

電子科学研究

第3卷

平成7年

北海道大学電子科学研究所

Research Institute for Electronic Science

Hokkaido University

1995(Vol.3)

伝統ある研究発表会

朝倉利光

北海道大学電子科学研究所は、平成4年に50年の歴史をもつ応用電気研究所が改組・転換して出発したものである。この出発を契機に、研究所の学術誌として「電子科学研究」を平成5年度から毎年1回刊行することになった。本研究所では、研究成果はすべて学会誌や学術雑誌などに発表することにしているが、「電子科学研究」は研究所の研究活動を広く理解して頂くことを目的としている。その内容は、「解説」、「プロジェクト研究」及び「研究」からなっている。「解説」は、各研究部門が順次担当し、その研究部門を構成する各研究分野が行っている研究課題について多くの人に理解して頂けるような解説を行うことを目的としている。本号では、この解説を「電子材料物性部門」が担当している。「プロジェクト研究」は、研究所で行われている研究分野間にまたがる共同研究プロジェクトの研究報告である。「研究」では、毎年本研究所で行われている研究発表会で発表された講演内容をまとめて掲載している。したがって、「プロジェクト研究」と「研究」は、現在研究所で行われている種々の課題についての研究速報としての意味を持っている。

「研究」の基になっている電子科学研究所研究発表会について振り返ってみよう。本研究所の今までの歴史の中で、一貫して行われてきた唯一のものが研究発表会である。研究発表会を振り返ってみると、最初は研究会と呼ばれて昭和18年8月に第1回目が行われ、この後は年に何回か間欠的に行われ、昭和21年9月まで続いた。その後は研究発表会と名称を変更し、昭和23年10月に第3回応用電気研究所研究発表会が開かれた。残念ながら、第1,2回の記録が見つからずそれらがいつどのように行われたか不明であるが、多分昭和21年10月頃に第1回、昭和22年10月頃に第2回が行われたのではなかろうか。それ以来、研究発表会は毎年1回秋に順調に行われて現在に至っている。ただし、平成4年は応用電気研究所創立50周年・電子科学研究所発足記念式典にからむ行事のため研究発表会は中止とした。

研究会から始まった研究発表会は、応用電気研究所時代の平成3年までに46回開催され、続いて電子科学研究所に引き継がれ平成7年度で第3回を迎えている。この期間、毎年の研究発表会では20件から50件の範囲で研究発表が行われ、かつ発表において種々の工夫がなされたり、特別企画として特別講演や特定のテーマについてのシンポジウムが組み込まれることも多々あった。各年の研究発表会の演題は、「応用電気研究所50年史」(北海道大学応用電気研究所50年史編集委員会編集、平成6年3月発行)及び「研究活動」(電子科学研究所要覧、平成7年発行)に掲載されているので参照されたい。これらの演題から、本研究所で行われてきた研究が、実によく理解でき、かつ系統的な研究の流れを知ることができ興味深いものがある。

正に研究発表会は、本研究所における伝統ある学術発表の行事として確立されてきた。この研究発表会の目的は、一義的には外部へ向かって研究所で行われている学術発表の場であるが、それ以上に研究所内における相互の研究の理解にあるように思われる。本研究所では、広範囲な領域における研究が各研究分野において実施されており、お互いの研究がややもすると疎遠になりがちである。本研究発表会は、この傾向に対処して相互の研究理解を増進し、かつ広い領域における研究への刺激を与え、かつ研究所の一体感を強める働きをしているように思われる。電子科学研究所の発展は、この伝統ある研究発表会の活動をより高いレベルに押し上げていくことにかかっていると云っても過言ではなかろう。

目 次

巻頭言

部門研究紹介（電子材料物性部門）

光電子物性研究分野	1
相転移物性研究分野	8
有機電子材料研究分野	15
光材料研究分野	20

プロジェクト研究報告	29
------------------	----

客員部門研究	39
--------------	----

研 究

電子材料物性部門	51
電子機能素子部門	63
電子計測制御部門	78
電子情報処理部門	99
附属電子計測開発施設	116

半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果

部門研究紹介 (電子材料物性部門)

半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果

光電子物性研究分野 千賀 岳 人, 松 見 豊
川 崎 昌 博 1

超短レーザーパルスによる時間分解フォノンスペクトロスコピー

相転移物性研究分野 八 木 駿 郎 8

癌の光物理化学的治療法の基礎的研究

有機電子材料研究分野 竹 村 健 15

青色発光素子とワイドギャップ半導体の研究

光材料研究分野 末 宗 幾 夫 20

半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果

光電子物性研究分野 千賀 岳人, 松見 豊, 川崎 昌博

GaAs 表面での HCl, Cl₂ のドライエッチング反応機構を角度分解型光電子分光法 (XPS, UPS) を用いて研究した。HCl 分子は低温で GaAs 表面に単層吸着する事を見だし, 昇温と共に GaCl を形成し Ga 単層のみの熱エッチングが進行する事を明らかにした。一方, Cl₂ 分子は GaAs 表面上に多吸着層を形成するので, 昇温の際に不規則な熱エッチングが進行することを明らかにした。より損傷の少ない低温でのドライエッチングを実現するために GaAs の塩化物エッチングの際のレーザー光照射効果を研究した。エキシマレーザー (193 nm, 248 nm) YAG レーザー (355, 532 nm) の種々の波長の光で調べたところ, エキシマレーザー 193 nm の場合にのみ, エッチング生成物の脱離が促進されることを見いだした。

1. 序

半導体デバイスの高密度化は集積回路の小型化が進む現在の半導体産業において最も重要な技術である。この高密度化においてウェハー表面の原子オーダー平坦化プロセスの開発は, それ自体が今後の半導体産業を左右するといっても過言ではない。

エッチングは高精度の平坦性を要求しないのであれば, 酸と水などにより行われてきた。しかし, 非常に微細な加工を基板に施すには酸ウェットエッチングは不利である。また, 溶媒自身が含んでいる不純物質は高密度な加工を基板に施す場合, 悪影響を及ぼす。技術進歩が分子単位に向かうにつれ, ドライエッチングの局所性, 制御性, 廃水処理の必要性が注目されてきた。

ドライエッチングは反応性のイオンを用いたプラズマエッチングが主流だが, イオンのスパッターリングが行われると表面劣化の原因を作る。また基板付近でのプラズマ照射は高温により基板を損傷させる恐れのあるため, 結晶性を保つためには, より化学反応にのみ頼ったエッチングが望ましい。このような立場から, 効果的なエッチング法を開発する上で重要なことは, 半導体のエッチング反応機構の探求であると考え, 数多くの研究が行われている。

GaAs 基板では塩素や塩化水素を用いた熱エッチ

ングの研究が盛んである。中でもこれら二つのエッチャントについて反応性の違いを調べた Lishan と Hu^[1] は, Cl₂ が 320 K でエッチングを起こすのに対し, HCl は 520 K に達するまでエッチングを起こさないことを発見した。常温での HCl と GaAs の反応が表面酸化物の除去やカーボンの除去に効果があることも報告されており, 同じ塩化物エッチャントでもエッチング機構に違いのあることがわかってきている^[2-5]。

本稿では, 角度分解型光電子分光法を用いて行った化合物半導体 GaAs 表面における, 塩化水素, 塩素によるドライエッチング反応機構とその反応の光照射効果について報告する。

2. 実験

実験は, 角度分解型光電子分光装置 (VG, ADES-400) を用いた。undoped GaAs(100) 基板は, アセトンボイル(10分), 超音波洗浄(アセトン, メタノール, 超純水 各5分), 塩酸(10~20分), N₂ ブローの化学処理をクリーンベンチにて行い, 10分以内にチャンバー内にセットされ, 真空にした。真空中でのクリーニングは Ar⁺ イオンスパッターリング (2 kV, 15 min) 後, 580°C でアニールして行い, XPS で酸素, 炭素の信号の無い事を確認した。XPS 線源は Al K α 線を用い, 表面吸着種の信号が強調されるように, 角度分解の測定角度 θ をサーフェイスノーマルを 90° とし

て、 $\theta = 25^\circ$ で測定した。UPS 測定には真空紫外光源として He(I) を用いた。この時、 $\theta = 90^\circ$ とした。ガス暴露用試料導入管は基板と垂直に保ち管先と基板の距離約 8 mm とした。光照射に用いたレーザーはそれぞれパルス ArF, KrF エキシマーレーザー, YAG レーザー三倍波, 二倍波を用い, それぞれの波長は 193, 248, 355, 532 nm である。

3. 結果及び考察

3.1 ドライエッチングの温度効果

3.1.1 HCl の表面反応機構

基板温度 -100°C の清浄 GaAs 表面に塩化水素 (HCl) を暴露し, その暴露量による XPS の Cl2p ピーク強度の変化を測定した。その結果を図 1 に示す。 2×10^{-8} Torr 300 s の暴露量で, つまり 6 L でほぼ飽和を示したので, この暴露量を本実験条件とした。図 2 はその時の Cl2p, As3s の XPS スペクトルの角度 θ 依存性を示している。この基板温度で HCl は物理吸着せず, 表面に解離吸着していることが後述の UPS でわかっている。角度分解測定結果は $\theta = 70^\circ$ では Cl2p はほとんど見られないのに対し, θ が減少するにつれて, Cl2p 強度が As3s 強度と比べ増加していく。つまり, Cl は表面付近にのみ存在することを示している。図 3 はこの HCl 暴露後, 基板の昇温による Ga2p, As2p,

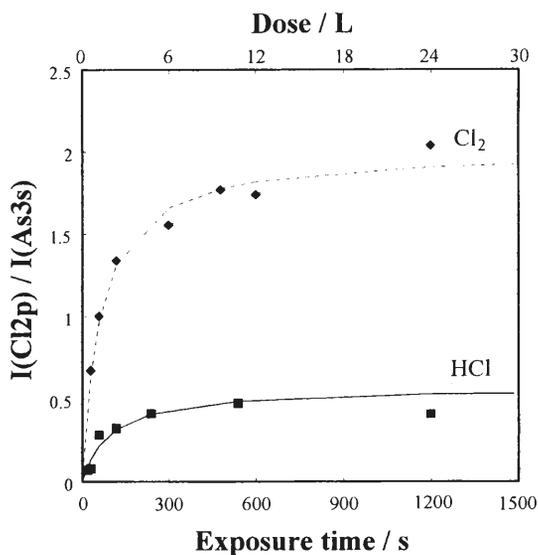


Figure 1 XPS peak intensity ratio $I_{\text{Cl2p}}/I_{\text{As3p}}$ as a function of exposure at -100°C .

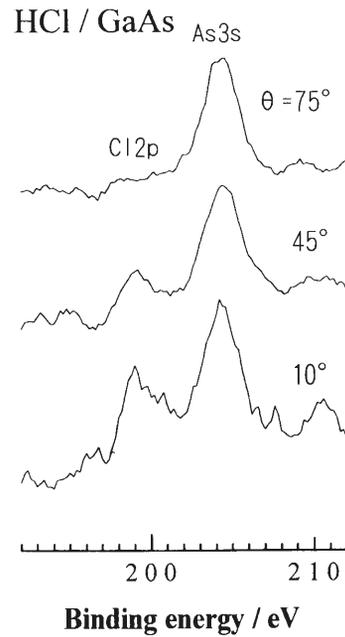


Figure 2 Angle-resolved XPS spectra after exposing 6L HCl at -100°C .

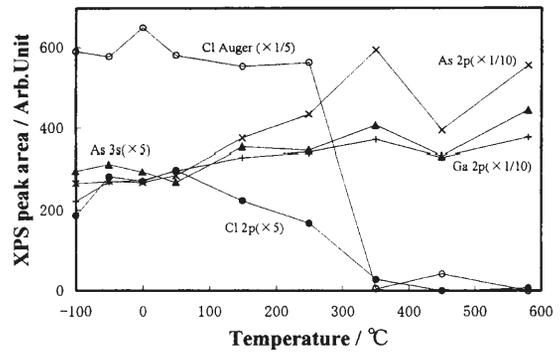


Figure 3 Variation of peak areas measured by XPS with increasing temperature after exposing HCl at 2×10^{-8} Torr for 5 min at -100°C .

Cl2p, As3s の XPS 信号ならびに, Cl の Auger ピーク面積の変化を示す。Cl2p 信号は, 100°C 付近から減少が始まり, 400°C 付近でほぼ消失している。Cl2p の減少に対応して表面に露出してきた GaAs 基板の Ga2p, As2p 信号強度は増加している。 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の間で, Cl 原子は表面とエッチング反応を起こし, Cl を含む分子が, 表面から脱離している。

Cl 原子の吸着形態を調べるために, UPS 測定を

行った。図 4a は -100°C で HCl を吸着した直後の He (I) UPS スペクトルを示す。スペクトルは 4 つのピークを持ち、図にそれぞれ、 S_0 , S_1 , C, S_3 と示す。次に温度を上げ、 580°C までのいろいろな温度で UPS を測定した。スペクトルは $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の間で大きく変化を起こしている。これは上述の XPS や Auger 信号の昇温変化とも一致する。French ら^[6] の TDS 昇温脱離実験では GaCl は 250°C から脱離しているが、我々の条件下ではより低温から信号が変化している。 250°C 以上ではピーク C は消え、 S_0 が大きく立ち上がり、 S_2 が現れてほぼ清浄な表面の UPS スペクトルを示している。Troost ら^[7] によると、 S_1 , S_2 , S_3 は He(I) 線源による基板の valence 信号であり、ピーク C の 4.64 eV と 4.99 eV のエッジがそれぞれ、As-Cl 結合と Ga-Cl 結合である。また、 S_0 は He(II) 線源による Ga3d である。これらの事から、a) 表面では Cl 原子は GaAs 基板と -100°C で化学吸着する、b) 図 1 の吸着曲線から HCl が解離吸着して、Ga-Cl, As-Cl 結合が表面にできると、それ以上 HCl は吸着しない事が明らかとなった。

3.1.2 塩素の表面反応機構

Cl_2 を用いて同様の実験を行った時の Cl_2 暴露量に対する $\text{Cl}2\text{p}$ の XPS 強度変化の測定を行った。その結

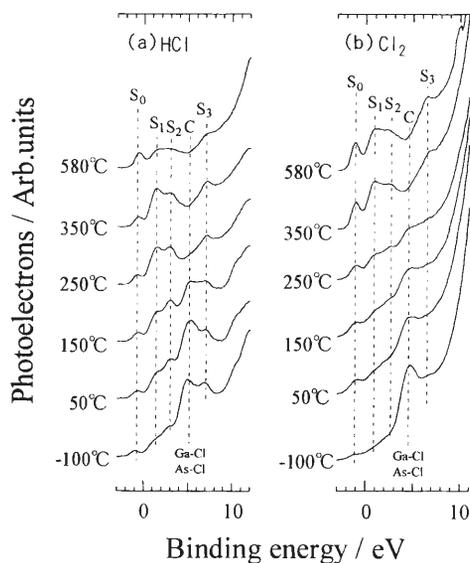


Figure 4 UPS spectra of GaAs surface exposed with Cl_2 or HCl at -100°C , and measured in the substrate temperature range from -100°C to 580°C .

果を図 1 に示す。ほぼ飽和と思われる 6 L の暴露時には表面上に単層の吸着層を形成する HCl の時と比べて、 Cl 濃度は約 3.5 倍高い。 Cl_2 と (4×1) (100) GaAs 基板表面との反応について French ら^[6] は、GaAs 表面は 2 L 以上の Cl_2 吸着に対する障壁を形成している。ここで明らかになった HCl との違いは、 Cl_2 では多層吸着層を形成するが、HCl ではそれらが起こらない事である。図 5 は Cl_2 を 5 L 暴露した後、Ga2p, As2p, $\text{Cl}2\text{p}$, As3s の XPS 信号、Cl の Auger 信号の基板昇温変化を示している。 $\text{Cl}2\text{p}$ の変化は、 -50°C から始まり 350°C まで減少が続く。French ら^[6] の TDS 昇温脱離実験によると、脱離は 2 段階で起こっており、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で Cl_2 と GaCl_3 が脱離し、 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ で GaCl が表面から脱離する。これは我々が測定した XPS, UPS 温度変化結果と一致している。Cl の減少と共に GaAs 基板表面に露出してきた Ga, As のピークは増加を示している。HCl ドライエッチングと比べ、 Cl_2 ドライエッチングが低い温度において Cl 信号の減少が始まるのは、前者では GaCl のみが表面で生成し、一方後者では GaCl と GaCl_3 の両方が生成し、この GaCl_3 が低温で脱離するからである。

多層の Cl_2 吸着は不規則な表面吸着や GaCl_3 , AsCl_3 の脱離を引き起こす事を French ら^[6] が報告している。

図 6 は 0.6 L で Cl_2 吸着させた表面の XPS の角度分解測定結果を示す。 $I_{(\text{Cl})}/I_{(\text{As})}$ が θ の増加とともに増加する割合が、HCl に比べて大きいことは、 Cl_2 暴露によって、表面に多層吸着層を形成する事を示唆する。

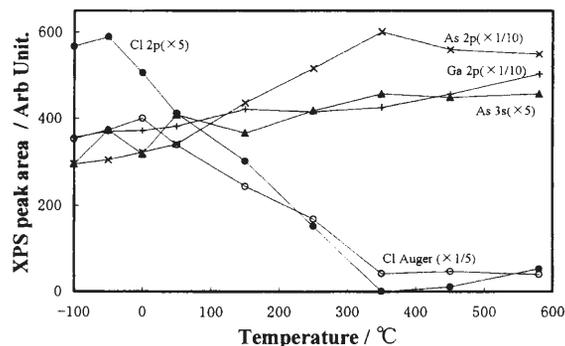


Figure 5 Variation of peak areas measured by XPS with increasing temperature after exposing Cl_2 at 2×10^{-8} Torr for 5 min at 100°C .

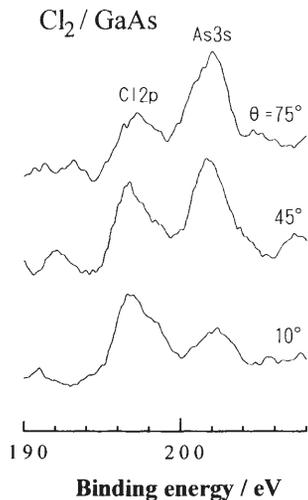


Figure 6 Angle-resolved XPS spectra after exposing 0.6LCl₂ at -100°C.

同じ条件でのUPS測定結果を図4bに示す。-100°CでCl₂吸着直後のスペクトル(a)において、GaAs基板の信号(S₀, S₁, S₂, S₃)はほとんど検出されず、ピークCのみ見られた。つまり、UPSは表面感度が高いので表面層しか信号が出ない事から、本実験条件では、表面はほぼCl₂で埋め尽くされており、GaAs基板の露出部分はない。

温度を上昇させると50~250°Cの間でピークCは徐々に減少し、250と350°Cの間で急に減少した。この変化は図5で示すXPSと対応しており、GaCl化合物脱離による表面でのGa-Cl結合ピークの消失によるものである。350°C以上では基板のピークS₁~S₃,そしてGa3dピークS₀がはっきり出現しており、これはHClの結果と一致する。HClと異なる点は、250°Cのスペクトルであって、Cl₂暴露では表面がdisruptされているためGaAs結晶表面に特有の構造がUPSスペクトルにでない。図6のXPSのAs3sのピークにはθ=10°で化学シフトが見られている事から、表面のAsではAs-Clを形成しており、これが基板温度上昇とともに脱離し表面がdisruptされると考えられる。Frenchら^[6]らはCl₂は吸着サイトに選択性は存在しないとしながらも、273°CでGaClとして脱離する事からCl₂の初期吸着は図7のようにGa原子上で起こっていると、示唆している。

一方HCl暴露では、表面には、単原子層でGaCl, AsHのみができ、これが熱的にとれるためordered

GaAs表面が現れる。この為、350°CのUPSにはっきりした構造が現れ、これはGaAs(100)As-rich(2×8)に相当する。

Nooneyら^[5]によると、undoped c(8×2)(100)GaAs表面でのHCl吸着において、図7に示すように、HをGa二量体欠損中のAs原子に結合し、Clを二量体欠損付近にあるGa原子に結合するとしている。熱脱離については、Nooneyら^[5]とFrenchら^[6]のTDS昇温脱離質量分析の結果からHClでは100°CでH₂が、270°CでGaClが表面から脱離する事がわかっている、またCl₂では、0°CでGaCl₃が、100°CでCl₂が、350°CでGaClが、400°CでAs₂が脱離する。かれらの結果と本実験結果を総合してドライエッチングのプロセスを図8にまとめた。ただし、Cl₂に関してはClの吸着量によって脱離のプロセスは大きく変わってくる。図は過剰に表面Cl₂が存在していた場合のものである。

3.2 ドライエッチング反応の光照射効果

熱的な脱離を光による低温脱離に代えれば、基板の熱損傷を最小限に留めることができる。そこで、波長効果を調べ、選択的エッチングの可能性を検討する為に、基板表面に吸着したCl原子の脱離反応光照射効果を調べた。

HClとCl₂のドライエッチングについて、193nmと248nmの光を用いて行ったXPSによる結果を図10a, bにプロットした。Cl₂暴露量0.6L, HCl暴露量6L, 基板温度-100°Cで行い、その後、25°Cまで昇温し

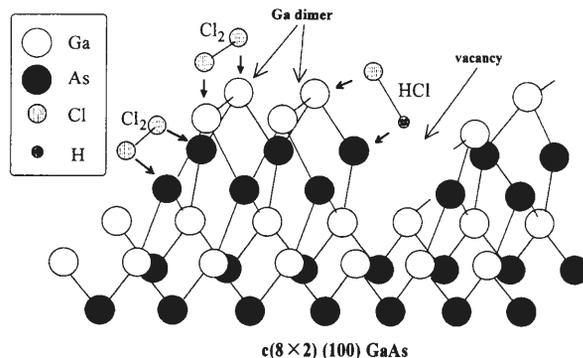


Figure 7 Proposed mechanism for dissociative chemisorption of HCl and Cl₂ on Ga-rich (100) GaAs reconstructed surface.

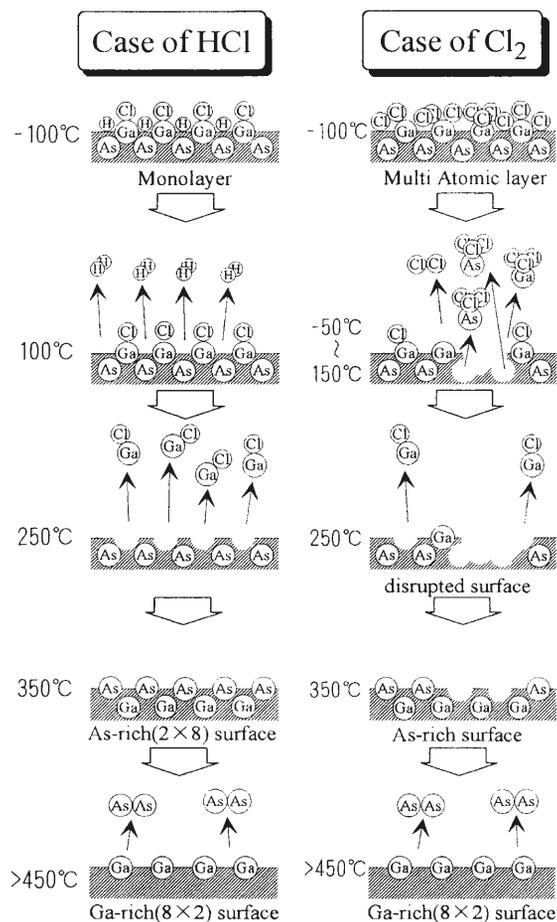


Figure 8 Schematic drawing of etching reactions.

た後、光照射した。両エッチャントとも 193 nm では、 $I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ 比は減少傾向を示したが、248 nm では効果が少なかった。

次に、 Cl_2 ドライエッチングで、 Cl_2 暴露後の表面に 193 nm をレーザーパワー一定で時間を変化させて UPS を測定した結果、光照射効果が見られた。そのスペクトルを図 11 に示す。Ga-Cl 結合、As-Cl 結合によるピーク C は光照射により減少するのに対し、 S_1 、 S_2 、 S_3 は増加が確認される。この結果は、Cl の脱離によるものである。

光照射実験は、355 nm、532 nm の波長も用いて実験してみたが XPS スペクトルに変化は見られなかった。以上の測定結果から、193 nm には Cl 化合物脱離の光照射効果が存在する事が明らかになり、波長特異的反応であることから熱効果ではない光照射効果が 193

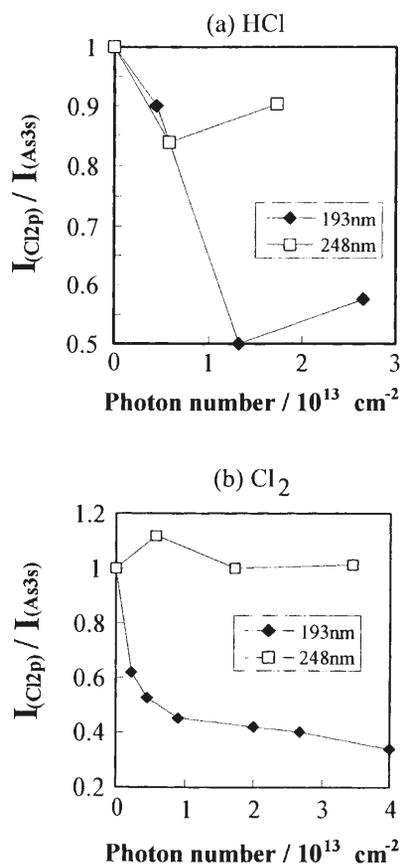


Figure 9 Photoirradiation effect for dry etching on $I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ at 193 nm and 248 nm. The laser intensity is 4 mJ/cm^2 . In HCl case, $I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ are normalized with 0 min as 1.

nmにあることがわかった。

光照射による脱離のプロセスは次の様に考えられる。実験に用いた波長範囲は 532 nm を除いて、193, 248, 355 nm すべてに基板吸収が存在する。これらの波長範囲で実際に起こりうる脱離のパターンを図 12 に示す。case a は、吸着種自身に吸収があり、電子励起により脱離する、case b は基板吸収によりバルクの充填バンド内から放出された電子が吸着種に移動して脱離を起こす、case c は基板吸収により生じた電子励起状態が緩和過程において格子フォノンを励起し、吸着種付近の基板温度を上昇させる事により生じる脱離である。193 nm のみ大きく脱離効果を示したことを考えると、この波長の光は case a の様に吸着種自身が光吸収して脱離反応を起こしていると考えられる。

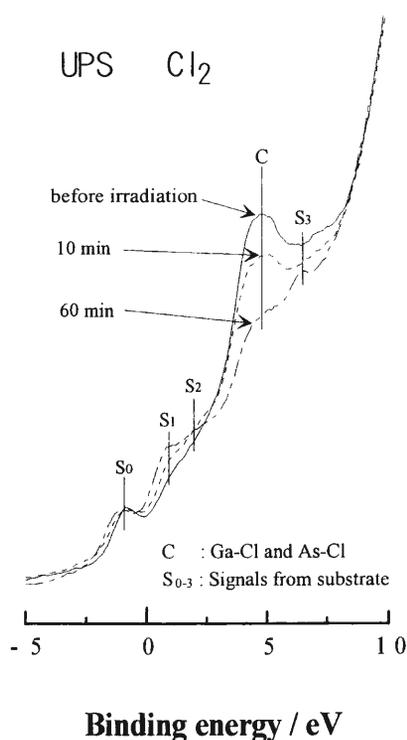


Figure 10 Photodissociation effect on UPS of GaAs substrate covered with Cl₂ at 193 nm.

4. まとめ

ドライエッチングでは塩素と塩化水素の熱エッチングの反応機構と、塩素原子の光照射脱離効果について調べた。

1) 低温での HCl 暴露により表面は単分子 Cl 層を形

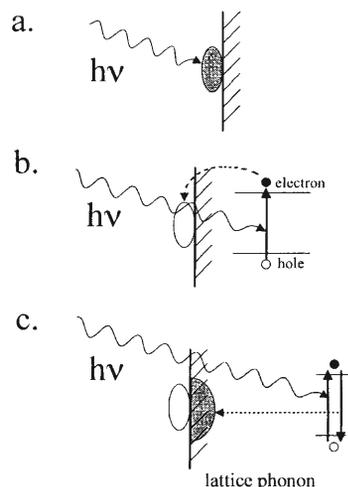


Figure 11 Schematics of photoirradiation effect.
a. direct absorption
b. substrate photoexcitation followed by electron migration
c. thermal effect

成する。Cl₂ では、多層 Cl 原子層を形成する。

2) HCl エッチング反応は 250°C 付近で、ほとんどの Cl が GaCl となって脱離する事により進む。その際、表面の秩序は比較的保たれる。一方、Cl₂ では、低温域でも高濃度に Cl が存在すれば、GaCl₃ としての脱離が起こると共に Cl 原子が内部にまで潜り、表面の構造を荒らす。

3) 193 nm の光照射は、Cl の脱離反応に効果を示したが、248 nm, 532 nm, 355 nm ではその照射効果が少なかった。この光効果は吸着種自身の光吸収によるものであると考えられる。

【参考文献】

- [1] D. G. Lishan and E. L. Hu, J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1951.
- [2] J. Saito and K. Kondo, J. Appl. Phys. 67 (1990) 6274.
- [3] J. Massies and J. P. Contour, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L38.
- [4] J. P. Contour et al., J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 730.
- [5] M. Nooney et al., Surf. Sci. 302(1994) 192-204.
- [6] C. L. French et al., J. Phys. Condensed. Matter, 3 (1991) S351-S355.
- [7] D. J. D. Sullivan et al., J. Chem. Phys, 101 (1994) 1582.

【出版論文】

- 1. 紫外線パルスレーザーを用いた半導体表面のエッチング計測, 川崎昌博, 松見豊, オプトロニクス, Vol.80, p.111-115, 1988.
- 2. レーザー分光法による表面化学反応の研究, 川崎昌博,

- Vol.54, No.9, p.635-640, 1990.
3. 表面吸着種の光分解, 川崎昌博, 化学総説 (表面励起プロセスの化学, 日本化学会編), p.30-39(学会出版センター), 1992.
 4. 光励起プロセスの基礎, 川崎昌博ほか, 光励起プロセスの基礎 (高橋清ら編), p.31-64 (工業調査会, 東京), 1994.
 5. 表面吸着種の光化学, 大橋勝文, 川崎昌博, 表面技術, Vol.46, No.8, p.692-696, 1995.
 3. 半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果, 千賀岳人, 松見豊, 川崎昌博, 東北大学電気通信研究所論文集, (1995).
 7. X-ray photoelectron spectroscopic and atomic force microscopic study of GaAs etching with a HCl solution, Zhen Song et al., Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 250-260.
 8. X-ray photoelectron spectroscopic and atomic force microscopy surface study of GaAs (100) cleaning procedures, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995).

超短レーザーパルスによる 時間分解フォノンスペクトロスコピー

相転移物性研究分野 八木 駿 郎

ピコ秒あるいはフェムト秒の時間幅を持つレーザーパルスを用いて物質内にフォノンを励起しその実時間における振る舞いを直接観測する時間分解フォノンスペクトロスコピーは、相転移物性の研究に新しい可能性をもたらす。この方法では物質内の任意の空間位置にモードと波長を選択してフォノンを励起することができ、その時間変化をプローブすることで波数に依存する外力に対する応答関数を実時間で観測できる。応答関数はスペクトル強度に対してフーリエ変換の関係にあるので、この方法は従来の分光法において分光器の分解能の制限を受ける振動数領域を相補的に精度よく観測できる特徴がある。この方法により相転移物性の研究において実時間領域におけるダイナミクスの判定ができるほかでなく、(1)フォノンモードの制御による相転移の制御、(2)長波長フォノンの励起、(3)フォノン選択励起などの新しい可能性が期待できる。

1. はじめに

今世紀の初頭のラマン散乱の発見以来、物質を構成する原子・分子のエネルギー状態の解明には、光散乱スペクトルを求めて解析することが伝統的に行われてきた。このスペクトルの観測とその解析により物質内の構成分子・原子あるいはそれらの集団のエネルギー構造が詳細に解明されてきた。この方法では、観測から得られるスペクトル波形 $I(\mathbf{q}, \omega)$ と複素感受率関数 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ (ただし \mathbf{q} , ω は波数と角振動数) との関係、

$$I(\mathbf{q}, \omega) \sim (kT/\omega) \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (1)$$

から、いわゆる周波数ドメインにおける物質情報としての $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ を求めていることになる。感受率関数は物質の誘電率や弾性率などに関係した電子材料物性上最も基本的で重要な物質定数である。当研究分野でもレーザーラマン散乱装置、スペクトル直視装置および広帯域高分解能分光装置などを駆使してスペクトル強度の観測から電子材料物性の原子的機構の解明を行ってきた。

とくに当研究分野で研究対象としている相転移現象は、熱平衡の状態では見られないゆらぎの増大を本質的な機構としてもち、それに基づいて秩序変数及びそれと結合している様々な物理量に異常が生じ、新しい

物性発現の機構のヒントを豊穡に宿している舞台である。相転移の研究はこの機構の原子論的な動的機構(ダイナミクス)を完全に解明することを目的としているので、相転移機構に対するプローブとしてのフォノンの挙動を観測することは極めて重要である。しかし、フォノンの挙動の奥に隠された相転移ダイナミクスを余すところ無く明らかにするためには、そのスペクトル強度つまり周波数ドメインにおける観測だけでは十分な情報を得ることはできない。

最近のレーザー技術の発達には、ピコ秒(10^{-12} sec)あるいはフェムト秒(10^{-15} sec)領域の時間幅を持つ超短光パルスの発生を容易にし、かつてはレーザーの専門家しか扱えなかったこれらの超短光パルスを物性実験の舞台に登場させつつある^[1,2]。物性実験では特に微弱な信号の観測を問題にすることが多く、光源としてのレーザーには長時間の安定性が求められる。さらに、具体的な実験システムにはこのほかに物質の状態を変化させるための多種多様な機器が含まれ、光源としてのレーザーにもそれらの機器群と同様の維持管理の容易さが求められる。当然その価格も中心となる機器に比較して廉価でなければならない。最近のレーザーの性能向上はこれらの必要性も満たし、ここで述べるように、相転移物性研究の新しい手法として超短光パル

スを用いてフォノンを生成し、その挙動を実時間で検出する時間分解フォノンスペクトロスコピーを可能にした。以下では、その原理と実際に相転移物性研究分野で試みられている実験システムについての解説を述べ、続いて相転移の研究へ応用した例を紹介する^[3-6]。

2. 時間分解フォノンスペクトロスコピーの原理

この方法は以下に述べるようにフォノンの励起と、励起後のフォノンの時間発展のプロープの2つの部分から成る。

2.1 定在波としてのフォノンの励起

フォノンの励起は、ある角度で試料物質内で交差する2本の経路に沿ってレーザー光パルスを物質内に送り込み、その交差する領域（交差領域あるいは励起領域）で角振動数 ω_1 , ω_2 , 波数 k_1 , k_2 をもつ2個の光パルスを時間的にも一致させることで行われる。この交差領域の中で2個の光パルスの電場の振幅が同位相で重なり合うところは強い電場となり干渉縞を形成する。この状態を実現するためには光の振動数を持つ電場の振動の位相が2つの光パルスの間で一定であることが必要である。つまり、光の干渉の実験でよく知られているように干渉縞が生じるためには交差する2光束は互いにコヒーレントでなければならない。この干渉縞は図1に簡単なモデルで示したように平行な縞模様であり、時間的には光パルスの時間幅の間だけ生じるので過渡的干渉縞である。これはまた回折格子のように光を回折するので、過渡的グレーティング (transient grating) とも呼ばれる。この干渉縞の間隔 d は図1に示されたように入射光の波長 λ と光パルスの光路の交差角度 θ で変わる。これらの間には

$$\lambda = 2d \sin(\theta/2) \quad (2)$$

の関係があり、交差角を変えることで干渉縞の空間周期 d を変えることができることがわかる。このことは交差角を変えることで特定の波数 $q = 2\pi/d$ を持つ励起状態を選択して励起できることを意味している。またこの q は $q = k_1 - k_2$ を満たしている。生成された干渉縞は、交差する2個の励起光パルスの時間幅 τ_p が充分短くて、その間における振動数 ω のフォノンの運動が無視できるとき、つまり $\tau_p \ll 2\pi/\omega$ のときには、光パルスの通過時間の間、フォノンは空間的に静止して

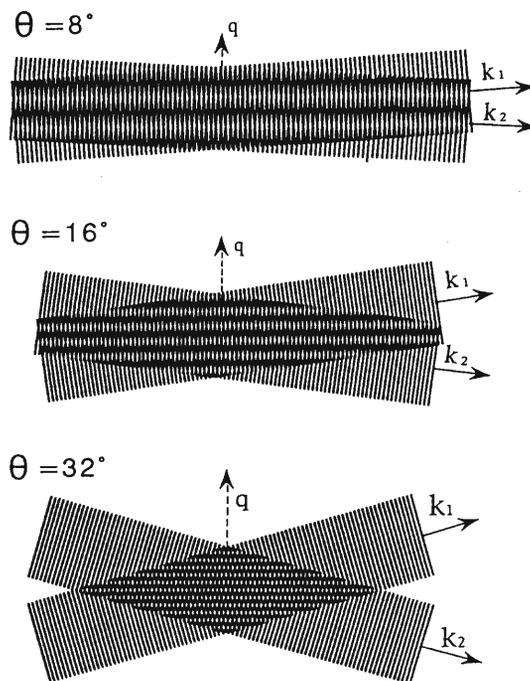


図1 光パルス（波数 k_1 , k_2 ）が角度 θ で交差したときに生じる過渡的干渉縞の模式図。細い平行線は光パルスの平面電磁波の波面を、太いぎざぎざの線は干渉縞を示す。上から $\theta = 8^\circ, 16^\circ, 32^\circ$. q は干渉縞の間隔を波長とする波数ベクトル。

いるパターンとして励起される。2個の光パルスの干渉で互いに強めあった電場の生じた領域では、その電場が外力として働き物質中に電場と物質の相互作用を直接反映した応答として(2)式で与えられる d を波長とする励起状態が生成される。

その相互作用には、1) 電場による各原子内の電子雲のひずみと電子雲に対する核の相対変位により生じる誘電率の変化、2) フォトンの吸収過程により物質がエネルギーを吸収することによる温度上昇にともなう密度の変化に伴う誘電率の変化、の2通りを考えることができる。前者は光弾性相互作用 (photoelastic interaction) と呼ばれ、光の電場が誘電率の変化を直接励起し、後者は過渡的グレーティングに応じて空間的に光の吸収で熱的に膨張した領域（熱グレーティング）が誘電率の変化を生成する。どちらの場合も誘電率の空間変化を定在波として生じる。このことは光パルスの時間幅がフォノンの振動数の逆数に比べて充分短いときグレーティングのパターンに応じて波数 q を

もつ“外力” $F(q)$ が,

$$F(q, t) = A\delta(t) [\delta(q-q') + \delta(q+q')] \quad (3)$$

と与えられることを意味する。ここで A は光パルスの強度に依存する定数で、 $\delta(t)$ は時間 t に関するデルタ関数である。この波数 q' は前述のように干渉縞の間隔 d により $q' = 2\pi/d$ である。 $F(q, t)$ によって生じる誘電率の変化 $\epsilon(q, t)$ は、線形応答理論により応答関数 $G(q, t)$ を用いて、

$$\epsilon(q, t) = \int_{-\infty}^t dt' G(q, t-t') F(q, t') \quad (4)$$

と与えられる。従って励起領域に光パルスが入射してから t 秒後の応答としての誘電率は

$$\begin{aligned} \epsilon(q, t) &= A[G(q, t)\delta(q-q') + G(q, t)\delta(q+q')] \quad (5) \end{aligned}$$

となる。(5)式は光パルスが交差領域に入射した直後に励起された定在波の、それに続く時間発展としての $\epsilon(q, t)$ を示しており、光パルスの通過した後は残された励起状態は物質内の相互作用にもとづく力を受けて、平衡状態へ向かってそのダイナミクスを反映して $\pm q$ の向きに互いに逆の2方向に進行する運動を始める。このダイナミクスとして物質内のあるフォノンモード $Q_i(q, t)$ を考えると $\epsilon(q, t)$ は、

$$\epsilon(q, t) = \alpha Q_i(q, t) \quad (6)$$

と表される。ここで α は $Q_i(q, t)$ と $\epsilon(q, t)$ の結合定数であり、モード Q_i が光学型フォノンの場合にラマンレンソル成分に、音響型フォノンの場合には光弾性結合などに対応する。また(6)式では単一のモードが $\epsilon(q, t)$ に関係している場合を表しているが複数のモードが結合している場合もある。(6)式の左辺は $Q_i(q, t)$ を与え、外力 $F(q, t)$ が $\epsilon(q, t)$ を通じてモード $Q_i(q, t)$ を誘起することになり、 $Q_i(q, t)$ は(3)式より、

$$\begin{aligned} Q_i(q, t) &= A_i[G_i(q, t)\delta(q-q') \\ &\quad + G_i(q, t)\delta(q+q')] \quad (7) \end{aligned}$$

となる。 $F_i(q, t)$ でフォノンモード $Q_i(q, t)$ が励起されて、その時間発展は応答関数 $G_i(q, t)$ で与えられる。以下では $Q_i(q, t)$ として音響フォノンが励起される場合を考える。 $G_i(q, t)$ の時間依存性は運動方程式によって与えられ、光パルスが1)の光弾性結合を通じて $Q_i(q, t)$ を励起する場合には、

$$G_i(q, t) = \gamma_e \exp[-(\Gamma_i/2)t] \sin(\omega_i t) \quad (8)$$

となり、減衰振動子のものとなる。ここで γ_e 、 Γ_i および ω_i はそれぞれ光と弾性歪みの間の結合定数、生成

された i 番目のフォノンモードの減衰定数、固有角振動数である。一方2)の熱吸収による過程では、 $\epsilon(q, t)$ を生ずる熱的に励起された領域が熱伝導により緩和する過程と、熱膨張による弾性歪みの生成、伝播の過程があるので、

$$\begin{aligned} G_i(q, t) &= -\gamma_a \{ \exp[-(\Gamma_i/2)t] \\ &\quad - \exp[-(\Gamma_i/2)t] \cos(\omega_i t) \} \quad (9) \end{aligned}$$

で与えられる。(9)式で第1項は熱伝導、第2項は弾性波の伝播による効果を表す。 γ_a と Γ_i はそれぞれ光吸収による弾性歪み生成の効果を表す定数と熱伝導度に比例する熱格子の緩和定数である。

2.2 励起されたフォノンのプローブ過程

励起後のフォノンの運動状態を観測するためには、励起光パルスの通過後からある時間間隔だけ遅れた時刻にプローブ光を励起領域に照射し、その回折光を検出する。これにより励起されたフォノンの応答関数 $G_i(q, t)$ を求めることが出来る。回折光発生の基本過程は通常の光散乱と同様にプローブ光の電場で形成される振動双極子モーメント P_i からの輻射であるので、励起光パルスから τ だけ遅れて入射する波数 k_3 、振動数 ω_3 をもつプローブ光の電場、

$$E(t-\tau) \exp\{i[k_3 \cdot r - \omega_3(t-\tau)]\} + c.c.$$

によって振動誘起分極、

$$\begin{aligned} P_i(r, t, q, \tau) &= \epsilon(r, t) \exp\{i[k \cdot r - \omega_3 t + \phi]\} \times \\ &\quad E(t-\tau) + c.c. \quad (10) \end{aligned}$$

が生じる。ここで $k = k_1 - k_2 + k_3 = q + k_3$ で ϕ はプローブパルスの到達時間が遅れることによる位相のずれである。励起された状態のうちラマン活性のものがプローブ光と相互作用して k の方向で回折光を生じる。その強度 $I_d(\tau)$ は、

$$\begin{aligned} I_d(\tau) &\sim \int dt \left\langle \left| \int dr P_i(r, t, \tau) \exp[ik \cdot r] \right|^2 \right\rangle \\ &\sim |\epsilon(q, \tau)|^2 \\ &\sim |G_i(q, \tau)|^2 \quad (11) \end{aligned}$$

となり、回折光強度を遅延時間 τ の関数として回折角で測定することにより、 τ を t と書き換えて応答関数 $G_i(q, t)$ の2乗が観測される。

3. 実験システム

この方法の実験上の重要なポイントは、コヒーレントな2個の光パルスを作り出すことと、それを試料内

で時間的，空間的に一致させることである。我々の実験システムを図2に示す。まずコヒーレントな2個の光パルスの生成は，Qスイッチ付きCWモードロックYAG($\lambda = 1,064 \text{ nm}$)あるいはYLF($\lambda = 1,054 \text{ nm}$)レーザーからの光パルスをビームスリッターなどで2経路に等強度比で分けることで得られる。我々の場合には必要な時間幅によってYLFレーザーとYAGレーザーを使い分けている。YLFレーザーのQスイッチ繰り返し周波数は400 Hz，ピークパワー1.8 MW，パルス幅60 psであり，YAGレーザーの場合には繰り返し100 Hz，ピークパワー160 kW，パルス幅300 psである。これらのレーザーからQスイッチ発振されたパルス列のうちから1個のパルスをポッケルセルをパルスセクターとして用いて切り出して，フォノン励起用のパルスとして用いる。

プローブ光の励起領域への入射のタイミングは光学遅延装置を通過させることで調節する。図2の場合には1.5 mの光学遅延装置に2往復させて最大20 nsの

遅延時間を得ている。cw光をプローブとして用いることもあり，回折光強度の時間依存性の検出は，パルスプローブの場合にはボックスカー積分器を，cwプローブの場合にはデジタルオシロスコープを用いた。

4. 実験結果

4.1 回折光強度の時間依存性

最初にフォノン励起過程に光弾性効果によるものと熱吸収効果によるものの2通りのプロセスがあることをみるために，(8)式と(9)式で述べた γ_e と γ_a の値に対照的な差を持つ2つの液体物質，四塩化炭素とエチルアルコールについてのフォノン誘起スペクトロスコピーの実験例を示す。図3(a)は四塩化炭素の測定例であるが，音響フォノンの励起が観測された。その結果は，ほぼ(8)式の結果の $G_i(q, t)$ を(11)式に代入したものを表している。従って四塩化炭素の場合にはフォノン生成はほとんど光弾性結合を通じてなされていることがわかる。(11)式で表されているように回折光の強度は

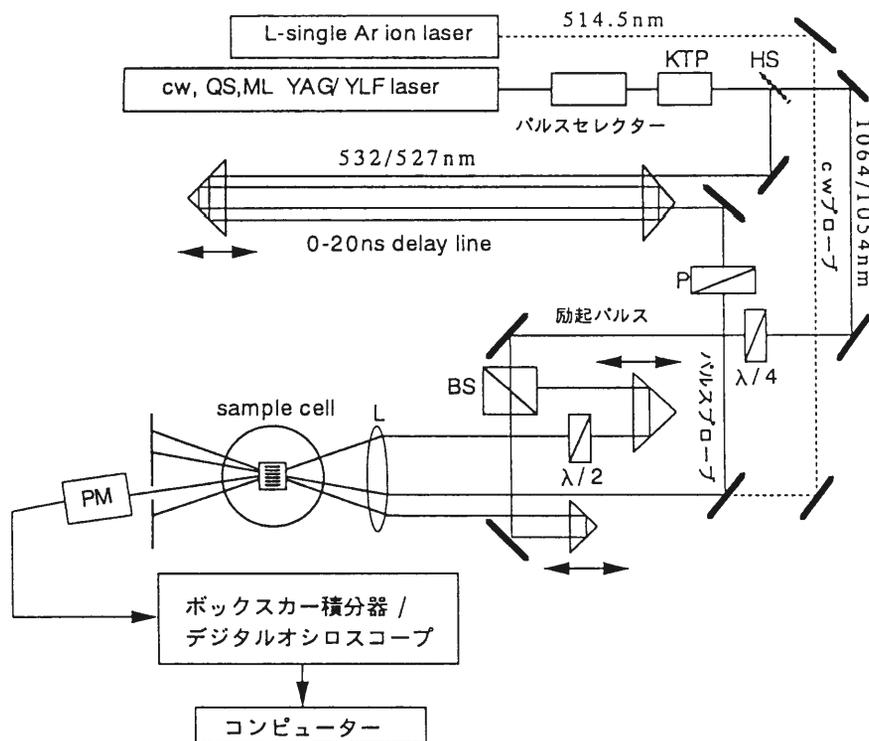


図2 時間分解フォノンスペクトロスコピー実験システム。
HS；ハーモニックセパレーター，KTP；SHG素子としての KTiOPO_4 結晶，BS；ビームスプリッター，PM；光電子増倍管。プローブ光として縦シングルモードアルゴンイオンレーザーからのcw光を用いるときには点線の経路による。sample cellには温度，圧力等の計測制御装置が付く。

