々に前後方向に広がっていること、脛骨側に向かって外旋方向に捻れていることや、膝の屈曲によって3次的形状変化をするため、前述した再建靭帯の様に単純な紐状のものとして機能しているわけではないと考えられる。

膝関節の機能

Fig.3の左に示したグラフはAmisらが人屍体膝で前十字靭帯の長さ変化を3つの部分に分け、測定した結果を示す¹⁾。横軸は膝屈曲角度で、0は膝伸展位、120は膝屈曲120度を表わしている。縦軸は膝屈曲0度の時の靭帯長さを基準にmm単位で長さ変化を表わし、正が伸長、負が短縮を示す。各部分で長さ変化パターンは異なり、AMBという部分は主に屈曲するに連れて靭帯が引き伸ばされ緊張し、PLBという部分は逆に伸展位で緊張するようなパターンとなっていることがわかる。このように本来の前十字靭帯は屈曲位と伸展位で異なる線維束が緊張し、膝関節の安定性を維持していると考えられ、逆に機能的に1本の線維束だけでは全可動域における関節安定性は得られないと考えられる。再建術を行う際の従来の考え方はisometric pointという点の概念しかなく、このような各線維束の機能を考慮してはいない。また実際の臨床で再建される靭帯が各部位によってどのような長さ変化をしているのか、本来の前十字靭帯と比較して異なるのかどうかを調べた報告はない。そこで人屍体膝を用いて、実際の臨床で行うように再建し、再建された靭帯が各部位によってどのような長さ変化をしているか計測し、同じ骨孔内で固定方法を変えて、本来の前十字靭帯と比較検討した。

方 法

方法は屍体膝から再建靭帯として幅10mmの骨一膝蓋腱一骨を採取した。再建靭帯の長さ変化を計測するのに電解液(Ga-In合金)封入歪みセンサーを用いた。Fig.1に示すように先程の再建靭帯内に赤、青、緑で区別したセンサーを3つ埋入して固定した。この際に靭帯が緩んでもセンサーの直線性の領域内におさまるようにセンサーに緊張をかけて固定した。次に同じ屍体膝で大腿骨、脛骨の骨幹部中央で切断し、乾燥を防ぐために膝関節上下約10cmの部分は軟部組織

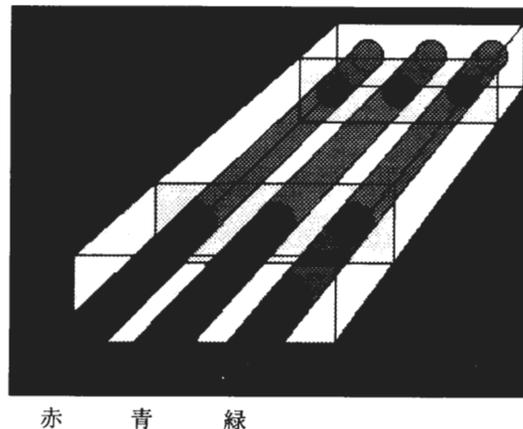


Fig.1

をそのままとし、あとの筋組織、皮膚は切除した。次に実際の臨床で行われている手順で大腿骨、脛骨に骨孔を作った。次に大腿骨骨幹部をクランプで固定し、脛骨は自由に動ける状態とするが、脛骨はその自重で常に屈曲する方向に力が作用し、脛骨に前方引き出し力がかからないように大腿骨軸を鉛直方向から30度傾けて固定し、他動的伸展には回旋力が働かないように脛骨切断端に紐を取り付けて引っぱった。次に前述の再建靭帯を骨孔に通し、海綿骨ネジで固定した。固定する時に過大な張力をかけるとセンサーの限界過負荷を超える恐れがあるため屈曲45度で約1Kgの張力とした。この後、他動的膝の屈伸を何度か繰り返すを行い、各センサーの変化パターンが一定したのを確認し、伸展位から屈曲120度まで10度おきに長さ変化を測定した。

今回、再建靭帯各部位の長さ変化パターンが同じ骨孔内でも骨孔軸で回転させた固定位置では変わってることが予想されたため、いくつかの固定位置を設定した。Fig.2に同じ骨孔内で再建靭帯を固定する際の固定位置を示した。上段が大腿骨側面図で、黒丸で示した骨孔内に再建靭帯が示され、その中に小さな丸でセンサーの位置を示している。赤のセンサー(★で示した側)がこの図で時計の9時方向、つまり大腿骨下方を向けて固定したものをF-1とし、そしてF-1より時計周りに大腿骨前方へ45度ずつ回転させて固定したものをF-2、F-3、F-4とした。下段が脛骨関節面を上方から見た図で、同様に赤のセンサーがこの図で時計の9時方向、つまり脛骨前方を向けて固定したものをT-1とし、そしてT-1より時計周りに90度ずつ外

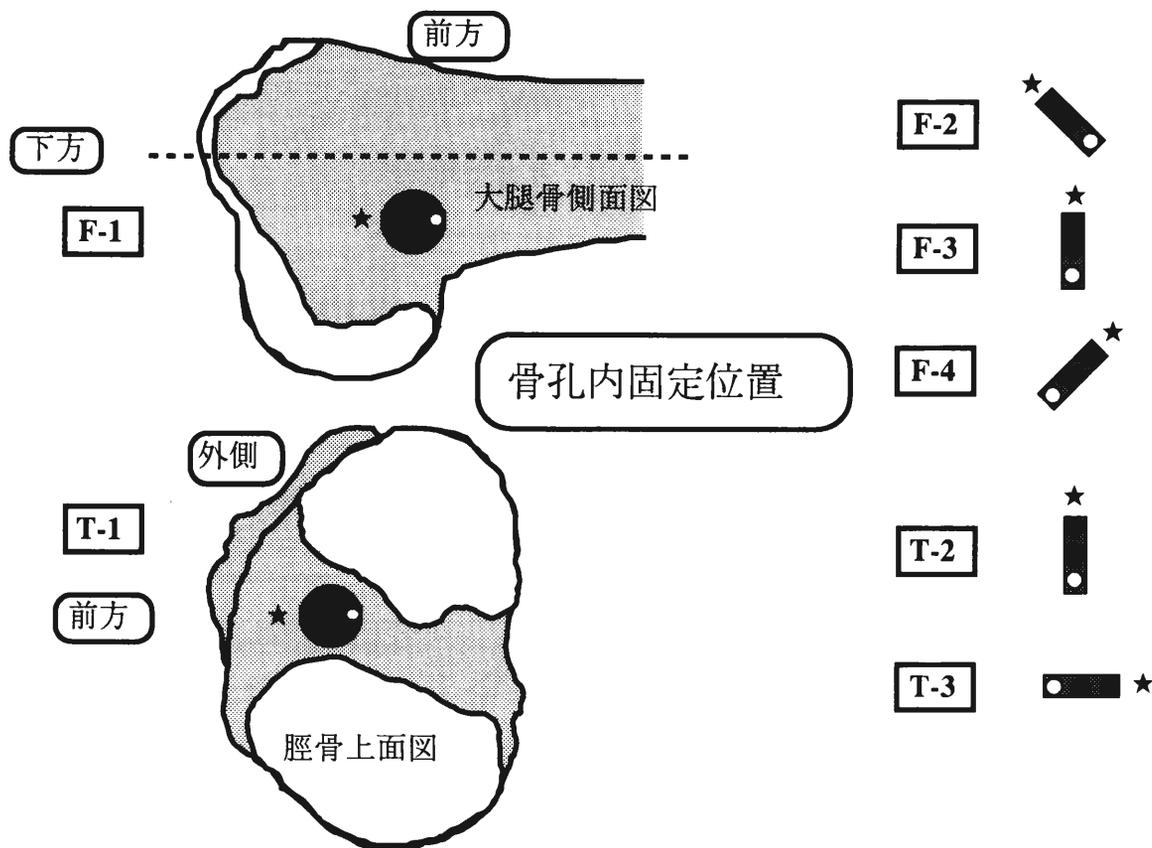


Fig.2

旋方向に回転させて固定したものを T-2, T-3 とした。そしてこれらの組み合わせで計 12 通りについて測定した。

結果および考察

Fig.3 の右に今回の結果のグラフをまとめて示した。グラフ横軸は屈曲角度で、左 0 から 120 度まで 10 度刻みに、グラフ縦軸は長さ変化を示し、伸展 0 度を基準に、上方 0 から -8 mm まで、つまり下に行くほど長さが短くなるように表わした。センサーによる長さ変化パターンは固定位置により異なるが、全般に屈曲に連れて徐々に短縮傾向のパターンを示すなかで、F-2 と T-1 の組み合わせだけが ACL と非常に類似したパターンを示した。

F-2, T-1 に固定した場合のパターンであれば、本来の前十字靭帯と同様に伸展位と屈曲位で緊張する線維束を持つ再建靭帯を作ることができると考えられる。しかし他の固定位置では各線維束によって緊張が異なるが、機能的には 1 本の線維束と同じであり、ある屈

曲角度では緊張がかかりすぎたり、緩みすぎたりということが考えられる。このようなことは実際の臨床でも経験されており、伸展位では膝の前後不安定性はないが、屈曲位では不安定性があるような症例が多い。

何故この F-2, T-1 の固定位置の靭帯長さ変化が本来の前十字靭帯のそれと類似していたかについて、解剖学的に別の人屍体膝で前十字靭帯の付着部および靭帯走行について検討したところ、F-2, T-1 の固定位置での再建靭帯各線維束の走行が前十字靭帯のそれとほぼ一致していた。つまり本来の前十字靭帯の機能に近づけるためには本来の形状を再現させてやることが重要であるということである。現時点での前十字靭帯他家移植はドナーなどの問題があり現実的ではない。しかし本研究から、実際に用いる再建靭帯によっても固定位置を F-2, T-1 の組み合わせのように行えばより本来の前十字靭帯の機能に近づくと考えられる。

本研究では靭帯の長さ変化パターンを測定しているが張力については測定していないため、本当に屈曲位でも伸展位でも緊張している線維束があるか断言でき

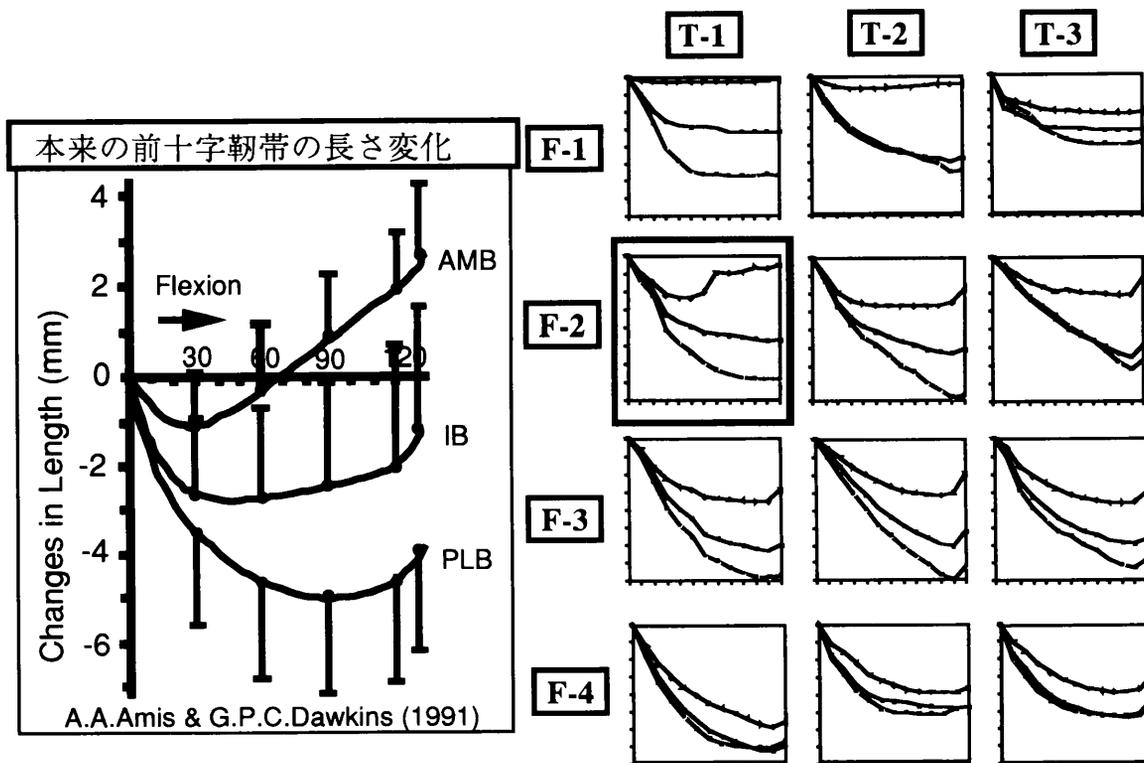


Fig.3

ない。今後は張力も同時に測定し、また前後移動量を

も評価するなどの課題があると思われる。

【文 献】

- [1] Amis, A. A., Dawkins, G. P. C.: Functional Anatomy of the Anterior Cruciate Ligament. J. Bone Joint Surg., 73-B: 260-267, 1991.
- [2] Johnson, R. J.: Prevention of Cruciate Ligament Injuries, ed. by Feagin, J. A., Jr., Churchill Livingstone, New York, 349-356, 1988.
- [3] 守屋秀繁, 土屋明弘: 大腿・膝関節, 骨折・外傷シリーズ No.10 スポーツ外傷・障害の予防と治療, 大島襄編, 南江堂, 東京, 221-230, 1988.
- [4] 高沢晴夫: 青・壮年のスポーツ外傷・障害の特殊性, 骨折・外傷シリーズ No.10 スポーツ外傷・障害の予防と治療, 大島襄編, 南江堂, 東京, 125-130, 1988.