$G_i(q, t)$ の振幅の2乗に比例するので観測された結果も ω_i (今の場合は音響モードの角振動数) の2倍の振動数を示している。ただし減衰定数 Γ_i については実験結果は見かけ上大きい。これは励起領域から進行波の“逃げ出す”効果であり、後述する。

図3(b)はエチルアルコールを試料とした結果である。この結果は(9)式でほぼ説明できる。(9)式の第1項は2つの光パルスの干渉縞に伴って熱吸収によって出来た高温部分が形成する干渉縞(熱グレーティング)が熱伝導によって消失する過程(熱緩和過程)を表し、第2項は熱吸収によって温度が上昇して膨張したことで生じた定在波としての弾性歪みが減衰しながら進行していく様子を表すが、図3(b)の結果も一致する。こ

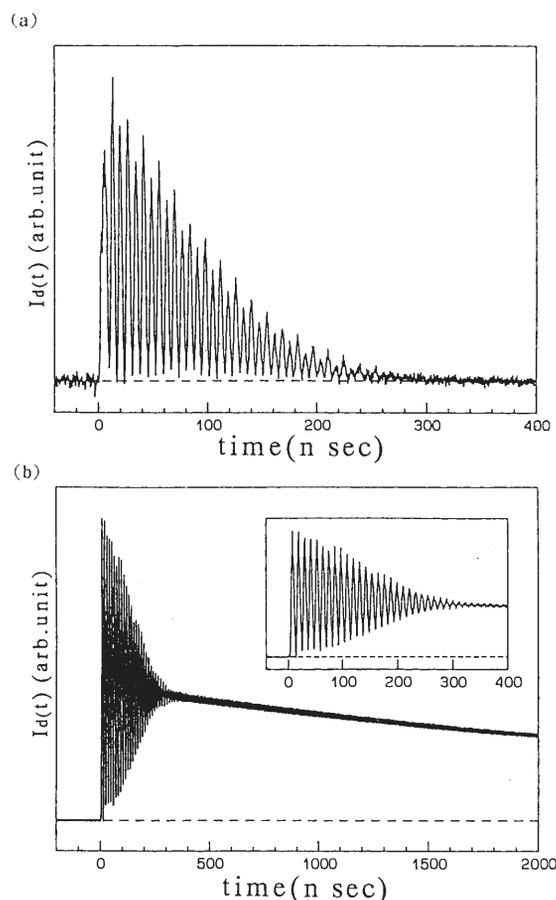


図3 (a)光弾性結合による回折光の時間依存性。試料は四塩化炭素。点線のバックグラウンドからの小さなずれは、熱吸収過程も存在していることを示している。(b)熱吸収による回折光。試料はエチルアルコール。挿入図は400 nsec までの範囲を拡大したもの。

の場合、熱緩和過程の時定数は $4 \mu\text{sec}$ 、熱により生成された弾性波としての音響モードの振動数は約80 MHzであった。エチルアルコールの熱吸収が大きい理由としては、O-H 基の内部振動の3倍音のエネルギーがここで用いた YAG レーザーの基本波長を用いた励起光パルスのエネルギーに近いと思われる。実際に他の水素結合を含む試料のいくつかを用いた結果も同様である。しかし図3(a)に示された減衰定数と同様に図3(b)のものも見かけ上大きく現れている。それはここで観測している音響モードは波長が長く励起領域における干渉縞の数は多くないので、プローブしている励起領域から時間の経過により音響モードが“逃げ出して”しまい、見かけ上減衰を大きく観測してしまう効果が含まれているからである。図4(a)にその様子をシミュレートしたものを示す。その効果を確認するために、広い面積を持つ励起領域を円柱レンズを用いて生成して、 $I_d(t)$ を観測した結果を図4(b)に示す。試料はエチルアルコールで励起光パルスの交差角などの条件は図3(b)と同一である。両者を比較すると観測されている振動のピークの数の方が多く、真の振動波形に近づいている。

4.3 相転移物性研究への応用

図5(a)は当研究分野で観測された強誘電体 TGS (triglycine sulfate) の $I_d(t)$ のシグナルで、世界最初の研究例である。今までの液体試料に比べて結合係数が小さくシグナル強度は約1,000分の1であった。このシグナルの温度依存性を強誘電性相転移温度 T_c 近傍において観測した結果が図5(b)である。 T_c の低温側の相は自発分極を持つ強誘電相であるので、この相転移の秩序変数 (order parameter) は電気分極であり、相転移機構としては電気分極のゆらぎのダイナミクスが問題になる。このときに音響型フォノンモードは結晶の対称性が示すように高温相では電気分極ゆらぎと結合せず、低温相である強誘電相で圧電結合を通じて双1次結合をする。したがってこの音響フォノンモードを励起してその時間変化を観測すると、フォノンを探るプローブとして相転移における電気分極ゆらぎのダイナミクスの検出ができる。図5(b)では弾性定数 c_{22} に関係する音響モードの音速の異常が T_c の直下で生じていることを示しており、この結果は分極のゆらぎが単一の緩和時間を持つ緩和型であることを示してい

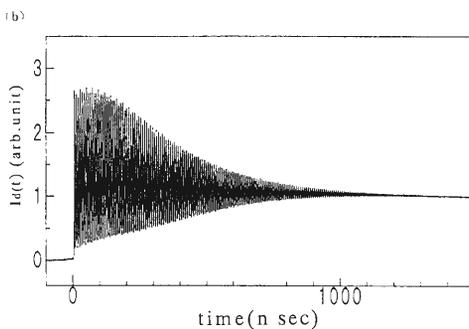
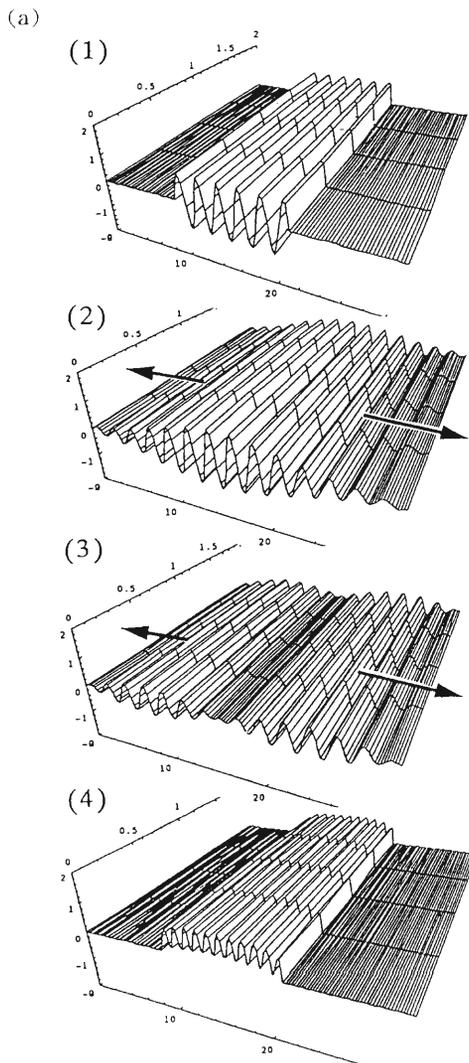


図4 (a)過渡的グレーティングの時間変化の模式図。(1)励起直後、(2)時間の経過とともに励起領域から $\pm q$ の方向にフォノンの波動が進行し始める。(3)励起フォノンは励起領域からほとんど逃げ出して、(4)そのあとには熱吸収によるグレーティングが残る。従ってプローブ領域を固定していると見かけ上フォノンの減衰が大きく測定される。(b)円柱状レンズを用いて励起領域を広げた効果の実験例。試料はエチルアルコール^[7]。

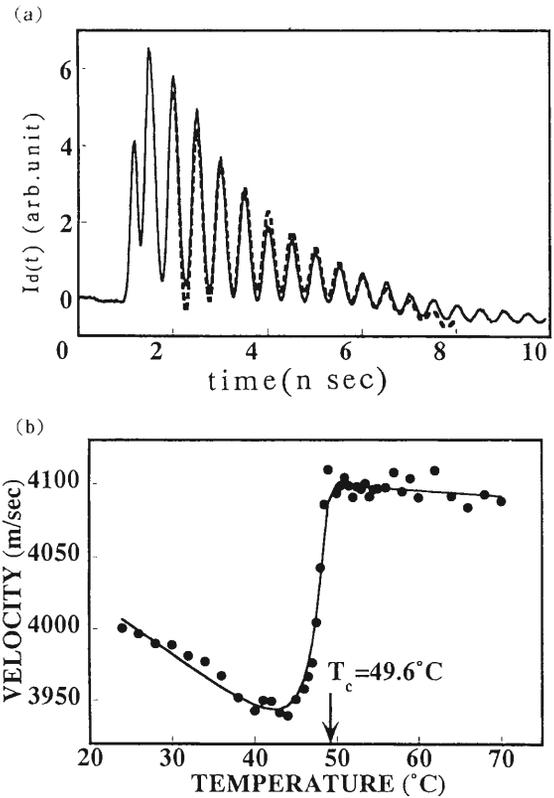


図5 強誘電体 TGS (triglycine sulfate) の相転移に伴う弾性異常。(a)単結晶中に励起された c_{22} 音響モードの回折光強度 (実線)。点線は本文中の (9)式において第1項を無視し、 $\omega_1 = 12.572 \times 10^9$ rad/sec, $\Gamma_1 = 0.510 \times 10^9$ /secを用いて得られた。(b)回折光強度の温度依存性から求められた c_{22} 音響モードの T_c 近傍の異常。

る。測定振動数範囲はブリルアン散乱と超音波の間をカバーするものであり、解析の結果分極緩和時間 τ_{p1} の温度依存性が $(T_c - T)^{-1}$ に比例することが明らかになった。

5. 今後の研究の新しい可能性

ここまで述べたようにこの方法は、超短光パルスを用いて任意のフォノンを生成してその実時間運動を観測できる特徴から様々な新しい相転移物性研究の可能性を秘めている。特に実時間ドメインにおける観測によって、相転移ダイナミクスの運動方程式の直接検証による解明は計り知れないメリットである。さらに今後期待できる可能性は、

1) 相転移の制御

共鳴・非共鳴の条件を実現することで相転移に関与

するモードを enhance したり、逆に強制的に damp させることで物質内の特定の集団分子運動としての“モード”の運動を制御することが可能である。このモードが音響型格子振動モードであれば、ここで述べた方法で、結晶内の特定の弾性歪の成分を制御できることになる。強弾性相転移の場合には高対称性相の弾性歪成分の一つが不安定化し低対称性相へ相転移をするが、このときこの弾性歪成分に対応する音響型格子振動フォノンがソフトモードとなる。このフォノンに対して共鳴・非共鳴の条件を適用すると相転移の制御が可能となる。各種の物理量の揺らぎが増大し非線形性が顕著に現れる相転移においてその発現を制御できることは物性研究に従来にない新しい可能性をもたらすことが期待できる^[3,4]。

2) 長波長を持つフォノンの観測

従来のラマン散乱あるいはブリルアン散乱などの光散乱法では、分光器を用いてスペクトルを検出していた。そのため ω の小さい領域のスペクトル成分は分光器の分解能の制限により正確な観測はできない。構造相転移の研究においては、長波長つまり 0 にきわめて近い q のフォノンスペクトルは重要である。ここで述べた方法はこの領域にコヒーレントな励起状態を生成し、その時間的振舞いを検出するのであるから低振動数をもつ状態の検出には時間的に低速の検出法でむしろ正確な検出が容易でありコヒーレントフォノンであるので S/N 比も良く、この意味でこの方法は従来の光散乱法を補うものである。この特性を利用して従来の方法では結論できなかった $q \sim 0$ におけるダイナミクスに光を当てるのが期待できる。またこの方法と従来の光散乱法との関連は(1)式の影響率 $\chi(q, \omega)$ は応答関数 $G_i(q, t)$ と、

$$\chi(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) G_i(q, t) \quad (17)$$

の関係があるので相補的であることは当然である。

3) フォノン選択励起

ある範囲では波数ベクトルの大きさと向きを任意に選択でき、かつ励起光パルスの偏りとプローブ光の偏りを組み合わせることで励起するフォノンのモードを人為的に選択できる。さらにこの選択したモードを前述の共鳴法を用いて選択的に励起し振幅を増大できる。これにより励起されたフォノンが、どのような速さでどういう結合を経て緩和していくのか、あるいはフォノンがどのような素励起に結合しているのかなど、固体中の励起状態間のダイナミクスを任意に解明できる。 q の大きさの範囲はブリルアンゾーンの Γ 点の近傍ではあるが方向と大きさとかつ領域も選択でき、他の方法には見られない特徴である。

ここまでピコ秒領域の時間幅を持つ光パルスレーザーを用いたので主に音響フォノンの励起について述べたが、フェムト秒のものを用いると光学フォノンの励起も可能であるが検出系の高速化も必要となる。しかしこの方法は励起状態さえ出来てしまうと後のプローブ過程はむしろ通常の光散乱分光法よりも単純で、かなり強い回折光を直接検出するので多くの場合 S/N の良いシグナルが得られる。現在ではまだパルスレーザーは相当大がかりな装置の部類に属するが、今後さらにレーザー技術が向上してより簡便で高性能なものが出現すると、その廉価化と併せて、ここで述べた時間分解フォノンスペクトロスコピーは従来のラマン、ブリルアン散乱に匹敵あるいはそれ以上の有効なかつ新しい可能性を期待できる相転移物性研究の有効手段になると思われる。以上

【参考文献】

- [1] K. A. Nelson, R. J. D. Miller and M. D. Fayer: J. Appl. Phys. **53**, 1144 (1982).
- [2] M. M. Robinson et al.: Chem. Phys. Lett. **112**, 491 (1984); IEEE Quant. Electron. QE-**22**, 1453 (1986).
- [3] 木下修一, 八木駿郎: 固体物理, **28**, 273 (1993).
- [4] S. Kinoshita, W. Tsurumaki, Y. Shimada and T. Yagi: J. Opt. Soc. Am. **B10**, 1017 (1993).
- [5] S. Kinoshita, Y. Shimada, W. Tsurumaki, M. Yamaguchi and T. Yagi: Rev. Sci. Instrum. **64**, 3384 (1993).
- [6] H. Furuta, Y. Tsujimi, Y. Shimada and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 4113 (1995).
- [7] S. Yoshioka: private communication.

癌の光物理化学的治療法の基礎的研究

有機電子材料研究分野 竹 村 健

癌の光線力学的治療法は癌腫瘍に集積性のある光増感化合物 M (殆どの場合ポルフィリン誘導体であるが) を静脈注射等によりあらかじめ投与しておき、M の集積性が最大となるある一定時間の後、腫瘍部分にレーザー照射をする事によって光化学反応を引き起こさせその反応により癌腫瘍を消滅させる。これはある種のポルフィリン誘導体が(1)腫瘍集積性があること、(2)光照射によって効率よく一重項酸素を生成する能力があることに基づいている。また最近の展開としては(1)の条件を利用してポルフィリンを腫瘍集積性のための先導剤として用いる癌治療、診断のための薬剤の開発が試みられている。それらの概略を以下に紹介する。

1. 概 説

まづ最初に癌の光線力学的治療法 Photodynamic Therapy (PDT) についてそのアウトラインを述べる。図 1 にイラスト的にその機構を示す。癌腫瘍に集積性のある光増感化合物 M を静脈注射等によりあらかじめ投与しておき、M の集積性が最大となるある一定時間の後、腫瘍部分にレーザー光等の照射をする。その時、その腫瘍部分では図 1b に示すような反応が起こり癌腫瘍を消滅させる；ここでは、腫瘍内に取り込まれた光増感化合物 M に光を照射する事によって、腫瘍組織内の溶存酸素 ($^3\text{O}_2$) から一重項酸素 ($^1\text{O}_2^*$) を

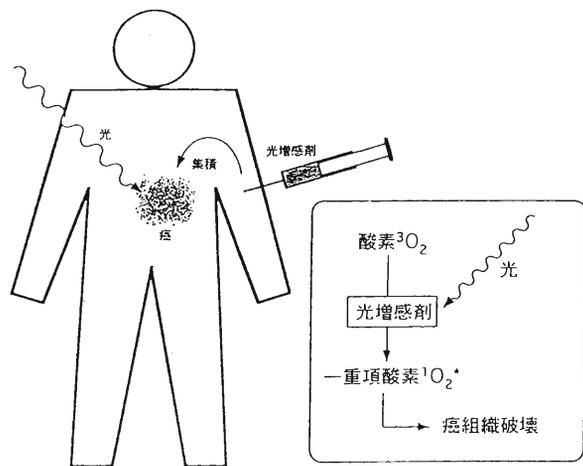


図 1 癌の光線力学的治療法の概略

生成する。この一重項酸素は非常に反応性に富んでいて、その周囲の腫瘍組織を破壊する。このような機構によって癌治療を行うものである。癌治療効果が効率よく行えるためには、光増感化合物 M が選択的に腫瘍組織に集積されること、光増感化合物 M が光照射によって一重項酸素を十分に生産できること、即ち(1)腫瘍親和性があること、(2)光化学反応性に富んでいる事が重要である^[1,2]。

癌の光線力学的治療法 (PDT) の歴史は古く、また最近でも 20 年近く盛んな研究が行われて種々の色素類を含む化合物が検討されてきているが、上述の条件(1)の腫瘍集積性を満たす可能性の高い化合物としては殆どがポルフィリン誘導体である。従ってここでは対象化合物としてポルフィリン類に限って議論を進める。

前述の二つの条件のうちで(1)の親和性があり、(2)の光化学反応性においては、逆に、非常に弱いか無いものは PDT 以外の治療法や診断薬への利用が期待される。図 2 に中島、阪田等によって開発されてきた癌治療、診断のための主な化合物を示す^[3-5]。

図 2 および以後の本文中においてポルフィリン類の構造式を簡略化のためにその特徴だけを捉えた略式構造式で示す場合がしばしばなので図 2 にまずその約束を示しておく (最下段、左側はポルフィン、右側はクロロリン)。次に各薬剤について簡単に説明する。上段の ATX-70, ATX-S 10 は光化学反応性に富んでいて

ていただきたい。

2. 光物理化学的反応性

次に光化学反応性について考えてみよう。イラスト的に示した図1bの光物理化学的作用の主な反応過程をより詳細な模式図として示したのが図3である。通常、光励起された光増感色素の一重項状態 $^1M^*$ の寿命は 10^{-7} – 10^{-9} 秒(s)程度であり、一方励起三重項状態 $^3M^*$ の寿命は酸素分子のようなクエンチャー(失活物質)のない場合には 10^{-1} – 10^{-4} s程度である。このような $^1M^*$ と $^3M^*$ の寿命の非常に大きな違いから(寿命が長いほど、反応する機会が増える)光化学反応は $^3M^*$ 状態を経て進む場合が多い。これまでに報告されている光物理化学的療法の殆どが $^3M^*$ を経る機構と考えられている。生体組織におよぼす光化学的作用は紫外線(<360 nm)照射によるピリミジンダイマー生成や(皮膚癌の主要原因と考えられている)、ソラレンの場合におけるDNAとの直接的反応等を除いて、殆どが酸素化反応が主要なものである。その光酸素化反応は機構の違いからType IとType IIに大別されている。Type Iは光励起された光増感色素Mの最低三重項状態 $^3M^*$ から直接的に生体組織と反応してラジカルまたはラジカルイオンを生成し、それと溶存酸素とが反応して傷害を与える機構である。一方、Type IIは光増感色素の最低三重項状態 $^3M^*$ から組織中の溶存酸素 3O_2 へのエネルギー移動により一重項酸素 $^1O_2^*$ (活性酸素)を生成し、この一重項酸素が生体組織と反応して傷害を与える機構である。Type IあるいはType IIのいずれの機構にしても光誘起による反応は増感色素の最低三重項状態を経て進行する。それ故、光増感作用の効率は増感色素の最低三重項状態の寿命

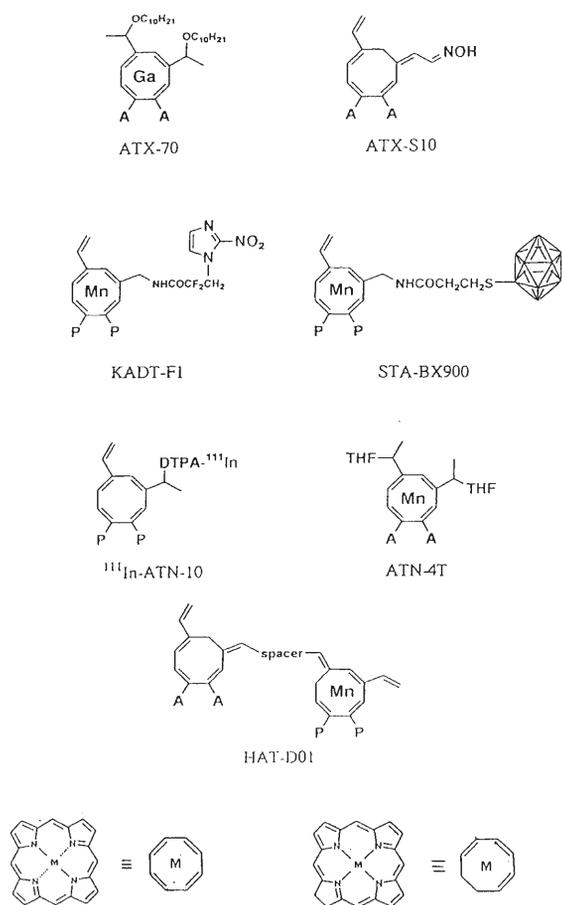


図2 癌治療および診断のためのポルフィリン誘導体の分子構造

光増感剤として開発されたものである。二段目のKADT-F1, STA-BX 900はそれぞれ放射線増感剤, 中性子治療増感剤であり, ポルフィリンの役目は先導剤としてだけである。三段目の ^{111}In -ATN-10, ATN-4Tはそれぞれラジオセンシタイザー診断薬, 核磁気共鳴増感診断薬であり, その中においてMn-クロロリンは光化学反応性は全くなく単に腫瘍集積性のための先導剤として用いられている。四番段目のHAT-D01は蛍光腫瘍診断薬として開発された化合物であり, 無光化学反応性のMn-クロロリンと光化学反応性に富んだ蛍光性のクロロリンからなっている。また上述における光化学反応性に富んだ化合物は三重項寿命が相当に長いこと(ms程度), 一方光化学反応性の無い化合物の三重項寿命は著しく短いこと(μs もしくはそれ以下)をこれからの議論を助けるためにおさえてお

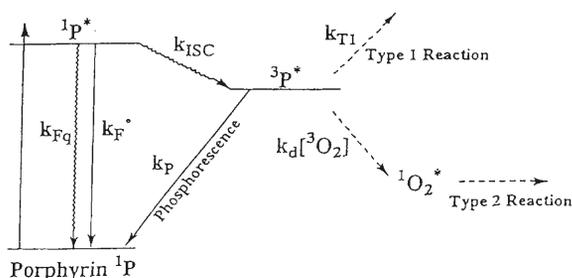


図3 PDTにおける光物理化学反応の主要なスキーム。

に大きく関係することが期待される。

3. りん光寿命の重要性

図3に従うと一重項酸素の生成収率 ϕ_2 は

$$\phi_2 = A k_d[{}^3\text{O}_2] / (k_p + k_d[{}^3\text{O}_2]) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 k_p は色素の三重項状態 ${}^3\text{M}^*$ から基底状態 M_0 へのりん光を含む失活の速度定数、 $k_d[{}^3\text{O}_2]$ は ${}^3\text{M}^*$ からエネルギー移動により一重項酸素を生成する速度であり、 $[{}^3\text{O}_2]$ は溶存酸素濃度を表す。 $k_d[{}^3\text{O}_2]$ の値は我々の実験結果によれば生体組織中で約 10^3 s^{-1} 程度であるので $k_d[{}^3\text{O}_2]$ の値が(a) 10^5 s^{-1} の場合；(b) 10^3 s^{-1} の場合とを考えてみよう。議論を助けるために Eq(1) に基づいた簡単な計算結果を表1に示す。

$[{}^3\text{O}_2]$ の値は生体組織中では 10^{-4} M 程度であり case (a) では $k_d = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、この値は水、アルコールのような流動性溶液中の拡散の速度定数に相当する。この場合には生成される一重項酸素の量子収率は $k_p < 10^5 \text{ s}^{-1}$ (りん光寿命 $\tau_p (=1/k_p) > 10 \text{ ms}$) ならば k_p によらずに1に近い値である。即ち収率は殆ど増感色素の三重項寿命に依存しない。一方、case (b) においては、例えば、 $k_p < 10^2 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_p > 10 \text{ ms}$) では寿命によらず $\phi_2 = 1$ となる。 $k_p = 10^3 \text{ s}^{-1}$ ならば $\phi_2 = 0.5$ となり、 $k_p = 10^6 \text{ s}^{-1}$ ならば $\phi_2 = 10^{-3}$ となる。このように ϕ_2 は $k_p > 10^3 \text{ s}^{-1}$ の場合においては (多くのポルフィリン類がこの範囲に入る) k_p の値に大きく依存する。概略すれば、光増感色素の三重項状態の寿命が一桁短くなれば一重項酸素の収率はまた一桁落ちることになる。このように k_p の値、即ち光増感色素 M の三重項状態の寿命 $\tau_p (=1/k_p)$ が一重項酸素生成、即ち PDT 効果に重大にかかわっていることが理解される。

図4に生体組織内に取り込まれた増感色素の模式的位置関係を示す。生体組織内に取り込まれた増感色素は短い時間範囲内では、組織内に固定されていると見做せる。もし、励起三重項状態 ${}^3\text{M}^*$ の寿命を 1 ms とすると (ポルフィリン類の多くは $0.1 \text{ s} - 1 \mu\text{s}$ の寿命

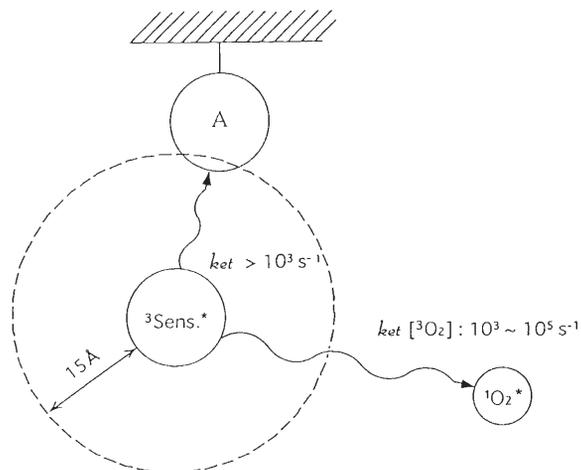


図4 生体組織内に取り込まれた増感色素の模式的位置関係
 : A, 攻撃されるべき組織; ${}^3\text{Sens}^*$, 増感色素の励起三重項状態

を持つ)、Type I 反応が起こるためには ${}^3\text{M}^*$ の寿命の逆数 $1/\tau_p = 10^3 \text{ s}^{-1}$ より速くラジカル反応が進行しなくてはならない。このような反応が 10^3 s^{-1} より速く進行するためには増感色素と生体組織内反応基質とが $10A$ より短い距離に位置していることが必要である。即ち Type I が顕著に起こるためには ${}^3\text{M}^*$ と基質 A との電子移動反応やラジカル反応が起こる電子的条件を満たした組み合わせに、更に増感色素 M が A のすぐ近傍にあることが必要となる。この事は増感色素と基質とが特異的親和性を持つか、あるいは色素濃度が異常に高い場合に限られる事を意味する。

それに対して Type II 反応においては ${}^3\text{M}^*$ の寿命の間に溶存酸素 ${}^3\text{O}_2$ が衝突してくれば良い。その衝突の速度は通常酸素状態の生体組織中では少なくとも 10^3 s^{-1} より大きいので一重項酸素の発生は高い。このように ${}^3\text{M}^*$ のエネルギーは ${}^1\text{O}_2^*$ の生成に使用されるので、上述した Type I 反応の確率はますます小さくなる。その ${}^1\text{O}_2^*$ の発生の収率は増感色素の三重項寿命に依存しており、前のセクションでやや詳しく取り扱った。しばしば一重項酸素説の証拠として一重項酸素を確認することが重要と言われているが、増感色素の三重項状態が酸素により消光されているならば (殆どの場合に当てはまるが) 一重項酸素の発生は調べるまでもなく、その有効性はともかくとして一重項酸素は生成している。

生成された ${}^1\text{O}_2^*$ はその寿命の間に約 $0.1 \mu\text{m}$ 移動出

表1 拡散衝突速度 k_d の関数としての一重項酸素収率のりん光寿命依存性

k_p	10^8 s^{-1}	10^6 s^{-1}	10^4 s^{-1}	10^3 s^{-1}	10^2 s^{-1}
$k_d[{}^3\text{O}_2]$	(10ns)	(1 μs)	(0.1ms)	(1ms)	(10ms)
10^5 s^{-1}	10^{-3}	0.1	1	1	1
10^3 s^{-1}	10^{-5}	10^{-3}	0.1	0.5	1

来る。また二重結合等を持つ多くの有機化合物と相当に大きな速度で反応する。これは Type I の場合と反応可能な体積として比較すると 10^3 倍程度空間的に広い領域で反応出来る事を意味する。このように光増感反応の光毒性は一重項酸素による Type II の反応が殆どであると考えて良い。しかし、一方では $^1O_2^*$ の寿命中の移動距離はたかだか $0.1 \mu\text{m}$ であるので特異的な腫瘍組織破壊を与えるためには増感色素がダメージをあたえるべき場所の近くに取込まれていなくてはならない。

図5に *in vitro* 実験における mouse p388 leukemia cell についての PDT 効果を示す。leukemia cell の成長阻止率が光照射した場合と照射なしの場合のそれぞれについて光増感色素の濃度の関数として図示してある。著しい PDT 効果が最小濃度で Ga-DP (Ga-ポルフィリン) について見られ、それよりやや高濃度で Zn-DP (Zn-ポルフィリン)、ついで P-II (ホトフリリン) となっている。Mn-DP (Mn-ポルフィリン) については PDT 効果は認められない。表2にこれらポルフィリンのりん光寿命を示す。表2からの予測は図5の結果と一致する。P-II, Zn-DP, Ga-DP の順に三重項寿命が長くなるのに伴って PDT 効果も大きくなっている。それに対して寿命の短い Mn-DP においては殆んど PDT 効果は見られない。

光物理化学的作用に基づいて増感色素を光物理化学的

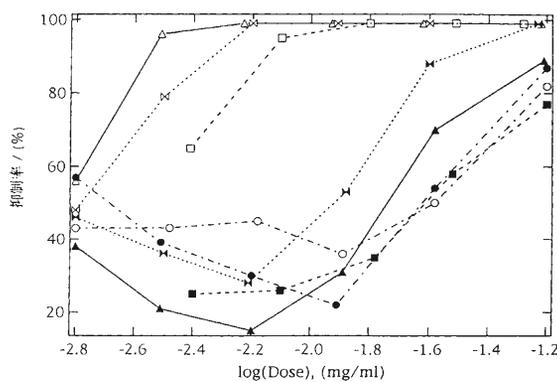


図5 *in vivo* 実験における mouse p388 leukemia cell についての PDT 効果：leukemia cell の成長阻止率が光照射した場合と照射なしの場合のそれぞれについて光増感色素の濃度の関数として図示：Ga- $C_{10}P$ (Δ \blacktriangle), Zn- $C_{10}P$ (\times \blacktriangleright), Mn- $C_{10}P$ (\circ \bullet), フォトフリリン-II PII (\square \blacksquare)。白ぬきは光照射, 黒ぬきは光照射なしの場合

表2 ポルフィリン(M- $C_{10}P$, M=Ga, Zn, Mn), フォトフリリン-II (PII) のりん光寿命
種々のポルフィリン類の発光特性

化合物	吸収 (nm)	けい光 (nm)	りん光 (nm)	りん光寿命	
				室温濾紙 (ms)	77K 溶媒 (ms)
Ga-DP	570	575	715	57	200
Zn-DP	580	585	710	26	70
Mn-DP	570	(575)	(710)	<0.001	<0.001
PII	620	625	735	9	

治療薬や診断薬として利用する方法が現在活発に研究されている。これまでに報告されている研究発表や論文において治療薬と診断薬に同一物質を用いている場合が多い。しかし治療薬と診断薬では根本的に異り、前者では光化学作用の大きい化合物、後者では光化学作用の小さいものを選ばなければならない。即ち図5からも知れるように治療薬としては三重項寿命の長いもの、また診断薬としてはその寿命の短いものが適していることになる。更に付加えるならば、前述の定量的考察から明らかな様に流動性溶液中における増感色素の PDT 効果の検討は実際の生きた組織における PDT についての直接的情報を与えないことがいえる。これは流動的溶液中と生体組織中では酸素の移動速度に大きな違いがあることに対応している。

4. PDT におけるパルス波の意義^[6]

最近我々は、PDT における腫瘍破壊効果は薬剤濃度 C と励起光の強度 I_0 およびその波長における薬剤の分子吸光係数 ϵ の積

$$Y = I_0 \cdot C \cdot \epsilon \quad (2)$$

で決まり、腫瘍損傷においてしきい値が薬剤および光強度の両方に存在することを理論的、実験的に明らかにし、*in vivo* PDT において necrosis の最大深達度が CW レーザーを用いるよりパルスレーザーを用いた方が相当に大きいということを報告してきている^[6]。

ここでは紙面の都合上その一部分についてふれる。

図6は 6 mj, 3 mj, 1 mj パルスレーザーと 200 mW の CW レーザー (2×10^{-4} mj/ μs に相当) 光をある物質(肉片)に照射した場合の表面からの深さ pmm における光強度 I_0 を図示したものである。ここで、この物質における光強度の減衰は

$$I_0 = I_0^0 a A 10^{-ap} \quad (3)$$

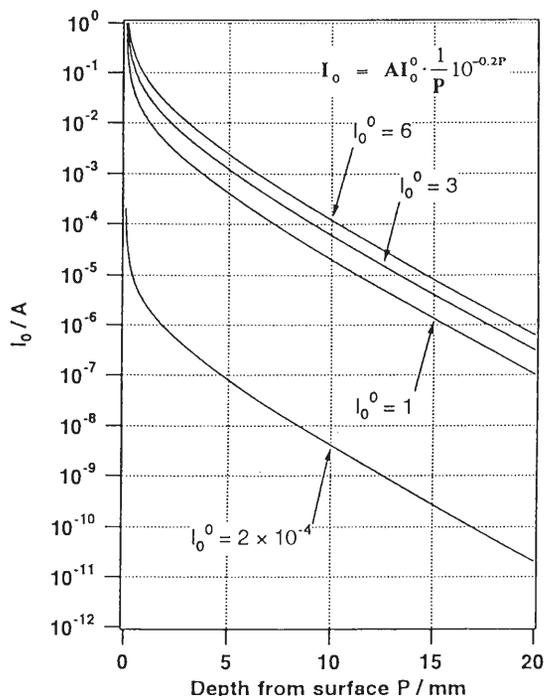


図6 PDTにおける治療効果深達度の励起光強度依存性

と仮定した。ここで I_0^0 は照射光強度, $a (= 1/p)$ は逆散乱光による build-up factor, A は定数, a はこの物質の全 attenuation coefficient で $\alpha = 0.5$ とした。ここで, 励起光強度のしきい値が, 例えば図6において $I_0/A = 10^{-6}$ であるとすれば 200 mW CW レーザーでは深達度数 mm, 1-10 mj パルスレーザーでは拾数 mm の深達度となる。さらに結論的にいえば, 薬剤および光励起用レーザーの適当な選択により, PDT により 2 cm 程度までも深部の治療も可能なことを示唆している。この事は従来までの光線力学的治療法がやや表層的な癌治療であったものが相当の深部迄の治療に適することを意味する。

【参考文献】

- [1] Takemura, T., S. Nakajima and I. Sakata: Critical importance of photosensitizer in photodynamic therapy of tumor. *Photochem. Photobiol.* 50, 339-344 (1989)
- [2] Takemura, T., N. Ohta, S. Nakajima and I. Sakata: The mechanism of photosensitization in photodynamic therapy: phosphorescence behavior of porphyrin derivatives in saline solution containing human serum albumin. *Photochem. Photobiol.* 54, 683-688. (1991).
- [3] Nakajima, I. Sakata, T. Takemura, et al; Detection and quantitative estimation of metalloporphyrins in vivo. *J. Photochem. Photobiol. B.8*, 409-417. (1991).
- [4] Nakajima, S., I. Sakata, T. Takemura, et al: 111In-labeled Mn-metallporphyrin for Tumor Imaging. *Nucl. Med. Biol.* 20, 231-237. (1993).
- [5] Takemura, T., S. Nakajima and I. Sakata: Tumor-localizing fluorescent diagnostic agents without phototoxicity. *Photochem. Photobiol.* 59, 366-370 (1994).
- [6] Takemura, T., S. Nakajima and I. Sakata: The mechanism of Photodynamic Therapy (PDT): Investigation of Sensitizer Dose and Light Dose-rate Effects. *proceedings of 5th International Photodynamic Association Biennial Meeting, Amelia Island, Florida, SPIE Vol. 2371* 351-354 (1994).

金属気相成長 (MOVPE) 法が主である。これまでの III-V 族半導体による赤色レーザの研究開発では MOVPE 法が主体となっているが、青色レーザの研究では特に p 形伝導度制御の問題から MBE が現在のところ主体となっている。

今後青色半導体レーザの研究をさらに推進していくための中心的な課題は、

- (1) 半導体/金属電極間のオーミック抵抗の低減
- (2) ヘテロ構造におけるキャリア閉じ込めの強化
- (3) ダイオードの長寿命化
- (4) 低消費電力化、面発光形による光集積

などが挙げられる。本稿ではこれらの課題に対する基礎物性の観点からの我々の取り組みを中心に述べる。

2. 発光素子のオーミック特性

青緑色ダイオードレーザが初めてレーザ発振した頃、その動作電圧は 20-30 V と高く、大きな問題となった。動作電圧が高いと動作電流が同じでも消費電力が大きくなり、連続動作時に発熱で簡単に壊れてしまう。p 形 ZnSe/金属界面におけるショットキー障壁は Au, Pt が最も低い、それでも 1.3-1.4 eV あり、III-V 族半導体レーザで通常行われる界面のアニール処理を施してもオーミック抵抗が問題になることは予想はされていた。しかし観測される動作電圧はかなり大きく、これが ZnSe/金属界面の障壁によるものか結論できない状態であった。

このようなダイオードを順バイアスしたときの ZnSe/金属界面付近のバンド構造は図 2 のようになっていると考えられる。このような状態では金属/ZnSe

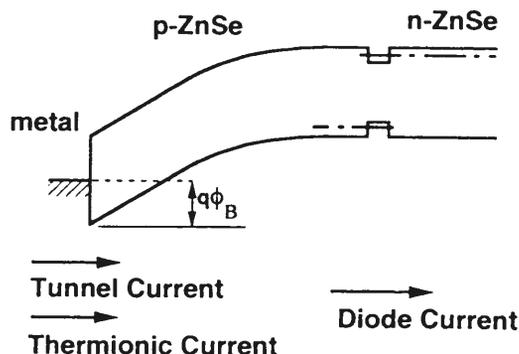


図 2 金属/p-ZnSe/n-ZnSe ダイオードをバイアスした場合のバンド構造。

界面は逆バイアス状態になっており、障壁を通して流れるトンネル電流と障壁を越える熱電子放射電流が可能である。そこで両者を考慮し、ダイオードの p-n 接合との直列接続における電流-電圧特性を解析した結果を図 3 に示す^[3]。実線で示した計算結果は、図の黒丸で示したダイオードレーザにおける測定値と広い電流範囲においてよく一致している。2 種類の電流過程の内、図の破線で示したのがトンネル電流であり、ほとんどの電流範囲でトンネル電流が支配的となり、低電圧領域の低い電流領域でのみ熱電子放射電流が寄与することがわかる。

この計算におけるフィッティングパラメータは、(1) p-ZnSe におけるアクセプター濃度、(2) ZnSe/金属界面の障壁高さと(3)ダイオードの飽和電流である。p-ZnSe におけるアクセプター濃度は不純物添加条件などの同他他の ZnSe 膜の測定結果から求められる。ダイオード飽和電流の値はダイオード電圧を変化させるがそのおおきさは ~1 V 以下であり、図 3 の特性はほとんど障壁高さのみでフィットされる。この解析から求められる障壁高さは 0.61 eV となり、上述のショットキー障壁の ~1.4 eV に比べてかなり低い値になった。これはアニール処理による ZnSe/金属界面拡散によると思われる。実際アクセプター濃度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ に対し障壁高さを 1.3 eV と仮定すると、流れうる電流は極端に低くなる。

この結果から障壁高さをどこまで下げれば実用的な動作が可能か調べることができる。アクセプター濃度

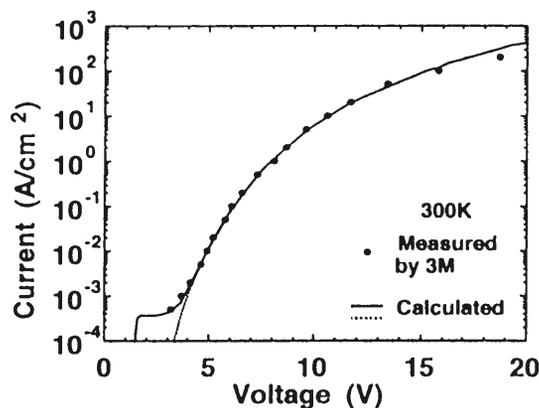


図 3 II-VI レーザダイオードの電流電圧特性 (黒丸) と理論解析結果(実線)。破線は金属/p-ZnSe 界面におけるトンネル電流のみを考慮した場合の特性。

は同じとして、障壁高さを 0.3 eV まで低減することができれば、5 V 以下のダイオード電圧でレーザー発振可能な 1 kA/cm^2 の電流を流せることがわかった^[4]。その有力な候補は p-ZnTe/Au である。そのショットキー障壁高さは $\sim 0.2 \text{ eV}$ と低い。しかも ZnTe は p 形になりやすく、 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度アクセプター添加が可能であるため、オーミック特性が得やすい。しかし p-ZnTe から p-ZnSe へ電流を流そうとすると、ZnTe/ZnSe へテロ界面には価電子帯に 1.29 eV ものバンド不連続があり、正孔の流れを阻止するため低電圧動作を妨げてしまう。これを解決するために ZnTe から ZnSeTe の混晶層を経由して ZnSe へ連続的に変化する Graded Gap 構造が考案された^[5]。徐々にバンドギャップを増加させればバンド不連続をなくすることができる。実際の作製では ZnSe/ZnTe 超格子の層厚を徐々に変化させて疑似 Graded Gap 構造が作製された。これによって 5 V 程度のレーザー動作電圧が得られている。

しかし図 1 からわかるように、ZnSe と ZnTe とは格子定数がかなり (7.6%) 異なっており、上述の ZnSe/ZnTe には過大な歪みによる転位・欠陥が発生している。このような欠陥の存在は、通電による特性変化を引き起こしやすく、動作電圧を低減する効果には十分な再現性がないのが現状である。一方、p-ZnSe/金属界面の障壁高さ自体を低減できそうな特性も出始めている。図 3 の特性は MBE 法で成長したダイオードに関する結果であるが、MOVPE 法で成長したダイオードについても同様の検討ができる。

図 4 は我々が MOVPE 法により成長したダイオード(黒丸)と MBE 法により成長したダイオード(白丸)の電流-電圧特性を比較したものである^[6]。同じ動作電圧で比較すると明らかなように、MOVPE で成長したダイオードの場合、大幅に電流が流れやすくなっていることがわかる。この電流特性の解析から p-ZnSe/Au の障壁高さが 0.37 eV と求められ、図 3 の 0.61 eV より大幅に低減されている。この結果はダイオードの低電圧動作のために期待される 0.3 eV 以下にかなり近づいていることがわかる。残念ながら今の所その物理的な機構は明らかでなく、今後の研究課題である。

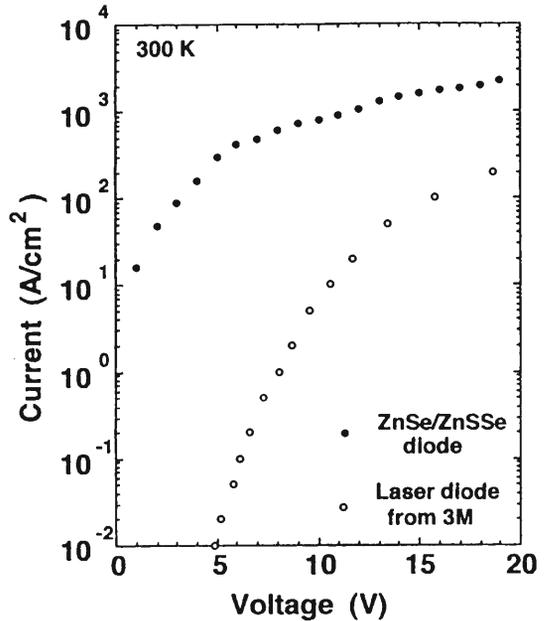


図 4 MBE 法で成長したレーザーダイオードの電流電圧特性 (白丸) と MOVPE で成長したダイオードの特性 (黒丸) の比較。

3. ヘテロ構造でのキャリア閉じ込めと不純物ドーピング

現在青緑半導体レーザの研究は図 5 の ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe ヘテロ構造が中心である。この場合

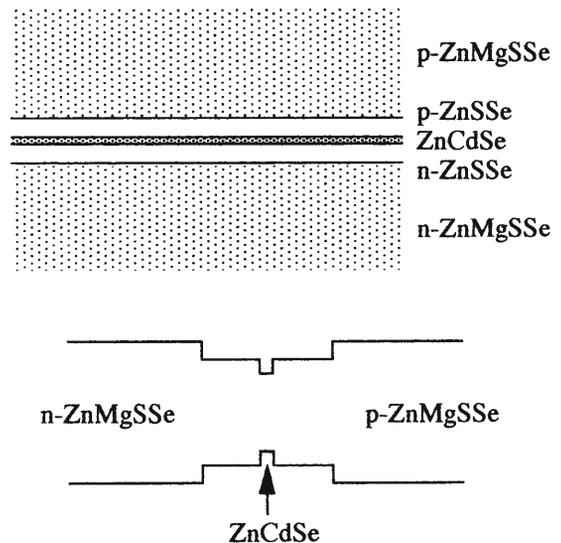


図 5 ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe ヘテロ構造とそのバンド図。

注入された電子と正孔を、発光層である ZnCdSe 層に強く閉じ込めることが重要である。今後さらに青色半導体レーザ、より短波長のレーザへと研究を進めるためには、図 1 から明らかなように、ZnCdSe 発光層を ZnSe, ZnSSe とワイドギャップ化していく必要がある。

ところが最近 ZnSe/ZnMgSSe ヘテロ構造におけるバンド不連続が、10%：90%で価電子帯に偏っているとの研究結果も報告されている^[7]。このような伝導帯バンド不連続が小さい状態では、特に注入された電子が ZnSe 発光層を突き抜けてしまい、いわゆるリーク電流が大きくなる恐れが大きいように思われる。この点についてさらに検討してみる。例えば ZnSe/ZnMnSe や ZnCdSe/ZnSe のように陰原子 Se を共通にもつヘテロ構造では、価電子帯のバンド不連続がほとんどない平坦な状態になりやすい (common anion rule と呼ばれる)。一方 ZnSe/ZnSSe のように陽原子 Zn を共通に持つ場合は伝導帯のバンド不連続が小さい。このような極端な例ではそれぞれ正孔、電子の閉じ込めは起こらないように思える。しかし半導体レーザのように発光層を中心に p-n 接合が形成された場合には状況が変化する^[8]。

図 6 は伝導帯、価電子帯の片側のバンド端が平坦なヘテロ構造の p-n 接合に、順バイアス V_a を加えた場合のバンド構造である。図の一点鎖線はそれぞれのフェルミレベルであり、左の n 形層のフェルミレベルは中央の発光層に注入された伝導帯電子の擬フェルミレベルと一致している。また右の p 形層のフェルミレベルは発光層に注入された価電子帯正孔の擬フェルミレベルと一致する。発光層における電子と正孔の擬フェルミレベルのエネルギー分離が順バイアスに対応するエネルギー差となる。このような状況ではもともと平坦な伝導帯や価電子帯でも、ポテンシャル分布の変化によるバリアが生じ、キャリアの閉じ込めが可能になることがわかる。この結果から明らかなように、例えば図 6 (a) で電子を閉じ込めるためポテンシャルバリアを高くするためには、図右側の p 形光閉じ込め層において

- (1) アクセプター濃度を高くしてフェルミレベルを価電子帯に近づける
- (2) エネルギーギャップ (発光層とのエネルギーギャップ差) を大きくする

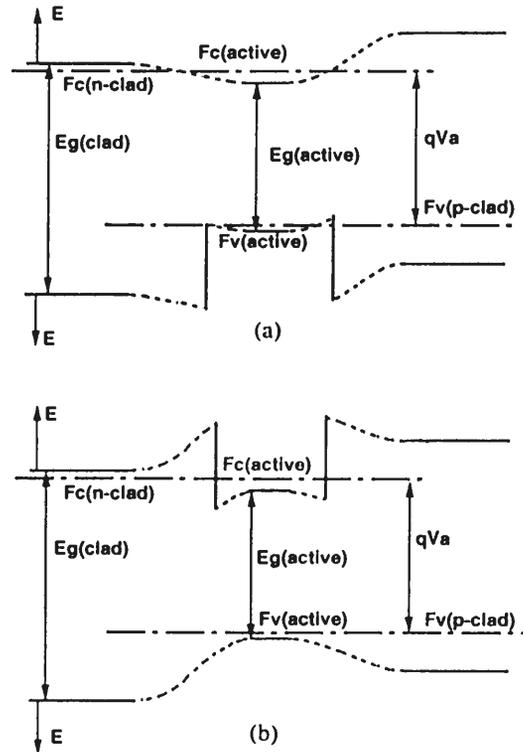


図 6 伝導帯が平坦なヘテロ構造(a)と価電子帯が平坦なヘテロ構造(b)からなる pin ダイオードを順バイアスした場合のバンド図。

ことが有効である。具体的な計算例として、p 形層のアクセプター濃度 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ において電子のリーク電流を無視できる程度に抑えるには、エネルギーギャップ差として 0.3 eV 以上が要求される^[8]。

このように p-n ヘテロ接合においてキャリアを閉じ込めるには、バンド不連続そのものよりも光閉じ込め層のエネルギーギャップを大きくし、アクセプター濃度を高める必要がある。ところがこの点が現在ひとつの大きな課題として残されている。図 1 の破線に沿って ZnMgSSe 中の Mg, S の組成を増していくとある程度までエネルギーギャップを増加させることはできる。ところがそれに伴って添加できるアクセプター濃度が大幅に低下してしまう^[9]。エネルギーギャップ $\sim 2.7 \text{eV}$ の ZnSe に対して 0.3 eV エネルギーギャップの大きい ZnMgSSe では、添加できるアクセプター濃度は $\sim 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ まで低下する。その機構として現在有力になりつつあるのが amphoteric native defect model である^[9]。

このモデルは主に III-V 族半導体の不純物添加限界を説明するために考えられたもので、多くの III-V 族半導体における p 形、n 形不純物添加限界を合理的に説明する。その基本的な考え方は、III-V 族半導体には共通のフェルミレベルの安定化するエネルギー位置があり、不純物の添加によりフェルミレベルがこの安定化エネルギーからずれようとする、これを補償してフェルミレベルを安定化エネルギーの位置に戻そうとする欠陥が生じるというものである。このモデルでは、こうした不純物添加とこれを補償する欠陥生成の均衡により、安定化エネルギーから変化しうるフェルミエネルギーの上限と下限が決まる。また安定化エネルギーは共通と考えるから、価電子帯のエネルギーが真空準位に近い半導体ほど p 形高濃度ドーピングしやすく、n 形ドーピング濃度の上限は低くなる。逆に価電子帯のエネルギーが真空準位から離れた半導体では、n 形高濃度ドーピングしやすく、p 形ドーピング濃度の上限は低くなる。

このモデルによって、ZnSe では n 形高濃度ドーピングしやすく p 形ドーピング濃度の上限が低い、ZnTe では p 形高濃度ドーピングしやすく n 形ドーピングが困難であることが説明できる。ZnSe に比べ ZnS では価電子帯バンド端が真空準位からより大きく離れているため、p 形ドーピング濃度の上限は低くなる。したがって、より S 組成の大きい ZnMgSSe ほど p 形ドーピングが困難になる。このワイドギャップ化に伴う ZnMgSSe におけるドーピングの問題が本質的であるとすると、上記のダイオードリーク電流の問題は解決できないことになる。かつて ZnSe においても p 形ドーピングが不可能な時代が長く続き、自己補償効果の“理論”によって本質的に解決できない問題と考えられていたが、今そうした雰囲気が強まりつつある。この問題の落ちつくところは今後の展開に待つことになるが、p 形ドーピングが困難である ZnS においてもかつて $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のアクセプター濃度が報告されたり、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ がアクセプター添加の上限とされている ZnSe で Li と P の Codoping により $\sim 7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のアクセプター濃度が得られるなどの例外も報告されており、今後さらにブレイクスルーが見られる可能性も残されている。

4. 素子劣化の問題

青緑 II-VI 半導体レーザの当面の課題に素子寿命の改善が挙げられる。劣化した素子の発光層には欠陥の増殖が見られるが、そのもとになる欠陥は GaAs 基板とのヘテロ界面から発生しており^[10]、その密度を低減することによりこれまで寿命の改善が進んできた。こうしたヘテロ界面から欠陥が発生する要因のひとつに、S と GaAs 表面の化学反応が挙げられる。GaAs 表面に S を照射すると明瞭な As の脱離が観測されると共に、その GaAs 表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観測すると、図 7 に示すように表面の特定結晶方向 (<-110> 方向：図の左右方向) に向いた $\sim 10 \text{nm}$ 程度の大きさの微小な孔が無数に生じていることがわかった^[11]。このような (001) 表面とは異なる結晶面からなる孔が表面に生じると、二次元的に平坦な原子面成長が起こらなくなり、欠陥が生じやすくなる。この点は S を含まない ZnSe バッファ層を GaAs 表面に成長することで解決できる。しかし ZnSe/GaAs 界面においても、(1) GaAs 表面の原子レベル平坦性、(2) 界面における Ga-Se, As-Zn などの化学結合の違いによって欠陥の生成密度が変化する。そのため GaAs バッファ層を成長して GaAs 表面を平坦化し、界面で As-Zn 結合が生じるように制御することにより欠陥密度が $\sim 10^5 \text{cm}^{-3}$ まで低減されている。この欠陥密度が今後さらに一桁程度低減されれば、素子寿命は飛躍的に向上す

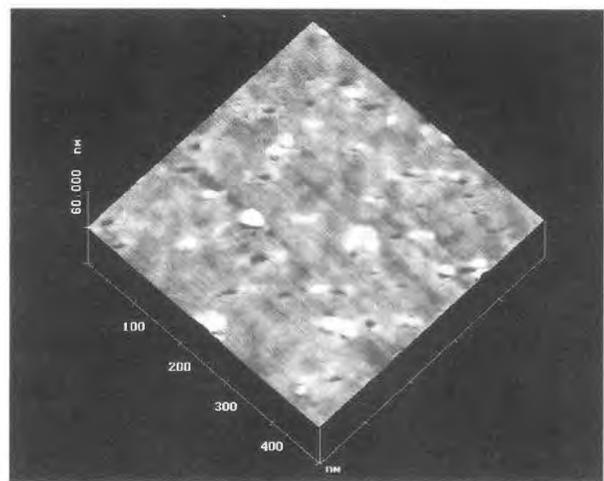


図 7 450°C の GaAs (001) 表面に S を照射し、AFM で観察した表面 (500 nm×500 nm)。図の左右 (<-110> 方向) に向いた $\sim 10 \text{nm}$ 程度の微小な孔が多数観測される。白っぽい突起物は S 照射による反応生成物ではないかと思われる。

と期待されている。そのためにはさらに界面特性の研究を進める必要がある。

5. II-VI 半導体超格子と励起子光物性

光物性の観点から見ると、青色発光するワイドギャップ II-VI 族半導体では、励起子効果が顕著に観測される。通常、電子と正孔は別々に働くキャリアとして扱われる。一方、互いに異符号の電荷を持つことによるクーロン相互作用により、電子と正孔が励起子という対で準安定状態を形成する可能性がある。III-V 族半導体の代表としての GaAs と、II-VI 族半導体の代表としての ZnSe の励起子特性を比べると、GaAs における束縛エネルギーが ~ 5 meV であるのに対して、ZnSe では ~ 18 meV と大きく、ZnSe における励起子の方が振動子強度がかなり大きい（光学遷移確率が大きい）。これから、ZnSe などにおいては励起子に関連した光学利得が大幅に増大する可能性がある^[12]。光学利得が大きくなればそれだけ発光領域の体積を低減でき、レーザーの低消費電力化が可能となる。また共振器長の短い面発光レーザーにおいても、光学利得の増大は高い反射率のミラーを要求する制約条件を緩和してくれる。さらに励起子分子を用いた高性能レーザーの提案もある^[13]。

量子閉じ込め効果を導入すると、このような励起子特性をより増大させることができる。そのためには、伝導帯ならびに価電子帯双方に大きなバンド不連続を持ったヘテロ構造が必要である。こうした観点から我々は、図 1 の GaAs の格子定数に近く、かつバンドギャップ差の大きい ZnSe/MgS 超格子を提案し、その製作を進めている^[14]。そのバンド不連続の大きさの正確な値は今後の検討を待たなければならないが、コモンアノン則に従えば伝導帯で 670 meV、価電子帯で 980 meV と大きな不連続が可能となる。これを考慮して、2 変数の変分法により励起子の束縛エネルギーを計算した結果を図 8 に示す^[15]。大きなバンド不連続のため、井戸層が薄くなるにつれて量子閉じ込めが強くなり、励起子束縛エネルギーが増大するのがわかる。一方伝導帯のバンド不連続が小さい ZnSe/ZnSSe 超格子では電子に対する量子閉じ込めが起らず、井戸幅の減少による量子閉じ込めは顕著に認められない。

一般にイオン性の強い化合物半導体では、光学フォノン散乱が励起子の（コヒーレント）寿命を決める。

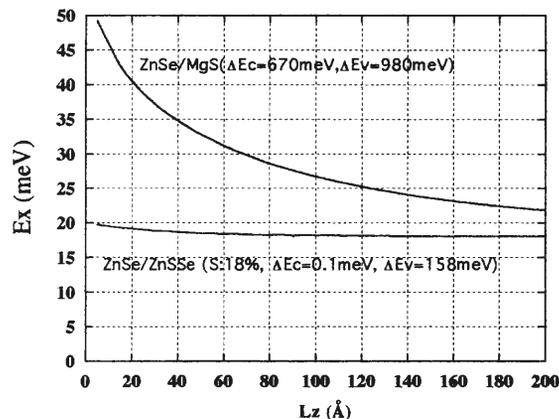


図 8 ZnSe/MgS 量子井戸と ZnSe/ZnSSe 量子井戸における励起子束縛エネルギーの井戸幅依存性の計算結果。

温度の上昇によりフォノン密度が増加し散乱が強まるにつれ、発光線幅が大きくなり励起子の寄与は顕著でなくなる。この場合、励起子束縛エネルギーが増大し光学フォノンエネルギー（ZnSe では ~ 31 meV）より大きくなると、励起子束縛状態から連続状態へのフォノン散乱が起きなくなり、線幅の低減が可能となる。実際に ZnCdSe/ZnSe 系では量子閉じ込めによるフォノン散乱の低減が観測されている^[16]。室温においても線幅の狭い励起子発光が得られれば、数々の可能性が広がってくる。励起子の非線形性を利用した光メモリも室温動作が可能となる。また微小光共振器構造における自然放出光の制御においても、狭い発光線幅の自然放出光を利用することが基礎ならびに応用の各分野で重要であり、この点が今後実質的な室温動作の鍵を握っている。

一方状態密度の観点からみると、一次元量子井戸からさらに二次元、三次元と量子閉じこめした量子細線、量子箱などでは、光学遷移するバンド端に状態密度が集中し、レーザー発振に必要な電流密度が低減できることはよく知られている。こうした多次元量子閉じ込め構造を形成するために、微細加工、選択成長、マクロステップの利用、表面脱離と凝集機構の利用など、様々な研究が進められている。しかし現在用いられている 10 nm 以下の量子井戸幅と同程度の多次元微細量子閉じ込め構造を形成するのは容易ではない。

その点すでに製作可能な量子井戸の井戸幅の変化を積極的に利用することも考えられる。我々は井戸幅が

2 nm と狭い ZnSe/ZnS_{0.11}Se_{0.89} 超格子構造において、ZnSe 井戸層の界面揺らぎによって形成された局在励起子によると思われる明瞭な吸収ピークを観測した。吸収端近くでの吸収スペクトルは、フォノンとの相互作用による Urbach Tail により通常緩やかなすそひきが観測されるが、図 9 に示す ZnSe/ZnS_{0.11}Se_{0.89} 超格子の例においては、主な HH 1 吸収スペクトルより長波長側に、1/5 程度の強度ではあるが明瞭な吸収ピークが観測された^[17]。さらにこの吸収ピークは PL 発光ピーク位置と一致しており、励起強度を少し大きくしただけでこの低エネルギー側の発光が強くなる。これは周りのより高いエネルギー状態から局在励起子状態に、励起されたキャリアが流れ込むためと考えられる。さらに共振器構造を形成して表面から光励起することにより、この局在励起子に関連した励起子-電子散乱による誘導放出を観測した。今後さらに成長方法ならびに構造評価法の検討を進めることにより、こうした自然量子井戸箱ともいえる構造の実現が容易になり、より強い励起子効果に基づいた高性能青色レーザーの開発が期待される。

6. おわりに

主に青色半導体レーザーに関連した II-VI ワイドギャップ半導体の研究について、我々の研究から見た現状と今後の課題について述べた。各項目で述べたよ

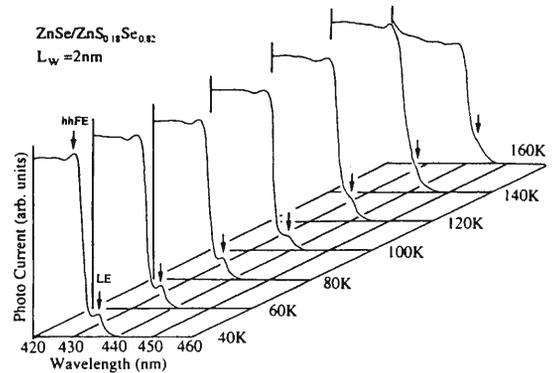


図 9 井戸幅 2 nm の ZnSe/ZnS_{0.11}Se_{0.89} 超格子において測定された光吸収によって生じる光電流スペクトルの温度依存性。矢印の位置に局在エキシトンによる吸収ピークが観測される。

うに、今後さらにレーザー特性の向上を進めるためには、基礎材料物性に関する研究をより積極的に進める必要がある。また励起子効果を積極的に取り入れた高性能光素子の研究も大いに将来性が期待される。本稿では II-VI 族半導体について述べたが、窒化物半導体も青色発光ダイオードが実用化されるなど最近研究が進んでいる。今後基礎物性の観点からも、II-VI 族半導体と窒化物半導体でのイオン性の違いによる光物性の比較、素子劣化機構の違いなど、興味深い課題の解明が望まれる。

【参考文献】

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 59, 1272 (1991).
- [2] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda, and Y. Mori, Electron. Lett. 29, 16, 1488 (1993).
- [3] I. Suemune, Appl. Phys. Lett. 63, 2612 (1993).
- [4] I. Suemune, J. Cryst. Growth 138, 714 (1994).
- [5] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmikko, G. C. Hua, and N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 61, 26, 3160 (1992).
- [6] Y. Fujii, I. Suemune, and M. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1B, 840 (1994).
- [7] K. Shahzad, J. Petruzzello, J. M. Gaines, and C. Ponzoni, Appl. Phys. Lett. 67, 5, 659 (1995).
- [8] I. Suemune, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2A, L95 (1992).
- [9] K. Kondo, H. Okuyama, and A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 64, 25, 3434 (1994).
- [10] S. Guha, J. M. DePuydt, J. Qiu, G. E. Hofler, M. A. Haase, B. J. Wu, and H. Cheng, Appl. Phys. Lett. 63, 22, 3023 (1993).
- [11] 佐藤剛, 大日向利朗, 星山満雄, 末宗幾夫, 第 41 回応用物理学会講演予稿 (1994 年 3 月 28 日~31 日) 28 pW 3.
- [12] T. Uenoyama, Phys. Rev. B51, 15, 10228 (1995).
- [13] 塩谷繁雄, 固体物理, 30, 5, 24 (1995).
- [14] 植杉克弘, 大日向利朗, 熊野英和, 末宗幾夫, 電子科学研究, 3 (1995).
- [15] I. Suemune, (unpublished).
- [16] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, and A. V.

Nurmikko, Phys. Rev. B45, 11, 6037 (1992).

Phys. Lett. 61, 10, 1182 (1992).

[17] Y. Kuroda, I. Suemune, Y. Fujii, and M. Fujimoto, Appl.

多重散乱媒質における コヒーレント光波伝搬特性の解析 — 光の弱局在と拡散波分光 —

附属電子計測開発施設 岩井俊昭
光システム計測研究分野 岡本卓
超分子分光研究分野 西村吾朗

多重散乱が支配的となる散乱媒質からの後方散乱光がコヒーレント後方散乱ピークを生じる。この現象は、「光の弱局在」または「光のアンダーソン局在」と呼ばれ、この現象の多重散乱場における実験的発見を契機に、光の弱局在場の時空間特性の研究が急激に活発化した。本報では、弱局在場の空間と時間の統計的特性を、拡散近似に基づく理論解析、モンテカルロシミュレーションおよび実験によって詳細に検討する。

1. はじめに

ランダム媒質からのコヒーレント後方散乱光は、図1に示すような「光の弱局在」と呼ばれる特徴的な性質を有する。この現象は、媒質内で多重散乱された光波のうち、逆方向

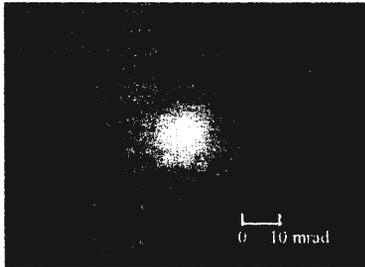


Fig.1 Intensity enhancement produced from coherent back-scatterings.

に伝播するものの散乱経路が全く同一であるような光波のコヒーレント干渉によって生じる。したがって、入射光のコヒーレンスや伝搬過程で生じる偏光状態の擾乱によって、強度エンハンスメント効果に変化することが予想される。また、このようなコヒーレント干渉が存在する「光の局在場」における時間特性も、単散乱で生じるそれとは大きく異なっていることが考えられる。

本報では、「光の弱局在場」の空間と時間に関する特性を、それぞれ後方散乱コヒーレントピーク強度分布と時間相関関数を用いて調べたので報告する。

2. 空間特性

コヒーレント後方散乱の研究では、入射光の時空間において完全なコヒーレント光であることを仮定しており、部分コヒーレント光照射の場合が未解決な問題であった。本章では、入射光のコヒーレンスの影響を調べる。

理論解析にあたり、入射光は方向 \vec{s} から媒質表面の \vec{r}_i の位置に入射され、複数回散乱された後、位置 \vec{r}_j から \vec{s}_f の方向に射出すると考える。このとき、遠方場の平均強度分布は次式なる。

$$\langle I(\vec{k}_f) \rangle$$

$$= C^{-1} \iint_{x^2+y^2 \leq 1} I_A(\vec{k}_i) I_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) dx dy \quad (1)$$

ここで、 (x, y) は散乱媒質の入射面における座標を表し、 C は規格化定数を表す。(1)式において、 $I_A(\vec{k}_i)$ は照射光の照射角スペクトル強度分布を表し、

$$I_A(\vec{k}_i) = \left(\frac{k}{2\pi} \right) \iint \mu(\vec{r}) \exp(-j\vec{k}_i \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

で定義される。ここで、 $\mu(\vec{r})$ は複素スペクトルコヒーレンス度を表し、(2)式より照射角スペクトル強度分布は、媒質表面における部分空間コヒーレンス光強度分布を表す。一方、 $I_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ はコヒーレント平面波が照射されたときに生じるコヒーレント強度ピークを表

し、

$$I_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \iint P(|\vec{r}|) \{1 + \exp[i(\vec{k}_i + \vec{k}_f) \cdot \vec{r}]\} d\vec{r} \quad (3)$$

で定義される。ここで、 $P(|\vec{r}|) = P(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ は、位置 \vec{r}_i に入射した光波が位置 \vec{r}_j から出射する確率密度関数を表す。(1)式は、部分コヒーレント光後方散乱ピークはコヒーレント光照射の場合のそれに照射光のコヒーレントな光の成分の割合を重みとして付加することにより求まることを示している。

図2は、幅が σ であるガウス型空間コヒーレンス関数を入射光に仮定したときの(1)式の数値計算例を示す。この図は、コヒーレンス度が増加すると、部分コヒーレント光を照射したときに生じる後方散乱ピークにおいてはエンハンスメント効果も増加し、ピーク強度も先鋭化することを示している。

3. 時間特性

多重散乱光は、散乱媒質内を多数回散乱されながら伝播していく。したがって、散乱粒子がブラウン運動すると、散乱光も時間的に定常な時間変動する。このような多重散乱光は、散乱を繰り返すたびに吸収により散乱振幅が減衰し、偏光が擾乱のため、単散乱のそれと比べ吸収と偏光の影響が大きく変化することが予想される。本節では、吸収と偏光の影響を拡散理論に

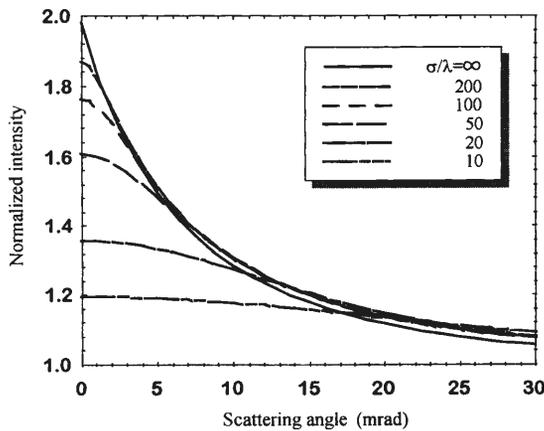


Fig.2 Normalized intensity distribution of the backscattered light plotted against the scattering angle for various values of the coherence interval. The value of the transport mean free path is 10λ .

基づく理論と実験、偏光に関しては拡散理論とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた解析で検討する。

3.1 吸収の影響

光波が媒質内を伝搬するとき多数回散乱を受けるため、最短でも輸送平均自由行程だけ光波が伝搬した後、媒質外に射出すると仮定する。このとき、光波の伝搬に拡散近似が適用でき、遠方場における光強度ゆらぎの時間相関関数は次式で与えられる。

$$\gamma_{\Delta l}(\tau) = \left| \int_0^\infty P(s) \exp\left(-\frac{2}{\tau_0 \ell^*} \tau s\right) ds \right|^2 \quad (4)$$

ここで、 τ_0 , ℓ^* および $P(s)$ は、それぞれ単散乱光の時間相関関数の緩和時間、輸送平均自由行程および規格化光路長密度関数を表す。この規格化光路長密度関数は、拡散近似のもとでは拡散輸送方程式のインパルス入力に対する解として導出され、次式を得る。

$$P(s) = C^{-1} P_0(s) \exp(-\mu_a s) \quad (5)$$

ここで、 μ_a と C^{-1} は、それぞれ吸収係数と規格化定数である。よって、媒質の吸収を考慮したときの多重散乱光の時間相関関数は、(5)式を(4)式に代入することにより、次式になる。

$$\gamma_{\Delta l}(\tau) = \gamma_{\Delta l}(\tau + \tau_s) \quad (6)$$

ここで、

$$\tau_s = -\tau_0 \ell^* \mu_a / 2 \quad (7)$$

を表す。(6)式は、吸収のある散乱媒質からの多重散乱光の時間相関関数は、吸収係数に比例した時間だけ負の方向に推移することを示している。したがって、この推移時間を特定できればその媒質の吸収係数を決定できることを示している。

図3は、硫酸銅溶液の吸収係数の変化に対する推移時間の変化を示す。推移時間は、(6)式のキュムラント関数の傾きをパラメータにしており、図の4種類の印は4種類のキュムラント関数の傾きに対する実験値を示す。実験結果は、(7)式で示されたように、キュムラント関数のどの傾きの点においても、推移時間は溶液の吸収係数に対して負の比例関係にあり、かつその傾きがほぼ等しいことが示された。この結果は、動的な拡散波を用いて、媒質の吸収係数を決定できる可能性を示唆するものである。

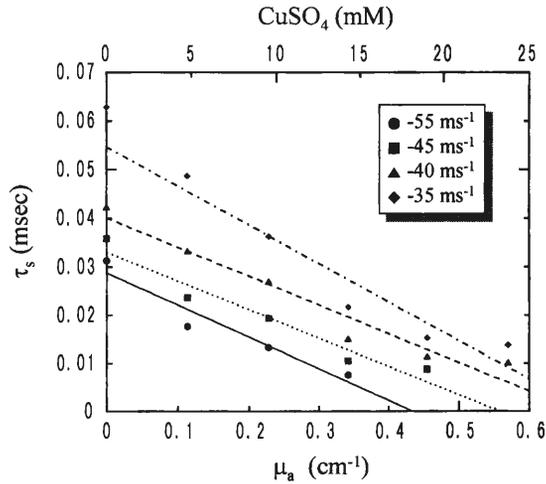


Fig.3 Calculated shifts of the autocorrelation functions with changing the absorption coefficient μ_a . The symbol is corresponding to each cumulant function. The lines are the best fits of the closed symbols.

3.2 散乱角依存性

後方多重散乱光の時間特性は、空間特性と同様にコヒーレント干渉と偏光との関わりが影響を生じることには特徴がある。前節の時間相関関数の解析では、光子拡散を仮定しているため、散乱光の波動性である偏光の影響を議論できない。したがって、モンテカルロシミュレーションによって得た、コヒーレント後方散乱光の散乱次数における平行と垂直それぞれの強度成分から、偏光とコヒーレント干渉の影響を受けた規格化光路長分布を算出できる。このようなモンテカルロシミュレーションで得た光路長分布を(4)式に適用し、時間相関関数の緩和時間の変化を散乱角の変化に対して示したのが図4である。ここで、散乱粒子半径が50 nm, 200 nm, 400 nmの4種類の粒子半径に対して、平行偏光成分(実線)と垂直偏光成分(破線)を示す。平行偏光成分は、逆反射方向において緩和時間が最小になり、散乱角が増加すると急激増加しピークを形成したのち、減少する。

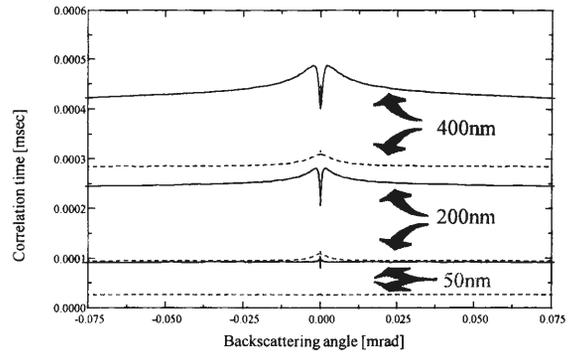


Fig.4 Correlation times of autocorrelation function for the time-varying intensity fluctuations in the field of "weak localization" as a function of the backscattering angle for three different particle radii of 50, 200 and 400 nm. The solid and broken lines denotes the co- and cross-polarized components, respectively.

一方、垂直偏光成分は、逆反射方向にわずかであるが緩和時間が増加し、ピークを形成し、逆反射方向から離れるにしたがって減少し、一定値をとる。粒子径が増加すると、緩和時間の値も増加し、平行偏光成分ではディップの深さが深くなり、かつその幅も広がる。一方、垂直偏光成分でも、緩和時間のピークの幅と値が増加する。このような後方散乱光の散乱角に依存した偏光特性は、単散乱では観測されない、多重散乱現象における得意な現象である。今後、実験による詳細に検討を行う必要がある。

4. 結論

本研究では、「光の弱局在場」におけるコヒーレント後方散乱光の空間と時間に関する統計的特性をそれぞれ強度分布と時間相関関数を用いて調べた。その結果、照射光のコヒーレンスが散乱強度エンハンスメント効果に影響を与えること、動的な拡散波を用いて散乱媒質の吸収係数を計測できる可能性があること、多重散乱光のコヒーレント干渉が時間相関関数に影響を与えることを明らかにした。

ファンデルワールス錯体内エネルギー移動による解離反応

光電子物性研究分野 橋本 訓, 正源 聡
有機電子材料研究分野 竹村 健

レーザー多光子光化学増感反応を用いて、ファンデルワールス錯体内エネルギー移動による解離反応を研究した。状態選択的2光子励起によって生じたXe(6p)からH₂Oへのエネルギー移動によりH₂Oを解離させ、生じたOH(A²Σ⁺)の振動回転分布をA²Σ⁺→X²Π 発光から求めた。Xe(6p)状態の励起エネルギーで生成可能なOH(A²Σ⁺)の振動準位はv' = 0, 1のみである。この振動準位の分布比はファンデルワールス錯体内エネルギー移動(フリージェット中)ではN_{v=1}/N_{v=0} = 0.52であったが、通常の衝突によるエネルギー移動(低圧ガスセル中)ではN_{v=1}/N_{v=0} = 0.37であった。この結果は一般のクラスター内反応と呼ばれているものとは傾向が逆であり、Xe(6p)・H₂O系には特有の解離ダイナミクスが存在することを示している。

はじめに

分子はその置かれた環境で反応性を変えうる。その程度は分子と環境の相互作用の大きさに依存するが、それが非常に弱い時、例えばファンデルワールス力(結合エネルギーは1 kJ/mol以下)程度で反応に変化があるかどうかは明確で無い。ファンデルワールス力程度の相互作用が反応チャンネルそのものを根本的に変えてしまうことは考え難いが、振動回転エネルギー分布の相違といった形でならば現われる可能性がある。

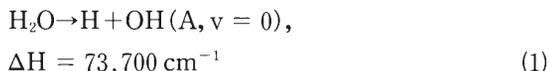
最近、分子線中に生ずる分子クラスター内で起こる反応が注目されている。そこでの興味の一つは、クラスター内で光化学反応を起こさせた場合、孤立分子の反応とどの様に異なるかという点である。これまでの研究結果から、クラスター形成による振動モードの増大や、解離に伴う成分分子の蒸発によって、一般には生成物の振動・回転分布は低下することが分かってきた。つまり、孤立分子の解離後の衝突による振動・回転緩和と本質的な違いはない。しかしながらクラスターが小さい場合、例えばAB・Rgの様な1:1のファンデルワールス錯体では、振動モードの増大も、蒸発冷却も大きな寄与を与えるとは考えられない。また、錯体構成分子ABを直接解離させるのではなく、Rg

を励起し、そこからのエネルギー移動によって、ABを励起し、間接的に解離させれば、AB・Rgという錯体の構造自体が解離過程に影響し、フラグメントのエネルギー分配の違いとして観測できる可能性がある。

以上のような観点から、Xe・H₂O系において、励起キセノンからのエネルギー移動による水の解離によって生ずるOH(A²Σ⁺)の振動エネルギー分布に測定した。Xe(6p)からのエネルギー移動による反応によってのみ生じた解離生成物を選択的に検出し、その振動・回転エネルギー分布を、ファンデルワールス錯体内エネルギー移動(励起前にファンデルワールス距離に基底状態の稀ガスが存在する)の場合と、低圧ガスセル中での衝突によるエネルギー移動(励起希ガス原子からのエネルギー移動はファンデルワールス距離以遠でも可能)の場合、さらに、直接光分解の場合とを比較し、ファンデルワールス力程度の振動がエネルギー分配に与える影響について検討した。

実 験

数 Torr 程度のキセノン中でXe(6p)を生成させると失活により6s[3/2]₂や6s[1/2]₁とともにこれらの関連したエキシマー(Xe₂^{*})が生ずることが知られている^[1]。しかしながら、



であるため、失活過程で生ずる Xe(6s)状態やエキシマーとの反応ではエネルギー的に OH(A)は生じ得ない(図1)。従って OH(A → X)の発光を観測すれば、Xe(6p) + H₂Oの反応を選択的に追跡できる。

実験は、レーザー誘起蛍光測定システムを用いて、低圧ガスセルとパルス分子線の両方の条件で測定を行った。どちらの場合もエキシマーレーザー(XeCl)励起の色素レーザーの出力をBBO結晶で2倍波に変換し、f = 300 mmのレンズで集光してキセノンを6p[1/2]₀または6p[5/2]₂状態へ2光子励起した(エネルギー0.5~2 mJ/pulse)。OH(A → X)遷移の発光を分光し光電子増倍管で検出した。信号はゲーテッドインテグレーターで積算し、AD変換後パーソナルコンピュータに取り込んだ。また発光励起スペクトルも測定した。

低圧ガスセル：石英セル(5×5×5 cm)にキセノン150 mTorr、水50 mTorrを入れ、励起光ビームと垂直方向から発光を分光(分解能0.6 nm)し検出した。

パルス分子線：水20 Torr、キセノン300 Torr、ヘリウム1,200 Torrの混合ガスをノズル径0.8 mmのパルスバルブから真空チャンバー内にジェットとして吐出させた。測定中のチャンバー内背圧は 1×10^{-4}

Torr程度であった。ノズル末端から約30 mm下流のジェット中にレーザービームを集光し、OH(A → X)の発光を分光(分解能1.2 nm)、検出した。

発光励起スペクトル：観測波長を309 nm(0-0 band), 284 nm(1-0 band)および825 nm(Xeの6p[1/2]₀ → 6s[3/2]₁に対応)に固定し、励起レーザー光(エタロン使用, 250 nmでの線幅0.08 cm⁻¹)をキセノンの2光子共鳴波長周辺で掃引して、それぞれの観測波長における発光励起スペクトルを測定した。

結 果

ガスセル中、キセノン-水の混合ガスをキセノンの2光子共鳴波長で励起すると、280~330 nmにかけてOH(A → X), v = (1-0), (0-0), (1-1)の発光が観測された(図2 B1, B2)。ジェット中でも同様の発光が見られた(図2 J1, J2)が、ガスセル中と比較するとv = (1-0)および(1-1)のバンドが強く現れ、ジェット中の方が振動準位の分布比 $N_{v=1}/N_{v=0}$ が大きくなっている。これらのスペクトルから振動・回転状態分布をシミュレーションによって求めた結果を表1にまとめた。⟨fv⟩は余剰エネルギー $E_{av,1}$ のうち、振動に分配された比を表す。表中の $\text{Tr}_{v=0}$, $\text{Tr}_{v=1}$ はボルツマン分布を想定した、それぞれv' = 0, 1の見かけの回転温度である。実際の回転分布はボルツマン

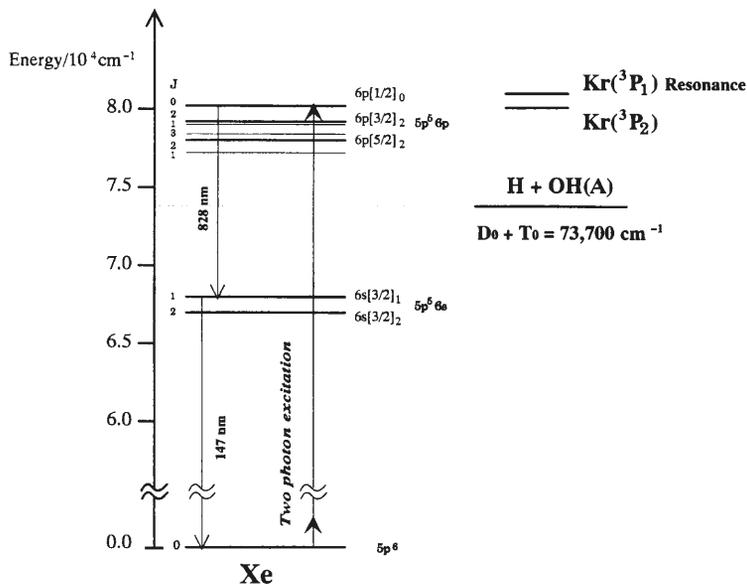


図1 キセノン及びクリプトンの主な励起準位と H₂O 解離生成物のエネルギー

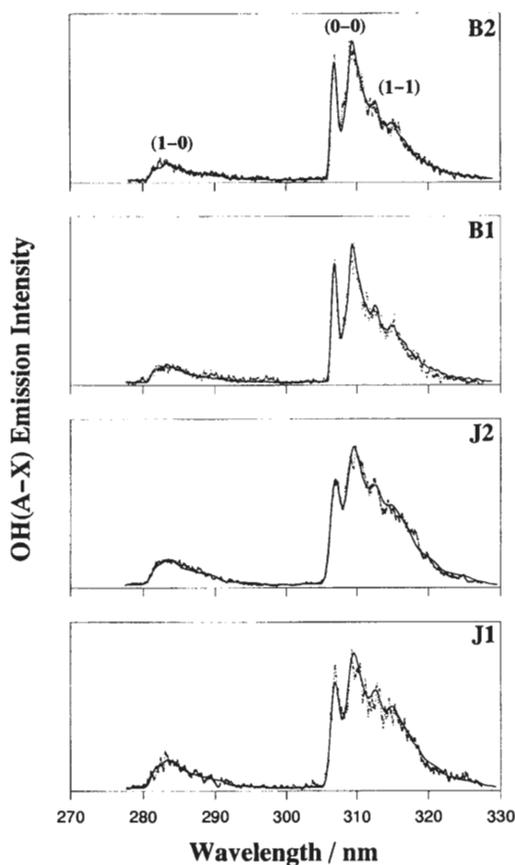


図2 Xe(6p)からのエネルギー移動によるH₂Oの解離によって生じたOH(A²Σ⁺-X²Π)の発光スペクトル。点は実測、実線はシミュレーション結果である。B1, B2は低圧ガスセル中(通常の衝突によるエネルギー移動)J1, J2はジェット中(ファンデルワールス錯体内エネルギー移動)での発光。1, 2はXeの励起状態の違いで、それぞれ6p[1/2]₂および6p[5/2]₂である。

分布とは異なっていると思われるが、これによるフィッティングは良好であり、この結果から回転分布を定性的に比較することができる。表1には、今回の結果の他に、既報の10 eV領域のエネルギーで水を励起した時生ずるOH(A)の振動・回転分布をまとめている。

発光励起スペクトルは、ガスセル中、ジェット中のOH(A-X)とXe(6p-6s)とで、ピーク位置が一致し、Xe(6p)が生じる時のみOH(A)が生ずること、つまりXe(6p)からのエネルギー移動によってのみOH(A)が生じていることが確認された。またジェット中の励起スペクトルでは線幅が2倍程度に広がり、この条件でファンデルワールス錯体を形成している証拠の

1つとなっている。

考 察

水の分解に伴い、OH(A-X)の発光が観測される例の中で、励起エネルギーがXe(6p)に近いものにKrランプ(123.6 nm)による直接光分解^[2]、Kr(³P₁)による光増感反応^[3]、準安定状態のKr(³P₂)からのエネルギー移動^[4]などが研究されている。Kr共鳴線での低圧フローセル中での光分解ではOH(A)の $N_{v=1}/N_{v=0} = 0.28$ であり、また水分子の曲がった基底状態(\tilde{X}^1A_1)から直線状の励起状態(\tilde{B}^1A_1)への遷移に伴うトルクにより分解生成物OH(A)は非常に高回転励起状態となる。Kr(³P₁)による光増感反応でも結果はほとんど同じである。一方、Kr(³P₂)からのエネルギー移動によって生じたOH(A)は、 $N_{v=1}/N_{v=0} = 0.09 \sim 0.14$ で、回転温度 $Tr_{v=0} = 850 \sim 1,750$ Kのボルツマン分布を示す。準安定Kr(³P₂)からのエネルギー移動による反応が光分解等と異なるのは、この場合の解離へ向かうH₂Oの励起状態が3重項の \tilde{d}^3A_1 であり、回転温度が低いのは基底状態と同じ曲がった構造を持つためと説明されている。

今回の低圧セル中での実験結果は、分布が反転するほどではないが、かなり高回転励起をしていることは明らかである。また振動分布についても準安定Kr(³P₂)より直接光分解に近い。以上からXe(6p)の2光子光増感でも解離へ向かう水の励起状態は \tilde{B}^1A_1 状態であると推定される。

今回の結果で最も特徴的なのはジェット中の振動分布である。 $N_{v=1}/N_{v=0} = 0.52$ は表1に示したもののうち最大であるとともに、低圧ガスセル中の $N_{v=1}/N_{v=0} = 0.37$ よりも明らかに大きい。この結果は一般のクラスター内反応と呼ばれているものとは傾向が全く逆であり、Xe(6p)・H₂O系に特有の解離ダイナミクスが存在することを示している。

ジェット条件でのチャンバー内背圧 1×10^{-4} TorrとXe(6p)の寿命が30 ns程度であることを考えると、ジェット中ではXe・H₂Oのようなファンデルワールス錯体を形成していない限りエネルギー移動はほとんど不可能である。エネルギー移動直後、水分子は \tilde{B}^1A_1 状態となり、直線状のXe-H-O-Hの様な構造を取るであろう。この構造からOHが離れて行くときの残り部分Xe-Hは、この系の質量のほとんどを占めて

表 1 10 eV 領域のエネルギーで励起された H₂O から生じた OH(A²Σ⁺) の振動・回転状態分布

Condition	Excitation energy E _{ex} /cm ⁻¹	Available energy ^{a)} E _{av1} /cm ⁻¹	Vibrational population		Rotational temperature		Reference
			N _{v=1} /N _{v=0}	<fv>/%	Tr _{v=1} /K	Tr _{v=0} /K	
free jet							
Xe 6p[1/2] ₀	80119	6423	0.52±0.01	24	7500±800 ^{b)}	6500±200 ^{b)}	this work
Xe 6p[5/2] ₂	78120	4424	0.50	23	5800 ^{b)}	5800 ^{b)}	
bulb ^{c)}							
Xe 6p[1/2] ₀	80119	6423	0.37±0.02	17	5800±200 ^{b)}	4900±200 ^{b)}	this work
Xe 6p[5/2] ₂	78120	4424	0.35	16	5600 ^{b)}	5000 ^{b)}	
flow cell ^{d)}							
photon	80918	7222	0.28	13	negative ^{e)}	negative ^{e)}	[2]
bulb ^{f)}							
Kr (³ P ₁)	80918	7222	0.27±0.03	13	negative ^{e)}	negative ^{e)}	[3]
crossed beam	82800	9100±650 ^{g)}	<0.09		h)	850±100	
Kr (³ P ₁)	83700	10000±1200 ^{g)}	0.09		h)	1100±100	[4]
	85300	11600±1900 ^{g)}	0.14		h)	1750±100	

^{a)}E_{av1} = E_{ex} - D₀(H-OH) - T₀(A-X), 記載のある外は誤差±15 cm⁻¹

^{b)}ボルツマン分布を想定した見かけの回転温度

^{c)}P_{H₂O}/P_{Xe} = 50/150 mTorr at 278 K

^{d)}P_{H₂O} = 60~200 mTorr

^{e)}エネルギー的に可能な最高準位付近にピークを持つ

^{f)}P_{H₂O}/P_{Kr} = 55/45 mTorr at 278 K

^{g)}E_{ex} = E(Kr*) + E_{collision}

^{h)}記載なし

おり、従って余剰エネルギーの大部分は OH が持ち去るはずである。その結果 OH は振動励起されるものと考えられる。一方、電子励起された希ガス原子から水

へのエネルギー移動は比較的遠距離でも起こるため、低圧ガスセル中では直接光分解に近づくと説明できる。

【参考文献】

- [1] J. Xu and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **92**, 4191 (1990); N. Bowering, M. R. Bruce, and J. W. Keto, *J. Chem. Phys.* **84**, 709 (1986).
- [2] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **72**, 6642 (1980).
- [3] A. C. Vikis, *J. Chem. Phys.* **69**, 4314 (1978).
- [4] K. Tabayashi and K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **88**, 835 (1988).