欠損孔を有する脛骨の remodeling 過程における 組織学的・力学的適応性

適応制御研究分野 内山 英一, 松尾 浩, 山越 憲一

家兎後肢の脛骨に貫通孔をあけ、自由行動を許した負荷群、ギプス固定した免荷群、sham operation 後ギプス固定した sham 群の 3 群を作成し、骨欠損に対する骨形成過程を組織学、骨密度、力学的強度との関係から定量的検討を試みた。欠損をおこした骨は、局所力学的刺激によって骨形成が促進され、経時的に強度が回復し、その回復に先行して骨密度が増加した。また、力学的強度の群間差は主に骨の弾性率変化に起因していることが強く示唆された。

はじめに

骨折、骨延長術などにおける骨の再構築に局所の力学的条件が強く関与していることは古くから指摘されているが^{1,5)}、骨強度との関係は必ずしも明確でない。今回、骨欠損に対する骨形成過程を、力学的環境場をかえて組織学、骨密度、力学的強度との関係から定量的に検討を行い、骨形成の適応性について評価を試みた。

材料および方法

2.5–3 kg の日本白色系家兎 90 羽の後肢の脛骨を用い、次の 3 群について実験モデルを作成した。まず第 1 群は、ケージ内で自由行動を許した負荷群で、以下これを LD 群 (n = 38) とする。この群は、片側脛骨下端から約 1/3 付近にドリルで脛骨横断面短径の 1/3 の貫通孔を開け、欠損孔周辺の骨に局所応力集中を起こさせた。反対側は sham operation を行った。第 2 群は、LD 群と同じように貫通孔を開けた後肢をギプス固定して極力免荷した群で、以下これを ULD 群 (n = 31) とする。第 3 群は両側とも sham operation 後、片側だけギプス固定した群で、これを ULDC 群 (n = 21) とする。これらの実験群を一定期間飼育し、経時的に骨密度を計測、また各期間ごとに両側の脛骨を採取して組織学的並びに力学的試験を行った。組織学的評価として hematoxylin-eosin (HE) 染色、骨密

度として dual energy X-ray absorptiometer (DEXA) による計測、力学的な評価として曲げ強度試験を行い、それぞれに対して群間対比を行った。なお、曲げ試験は Fig.1 に示すような実験システムを構成し、これより各時期の荷重–たわみ曲線を求め、最大曲げ応力 σ_c と曲げ剛性 EI を同図に示す方法で計算し、骨の力学的な評価とした。

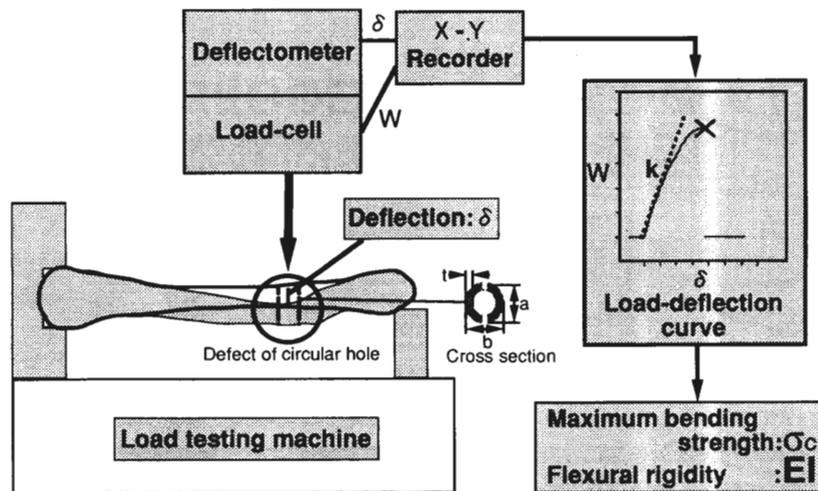
結果及び考察

(1) 組織学的観察

術後 1 週では、LD 群の方は骨窓の周りに、著明な骨芽細胞の造成が認められたが、ULD 群では骨芽細胞の出現は極く軽度であった。術後 3 週では、LD 群は骨窓にあたる部分の全周にわたって woven bone が造成された。ULD 群では骨窓内への woven bone の侵入がみられるものの、骨芽細胞の反応が全周に及んでいない部分があった。術後 8 週では、LD 群は骨窓全体にわたり骨化が進んだが、ULD 群ではまだ欠損孔の輪郭が残存し、一部に空隙も残っていた。全体的に見て、LD 群の方が骨芽細胞の出現時期が早くて密度が大きく、骨窓は早期に新生骨組織で充満された。しかし、ULD 群では骨窓の輪郭と空隙も晩期まで残存し、新生骨組織の形成が遅くて少なかった。

(2) 骨密度計測

欠損孔周辺部の骨密度を、0 週を基準に各個体の経



Modulus of section :	$Z = \frac{\pi}{32a} (a^3b - (a-2t)^3(b-2t))$
Maximum bending moment :	$M_c = \frac{W_c C^2 (L-C)(3L-C)}{2L^3}$
Maximum bending stress :	$\sigma_c = M_c / Z$
Flexural rigidity :	$EI = \frac{kC^2(L-C)^2}{12L} (3 - \frac{2C(L-C) + 3(L-C)^2}{L^2})$

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system.

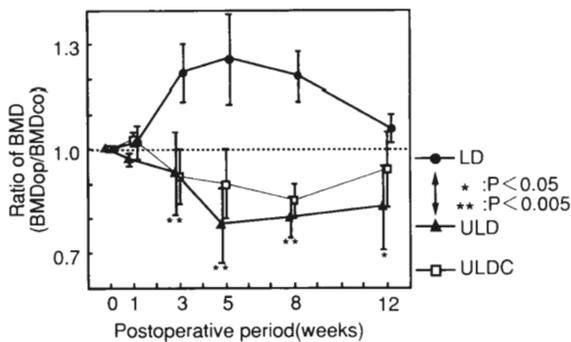


Fig.2 Ratio of bone mineral density (BMD) vs. postoperative period

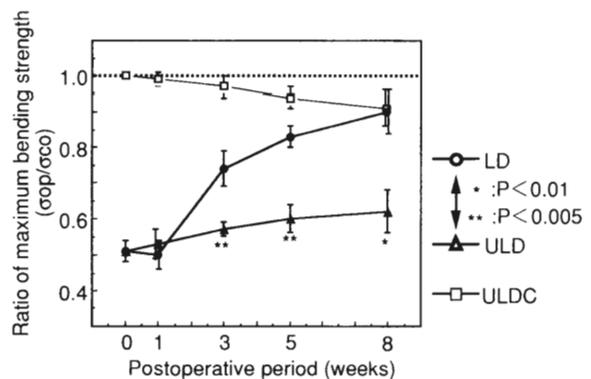


Fig.3 Ratio of maximum bending strength vs. postoperative period

時変化の比で比較したグラフを Fig.2 に示す。(●)は LD 群, (▲)は ULD 群, (□)は ULDC 群である。LD 群における骨密度は 5 週まで急激に増加した後減少している。ULD 群では 5 週まで減少してその後はあまり変化していない。ULDC 群は 12 週を通してほとんど変化していない。

(3) 力学的強度計測

Fig.3, Fig.4 は, それぞれ最大曲げ応力と曲げ剛性について, 欠損孔側と反対側との比を求めて, 各週ごとに比較したグラフである。LD 群では 8 週でほぼ力学的強度の回復が見られるが, ULD 群はその回復が遅く, 8 週でも有意に回復していないということがわかる。一方, ギプスの骨強度に対する影響をみた ULDC

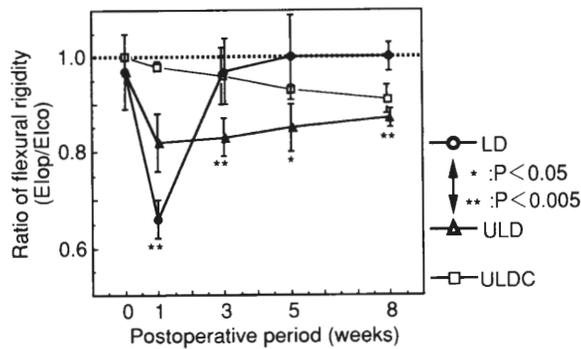


Fig.4 Ratio of flexural rigidity vs. postoperative period

群は、8週で強度の低下はわずかにみられるが、ULD群と比べて有意に大きいことが判る。これは、ギプスによる免荷の効果が、ULD群で現われていることを意

味する。また、このグラフから注目すべき点は、術後1週の曲げ応力はLD群、ULD群ともにほとんど変化ないが、曲げ剛性は両群とも下がり、かつLD群の方がULD群より大きく下がっていることである。欠損孔のあるなしにかかわらず、断面二次モーメントIは大きな差がないことを考えると、曲げ剛性EIの低下は弾性率Eの低下を意味する。

まとめ

欠損をおこした骨は、局所力学的刺激によって骨形成が促進され、経時的に強度が回復し、その回復に先行して骨密度が増加することがわかった。また、力学的強度の群間差は主に骨の弾性率変化に起因していることが強く示唆された。

【参考文献】

- [1] Ogden, J. A., *Fractures* (Edited by Rockwood, C. A., Wilkins, K. E. and Green, D. P.), 2nd edn, Vol.3, pp.1-86. J. B. Lippincott, Philadelphia. (1984).
- [2] Buckwalter, J. A. and Cooper, R. R., Bone structure and function. In *Instructional Course Lectures* (Edited by Griffin, P. P), vol.36, pp.27-48. C. V. Mosby, St. Louis. (1987).
- [3] Brown, J. R., Levy, E. J. and Donohue, M.,J. *Pediatr. Orthop.*, 13, 462 (1993).
- [4] 坂本二郎, 尾田十八, 青山和裕, 末吉泰信, 富田勝郎, 沢口毅, *臨床バイオメカニクス*, 15, 73 (1994).
- [5] 青山和裕, 末吉泰信, 富田勝郎, 沢口毅, 酒井康一郎, 坂本二郎, 尾田十八, *臨床バイオメカニクス*, 15, 79(1994).

アダマール積と Golden-Thompson 型不等式

情報数理研究分野 安藤 毅

「電子科学研究」1号で Golden-Thompson の不等式が成立する背景について考察し、併せて下からの評価も確立した。しかし、これらはいくまでも2個のエルミート行列の場合の話で、それ以上の個数の場合にはどのような合理的な評価があるかは研究されていなかった。ここではそれへの一つの回答を与える。

1. 問題

一般化された Golden-Thompson の不等式とはどの $n \times n$ エルミート行列の対 H, K 及びどの unitarily invariant なノルム $\|\cdot\|$ についても

$$\|e^{H-K}\| \leq \|e^{H/2} e^K e^{H/2}\| \leq \|e^H e^K\|$$

なる不等式が成り立つことをいう ([2], [3], [4] 参照)。

当然3個以上についてはどうなるかということが問題となるが、対応する不等式はノルムとして一番簡単なトレース (Trace) を採った場合でも成り立たない。

m 個のエルミート行列 H_1, \dots, H_m と unitarily invariant なノルム $\|\cdot\|$ が与えられたときに $\|e^{H_1+\dots+H_m}\|$ の Golden-Thompson の形に類似した上限 (及び下限) を与えることを我々の目標とする。

2. 方法

全ての困難はこれらの行列の相互の非可換性に由来するわけであるから、これらを仮想的に可換化するためテンソル積 (Kronecker 積) を考えるのが自然であろう。すなわち e^{H_j} の代わりに $I \otimes \dots \otimes I \otimes e^{H_j} \otimes I \otimes \dots \otimes I$ を考えると、可換な対象となり

$$e^{H_1} \otimes \dots \otimes e^{H_m} = \prod_{j=1}^m I \otimes \dots \otimes I \otimes e^{H_j} \otimes \dots \otimes I.$$

これを log で変形すると

$$\log(e^{H_1} \otimes \dots \otimes e^{H_m}) = \sum_{j=1}^m I \otimes \dots \otimes I \otimes H_j \otimes \dots \otimes I \quad (1)$$

となるが、可換性よりまず算術幾何平均不等式が成り立つ：

$$e^{H_1} \otimes \dots \otimes e^{H_m} \leq \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m I \otimes \dots \otimes I \otimes e^{mH_j} \otimes \dots \otimes I. \quad (2)$$

仮想の世界を現実に戻すために、ある基底 (直交座標系) を固定して、行列のアダマール (Hadamard) 積 \circ (各座標毎の積)

$$X_1 \otimes \dots \otimes X_m \mapsto X_1 \circ \dots \circ X_m$$

を考える。

ここで基本的なのは、この対応は行列の空間のテンソル積 $\mathbf{M}_n \otimes \dots \otimes \mathbf{M}_n \equiv \mathbf{M}_{n^m}$ から \mathbf{M}_n への unital, positive な線形写像 $\Phi(\cdot)$ に拡大されることである：

$$\Phi(X_1 \otimes \dots \otimes X_m) = X_1 \circ \dots \circ X_m$$

unital, positive な線形写像の一般的な性質から

$$\Phi(X)^p \geq (X^p) \quad (X > 0; 0 < p \leq 1) \quad (3)$$

および

$$\log \Phi(X) \geq \Phi(\log X) \quad (X > 0)$$

が導かれるから ([1] 参照), (1) から直ちに次が出る：

$$\log(e^{H_1} \circ \dots \circ e^{H_m}) \geq \left\{ \sum_{j=1}^m H_j \right\} \circ I. \quad (4)$$