脳の高次機能と分析科学

並列分散処理分野 小 泉 英 明

脳の研究を橋渡しに、自然科学と人文科学の融合が始まろうとしている。自然科学の諸分野のみならず、心理学、言語学、そして哲学などの人文科学の諸分野をも含めたアプローチを、Trans-disciplinary Approach と呼ぼう。今、その原動力は生きた我々の脳の計測と解析の方法論、即ち、Analytical Science (分析科学あるいは解析科学)にある。脳を知り、その結果をまた我々の各種の知性、すなわち脳にフィードバックする過程は、より深く科学と人間を知ることにつながるであろう。

人間の脳は、生物の永い進化の歴史が生んだ優れた情報処理システムである。処理速度の遅い神経素子を用いながら、現存のいかなるコンピュータよりも遥かに高速に複雑な処理結果をもたらすことも多い。その情報処理機構の重要なポイントの一つは、膨大な神経ネットワークによる並列分散処理にある。その研究は、脳の解明に向けて確かな出発点の一つとなる。

1. はじめに

21世紀は「脳と心の時代」と言われ、科学技術も脳と精神の研究を中心に大きく展開されると考えられる。脳精神科学 (Mind-Brain Science) の成果は、近未来的には脳・精神障害の診断と治療に、将来的には人工知能・情報・通信・ロボティクス、さらには育児・教育などへと広範な応用が期待される。

しかし、現在の脳精神科学の本質的な問題点は、健康な人間の「高次脳機能」(感覚処理、運動指示・調整、言語、学習、記憶など、精神活動を含む脳の機能)を計測する手段が極めて乏しいことである。例えば、脳波は頭皮上電位変化の周波数成分を、脳活動と現象論的に結び付けたものであって、脳内活性化部位を空間的に推定することは困難であった。ポジトロンCT (PET: Positron Emission Tomography) は、ほとんど唯一の侵襲性の低い高次脳機能計測法であったが、放射性物質を直接体内に導入するので、健康な人間に繰り返し適用することは不可能である。もし、健康な人間に適用できる脳機能計測法が新たに開発されるなら、それは脳精神科学の根幹に寄与することになる。

2. 脳機能の分析

人間の高次脳機能は主として大脳表層の皮質によって司られる。人間の場合、大脳皮質は約2.5mmの厚さを持ち6層から構成される。大脳皮質は高密度の神経細胞と血管を含み灰白色を呈するため、灰白質とも呼ばれる。一方、大脳実質は主として信号線に相当する神経繊維から構成されるため白色を呈し、白質とも呼ばれる。大脳皮質はそれぞれの機能を司る領野、即ち、視覚野、聴覚野、体性感覚野、運動野、言語野などに分かれており、さらに高次の機能を処理する連合野が広く分布する。

大脳皮質の神経が活動すると、対応する約2mm径の微小血液循環単位について、血流量が数10%から場合によっては50%以上にまで極めて顕著に増大する。機能的磁気共鳴描画 (fMRI: Functional Magnetic Resonance Imaging)^[1-3]、あるいは新しい無侵襲光トポグラフィ (Noninvasive Optical Topography)^[4,5]が捉えているのは、神経活動に伴うこの生理学的変化である。原理的には分析の分野で開発されてきた核磁気共鳴法あるいは近赤外多波長測光法を用いて、脳機能を物理・化学的に計測している。

3. 高次脳機能計測の実際

運動野は中心溝に沿った前頭葉側に位置し、体性感覚野は頭頂葉側に位置する。手指のように日常微妙な運動を司る部分に関しては、大脳皮質上の機能領野に比較的広い面積が割り当てられている。手の指の運動についてのfMRIによる完全無侵襲機脳描画は、第一次視覚野と同じく活性化信号の検出が比較的容易である。例えば、左手指の運動については、主として対側の大脳右半球の運動野が活性化されることなどがfMRIにて観察された^[1,2]。また、手指の運動を想像しただけの「心」の活動によって、運動前野が活動することも計測された^{[6][3]}。また、皮膚の表面を軽く擦るだけの自然刺激により、体性感覚野の活性化を独立して観測することも超高速fMRIを用いて可能であった(図1)^[7]。これらの画像は約1秒間隔で取得できるので動画による観測も可能である。即ち、脳の感じてい

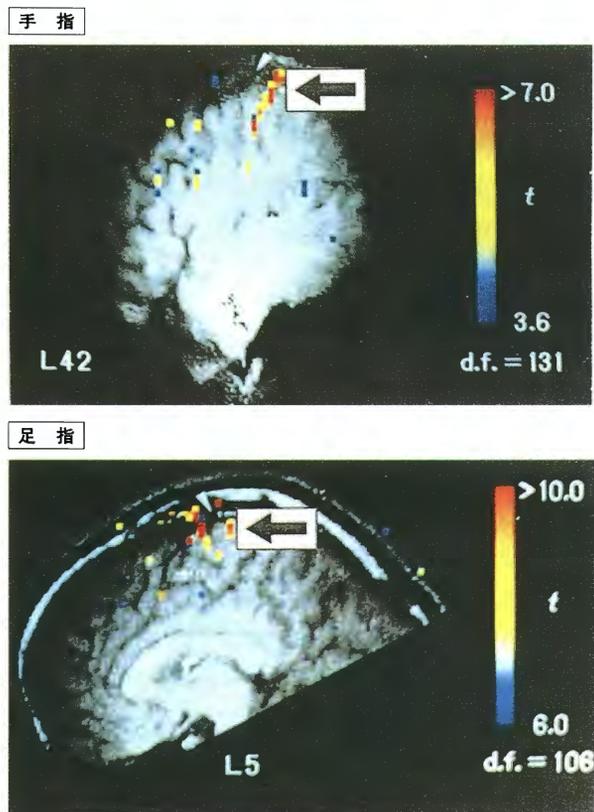


図1 自然刺激(擦り)による大脳皮質体性感覚野活性化
 ・形態画像に機能画像を重量させ表示(頭部正中線からLmmはなれた厚さ5mmの矢状断面像)
 ・超高速fMRIによる実測

る感触を、大脳皮質の代謝変化として、時間・空間的に物理計測していることになる。

最近、我々は東大医学部他と共同で人間の脳のカラーセンタを発見し、さらに、色の付いた残像を感じている間にも、そのカラーセンタが色の処理を行っていることを見いだした(図2)^[8]。この結果は幾つかの意味をもつ。一つは、猿の脳に電極を刺すことにより見出されていた視覚第4野相当の機能領野が人間にも存在することが、mmオーダの空間分解能をもって確認されたこと、一つは、残像のような数10秒以内の主観的現象が、外部から物理計測されたことである。本質的に重要なのは、人間の主観的現象を高い時間・空間分解能をもった精密科学の手法で、複数の被験者について繰り返し反復計測し、また、いつでも再計測可能である点である。

現在、fMRIによる高次脳機能計測は先端的な脳精神科学者の大きな期待を集めており、海外では「記憶」「言語」「意味」「喜怒哀楽」にまで立ち入った予備的な計測が発表されつつある^[9,10]。さらに計測と解析の対象は大脳皮質のみならず、大脳辺縁系、小脳、脳幹に至りつつある。

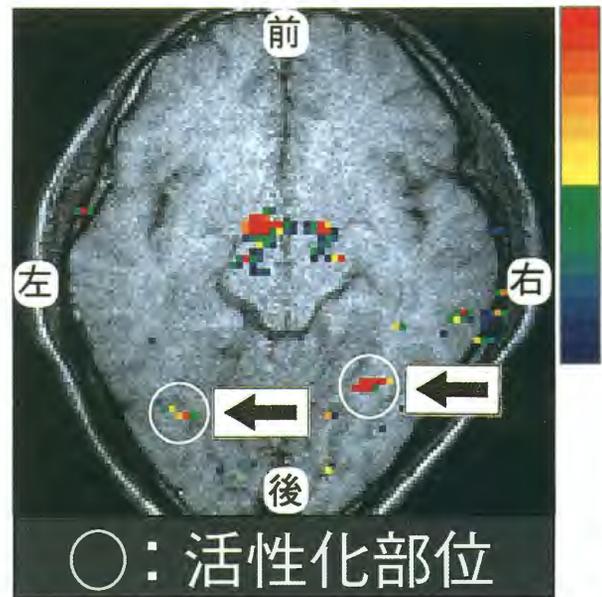


図2 残像という主観的な現象(Illusion: 幻影)時にも、大脳カラーセンタの活性化が客観的に物理計測された。
 矢印は色刺激により活性化した大脳カラーセンタ
 ・形態画像に機能画像を重量させ表示(厚さ5mmの頭部横断面像)
 ・超高速fMRIによる実測

一方で、脳内液性系の分析も重要である。上記の無侵襲計測法に比較し遥かに未開拓の段階にあるが、現在、低侵襲の液性系分析法を開発中である^[11,12]。最近では、音速ガス流により、電場なしに生体分子が高効率でイオン化する新しい現象を発見し^[13]、これを質量分析計に導入することによる脳神経伝達物質の高感度分析法を開発した^[14]。脳の本質は、「三次元構造の化学コンピュータ」として捉えられるので、液性系の分析は将来極めて重要となる。

4. 分析科学の役割

fMRIによる高次脳機能計測は、脳内対象空間中に存在するヘモグロビンの分析である。分析の言葉で言えば、非均質系についての、in vivo, in situ, リアルタイムの非破壊状態分析である。「分析化学」の範疇のみに位置付けるには無理があるが、「分析科学」(Analytical Science)の範疇に無理なく入る概念である^[15-18]。元々、自然科学の精密(実証)科学たる所以は、事象の一般的な「反復証明可能性」にあり、事象の客観的な計測と解析にある。これを現実に可能にするのが「分析科学」であり、その責任と重要性は科学の根源に直結するものがある。人間の脳の計測が可能になると、先に一例を述べたように、精神活動の計測の一部も精密科学の一分野である分析科学の範疇に入ってくる。元来、「形而上」とは「思考でのみ知ることのできるもの」を指し、「形而下」とは「時間・空間の中に形を備えているもの」を指してきた。しかし、我々は既に脳の言語活動の一端をも捉え始めており、将来は「意味」の物理計測へと進展する可能性が高い。かつては人文科学の範疇にあった「心理学」や「言語学」分野からの共同研究打診があいついでおり真剣に検討を進めている。

5. 「Trans-disciplinary」

「自然科学」、「社会科学」、「人文科学」の融合にあたって、一つの中心となるコンセプトは「Trans-disciplinary」という考え方ではないかと思う。この概念は「Inter-disciplinary」(学際的)とも、「Multi-disciplinary」(多学的)とも異なる。従来、「Inter-disciplinary」という言葉は、個別分野を越えたという意味の他に、ほぼ確立された複数の学問領域の狭間に残された未開発の境界領域という意味合いを含んでい

た。しかし、今後、本質的に重要となると目される「脳精神科学」「環境科学」などの総合科学は、未開発の領域ではあるが決してニッチではない。むしろ、個別分野の上位に設定さるべき領域である。一方、「Multi-disciplinary」(多学的)という用語が生まれつつある。しかし、個別領域の一部が数多く併合されただけでは、新しい包括的(Comprehensive)な領域として確立されるには不十分である。個別領域の根底にある概念が抽出され、それらが或る目的の下に有機的に組み合わせられてこそ、新たな統合的な分野が形成されると考えられる。そこで、「Trans-disciplinary」という用語を提案したい^[19]。「Trans-」とは、貫く、超える、という意味を持った接頭辞である。disciplinaryにこのTransを冠して、「Trans-disciplinary」としたものが、「自然科学」、「社会科学」、「人文科学」の融合の趣旨を反映できるのではないか。今、強く必要とされるのは、地球史の中で極めて急速な進展を遂げた人間そのものの本質的理解と、将来へ渡っての生存の確保と戦略であろう。前者は「脳精神科学」に、後者はこれから枠組みの構築が必要な広義の「環境科学」に深く関係する。さらに、それら複雑多様系への堅実なアプローチの一つが、統合的な分析の概念・方法論である「分析科学」と考えたい。

6. 終わりに

近代科学は、デカルトによって明瞭に提示された「分析的方法論」によって急速な発展を遂げた。デカルトはその方法序説において、「真実を知る方法」として4項目を挙げており、その中の一項目が「分析」である。しかし、「分析」のみについて述べているのではない。さらに、「分析」の次に「総合」の過程があり、「総合」によってさらに大きな真実が得られるとしている。「分析」と「総合」には順序があり、当然ながら分析をまず最初に行って初めて「全体の統合」が可能になる。近代科学は、「分析」の手法によって飛躍的に進展したが、「分析」の宿命とも言える専門化・細分化が生じた。しかし、今、「分析科学」を架け橋に「自然科学」と「人文科学」の接近が始まりつつある。近代が終わり、今、「総合」への大きな変革期を迎えつつあるのかもしれない。

【文 献】

- [1] S. Ogawa, D. W. Tank, R. Menon, J. M. Ellermann, S. G. Kim, H. Merkle and K. Ugurbil: "Intrinsic Signal Changes Accompanying Sensory Stimulation: Functional Brain Mapping with Magnetic Resonance Imaging", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, *89*, 5951 (1992).
- [2] 小泉英明, 山本悦治, 「fMRIによる無侵襲高次脳機能解析」, 記憶・学習と高次脳機能—新手法と新概念 (実験医学増刊), 羊土社, (実験医学, *12*, 2600 (1994)).
- [3] 小泉英明, 山本悦治, 高橋哲彦, "Functional MRI — 精神活動の可視化 —", *ブレインサイエンス*, *6*, 29 (1995).
- [4] Y. Yamashita, A. Maki, Y. Ito, E. Watanabe, Y. Mayanagi and H. Koizumi: "Noninvasive Near-infrared Topography of Human Brain Activity Using Intensity Modulation Spectroscopy", *Opt. Eng.*, in press.
- [5] A. Maki, Y. Yamashita, Y. Ito, E. Watanabe, Y. Mayanagi and H. Koizumi: "Spatial and Temporal Analysis of Human Motor Activity Using Noninvasive NIR Topography", *Med. Phys.*, *22*, 1997 (1995).
- [6] T. Takahashi, E. Yamamoto, K. Takiguchi, Y. Onodera, H. Itagaki and H. Koizumi: "Real Time Imaging of Brain Activation during Imagination of Finger Tasks", *12th SMRM*, 1415 (1993).
- [7] K. Sakai, E. Watanabe, Y. Onodera, H. Itagaki, E. Yamamoto, H. Koizumi and Y. Miyashita: "Functional Mapping of Human Somatosensory Cortex with Echo Planar MRI", *Magn. Reson. Med.*, *33*, 736 (1995).
- [8] K. Sakai, E. Watanabe, Y. Onodera, I. Uchida, H. Kato, E. Yamamoto, H. Koizumi and Y. Miyashita: "Functional Mapping of the Human Colour Centre with Echo Planar Magnetic Resonance Imaging", *Proc. R. Soc. Lond., B*, *261*, 89 (1995).
- [9] Abstracts, Society of Magnetic Resonance '94, San Francisco (1994).
- [10] Abstracts, Society of Magnetic Resonance '95, Nice (1995).
- [11] Y. Takada, M. Yoshida, M. Sakairi and H. Koizumi: "Determination of γ -Aminobutyric Acid in a Living Rat Brain Using in vivo Microdialysis-Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry (MD-CE/MS)", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, *9*, 895 (1995).
- [12] Y. Takada, M. Sakairi and H. Koizumi: "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Interface for Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, *67*, 1474 (1995).
- [13] A. Hirabayashi, M. Sakairi and H. Koizumi: "Sonic Spray Ionization Method for Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, *66*, 4557 (1994).
- [14] A. Hirabayashi, M. Sakairi and H. Koizumi: "Sonic Spray Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, *67*, 2878 (1995).
- [15] 小泉英明, 「分析化学の未来像」, 日本分析化学会関東支部創立30周年記念誌, 64 (1985).
- [16] H. Koizumi: "From Zeeman Atomic Absorption to Magnetic Resonance Imaging - An Approach toward Analytical Science", *Anal. Sci.*, *7S*, 565 (1991).
- [17] H. Koizumi: "Analytical Science as a New Paradigm of Analytical Methodology", *Seizon and Life Sciences*, *5*, 393 (1994).
- [18] *Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press (1995).
- [19] H. Koizumi and K. Sekihara, Ed.: *The Proceedings of the Trans-disciplinary Symposium on the Frontier of Mind-Brain Science and Its Practical Applications*, Tokyo (1995).

ピコ秒パルスレーザーを用いた Langmuir 膜の動的構造に関する研究

並列分散処理研究分野 木村尚仁

本研究では LB 膜の前駆状態である Langmuir 膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定実験を行った。その結果、膜分子の揺動運動がナノ秒の時間領域で起こっている様子を捉えることが可能となった。また分子占有面積の異なる膜についての測定結果から、膜の凝集に連れて揺動運動は狭い角度領域に制限されるようになり、揺動緩和時間が短くなることを見出された。

1. はじめに

LB 法による製膜は、有機分子デバイス構築の基盤をなす技術である。Langmuir 膜(水面上単分子膜)は、LB 膜の前駆状態であるため、その構造・物性は有機薄膜の構造制御、および機能発現を論じる上で重要な意味を持っていると云える。

従来、蛍光顕微鏡等の限られた方法を除いては Langmuir 膜の直接的な観察・測定は困難であったため、実際の構造に関しては不明な点が少なくなかった。しかし近年、位相差顕微鏡^[1]、変位電流法^[2]、プリュースター角顕微鏡^[3]等の新たな手法を用いた研究により、多くの知見が得られつつある。本研究ではこれらに加えて新たに膜の動的構造、すなわち膜分子の揺動運動に着目し、ピコ秒パルスレーザーを用いた時間分解蛍光偏光解消法による測定を行った。

2. 実験方法

本研究では β -DPH HPC (2-(3-(diphenylhexatrienyl) propanoyl) -1-hexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) の Langmuir 膜を測定試料として用いた。偏光蛍光強度の減衰曲線は、時間相関単一光子計数法を用いて測定し、その偏光の度合いの時間変化から揺動運動状態の評価を行った^[3]。励起光源にモードロック付きアルゴンイオンレーザーおよびキャビティダンパー付き色素レーザーを使用し、さらに

SHG を用いて水平方向に偏光した紫外パルス光 ($\lambda = 350 \text{ nm}$) を発生させ、低角度で膜試料に入射する(図 1 参照)。照射点の真上に置かれた偏光子を通して、発せられた蛍光の、励起光と平行な偏光成分 ($I_{//}$)、および垂直な偏光成分 (I_{\perp}) それぞれを受光する。

3. 実験結果および考察

β -DPH HPC 水面上単分子膜の π -A 曲線を図 2 に示す。本実験では気体膜状態の点 A、表面圧が上昇し始める直前の点 B、および膜が凝集した状態にある点 C の 3 点において測定を行った。

点 A における偏光蛍光減衰曲線を図 3(a)に示す。励起直後は、励起光の偏光方向と平行な偏光成分 ($I_{//}$) が垂直な成分 (I_{\perp}) よりも大きいのが、時間とともに両者の差が減少し、最後にはほぼ一致する。これは膜分子が揺動運動を行っていることを示している。偏光の度合いを表すために、偏光蛍光強度の比

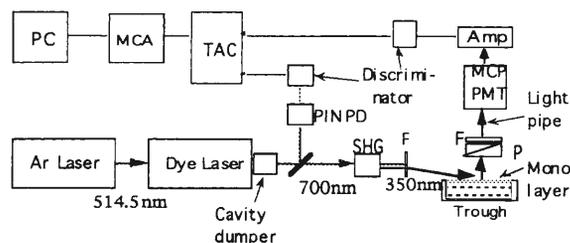


図 1 測定ブロック図

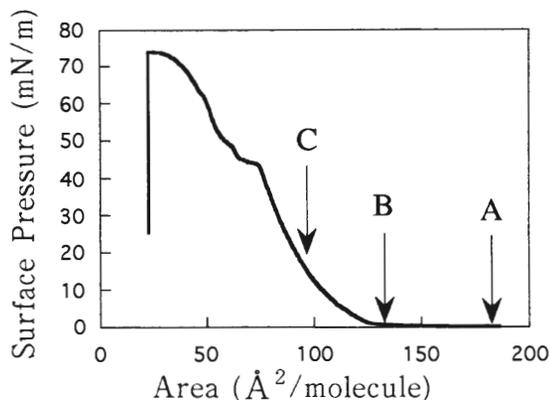


図2 β -DPH HPC 水面上単分子膜の π -A 曲線

$$\rho(t) = \frac{I_{//}(t)}{I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

を求め、同じく図3(a)に示す。この時間変化は次の式(2)で近似することができる。

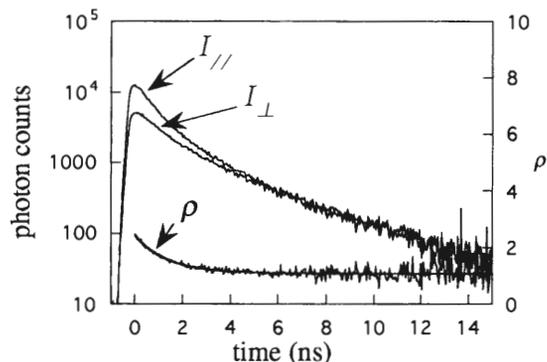
$$\rho(t) = (\rho_0 - \rho_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\sigma}\right) + \rho_{\infty} \quad (2)$$

ここで ρ_0 は偏光蛍光強度比の初期値、 ρ_{∞} は励起から充分時間が経ったときの最終値、 σ は緩和時間を表している。また図中の滑らかな実線は式(2)を用いた最小二乗法によるフィッティング曲線である。

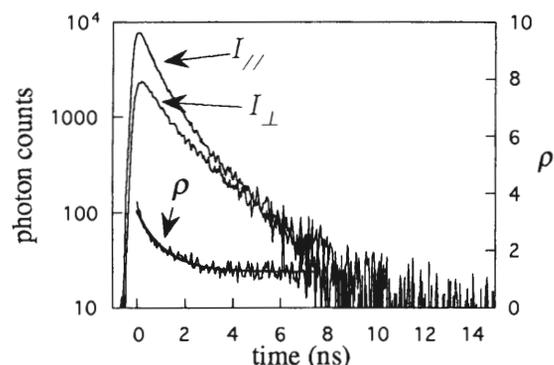
同様の測定を点B、Cで行った結果をそれぞれ図3(b)、(c)に示す。これらの結果を図3(a)と比較すると、励起から充分時間が経っても $I_{//}$ と I_{\perp} の差が残っていることが分かる。さらに膜の凝集状態の違いによる分子の揺動状態の変化を明らかにするために、占有面積に対して偏光蛍光強度の最終値(ρ_{∞})と緩和時間(σ)をプロットしたグラフを図4に示す。このプロットから、占有面積が狭くなるに連れて ρ_{∞} は増加し、 σ は短くなる傾向が見出される。これは、占有面積が大きな場合には膜分子が広い角度範囲で比較的自由に揺動運動しているが、膜の凝集に伴って運動が狭い角度範囲に制限される様子を反映していることを示唆している^[4]。また ρ_{∞} が1よりも大きな値をとっていることから、膜分子は平均して水面法線から傾いて配向していることが分かる。

4. 結 論

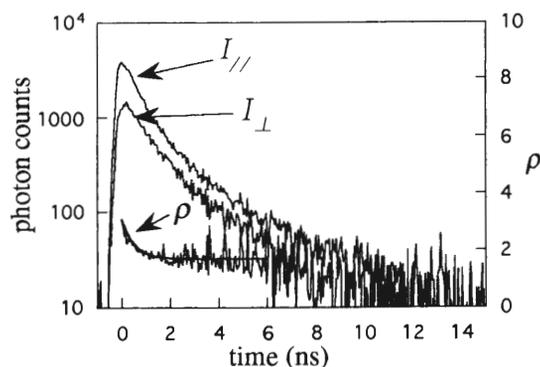
リン脂質分子の Langmuir 膜の時間分解蛍光偏光解消測定を行うことによって、膜分子の揺動運動を捉



(a) 気体膜状態 (点A)



(b) 表面圧上昇の直前 (点B)



(c) 凝集状態 (点C)

図3 各状態における Langmuir 膜の偏光蛍光強度減衰曲線

えることができた。また膜が凝集するに連れてこの揺動運動は狭い角度範囲に制限され、緩和時間が短くなることが見出された。

今後は分子揺動運動に関する定量的な解析法を確立し、膜の種類、作製条件との相関を系統的立てて明らかにしたいと考えている。

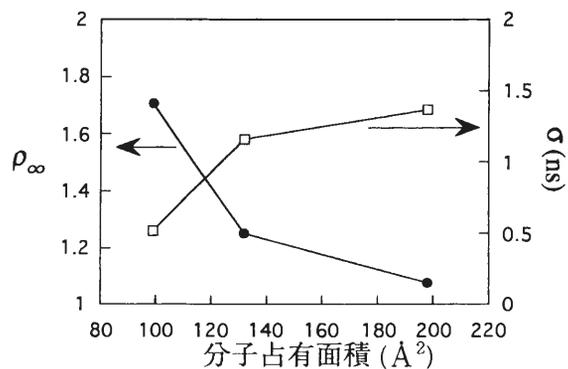


図4 偏光蛍光強度比・揺動運動緩和時間の分子占有面積依存性

謝 辞

本研究の遂行にあたり御指導，御協力頂きました，細胞機能素子研究分野の小山富康教授ならびに荒磯恒久助教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] 津田健吾，蛸島武尚，増田厚子，武笠幸一，松本伍良，信学技報，91，MBE 91-19 (1991)
- [2] Y. Majima and M. Iwamoto, JJAP, 29, 564 (1990)
- [3] D. Hönig and D. Möbius, J. Phys. Chem., 95, 4590 (1991)
- [4] 木村尚仁，荒磯恒久，第56回応用物理学学会学術講演会予稿集 No.3 26-a-SQ-18, 966 (1995)
- [5] 木村尚仁，荒磯恒久，第48回コロイドおよび界面化学討論会講演予稿集 P 049, 458 (1995)

研 究

電子材料物性部門

光分解生成物の2次元画像解析 光電子物性研究分野	松 見 豊	51
パルス誘導光散乱による臨界緩和時間計測 相転移物性研究分野	辻 見 裕 史, 吉 岡 伸 也, 松 井 卓 也 八 木 駿 郎	54
イオンチャンネル構造を結晶内に有するNi(dmit) ₂ 錯体 有機電子材料研究分野	芥 川 智 行, 中 村 貴 義	57
ワイドギャップZnSe/MgS超格子の形成と評価 光材料研究分野	植 杉 克 弘, 大 日 向 利 朗, 熊 野 英 和 末 宗 幾 夫	61

電子機能素子部門

2次元フォトリック格子のバンド構造と透過スペクトル 量子機能素子研究分野	迫 田 和 彰	63
半導体量子微結晶の2光子共鳴スペクトルと電子構造 量子機能素子研究分野	井 上 久 遠	65
Amphiphilic Electron Donors and Acceptors for Oriented Supramolecular Assemblies 分子認識素子研究分野	Olaf Karthaus	67
ラット灌流脳による酸素代謝の分光学的研究 超分子分光研究分野	野 村 保 友	69
偏光解消法による膜タンパク質分子運動の測定 細胞機能素子研究分野	荒 磯 恒 久, 菊 川 峰 志	72
自己相関蛍光法による制限酵素断片数の評価 細胞機能素子研究分野	金 城 政 孝	75

電子計測制御部門

動的光散乱における光放射圧の影響 — 双極子近似に基づく解明とシミュレーション — 光システム計測研究分野	原 田 康 浩, 山 下 達 弥, 朝 倉 利 光	78
脳磁界計測に基づくヒト色覚系の基礎的研究 量子計測研究分野	小 池 佑 辰, 平 田 恵 啓, 小 林 哲 生 栗 城 眞 也	83
SQUIDを用いた磁気ダイポールコイルの三次元位置推定 量子計測研究分野	片 野 康 生, 平 田 恵 啓, 栗 城 眞 也	85

落球法による血液粘度の測定 自律調節研究分野	狩野 猛, 江口 陽子	87
弁無し拍動流血液ポンプに関する基礎的研究 自律調節研究分野	内貴 猛, 川口 学, 狩野 猛	91
末梢筋組織収縮時血糖代謝の神経制御 適応制御研究分野, 愛知医科大学内科*	中村 孝夫, 河原 剛一 楠 正隆*	94
鶏胚の発生過程における心拍リズムゆらぎの変化 適応制御研究分野	山内 芳子, 河原 剛一	96
電子情報処理部門		
雲のモデル化とシミュレーション 情報数理研究分野	柳田 達雄	99
結晶成長におけるパターン形成 情報数理研究分野	小林 亮	101
歩行運動時の昆虫のキノコ体ニューロンの活動 神経情報研究分野	水波 誠, 岡田 龍一, 池田 潤治	104
4重バリヤ構造の透過特性に関する一考察 信号処理研究分野	任 捷, 真田 博文, 永井 信夫	107
サケ追跡ロボット船搭載用方向推定システムのための基礎実験 信号処理研究分野	大崎 悟, 鎌田 清春, 永井 信夫	110
知覚運動協応の観点からみた学習障害児の定量的診断方法の研究 感覚情報研究分野	水戸部 一孝	113
附属電子計測開発施設		
マイクロキャピティと Wolf 効果 附属電子計測開発施設	吉村 博幸	116

光分解生成物の 2 次元画像解析

光電子物性研究分野 松 見 豊

気体分子の動きを観測する 2 次元画像観測装置を製作し、それを用いて光分解で生成する原子の速度分布を解析した。tert-butyl hypochlorite 分子の 235 nm 光分解で生成する Cl 原子の画像を計測し、その速度ベクトルの 3 次元の分布を求めた。そこから詳細な速度分布と角度分布を求めた。従来の 1 次元ドップラー分光と比較して、この光分解生成物の 2 次元画像計測がはるかに多くの情報を一度に得ることができることを示した。

1. はじめに

われわれは気体分子・原子の動きを画像で観測するという試みを行っている。気体分子の動きとしては、本報告の気相分子の光分解生成物以外にも、たとえば気相反応生成物や固体表面から脱離する分子の動きなどにも適用できる。気相反応解析、表面反応解析などに有力な手段となると考えている。分子 AB が光を吸収し電子励起状態 AB^* が解離する際、各フラグメント A と B は、速度ベクトル並びに内部エネルギーを持つ。光解離生成物の運動の解析から、 AB^* の対称性及び、解離性ポテンシャル上での AB^* の動力学を解明することができる。解離生成物を画像で検出することにより従来の 1 次元ドップラー分光法に比べてはるかに多くの情報を一度に得ることができる。この 2 次元画像解析装置を製作し、いくつかの分子の光解離過程について研究を行った。

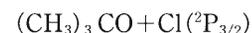
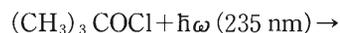
2. 実 験

図 1 に製作した装置を示す。親分子 AB の分子線に紫外光レーザー光を照射して解離させる。生成したフラグメント A をレーザー光で共鳴多光子イオン化し、 A^+ を平行電極により加速し、自由飛行領域を通過させた後、円板型 2 次元検出器 (MCP, Multi-Channel Plate) に導き、増幅されたイオン信号を蛍光板にて発光信号として TV カメラでとらえる。カメラの前部に高速のシャッター (5 ns 最小) を装備しているの

特定の質量 m/e をもつイオンの画像を選択的に検出する。共鳴波長 λ を選択することにより、フラグメント A の内部状態 (振動・回転・電子) を選択することが可能である。得られる画像は、もともとの 3 次元速度分布を加速電極方向に 2 次元投影 (Projection) したものである。もとの 3 次元速度分布をフィルタ補正逆投影法 (Filtered BackProjection method) を用い、円筒対称の条件で計算する。

3. 結果および考察

Tert-butyl hypochlorite の光分解過程を調べた。



$(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ を 235 nm レーザー光で光分解して、生成する基底状態塩素原子 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ を光解離光と同じ波長のレーザーで (2 + 1) 共鳴多光子イオン化する。図 2 は実験で得られた Cl の 2 次元投影像であり、図 3 は図 2 を 2 次元フィルターで処理した後 3 次元に復元したそのスライス画像である。3 次元分布は円筒対称である。図 3 に示されるように、Cl のフラグメントは、図の左右方向に向いている光解離レーザー光の電気ベクトルに沿って分布しており、上下方向や中心部分にはあまり存在しない。これはこの Cl が大きな並進エネルギーを持ち、なおかつ大きな角度異方性を持ったためである。半径の大きさがそのまま光分解生成 Cl の速度に対応する。光分解生成物の速度ベクトルの空間分布は次の式で表される。

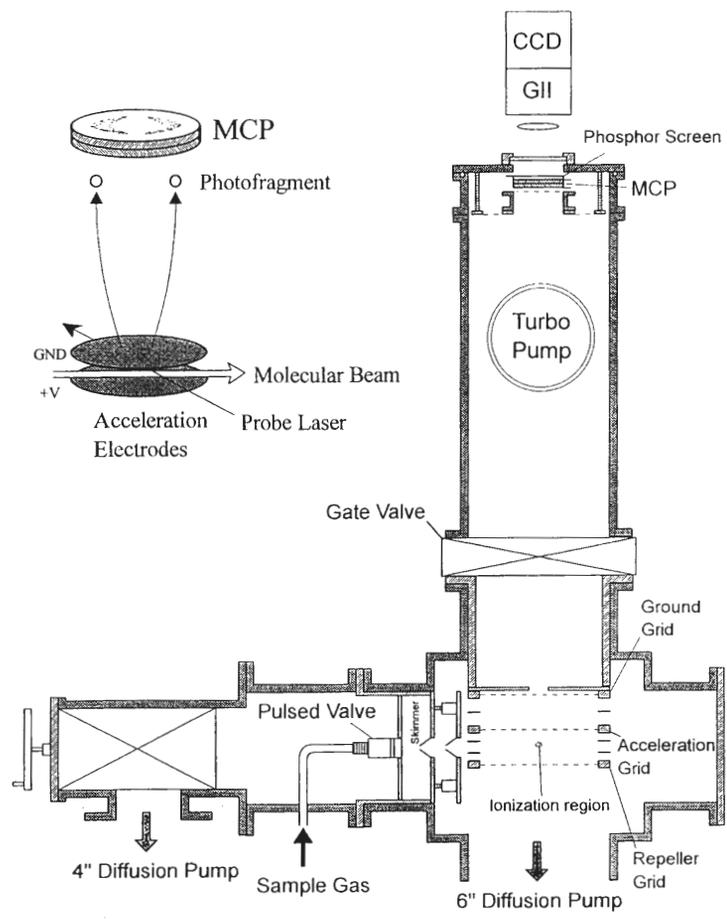


図1 反応生成物の2次元画像解析装置

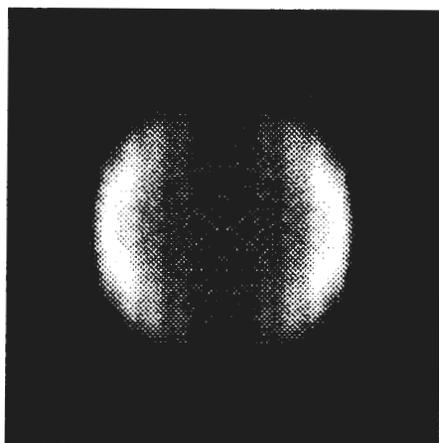


図2 光分解生成 Cl の 2次元画像
tert-butyl hypochlorite の 235 nm 光分解

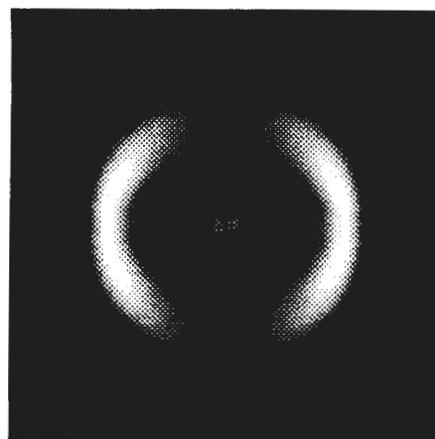


図3 図2を3次元に復元したスライス画像

$$I(v, \theta) = f(v)/(4\pi)[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$$

ここで、 v は速度、 $f(v)$ は速度分布、 θ は分解光の偏光ベクトルと飛行方向のなす角度、 $P_2(x) \equiv (3x^2 - 1)/2$ である。 β は異方性パラメーターと呼ばれるもので、光吸収の遷移モーメントが解離する分子軸にたいして垂直の場合に -1 となり、平行の場合に 2 となる。図 3 の実験結果から、 2 に非常に近い β 値が得られ、光励起の遷移モーメントの方向が解離する O-Cl 結合に平行であることをがわかった。また細い円周上のピークを示していることは、Cl のもつ速度がほぼ一定であることを示している。このように、光分解生成物を画像でとらえることにより、従来の 1 次元ドップラー分光に比べて、正確に速度分布と角度分布を計測することができた。

パルス誘導光散乱による臨界緩和時間計測

相転移物性研究分野 辻見裕史, 吉岡伸也, 松井卓也, 八木駿郎

時間分解フォノン分光装置を開発し, これを用いて強誘電体電子材料 RbHSO_4 の b 軸方向へ進む音響フォノンを, 従来の実験手段では困難であった数 GHz の周波数領域で測定することに成功した。相転移温度 T_c 近傍での音響フォノンの角振動数と減衰率の異常性から, RbHSO_4 の電気分極の揺らぎの緩和時間 τ の温度 T 依存性を $\tau = (2.1 \pm 0.5) \times 10^{-11} \cdot (T_c - T)^{-1}$ 秒と決定した。

電子材料のための新しい物性を研究する上で, 構造相転移がどのような機構で起こるかを解明することは極めて重要である。そのためには, 相転移を引き起こす原子や分子またはそれらの集合体 (オーダーパラメータ) の動的な挙動を捉えることが重要である。その際, オーダーパラメータと結合する音響フォノンの測定が極めて有用となる。オーダーパラメータの動的物性を音響フォノンの挙動の変化として捉えることができるからである。

我々は「時間分解フォノン分光装置」を開発し, これを用いて強誘電体電子材料である RbHSO_4 の b 軸方向へ進む音響フォノンを, 従来の実験手段では困難であった数 GHz の周波数領域で測定することに成功した。この音響フォノンの挙動の異常性から, 強誘電体 RbHSO_4 のオーダーパラメータである電気分極の動的な挙動を明らかにしたので報告する。

実験装置のブロック・ダイアグラムを図1に示す。光源として, CW 励起・モードロック・Q スイッチ YLF パルスレーザー (Quantronix 4216) の基本波 (波長 1053 nm) を用いた。出力パルス光の先頭値は 1.8 MW であり, パルス幅は 60 ピコ秒である。このパルス光を TFP (Thin Film Polarizer) で 2 分し, 試料中で $\theta = 33.4^\circ$ の角度で交差・干渉させることによりコヒーレントな音響フォノン (波長 1.84 μm) を励起した。

励起フォノンの検出にはパルスプローブ法を用いた。非線形光学結晶 (KTP) を用いて, 光源出力パルス光の 1 部から第 2 高調波 (波長 = 526.5 nm) を作

り, これをプローブ光とした。プローブ光を励起フォノンに対してブラッグ回折条件を満たすように結晶に入射させ, プローブ光が到達した時刻 t での音響フォノンの振動状態を回折光強度として捉えた。この到達時刻 t を光遅延装置 (Delay Line) で変えることにより, 回折強度の時間変化 $I(t)$ すなわち音響フォノンの振動の実時間計測を可能としている。

図2は強誘電体 RbHSO_4 の b 軸へ進む音響フォノンによるプローブ光の回折強度の時間依存性 $I(t)$ の実例である。この結果から, 温度降下にともない振動周期が長くなっていること (フォノンの振動数が低下している), また相転移温度 ($T_c = -6.2^\circ\text{C}$) 付近で減衰が急に激しくなっていること (フォノンの寿命が短くなっている) を見出した。特に $T = -7.0^\circ\text{C}$ でのデータが示すように, 開発した装置では減衰が激しいフォノンでも, その振動状態をはっきり捉えることができ, フォノンの振動数と減衰率を明確に測定できる所に, 時間領域での測定法である「時間分解フォノン分光法」の威力と有用性が顕著に現れている。もしこの音響フォノンを周波数領域での測定法であるブリルアン散乱で測定すると, 図3のcに示すように強度が弱くかつ幅が広いブリルアン散乱線として観測される^[1]。このブリルアン散乱線からフォノンの振動数や減衰率 (線幅) を確定することは明らかに困難である。

図4に測定したフォノンの角振動数 ω_a と減衰率 γ_a の温度依存性を示す。 T_c 以下で両者とも顕著な異常を示すことを見出した。従来の実験手段では困難

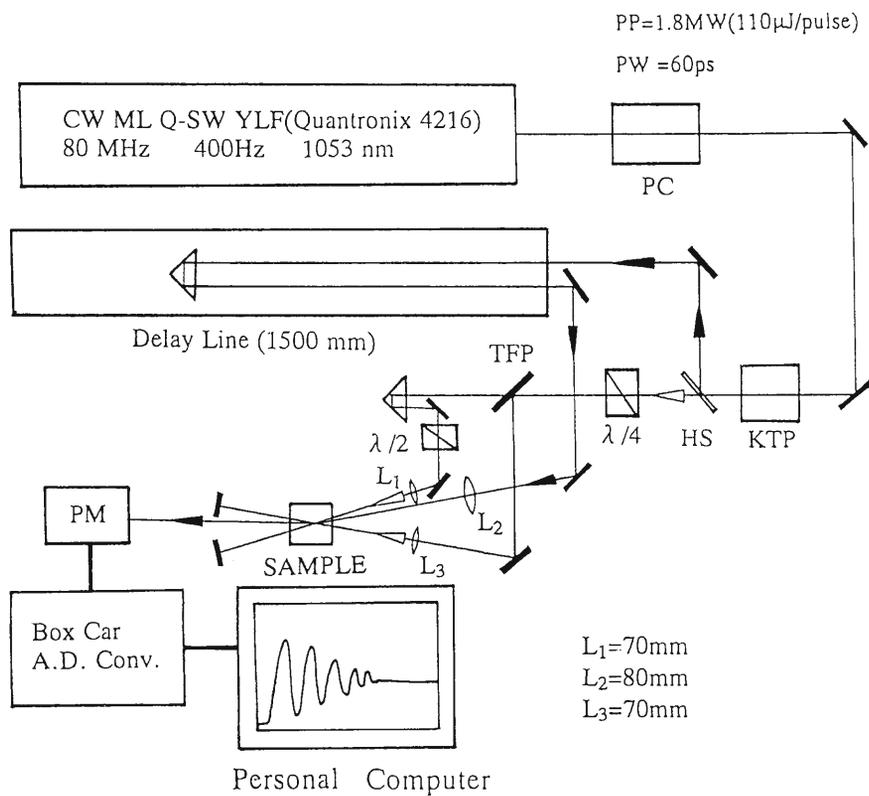


図1 時間分解フォノン分光装置

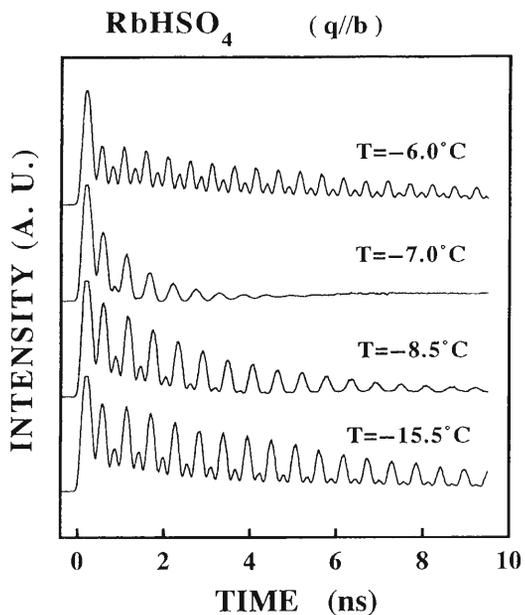


図2 RbHSO₄ の b 軸方向へ進む音響フォノンによる回折光強度の温度依存性

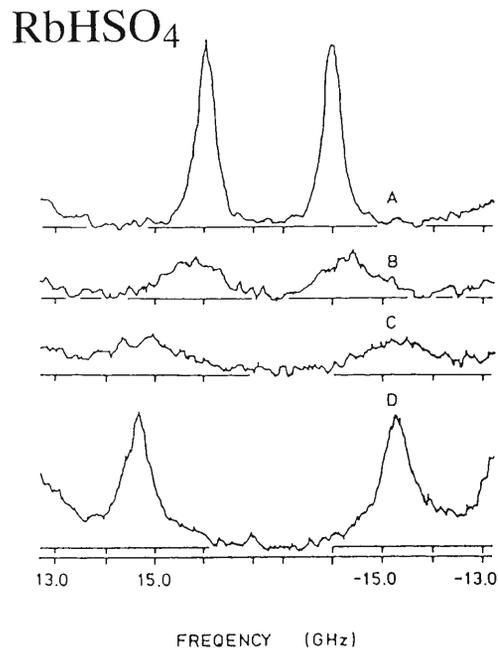


図3 RbHSO₄ の b 軸方向へ進む音響フォノンによるブリルアン散乱線^[1]

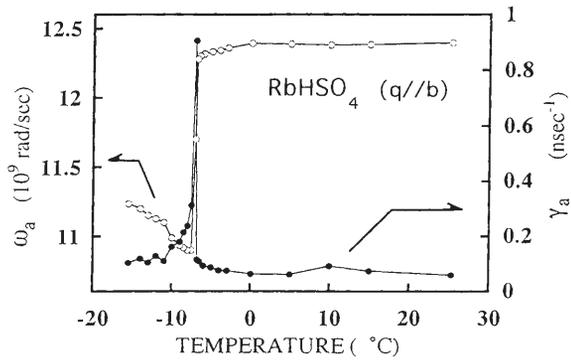


図4 RbHSO₄のb軸方向へ進む音響フォノンの角振動数 ω_a (白丸)と減衰率 γ_a (黒丸)

であった2GHzの周波数領域で、音響フォノンの異常を初めて捉えたことになる。この異常はオーダーパラメータである電気分極の揺らぎに関する情報を含んでいる。というのは、 T_c 以下で観測下の音響フォノンが電気分極の揺らぎと双一次的に結合するため、電気分極の揺らぎの動的な挙動が音響フォノンの異常性として現れるからである。角動数 ω_a と減衰率 γ_a の異常部分から、電気分極の揺らぎにデバイ緩和を仮定して緩和時間 τ (揺らぎが熱平衡に戻るまでの目安となる時間)を $\tau = (2.1 \pm 0.5) \times 10^{-11} \cdot (T_c - T)^{-1}$ 秒と求めた。この結果は、相転移温度 T_c で電気分極の揺らぎの緩和時間が発散するという動的現象(臨界緩和)を捉えたことを意味する。

【参考文献】

- [1] Y. Tsujimi, T. Yagi, H. Yamashita and I. Tatsuzaki;
J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 184.