同様に次をうる：

$$\log(e^{-H_1} \circ \dots \circ e^{-H_m})^{-1} \leq \left\{ \sum_{j=1}^m H_j \right\} \circ I. \quad (5)$$

また(2)からは次が導かれる：

$$e^{H_1} \circ \dots \circ e^{H_m} \leq \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{mH_j} \right\} \circ I. \quad (6)$$

3. 上下からのノルムの評価

基底を固定することはユニタリ行列を選ぶことに対応するから、座標系への依存から解放されるため、 $\mathcal{U} = \{\text{ユニタリ行列の全体}\}$ とし、各行列 X に $X(U) \equiv U^* X U (U \in \mathcal{U})$ を考える。 U を動かすことが別の座標系に移ることに対応する。 $X \mapsto X(U)$ は代数演算及びノルムを保存する。

ある $V \in \mathcal{U}$ でエルミート行列 $\sum_{j=1}^m H_j$ を対角化できる (主軸変換), すなわち

$$\left\{ \sum_{j=1}^m H_j(V) \right\} \circ I = \sum_{j=1}^m H_j(V)$$

したがって(4)と(6)から

$$\log(e^{H_1(V)} \circ \dots \circ e^{H_m(V)}) \geq \sum_{j=1}^m H_j(V), \quad (7)$$

および次をうる:

$$\{e^{-H_1(V)} \circ \dots \circ e^{-H_m(V)}\}^{-1} \geq \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{-H_j(V)} \right\}^{-1}. \quad (8)$$

(5), (7), (8)と, エルミート行列の固有値 (の列) は対角要素の (列) を majorize するという Schur の定理から, majorization に関して知られた基本定理を援用して次の結果に達する。

Theorem 1. どのエルミート行列 H_1, \dots, H_m およびどの *unitarily invariant* なノルム $\|\cdot\|$ に対しても不等式

$$\max_{U \in \mathcal{U}} \|e^{H_1(U)} \circ \dots \circ e^{H_m(U)}\| \geq \|e^{H_1 + \dots + H_m}\|,$$

および

$$\|e^{H_1 + \dots + H_m}\| \geq \max_{U \in \mathcal{U}} \|\{e^{-H_1(U)} \circ \dots \circ e^{-H_m(U)}\}^{-1}\|$$

が成り立つ。

4. 収束定理

上の定理は $0 < \alpha \leq 1$ をパラメータとして, 次のように精密化できる。

$$\begin{aligned} \left\| \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{\alpha H_j} \right\}^{1/\alpha} \right\| &\geq \\ &\geq \max_{U \in \mathcal{U}} \|\{e^{\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{\alpha H_m(U)}\}^{1/\alpha}\| \\ &\geq \|e^{H_1 + \dots + H_m}\|, \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} \|e^{H_1 + \dots + H_m}\| &\geq \max_{U \in \mathcal{U}} \|\{e^{-\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{-\alpha H_m(U)}\}^{-1/\alpha}\| \\ &\geq \left\| \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{-\alpha H_j} \right\}^{-1/\alpha} \right\|. \end{aligned}$$

一方われわれは既に $\alpha \downarrow 0$ のとき

$$\left\| \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{\alpha H_j} \right\}^{1/\alpha} \right\| \text{ および } \left\| \left\{ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m e^{-\alpha H_j} \right\}^{-1/\alpha} \right\|$$

はそれぞれ減少および増加しながら $\|e^{H_1 + \dots + H_m}\|$ に収束することを知っている。また基本的な不等式(3)から, $0 < \alpha \leq \beta$ のとき

$$\begin{aligned} \|\{e^{\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{\alpha H_m(U)}\}^{1/\alpha}\| &\leq \\ &\leq \|\{e^{\beta H_1(U)} \circ \dots \circ e^{\beta H_m(U)}\}^{1/\beta}\| \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} \|\{e^{-\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{-\alpha H_m(U)}\}^{-1/\alpha}\| &\geq \\ &\geq \|\{e^{-\beta H_1(U)} \circ \dots \circ e^{-\beta H_m(U)}\}^{-1/\beta}\| \end{aligned}$$

がでるから, 上記のことと合わせると次の収束定理をうる。

Theorem 2. $1 \geq \alpha \downarrow 0$ のとき

$$\max_{U \in \mathcal{U}} \|\{e^{\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{\alpha H_m(U)}\}^{1/\alpha}\|$$

は減少しながら $\|e^{H_1 + \dots + H_m}\|$ に収束し,

$$\max_{U \in \mathcal{U}} \|\{e^{-\alpha H_1(U)} \circ \dots \circ e^{-\alpha H_m(U)}\}^{-1/\alpha}\|$$

は増加しながら $\|e^{H_1 + \dots + H_m}\|$ に収束する。

【参考文献】

[1] T. Ando, Linear Algebra Appl. 26, 203 (1979).
 [2] T. Ando, 電子科学研究 1, 1 (1993).
 [3] T. Ando and F. Hiai, Linear Algebra Appl. 197/198, 113 (1994).

[4] F. Hiai and D. Petz, Linear Algebra Appl. 181, 153 (1993).

神経細胞のパルス密度変調におけるヒステリシスについて

神経情報研究分野 赤沢年一, 清水利伸, 馬場欣哉, 下澤楯夫

コオロギの気流感覚系にガウス白色雑音を刺激として与え、感覚神経細胞のパルス列を記録し、両者の相関計算をすると、この系は「線形なフィルタ」と「非線形なパルス密度変調器」が連なったモデルで表現できる。モデルの出力と実際の出力とを比較してみると、パルス密度変調特性は変調器入力の時値だけでなく、その時間微分にも依存すること、つまりヒステリシスを持つことが明らかとなった。また、ヒステリシスに見える原因は神経パルス発生の不応期であることも明らかとなった。

1. はじめに

我々は信号処理装置としての神経系を理解するために、神経系をいくつかの要素にわけて、その動作を再構成しようとしている。

まず、ある系（例えばある機械）を理解するとはどういうことかを考えてみよう。ある人はその機械をバラバラにして歯車やカムを見つけ、それでもってわかったと言うであろう。確かに、「わかる」ためには、まず全体を部品に「分ける」ことが必要である。しかし、バラバラにただけでは不十分で、部品どうしの相互作用、つまり関係や「機能」に関する情報がなければ理解したとは言えない。

我々は、非線形性の強い神経系の動作について、それを構成する部品が何でできているかはひとまずおいて、機能だけに着目して系を解剖・再構成しようとしている。系を再構成できることが、対象を理解する第一歩であるから。

2. 材料と方法

動物の行動は複雑であるが、鍵となる刺激に対して特定の運動パターンを示すものがある。その一例は節足動物の逃避行動であり、突然の強い刺激が加わったとき、動物はそれを避ける向きに急な運動を示す^{[1][2]}。逃避行動は再現性がよく、行動を司る神経基盤の理解のための材料として適切である。その一例として、ク

ロコオロギ (*Gryllus bimaculatus*) の気流感覚系がある^[3]。コオロギの腹部後端には1対の突起(尾葉)があり、尾葉上には数百本の気流感覚毛がはえている^{[4][5]}。気流感覚毛の根元には感覚細胞があって、気流の情報を活動電位パルスの列に変換して中枢に伝えている^{[4][5]}。

非線形性を解析する道具としてWienerのガウス白色雑音法^[6]を用い、ガウス白色雑音を気流刺激とし、感覚細胞のパルス列を記録した。刺激波形とパルス列との相関計算を行うことで気流感覚系をモデル化できる^[7]。

ここで、モデルの出力はパルスの発射確率を与えるのに対し、実際の系の応答はパルス列であって、パルスの発射確率ではない。「推定したモデルが実際の系の別の刺激に対する応答を予言できるかどうか」を検証するためには、モデルの出力と比較できる実測値が必要である。そこで系にエルゴード性を仮定して、系に同一の刺激波形を与えたときの応答を多数回(具体的には250回)測定し、アンサンブル平均を取ることによって発射確率の実測値とした。多数回の測定は、ガウス白色雑音の断片(長さ150ms)で繰り返し刺激することで実現した^[8]。

3. 結果

ガウス白色雑音法を用いた結果、コオロギの気流感覚系は「線形フィルタ」と「非線形な入出力特性を持つ

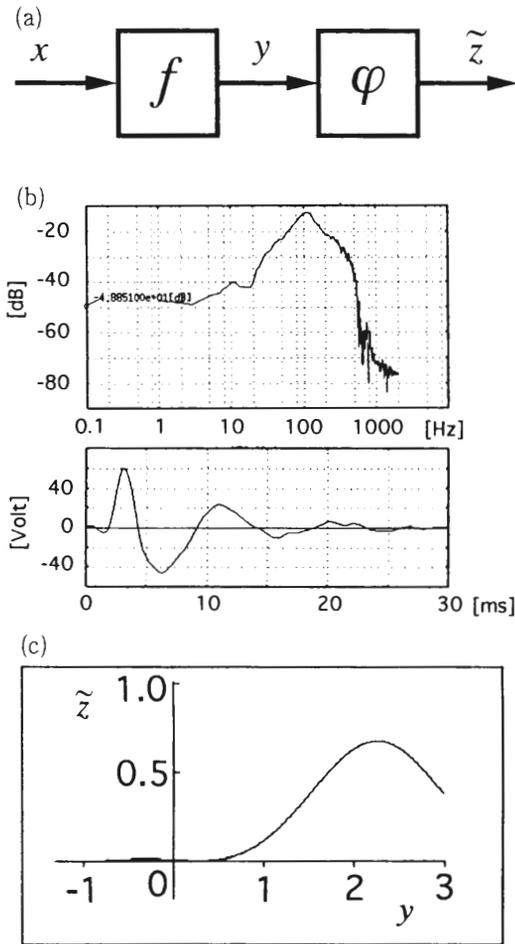


図1 (a)モデル, (b)線形フィルタ f , (c)パルス密度変調器 φ

たパルス密度変調器」が連なったモデル (図1) で書けることがわかった^{[7][8]}。パルス密度変調器の入出力特性は山形の曲線を描き、パルス発射確率の最大値は0.67であった (図1(c))。

モデルの出力と発射確率の実測値をそれぞれ図2の(c)と(d)に示す。(c)の(d)に対する平均自乗誤差は27.8%であった。(c)と(d)の波形を比べると、パルスが発射されるタイミングは一致するが、高さは一致しない部分も多い。特に、実測でのパルス発射確率が1になることがあるのに、モデルのパルス発射確率は最大0.67であった。これは、推定されたパルス密度変調器の特性が最大値0.67であったことに対応する。

パルス密度変調特性の最大値が1にならない原因を考えてみよう。図1(c)のパルス密度変調特性は、系の統計的性質を見たものである。実際にはパルスの発射確率が1になるにもかかわらず、統計的には0.67と推

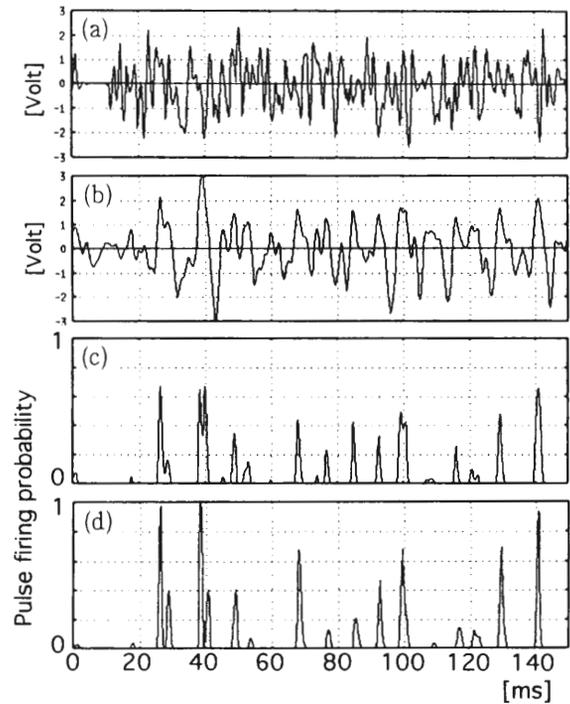


図2 (a)刺激波形, (b)パルス密度変調器への入力, (c)モデルの出力, (d)発射確率の実測値

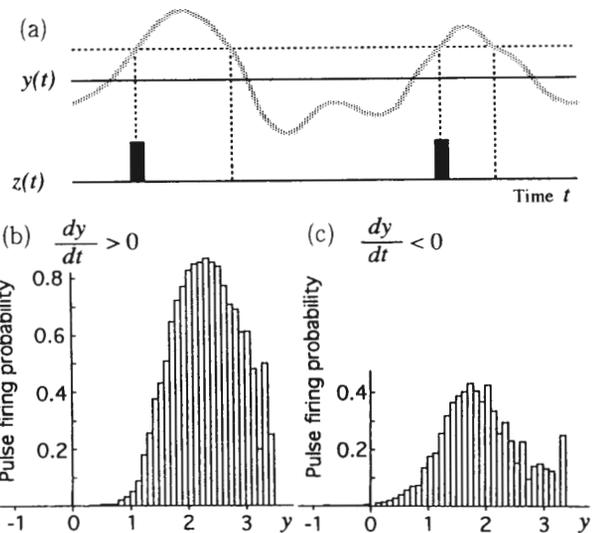


図3 (a)パルス密度変調器への入力 $y(t)$ とパルス列 $z(t)$, (b)(c)パルス発射確率ヒストグラム

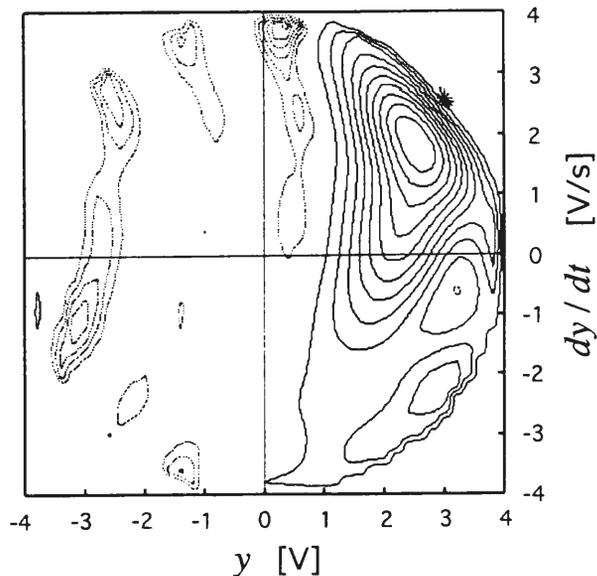
定されるということは、変調器へのある入力瞬時値に対しパルスが発射される場合が67%であり、発射されない場合が33%であることを示している。変調器への入力の瞬時値が同じでも、増大しているときと減少しているときとではパルス発射確率が異なるのかもしれない

ない (図 3(a))。

$y(t)$ の増大期 ($dy/dt > 0$) と減少期 ($dy/dt < 0$) について、 y の瞬時値に対するパルス発射確率のヒストグラムを作ると、 $dy/dt > 0$ のときは最大0.8以上になり、 $dy/dt < 0$ のときは0.4程度であった(図 3(b)(c))。つまり、パルス密度変調器にはヒステリシスがあるということである。より一般化するために、 dy/dt の符号だけでなく、変調器への入力 y とその時間微分 dy/dt とを変数として、入力の位相平面上で2変数エルミート多項式でパルス密度変調特性を近似してみると、パルス発射確率は dy/dt の値に依存することがわかった (図 4)^[9]。

この入力位相平面に表したパルス密度変調特性からモデルの出力 (図 5(a)) を求めると、平均自乗誤差は15.6%と改善された。したがって、パルス発射確率は変調器への入力振幅 y とその時間微分 dy/dt の両方で決まると言わなければならない。

次に、神経細胞の不応期がヒステリシスの原因であることを示す。同一の神経細胞をそれぞれ帯域幅の異なる4種類のガウス白色雑音で気流刺激した (パルス密度変調特性: 図 6のA1~A4)。また、変調器への入力 y が、 $y > 1$ (概ねこの領域でパルスが発射され



$$\varphi\left(y, \frac{dy}{dt}\right) = \sum_{n=0}^{15} \sum_{m=0}^{15} a_{nm} H_n(y) H_m\left(\frac{dy}{dt}\right)$$

図 4 パルス密度変調特性 $\varphi(y, dy/dt)$

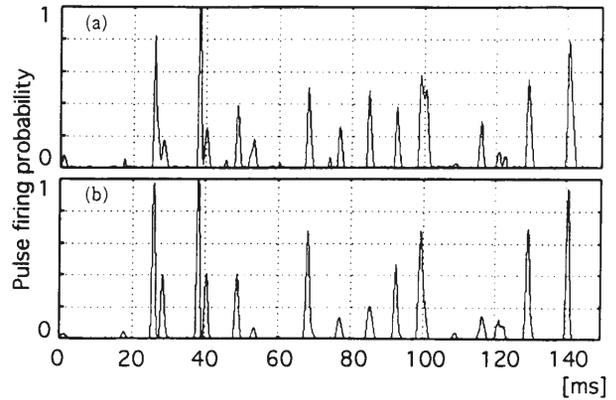


図 5 (a)モデルの出力, (b)発射確率の実測値

る)にいる時間は、ガウス白色雑音の帯域が低いほど長くなる(入力 y はゆっくり動く) (B3, B4)。入力 y が $y > 1$ の領域に入り、最初のパルスが発射され(A3, A4のピーク a), 続いて不応期があり、その後2番目のパルスが発射される (A3, A4のピーク b) 様子がわかる。ガウス白色雑音の帯域が高ければ、入力 y は不応期よりも短い時間で $y < 1$ の領域へと移動してしまうため (B1, B2の*印), 2番目のパルスはほとんど発射されない (A1, A2)。

ISIH (Inter Spike Interval Histogram) を調べてみると、狭帯域のときは約2msの spike interval time が現れる (C3, C4の*印)。2msは神経細胞のパルス発生の不応期に相当する。パルス発射確率の2つの山の間にある谷 (A3, A4) は、不応期を表していると言える。

以上から、A1とA2で見られるパルス密度変調特性のヒステリシスは、神経パルス発生の不応期がその原因となっていると言える。

4. 最後に

コオロギの気流感覚系をWienerのガウス白色雑音法で解析すると、「線形フィルタ」と「非線形なパルス密度変調器」が連なったモデルで書ける。さらに、パルス密度変調特性はヒステリシスをもっていることがわかる。ヒステリシスを解析する一般的な方法はないが、Wienerの方法でもこれが可能なことを示している。また、神経細胞の持つ不応期という性質も、ヒステリシス特性としてモデルに組み込めることもわかった。

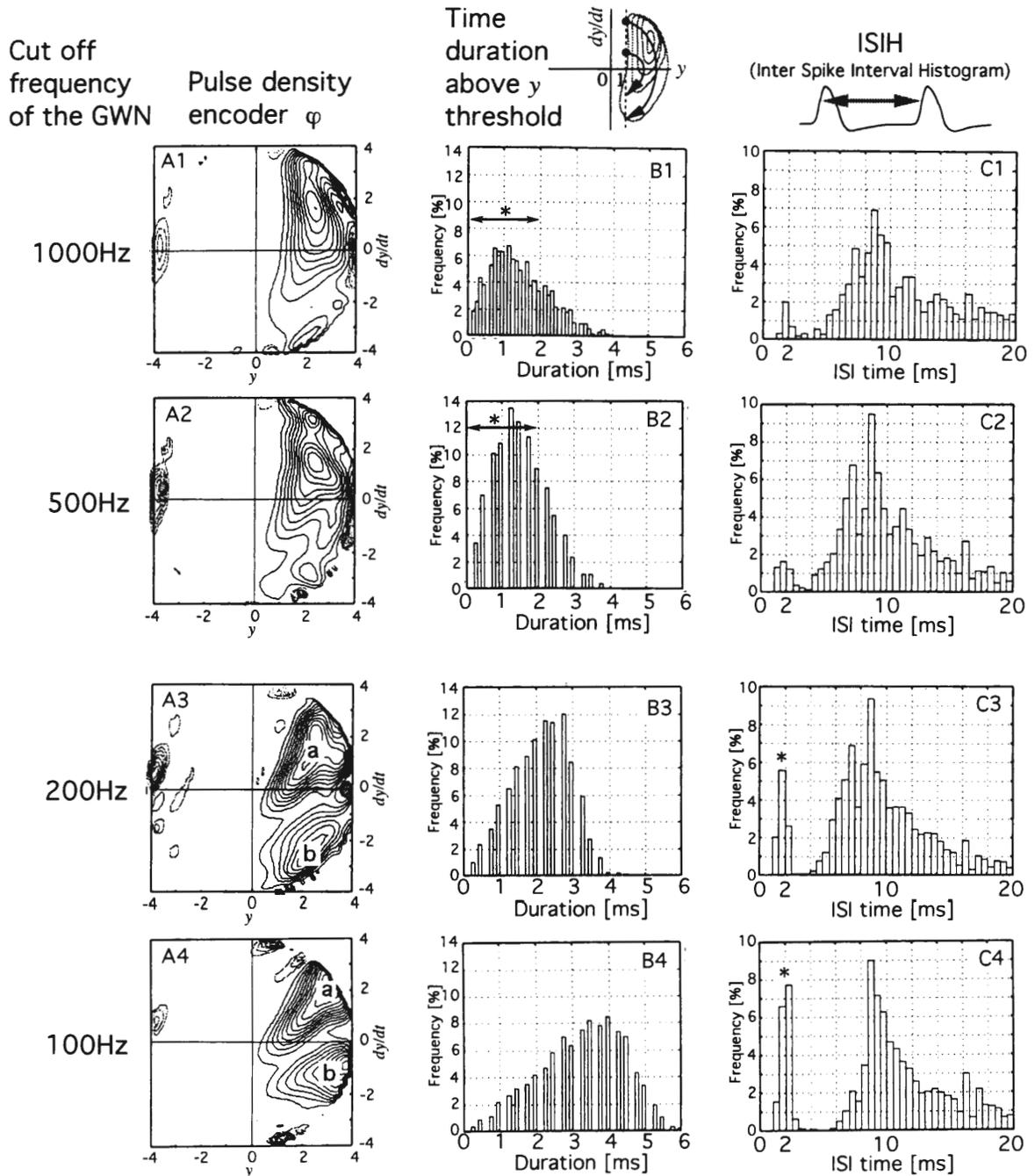


図 6

【参考文献】

- [1] 下澤橋夫, “逃避行動の神経学 — 感覚受容から運動出力まで —”, 現代動物学の課題 8 行動, 107, 学会出版センター.
- [2] Camhi, J. M. *et al.*, *J. Comp. Physiol.*, **128**, 203 (1978).
- [3] Baba *et al.*, *Zool. Sci.*, **10**, 705-709 (1993).
- [4] 下澤橋夫, “動物の習性とその神経基盤, 計測と制御”, **30**, 426-435 (1991).

- [5] Shimozawa, T. and Kanou, M., *J. Comp. Physiol. A*, **155**, 485 (1984).
- [6] Schetzen, M., "The Volterra and Wiener Theory of Nonlinear Systems", John Wiley & Sons, Inc. 1980.
- [7] 下澤楯夫 *et al.*, 信学技報 MBE 93-140 (1994-03).
- [8] 赤沢年一 *et al.*, 信学技報 MBE 94-26 (1994-06).
- [9] 赤沢年一, 1994 年度生体工学専攻修士論文に詳細を掲載予定.

電子波伝搬問題への回路理論の概念の応用

信号処理研究分野 任 捷, 真田博文, 永井信夫

近年の半導体作製技術の発展は、電子をポテンシャル中に閉じ込めて任意の方向に伝搬させ、その波の性質を利用することを可能としつつある。このような電子の波の性質を有効に利用するためには、ポテンシャル中の電子波の振舞いを的確に把握し、体系的に扱える手法が必要である。その一つの方法として、ここでは回路理論の概念を利用した方法について述べる。すなわち、電子波の伝搬を記述する Schrödinger 方程式と電磁波の伝搬を記述する方程式の類似性に着目し、既存の回路関数、回路行列の概念を用いて電子波の伝搬問題を扱う。ここでは特に、非対称 2 重バリア構造における共鳴準位合成の問題、共振器型の電子波導波路構造の伝搬特性の解析について述べる。

1. はじめに

回路理論は古くから研究されてきた基礎工学の一つであり、それ単独ではいまさらやるべきことはほとんど無いと言ってよいかもしれない。しかし、その豊富な手法と考え方は、もっと多方面に利用できるように思われる。

量子現象と回路理論との類似性が Kron 等により示されて以来、トンネル現象などの量子効果現象の解明に回路理論を応用使用とする試みが幾つかなされた。半導体超格子の提案とともに、量子効果を利用したデバイスの開発が注目される中で近年、再びいくつかの試みがなされている。

ここでは、虚数抵抗を用いた複素等価回路を用いて、非対称 2 重バリア構造での共鳴準位の合成問題、電子波導波路における電子波の伝搬の解析について報告する。

2. 非対称 2 重バリア構造における共鳴準位の合成

これまで多重バリア構造の透過、反射特性の議論ではフラットなポテンシャルで対称な場合を仮定するのがほとんどであった。しかし、実際には共鳴トンネルダイオードなどの電子輸送デバイスを動作させる時は、バイアス電圧の印加によるポテンシャルの傾きや

空間電荷によるポテンシャルの曲がり等が存在する。

ここでは、バイアス電圧を印加して、ポテンシャルが斜めに傾いた場合を想定する。フラットなポテンシャルを用いて合成された共鳴準位は、ポテンシャルが斜めに傾くとその対称性が失われることによって共鳴準位の透過率が低下してしまう。そこで、予め電圧を印加する事を考慮して、電圧を印加した時に完全共鳴準位が生じるような構造を合成することを考える。

通常、バイアス電圧を印加した状態での透過確率を正確に計算するためには、次に示す方法がよく用いられる。

1. Airy 関数を利用する方法
2. ポテンシャルを均一な微小区間多段 (n 段) の階段で分割近似する方法

方法 1 は特殊関数を用いるが、方法 2 は基本的に 2 行 2 列の行列の計算のみを必要とし、扱いが容易な手法である。しかし、上記の方法を用いて透過特性などの解析は可能だが、その逆に所望な透過特性を組み立てることは簡単ではない。

そこで所望な完全共鳴準位を生じる構造の合成法として回路理論における共役整合の考え方を利用することを考える。図 1 からわかるようにバイアス電圧が印加されたときポテンシャルは斜めに傾き、そのポテン