イオンチャンネル構造を 結晶内に有する Ni(dmit)₂ 錯体

有機電子材料研究分野 芥川 智行, 中村 貴義

Ni(dmit)₂ は分子性導電体を与える代表的なアクセプター分子であり、種々のドナー分子あるいは閉殻イオンとの錯体は高い導電性の結晶を与える。既に数種の超伝導体がこの錯体を用いて作製されている。ここでは、最近見いだしたイオンチャンネル構造を有する Ni(dmit)₂ 錯体について、構造および物性を詳述する。クラウンエーテル存在下に作製した Ni(dmit)₂ のリチウム塩は、結晶内にクラウンエーテルの一次元スタックからなるイオンチャンネル構造を持つ。このイオンチャンネルは擬一次元の電導バンドを形成する Ni(dmit)₂ のカラムと同方向に成長している。結晶は室温で比較的高い導電率を示すものの、その温度依存性は半導体的である。イオンチャンネル内のリチウムイオンの運動について ⁷Li-NMR を用いて検討した結果についても述べる。

1. はじめに

金属(dmit)₂ 錯体は図 1 に示す構造を持つ。ただし分子性導体の構成単位として適当な平面 4 配位構造を示すのは中心金属が Ni, Pd, Pt および Au の場合のみである^[1]。結晶内ではこの錯体の p π 軌道が中心となって電導バンドを形成する。分子性導体の電導バンドの記述には tight-binding 近似が有用である。一次元の場合、

$$\epsilon = \epsilon_0 - 2t \cos ka \quad (1)$$

となる。ここで t はトランスファー積分 ($\langle \phi_n | H | \phi_{n-1} \rangle$) であり、隣り合う分子軌道の重なりがバンド幅を決めていることが分かる。通常の π 電子系では p π 軌道は分子面に垂直であり、平面分子のスタック軸

方向に重なり合うことにより、一次元の電導バンドを形成する。ただし、金属(dmit)₂ の場合は、分子短軸方向にせりだした硫黄原子の p π 軌道によっても隣接分子と重なり合うことが可能であり、結果として錯体単結晶は多次元的な電導バンドを持つことが多い。

金属(dmit)₂ の中でも、特に Ni 錯体は良質の単結晶を与えることもあり広く研究が行われている。通常この錯体は [Ni(dmit)₂]²⁻ あるいは [Ni(dmit)₂]⁻ の状態で安定に存在するが、閉殻イオンとの塩は絶縁体である。導電性を得るためには錯体を酸化し [Ni(dmit)₂]^{x+} (0 < x < 1) の部分酸化状態を達成する必要がある。部分酸化は通常、電気化学的に行う。適当な支持電解質溶液中に 1 価の錯体を溶解し定電流電解を行うと、部分酸化された錯体は難溶性のため支持電解質カチオンの塩として陽極に析出する。生成物の結晶性が良い場合は、単結晶として電極表面に成長することとなる^[2]。

支持電解質としてアルカリ金属塩を用いることも可能であり、この場合 Ni(dmit)₂ のアルカリ金属塩が得られることとなる^[3]。今回、アルカリ金属イオンの包摂能を有するクラウンエーテルを溶液中に存在させて結晶作製を行ったところ、アルカリ金属イオンがクラウンエーテルに包摂された状態で結晶内に取り込まれる

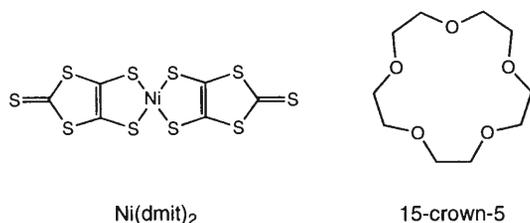


図 1 Ni(dmit)₂ および 15 crown 5 の構造

ことが明らかとなった。しかも、クラウンエーテルは $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ と同様に結晶内でカラム構造を形成していることが判明した。本稿ではこの様な特異な構造を有するアルカリ金属イオン-クラウンエーテル- $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 塩のうち、 $\text{Li-15 crown 5-Ni}(\text{dmit})_2$ について報告する。

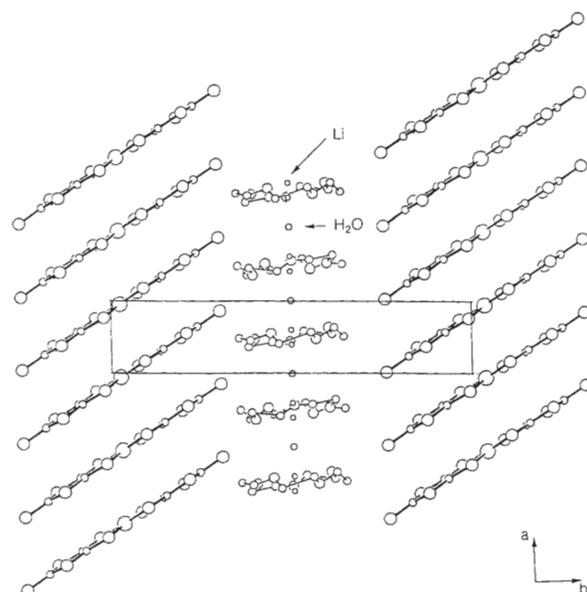
2. 結晶構造

図 2 に結晶構造を示す。結晶の組成は $\text{Li}_{0.3}(\text{15 crown 5})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ である。リチウムの組成は ICP-MS により決定した。水素原子の位置はクラウンエーテル環のディスオーダーのために求められなかった。図 2(a) は c 軸方向から見た積層方式である。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ が積層したカラムおよびクラウンエーテルが積層したカラムがそれぞれ a 軸方向に成長していることが分かる。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ はカラム内で等間隔に積層しており、錯体の形成する平面同士の面間距離は 3.70 \AA である。隣接する $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ カラム同士の接触は弱く、錯体の形成するバンド構造は擬一次元的であることが示唆される。クラウンエーテルはディスオーダーしており、点対称の関係にある 2 つの配向を持っている。なお、2 つのクラウンエーテル環の間には水分子が存在する。図 2(b) にはクラウンエーテルの酸素原子のみ表示してある。

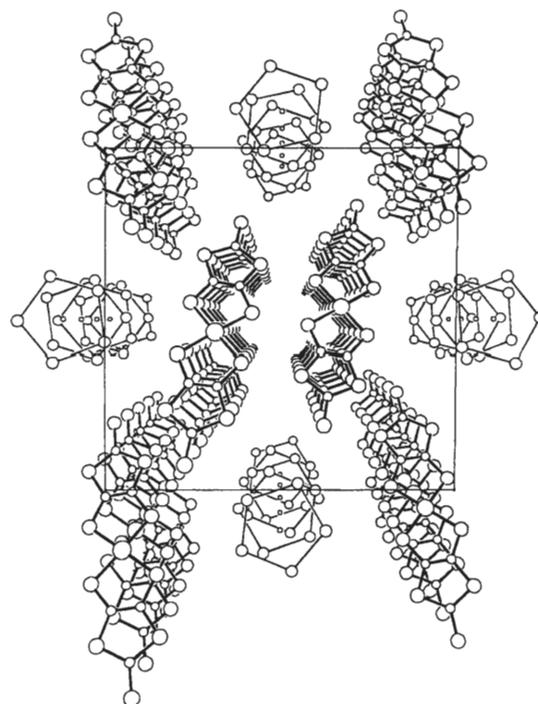
リチウムイオンにもディスオーダーがみられる。リチウムイオンの占有位置は各クラウンエーテルの上下に 2 カ所あるが、錯体組成から考えてそれぞれの位置での席占有率は 0.3 ということになる。このことは、リチウムイオンが、クラウンエーテルが形成するカラム内で複数の場所を取りうる、言い換えれば移動できる可能性を示している。なお、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ の価数はリチウムイオンの量から逆算すると -0.3 ということになるが、水分子の一部が H_3O^+ になっている可能性もあり、現在検討中である。

3. 電気的性質

$\text{Ni}(\text{dmit})_2$ のカラムが regular にスタックしていることから、金属的な導電性が期待されたが、室温での導電率は 240 S/cm とかなり高いものの、室温以下の電気伝導度の温度依存性は半導体的であった。恐らく、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 錯体のカラム内での面間距離が比較的長い（金属性の錯体では 3.5 \AA 程度）ことと、カウ



(a)



(b)

図 2 $\text{Li}_{0.3}(\text{15 crown 5})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ の結晶構造

ターカチオンであるリチウムにディスオーダーが見られるためであると考えられる。分子性導体においては数 k から 20 kbar 程度の加圧により、半導体が金属に転移する例が数多く知られている。これは有機物の圧縮率が比較的大きく、しかも圧縮により分子間相互作用

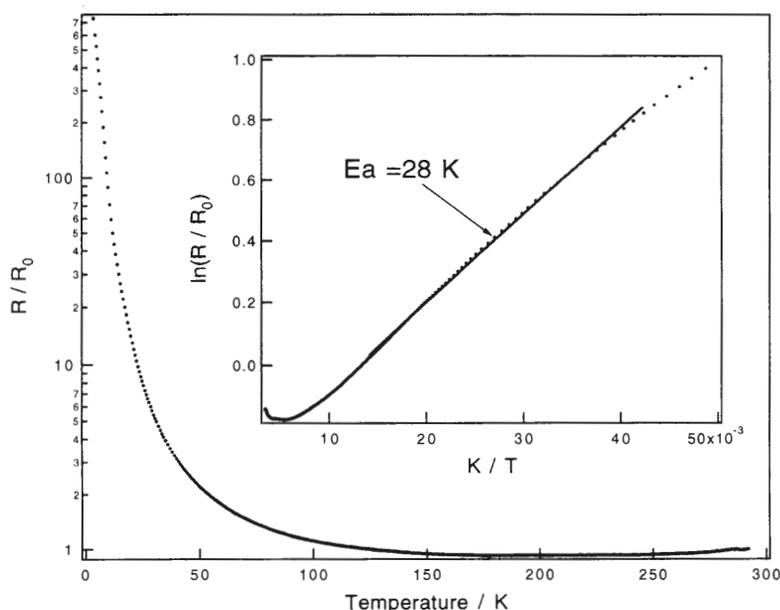


図3 10 kbar の加圧下における抵抗値の温度依存性

用が増大しバンド構造に多大な変化を与えることが一因である。しかしながら、10 kbar までの加圧では依然として半導体的な挙動を示した。液体ヘリウム温度までの抵抗変化を図3に示す。室温付近で温度の低下と共にわずかに抵抗値の減少が見られるが、恐らく mobility の項が利いているためであり、室温で既にギャップは開いているものと考えられる。ただし、低温部分でのアレニウスプロットから求められる活性化エネルギーは温度に換算して 28 K と非常に小さな値を示す。なお、常圧下でファラデー法により帯磁率の温度依存性測定を行うと、Bonner-Fisher 型の挙動を示し、半導体的な電気特性と一致する。

4. リチウムイオンの動的挙動

上にも述べたようにリチウムイオンは結晶内で移動できる可能性を持っている。もしそうであれば、イオン電導性を持つことになるが、その絶対値は電子伝導 (240 S/cm) と比較して数桁以上小さいことが予想される。したがって、通常イオン伝導度測定に用いられるインピーダンス法などは適用することは困難である。そこで、 $^7\text{Li-NMR}$ を測定し、リチウムイオンの結晶内での動的挙動を推定した。図4に室温および 123 K において測定したシグナルを示す。低温において明らかに線幅の増大が見られ、温度低下に伴いリチウム

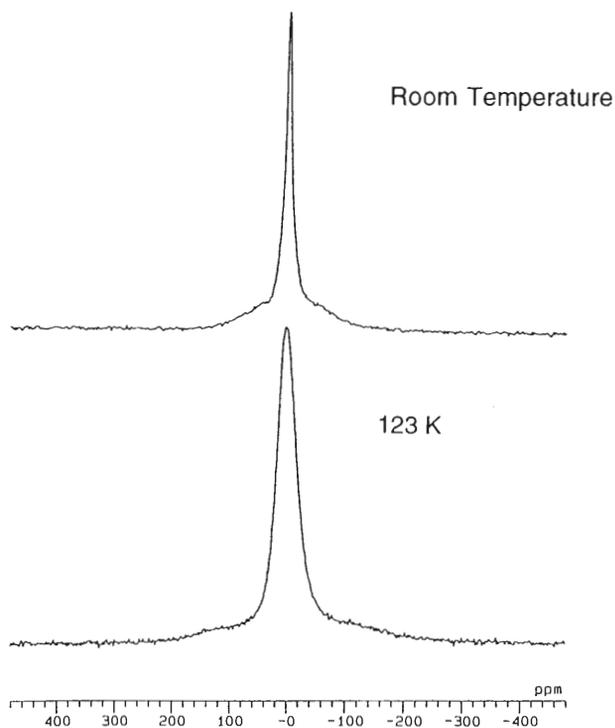


図4 $^7\text{Li-NMR}$ スペクトル

イオンの運動が緩やかになることが示唆される。しかしながら、この様な線幅の増大はリチウムイオンに隣接するクラウンエーテル環の運動の停止に伴って起こ

る可能性もあり、さらに詳細な検討が必要である。

5. 今後の展望

上に述べた物質の他にも、現在までに種々のアルカリ金属イオンやクラウンエーテルの組み合わせについて結晶作製を行ったが、多くの場合、同様に結晶内にイオンチャンネルが形成することが判明した。したがって、この系はイオンチャンネル—分子性導体ハイブリッド系とも言うべき、一連の物質系を形成する可能性がある。

この物質系に対する興味は2点に分けられる。1つは分子性導体の側面からの興味である。これまで報告された分子性導体においてはカウンターイオンが並進運動可能な系は知られていなかった。カウンターイオンの運動は電子の見るポテンシャルに大きな摂動を与えることから、イオン伝導—電子伝導ハイブリッド系としての新たな電子機能発現が期待される。もう一つは人工イオンチャンネルという側面からの興味である。生体内でイオンチャンネルが担う役割の重要性は

今更に指摘するまでもなく、また生体系を模倣した分子機能素子実現を目指して種々の人工イオンチャンネルが構築されている^[4,5]。この系で特筆すべきは、イオンチャンネルが電子系とカップルしている点である。したがって、電子系を制御することにより例えばイオン流束を制御出来る可能性もあり、イオンチャンネルの新たなモデル系を与えるものとして興味深い。

いずれの場合も、単結晶だけではなく薄膜系に展開することでデバイス応用等への可能性が開けるものと思われる。既に金属(dmit)₂錯体のLB膜については報告している^[6,7]。本系についても今後LB膜化の検討を行う予定である。

謝 辞

本研究はウエールズ大学 Underhill 教授、ケンブリッジ大学 Friend 博士および物質工学工業技術研究所本田一匡博士との共同研究である。また、ICP-MS を測定して頂いた物質工学工業技術研究所野々瀬菜穂子博士に深謝する。

【参考文献】

- [1] P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clarck and A. E. Underhill, *Coordination Chemistry Reviews*, 110, 115 (1991).
- [2] T. Nakamura, A. E. Underhill, A. T. Coomber, R. H. Friend, H. Tajima, A. Kobayashi and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, 34, 870 (1995).
- [3] R. A. Clarck and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 228 (1989).
- [4] M. J. Pregel, L. Jullien and J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1637, 1992.
- [5] M. R. Ghadiri, J. R. Granja and L. K. Buehler, *Nature*, 369, 301 (1994).
- [6] H. Isotalo, J. Paloheimo, Y. F. Miura, R. Azumi, M. Matsumoto and T. Nakamura, *Phys. Rev. B*, 51, 1809 (1995).
- [7] Y. F. Miura, H. Isotalo, K. Kawaguchi, T. Nakamura and M. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1705 (1993).

ワイドギャップ ZnSe/MgS 超格子の形成と評価

光材料研究分野 植 杉 克 弘, 大日向 利 朗, 熊 野 英 和, 末 宗 幾 夫

II-VI 族化合物半導体の新しい材料系として ZnSe/MgS 超格子を提案し, その作製を試みた。MgS は自然には岩塩構造をとるが, 閃亜鉛構造の MgS の形成ならびに ZnSe/MgS 超格子の形成に成功した。超格子は 3000 Å 程度の膜厚まで格子緩和なく GaAs 基板にコヒーレント成長することが可能である。ZnSe 井戸幅の減少と共にフォトルミネッセンスピークのブルーシフトが観察され, 作製した ZnSe/MgS 超格子において量子閉じ込めが生じていることを確認した。

1. はじめに

青緑色半導体レーザーを実用化するためには, ヘテロ構造のバンドオフセットを大きくとり, キャリアを効率よく閉じ込める必要がある。ZnSe を活性層として青色レーザーを作製する場合, GaAs 基板に格子整合し, バンドオフセットが十分大きくとれる材料の開発が必要である。本研究では, 新しい材料系として ZnSe/MgS 超格子を提案し, その作製を試みた。MgS は格子定数が基板の GaAs に近く, エネルギーギャップが約 4.5 eV と II-VI 族化合物半導体中で最も大きい^[1]。また, この系では伝導帯と価電子帯のバンドオフセットがそれぞれ 0.67 eV, 1.01 eV と大きく理想的なバンド構造をとることができ, 十分なエキシトンの量子閉じ込めが可能となる。しかしバルク結晶の MgS は岩塩構造をとり, 閃亜鉛構造の MgS の形成はこれまで報告されていない。今回, 閃亜鉛構造の MgS ならびに ZnSe/MgS 超格子の形成に初めて成功したので報告する。

2. 実 験

有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法を用い, S. I. GaAs (001) 基板上に ZnSe/MgS 超格子を作製した。MO 材料は DEZn, DESe, (MeCp)₂Mg, DiPS を用い, 成長温度は 490°C である。成長過程は基板表面からの He-Ne レーザー (6328 Å) の多重反射光強度変化測定により評価した。超格子構造の評価は, 高分解能 X 線

回折 (HRXRD) 測定 (1.5406 Å), フォトルミネッセンス (PL) 測定 (He-Cd レーザー; 3250 Å) により行った。

3. 結果および考察

図 1 は ZnSe/MgS 超格子の X 線回折パターンを示す。GaAs (004) ピークの周りに超格子構造に特徴的なサテライトピークが観察される。これは MgS が閃亜鉛構造をとり, 良質な超格子構造が作製されていることを示唆する。0 次ピーク位置から超格子構造の平均格子定数 $a_{\perp av} = 5.607 \text{ \AA}$, サテライトピークの間隔から 1 周期の膜厚 $L = 92.4 \text{ \AA}$ を得る。また, 超格子は 3000 Å 程度の膜厚まで格子緩和なく GaAs 基板にコ

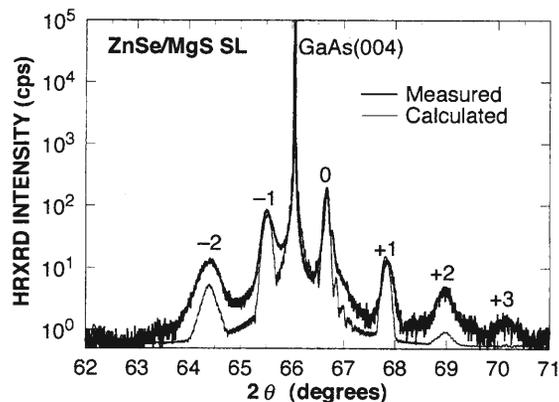


図 1 ZnSe (49.8 Å)/MgS (42.6 Å) 超格子の X 線回折パターン。

ヒーレント成長することが可能であることがわかった。

閃亜鉛構造の MgS の物性パラメータは知られていないため、X線回折測定だけでは ZnSe と MgS の各々の膜厚 (L_{ZnSe} , L_{MgS}) を求めることができないので、本研究では各々の膜の成長における多重反射光強度変化から膜厚を求めた。ZnSe と MgS の膜厚の増加による光強度変化をそれぞれ Δr_{ZnSe} , Δr_{MgS} とすると、 $\Delta r_{\text{ZnSe}}/\Delta r_{\text{MgS}} = n_{\text{ZnSe}}L_{\text{ZnSe}}/n_{\text{MgS}}L_{\text{MgS}}$ である。ここで n_{ZnSe} , n_{MgS} は各々の膜の屈折率で、modified single-effective-oscillator model^[2] を用いて計算すると、 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ では $n_{\text{ZnSe}} = 2.578$, $n_{\text{MgS}} = 2.206$ となる。この超格子では $\Delta r_{\text{ZnSe}}/\Delta r_{\text{MgS}} = 1.37$, $L = 92.4 \text{ \AA}$ であるため、ZnSe と MgS の膜厚はそれぞれ 49.8 \AA , 42.6 \AA となる。

ZnSe 膜と MgS 膜中の界面に垂直方向の格子定数をそれぞれ $a_{\perp\text{ZnSe}}$, $a_{\perp\text{MgS}}$ とすると、 $L/a_{\perp\text{av}} = L_{\text{ZnSe}}/a_{\perp\text{ZnSe}} + L_{\text{MgS}}/a_{\perp\text{MgS}}$ である。ZnSe が GaAs 基板上にコヒーレント成長した場合、 $a_{\perp\text{ZnSe}} = 5.688 \text{ \AA}$ であるので、MgS 膜の格子定数は $a_{\perp\text{MgS}} = 5.515 \text{ \AA}$ となる。MgS の弾性定数はわからないため、ZnSe あるいは ZnS の弾性定数を用いて MgS の格子定数 ($a_{0\text{MgS}}$) を求めると、ZnSe では 5.590 \AA , ZnS では 5.592 \AA となる。他の試料についても同様な計算を行い MgS の格子定数を求めた結果、 $a_{0\text{MgS}} = 5.59 \text{ \AA}$ となった。図 1 の細線は、得られたパラメータを用いてシミュレーションした結果を示す。測定結果を良く再現することがわかる。

図 2 は ZnSe 井戸幅がそれぞれ 49.8 \AA , 69.4 \AA の超格子の 12 K での PL 測定結果を示す。PL ピークはバ

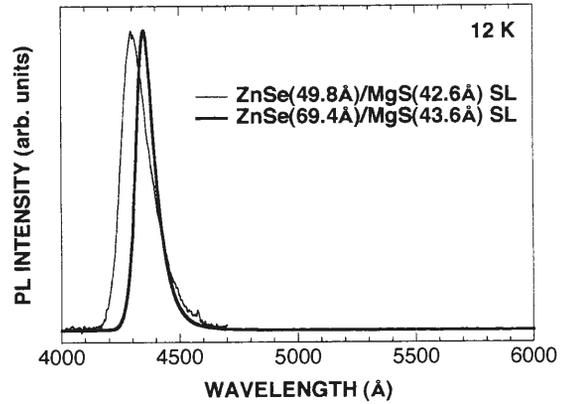


図 2 ZnSe/MgS 超格子の 12 K での PL スペクトル。

ルク ZnSe のギャップよりも短波長側に見られ、ZnSe 井戸幅の減少と共に理論に一致した PL ピークのブルーシフトが観察された。これより、作製した ZnSe/MgS 超格子において量子閉じ込めが生じていることがわかる。

4. まとめ

本研究では、ZnSe/MgS 超格子を作製し、その構造評価および光学評価を行った。閃亜鉛構造の MgS ならびに ZnSe/MgS 超格子の形成に成功し、MgS の格子定数 $a_{0\text{MgS}} = 5.59 \text{ \AA}$ を得た。また、作製した ZnSe/MgS 超格子による量子閉じ込め効果を確認した。しかし、得られた X線回折パターンや PL スペクトルの半値幅は広く、界面のゆらぎが大きいと考えられるため、今後は界面制御による超格子構造の改善を行う予定である。

【参考文献】

[1] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1620 (1991).

[2] M. A. Fromowitz, Solid State Communications 15, 59 (1974).

2次元フォトニック格子のバンド構造と透過スペクトル

量子機能素子研究分野 迫田和彰

周期的に変調された誘電率をもつ物質（フォトニック格子）中では、電磁モードの存在しない周波数領域を作り出すことが可能である。このような物質では光の自然放出が抑制されるなど、極めて特異な新現象が数多く予言されており、また、低しきい値・高効率の半導体レーザーへの応用などが期待される。本研究では2次元格子について数値解析を行ない、バンドギャップや非結合モードに起因する低透過率領域の存在等、フォトニック格子の基礎的な光学特性を明らかにした。

1. はじめに

原子が周期的に配列した結晶中における電子の場合と同様に、周期的に変調された誘電率をもつ物質（フォトニック格子）中の電磁場はフォトニックバンドを形成する^[1-3]。誘電率が一定の条件を満たすと、電磁モードの存在しない周波数領域（フォトニックバンドギャップ）が現れ、自然放出や双極子相互作用の抑制、フォトンと原子の束縛状態やギャップ内局在モードの出現等の、特異な新現象が理論的に予測され、その一部は実証されつつある。特に、レーザー発振に関与する電磁モード以外について自然放出を抑制することにより、低しきい値・高効率の半導体レーザーへの応用が期待されることから、この数年フォトニック格子に関する研究が活発に行なわれてきた。

光の波長オーダー（サブミクロンオーダー）での誘電率の大きな変調が難しいため、純理論研究を除くと、これまでの研究は試料作製の容易なマイクロ波領域を対象にしてきた。最近、当研究室においてキャピラリプレート^[4]の作製技術を利用して、近赤外部にギャップをもつ2次元フォトニック格子の製作に成功した^[1-3]。本小文では、これに関連して申請者が行なった、2次元格子のバンド構造と透過スペクトルの数値解析を中心に解説する。

2. バンド構造

図1に、酸化鉛（誘電率2.7）中に形成した円柱空洞から成る、2次元正方格子のバンド構造の計算結果を示す^[4]。光には2つの偏光状態が存在するが、図1には磁場が円柱軸に平行（H偏光）の場合を示した。バンド構造は、フォトニック格子中の電磁場と周期的に変調された誘電率をフーリエ展開してマクスウェル方程式に代入し、得られた固有値方程式を数値的に解いて求めた（平面波展開法）。図1には、群論から求まる固有モードの空間対称性も合せて示した。例えば、Aと記したモードでは、円柱軸と光の波数ベクトルが張

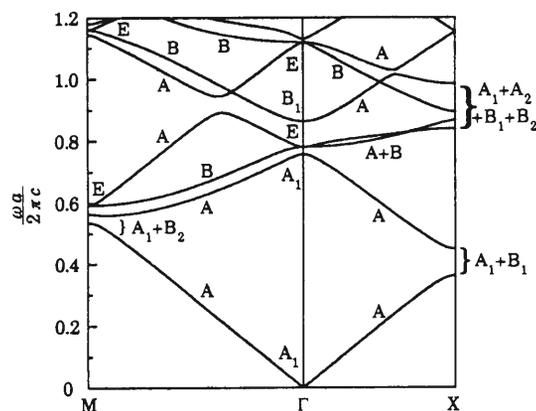


図1 円柱空洞から成る2次元正方格子のフォトニックバンドの一例。磁場が円柱の軸に平行（H偏光）の場合。縦軸は、格子定数aと光速cで無次元化した光の周波数。

る平面に関して波動関数が対称，Bと記したモードでは反対称である。

3. 透過スペクトル

同じく，平面波展開法を用いて，透過，反射，および，ブラッグ散乱スペクトルを計算することが出来る^[5,6]。図2は，図1で想定した試料の反射スペクトルで，正方格子の対角線方向（図1では Γ 点からM点方向に相当）に光が入射する場合の計算結果である。図中，黒丸はH偏光，白丸はE偏光（電場が円柱軸に平行）の場合を示す。この図で特徴的なことは，周波数（格子定数 a と光速 c を用いて無次元化）が $0.9\sim 0.95$ にかけて，高反射率の領域が見られることである。この領域にはBモードがそれぞれ1つだけ存在するが，入射平面波が前記の鏡映面について対称であるのに対してBモードが反対称であるため，試料の境界面でミスマッチングが起こり，入射光が試料に侵入できない。このため，このような高反射率領域となって現れる。このことから，Bモードを非結合モードとも呼ぶ。

この他にも，バンドギャップに対応する低透過率の周波数領域などが計算から求まるが，上記の非結合モードによる特徴的なスペクトルと合せて，最近の実験で確認された^[1,7,8]。

4. 今後の展望

以上の研究から，2次元格子の光学特性については

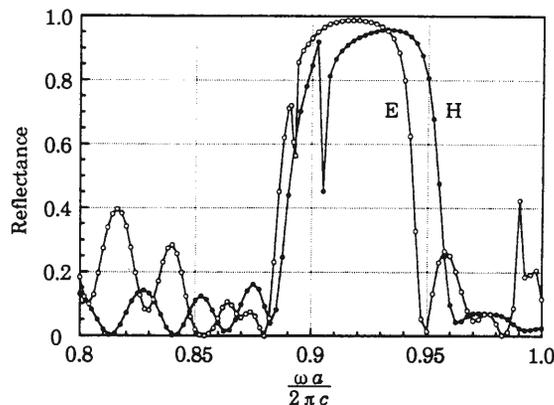


図2 図1の試料の反射スペクトル（計算結果）。黒丸はH偏光，白丸はE偏光の場合。横軸は，無次元化した光の周波数。周波数が $0.9\sim 0.95$ にかけて，非結合モードに起因する高反射率（低透過率）の領域が見られる。

概ね理論解析を完了した。今後は，3次元格子の光学特性，および，フォトニック格子中における量子光学に重点を移す予定である。また，当研究室では前記の2次元格子に加えて，半導体をベースとする3次元格子の製作に取り組んでおり，冒頭で述べた自然放出の抑制等の新現象について，実験・理論の両面から解明・実証する予定である。

【参考文献】

- [1] 井上，追田和彰，電子科学研究，2，1（1994）。
- [2] K. Inoue, M. Wada, K. Sakoda, A. Yamanaka, M. Hayashi, and J. W. Haus, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1463（1994）。
- [3] 井上，追田，和田，固体物理，30，131（1995）。
- [4] K. Sakoda, Phys. Rev. **B52**, 7982（1995）。
- [5] K. Sakoda, Phys. Rev. **B51**, 4672（1995）。
- [6] K. Sakoda, Phys. Rev. **B52**, 8992（1995）。
- [7] M. Wada, K. Sakoda, and K. Inoue, Phys. Rev. B（印刷中）。
- [8] K. Inoue, M. Wada, K. Sakoda, M. Hayashi, T. Fukushima, and A. Yamanaka, Phys. Rev. B（印刷中）。

半導体量子微結晶の 2光子共鳴スペクトルと電子構造

量子機能素子研究分野 井上久遠

我々自身が開発した原理的に新しい2光子共鳴分光法を駆使して、サイズが4 nmのCdS,並びに6 nmのCuBr微結晶の量子閉じ込め電子構造を調べた。それぞれの系に特有な、量子閉じ込め効果による新しい固有状態をはじめて見出した。

1. 研究目的と背景

サイズ(R)が10 nm以下の半導体微結晶では、量子閉じ込め効果が顕著になり、素励起は3次元バルクの状態とは全く異なる。バルク状態の励起子の直径を r_B として、 $R < r_B$ では、価電子帯、伝導帯はそれぞれ個別に量子化されて、対称性に依拠して1s, 1p, 1d, 2s, 2p, …のように離散的な固有状態をもつと予想されている。一方、 $R > r_B$ では、励起子の重心運動が量子化されて、励起子の包絡関数が1s, 1p, …のように角運動量量子数をもつはずである。前者を強閉じ込め系、後者を弱閉じ込め系と呼ぶ^[1]。新しい電子系として、また将来の有望な素子として、ガラス中に希薄に成長させた球状の微結晶を主な対象に研究が活発化している。しかしながら、電子構造は未だ殆ど解明されていない。1光子遷移を利用した分光法以外に、解明のための適切な観測手段がないためである。

2. 2光子共鳴分光法と実験

電子状態は角運動量、およびパリティが良い量子数となるために、例えば、強閉じ込め系では価電子帯から伝導帯の遷移は、1光子遷移では1Sh-1Se, 2Sh-2Se, …のみに限られるのに対し、2光子遷移では他の量子状態間の遷移が殆どの場合、許容となる。2光子吸収量を直接観測する方法は、これらの系では有用ではない。このため、我々が開発してきた原理的に新しい2光子共鳴分光法、すなわち2光子エネルギーが電子遷移に共鳴した場合に生じるハイパーラマン

(HR)分光法^[2,3]とSHG(光第2高調波発生)分光法^[4]が有用であると考えて研究を行った。実験方法は、自作した波長が可変のTiサファイアレーザーを試料に照射し、散乱される光を高感度で検出し、それらの2光子励起スペクトルを観測した。

3. 観測結果

a. 強い閉じ込め系の例：半径2.0 nmのCdS微結晶
—図1に最低励起エネルギー近傍で観測される2光子共鳴散乱スペクトルの例を示す(300K)。 $2h\omega_0$ ($h\omega_0$ ；入射フォトンエネルギー)の位置の鋭いスペクトルがSHG信号であり、さらに縦波LO光学フォノンのエネルギーだけシフトしたスペクトル(HR信号)が観測されている。それぞれの信号強度の入射フォトンエネルギー依存性と、1光子吸収スペクトル(OPA)との比較を図2に示す。相互のピーク位置がずれていることがわかる。この比較から、価電子帯、伝導帯ともに量子化された1p準位が存在することがわかった^[5]。

b. 弱閉じ込め系の例：半径3.2 nmのCuBr微結晶
—量子数 $n=1, l=0$ の Z_{12} , 1S励起子(挿入図の最低エネルギーのピーク)の領域で観測したスペクトルの例(2K)を図3に示す。共鳴SHG信号とLOフォノンによる共鳴HR信号が観測される点はCdSと同様である。励起フォトンに依存しないブロードな信号は、励起子の再結合による発光スペクトルである。2光子エネルギーを大きくしていくと、5番目までのLOフォノン信号が観測される。観測されるLOフォノンの数は $2h\omega_0$ とOPAの低エネルギー端の値の差

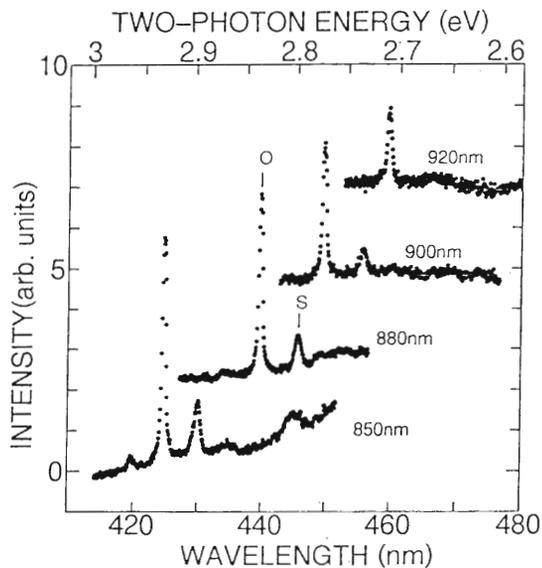


図1 CdS 微結晶の2光子共鳴散乱スペクトルの例。O, S はそれぞれ共鳴 SHG, 共鳴 HR 信号を示す。

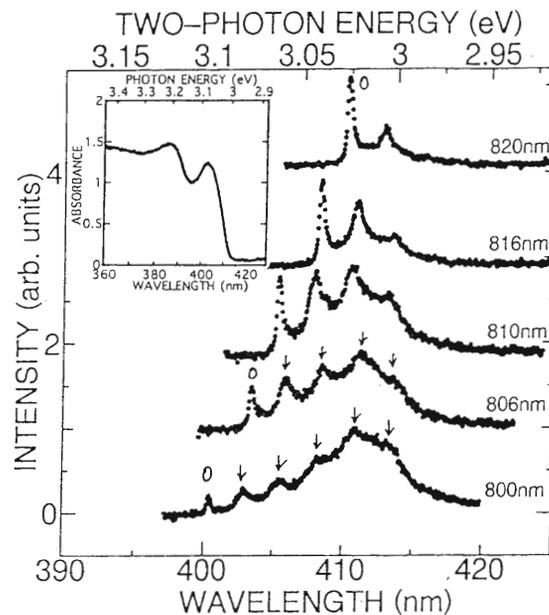


図3 CuBr 微結晶の2光子共鳴散乱スペクトルの例 (2 K)。そう入図は OPA スペクトル。

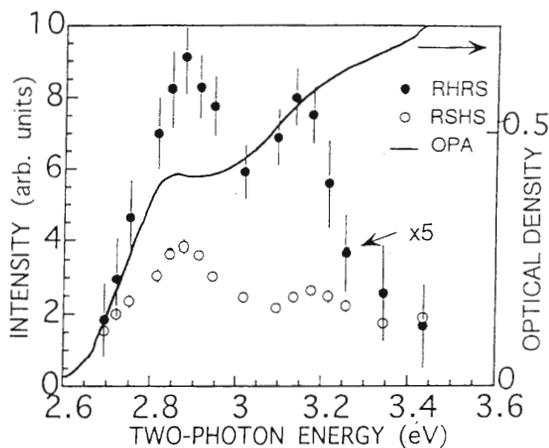


図2 CdS 微結晶の共鳴 SHG (o), 共鳴 HR 信号 (o) 強度の2光子励起スペクトル。

で決まっている^[6]。サイズの分布を考えると、この分光法はサイト (サイズ) 選択分光になっている。従って、観測されている信号は高次の HR 散乱信号というよりは、ホットルミネッセンス的である。この観点に立つと、この系では励起子自身ではなく、励起子-LO フォノンが強く結合した状態が真の固有状態であることを示している。つまり“分子的”になっている。また、励起子と、電荷を持った LO フォノンとの相互作用がサイズが小さくなると共に強くなっている。

以上をまとめると、半導体微結晶の素励起、並びに素励起間の相互作用の解明に、2光子共鳴分光法が優れた手段を与えることを実証した。同時に、量子微結晶に特有な新しい固有状態の存在も明らかにした。

【参考文献】

- [1] Al. L. Efros and A. L. Efros : Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [2] K. Inoue, et al. : Phys. Rev. B**45**, 8807 (1992).
- [3] 井上久遠, 南不二雄: 固体物理, 26 巻, 5 号, 1 (1991).
- [4] 南不二雄, 井上久遠: 日本物理学会誌, 50 巻, 6 号, 455 (1995).
- [5] A. V. Baranov, K. Inoue, K. Toba, A. Yamanaka, V. I. Petrov and A. V. Fedorov: Phys. Rev. B, to be published.
- [6] K. Inoue, A. V. Baranov and A. Yamanaka: Physica B, 印刷中.

Amphiphilic Electron Donors and Acceptors for Oriented Supramolecular Assemblies

分子認識素子研究分野 Olaf Karthaus

Introduction

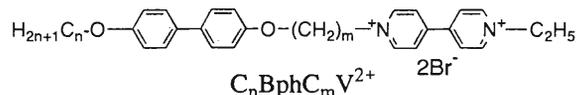
Amphiphilic molecules have a variety of functions in biological systems. They consist of hydrophobic and hydrophilic groups and due to this amphiphilicity these molecules selforganize spontaneously in aqueous environment and often form bilayer membranes in which the hydrophilic headgroups are oriented towards the water phase and the hydrophobic tails aggregate to a lipophilic membrane.

Besides the purely passive function of compartmentation, e.g. in the cell membrane to protect the cytoplasm from the extracellular environment, these bilayer membranes also exhibit many functions in which the selforganized molecules are actively involved, e.g. transport of mater or signals, signal transduction, cell-cell interaction or energy conversion. In biological systems, these bilayer membranes consist of a mixture of many components in which the role of the single molecule is often not well understood. In order to provide simple systems for investigation of bilayer membranes, synthetic molecules have been prepared and it could be shown that these artificial systems exhibit many functions of the natural cell^[1,2]. The approach via artificial systems also has the advantage that molecular interactions can be studied not only in bilayer membranes, but also in monomolecular films at the air-water-interface, in cast films or in polymer gels.

In the following I will introduce 2 systems of purely synthetic compounds which show distinct functions

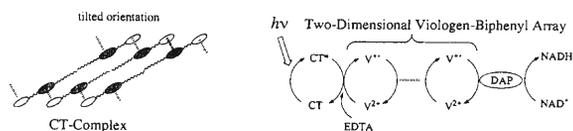
of natural bilayer membranes, namely

- photochemical charge generation coupled with a chemical reaction
- photochemical response of a membrane upon binding of trigger molecules
- *photochemical charge generation coupled with a chemical reaction*



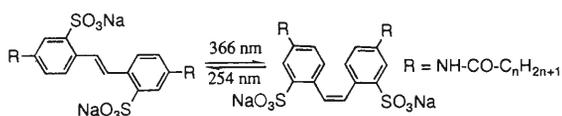
This system is composed of molecules which contain a hydrophobic biphenyl chromophore and a hydrophilic viologen electron acceptor. Both moieties are separated by a flexible alkyl spacer. Depending on the length of the spacer unit, the molecular orientation within the bilayer aggregates is either interdigitated or tilted.^[3] The control of molecular orientation via a spacer between two chromophores is not only limited to this special case, but is rather a general phenomena that occurs in many molecules, having a variety of hydrophilic and hydrophobic chromophores. In the case of the tilted oriented molecules in the bilayer membrane, a charge transfer complex can be observed. It could be shown that this CT complex can be excited with visible light and in the presence of an artificial electron donor (EDTA) the viologen radical ($\text{V}^{\cdot+}$) can be produced. This radical is stable in the absence of air. Incorporation of the bilayer mem-

brane together with the redox active enzyme diaphorase (DAP) into a crosslinked polyacrylamide gel stabilizes the supramolecular array and offers the possibility to conduct a cascade reaction in which the viologen radical is oxidized to viologen (V^{2+}) by the diaphorase. DAP on the other hand, can be used to reduce NAD^+ to NADH. Thus this cascade reaction is a simple example for a photochemical driven molecular reactor for the synthesis of biologically active molecules (in this case NADH)

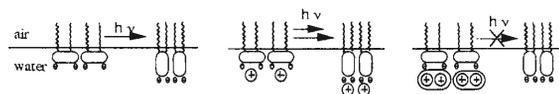


- *photochemical response of a membrane upon binding of trigger molecules*

Acylated stilbene sulfonates are able to form stable supramolecular assemblies in monomolecular films at the air-water interface. In addition to the sulfonate binding sites for cations, the stilbene chromophore exhibits a second function, the shape-change of the aromatic unit due to *trans-cis* photoisomerization.



This isomerization reaction can be performed at the air-water interface or in aqueous bilayer membrane solutions. Upon irradiation the overall shape of the stilbene amphiphile changes and as a consequence the properties of the monomolecular film (molecular orientation, stiffness, area per molecule) can be controlled. By addition of cations to the aqueous subphase under the *trans*-stilbene monolayer, ion exchange at the interface takes place and the sodium ion is replaced by the corresponding cation of the subphase. This exchange strongly depends on the nature of the ion (inorganic or organic cation) and its charge (mono-, di-, or tri-cation). This process of molecular recognition is very sensitive and can be monitored at very low cation concentrations (100-500 nM).



Furthermore, this complexation alters the photochemical response of the stilbene sulfonate chromophore upon irradiation. Inorganic cations (e.g. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) accelerate the photoreaction, whereas organic cations (e.g. pyridinium, viologen) slow down the photoreaction. This is a simple example where a photochemical response of a supramolecular assembly can be controlled by the molecular recognition of a trigger molecule.

[1] T. Kunitake, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 709 (1992)

[2] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 113 (1988)

[3] M. Shimomura et al., *Supramolecular Science* **1**, 33 (1994)

ラット灌流脳による酸素代謝の分光学的研究

超分子分光研究分野 野村保友

要 約

血液を含まないラット灌流脳を用いて低酸素時の神経活動とチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態を検討した。低酸素により自発脳波はチトクロームオキシダーゼの酸化還元と関係なく抑制されるが、低酸素時に抑制性シナプスを遮断するとチトクロームオキシダーゼの酸化還元に強く依存した。脳波が完全に抑制される低酸素で強制的に活性化するとミトコンドリアのエネルギー産生に障害が起きた。酸素供給不足に対して脳はエネルギーを残してその活動を休止する。

イントロ

一般に脳への酸素供給が不足すると高エネルギーリン化合物は減少するが、解糖系の促進やクレアチンリン酸などによって大きな減少を避ける仕組みがある。低酸素の時の脳機能の低下を検討するために、灌流脳モデルを用いて、呼吸鎖の末端酵素チトクロームオキシダーゼの酸化還元状態と脳の神経活動の関係を調べた。

Hoshiら^[1]は単離ミトコンドリアを用いて呼吸鎖の末端酵素であるチトクロームオキシダーゼのヘムと銅の異なる酸素依存性を報告した。銅は酸素濃度だけに依存するがヘムはエネルギー状態や呼吸速度にも依存していた。チトクロームオキシダーゼの分光測定を困難にするヘモグロビンを含まない脳灌流モデルを用いると、脳のヘムと銅の酸化還元状態の同時測定が可能になり、ミトコンドリアの酸素濃度ばかりでなくエネルギー状態を連続的にモニターできる。従来ほとんど報告されていない定量的に解析した脳波とチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態の関係、あるいは興奮時と非興奮時のこれらの関係を明らかにしたい。

実験方法

Inagaki and Tamura^[2]に従った。手短かに述べると、内頸動脈から必要な酸素濃度に調製したフルオロカーボン灌流して、脳波を記録しながらチトクロームオキシダーゼのヘムと銅をそれぞれ605–622 nmと830–780 nmで2チャンネルの2波長分光法で連続的にモニターした。

結 果

図1-Aに低酸素時の自発脳波とチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態の関係を示した。灌流液の酸素濃度を低下させると自発脳波の振幅は減少したが、特にベータ波が弱くなった。ヘムと銅の酸化還元挙動は異なっており、ヘムは銅よりも強く還元された。低酸素による自発脳波の変化はチトクロームオキシダーゼの還元より敏感であり、自発脳波の抑制は酸化的リン酸化の影響をあまり受けていないと考えられた。

さまざまな酸素濃度でPTZを投与して、発作の強さとチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態の関係を調べた(図1-B)。60%酸素化灌流では発作波は弱くヘムと銅はコントロールより強く還元されていた。図2に示したように40%酸素化灌流では自発脳波は消失したが、PTZによって弱く持続時間の短い発作波が出現した。再酸素化によって発作波は出現せず、ヘムは銅と同様に1相性に還元された。20%では発作を起こせないが再酸素化によって発作波が出現した。0%では発作を起こさず、再酸素化によっても発作波は観察されなかった。酸素濃度の低下とともにPTZによる発作波は弱くなるが、コントロールとは異なり、ヘムの酸化還元に強く依存した。

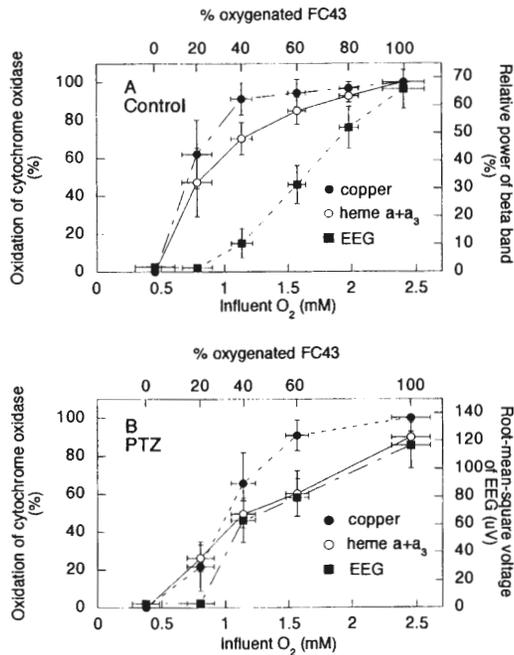
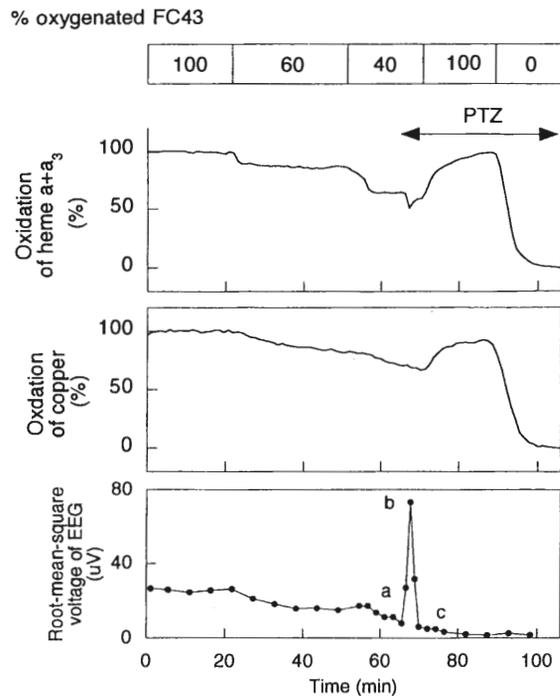


図1 低酸素時の神経活動とチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態との関係 A. 自発脳波 B. PTZ に対する応答の強さ

考 察

Matsunaga et al.^[3] が報告しているように Hoshi et al.^[1] の in vitro calibration を灌流脳に適用すると脳組織の二つの異なるエネルギー状態を分光学的に観察することができる。(1) energized state にあるときにはヘムは銅よりも早く還元され三相性を示す。(2) uncoupled state にあるときにはヘムと銅は同じ還元曲線を示す。

図1-A に示したように 40%酸素化 FC 43 への酸素濃度の低下に伴って脳波はほとんど平坦になった。この条件では酸素消費速度だけがわずかに減少するがヘムと銅は 70%以上酸化されていた。これは脳組織がエネルギー不足になっていないことを示唆している。実際、図2 では脳波が平坦になる厳しい低酸素でも PTZ の投与によって典型的なスパイクが現れた。しかし神経活動の活性化は予備の ATP を使い果たすことによって一過性のものだった。これは再酸素化によって神経活動が回復しないという図2の結果によって確かめられた。さらに再酸素化後の急性低酸素によってヘムと銅は一相性で還元された。これはミトコンドリ



EEG traces

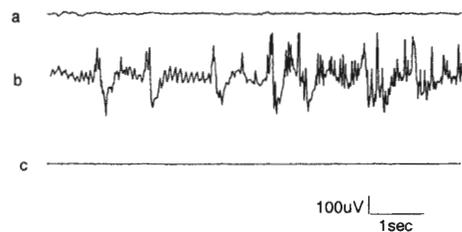


図2 脳波が完全に抑制される低酸素で投与した PTZ に対するチトクロームオキシダーゼの酸化還元状態と神経活動の応答

アの脱エネルギー状態の特徴である。したがって、神経活動の抑制はエネルギー低下によるものではないと結論づけた。

PTZ は抑制性ニューロンの GABA antagonist として機能して実験的な発作を引き起こす。低酸素下では興奮性と抑制性ニューロンの両方の活性がすばやく低下することが報告されている。好気条件下で PTZ を投与すると興奮性ニューロンが、自発脳波では抑制性ニューロンが機能を低下させている可能性がある。さらにチトクロームオキシダーゼより酸素親和性が低い神経伝達物質に関係した酵素系の寄与も考えられる。