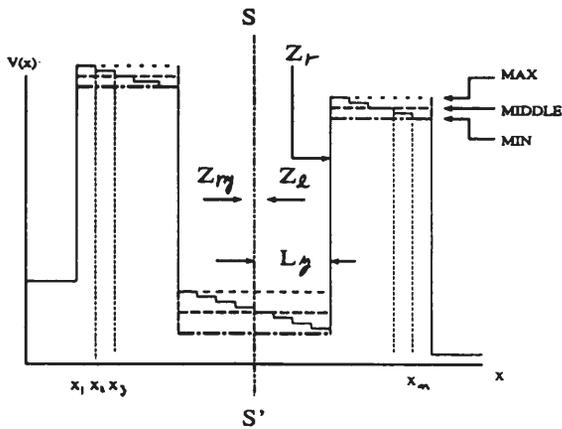


図1 微小区間近似と簡易モデル

ポテンシャルの大きさは位置 x の関数でありその等価回路は不均一回路となる。また、透過確率は電子エネルギー E の関数であるとともに、バイアス電圧 V_b の関数でもある。文献 [1], [2] でスミスチャートを用いる合成法を提案したが、それを利用するには等価回路が均一回路であることが必要である。そのため図1の破線に示す簡易モデルを考える。これは、斜めに傾いたポテンシャルをある位置の値で近似的に表す方法である。今回、簡易モデルのポテンシャルの近似値として斜めに傾いている各層のポテンシャルの最大、中央、最小値を用いた。

ポテンシャル構造の各々のポテンシャルの値が異なる場合、有効質量も異なることを考慮した上で、任意の電圧を印加した状態で所望の完全共鳴準位を生じる非対称2重バリヤ構造を設計した。各層の層幅などの決定には上に述べた簡易モデルを利用することによ

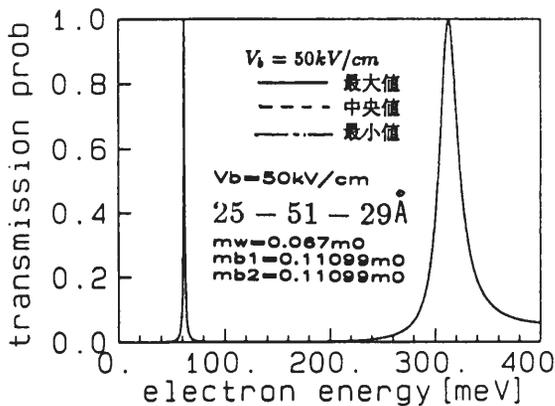


図2 得られた透過確率

り、スミスチャートの利用を可能として、共役整合の考えを利用した。

図2に $V_b = 50 \text{ kV/cm}$ の時に 60 meV に完全共鳴準位が生じるように設計した場合の透過特性を示す。所望のエネルギーで完全共鳴準位が生じていることがわかる。

3. 二次元電子波伝搬の回路的解析

近年、半導体加工技術の進歩により高品質なポテンシャル構造が作製可能になってきている。これらのポテンシャル中では、電子波が散乱を受けずに伝搬することが可能になりつつあり、これをデバイスの動作原理として利用できる可能性があることから、これまでに多数の研究がなされている^[3]。

電子波が波としての性質を維持するためには考えている系の大きさが系の非弾性散乱長より小さい必要がある。GaAs/AlGaAsヘテロ接合界面においては、非弾性散乱長は1 K程度の温度で数ミクロン程度になり、それよりも小さいサイズで構成される電子波導波路では、電子は波の性質を維持出来ると考えられる^[4]。このようなバリスティック領域では電子波の伝搬は波動伝搬の問題となり、その波動現象を把握し、電子波の位相や波長を制御するような電子波デバイスを考える場合、電子波とそれが存在するポテンシャル構造の形状との関連を明らかにすることが重要である。さらに目標とする特性を実現するためのポテンシャル構造を組み立てる体系的な方法が必要であると考えられる。

二次元的な電子波の伝搬に対して電磁波伝搬問題との類似性を考慮した研究がなされている^[5]。これらの研究の目的は、電磁波の伝搬問題と電子波の伝搬問題の類似点、相違点などを明らかにし、これまでに蓄積されている知識や手法を、新しいデバイスの動作原理となり得る電子の波動性を制御するためのポテンシャル構造の解析、合成に利用することにあると考えられる。

ポテンシャル構造中の電子波の伝搬（反射、透過）を理解するためには、適当な境界条件のもとに有効質量近似 Schrödinger 方程式を解く必要がある。電子波をポテンシャルの谷にそって伝搬させる電子波導波路を考える場合には、二次元の Schrödinger 方程式を解かなければならない。

ここでは、スタブ型構造を持つポテンシャル中の電

子波の伝搬を mode-matching 法に基づいて等価回路上の電圧波の伝搬として定式化する。これにより、電子波導波路内の反射、透過の問題は多端子回路上の有効電力の反射、透過の問題として扱う事ができ、回路関数、回路行列を利用した解析が行えることを述べる。ただし、簡単のためここでは不純物やバンドの曲がりなどの効果は無視している。

電子波導波路を複数のモードが伝搬する導波系と、それらをつなぐ接合回路ととらえ、接合回路の Y 行列を導出する。これにより、電子波の反射、透過の問題は回路上での波の反射、透過の問題として取り扱える。図 3(a)に示したような二次元的広がりを持つ電子波導波路を考える。ただし、ポテンシャルの大きさは

導波路内の各領域では一定であり、外部のポテンシャルは無限大であるとする。また、この構造で電子波の各モードは構造上の不連続以外では結合しないものとする。この場合、構造の均一な部分は複数の伝送モードを有する導波系であり、独立した等価伝送線路で表せると考えられる。また図 3(a)の D の部分は平面的な接合回路としてとらえることができる。

各領域の解を境界において、波動関数が連続、及び波動関数の微分を有効質量で割ったものが連続という境界条件により接続すると、領域 D を表す Y 行列が得られる。ポテンシャル構造の等価回路表現は図 3(b)のようになる。 Y 行列が得られれば、通常が多端子回路を解析する様々な手法を利用して二次元ポテンシ

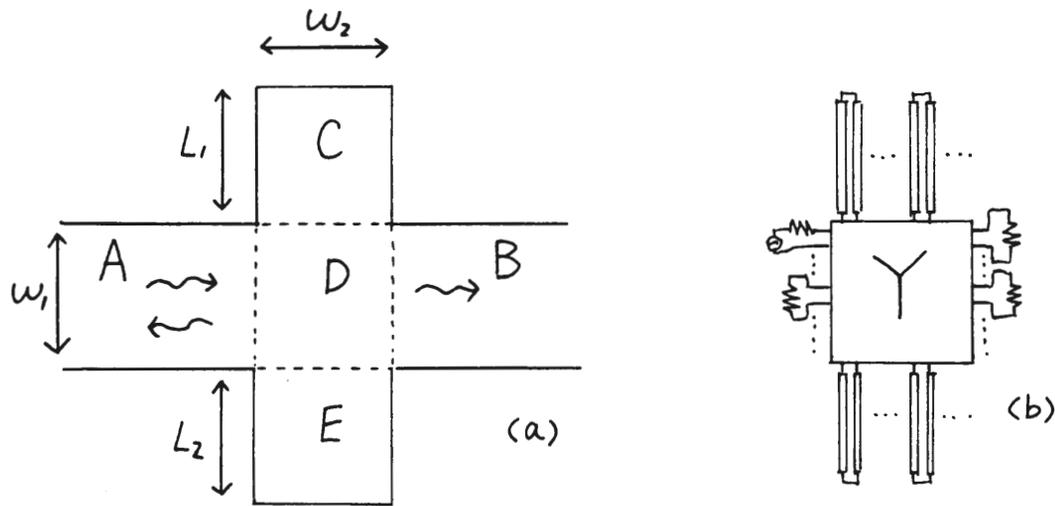


図 3 電子波導波路と等価回路

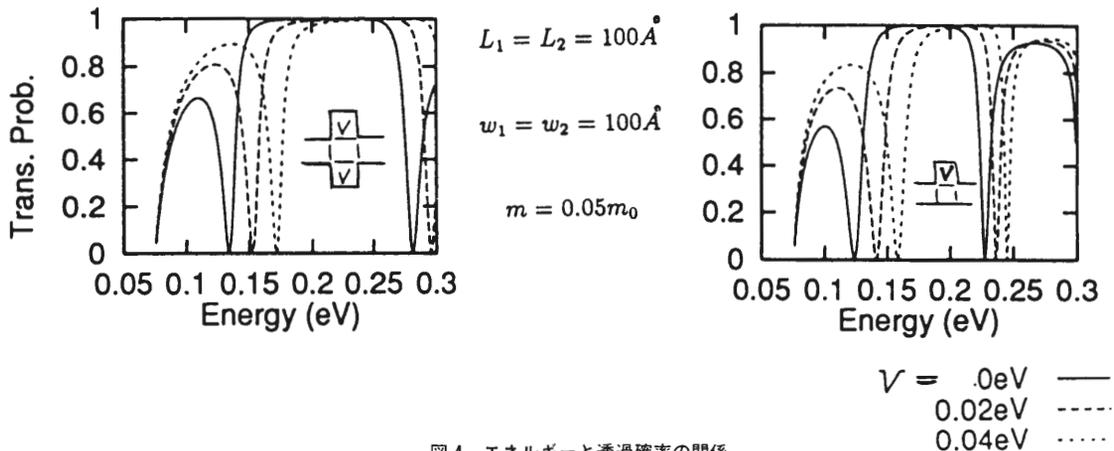


図 4 エネルギーと透過確率の関係

ル中の電子波の伝搬を取り扱うことができる。計算例として、図4にエネルギーと透過確率の関係を示す。ただし、電子波は領域Aから基本モードで入射するものとする。電子波が完全に透過するエネルギーと、遮断されるエネルギーが存在することがわかる。

4. まとめ

本稿では、主に2つのことについて述べた。一次元の2重バリア構造において、簡易モデルを利用して不均一な形状を均一形状で近似することにより回路的な手順によって、完全共鳴準位を生じるポテンシャル構造を合成できることを示した。数値実験によって任意の電圧印加状態で所望な完全共鳴準位を合成できることを確認した。また電子波導波路を多モードが伝搬す

る導波路と接合回路とみなし、回路行列、回路関数を用いた解析について述べた。半導体作製技術のよりいっそうの進歩により、電子波の伝搬をさらに精密に制御可能となれば、複雑なポテンシャル構造を構成して、光、マイクロ波で実現されている部品からのアナロジーによる様々なデバイスが実現される可能性がある。その場合には解析的な方法だけでなく、計算機の支援による設計が有力な手法となると考えられる。そのためには、現在、光、マイクロ波の分野で研究されている数値解析法の適用について検討する必要がある。今後、より実態に近い状態での、解析法、合成法が確立されることが望まれる。

本稿で述べた内容について様々な方面の方から御意見や御批判を頂ければ幸いです。

【参考文献】

- [1] 大谷直毅, 永井信夫, 鈴木正清, 三木信弘: “対称3重バリアの共鳴条件に関する回路理論的一考察”, 信学論 (C-I), J73-C-I, 11, pp.683-689 (1990-11).
- [2] 任捷, 永井信夫, 大谷直毅, 三木信弘: “非対称3重バリア構造による唯一つの完全共鳴準位の実現”, 信学論 (C-II), J77-C-II, 4, pp.181-189 (1994-04).
- [3] 難波進編, “メソスコピック現象の基礎”, オーム社, (1994).
- [4] “メソスコピック系の物理”, 数理科学 (1992-10).
- [5] Weissbar, A. et al., J. Appl. Phys, 70, 1, pp.355-366 (1991).
- [6] 真田博文, 任捷, 永井信夫, 信学会技術報告, CAS 94-16 (1994-06).