【参考文献】

- [1] Hoshi, Y., Hazeki, O., and Tamura, M., J. Appl. Physiol., 74, 1622 (1993)
- [2] Inagaki, M., and Tamura, M., J. Biochem., 113, 650 (1993)
- [3] Matsunaga, A., Nomura, Y., and Tamura, M., Oxygen Transport to Tissue 17, 305 (1995)

偏光解消法による膜タンパク質分子運動の測定

細胞機能素子研究分野 荒 磯 恒 久, 菊 川 峰 志

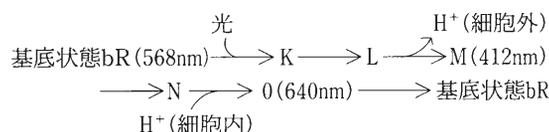
膜タンパク質として、光エネルギー変換タンパク質であるバクテリオロドプシンを取り上げ、レーザーフォトリソスと吸収偏光解消法により膜内でのタンパク質の回転運動を測定した。これにより光励起状態におけるコンフォメーション変化がタンパク質間の相互作用を変化させることが見いだされた。

1. はじめに

細胞機能の発現においてその中心的役割を演じる生体膜は、直接機能を発揮するタンパク質と機能発現の場を作る脂質二重層膜を主な構成成分としている。タンパク質は機能を発現する上でコンフォメーションを変化させ、また脂質二重層膜は流動的性質を持ってそれを支えている^[1]。したがって生体膜の機能発現のメカニズムを理解する上で、このようなタンパク質及び脂質類の分子運動の特徴を知ることは重要な意味を持つ。我々は主としてナノ秒 (ns) 領域で運動する膜脂質分子運動を蛍光偏光解消法で測定する方法を確立してきたが、さらにマイクロ秒 (μ s) からミリ秒 (ms) で起こる膜タンパク質の回転運動を吸収偏光解消法により測定する方法を検討した。この方法によりバクテリオロドプシンの膜内での回転運動を測定し、タンパク質相互作用が光励起により誘起される現象を見出した。

2. バクテリオロドプシン

バクテリオロドプシン (bR) は、高度好塩菌の体表に存在する紫色の膜領域—紫膜—に含まれる膜タンパク質であり、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) 輸送する機能を持つ。bR タンパク質の内部には紫膜の膜面にほぼ平行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には、レチナールの光異性化をはじめとする分子のコンフォメーション変化により、次のようなフォトサイクルが存在する^[2]。



ここで、K, L, M, N および O は反応中間体であり吸収スペクトルにより区別できる。今回の実験条件では、基底状態 bR, M, および O 中間体の3種が観測される。レチナールは棒状の分子であり、分子軸に沿って振動する光波を選動的に吸収する。このため、偏光フラッシュ光を励起光とすれば、励起光の偏光方向にほぼ平行に長軸が配向しているレチナール分子が選択的に励起され、そのレチナールを含む bR タンパク質がフォトサイクルに入る。この状態で吸収偏光の時間変化を測定することにより bR タンパク質の回転運動を知ることができる。

3. 測定

測定系の概念図を図1に示す。励起光には Nd-YAG レーザー (Quanta-Ray, DCR-2) の第二高調波 (532 nm) を縦偏光で使い、モニター光には Xe ランプを用い試料の前後にモノクロメーターと偏光子を配置し波長と偏光方向を制御した。試料を透過した光の偏光吸光度の変化を $A_V(t)$ 及び $A_H(t)$ とすると、吸収異方性 $r_A(t)$ は

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

として定義され、この時間変化を解析することにより分子運動の情報を得ることができる。

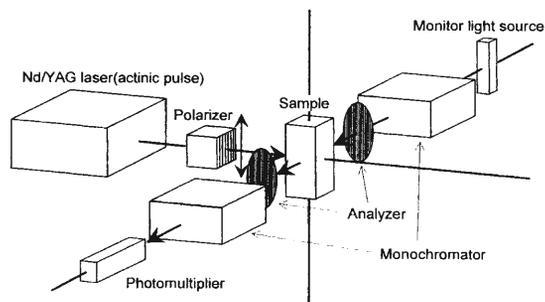


図1 フラッシュフォトリシスー吸収偏光測定装置の概念図

4. 結果・考察

縦偏光の励起パルス光により約10%のbRタンパク質を励起し、紫膜懸濁液の吸収異方性の時間変化を410 nm (主としてM中間体を測定)、570 nm (主として基底状態bRを測定) 680 nm (主としてO中間体を測定) の3波長で測定した。通常の懸濁液では異方性の時間変化に対する測定波長による相違はみられず、すべての波長で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。しかし懸濁液にエタノール(～1

M) を添加することで測定波長により異なった吸収異方性の変化が見いだされた。ここで測定に用いられた波長での光吸収には、基底状態bR、M中間体およびO中間体が寄与しているので、各々のbR種の運動を見積もるためには、単独のbR種に対する吸収異方性を求める必要がある。基底状態及び各中間体の吸収スペクトルを基にし、計算により求めた各bR種に対する吸収異方性の時間変化を図2に示す。これは、エタノール添加による特徴的な吸収異方性の変化は基底状態bRで起こり、吸収異方性の値は光励起直後に正の値をとり、その後減少して負の値をとることを示している。このような現象は光励起によってフォトサイクルに入ったbRの膜内回転運動が、フォトサイクルに入らなかったbRの膜内回転運動よりも遅いとして説明される。さらにMおよびO中間体の吸収異方性比の減少速度から、光励起中間体は膜内で回転していないと結論された。bRタンパク質は膜中で通常は3量体を形成する。エタノール添加により膜流動性が上昇して3量体構造がくずれ、bRタンパク質1個の回転が生じるものと考えられる。しかし光励起中間体は膜内での回転が抑制される。これは、光励起によるコンフォ

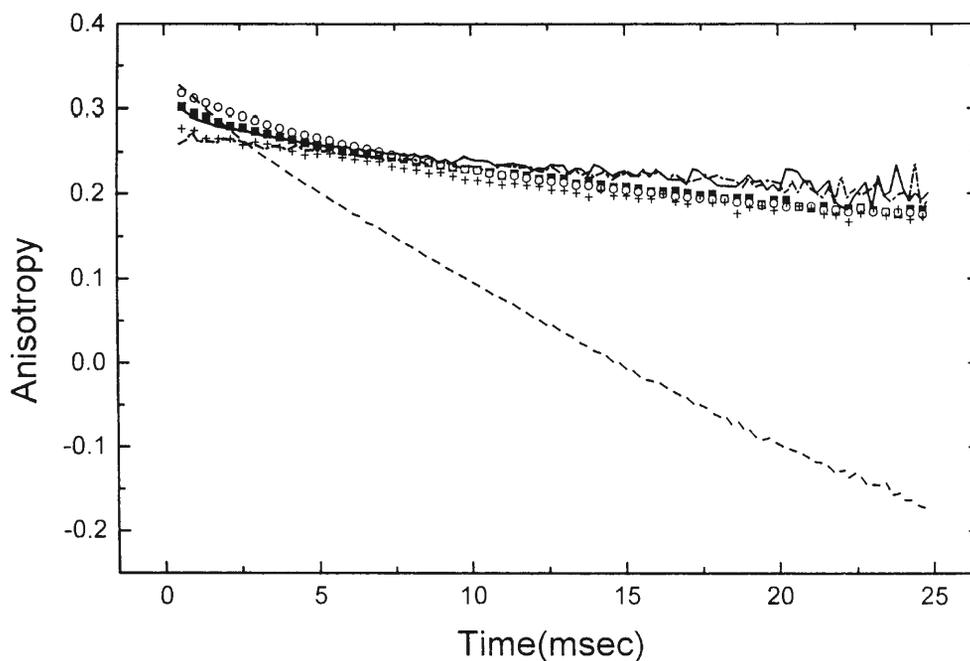


図2 光励起後の各bR種の吸収異方性の時間変化。エタノール非添加：基底状態bR (○), M中間体 (■) およびO中間体 (+)。1Mエタノール存在下：基底状態bR (---), M中間体 (—) およびO中間体 (-.-)。

メーション変化が、タンパク質間の相互作用を誘起していることを意味する。このような性質は、膜の流動性の上昇によって顕在化した、BR が本来有している性質であると考えられる。

(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。)

【参考文献】

[1] 荒磯恒久, 膜 (Membrane), **19**, 3 (1994)

Biophys. J. **15**, 955 (1975)

[2] Lozier, R. H., Bogomolni, R. A. and StoECKENIUS, W.,

自己相関蛍光法による制限酵素断片数の評価

細胞機能素子研究分野 金城 政孝

自己相関蛍光法 (FCS) は極微小領域における蛍光分子の分子運動に由来する光の「ゆらぎ」から、分子の大きさと分子数を直接測定する方法である。遺伝子は DNA 分子が結合して、全体として巨大な構造体を構成しているが、特異的な配列を認識して切断する制限酵素を用いると、遺伝子の配列に従ってその切り出される断片の長さや数が決まってくる。この時の分子数の増加を FCS により観察し、その定量化を試みた。

1. はじめに

特定の遺伝子配列を認識して DNA の共有結合を切断する酵素は制限酵素と呼ばれ現在約 500 種類が知られている。制限酵素が認識する配列はおもに四つから十数個の連続した DNA 塩基であり、従ってその配列の中の一つの DNA が突然変異などで変化するとそのサイトでは切断が起こらなくなる。この性質を利用する事で、遺伝子間の相違を見つける事が行われている。我々の遺伝子は DNA のつながりであり、その総数は約 3 ギガ塩基対である。人は姿や行動の違いからお互いに違う事が認識できるが、実際、遺伝情報も個人個人ですべて違っており、数百塩基から千塩基に一つの違いがあるといわれている。この DNA 配列に違いのある箇所と特定の制限酵素の認識配列が一致をすると切断された長さや数に相違が出てくる。これを RFLP (restriction fragment length polymorphism) と呼び、例えば、血縁関係や系統関係の検出に利用されている。RFLP の検出には一般にゲル電気泳動法がよく利用されているが、この方法は、比較的簡単な装置だけで行える反面、定量化が難しい事や非常に複雑な操作と二日程度の時間が必要とされるような短所がある。ヒトゲノム計画のような大規模な遺伝子や個体群を解析するということが必要になってきている現在、今までの方法に変わるまったく新しい方法の開発が望まれている。筆者はこれまでに FCS (Fluorescence Correlation Spectroscopy) の開発を進めており、

この測定法を DNA-DNA ハイブリダイゼーション法に応用し特定の DNA 配列の検出に利用してきた^[1,2]。FCS 法は極微小領域における蛍光分子の分子運動の「ゆらぎ」の測定と解析をとおして、分子の大きさや形状と分子数を直接測定する方法であり、その簡便性と必要とされる試料量の少なさなどから、生物材料を扱う時に非常に有利であると考えられている^[3]。

本研究は FCS 法が微小領域における単一分子検出法として利用できることに着目し、長鎖 DNA を制限酵素で切断した時の分子数増加過程を FCS により観察し RFLP の定量化を試みた。

2. 相関蛍光分光測定

アルゴンレーザー (514.5 nm, <0.5 mW) を倒立型蛍光顕微鏡の光源として用い、試料の蛍光強度の変化をピンホールを備えた光電子増倍管で検出しそれをデジタルコリレーターによりデータの蓄積と解析を行った。

用いた DNA 試料は一本鎖 M 13 mp 18 DNA を鋳型として用い、DNA ポリメラーゼとローダミンで修飾した塩基 (Rhodamine-dUTP) を含む基質を用いて合成した二本鎖 M 13 mp 18 DNA (7250 塩基対) である。制限酵素は HaeIII, HgaI, BsmA 1, BspM 1 を用いた。それぞれの酵素の認識配列と M 13 における切断サイトとその時の鎖長を図 1 に示す。酵素反応は全量 5 μ l で行い、FCS 法によって分子数の増加を観察した。一般に観察視野の平均分子数 (N) と蛍光の相関

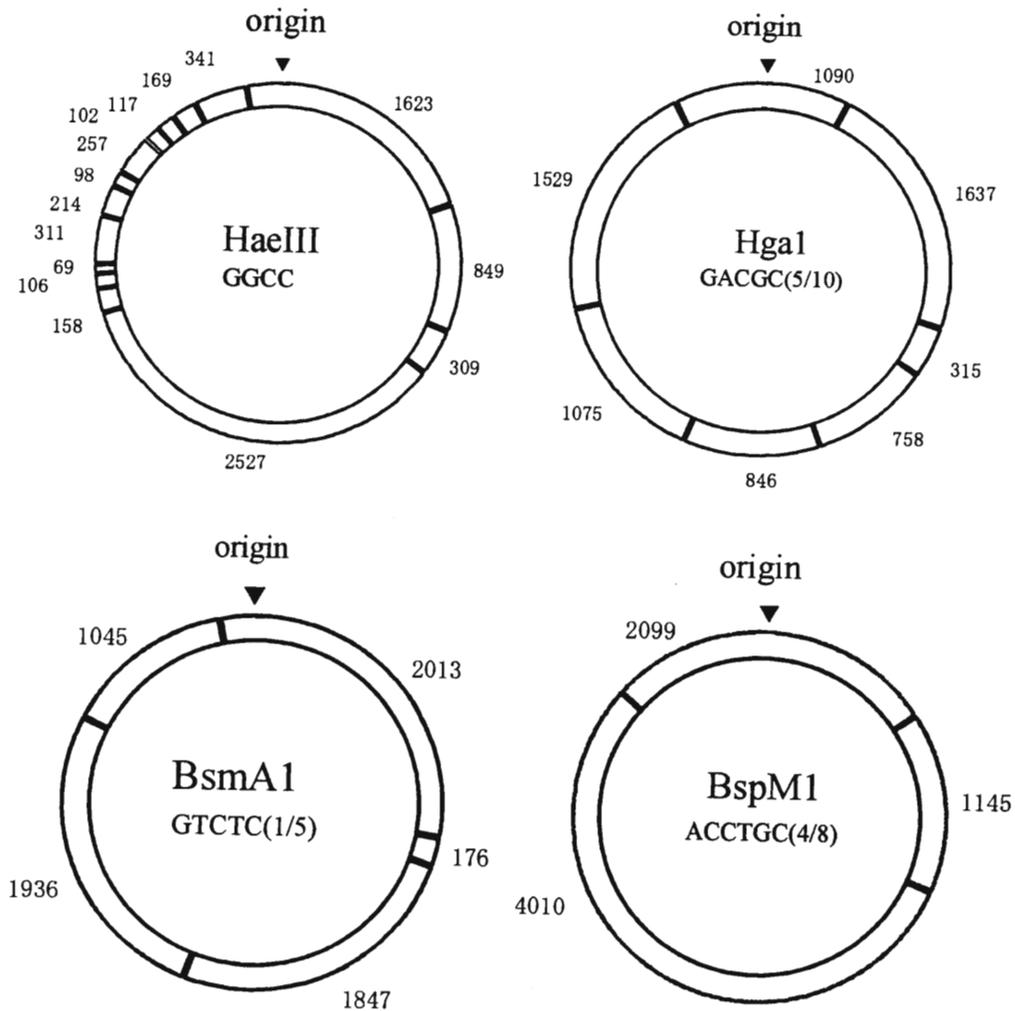


図1 M13 mp18 DNAの制限酵素地図。
各制限酵素の名前と認識配列をDNAサークルの中に示す。数字は酵素により切断された時のDNA鎖長を示す。

関数 $G(\tau)$ は $\tau = 0$ において、 $G(0) = 1/N$ の関係にある事が知られている^[4]。しかし、この実験では酵素反応中に切断遊離してくるDNA断片はそれぞれ異なる蛍光強度を持っている。ここで先に述べたような蛍光ラベルの方法では蛍光色素はDNAの塩基配列のうちアデニン塩基に均等にラベルされることから、各制限酵素断片の蛍光強度はDNA鎖長 (n_{bp}) に依存する事と考える事ができる。さらに、各断片の数の分布は図1に示したが、同じ長さ(鎖長)の断片はない。つまり、各成分比は1対1である。このような条件下で上記の関係は次のようにあらわす事ができる。

$$G(0) = \frac{\sum n_{bp}^2}{N(\sum n_{0bp})^2} \quad (1)$$

さらに、切断されたM13 DNAの割合を Φ とすると、

$$G(0) = \frac{1}{N} \left\{ \sum \left(\frac{n_{bp}}{n_{0bp}} \right)^2 \Phi + (1 - \Phi) \right\} \quad (2)$$

として評価する事が可能となる。ここで $n_{0bp} = \sum n_{bp}$ であり、完全長のM13 DNAを示す。

3. 結果・考察

4種類の制限酵素でM13 DNAを切断した時の切断活性を式(2)に従って求め、その結果を図2に示した。本研究で使用した酵素は大まかに2つのグループに分

ける事ができた。HaeIII と BsmAI は比較的速やかに M 13 DNA を分解したが HgaI と BspMI は 40 時間かかったことが示された。この違いが何に依存するかはこれらの結果からすぐ結論を出すことはできないが、興味深いことに反応の遅かった酵素は何れも認識サイトと切断サイトが 4 から 10 塩基離れていることが共通の性質としてあげられる。この部分に蛍光色素の結合した塩基が挿入され立体障害により酵素活性を押えた可能性が考えられる。これを確認するためにはさらに多くの制限酵素を比較する必要があるであろう。

蛍光強度の重みを付けた自己相関関数を用いることにより、様々な断片長を含む溶液での分子数カウントが可能であることを示すことができた。また、一つの測定が一分間程で終わることは、現在のゲル電気泳動法による分析に比べて格段に早く、多くのサンプルを扱うスクリーニングへの応用が考えられる。

本研究においては分子の動的な性質を反映する拡散定数については考慮していない。それらを考慮することでさらに分子運動を含めた詳しい解析方法が可能に

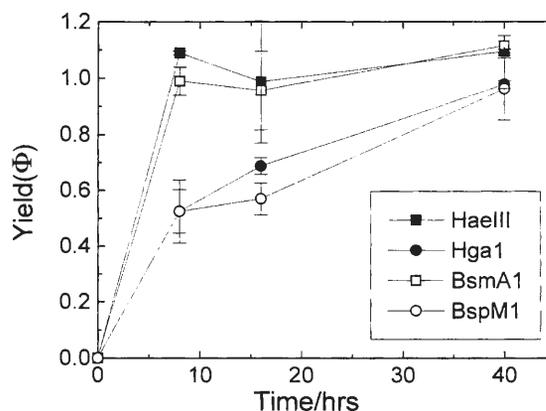


図2 M 13 mp 18 DNA を制限酵素で切断した時の FCS より求めた収率。平均±SD

なるものと考えている。

謝 辞

この研究の遂行に当たり有益な助言をいただいた西村吾朗氏（超分子分光）に深く感謝いたします。

【参考文献】

- [1] Kinjo, M. and Rigler, R.; *Nucleic Acids Res.* 23 (10), 1795-1799 (1995)
- [2] 金城政孝, 小山富康 *日本バイオレオロジー学会誌* 10 (2), 74-83 (1995)
- [3] 金城政孝 *化学*, 50 (9), 556-559 (1995)
- [4] Rigler, R., Mets, Ü., Windengren, J. and Kask, P.; *Eur. Biophys J.* 22, 169-175 (1993)

動的光散乱における光放射圧の影響 — 双極子近似に基づく解析とシミュレーション —

光システム計測研究分野 原田 康浩, 山下 達弥, 朝倉 利光

基本モードのガウスビームレーザー光の放射圧を解析的に与える計算式を、微粒子を局在誘起電気双極子と見なす近似の範囲で導出し、その正当性を Maxwell の方程式に基づく理論計算の結果と比較して検討した。その結果に基づいて、照射レーザー光の放射圧が作用するブラウン運動微粒子の時空間的挙動、すなわち放射圧下のブラウン運動微粒子からの動的散乱光強度の時間相関関数を Fokker-Planck 方程式の近似的解析解として導出するとともに、散乱光強度を計算機によって生成して時間相関関数を評価し、照射レーザー光の出力との関係について調べた。

1. はじめに

液体中にミクロンあるいはサブミクロンオーダーの微粒子が懸濁した系では、微粒子は系の熱力学的・流体力学的条件の反映としてランダムなブラウン運動を行う。動的散乱法とは、このような系にレーザー光を照射し、微粒子のランダムな位置変動、すなわち系の動的挙動を散乱光のゆらぎとして検出し、その時間相関関数の緩和時間（相関時間）から系の動的構造、拡散定数、微粒子径等を測定する方法であり、光による非破壊・非接触測定の利点を生かして生体高分子、電解質溶液、液晶、微生物運動、コロイド溶液などを対象として広く用いられている^[1]。

散乱光の時間相関関数と微粒子の挙動との関係をより具体的に表すと、散乱光電場および散乱光強度の規格化された時間相関関数は、それぞれ

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E_s(q, t) E_s^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle E_s(q, t) E_s^*(q, t) \rangle} = \langle \exp[iq \cdot \{r_j(t) - r_j(t + \tau)\}] \rangle \quad (1)$$

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I_s(q, t) I_s(q, t + \tau) \rangle}{\langle I_s(q, t) \rangle^2} = 1 + |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad (2)$$

となる^[1,2]。ここで q は散乱ベクトルで、その大きさは $q = (4\pi n_2 / \lambda_0) \sin(\theta/2)$ で与えられ、 λ_0 は真空中の光の波長、 n_2 は溶媒の屈折率、 θ は散乱角である。 $r_j(t)$

は、時刻 t における散乱体積中の典型的な微粒子の位置を表すランダムな確率変数である。式(1)はこの確率変数に関する特性関数を与えており、散乱光電場の時間相関関数が散乱微粒子の時空間的な存在確率密度 $c(r; t, t + \tau)$ の空間 Fourier 変換で与えられることを意味している。ブラウン運動粒子の存在確率は拡散方程式の解としてガウス型の関数で与えられる。したがって、散乱光電場および光強度の時間相関関数は単一の負指数関数となり、その相関時間から拡散定数や粒子径を決めることができる^[1]。

しかし、動的散乱によるセンシングにおいては照射レーザー光の放射圧が微粒子に作用するため、相関関数には長時間相関の増大（相関時間の増加）や単一負指数関数からの逸脱としてその影響が現れ、これらの変化は粒子径が大きい程大きくなるとの観測結果が得られおり^[3]、放射圧を含めた動的散乱理論の再構築が求められている。この場合、微粒子の挙動は放射圧 $F(r)$ を含めた拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} c(r, t) = D \nabla^2 c(r, t) - \frac{D}{k_B T} \nabla \cdot [F(r) c(r, t)] \quad (3)$$

で与えられる Fokker-Planck 方程式^[4] (D : 微粒子の拡散定数, k_B : Boltzmann 定数, T : 溶媒の絶対温度) によって支配され、この偏微分方程式の解を導出

してその空間 Fourier 変換を求めることで散乱光の時間相関関数に現れる光放射圧 $F(\mathbf{r})$ の影響を調べることができる。ここでは、その過程で必要不可欠な放射圧 $F(\mathbf{r})$ の計算式を微粒子を局在電気双極子と見なす近似の範囲で解析的に導出し^[5]、その正当性を Maxwell の方程式に基づくレーザービームの光散乱理論（一般化 Lorenz-Mie 理論, GLMT)^[6] の結果と比較して検討した。次に、その結果に基づいて、式(3)の解析的近似解を導出するとともに微粒子の挙動ならびに散乱光を計算機によって生成し、散乱光の時間相関関数に現れる放射圧の影響を解析的な手法とシミュレーションによる方法の二つによって調べた。

2. 双極子近似による光放射圧^[5]

図1に示すように 電場ベクトル $E(\mathbf{r}, t)$ が x 軸方向に直線偏光し z 向きに進行するスポットサイズ w_0 の基本モードガウスビーム光によって、屈折率 n_2 の媒質中に存在する屈折率 n_1 、半径 a の誘電体微小球を照明する場合を考える。 $a \ll \lambda_0/n_2$ の場合、微粒子の大きさにわたり電場ベクトルの値は一様と考えることができ、一様電場中の誘電体球の振る舞いを考える問題としてとらえることができる。すなわち、静電気理論とのアナロジーから、微粒子は次式的双極子モーメントをもつ誘起電気双極子が中心点に局在しているとみなすことができる^[7,8]。

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = 4\pi n_2^2 \varepsilon_0 a^3 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) E(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

ここで ε_0 は真空の誘電率、 $m = n_1/n_2$ は微粒子の相対屈折率である。光の周波数で振動するこの双極子モーメントは、周囲に2次的な放射場、すなわち散乱

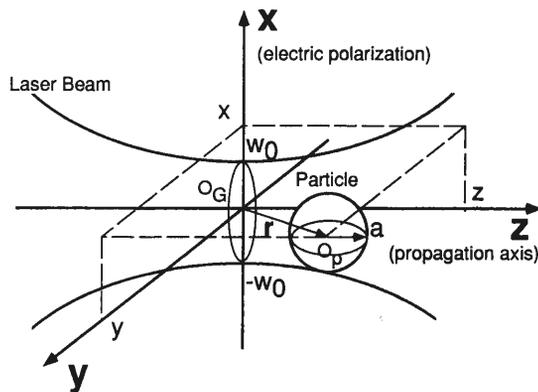


図1 基本モードガウスビーム照明での光学配置。

場を形成する。光散乱現象を双極子による2次放射として扱った理論が Rayleigh の散乱理論であり、上述の双極子近似は Rayleigh 散乱近似とも呼ばれる。光散乱によって生じた照射レーザー光の運動量の減少分は散乱体である微粒子に伝達され、微粒子に光放射圧として作用する。この成分は散乱力と呼ばれ、Rayleigh の散乱理論から次式で与えられる^[8]。

$$F_{\text{scat}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{z}} \frac{n_2}{c} \frac{8}{3} \pi (ka)^4 a^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 I(\mathbf{r}) \quad (5)$$

ここで、 c は真空中の光の速さ、 $k = 2\pi n_2/\lambda_0$ と $I(\mathbf{r})$ はそれぞれ照明光の波数と強度分布（照度分布）である。一方、電荷に作用する静電場の作用と等価的に、双極子モーメントには

$$\begin{aligned} F_{\text{grad}}(\mathbf{r}) &= \langle [\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla] E(\mathbf{r}, t) \rangle_T \\ &= \frac{2\pi n_2 a^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \nabla I(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6)$$

で表される Lorentz 力が作用する^[7]。これは光強度の空間勾配に比例するので一般的に勾配力と呼ばれる。規格化した空間座標 $(x/w_0, y/w_0, z/kw_0^2)$ と出力 P を用いて基本モードのガウスビームの強度分布を

$$I(\mathbf{r}) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \frac{1}{1 + (2\tilde{z})^2} \exp\left[-\frac{2(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2)}{1 + (2\tilde{z})^2}\right] \quad (7)$$

と表すと、勾配力の各直交成分の計算式は以下の通り導出できる^[5]。

$$\begin{aligned} F_{\text{grad},x}(\mathbf{r}) &= \frac{2\pi n_2 a^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \\ &\times \left[\frac{-4\tilde{x}/w_0}{1 + (2\tilde{z})^2} \right] I(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} F_{\text{grad},y}(\mathbf{r}) &= \frac{2\pi n_2 a^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \\ &\times \left[\frac{-4\tilde{y}/w_0}{1 + (2\tilde{z})^2} \right] I(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} F_{\text{grad},z}(\mathbf{r}) &= \frac{2\pi n_2 a^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \left[\frac{-8\tilde{z}/(kw_0^2)}{1 + (2\tilde{z})^2} \right] \\ &\times \left[1 - \frac{2(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2)}{1 + (2\tilde{z})^2} \right] I(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10)$$

図2および図3は、 $m = 1.592/1.332$ 、 $\lambda_0 = 514.5$ nm、 $w_0 = 5 \mu\text{m}$ 、 $P = 100$ mW の条件もとで、それぞれ式(5)と(10)から算出した放射圧のビーム伝播成分と、式(8)から算出した横断面成分の空間分布を示す。粒子の半径はそれぞれ、(a) $a = 0.01 \mu\text{m}$ 、(b) $a = 0.1 \mu\text{m}$ であり、後者は双極子近似で仮定する粒子径の条件(a

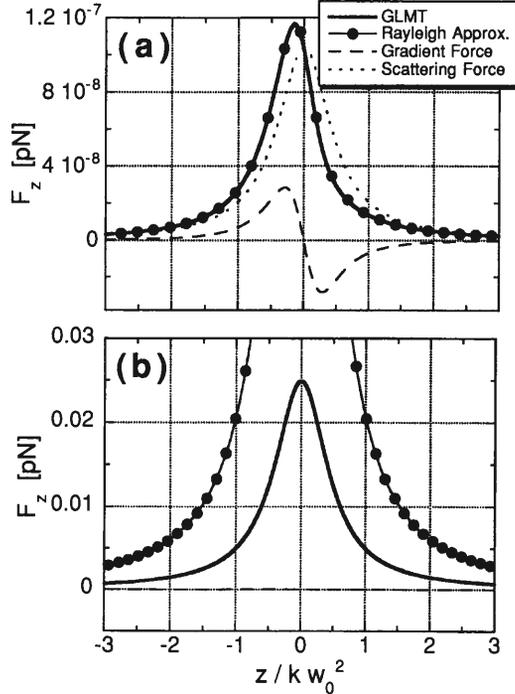


図2 放射圧のビーム伝播軸成分の空間分布。(a) $a = 0.01 \mu\text{m}$, (b) $a = 0.1 \mu\text{m}$.

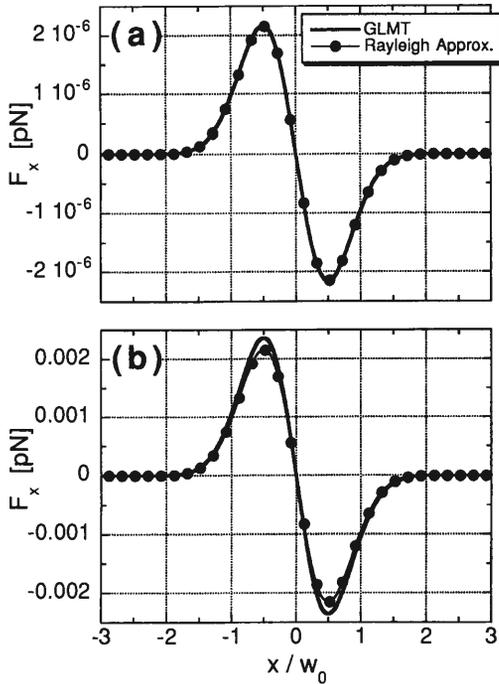


図3 放射圧のビーム横断面成分の空間分布。(a) $a = 0.01 \mu\text{m}$, (b) $a = 0.1 \mu\text{m}$.

$\ll \lambda$) を満足しない。図中の太い実線は、GLMT^[6] による理論結果であるが、粒子径が波長に比較して十分小さい場合 (図2(a), 図3(a)) は、各成分とも非常に良く一致しており、ここで導出した計算式がその係数も含めて正しいことが確認できる。また、ビーム伝播軸成分が微粒子をその正の向きに加速する力として作用するのに対し、ビーム横断面成分は常にビームウェストの中心点に引き戻す保存力として作用することを表している。すなわち、ブラウン運動によるランダムな微粒子の位置変動は、勾配力成分によってビーム横断面内で抑制されることを意味している。

一方、粒子半径が波長と同程度の場合においても、ビーム横断面成分で良好な一致が見られることは興味深い (図3(b))。これは、散乱に伴う光の運動量変化、すなわち散乱力が横断面方向には寄与せず、Rayleighの光散乱理論の成立条件には関係しないことを意味している。粒子半径を増大させて調べた結果、粒子半径が照射ビームのスポットサイズと同程度となるまで式(8)による結果が良い一致を与えることが明らかとなった^[5]。これは、勾配力成分では微粒子の大きさにわたる照射光電場の一様性の成立が重要な条件であることを意味している。動的散乱法での照明光ビームの条件を考える場合、式(3)に取り込むべき放射圧の表式として、式(8)–(10)の勾配力の計算式は広い粒子径にわたって採用することができ、有効であると結論できる。

3. 散乱光強度の時間相関関数

放射圧下の微粒子分散系からの散乱光の時間相関関数を調べる時、散乱体積 V が観測光学系によって照射レーザービームのウェスト近傍に限定されるとする ($V \simeq w_0^3$)。この場合、前節の結果から、式(3)中で放射圧 $F(r)$ が関与する項は

$$F(r) \simeq F_{\text{scat}}(0) \quad (11)$$

$$\nabla \cdot F(r) \simeq [\nabla \cdot F_{\text{grad}}(r)]_{r=0} \quad (12)$$

で近似することができる。

すなわち、ビーム伝播方向には主に一定の散乱力が作用し、横断面内では一定の係数をもつ復元力 (勾配力) が作用するとみなす。その結果、Fokker-Planck方程式は定数係数の偏微分方程式となり、その空間Fourier変換面における解より、散乱光強度ゆらぎの時間相関関数は

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = |g^{(1)}(q, \tau)|^2$$

$$= \exp\left[-\left\{2q^2D - 2\frac{D}{k_B T}[\nabla \cdot \mathbf{F}_{\text{grad}}(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{0}}\right\}\tau\right]$$
(13)

として得られる。図4(a)は、 $T = 293 \text{ K}$ 、 $m = 1.59/1.33$ 、 $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$ 、 $w_0 = 5 \mu\text{m}$ 、 $a = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $\theta = 30^\circ$ の条件で、式(8)–(10)および式(13)から算出した散乱光強度の規格化相関関数を示す。照射レーザーの出力が増加するに従って、長時間の相関値が増大し相関時間も大きくなることがわかる。しかしながら、実験的に観測された単一負指数関数からの逸脱という現象は表現できていない。また、比較的低いレーザー出力で、微粒子のブラウン運動が凍結され、散乱光強度ゆらぎの相関が減衰しなくなる。これは、式(12)の0次近似によって放射圧を過大評価するとともに散乱体積中の微粒子の挙動を空間的に定常とする放射圧を考えているからである。

一方、Fokker-Planck 方程式(3)において、時間発展の刻み Δt を熱的揺動力による微粒子位置変動の時間スケール程度に細分化すると、微粒子の位置変化は

$$\mathbf{r}_j(t + \Delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \mathbf{R}_c(\Delta t) + \frac{D}{k_B T} \mathbf{F}\{\mathbf{r}_j(t)\} \Delta t$$
(14)

で与えることができる^[9]。ここで、 $\mathbf{R}_c(\Delta t)$ は溶媒分子の熱的な揺動力による Δt 間の微粒子拡散変位であり、平均値がゼロ、分散が $6D\Delta t$ のガウス型確率密度関数に従う確率変数である。したがって、 $\mathbf{R}_c(\Delta t)$ を計算機上で生成するとともに対応する空間座標 $\mathbf{r}_j(t)$ での放射圧による並進変位を計算すれば、一連の時刻での個々の微粒子の位置ベクトルを計算できる。また、散乱光電場と強度は、ある時刻での散乱体積内に存在する全ての微粒子からの散乱光波の重ね合わせとして、 $E_s(q, t) = \sum_j \exp[iq \cdot \mathbf{r}_j(t)]$ および $I(q, t) = |E_s(q, t)|^2$ で計算でき、最終的に式(2)に基づいて散乱光強度の時間相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ が評価できる。図4(b)は(a)と同じ条件のもとで、この手法により得られた相関関数を示している。この場合は、レーザー出力の増加に伴って単一負指数関数から次第に外れていく様子が良く再現されている。また、比較的高いレーザー出力でも完全に散乱光強度の変動が消滅しない結果が得られており、シミュレーションによる解析の有効性が確認できる。

4. おわりに

微粒子に作用する放射圧の計算式を、微粒子を局在電気双極子とみなす近似の範囲で導出し、それが正当であることを示した。さらに、その計算式を用いて放射圧下のブラウン運動微粒子からの散乱光の時間相関関数の特徴を調べた。近似的解析解による時間相関関数は放射圧を0次近似で与えるために実験結果を忠実に再現し得ないのに対し、計算機シミュレーションではその欠点を回避でき、相関関数の特徴解析に有効であることを示した。本研究は、放射圧という光の力学的作用に対する系の応答をも含めた光センシング法を展開する上での基礎を成すものであり、今後は、相関時間の解析や Cumulant 解析など生成される相関関数の定量的な評価と粒子サイズや散乱角度との関係の解明や、対応する実験データの収集を進めていく。

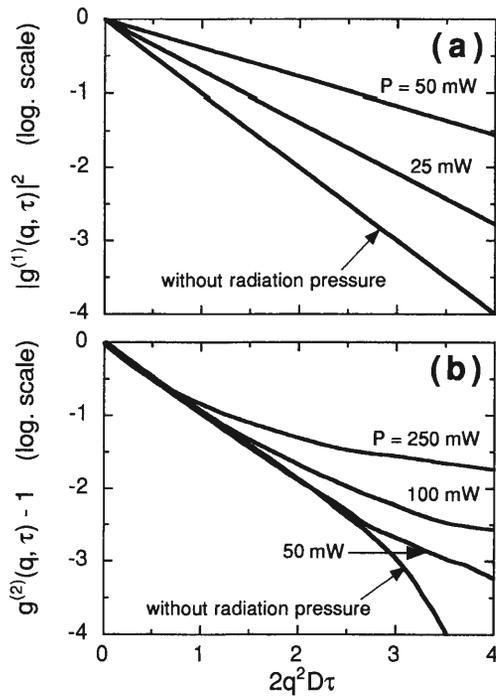


図4 散乱光強度の時間相関関数のレーザー出力依存性。(a)解析的近似解、(b)計算機シミュレーション。

【参考文献】

- [1] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Wiley, New York, 1976).
- [2] B. Chu, *Laser Light Scattering* (Academic, New York, 1991).
- [3] Y. Harada and T. Asakura, *Opt. Commun.* **107**, 161 (1994).
- [4] D. Rogovin and S. O. Sari, *Phys. Rev. A* **31**, 2375 (1985).
- [5] Y. Harada and T. Asakura, *Opt. Commun.* (1996) (to be published).
- [6] G. Gouesbet, B. Maheu, and G. Gréhan, *J. Opt. Soc. Am. A* **5**, 1427 (1988).
- [7] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, 1941), pp. 175-176, 205-207.
- [8] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic, New York, 1969).
- [9] D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).

脳磁界計測に基づくヒト色覚系の基礎的研究

量子計測研究分野 小池 佑辰, 平田 恵啓, 小林 哲生, 栗城 眞也

輝度を変化させた刺激図形と色を変化させた刺激図形を呈示したときの誘発脳磁界を19チャンネル SQUID 磁束計により測定し, 誘発応答の時空間分布を比較検討した。ここで両誘発応答に共通した応答が存在するとき, これは主に輝度変化によるものであり, 色を変化させた刺激図形の誘発成分が輝度を変化させた刺激図形の誘発成分と異なれば, これは色による誘発成分であろうと考えられる。その結果, 潜時 170 ms 付近に輝度変化によると考えられる応答が, 潜時 220 ms 付近に色の変化によるであろうという応答が確認できた。

1. はじめに

視覚系の情報処理の中でも色覚は運動知覚や形状知覚等と並んで重要な要素である。そこで我々は, 色の変化に関連する脳活動を非侵襲的に調べることを目的として誘発脳磁界の計測を行っている。脳磁界計測はその特長として時間分解能と空間分解能が優れていることが挙げられ, 局所的な脳活動の微少な時間変化を捉えることができる。本研究では複数の種類の視覚刺激を呈示し, その誘発脳磁界を比較することにより色による誘発成分の検討を行った。

2. 実験方法

脳磁界の計測には簡易型磁気シールドルーム内に設置された当研究室で開発した二次微分型 19 チャンネル SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁束計を用いた。このセンサの計測範囲は直径 15 cm の円内である。視覚刺激はシールドルーム外部にある液晶カラープロジェクターから, 光伝送システム内のスクリーンに投影される。被験者は椅子に座り頭部を固定された状態でこのスクリーンの視覚刺激を注視する。

これまでの視覚誘発電位による研究の視覚刺激図形として, チェッカーボードのパターンリバーサル, 刺激図形のパターンオン及びオフ等がよく使われてきた。しかしながらこれらの刺激では, 刺激図形の形状知覚に伴う誘発成分が色による誘発成分を覆い隠して

しまっているのではないかとということが指摘されている^[1]。そこで我々は極力, 色以外の誘発成分が少なくなるような視覚刺激として次のような刺激を考案した。刺激図形の基本形は, 四分円の縁を白色で枠取りした図形 4 枚から成る円で, 視角にして約 3 度である。この円の各象限の色が 1250~1450 ms で一度に切り替わる。使用するすべての色は Flicker 法により主観的に輝度を同一にしてある。以下に今回使用した 3 種類の刺激図形を説明する。

a) 色切り替え刺激

各象限に赤, 青, 黄, 緑の 4 色をそれぞれ配置して表示し, 次に全ての象限において前回呈示された色と異なる組み合わせの色に切り替えて呈示する。

b) 色呈示刺激

主観的に等輝度の灰色を呈示した後に, 各象限に赤, 青, 黄, 緑の 4 色を一度に切り替えて呈示する。呈示時間は 500 ms である。この呈示される色の組み合わせは, 前回呈示された色とは異なる配置の組み合わせである。

c) 輝度変化刺激

各象限を明るい緑色(10.5 cd/m²)から暗い緑色(4.5 cd/m²)へと切り替える。全ての刺激について, 刺激の切り替えの際に 2% の確率で全象限に青が呈示される。被験者にはこの図形の中心を注視することと, 測定中の注意を持続させるために, 青が何回表示されたかを数えるように指示した。被験者は 23~24 歳の正常

な視力を有する男性3名(KW, TS, YK)で、測定位置は左後頭部(国際式10-20電極配置法におけるO₁, P₃, T₅を頂点とする三角形の重心から約3cmほど下方の点が測定中心)に定めた。脳磁界は、上記の3種類の刺激に対して各々300回の加算平均した後、1-40 Hzの帯域通過フィルタをかけて求めた。なお、動作が安定しないSQUIDのチャンネルのデータは除外した。

3. 結果及び検討

図1に被験者KWの3種類の刺激に対する誘発応答のrms(チャンネルのパワーの平均)振幅を示す。表1に各被験者ごとの誘発応答に見られた主要な成分のrms振幅のピーク潜時をまとめて示した。全ての被験者において潜時170ms付近に応答があり、これらの磁界分布はほぼ等しい傾向が確認された。被験者TSと被験者KWについては潜時220ms付近に、色切り替え刺激、色呈示刺激に共通した応答が存在し、これらの応磁界分布はともにほぼ等しい傾向が確認できた。色呈示刺激及び輝度変化刺激応答波形に共通して存在する誘発成分が、輝度変化刺激応答波形にある誘発成分と等しくなければこれは色による誘発成分であろうと考えられる。従って潜時170ms付近の誘発応答が輝度変に関連し、潜時220ms付近の誘発応答が色に関連する成分と考えられる。

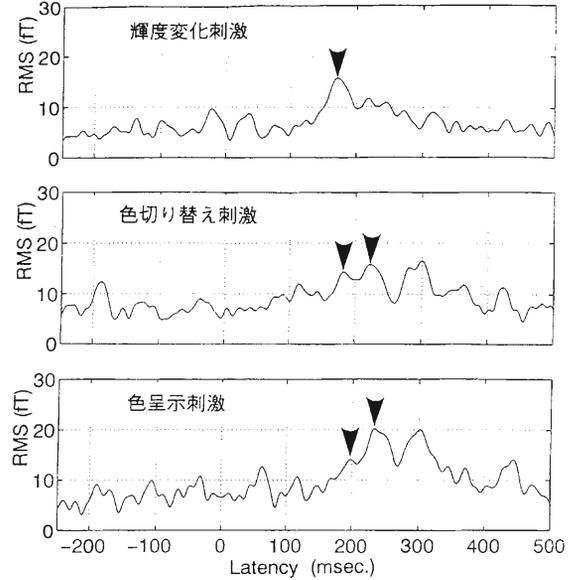


図1 被験者KWの3種類の刺激に対する誘発応答のrms波形

表1 各被験者の誘発応答に見られた主要な成分のrmsピーク潜時

被験者	刺 激	rms 振幅のピーク潜時(msec.)		
KW	輝度変化	170		
	色切り替え	180	220	280
	色呈示	190	230	
TS	輝度変化	130	160	225
	色切り替え	155	210	
	色呈示	160	205	
YK	輝度変化	170		
	色切り替え	170		
	色呈示	170	220	

【参考文献】

[1] B. Johnsen, J. L. Frederiksen, H. B. W. Lassen.,

Electroenceph. and clin. Neurophysiol. 96: 97-104 (1995)

SQUID を用いた磁気ダイポールコイルの 三次元位置推定

量子計測研究分野 片野康生, 平田恵啓, 栗城眞也

量子計測分野では, 1992 年より生体磁気研究用の中規模 SQUID システムの研究開発を行っている^[1]。SQUID 計測システムで脳内の活動部位を特定するためには, まず頭部に対するグラジオメータ(以下: GM)の相対位置関係を把握する必要がある。当研究室の 19 chSQUID システムでは, 計測部位に貼付した磁場発生コイルに電流を流して磁場を発生させ, それを SQUID で計測し位置決定する方法を採用している。今回は実際に SQUID システムを用いて 3 軸のコイルに電流を流し, 計測・推定・検討を行ったので報告する。

1. はじめに

脳内磁場計測において GM と頭部との相対位置関係を決定するのに三次元位置センサを用いる方法があるが, これには近くにある金属の影響が避けられないという問題点がある^[2]。それに対して磁気ダイポールコイルを用いる方法は, SQUID の磁場感度の較正に応用できる上, 直接 GM の位置を決定でき, 精度の向上が期待できる。

以上の理由から, 本システムでは磁気ダイポールコイルを用いる方法を採用して検討を行ったので報告する。

2. 実験概要

計測は磁気シールド内の二次微分型グラジオメータ型 19 chSQUID 計測システムによって行った^[3]。

計測点は Fig.1 に示す 5 点 (A, B, C, D, E) を一平面とし, GM の底からそれぞれ 75.0 mm (NEAR) 125.0 mm (MIDDLE) 175.0 mm (FAR) だけ離れた 3 つの平面上 (計 15 点) に直交 3 軸コイル (巻き数: 5 回, 線径: 0.26 mm, コイル形状: 1 辺 5.0 mm の正方形) を配置して計測を行った。

上述のコイルと 1.0 k Ω の抵抗による直列回路に, 周波数 16 Hz, 振幅は計測装置の最大入力を超えないよう調整した正弦波電流を流し, 発生する磁場を SQUID によって計測した。

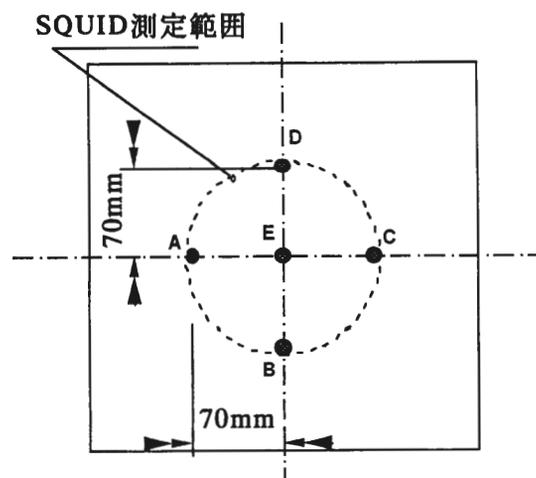


Fig.1 XY面上計測位置

推定計算において磁場発生コイルと GM との距離はコイル径と比べて十分に大きい (10 倍以上) ことからコイルを磁気ダイポールであると仮定して計算を行う。推定計算はパラメータ探索法^[4]を用い, 磁気ダイポールの位置・向き・磁気モーメントの二乗和が最小になるように各パラメータ (7パラメータ) を変化させて推定計算を行った^[5]。