自然な音声を生成できる電気式人工喉頭の研究

感覚情報研究分野・北大医* 上見 憲弘, 伊福部 達, 高橋 誠
松島 純一*

喉頭摘出者が用いる代用発声法の一つである電気式人工喉頭はイントネーションやアクセントが単調なため、その音声は極めて不自然である。我々は、健常者が呼気により音声を制御する機能に着目し、呼気圧を用いて声のピッチ周波数を制御できる電気式人工喉頭を開発した。本稿では、まず、他のピッチ周波数制御方式と比較し、その有効性を調べた。次に喉頭摘出者のピッチ周波数制御能力を評価し、呼気圧からピッチ周波数に変換する最適な関数を推定した。

1. はじめに

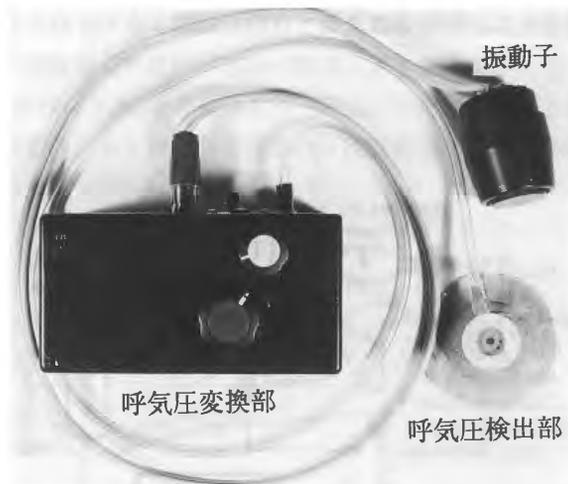
音声は、人と人とのコミュニケーションにおいて、欠くことのできないものの一つである。何らかの疾病により喉頭を摘出してしまうと、声帯が除去されるため、この音声の生成に最も重要な音源を失ってしまう。しかし、このような喉頭摘出者は発声に寄与する口腔や舌などの音声器官は残されていることが多い。したがって、この残された音声器官に何らかの音源を与えることにより音声を疑似的に生成できるようになる^[1]。

しかし、現在用いられているこれらの代用発声法は、それぞれに習得のしやすさ、使い勝手などに一長一短がある。また、音声器官への音源が健常者の声帯音源と大きく異なるため、その音声は不自然に聞こえてしまう^[2]。本報告では、これらの代用発声法のうち、比較的習得が容易である電気式人工喉頭をとりあげる。そして、その音声の自然性を向上させるために喉頭摘出者自身の呼気圧を用いてイントネーションを付加できるような人工喉頭を試作し、その装置の評価をおこなった。図1に概念図と試作した人工喉頭を示す。

実験は、まず、音声の自然性に最も大きく寄与するイントネーションを作り出す方法として、ポテンシオメータを指で回す方法、指で圧力センサーを押す方法、喉頭摘出者の前頸部に開けた気管孔から得た呼気圧を用いる方法の3つで声の基本周波数つまりピッチ周波



(a) 概念図



(b) 試作した人工喉頭

図1 呼気圧を用いたピッチ周波数制御型電気式人工喉頭

数を制御し、どの方法で最も自然な音声が生産されるかを調べた。そして、呼気圧による声の高さの制御能力を調べた。最後に、この人工喉頭の設計で問題となる呼気圧から声の高さに変換するときの関数の最適値を調べた。

2. 他のピッチ周波数制御方式との比較

【実験方法】

手指の圧力・ポテンシオメータ・呼気圧の3つのピッチ周波数制御方法で発声した音声の自然性を比較した。被験者は56歳喉頭摘出者男性である。

ピッチ周波数の制御方法はつぎの三通りで行った。

- ① 呼気圧による制御：呼気圧は図2①のようにパイプを喉の気管孔に当て、その終端につないだ抵抗管の手前から圧力センサで検出した。
- ② 指で圧力を加えることによる制御：圧センサにゴムチューブを取り付け、そのチューブに加えた圧力を検出した。
- ③ ポテンシオメータによる制御：ポテンシオメータを回すことによりピッチ周波数を制御させた。

各制御方法により得られた電圧はV-Fコンバータにより周波数に変換され、人工喉頭内のスピーカーを鳴らす。発声はその音を口腔内に送り込み口形を変化させることにより行った(図2)。

上記の3つの制御手段を用いて発声した人工喉頭音声「あおいうみ」をDATに記録し、それぞれの制御方法で得られた音声からランダムに2個選択し被験者に提示する。被験者はより「自然」に聞こえた方に1点

を与える。この操作を、すべての組み合わせで行い加算することによりその声の自然性の評価をおこなった。聴取被験者は3名で10セット行った。

【実験結果と考察】

呼気圧と指の圧力による制御の時の周波数変化率を25 Hz/cmH₂O、ポテンシオメータによる制御の時の周波数変化率を1.25 Hz/度とした。結果を図3に示す。縦軸は各制御方法で得られた得点の平均を表す。得点が高いほどその声が自然であることを示す。その結果、呼気圧・指の圧力・ポテンシオメータ回転の順に自然が高くなることが分かった。今回の結果では、発した音声のピッチ周波数の変化する範囲は、ポテンシオメータによる制御では70 Hz以下とかなり低い。呼気圧で行ったときには、ほぼ60 Hzから130 Hzの範囲で変化させており、今回の3つの制御方法のうちでは健常者男性のピッチ周波数変化範囲(60-500 Hz, 平均120 Hz^[3])に一番近かった。このようなことが呼気によるピッチ周波数制御が自然に聞こえた原因の一つと推察された。またこれ以外にも、口の動きとピッチ周波数の変化のタイミング、周波数の変化の仕方などが自然性に関わっていると考えられる。

また、今回は音源にパルス波を使用しているので健常者の声帯音源とは波形の形状が全く違う。それにもかかわらず、ピッチ周波数にイントネーションをつけると格段に自然に聞こえるようになった。

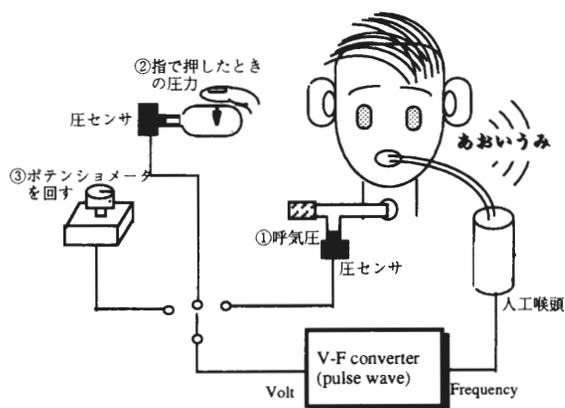


図2 サンプル音声の取得方法

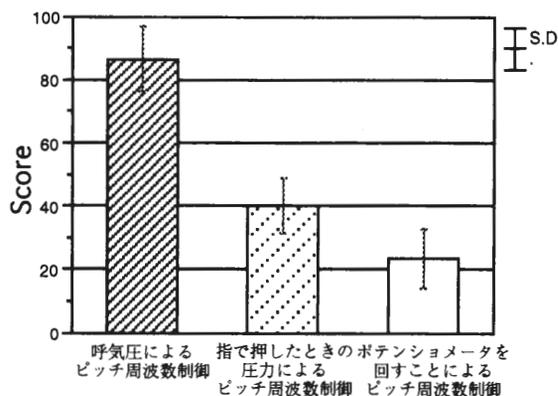


図3 それぞれの方式で発せられた声の自然性の評価結果

3. 喉頭摘出者のピッチ周波数制御能力

【実験方法】

図4に実験方法を示す。

呼気圧制御型人工喉頭を使用したことのない喉頭摘出者2名について健常者の発声した音声のピッチ周波数パターンにどれぐらい追従できるかを調べた。提示音声は「あおいうみ」という言葉のイントネーションを3通りに変え、それぞれ5試行ずつ計15の音声をランダムに提示した。被験者は5分程度の簡単な練習の後に、これらの音声に追従を開始した。人工喉頭の呼気圧から周波数への変換関数は、 $f[\text{Hz}] = 25(P[\text{cmH}_2\text{O}] - 1) + 60$ とした。

【実験結果と考察】

提示した3つのイントネーションとその変化にあわせたそれぞれの被験者のイントネーションパターンの代表的なものを図5に示す。図中では、Pattern 2とPattern 3のタイプのイントネーションの変化にはうまく追従できているが、被験者AでPattern 1の時にはうまく追従できなかった。また、この図では示していないが、Pattern 1とPattern 2を用いた他の試行の時にうまく追従できないことがあった。その理由としては提示した健常者音声のイントネーションの変化の差が小さすぎてうまく制御できなかったか、そ

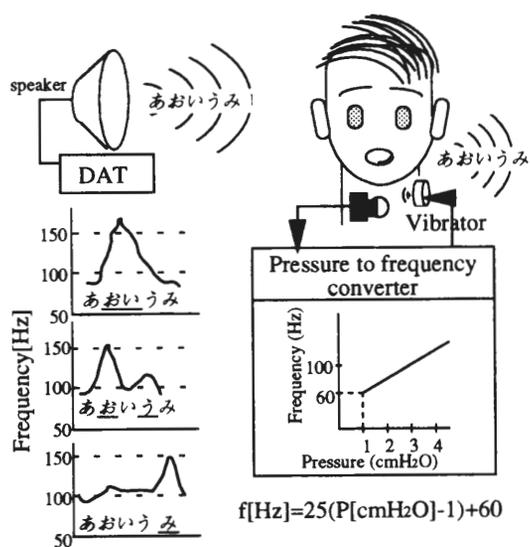


図4 喉頭摘出者のピッチ周波数制御能力を調べる方法

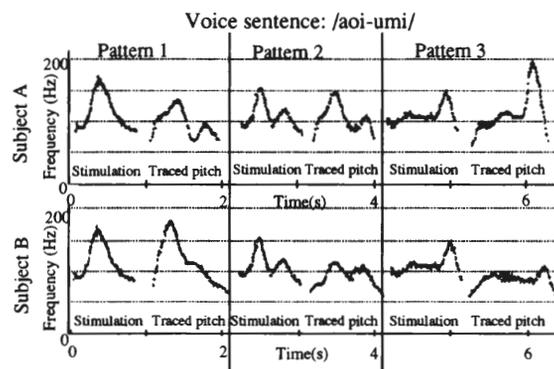


図5 提示音声と追従音声のイントネーションパターン

の違いを聞き分けることができなかつたかどちらかの可能性が考えられる。このような問題もあるが、多くの場合、ごくわずかの訓練でイントネーションの変化にある程度あわせることができることを確認した。

4. 最適な変換関数の設定

【実験方法】

呼気圧 (P) からピッチ周波数 (f) へ変換する関数として線形のもの (図6の破線: $f[\text{Hz}] = k \times (P[\text{cmH}_2\text{O}] - 1) + 60$) と非線形なもの (図6の実線: $f[\text{Hz}] = k \times \ln(P[\text{cmH}_2\text{O}]) + 60$) を用いた。対数で変化する非線形な関数を用いたのは、線形な関数でその傾きが大きいために「声が高くなりすぎる」という内観報告が得られたためである。それぞれについて変換係数 (k) を4つ設定し、この人工喉頭の使用に慣れた被験者 (男性) 一名にパラメータを変えながら音声「あおいうみ」を発声させた (図7)。一対比較法による自然性、および被験者自身の5段階評価による制御の

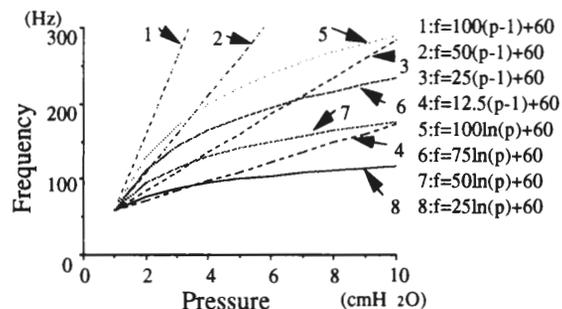


図6 呼気圧からピッチ周波数への変換関数

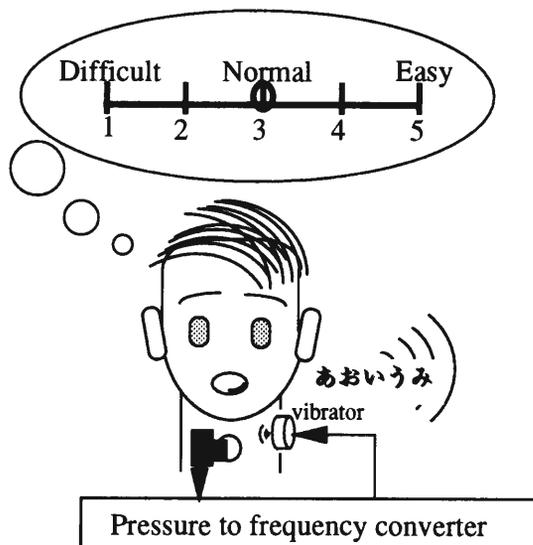


図7 サンプル音声の取得法と制御のしやすさの評価法

容易さの2種類の評価を行った。自然性は、9名の聴取者に各音声を3回ずつ聞かせ、計27回の平均と分散を求めた。

【実験結果と考察】

図8に実験結果を示す。横軸の数字は図6中の変換関数の種類を表す。また、縦軸の得点が高いほど音声が自然であることを表す。自然性や制御の容易さの観点から、1, 5, 8は不適当になる。残りの関数2, 3, 6, 7で比較すると、7が制御の容易さ・自然性で若干優れていることから、この関数($f[\text{Hz}] = 50 \times \ln(P[\text{cmH}_2\text{O}]) + 60$)が今回は適当となる。ただし、使用経験や個人差などによっても最適なパラメータは大きく変わることが予想されるので、今後はそれらの要因も含めて評価する必要がある。

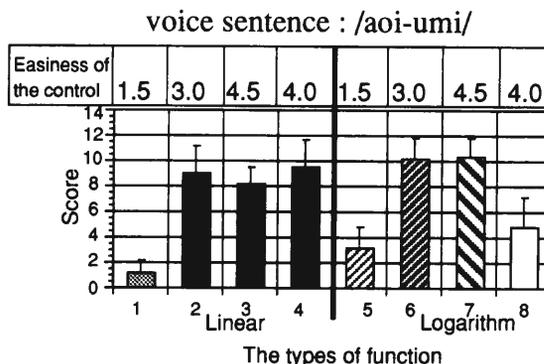


図8 関数の違いによるピッチ周波数制御型人工喉頭の制御のしやすさの差とその音の自然性の差

5. まとめ

本報告では、自然な声を出出できる人工喉頭として呼気圧でピッチ周波数の制御を行う人工喉頭の開発とその評価を行った。まず、手指の圧力・ポテンシオメータ・呼気圧の3つのピッチ周波数制御方法で発声した音声の自然性を比較した。その結果、今回の設定値では呼気圧を用いたものが一番自然に聞こえた。このことからピッチ周波数制御に呼気圧を用いることができることを示した。次に、この人工喉頭を初めて使用する喉頭摘出者で健常者の声のイントネーションを真似ることができるかを調べたところ、短期間の訓練である程度真似ることができることがわかった。最後に、この人工喉頭の制御のしやすさと発せられた音声の自然さの観点から、呼気圧から声の高さへの変換関数の適したものを調べた結果、今回の報告では($f[\text{Hz}] = 50 \times \ln(P[\text{cmH}_2\text{O}]) + 60$)が適していた。

今後、個人差や長期的にこの人工喉頭を使用したときの上達度などについて検討を行っていきたい。

【参考文献】

[1] 広瀬肇：喉頭全摘後の音声リハビリテーション，日本気管食道科学会会報 40-2, 133(1989).
 [2] 大森孝一，児島久剛：振動部からみた喉頭摘出手術後の代用音声—文献的考察—，耳鼻咽喉科臨床 83-6, 945(1990).
 [3] 日本音声言語医学会編：声の検査法，医歯薬出版株式会社(1982).

光波多重散乱で生じる拡散場の時空間特性

附属電子計測開発施設 岩井俊昭

コヒーレント後方散乱光の時空間における統計的な特性は、散乱媒質を構成する散乱粒子の非等方性、すなわち粒子径に強く依存している。モンテカルロシミュレーションを用いた多重散乱現象の解析において Rayleigh-Debye 散乱を仮定すると、散乱粒子の非等方性の影響を数値解析することが可能になる。後方多重散乱光のコヒーレント・ピーク強度分布においては、その強度が増加し、散乱角幅が広がる。これは、散乱回数頻度分布と光路長分布とが、粒子の数密度と Rayleigh-Debye 位相関数から得られる平均光路長で関係づけられていることによる。一方、時間相関関数は、緩和時間が増加する。これは、平均光路長と輸送平均光路長が Rayleigh-Debye 位相関数による散乱角の平均で関係付けられ、さらにその粒径における単一散乱の緩和時間が粒子径に依存することによる。

1. はじめに

高濃度溶液からのコヒーレント後方散乱現象は、多重散乱の影響で次のような様相を示す。空間的には、①逆反射方向に鋭い強度ピーキング現象を生じる^[1,2]、②このピーク強度は直交偏光成分より平行偏光成分が顕著である^[3,4]、③粒径の小さい粒子からのピーク強度分布は空間的に非対称である^[5]、④粒子径が小さくなるとピーク強度も減少する^[6]。これら空間的な特徴は、粒子濃度が大きいと必ず経路が完全に一致するが方向が逆の対の光波が干渉し、強め合うために生じる。この現象は、光の弱局在と呼ばれている。一方、時間的には、⑤時間相関関数は単一の指数関数では表せない^[7]、⑥粒径が小さくなると相関時間も減少する^[8]、⑦相関特性は散乱角に依存する^[9,10]。このような時間的な変動は、波長より小さいオーダの散乱体の運動変位の検出に応用する研究として現在進んでいる。

多重散乱現象はランダムな過程であるので、上述の諸現象はモンテカルロシミュレーションを用いて波動光学的に解析が可能である。特に解析的には実現が不可能な散乱体形状についての解析に有効であると考えられる。これまでの研究では、各散乱事象においては等方的な散乱か Rayleigh 散乱を仮定していたため、

粒子径依存性についての解析が不十分であった。本報告では、各散乱事象において Rayleigh-Debye 散乱を仮定して、モンテカルロシミュレーションによるコヒーレント後方散乱光の時空間特性の粒子径依存性を調べた。

2. シミュレーションのアルゴリズム

Fig.1 に、シミュレーションで用いる絶対座標系と散乱座標系を示す。絶対座標系 (X, Y, Z) においては、光の入射点に原点を定め、 $Z > 0$ の半空間が散乱媒質とする。座標原点から媒質に垂直に入射した光は最初 Z 軸に沿って進み、第一回目の散乱点に到達し、散乱される。その後、光波が媒質内で多数回散乱され

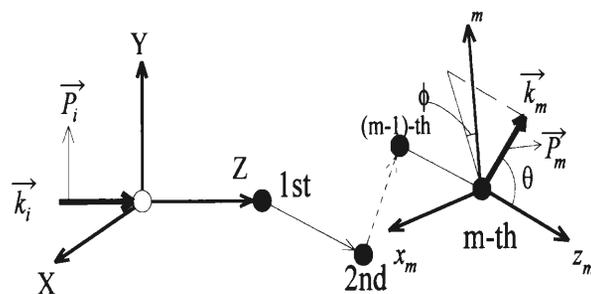


Fig.1 Absolute and scattering coordinate systems.

出射するまでのそれぞれの散乱過程は、散乱粒子を座標原点とする散乱座標系を用いて追跡する。

粒子に散乱された光波の伝播は、各散乱座標系において定義される天頂角 θ 、方位角 ϕ および伝播距離を用いて決定される。天頂角 θ は、 $(0, \pi)$ の範囲で変化し、Rayleigh-Debye 散乱の位相関数^[11]

$$P(\theta) = \frac{(\epsilon_r - 1)^2}{16\pi^2} |\vec{P}_m|^2 V^2 F^2(\theta_m) \quad (1)$$

を発生確率密度関数とする乱数から決定される。ここで、 ϵ_r と V はそれぞれ比誘電率と粒子の体積を表す。 $F(\theta)$ は形状影響要素関数であり、散乱体が半径 a の球であるときには次式で与えられる。

$$F(\theta) = \frac{3}{k_s^3 a^3} (\sin k_s a - k_s a \cos k_s a) \quad (2)$$

ここで、 k を波数とし、 $k_s = 2k \sin(\theta/2)$ である。方位角 ϕ は、 $(0, 2\pi)$ の範囲で変化する一様乱数から決定される。伝播距離は散乱光が直進する距離 R_m で表し、 $P(R_m) = \exp(-R_m/l)/l$ を確率密度関数とする乱数で与える。ここで、 l は平均自由行程を表す。

Rayleigh-Debye 散乱の散乱光の偏光は

$$\begin{aligned} \vec{P}_m &= -\vec{k}_m \times (\vec{k}_m \times \vec{P}_{m-1}) \\ &= S(\vec{k}_m) \vec{P}_{m-1} \end{aligned} \quad (3)$$

で決定されるので、媒質内を n 回多重散乱した光波の偏光 \vec{P}_f とその逆方向散乱過程の \vec{P}_r はそれぞれ次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} P_f &= \prod_{m=1}^n S(\vec{k}_m) \vec{P}_i = S_f \vec{P}_i \\ \vec{P}_r &= \prod_{m=1}^n S(-\vec{k}_m) \vec{P}_i = S_r \vec{P}_i \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

このとき、 $S_f = S_r^T$ が成り立つ。たとえば、絶対座標系の X 方向に直線偏光した光波が入射するとき、出射光の偏光は、 $\vec{P}_f = (S_{xx}, S_{xy}, 0)$ と $\vec{P}_r = (S_{xx}, S_{xy}, 0)$ になる。ここで、 S_{ij} は j 方向の偏光成分が i 方向の偏光成分に変化したときの電場の複素振幅を表す。

3. コヒーレント後方散乱光強度分布

コヒーレント後方散乱ピークは、 \vec{P}_f と \vec{P}_r の干渉の結果生じるため、すべての散乱次数の散乱光のコヒーレント和として表わされる。よって、平行偏光成分と垂直偏光成分の平均強度は、それぞれ次式で与えら

る^[12]。

$$\langle I_{XX} \rangle = \frac{p(1) + 2 \sum_{n=2}^{\infty} p(n) F_{nX} (1 + \cos \Phi_{nX})}{p(1) + \sum_{n=2}^{\infty} p(n) F_{nX}} \quad (5)$$

$$\langle I_{YX} \rangle = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} p(n) F_{nY} (1 + \Gamma_{nY} \langle \cos \Phi_{nX} \rangle)}{\sum_{n=2}^{\infty} p(n) F_{nY}} \quad (6)$$

ここで、 $P(n)$ は n 回の散乱を経て媒質から光波が出射する確率であり、 Φ_{nX} は媒質境界面での光波の出射点の位置 (X_n, Y_n) で決まる位相差 $\Phi_{nX} \approx k\theta_n(X_n - X_1)$ を表す。 F_{nX} と F_{nY} はそれぞれ入射エネルギーに対する平行偏光成分および垂直偏光成分の割合を示し、次式で定義される。

$$F_{nX} = \frac{2\langle |S_{nxX}|^2 \rangle}{2\langle |S_{nxX}|^2 \rangle + \langle |S_{nxY}|^2 \rangle + \langle |S_{nxx}|^2 \rangle} \quad (7)$$

$$F_{nY} = \frac{\langle |S_{nxY}|^2 \rangle + \langle |S_{nxy}|^2 \rangle}{2\langle |S_{nxY}|^2 \rangle + \langle |S_{nxY}|^2 \rangle + \langle |S_{nxx}|^2 \rangle} \quad (8)$$

さらに、 Γ_{nY} は平行偏光成分と垂直偏光成分のコヒーレンス係数を表し、次式で定義される。

$$\Gamma_{nY} = \frac{2\langle S_{nxy} S_{nxy}^* \rangle}{\langle |S_{nxy}|^2 \rangle + \langle |S_{nxx}|^2 \rangle} \quad (9)$$

4. 時間相関関数

散乱粒子がブラウン運動するとき、その粒子群からの散乱場は時間的にも空間的にも定常的である。したがって、光波が空間的に位置が固定された粒子を伝播するモンテカルロシミュレーションから得た散乱回数の頻度分布 $P(n)$ 、すなわち光路長分布 $p(s) = p(n\ell)$ (ℓ : 平均自由行程) は、散乱体が運動変位するごとに測定することができるであろう光路長分布の集合平均に等しい。したがって、多重散乱光の強度ゆらぎ相関関数は、重み関数 $p(s)$ と単一散乱相関関数との積の総和になることが類推できる。

光波の統計が複素ガウス過程に従うとき、拡散理論は次式の関係を与える。

$$\begin{aligned} \gamma_{\Delta t}(\tau) &= \left| \frac{\langle E(t) E^*(t + \tau) \rangle}{\langle |E(t)|^2 \rangle} \right|^2 \\ &= \left| \int_0^{\infty} p_N(s) e^{-s\tau} ds \right|^2 \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 $s = s/4\ell^* \tau_0$ であり、 ℓ^* は輸送平均自由行程、 τ_0 は単一散乱光の緩和時間である。また、 $P_N(s)$ は規格化された光路長密度関数を表し次式で定義され

る。

$$P_N(s) = \frac{p(4\ell^* \tau_0 s)}{\int_0^\infty p(4\ell^* \tau_0 s) ds} \quad (11)$$

5. シミュレーション結果

Fig.2 と Fig.3 は、溶液の体積濃度を 10% に固定したとき、粒子径 $0.07 \mu\text{m}$, $0.23 \mu\text{m}$, $0.35 \mu\text{m}$ に対して、式(5)から算出したコヒーレント後方散乱ピークと、式(10)から算出した時間相関関数を示す。Fig.2 は、平行偏光成分において散乱粒子径が増加するとピークは増加し、かつその幅が広がることを示す。このピーク強度の散乱角幅の変化は、 $\Delta\theta \approx \lambda/\ell^*$ にしたがって変化しており、Rayleigh-Debye 散乱理論を用いた粒子径依

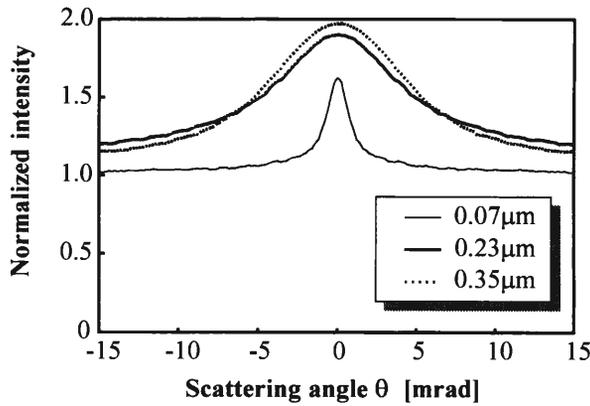


Fig.2 Co-polarized intensity.

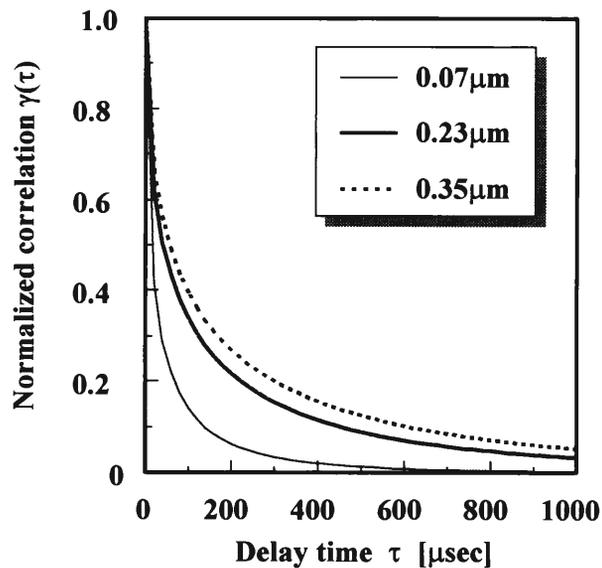


Fig.3 Temporal correlation function.