各計測点において, 3 軸各々の磁場発生コイルが作る磁場より推定計算を行い, 3 点の平均値を推定値として採用した。

3. 結果および検討

Table 1 に推定結果として、NEAR・MIDDLE・FAR とその平均値に対する誤差平均・SD・GOF (Goodness of Fit) ・平均計測時間を示す。ここでは推定精度 ± 5.0 mm と目標推定精度である ± 2.5 mm に対して十分な値を得られなかった。そこでGOFが99.0%以上であったデータを選別して計算を行った結果をTable 2 に示す。この処理によって推定精度は ± 3.9 mm に向上した。Fig.2 にこのTable 1 と Table 2 の推定誤差とSDの結果のグラフを示す。

しかし、まだ目標値である ± 2.5 mm には到達しておらず、これにはGOF以外の選別判断基準の設定、正確に真値へ到達するためのアルゴリズムの改良などを行うことが必要であると考えられる。

4. まとめ

実際にヒト脳の計測を行うような場合、推定精度だ

Table 1 推定結果

	NEAR	MIDDLE	FAR	Average
誤差平均(mm)	4.19	7.34	20.53	10.68
SD(mm)	2.83	3.98	8.18	5.0
平均GOF(%)	99.04	97.83	98.98	98.62
平均計算時間	17 : 15	06 : 18	16 : 54	11 : 36

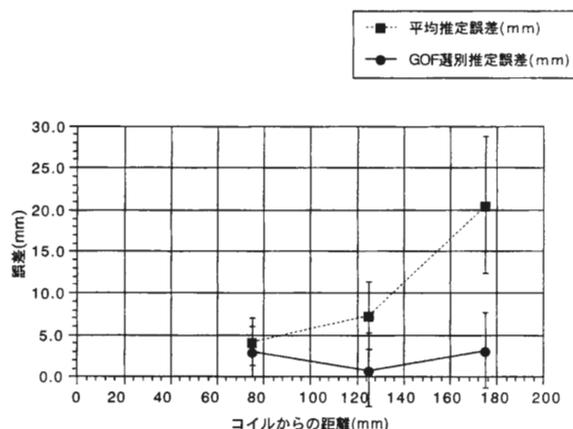


Fig. 2 推定誤差比較

Table 2 GOF 選別後の推定結果

	NEAR	MIDDLE	FAR	Average
誤差平均(mm)	2.97	0.86	3.22	2.35
SD(mm)	2.98	4.35	4.46	3.93
平均GOF(%)	99.41	99.43	99.00	99.28
平均計算時間	17 : 15	06 : 18	16 : 54	11 : 36

けでなく推定計算時間・計測時間・計測の簡便さなども重要な評価基準となる。それをふまえてこの計測システムの性能を向上させていきたい。

【参考文献】

- [1] 栗城真也, 平田恵啓: 日本生体磁気学会誌, Vol.7, 72(1994)
- [2] 片野康生, 平田恵啓, 栗城真也: 日本生体磁気学会誌, 8, 54 (1995)
- [3] 栗城真也, 平田恵啓: 日本生体磁気学会誌, Vol.7, 72(1994)
- [4] 大城理, 向井学, 竹内文也, 栗城真也: Phys. Med. Biol., Vol.37, 845 (1992)
- [5] 伊井雅一: 電気関係学会北海道支部連合大会誌, 329(1993)

落球法による血液粘度の測定

自律調節研究分野 狩野 猛, 江口 陽子

静止液体中を自然落下する固体球の運動速度をもとにして、液体試料の粘度を測定する新しい方法、即ち“落球法”について、理論および実験の両面より検討した。その結果、この方法により、ニュートン流体、非ニュートン流体のいずれの場合でも、測定開始からの経過時間にも剪断速度の大きさにも影響を受けない、液体の普遍的な物性値としてのレオロジー一定数を求めることが可能であり、本法を血液の粘度の測定に応用できることが判った。

1. はじめに

血流と動脈硬化、脳動脈瘤の形成などの血管病との関係に関するこれまでの研究により、動脈硬化や内臓肥厚は、血流が局所的に乱れ、ゆっくりとした二次流や再循環流によって占められている低剪断応力領域に限って発生することが判った^[1,2]。そのような、流れの極端に遅い、低剪断応力の場合においては、赤血球どうしの集合(aggregation)が起こる為、血液は、非ニュートン性を呈し、粘度が局所的に高くなっていることが予想される。特に流れが遅い静脈や、動脈硬化が進行し、過度の狭窄の形成などにより血流量が低下している動脈においては、血液の粘度が高いほど血液は流れにくく、その為に血栓形成、さらには血流停止をまねくことになる。従ってこのような血管病患者には、低剪断応力下における血液の粘度を正確に測定し、その値が健常者に比べて異常に高い場合には、過剰な血漿タンパクを除去するための血漿透析や脱血など、血液の粘度を低下させるための適切な処置を行い、血行障害の改善を図る必要がある。

現在、血液の粘度を測定する方法として、コーン・プレート型あるいは円筒型回転粘度計が広く使用されている。しかしながら、この方法により得られる血液の粘度は、測定開始からの経過時間および剪断速度の大きさによって異なった値を示し、普遍的な値を得ることは出来ない。そこで本研究では、測定時間にも剪断速度の大きさにも影響を受けない、液体の普遍的な

物性値としてのレオロジー一定数を求めるための新しい計測法として、静止液体中を自然落下する固体球の運動速度をもとにして液体試料の粘度（又はレオロジー一定数）を測定する方法、即ち“落球法”について理論および実験の両面より検討するとともに、この方法により得られたレオロジー一定数と、従来の回転粘度計により得られたレオロジー一定数との間の関係についても検討を行った。

2. 理論的背景

本研究で提唱する落球式血液粘度計の測定原理は、非ニュートン流体 ($\tau = K(du/dy)^n$) で表される指数法則モデル流体) 中における固体球の自然落下運動に対して1961年にFararouiとKintner^[3]によって導かれた球の表面に働いている平均剪断応力と球の表面における平均剪断速度との関係を表す次式に基づいている。

$$\frac{dg(\rho_s - \rho_l)}{6} = K \left(\frac{3U}{d} \right)^n \quad (1)$$

ここで、 d は球の直径、 g は重力による加速度、 ρ_s および ρ_l はそれぞれ球および液体の密度、 U は液体中における球の終末沈降速度、 K および n はレオロジー一定数である。なお、この関係式は、液体中を自然落下する球に対する次式で表されるところのレイノルズ数、 Re 、が1以下の場合にのみ適用できる。

$$Re = \frac{dU\rho_l}{\mu_a} = \frac{d^n U^2}{3^{n-1} K} \quad (2)$$

ここで、

$$\mu_a = k \left(\frac{3U}{d} \right)^{n-1} \quad (3)$$

(μ_a は、見かけ粘度)

これによると、液体中をゆっくりと自然落下する大きさまたは密度の異なる二個の球の終末速度を測定することにより、球の表面における剪断速度、 $3U/d$ 、を計算で求めることができ、これと球の表面に働いている剪断応力、 $dg(\rho_s - \rho_l)/6$ 、との関係を両対数紙上にプロットしたときに得られる直線の傾きと、 $\log[\text{剪断速度}] = 1$ における切片の値から、血液を $\tau = K(du/dy)^n$ で表される指数法則モデル流体と見なした場合のレオロジー定数 K および n の値を決定することができる。

この方法では、液体中をゆっくりと落下する球は、その周りに存在する限られた数の流体素子とだけ、そして短時間だけ接触あるいは干渉し合うので、流体素子は、回転粘度計などの定常流による計測の場合に比べ非常に短い時間だけ、そして非常に小さい剪断応力を受けるだけである。従ってこの方法で得られるレオロジー定数あるいは粘度は、定常流を用いて得られる粘度の時間 $t = 0$ における値と見なすことが出来、剪断速度や測定時間に影響されない普遍的な物性値として扱うことが出来る。

3. 実験装置、試料および実験方法

Fig.1 は、本研究の為に特別に設計制作した超音波エコーを利用した落球式血液粘度測定装置の概略を示したものである。最も重要な部分は、超音波エコープローブ、アンプおよびオシロスコープを組み合わせ

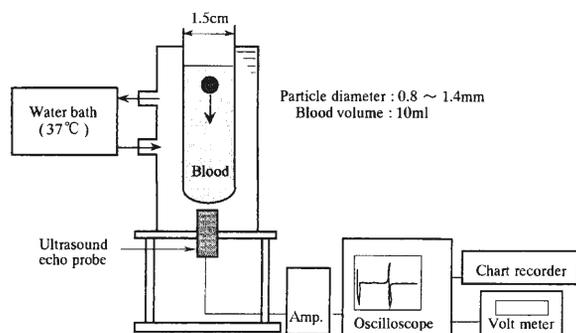


Fig.1 Schematic diagram of a falling-ball viscometer

作製した粒子速度測定部であり、これは超音波エコーにより試験管内の液体試料中をゆっくりと自然落下する粒子の液面からの距離を時間の関数として測定し、これをもとにして粒子の沈降速度を算出出来るようにしたものである。

試料としては、水あめ水溶液、カルボキシメチルセルローズ (CMC) 水溶液およびヒトの血液を用いた。

実験方法は、直径 1.5 cm、長さ 10 cm のプラスチック製試験管に約 10 ml の試料を満たし、所定の温度 (37°C) になるまで静置し、軽く攪拌した後、直径 1 mm 前後の固体球を試料中に導入し、自然沈降する粒子の液面からの距離を試験管底部に装備した超音波エコープローブにより測定した。こうして得られた粒子の液面からの距離と時間との関係より粒子の終末沈降速度を算出し、これと、別に測定した粒子および液体試料の密度、粒子の直径を用いて、前述の(1)式により球に対する剪断速度および剪断応力を計算し、これらの値を両対数紙上にプロットすることによりレオロジー定数 K および n の値を求めた。実験に用いたヒトの血液は、20~50 代の健常者よりクエン酸で凝固阻止して採取した全血であり、赤血球の体積濃度 (ヘマトクリット, Hct.) の異なる血液は、採取した血液を遠心分離し、得られた血球成分を血漿に再懸濁させて作製した。固体球としては、直径 0.8~1.4 mm、密度約 1.05 g/cm³ のポリスタイレン球またはそれに白金・パラジウムを真空蒸着して赤血球よりもわずかに重くしたものをを用いた。

個々の球の直径は、顕微鏡下で測定した。粒子および液体試料の密度は、化学天秤および比重びんを用いて測定した。液体試料の粘度は、常時、落球式粘度計とコーン・プレート型回転粘度計の両方で測定し、両者により得られた値を比較することにより、それらの間の関係について検討した。

4. 結果

Fig.2 は、本研究で開発した落球式粘度計及び従来から用いられているコーン・プレート型回転粘度計により得られた水あめ水溶液、CMC 水溶液およびヒトの血液の流動特性を比較して示したものである。いずれの場合も、測定値は一直線上に並び、その直線の傾きは 45° 以下になっていた。これらの直線のそれぞれについて、その傾きおよび $\dot{\gamma} = 1$ における切片の値よ

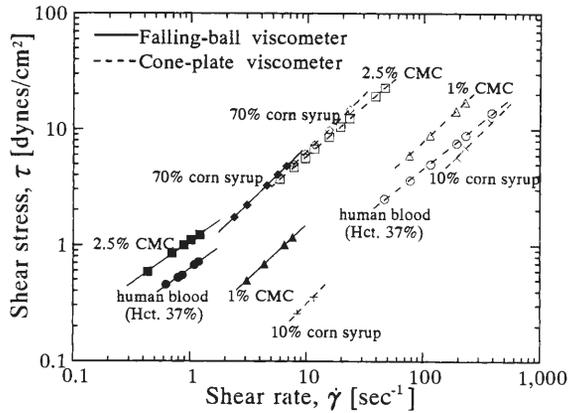


Fig.2 Flow property of various fluids

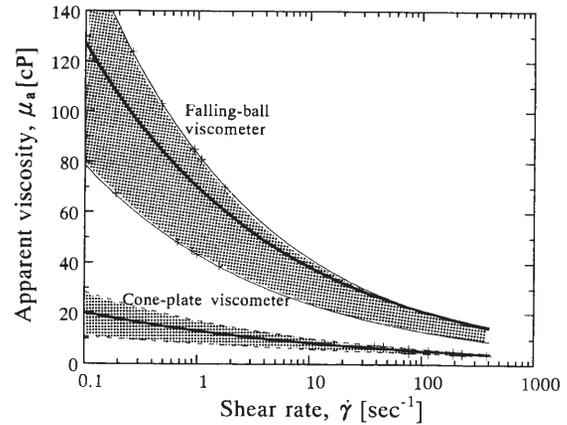


Fig.3 The effect of shear rate on apparent viscosity of human whole blood (N = 10)
The range of variation and mean value are shown by the thin and thick lines, respectively

りレオロジー一定数 n および K の値を求め、その結果を Table 1 に示した。これより、水あめ水溶液の場合には、 $n = 1.00$ となり、ニュートン流体であることが判り、CMC 水溶液およびヒトの血液の場合には、 $n < 1.00$ となり、非ニュートン流体であり、濃度が高くなるにつれて n の値が小さくなり、非ニュートン性が強くなることが判った。また、落球法により得られたレオロジー一定数の値と回転粘度計により得られた値を比較して見ると、ニュートン流体と認められた水あめ水溶液の場合には、いずれの方法でもほぼ同じ値が得られるが、非ニュートン流体の CMC 水溶液およびヒトの血液の場合には、落球法により得られる n の値は小さく、 K の値は大きいことが判った。Fig.3 は、20~50 代の健常者 10 人より採取した全血の落球法および回転粘度計により得られたレオロジー一定数を用いて(3)式により算出した見かけ粘度と剪断速度との関係を示したものであり、太線は 10 人の平均値を、その上下の線は、

最大および最小値を示している。図から明らかなように、コーン・プレート型回転粘度計を用いて定常流の条件下で測定した血液の粘度は、落球法により得られる値よりかなり低い値となっていることが判った。これは、特定の剪断条件の下で起こる血液の集合、変形、配向および沈降の最終的な動的平衡状態を反映した時間 $t = \infty$ における最終値を測定しているためと考えられる。次に、5 人の健常者より採取した全血について、ヘマトクリットの異なる試料を作製し、落球法による流動特性を求め、レオロジー一定数 n および K の値を算出した。Table 2 は、その結果をまとめたものである。これより、ヘマトクリットが 30% 以上では、 n の値の変化は非常に小さくなるが、 K の値がヘマトクリットの増大につれて大きくなることが判った。また、ヘマトクリットの増大につれて K の値のばらつきが

Table 1 Comparison of the values of rheologic constants of various materials obtained with a cone-plate viscometer and a falling-ball viscometer

Material	Cone-plate viscometer		Falling-ball viscometer	
	n	K	n	K
10% corn syrup	1.00	0.030	1.00	0.031
70% corn syrup	1.00	0.72	1.00	0.73
1.0% CMC	0.95	0.09	0.95	0.17
2.0% CMC	0.94	0.36	0.92	0.72
2.5% CMC	0.88	0.78	0.73	1.09
human blood (N=10, Mean±SD)	0.81±0.03	0.13±0.03	0.74±0.02	0.70±0.14

Table 2 The effect of hematocrit on rheologic constants of human whole blood

Hct. [%]	n	K
20	0.91±0.01	0.09±0.03
30	0.77±0.02	0.21±0.02
40	0.76±0.01	0.48±0.05
50	0.73±0.02	1.33±0.35
60	0.70±0.01	1.99±0.36

N=5, The values are expressed as Mean±SD

大きくなることから、K の値が赤血球の集合の程度の大小によっても大きな影響を受けることが示唆された。Fig.4 は、Table 2 に示したレオロジー定数を用いて算出した全血の見かけ粘度と剪断応力との関係をヘマトクリットをパラメーターとして図示したものである。これより、ヘマトクリットの増大と共に見かけ粘度が次第に大きくなることが判った。

5. おわりに

超音波エコーを用いた新しい落球式粘度計の開発により、血液の普遍的な性状を表すレオロジー定数の値を求めることが可能になり、見かけ粘度を剪断応力の関数として表すことが出来るようになった。今後は、レオロジー定数 K および n におよぼす赤血球の凝集程度、変形能などの影響について詳細に検討し、どのような場合にレオロジー定数が異常な値を示すかを明らかにした上で、装置の更なる小型化を図り、現在、血液粘度の異常性を検出する方法として臨床的に用いられている赤血球沈降速度の測定（血沈法）に代わる臨床検査法として、患者の初歩的なスクリーニングに

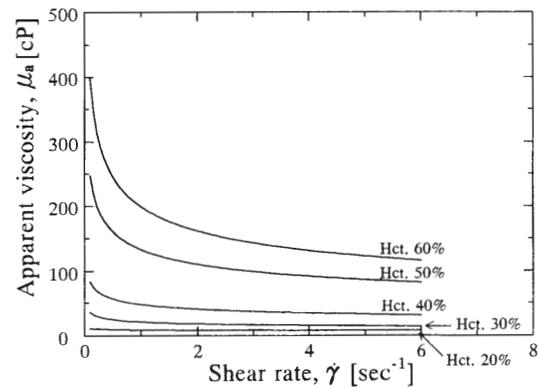


Fig.4 The effects of shear rate and hematocrit on apparent viscosity of human whole blood

は勿論であるが、多血球症、巨大グロブリン症、鎌形赤血球病患者など低剪断応力下で高い血液粘度を示す患者に対する治療効果を検討する手段として利用したいと考えている。

【参考文献】

- [1] Asakura, T., Karino, T.: Circ. Res. 66, 1,045-1,066 (1990).
 [2] Ishibashi, H., Sunamura, M., Karino, T.: Surgery 117, 409-420 (1995).
 [3] Fararoui, A., Kintner, R. C.: Trans. Soc. Rheology 5, 369-380 (1961).

弁無し拍動流血液ポンプに関する基礎的研究

自律調節研究分野 内 貴 猛, 川 口 学, 狩 野 猛

拍動流型人工心臓には、逆流防止のために人工弁が使用されるが、それにより血液が異常な高せん断応力に曝されたり、局所的な血流の停滞が起こり、溶血や血栓の形成が引き起こされるという欠点がある。そこで本研究では、人工弁を使用せずに拍動流を発生できる新しい機構の血液ポンプを考案し、試作した血液ポンプを模擬循環回路に組み込んで、そのポンプ特性を調べた。その結果、本機構により拍動流を発生できることがわかり、血液へのダメージが少ない人工心臓の開発の可能性が示された。

1. はじめに

心筋梗塞や心筋症などを原因とする重症の心臓病や、心臓弁置換のように心臓を開く大きな手術の後に生ずる心臓性ショックなどの治療、心臓移植までの橋渡しとして、人工心臓が使用される。人工心臓は、使い方により補助心臓と完全人工心臓に分けられ、機能により定常流型と拍動流型に分けられる。現在多く臨床応用されている拍動流型人工心臓には、血流の逆流を防ぐために人工弁が使用されている。しかし、人工弁により血液が異常に高いせん断応力やレイノルズ応力に曝されたり^[1]、段差の生じやすい装着部位などで血流の停滞が起こり^[2]、これらが原因となって溶血^[3]や血栓形成^[4]などの血流障害が引き起こされると考えられる。そこで本研究では、人工弁を使用せずに拍動流を生み出すことのできる新しい機構の血液ポンプの開発を試み、試作した血液ポンプのポンプ性能を評価して、この機構の人工心臓への応用の可能性について検討した。

2. 血液ポンプおよびポンプ特性測定方法

2.1 血液ポンプ

図1に示す血液ポンプを、設計し、試作した。三日月形の膨らみを持つ血液チャンバの一ヶ所を押し潰し、その箇所を一方方向に移動させることにより、拍動流を発生する機構になっている。血液チャンバの押し潰しは揺動運動する円盤により行い、その円盤を一心

拍あたり一回転するモータで定速回転させた。本血液ポンプの特徴は、血液チャンバの流入口と流出口をポンプハウジング内で交差させ、常にチャンバのどこか

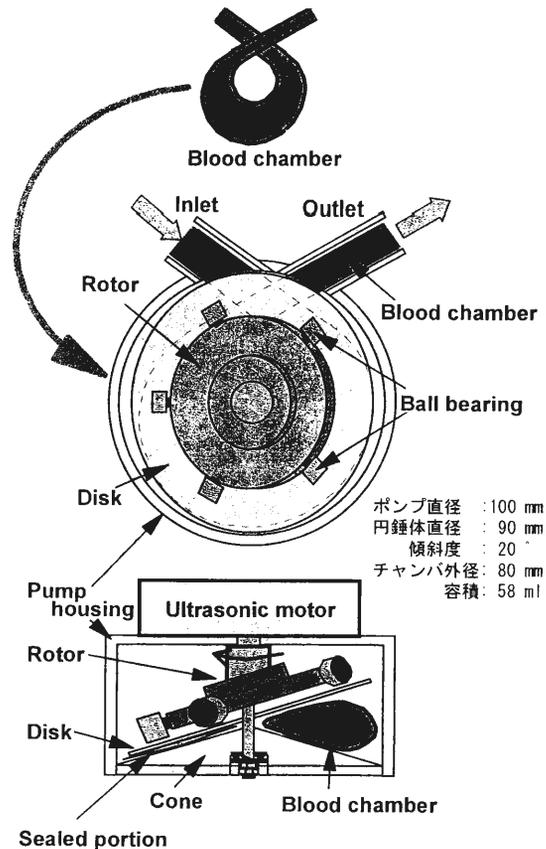


図1 弁無し拍動流血液ポンプの概略図

一ヶ所を押し潰し、弁と同様に大動脈圧のかかる高圧部から左心房圧のかかる低圧部への血液の逆流を防いでいる点にある。また、瞬時的にはチャンバを押し潰している部分に血流の停滞が起こるが、その部分は常に移動しているため、常時血流の停滞が起こる部分は存在しないという特徴もある。駆動源には低速で回転し、高トルクを発生できる超音波モータを使用した。血液チャンバは、抗血栓性が高く、従来の人工心臓に多く使われているセグメント化ポリエーテルポリウレタン製であり、ロスト・ワックス法とディッピング法を用いて作製した。血液チャンバの形状はポンプ拍出能に大きく影響を与えると考えられるため、膨らみの位置が異なる4つのチャンバ（膨らみの中心がチャンバ入口付近（EP 1）、中間より少し入口寄り（EP 2）、中間（EP 3）、出口付近にある（EP 4））のポンプ特性を比較して、形状の影響を調べた。

2.2 ポンプ特性の検討

試作した血液ポンプを生体内循環を模擬した体外循環回路に取り付けて、ポンプ性能を調べた。循環流体には、食塩水とウシ血液を使用した。本研究では、血液ポンプの拍出流量波形とポンプ前後の圧力（前・後負荷）波形の形状、平均拍出流量やポンプ効率に与える平均前・後負荷および拍動数の影響について検討した。

3. 結果および考察

3.1 基本ポンプ特性

EP 2 の血液チャンバを使用した場合に、拍出能が最

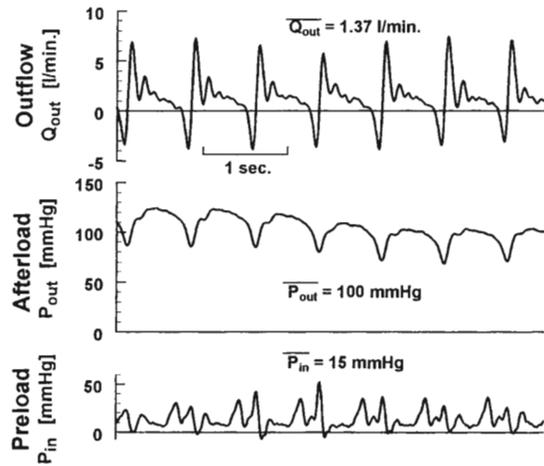


図2 EP 2 の血液チャンバを使用した場合の in vitro 実験により得られた圧・流量波形の一例

も優れていたもので、ここではその結果を示す。図2は、平均前負荷を 15 mmHg、平均後負荷を 100 mmHg に設定した場合の圧・流量波形の一例を示した図である。拍出流量は急激に上昇して緩やかに減少し、後負荷波形は三角形状であり、生体心臓の拍出圧・流量波形に似た拍動流を発生していることがわかった。ただし、拍出開始前に逆流の発生が観察され、後負荷を大きくするほどその流量は増加した。

図3に示したように、本血液ポンプの前・後負荷特性および拍動数特性は、一般的な人工心臓^[5]と同様の特性を示すことがわかった。

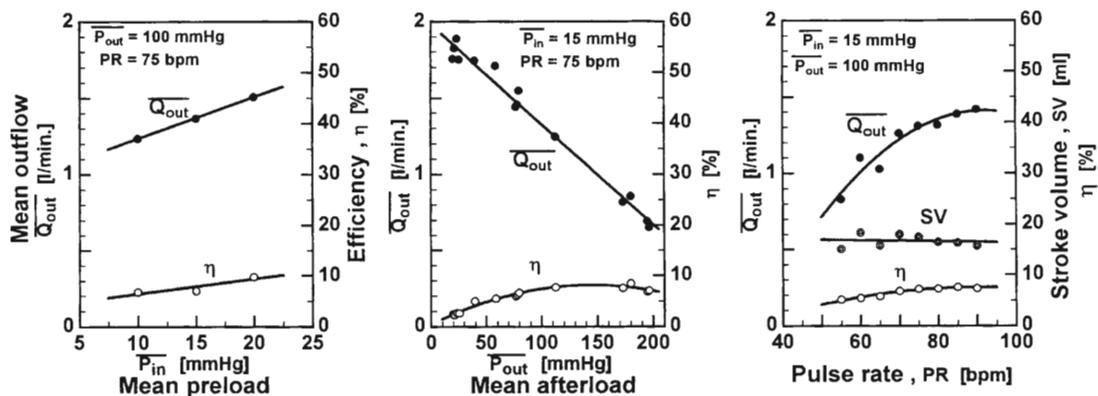


図3 EP 2 の血液チャンバを使用した場合の in vitro 実験によるポンプ特性

3.2 血液チャンバ形状の影響

EP 1 のチャンバを使用した場合には、拍出流量と後負荷にはほとんど拍動が見られず、EP 2 の場合には、両波形はほぼ EP 3 の場合と同じであり、EP 4 の場合には EP 3 の場合よりも逆流が大きいという結果が得られた。また、チャンバ形状の違いにより、後負荷特性にはかなりの違いが現れることがわかった。これらの結果から、血液チャンバの形状を変化させることに

より拍出波形や拍出特性を変化させることができることがわかった。

4. おわりに

本研究で設計、試作した血液ポンプは、人工弁を使用せずに拍動流を発生できることがわかった。今後は、溶血量の測定と血栓の発生状況の観察を行い、従来の人工心臓におけるデータと比較検討する予定である。

【参考文献】

- [1] Nygaard, H., Paulsen, P. K., Hasenkam, J. M., Kromann-Hansen, O., Pedersen, E. M., Røvsing, P. E.: Eur. J. Cardio-thorac. Surg. 6, 609-617, 1992.
- [2] Francischelli, D. E., Tarbell, J. M., Geselowitz, D. B.: Artificial Organs 15, 218-224, 1991.
- [3] Lamson, T. C., Rosengerg, G., Geselowitz, D. B., Deutsch, S., Stinebring, D. R., Frangos, J. A., Tarbell, J. M.: ASAIO J. 39, M626-M633, 1993.
- [4] Wagner, W. R., Johnson, P. C., Kormos, R. L., Griffith, B. P.: Circulation 88, 2,023-2,029, 1993.
- [5] Nakamura, T., Hayashi, K., Seki, J.: Proc. Artificial Heart and Assist Device, 101-106, 1987.

末梢筋組織収縮時血糖代謝の神経制御

適応制御研究分野 中村孝夫, 河原剛一
愛知医科大学内科 楠正隆

末梢筋組織収縮時血糖代謝の神経制御の可能性を検討するため、ラット座骨神経を電気刺激して、後肢末梢筋に強縮性筋収縮、もしくは繰り返し性筋収縮を発生させ、血糖値と血漿インスリン濃度を測定してその変化を検討した。その結果血糖値に変化が現れた強縮性筋収縮の場合について、後肢を支配する神経をすべて切断した状態でも同様の実験を行った。これらの結果、収縮時末梢筋組織血糖代謝には(1)筋交感神経系を介する神経系の制御機構と(2)中枢神経系を介するフィードバックループの存在が示唆された。

1. はじめに

末梢筋の血糖代謝にはインスリンが関与していることは良く知られているが、神経系もこれに関与するという報告が最近なされている^[1]。我々は運動時の血糖代謝亢進への神経系による制御について研究を進めている^[2]が、ここではラット座骨神経の電気刺激による後肢末梢筋収縮誘発時の末梢筋血糖代謝への神経系の関与について報告する。

2. 方 法

ウイスター系オス・ラットを用い、ペントバルビタール麻酔下、右後肢伸筋を支配している座骨神経を露出して神経刺激用バイポーラ電極を装着し、幅 250 μ s 間隔 25 ms のパルス列による強縮持続性筋収縮誘発刺激 (TI 群, 10 匹)、もしくはパルス幅 250 μ s で 1 s 間隔のパルス列による繰り返し (リズム) 性筋収縮誘発刺激 (RI 群, 10 匹) を与えて後肢末梢筋を収縮させた。刺激強度は、筋収縮開始後の大腿動脈血流量変化を抑えるために、筋収縮が目視できる最小値とした。

この状況下で刺激開始前 (対照値)、開始後 20 秒、及び刺激停止後 30 分にそれぞれ 0.5 ml ずつ左総頸動脈より採血し、血糖値 (BG) と血漿インスリン濃度 (PI) を測定して、刺激開始後の値を対照値と paired-t テストで比較した。

さらに後述するように TI 群では刺激開始後に BG

に有意な低下が観測されたので、中枢神経系を介するフィードバック制御の可能性を検討するために TI 群と同一の実験系で、右後肢末梢筋を支配する神経をすべて切断し、TI 群と同一の刺激を座骨神経の末梢側に与えてその効果を比較した (TC 群, 10 匹)。

3. 結 果

TI 群, RI 群および TC 群の BG および PI を表 1 にまとめる。TI 群では、刺激開始 20 秒で PI の有意な変化を伴わずに BG が 10 例すべてで減少し、その平均値も 68.1 ± 8.1 から 63.6 ± 10.5 mg/dl (mean \pm S.D.) へと有意に低下した ($p < 0.01$)。

一方 RI 群では、PI は TI 群と同様に変化が見られなかったが、BG は有意ではないものの、逆に上昇傾向

Table 1 Blood glucose (BG) and plasma insulin (PI) levels (mean \pm S.D., n = 10) between the control and the data obtained 20 s after starting the "tetanic" (TI), "rhythmic" (RI) and "nerve-cut and tetanic" (TC) stimulation.

		Control	Contraction (20s)
TI	BG (mg/dl)	68.1 ± 8.1	$63.6 \pm 10.5^*$
	PI (μ U/ml)	13.6 ± 2.8	13.2 ± 3.3
RI	BG	62.3 ± 7.2	66.7 ± 8.6
	PI	13.3 ± 2.7	14.6 ± 5.2
TC	BG	72.3 ± 6.9	74.6 ± 7.8
	PI	13.9 ± 4.0	15.4 ± 3.0

*: $p < 0.01$ compared to the control data.

を示した (62.3 ± 7.2 から 66.7 ± 8.6 mg/dl)。

後肢末梢筋を支配する神経を切断して実験を行った TC 群では、神経系が損なわれていない TI 群と同様に PI は有意な変化を示さなかったが、TI 群で見られた刺激開始直後の BG の減少は見られなかった (72.3 ± 6.9 対 74.6 ± 7.8 mg/dl)。

どの群でも対照値と刺激停止後 30 分後の BG の値に有意差は見られなかった (TI 群: 対照値 68.1 ± 8.1 対 65.0 ± 12.4 ; RI 群: 対照値 62.3 ± 7.2 対 61.5 ± 5.8 ; TC 群: 対照値 72.3 ± 6.9 対 73.0 ± 6.0 (mg/dl))。

4. 考 察

本研究では末梢筋の収縮誘発のために座骨神経電気刺激を用い、刺激強度を極めて弱く設定した。この結果、補足的に行なった大腿動脈血流量測定では、対照値と刺激開始 20 秒後の値で全く変化が見られなかった ($n = 4$)。また刺激停止後 30 分に BG はほぼ対照値に戻っており、電気刺激が動物の状態へ及ぼす慢性的な影響はほとんどなかったと考えられる。

刺激を開始すると、後肢末梢筋は収縮用エネルギーとして細胞内のグリコーゲンを分解し、血液中のグルコースを取り込む。グルコースが摂取されれば血糖値は一時的に低下するが、その後ホルモン系を介した肝臓からのグルコース産生の増加により、この低下分は補償される。

従来からの糖代謝系で考えられていたように血中インスリンが末梢筋糖代謝系の唯一の亢進ファクタであり、筋細胞の動的なグルコース摂取が必ずインスリンを介して行われているとすれば、その濃度もしくは血流量の変化を伴わない限り、細胞はグルコース摂取量を制御できないことになる。従って刺激開始直後に BG の低下が起きるためには、PI もしくは血流量が速

やかに上昇しなくてはならない。

ところが本研究の結果では、TI 群で刺激開始後 20 秒以内に PI の変化を伴わない BG の有意な減少が観測された。この結果は大腿動脈血流量の変化によってもたらされたものではないので、このことは刺激開始直後にインスリン-血糖代謝系以外の何らかの機構が働き、末梢筋組織へのグルコースの取り込みが増加したことを示唆している。またその変化が短時間に起こったことから、それはホルモン性ではなく神経性の作用であることが示唆される。

一方 RI 群では同様の変化が観測されず、刺激開始直後にグルコースの取り込みが殆ど増加しなかったと考えられる。この結果の差は、刺激様式もしくは筋収縮様式の差異が末梢筋でのグルコース摂取に影響を与えたものと考えられることができる。

Saito らによれば、持続性と繰り返し性の後肢末梢筋収縮様式の違いは筋交感神経活動に反映され、それぞれ亢進、および僅かに抑制される^[3]ので、本結果にその説を適用すると、運動中の筋細胞へのグルコース取り込みには、筋交感神経系による直接的な制御系の存在が示唆される。このことは Shimazu らによる非運動時末梢筋糖代謝の筋交感神経制御に関する報告^[1]によっても支持される。

次に刺激開始直後に変化の現れた強縮性筋収縮誘発群について、神経系の制御機構をより詳細に検討するために後肢末梢筋を支配する神経を中枢側ですべて切断した TC 群では、TI 群で観測された刺激開始直後の BG の変化が見られなかった。このことは末梢筋血糖制御系に神経系を介した制御機構が存在することを裏付けるとともに、その機構には求心性神経情報が必要であることを示唆している。すなわち中枢神経系を介したフィードバック制御系の存在が示唆された。

【参考文献】

[1] T. Shimazu, M. Sudo, Y. Minokoshi, A. Takahashi. Brain Res. Bull. 27, 501 (1991)
[2] T. Nakamura, M. Kusunoki, Y. Yamauchi, K. Kawahar-

a. Proc. 4th IBRO World Cong. Neurosci., 350 (1995)
[3] M. Saito, T. Mano. Jpn. J. Physiol. 41, 143 (1991)

鶏胚の発生過程における心拍リズムゆらぎの変化

適応制御研究分野 山内 芳子, 河原 剛 一

生体内の様々なリズム現象にゆらぎが存在することが明らかになってきたが、その発生起源は未だ明確ではない。本研究では心拍リズムゆらぎの起源を明らかにすることを目的に、鶏胚の発生過程における心拍リズムのスペクトル特性の変化を検討した。その結果、発生の中期には見られなかったスペクトル上の $1/f$ 様のゆらぎが、発生の後期に出現することが明らかになった。中枢性呼吸リズムによる心拍リズムの変調現象が発生の中期から認められ、特に $1/f$ 様のゆらぎが出現する時期に一致して急激に大きくなることが明らかになった。

1. はじめに

生体には、心拍、呼吸といった比較的周期の短いものからホルモンの分泌、睡眠・覚醒といった長い周期のものまで様々なリズム現象が存在している。これらのリズム現象の多くにはゆらぎが存在し^[1-3]、そのゆらぎは単に偶発的なものではなく何らかの機能的意義が存在することが、近年明らかにされてきた。しかしながら、これらのゆらぎの起源は未だ不明確である。本研究では、個体の発生過程に着目し、鶏胚の心拍リズムの発生過程における変化を検討することによりゆらぎの起源を明らかにすることを第一の目的とする。

鶏胚は孵化の約1日前に卵殻内の膜を破り、拡散による呼吸と並行して卵殻内で肺呼吸を開始する。雛が卵殻内で肺呼吸を開始するには、おそらくそれ以前に神経系の内部ですでに呼吸リズムが形成されているものと考えられる。そこで、中枢起源の呼吸リズムによる心拍リズムの変調現象の発生過程における変化を解析することにより、呼吸リズムの形成過程についての検討を行った。

2. 実験方法

実験にはニワトリの有精卵を用い、温度 38°C 、湿度約80%に保った孵卵器内で孵化させた(孵卵日数: 約21日)。孵卵7日目頃に卵殻内にテフロン被覆銀線を刺入、固定し、心電図(ECG)の導出を行った。ECGのR波が明確に識別できるようになった孵卵10日目

頃から孵化直前まで、1時間毎に5分間ずつECGの記録を行った。また、雛の孵化直前の肺呼吸による呼吸リズムを評価するために、呼吸に伴う卵殻内の CO_2 分圧の変化を測定し、データレコーダに記録した。

記録した心電図のR波の間隔から心拍周期を測定し、FFT法により心拍リズムゆらぎのパワースペクトルを求め、 0.1 Hz 以下の帯域に重み付き最小自乗法により回帰直線を当てはめることにより低周波領域の傾きを求めた^[4]。さらに、心拍リズムゆらぎのパワースペクトルの 0.1 Hz 以下の帯域に当てはめた回帰直線により得られる成分を引き去ることによりスペクトルを平坦化した後、孵化直前の呼吸周波数に対応したスペクトルピークを分離、検出し、その大きさを定量的に評価した。

3. 結果

心拍リズムゆらぎのパワースペクトルは、孵卵12日目頃までは 0.1 Hz 以下の部分がほとんど平坦で、white noise様のスペクトル特性を示した。その後、孵卵日数が進むにつれてスペクトルは徐々にその傾きの絶対値を増し、個体間でばらつきはあるものの、17日目以降には $1/f$ 様のスペクトル特性を示すことがわかった。以上の結果は、成体においては一般に見られる心拍リズムの $1/f$ 様のゆらぎが、鶏胚においては発生の初期の段階では認められず、その後の発生段階に依存して出現することを示唆している。

さらに、肺呼吸による平均呼吸周波数周辺にピーク

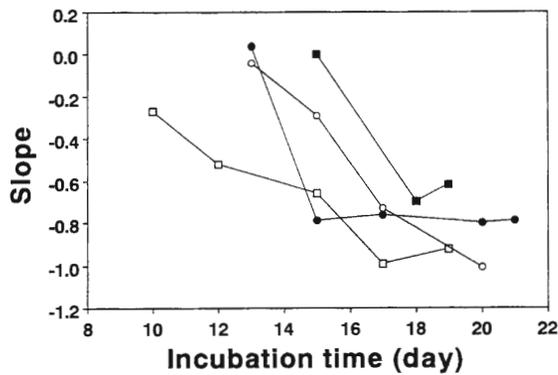


Fig.1 Slope of power spectrum in a low frequency range less than 0.1 Hz during development of chick embryo.

を持つスペクトル成分は、孵卵 12 日目頃に既に小さいながら認められ、その後この成分は徐々に大きくなり、孵化直前に最も大きなピークを示した。特に、 $1/f$ 様のゆらぎがスペクトル上に見られるようになる孵卵 17 日目頃に、この成分が急激に大きくなる傾向が認められた。これらの結果は、発生過程の鶏胚において呼吸リズムと心拍リズム間に coupling が存在し、発生が進

むにしたがってこの coupling が強化されることを示唆している。

4. 考 察

心拍リズムの呼吸性変調は主に心臓に対する支配神経である交感神経、副交感神経により伝達される。本研究で、鶏胚の心拍リズムのパワースペクトル上に見られた呼吸性変調成分が孵卵 17 日目頃に急激に大きくなる傾向を示したことから、鶏胚において心臓に対する神経支配が完成するのがおよそこの時期であることが推定される。

一方、成体において心拍リズムのパワースペクトルに見られる $1/f$ 様のゆらぎは、鶏胚においては孵卵 17 日目頃に出現することがわかった。この時期は、心拍リズムの呼吸性変調が強化される時期に一致していた。従って、心拍リズムのパワースペクトル上に見られる $1/f$ 様のゆらぎは、心臓に対する神経支配が完成し、生体内外からの様々な要因からの影響により出現するものと推測される。

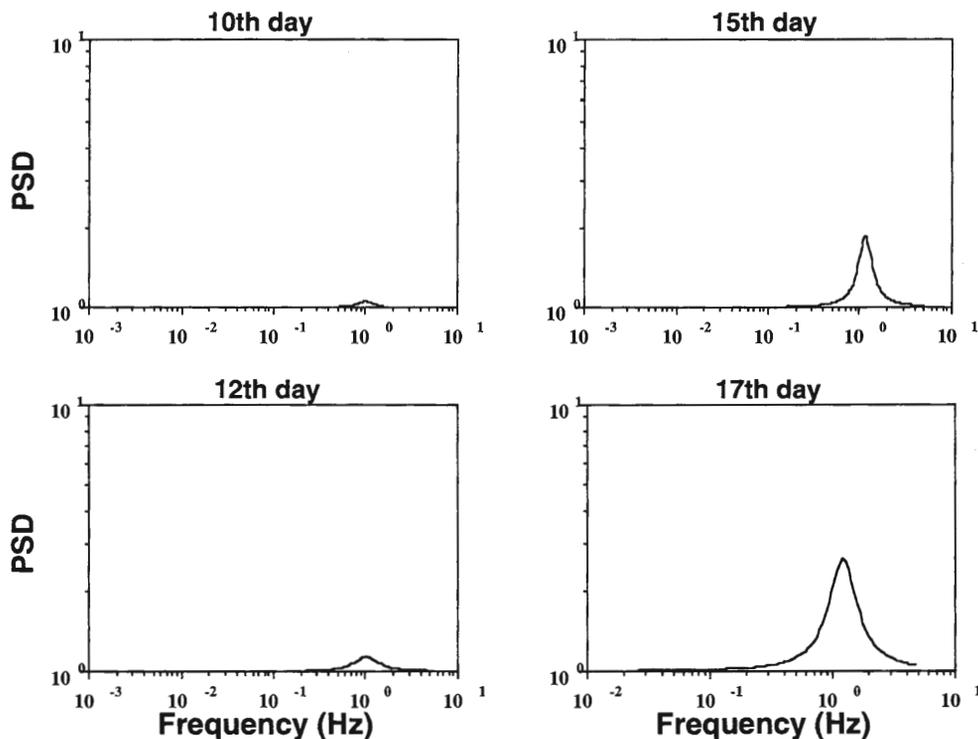


Fig.2 Respiratory component on power spectrum in a developing chick embryo.

【参考文献】

- [1] Kobayashi, M. and Musha, T., IEEE Trans. Biomed. Eng., BME-29: 456 (1982)
- [2] Kawahara, K., Yamauchi, Y., Nakazono, Y. and Miyamoto, Y., Biol. Cybern., 61: 265 (1989)
- [3] Yamamoto, M., Nakahara, H., Shima, K., Kodama, T. and Mushiake, H., Brain Res., 366: 279 (1986)
- [4] Nakamura, T., Yamauchi, Y., Kawahara, K., Bio-Med. Mater. Eng., 5 : 21 (1995).

雲のモデル化とシミュレーション

情報数理研究分野 柳田 達雄

雲の多様な形態の生成メカニズムを調べる為、浮力・拡散・粘性・断熱膨張・相転移・液滴の重力による落下とそれによるまわりの大気を引きずりの効果を考慮したモデルを構成した。このモデルは層雲・積雲・積乱雲などの多様な雲のパターンを再現する。

1. はじめに

雲の生成・消滅の動力学は大気運動と相転移との絡み合いによって生じており、流体運動を記述する Navier-Stokes 方程式や熱力学の方程式に計算すれば現象を再現できるはずである。このような系を数値解析する時、要素現象の時間空間スケールが異なっているため、一方のスケールに合わせた解析を行うと他方のスケールの現象を見ることができない。実際、現在のコンピュータでは基礎方程式をもとにしてこのような複雑系を全ての時間・空間スケールにわたって正確にシミュレーションすることはできていない。ここではモデルを“作る”ことによって雲の動力学の解明をこころみる。

2. モデル

雲の多様なパターンがどのようなダイナミクスにより維持され、パラメータ空間でいかなるパターンが生成されるか調べるためのモデルを構築する。まず、空間を正方格子で離散化し、雲のパターンの生成・消滅のダイナミクスを表現する場の変数として速度 $\vec{v}(x, y)$ ・温度 $T(x, y)$ ・蒸気量 $w_v(x, y)$ ・液滴量 $w_l(x, y)$ を選ぶ。雲が生成・消滅する過程として図1のようなシナリオを考える^[1]。

このシナリオを支配する物理的要因として、(1)浮力、(2)粘性、(3)拡散、(4)非圧縮性効果、(5)移流、(6)断熱膨張、(7)相転移、(8)潜熱、(9)引きずり、(10)液滴の落下を考え、簡単なダイナミクスに置き換えることによってモデルを構成する。詳しくは [2, 3] を参照されたい。

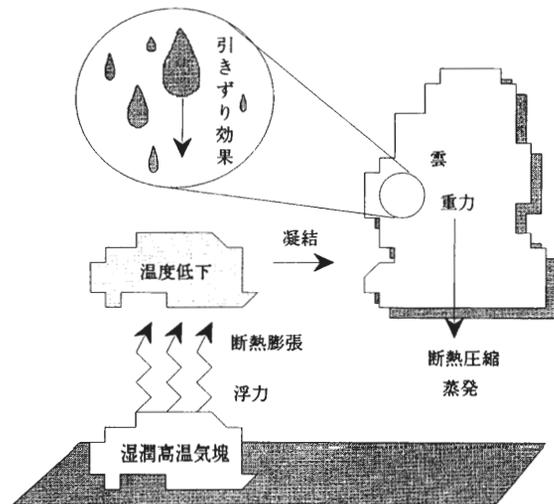


図1 雲の生成・消滅のシナリオ

温暖気塊の浮力による上昇により断熱膨張が生じ温度が低下する。このため水蒸気が凝結し雲が生成される。この凝結に伴う潜熱の放出が浮力によるさらなる上昇を生み雲は発達する。凝固する水蒸気が減少すると成長は弱まり重力による液滴の落下によって衰退が始まる。

3. シミュレーション

ここではモデルを時間発展させ液滴量 $w_l(x, y)$ の時間空間変化を調べた結果を報告する。底面温度 T_b と全体の総水分量 W を変化させると定性的に異なった幾つかの雲パターンが現れる。ここでは、代表的な空間パターンの時間発展を図2に示す。

4. まとめ

自然界には現象を個々の物理的要因に分解し、おのおのの清い世界だけを調べていただだけでは理解できない複雑な系が多い。このような現象はえてして、時間・空間スケールの異なる系が結合しているため、そのマクロな現象をとらえるためにはマイクロ・スケールの物理的要因にモデルを導入する必要がある。ここで取り扱った雲の動力学はマクロな流体運動とマイクロな相転移の結合系であり個々の物理的要因は詳しく調べられている。しかしながら、これらの要因が複合した雲のパターン・ダイナミクスはほとんど知られていない。

ここで用いたモデル化は動力学の大まかなシナリオを作り上げ、個々の物理的要因を簡単なダイナミクス(プロセス)で置き換えるという構成論的方法である。

このモデルは、演算量が非常に少なく済むため手元にあるワークステーションで計算と同時に速度場・温度場などの情報を描画・表示することができる。このため、パラメータ変化に対する運動の動的挙動を直接ディスプレイで観察できる。我々の視覚はこのような複雑な振る舞いのダイナミックな性質を捉えるのに

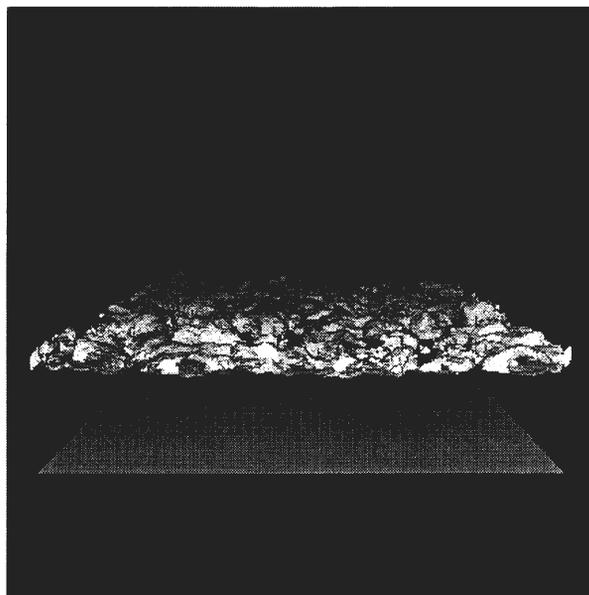


図2 三次元モデルの雲型

三次元モデルをランダムな初期状態から時間発展させ、 $t = 2,000$ での液滴量 $w_l(x, y) = 0.01$ の等高面により雲型パターンを示した。 $T_0 = 0.3$, $W = 0.015$, $N_x = N_y = 80$, $N_z = 40$ 。

適しており、新現象の発見的研究に威力を発揮すると思われる。

【参考文献】

- [1] 木村竜治 浅井富雄, 武田喬男. 雲や降水を伴う大気, volume 2 of 大気科学講座. 東京大学出版会, 1981.
[2] T. Yanagita K. Kaneko. Rayleigh-Bénard convection,

patterns, chaos, spatiotemporal chaos and turbulent. *Physica D*, 82: 288-313, 1995.