存性の解析が正しいことを示している。Fig.3 は、粒子径が増加すると時間相関関数の緩和時間が増加することを示す。これは粒子径の増加とともに、粒子の拡散定数が減少し、運動速度が低下する^[13] ことに対応している。

Fig.2 と Fig.3 の時空間特性を光路長分布から解釈するために、各粒子径に対する光路長分布 Fig.4 に示す。図より、平均自由行程は、粒子径が増加するほど、平均自由行程は減少するため、短光路長に集中するようになる。散乱光の光路長が短いほど、散乱溶液からの出射位置が光子の入射位置に近くなるため、Far-field 領域の後方散乱ピーク強度分布は広がる。また、コヒーレンスの低下も小さいため、ピーク強度が増加するとともに、時間相関関数の緩和時間も増加する。したがって、Fig.2 と Fig.3 に示すコヒーレント後方散乱光の時空間特性は、光波が辿る光路長分布の挙動によって決定される。

6. 結 論

Rayleigh-Debye 散乱理論をコヒーレント後方散乱光のモンテカルロシミュレーションに適用することにより、時空間特性の粒子径依存性を解析できることを示した。さらに、後方多重散乱光の時空間特性は、光波が辿る光路長分布で決定されることを示した。

本シミュレーションは、光波の多重散乱現象を忠実に再現するものであり、散乱光の波動的性質をすべて

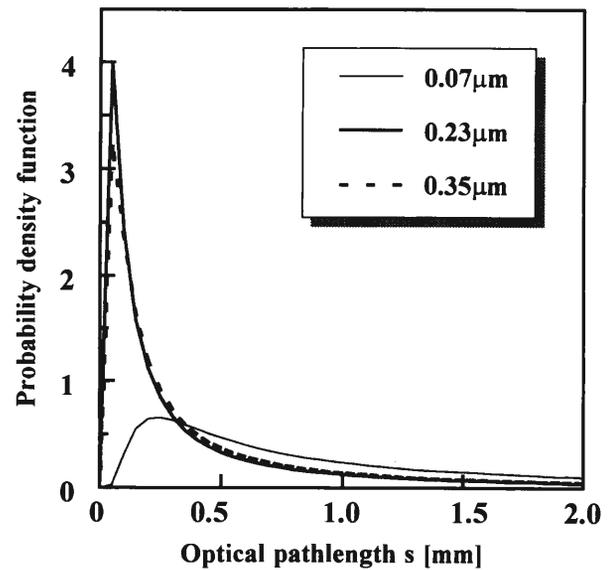


Fig.4 Pathlength distribution function.

有している。さらに、対象とする散乱物体に対する制約もほとんどなく、主にシミュレーションでしか実現

が困難なフラクタル物体などからの散乱光の時空間特性の解析にも有効と考える。

【参考文献】

- [1] Y. Kuga and A. Ishimaru, *J. Opt. Soc. Am.*, **1**, 831 (1984).
- [2] P. -E. Wolf and G. Maret, *Phys. Rev.* **55**, 2696 (1985).
- [3] S. Etemad, R. Thompson, and H. J. Andrejco, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 575 (1986).
- [4] M. P. van Albada M. B. van der Mark, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 361 (1987).
- [5] M. P. van Albada and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B*, **36**, 2353 (1987).
- [6] P. -E. Wolf, G. Maret, E. Akkermans and R. Maynard, *J. Phys., France*, **49**, 63 (1988).
- [7] D. J. Pine, D. A. Weitz, J. X. Zhu and E. Herbolzheimer, *J. Phys. France*, **51**, 2101 (1990).
- [8] 岩井俊昭, 静岡大学工学部研究報告, **42**, 31 (1991).
- [9] D. N. Qu and J. C. Dainty, *Opt. Lett.*, **13**, 1066 (1988).
- [10] T. Iwai and J. C. Dainty, *OSA Tech. Digest* **20**, 50 (1992).
- [11] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (Academic Press, New York, 1978).
- [12] T. Iwai, H. Furukawa, T. Asakura, *Proc. of MUSCLE7*, 94- (1994).
- [13] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics* (John Wiley & sons. Inc., New York, 1976).

部分的コヒーレント光を用いたアレイ状光源生成器

附属電子計測開発施設 吉村博幸

部分的コヒーレント光を用いたアレイ状光源生成器を考案した。さらに、これにより生成されたアレイ状光源に対して、スポット分布の均一性及び空間的コヒーレンス特性を定量的に評価した。結果として、使用する光源の強度分布の広がり、空間的コヒーレンス長、及び回折格子の fill factor が減少するに従って、アレイ状光源のスポット分布は均一になる。さらに、生成された個々の光源の空間的コヒーレンス特性は同一であることが示される。

1. はじめに

アレイ状光源は、将来の光多重通信・光並列コンピュータ実現のため必要不可欠な光学素子である。アレイ状光源を実現する方法として、ひとつはアレイ状光源生成器^[1]による方法、もうひとつは半導体レーザーアレイ^[2]による方法がある。ところで、現状におけるアレイ状光源生成器はレーザー光を使用するため、スペックルノイズから免がれ得ない。このノイズを除去するための最も簡単かつ有効な方法として、レーザー光の代わりに部分的コヒーレント光を使用する方法が考えられる。本研究では、部分的コヒーレント光として、特にガウス型シェルモデルビームを用い、アレイ状光源生成器を理論的に考案したので報告する。

2. ガウス型シェルモデルビームを用いたアレイ状光源生成器

図1に、考案したガウス型シェルモデルビームを用いたアレイ状光源生成器^[3]の光学系を示す。光源として、その強度広がりが a 、空間的コヒーレンス長が x_s のガウス型シェルモデル光源（規格化空間的コヒーレンス長： $\sigma = x_s/a$ ）を用いる。さらに、周期が d 、各々の開口の振幅透過率が広がり a_g のガウス分布を持つ回折格子を用いる（fill factor： $f = 2 a_g/d$ ）。この回折格子に、距離 $z_1 = 2 N z_T$ (N ：自然数、 $z_T = 2 d^2/\lambda$ 、 λ ：光の波長) 離れた位置に置かれた光源から放射さ

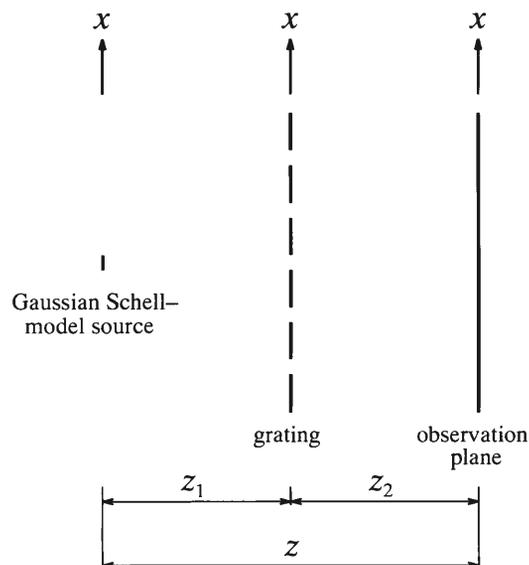


図1 ガウス型シェルモデルビームを用いたアレイ状光源生成器

れたガウス型シェルモデルビームを照射した時、その後方の距離 $z_2 = 2 N z_T$ 離れた観測面において、アレイ状光源が生成される。

3. アレイ状光源の強度分布

生成されたアレイ状光源の平均強度分布は次式にて与えられる^[3]。

$$\langle i_s(x) \rangle = \exp\left(-\frac{2x^2}{w_{cv}^2}\right) \sum_n$$

$$\exp\left[-\frac{2(x+2nd)^2}{w_{spot}^2}\right] \quad (1)$$

ここで、 w_{env} 及び w_{spot} は、アレイ状光源における強度分布のエンベロープの広がり及びスポットサイズをそれぞれ表しており、次式にて与えられる。

$$w_{env} = \frac{8Nd}{\pi} \sqrt{\frac{(1+1/\sigma^2)}{(a/d)^2} + \frac{1}{f^2}} \quad (2)$$

$$w_{spot} = a \sqrt{1 + \left(\frac{2a_g}{a}\right)^2} \quad (3)$$

図2は、生成されたアレイ状光源の各スポットの最大平均強度値が $\exp(-2)$ 以上の値を持つスポット数 N_s の、(A)使用する光源の広がり a 、(B)規格化空間的コヒーレンス長 σ 、(C)回折格子の fill factor f 依存性を解析した結果を示している。この図より、 a 、 σ 、 f の値が減少するに従ってスポット数 N_s は増大し、スポット分布は均一になることがわかる。特に、 $a/d <$

0.2, $\sigma < 1.0, f < 0.1$ において、スポット分布は急速に均一化する。

4. アレイ状光源の空間的コヒーレンス特性

アレイ状光源の各々のスポットにおける規格化空間的コヒーレンス長 σ_z は次式にて与えられる。

$$\sigma_z = \frac{\sigma w_{env}}{fd\sqrt{1 + (8N/\pi f^2)^2}} \quad (4)$$

図3は、生成される光源の規格化空間的コヒーレンス長 σ_z の、使用する光源の規格化空間的コヒーレンス長 σ 依存性を、(A)使用する光源の広がり a 及び(B)回折格子の fill factor f を変化させ解析した結果を示している。これより、 $\sigma > 1.0$ 、すなわち使用する光源がコヒーレントになるに従って、 σ_z はほぼ σ に等しくなるのがわかる。一方、 $\sigma < 1.0$ 、すなわち使用する光源がインコヒーレントになるに従って、 σ_z は σ より大にな

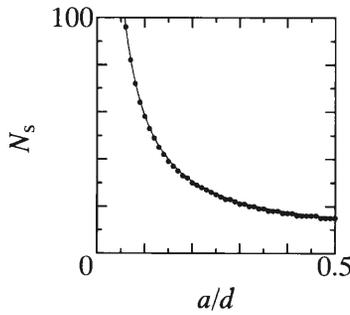


図2(A) N_s の a 依存性
($\sigma = 0.5, f = 0.3$)

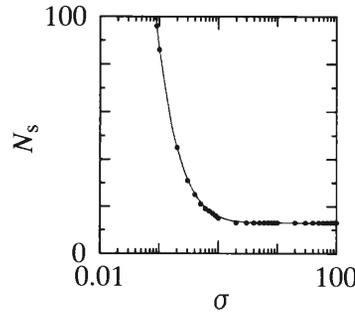


図2(B) N_s の σ 依存性
($a/d = 0.3, f = 0.3$)

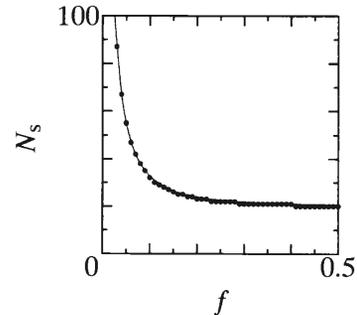


図2(C) N_s の f 依存性
($a/d = 0.3, \sigma = 0.5$)

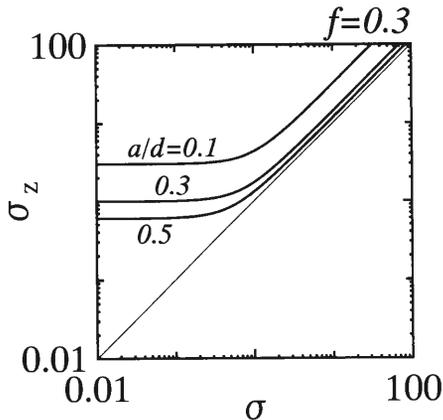


図3(A) σ_z/σ の a 依存性

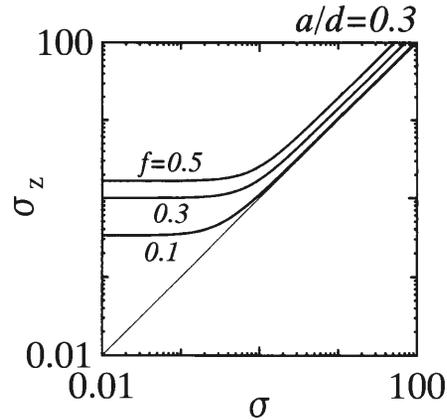


図3(B) σ_z/σ の f 依存性

り,その増加の割合は, a の減少及び f の増加とともに増大することがわかる。

5. 結 論

部分的コヒーレント光であるガウス型シェルモデル

ビームを用いたアレイ状光源生成器を理論的に実現した。今後の課題として,使用する光源のエネルギー損失の低減化を考察する必要がある。

【参考文献】

[1] N. Streibl: J. Mod. Opt. 36, 1559 (1989).

[2] R. A. Morgan and K. Kojima: Opt. Lett. 18, 352 (1993).

[3] H. Yoshimura, N. Takai and T. Asakura: J. Opt. Soc.

Am. A 11, 2112 (1994).

あとがき

電子科学研究所が新に発足して3年目が過ぎようとしている。この第2巻(毎年1回発行)の内容は、部門の研究内容紹介、プロジェクト研究、並びに各分野の研究から構成されている。部門紹介は、4つある部門の中から順々に1つをとりあげて紹介することになっている。今回は、電子機能素子部門をとりあげた。プロジェクト研究は、特定研究と研究所独自に実施している、少人数の若手研究者によるプロジェクト研究の成果をまとめたものである。各分野の研究は、1994年11月に2日間にわたって行われた、電子科学研究所研究発表会での講演の要旨である。

出版委員会

電子科学研究 第2巻

1995年1月20日

編集 電子科学研究所出版委員会
印刷 (株)アイワード

北海道大学電子科学研究

〒060 札幌市北区北12条西6丁目

TEL (011)716-2111(代表) FAX (011)706-4977