- [3] K. Kaneko T. Yanagita. 雲の多様なパターン. 物性研究.

結晶成長におけるパターン形成

情報数理研究分野 小林 亮

デンドライト状結晶は、自然界における自発的なパターン形成の典型的な例である。このような現象を理解するためのアプローチとしてフェーズフィールドモデルと呼ばれる数理モデルについて述べる。このモデルを用いた断熱条件下での過冷却凝固の3次元シミュレーションを紹介する。特に、結晶の形態が界面運動の異方性の強さに非常に鋭敏に依存している事を示す。

1. はじめに

結晶成長には気相成長・溶液成長・融液成長等さまざまな様式があるが、本稿では融液成長において見られるパターン形成について述べたい。

融液成長の例としては、水や熔融金属の凝固が代表的であろう。これらの現象において、デンドライトと呼ばれる樹枝状の構造がしばしば観察される。結晶をとりまく環境相が何も複雑な構造を持たないにもかかわらず、このような複雑なパターンが形成されるのは何故なのか、という疑問は誰もが持つであろう。ここでは、できるかぎりシンプルなモデルを用いて、典型的なデンドライトを再現することにより、このような複雑なパターンを生み出すメカニズムを理解しようとするアプローチを紹介する。

2. モデル

ここでは凝固過程を記述するモデルとしてフェーズフィールドモデルと呼ばれるモデルを紹介する。このモデルの最も特徴的な点は、固液界面をシャープな(すなわち厚さゼロの)界面として表現するのではなく、非常に薄い有限な厚みをもつものとして表現しようというところにある。具体的には、次のような秩序変数の場 $p(r, t)$ を考える(r は空間変数, t は時間変数)。すなわち $p = 0$ は液相を表し, $p = 1$ は固相を表すとし, 固液界面は $p = 0$ と $p = 1$ を結ぶ非常に狭い内部遷移層によって表現するのである。さらに温度場 $T(r, t)$ を考え $p(r, t)$ とカップルすることにより構

成した方程式系が次である。

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \epsilon^2 \nabla^2 p + p(1-p) \left(p - \frac{1}{2} + m(T, -\nabla p) \right) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.2)$$

ただし, $m(T, v) = -\frac{\alpha}{\pi} \text{Tan}^{-1}(\gamma \sigma(v) T)$, $\sigma(v) = 1 - \delta \left(1 - \frac{|v|_4}{|v|_2} \right)$ であり, ϵ, τ は微小な正のパラメータである。(2.1)は $p(r, t)$ の時間発展, すなわち結晶の形状変化を表す方程式であり, (2.2)は界面における潜熱発生を考慮した熱伝導方程式である。ここで, 微小パラメータ ϵ はフェーズフィールドにおける界面(内部遷移層)の幅に対応するパラメータであり, δ は異方性強度を表すパラメータである。

3. シミュレーション

上記のモデル方程式系を用いた空間3次元のシミュレーションを紹介する。ここでは、一様に過冷された融液で満たされた系の一点で核生成が起こった状態を初期状態としてとり,以降の成長過程を計算している。結晶の形に影響を及ぼすパラメータにはいろいろなものがあるが,異方性強度以外のパラメータはすべて固定し,異方性強度のみを変化させて結晶形態の変化を見ることにしよう。ただし,ここでの異方性は立方状の異方性で(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1)方向に結晶が成長しやすいうように与えられており,図1から図5にかけて異方性が強くなっている。特に図1は異方性の存

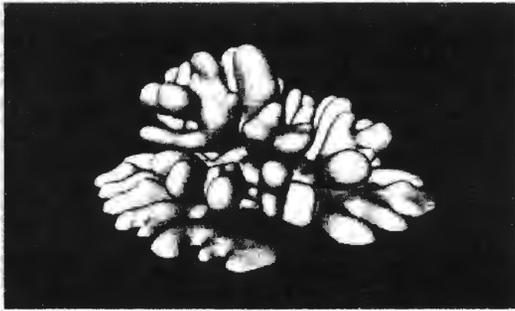


図 1

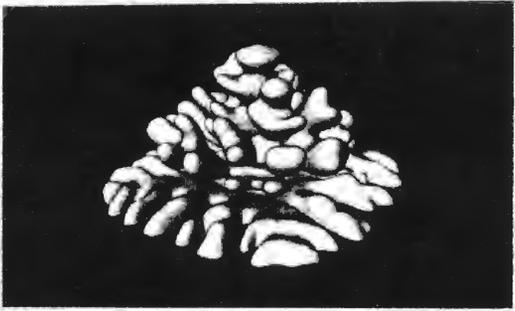


図 2

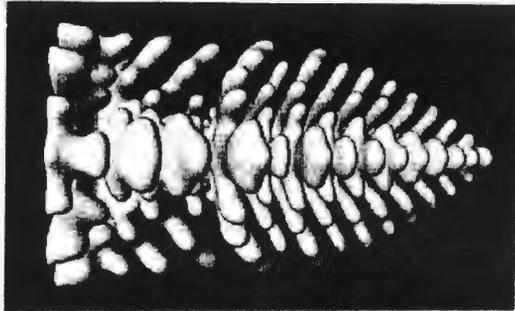


図 3

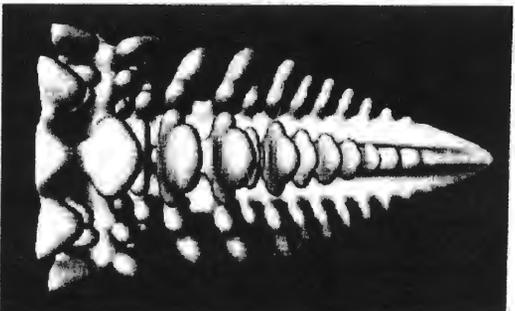


図 4

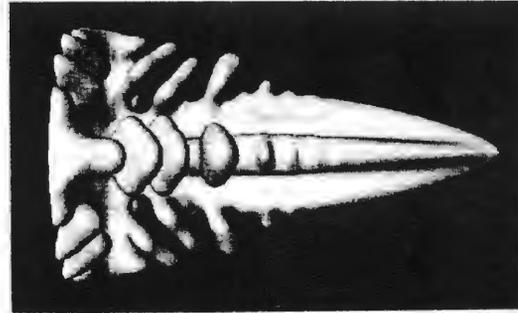


図 5

在しない場合のシミュレーションであり、この場合と異方性の弱い図2では主枝は形成されず、サンゴのような形状の結晶がみられる。これらの形はある程度成長した枝が tip splitting を起こすことによって形成される。図3は、振動成長型のデンドライトである。主枝先端の成長速度が強く振動しているため、主枝先端近傍においてすでに側枝が十分成長している。図4はサクシノニトリルの凝固でみられるような典型的なデンドライトで、この場合には図3と違って主枝成長速度は振動してはず、側枝は主枝先端付近の側面の形状不安定化により生じてくる。それゆえ、側枝が十分成長するのは図3と比べて主枝先端から離れた場所においてである。図5では側枝の成長はほとんどみえないが、実はこのあたりの異方性強度では側枝の構造はノイズに敏感に依存することが確かめられている。

4. まとめ

ここでは、界面の運動方程式に含まれる異方性の強度をコントロールすることにより、さまざまな結晶形態を得た。異方性強度のようなパラメータは実際の実験ではコントロールしがたいものであるが、数理モデルを用いた実験では容易である。このような実験を通して、パターン形成に関する理解がより深められると確信している。

【参考文献】

- [1] S.-C. Huang and M. E. Glicksman, *Acta. Metal.* **29**, 719 (1981)
- [2] R. Kobayashi, *PhysicaD*, Vol.63, No.3, 410 (1993)
- [3] R. Kobayashi, *Experimental Mathematics*, Vol.3, No.1, 59-81 (1994)

歩行運動時の昆虫のキノコ体ニューロンの活動

神経情報研究分野 水波 誠, 岡田 龍一, 池田 潤治

昆虫の脳にはキノコ体と呼ばれる中枢がある。最近、我々を含めた幾つかのグループの研究により、キノコ体が場所や匂いなどの様々な種類の記憶に関与することが明らかになってきた。本研究では、埋めこみワイヤ電極を用いて自由行動中の昆虫の中枢ニューロンの活動を記録する技術を確立し、この技術を用いて歩行運動時のゴキブリのキノコ体のニューロンの活動について解析した。

キノコ体の出力部位で記録されたニューロンには、種々の感覚刺激に反応するニューロン、歩行運動中に活動するニューロン、感覚-運動の統合型ニューロン、ターンなどの特定の行動の開始に先行した活動を示すニューロンなどがあった。これらの結果はキノコ体が記憶に関与するだけでなく、感覚情報の統合や運動の高次制御なども含めた複数の機能に関与することを示唆している。

1. はじめに

昆虫の行動の大半は定型的な本能行動であるが、高度な学習行動を示す昆虫も少なくない。例えばミツバチやアリの採餌行動や帰巣は、場所、時間、太陽の方位、花の形や色や匂いなどについての驚くほど正確な記憶に支えられている。わずか数10万個のニューロン(神経細胞)しかもたない昆虫が何故このような高度な記憶能力を持つのか、その神経機構を解明することは生物学上重要であるのみならず、新しい記憶素子の開発にもつながる。

昆虫の脳にはキノコ体と呼ばれる領域がある。ミツバチやショウジョウバエのキノコ体が匂いの記憶に関与することが以前から示唆されていたが^[1-2]、最近、我々はゴキブリのキノコ体が場所の記憶にも関与することを明らかにしている^[3]。

キノコ体における場所記憶形成の神経機構を解明するためには、行動中の昆虫のキノコ体ニューロンの活動を調べることが不可欠である。本研究で我々は極細の被覆銅線を用いて昆虫の中枢ニューロンの活動を記録する技術を開発し、歩行運動中のゴキブリのキノコ体の出力部位のニューロンの活動について調べた。

2. 方法

ワモンゴキブリのキノコ体ニューロンの活動電位の記録には、直径14-20 μm のポリウレタン被覆銅線を用いた。ゴキブリを麻酔し、頭部のクチクラの一部を切除して脳を露出させ、ワイヤ電極を脳のキノコ体に挿入した。銅線の束はワックスで頭部のクチクラに固定し、任意の2本を差動増幅器に接続してニューロンの活動電位(スパイク)を記録した。

3. 結果

記録はキノコ体の出力部位である葉部や柄葉接合部で行なった。これらの領域にはキノコ体を構成するケニオン細胞とケニオン細胞からシナプスを受けて脳の前運動中枢に投射するキノコ体出力ニューロンの2種類があるが、今回の記録はこのうち出力ニューロンからのものであると推定された。キノコ体の出力部位で記録されたニューロンは感覚刺激時および歩行運動中の応答様式から4つのタイプに分けられた。

第1のタイプは視覚、嗅覚、または機械覚刺激(気流および接触刺激)、またはその組み合わせに反応する感覚性のニューロンであった。

第2のタイプは歩行時に活動する運動性のニューロ

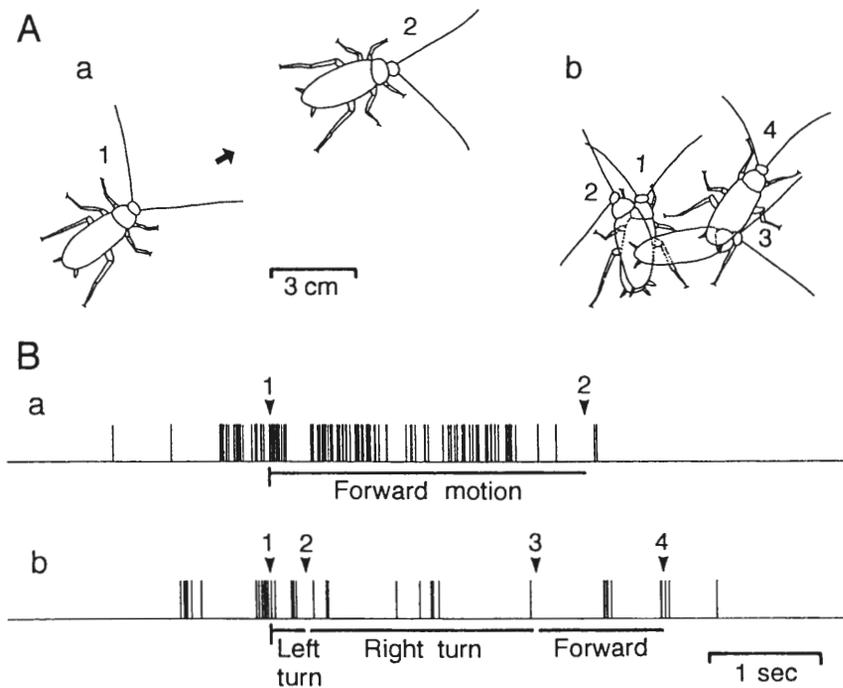


図1 歩行運動の開始に先行した活動を示したニューロン。A：ビデオで録画したゴキブリの行動。B：ワイヤ電極で記録したAの行動の際のキノコ体ニューロンの活動。記録の上に表示した数字はAの数字に対応する。ニューロンの活動はウィンドー・ディスクリミネータで一定波形に変換した。

ンであった。例えば右ターンの際には自発放電の頻度が増加し、左ターンの際にはその抑制がみられるニューロンなどがあった。

第3のタイプは感覚刺激時にも行動時にも活動する感覚-運動統合型のニューロンであった。例えば脚、触角、尾葉等への風刺激等に応答するとともに、歩行運動時にも活動するニューロンがみられた。

第4のタイプは歩行中および歩行の開始に先行して発火するニューロンであった。図1はその一例である。このニューロンは自発放電を示さず、速い前進運動の際に高い頻度のスパイク放電を示した(a)。左ターン、右ターンやそれに続くゆっくりとした前進運動の際にもまばらなスパイク放電が見られたが(b)、興味深いことにスパイク放電は前進および左ターンの開始に0.5-1秒先行して始まった。他の例では、右へのターン中および右ターンの開始に1-3秒先行した活動を示し、左ターンの際には活動が抑制されるニューロンなどもあった。

4. 考 察

本研究の結果はキノコ体が多種の感覚情報の統合や行動の高次制御など、複数の機能に関与することを示唆している。哺乳類では、運動の開始に先行してスパイク放電するニューロンは、大脳皮質の運動前野、補足運動野などの領域で見られ、運動の企画や組み立てなどの高次の運動制御機能に関与していると考えられており、同様なニューロンが昆虫のキノコ体にも存在することは極めて興味深い。

われわれの将来の目標の1つは場所学習の前後でのキノコ体ニューロンの活動の変化を記録・解析し、キノコ体での場所記憶の神経機構とその計算原理に迫ることである。本研究で用いた微小ワイヤ電極法を更に改良し、そのような行動実験へとつなげていきたい。

【参考文献】

- [1] Erber J., Masuhr T., and Menzel R.. *Physiol. Entomol.*, 5, 343-358 (1980)
- [2] Nighorn, A., Healy, M. J., and Davis, R. L. *Neuron*, 6, 455-467 (1991)
- [3] Mizunami M., Weibrecht J. M., Strausfeld N. J. In: *Biological neural networks in invertebrate neuroethology and robotics* (Beer R. D., Ritzmann R. and Mckenna T., eds), pp.199-225, Academic press (1993)

4重バリア構造の透過特性に関する一考察

信号処理研究分野 任

捷, 真田 博文, 永井 信夫

近年, 共鳴トンネル現象を利用したデバイスの開発が盛んである。デバイスの可能性を最大限に引き出すには, ポテンシャル形状とそれによって生じる波動現象を体系的に把握する必要がある。本稿では, 多重バリア構造の性質を利用して, 複数の共鳴準位を自在に制御することを目標として, 特に4重バリア構造について考察した。その結果, 特性が把握された二つの2重バリアを量子井戸と接続することによって, 所望の二つの完全共鳴準位を生じる4重バリア構造(対称, 非対称)が得られた。これを利用すれば一つの素子で複数の動作点を持つデバイスが可能となりうる。また, 合成された4重バリア構造では, 第一番目の完全共鳴準位のピーク面積が広くなることがわかった。

1. はじめに

半導体作製技術の発展とともに共鳴トンネル効果を利用するデバイスの開発が盛んになっており, 超格子の共鳴トンネル現象の解析や, 超格子構造の設計に関する研究が多く行われている。その中で, 回路理論を利用して量子効果の基本となる電子波伝搬の性質を把握し, 所望の波動現象を実現するためのポテンシャルの設計が試みられている。

これまで2重バリアに関しては多くの研究報告があり, 合成問題の観点からの報告もある。しかし, 3重, 4重バリアについてはまだ十分な検討がなされているとはいえない。本稿では特に4重バリアに注目し, その構造を特性が把握された二つの2重バリアが接続されたものとしてとらえ, 二つの完全共鳴準位を任意のエネルギーで独立に生じる構造の合成法について述べる。

2. 対称4重バリアの合成

完全共鳴準位 E を生じる普通型対称2重バリア構造(井戸ポテンシャル $U_{w1} = U_{w2} = 0$ meV, バリアポテンシャル $U_{b1} = U_{b2} = 400$ meV) を量子井戸 L_y (ポテンシャル $U_w = 0$ meV) を間に挟んで接続する。合成された対称4重バリア構造の透過特性を図1に示す。 $E_1 = 60$ meV の完全共鳴準位は保存され, また井

戸幅 L_y を調整することによって ($L_y = 33.55$ Å) 所望な二番目の完全共鳴準位 E_n ($E_n = 150$ meV) を得られる。しかし, 図1の透過特性からわかるように E_1 の約4倍のところにおいて E_2 も生じている。このような特性は文献3で考察されている。本稿では, 二つの, 深い井戸を持つ対称2重バリア構造(井戸ポテンシャル $U_{w1} = U_{w2} = -0.44$ eV, バリアポテンシャル $U_{b1} = U_{b2} = 400$ meV) を利用して, 二つの所望の完全共鳴準位を生じる対称4重バリア構造を合成する。

図2の4重バリアにおいて, ss' を境界として左と右の部分は深い井戸型対称2重バリア構造である。これらの2重バリアの透過特性は $E_1 = 60$ meV のとき唯一つの完全共鳴準位を生じる。このような構造を量子井戸(ポテンシャル $U_w = 0$) L_y で縦続接続すると,

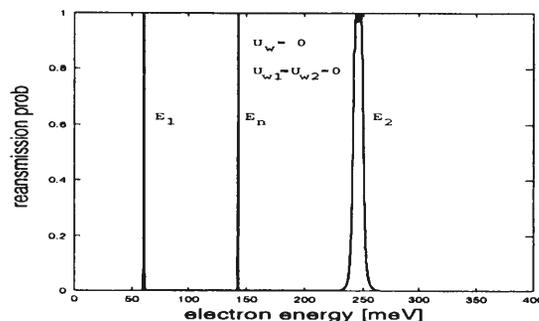


図1 普通型対称4重バリアの透過確率

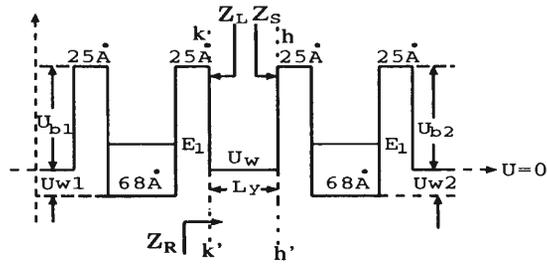


図2 対称4重バリア構造

$E_1 = 60 \text{ meV}$ の完全共鳴準位は保存され、井戸幅 L_y を調整することによって ($L_y = 33.55 \text{ \AA}$) 所望な二番目の完全共鳴準位 E_n ($E_n = 150 \text{ meV}$) を得られる。透過特性を図3に示す。図1の特性でみられた E_2 の準位は生じていないことがわかる。

ここで、図2に示した対称4重バリアの縦続接続する部分の量子井戸幅を $L_y = 33.55 \text{ \AA}$ にして、そのポテンシャル $U_w = -0.44 \text{ eV}$ としたときの透過特性を図4に示す。図4から、縦続接続する部分の量子井戸のポテンシャルを深くすると ($U_w = -0.44 \text{ eV}$)、一番目の完全共鳴準位 E_1 におけるピーク値が二つになっ

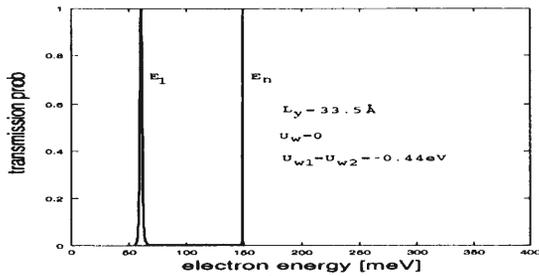


図3 対称4重バリア構造の透過確率 ($U_w = 0 \text{ eV}$)

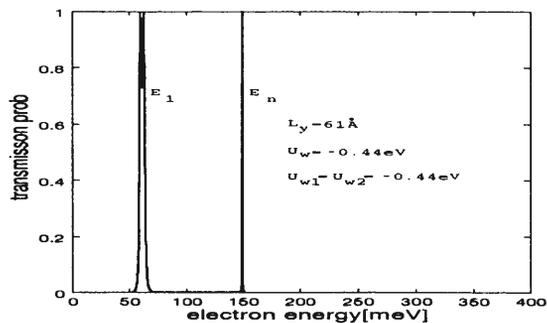


図4 対称4重バリアの透過確率 ($U_w = -0.44 \text{ eV}$)

ている。

3. 非対称4重バリアの合成

つぎに、文献 [1]、文献 [2] の方法を参考にして、所望の完全共鳴準位を生じる非対称4重バリア構造の合成法を検討する。図5の hh' から左部分はエネルギーが $E_1 = 60 \text{ meV}$ において唯一つ完全共鳴準位を生じる深い井戸 ($U_{w1} = -0.44 \text{ eV}$) を持つ対称2重バリアである。 hh' から右の部分は $E_1 = 60 \text{ meV}$ において第一番目の完全共鳴準位を生じ、その約4倍の $E_2 = 248 \text{ meV}$ のところで第二完全共鳴準位を生じる対称2重バリアである (井戸の深さ $U_{w2} = 0$)。井戸幅 L_y 及び L_w を調整することによって ($L_y = 33.55 \text{ \AA}$, $L_w = 68 \text{ \AA}$) E_1 がそのまま生じ、また、所望の第二番目の完全共鳴準位 $E_n = 150 \text{ meV}$ を得られる。透過特性を図6に示す。

4. まとめ

所望の完全共鳴準位を生じる4重バリア構造(対称, 非対称)の合成法に関して検討した。例に示したように三つの方法とも二つの所望の完全共鳴準位を生じる

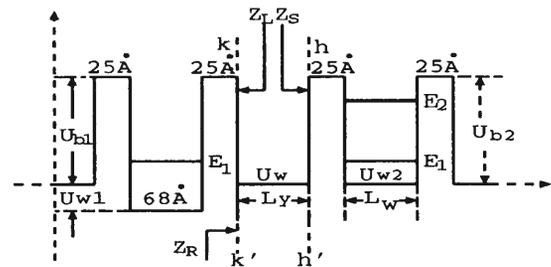


図5 非対称4重バリア構造

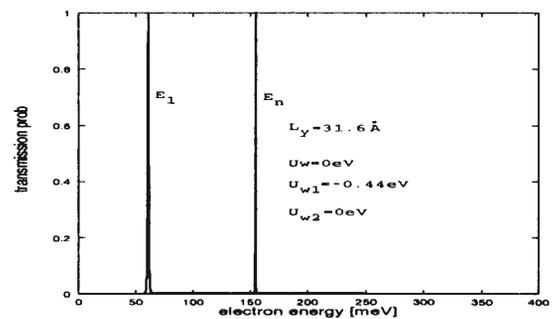


図6 図5の透過確率

4重バリヤ構造が得られることがわかった。

【参考文献】

- [1] 任捷, 真田博文, 永井信夫: “深い井戸を持つ非対称2重バリヤ構造の透過特性に関する一研究”, 信学技報, CAS 95-21, pp.67-73 (1995-06).
- [2] 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”, 信学論 (C-II), J 73-C-II, pp.181-189 (1994-04).
- [3] 大谷直毅: “複素等価回路による共鳴トンネル効果の定式化に関する研究”, 博士論文(北海道大学), 第四章, (1994-03).

サケ追跡ロボット船搭載用方向推定システムのための基礎実験

信号処理研究分野 大崎 悟, 鎌田 清春, 永井 信夫

現在, 当研究分野では超音波発信器を取り付けた鮭を自動追跡するためのロボット船を開発中である。そこで, これに必要なとされる簡易方向推定システムとして, 指向性のあるセンサにより構成されたサークルアレイを利用し, 最も信号レベルの高いセンサの方向を推定方位とする方法を想定した。しかし, 実際の水中での信号レベルの測定の結果, 海底等からの反射波の干渉の影響が大きいためこの方法が現実的ではないという結論に達した。

1. はじめに

現在, 鮭の回帰のメカニズムについては不明な点が多く残されている。本学洞爺湖臨湖実験場では, このことを解明するための前段階として同じ回遊魚である姫鱒を用いた研究を進めている。洞爺湖に注ぐ川から捕獲してきた姫鱒を洞爺湖に放流し, それが自分の元いた川に戻るのかということが調査されている。その際, 鱒を実際に追跡しその軌跡を調べることが必要となる。現在, このために姫鱒に超音波発信器を取り付けた後に放流し, 船に乗った人間がセンサの向きを変えながら, 姫鱒の位置を探り追跡し, それと同時にGPS受信機で現在の位置を調べ記録するということが行なわれている。しかし, この方法では多くの労力を要するため, 数日間の追跡が困難である。そこで, 姫鱒を自動追跡するロボット船を開発し, それによって調査をすることが計画されている。本稿では, これに必要な小規模な装置で実現できる方向推定システムについて検討する。

2. 簡易方向推定システム

2.1 信号レベルをもとにした方位推定

生体追跡に用いるための方位推定システムでは, 追跡に必要な推定精度が得られれば十分である。そこで, 高い推定精度を要求しない代わりにできるだけ簡易なシステムで方位推定を実現することが望まれる。ごく

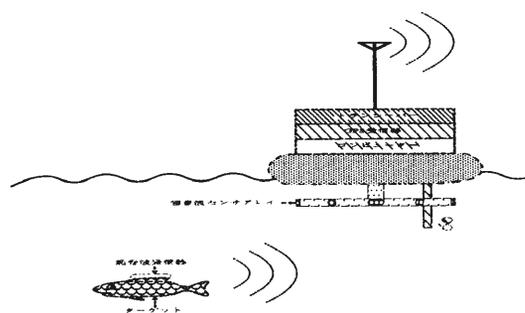


図1 鮭自動追跡システム

簡単な方法として, 図2の様な指向性のあるセンサからなるサークルアレイを利用し, 信号レベルの最も高いセンサの方向を推定方位とするというシステムが考えられる。この方法を採用する場合, 図4の様に使用するセンサの指向特性のメインローブ幅がセンサ間隔より狭い場合, 必ずしも音源方向のセンサの信号レベルが最大となるとは言えない。よって, 配置間隔はメインローブ幅より狭くしなければならない。また, このメインローブ幅は単一の平面波が入射した場合を想定し求められるが, 実際的水中では反射波が存在しそれが干渉することも考慮しなければいけない。

2.2 ホーンの利用の検討

上記の条件を考慮した場合, 使用するセンサにより必要なセンサの数が決まってしまうそれ以上少なくす

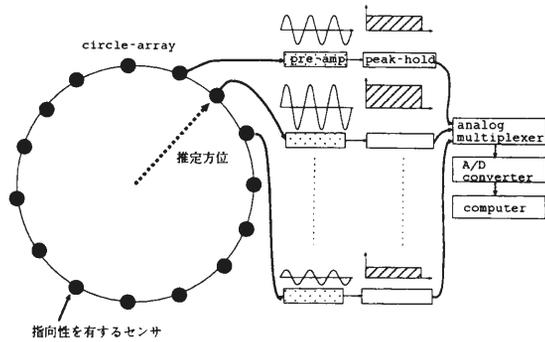


図2 各センサの信号レベルを利用した方位推定システム

ることができない。今回入手できたセンサは、PZT 結晶に電極が張り付けられたものであるが、このセンサのメインローブ幅は理論計算の結果、50 度であった。よって最低 8 個のセンサが必要となる。そこで、ホーンを利用してメインローブ幅を広げ、必要なセンサの数を減らすことを検討することとした。このようホーンを理論計算にり設計するのが困難であったことから、まず図 3 中に示した様な適当なホーンを製作し、その特性を測定することとした。

3. 実際的水中での信号レベル

反射波の影響がどの程度かを確認するため、またホー

ンの特性を測定するため図 3 のような測定系を用いて水中での信号レベルを測定した。この測定系では、センサから得られた信号をピーク検出回路で信号レベルに変換した後 A/D コンバーターを通して、パソコンに入力されるようになっている。サンプル間隔は 3 度おきとした。この様にして各方向について 20 回測定しその平均値を求めた。なお、送信側はリモコンで極力一定位置を保つように手動で調節した。測定は石狩川河口の棧橋(水深約 2 m, 岸から約 10 m)の地点において、発信器と測定系の距離を 20 m, 50 m として行なった。図 5 に測定結果、指向性理論値を示す。同図において、測定値が理論値と大きく異なっていること、及び送受信器の位置関係によって、得られる結果が大きく変化していることがわかる。これらのことから、海底等からの反射波の影響が大きく現れていることが推測される。

4. 実験結果の検討及び今後の課題

実験結果より、実際的水中では海底などからの反射波の影響がセンサの信号レベルに強く現れることが確認された。よって、センサのメインローブより狭い間隔でセンサを配置したとしても、必ずしも音源方向のセンサの信号レベルが最大となる保証はないため信号レベルをもとにした方位推定は、信頼性に問題が残る。今後は、反射波の影響をキャンセルするため、バースト状の超音波を用いることを検討する。

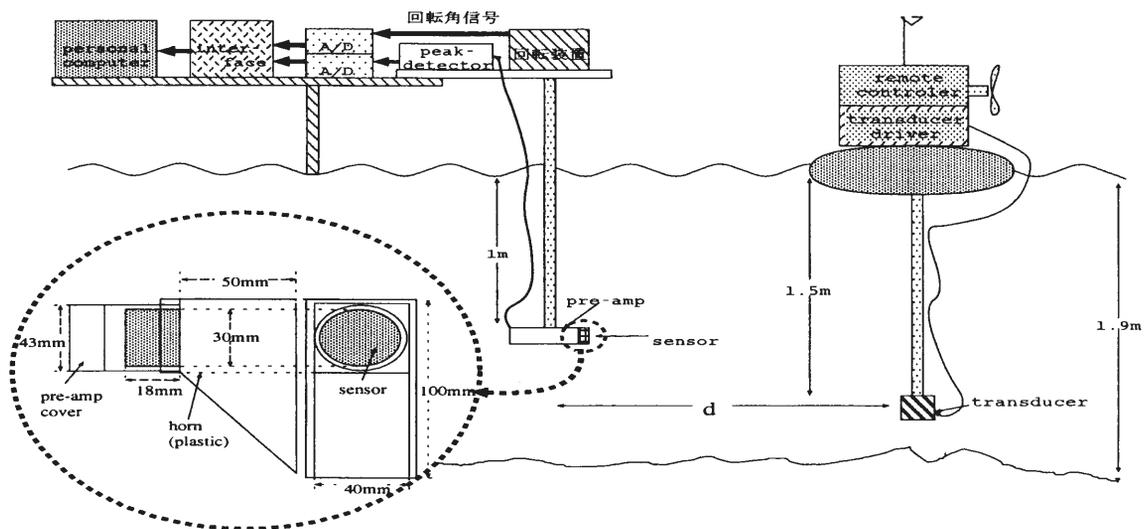


図3 測定係

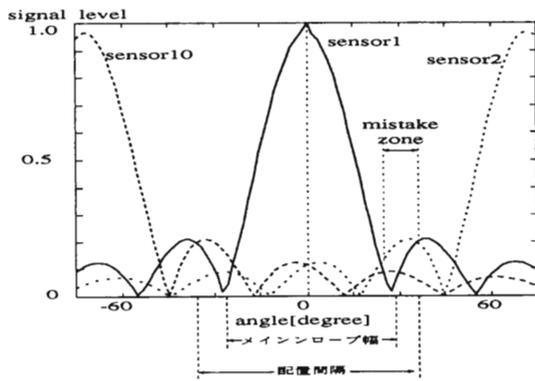


図4 センサのメインローブ幅が狭い場合

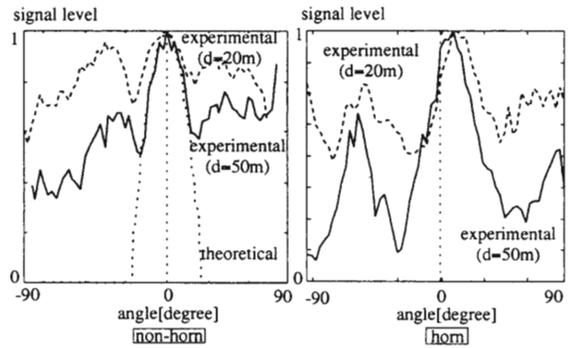


図5 測定結果

【参考文献】

- [1] 上田：「サケの母川回帰に新機構—サケは視覚で母川に帰る。」，遺伝40巻11.

知覚運動協応の観点からみた 学習障害児の定量的診断方法の研究

感覚情報研究分野 水戸部 一 孝

本研究は、運動機能に着目した学習障害児のための定量的診断方法の確立を目的としている。本報告では知覚運動協応の一つである指示動作に着目し、視覚刺激および視聴覚刺激の二種類のターゲットに対する、健常児および学習障害児を被験者とした指示運動の計測を行った。その結果、健常児と学習障害児において、視聴覚刺激を呈示したときにのみ有意差が生じた。これより、学習障害児は異種感覚の統合能力に劣ることが明らかになった。

1. はじめに

飛んできたボールを受け止めたり、転がっているボールを蹴ったりというように、視覚情報に誘導され協応的に行われる現象がある。このような日常何気なく行える動作でも、学習障害 (Learning Disability : LD) 児と呼ばれる子供達にとっては、困難な場合が多く、普段の生活で多大な苦勞を強いられている。1968年、NACHC は次のような学習障害の包括的な定義をしている。特異な学習障害を持つ子供達は、話し言葉や文章を理解したり、用いる上で必要な基本的な心理過程の一つ、あるいはその2つ以上に障害を示す。これらの障害は、「聞く」、「思考する」、「話す」、「書く」、「綴る」、「計算する」うえでの障害となってあらわれる^[1]。仮に LD の早期発見が可能となれば、知覚訓練療法である感覚統合療法または行動療法など、適切な訓練を受けさせることで LD を改善することができる。

本研究は、現在の LD 児の診断に欠けている、LD 児の運動機能の定量的診断方法を構築することを目的としている。本報告では、LD 児に頻繁にみられる症状^[2,3]に着目し、上肢運動を用いた視覚性の到達運動 (以下、指示運動とする) の計測を行った。

2. 計測装置および結果

指示点を計測する運動計測装置のブロック図を図1に示す。運動計測装置は2つのシステムで構成されて

おり、被験者にターゲットを呈示する視覚刺激システム、指示運動を計測する指示運動計測システムに大別できる。視覚刺激システムによるターゲットの呈示角は、被験者の耳眼平面上の左右 20, 40, 60, 80° の計 8 点である。ターゲットには視覚刺激または視聴覚刺激の二種類を用いた。ターゲットの呈示時間は 0.2 秒である。指示運動計測システムでは、ソースコイルに対するセンサコイルの相対的な位置および角度を計測することが出来る^[4]。センサコイルは頭部、胸部および左右の手に配置した。

計測に参加した被験者は、成人健常者 8 人および児童 4 人である。4 人の児童のうち、2 人は 8 歳の LD 児と健常児の女児、残りの 2 人は 6 歳の LD 児と健常児の一卵性双生児の男児であった。

図 2 に、ターゲットの呈示角からの指示角のズレを絶対値で表した。横軸は被験者のタイプ、縦軸はターゲットの呈示角からのズレの絶対値を示す。成人健常者では、視覚刺激のみよりも聴覚刺激を同時に呈示した方が、ズレの絶対値が小さく、標準偏差も小さくなることが視認できる ($P < 0.001$, $df = 93.35$, $t = 3.44$)。また、視聴覚刺激時の健常児および LD 児間の有意差の検定を行った結果、危険率 $P < 0.01$ で LD 児の標準偏差が有意に大きいことが明らかになった ($df = 80$, $t = 2.84$)。

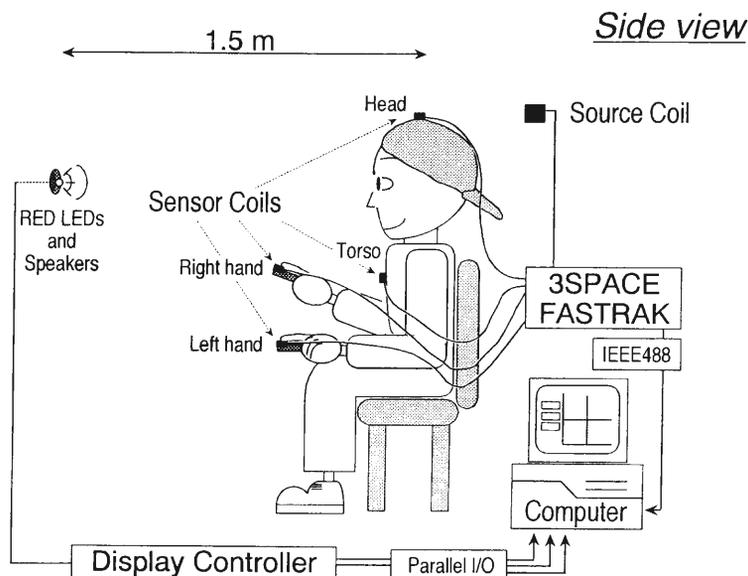


図1 運動計測装置のブロック図

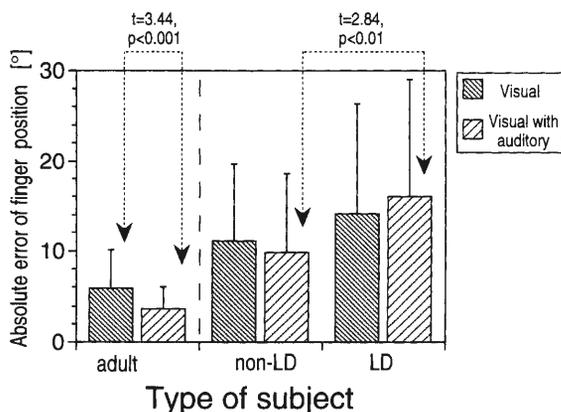


図2 ターゲット角に対するズレ角の絶対値

3. 考 察

成人健常者においては視覚刺激に聴覚刺激が付加されることでズレの絶対値および標準偏差が減少することが明らかになった。ズレの絶対値および標準偏差が減少した要因の一つとして、視覚情報に聴覚情報が加わり、音源の方向定位による効果が付加されたことが考えられる。他の要因としては、空間的注意 (attention) の寄与があると考えている。神経生理学上の知見より、サル上側頭溝皮質細胞は異なる感覚情報を用いてまわりの環境の中から感覚刺激に注意を向ける機能に関与していることが知られている^[5]。また、異なる感

覚刺激に対する相互作用の性質から、同時に入力される異なる感覚情報の方向定位機能に関与すると考えられている^[6]。我々は同様な領野がヒトにおいても存在していると予想しており、この機序によりズレの絶対値および標準偏差が減少したと考えた。

LD 児は、健常児と比べ、視覚と聴覚という異種感覚の統合能力に劣ることが明らかになった。このことから、異なる感覚情報の方向定位機能に関与する領野および空間認識をつかさどると考えられている頭頂連合野^[7]に発達の遅れがあることが推測できる。いずれにせよ、健常児に比べ LD 児の指示角の散らばりが大きいこと、視聴覚刺激をターゲットとすることで健常児と LD 児で差異が生じるという知見は、LD 児の診断を行っていく上で有用であると考えている。

4. おわりに

本報告では、LD 児の運動面を定量的に評価する診断方法の確立を目的とし、運動計測装置を試作した。そして成人健常者、健常児および LD 児を対象とした指示運動の計測を行った。その結果、視聴覚刺激をターゲットに用いることで、LD 児の診断が出来ることが明らかになった。同時に、LD 児は感覚統合の能力に劣っていることが明らかになった。今後、LD 児の指示動作の計測例を増やし、年齢別の診断基準を構築していくと共に、視空間マップおよび聴覚マップを繋ぐ感

覚統合能力について考察していく予定である。

【参考文献】

- [1] 星野仁彦, 八島祐子, 熊代永: “学習障害・MBDの臨床”, 新興医学出版 (1992).
- [2] デルモン C. M., (海塚敏郎, 今塩隼男共訳): “感覚運動の発達と学習障害”, 学案苑社 (1987).
- [3] Ayres A. J.: “Sensory integration and the child”, WPS (1980).
- [4] 高橋誠, 加藤充孝, 水戸部一孝, 永井謙芝, 伊福部達, 松島純一, 山本奏秀: “視覚系と運動系の3次元位置の対応付け機構”, 信学技報, MBE-86-82, pp.33-40 (1986).
- [5] Hikosaka K., Iwai E., Saito H. and Tanaka K.: “Polysensory properties of neurons in the anterior bank of the caudal superior temporal sulcus of the macaque monkey”, J. Neurophysiol., 60, pp.1,615-1,637 (1988).
- [6] 彦坂和雄: “脳における異種感覚の統合様式”, 電子情報通信学会誌, 76, 11, pp.1,190-1,196 (1993).
- [7] 酒田英夫: “頭頂連合野の機能分化”, 科学, 53, pp.238-247 (1983).

マイクロキャビティと Wolf 効果

附属電子計測開発施設 吉村博幸

マイクロキャビティは、零しきい値レーザ実現のため必要不可欠である。一方、部分的コヒーレント多色光源から放射された光のスペクトルがその伝播により変化する現象は、近年、Wolf 効果として注目されている。このような背景から、今回、平板形マイクロキャビティから放射された自然放出光について、Wolf 効果を考察した。結果として、平板形マイクロキャビティは、その空間的コヒーレンス特性がキャビティ長及びミラー反射率により容易に制御可能な部分的コヒーレント 1 次光源であることが明らかにされる。

1. 平板形マイクロキャビティと準モード

図1は、平板形マイクロキャビティを模式的に示したものである。図において、 l 、 R 及び n_{cav} は、それぞれ、キャビティ長、ミラー反射率及びレーザ活性層の屈折率を表している。通常の平板形キャビティとの相違点は、キャビティ長 l がキャビティの共鳴波長 λ_r と同等な点である ($l = n\lambda_r/2$, n : 自然数)。

ところで、平板形マイクロキャビティは、ミラーに平行な方向に対して閉じ込め構造ではないにも関わらず、その出射端において準モード^[1,2]を形成する。特に、その遠方界放射パターンがガウス形開口の回折問題として近似的に記述できるとしたとき、準モード半径 a_{qm} は次式にて与えられる。

$$a_{qm} = \sqrt{\frac{2cl\sqrt{R}}{n_{cav}(1-R)\omega_{r0}} \ln\left[2\left\{1 - \frac{cn_{cav}(1-R)}{\sqrt{R}\omega_{r0}}\right\}\right]} \quad (1)$$

ここで c 及び ω_{r0} は、それぞれ、真空中における光の速度及びキャビティの共鳴角周波数を表している。

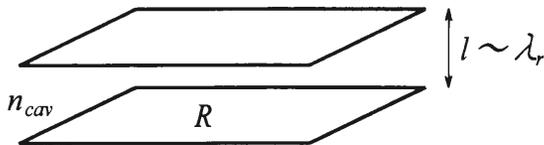


図1 平板形マイクロキャビティ

2. Wolf 効果について

1986年、Wolfにより、空間相関をもつ多色光源から放射された光のスペクトルがその伝播により変化的ことが予測され、その後、様々な実験によりその正当性が実証されている。この現象は、スペクトル変化現象あるいは Wolf 効果と呼ばれている^[3]。

この効果を定量的に記述するため、観測角 θ_0 における遠方場スペクトルの光源スペクトルからの相対偏移量を次式にて定義する。

$$\alpha = [\omega_{r0} - \bar{\omega}_0(\theta_0)] / \bar{\omega}_0(\theta_0) \quad (2)$$

ここで ω_{r0} は光源スペクトルの中心角周波数を、 $\bar{\omega}_0(\theta_0)$ は観測角 θ_0 における遠方場スペクトルの中心角周波数を表している。遠方場スペクトルは、 $\alpha > 0$ のとき低周波数側に偏移し、 $\alpha < 0$ のとき高周波数側に偏移し、 $\alpha = 0$ のとき偏移しない。

例えば、平面形準均一 2 次光源からの光による遠方場スペクトルは、観測角 θ_0 が 0 (deg) のとき光源スペクトルに対して高周波数側 ($\alpha < 0$) に偏移するが、 θ_0 の増大により低周波数側 ($\alpha > 0$) に偏移する。さらに、光源の空間的コヒーレンス長あるいは光源スペクトル幅の増加に従い、その偏移量は増大する^[4]。

3. 平板形マイクロキャビティからの自然放出光による遠方場スペクトル

平板形マイクロキャビティを準モード径 $2a_{qm}$ より十分大きな領域に対して励起した場合、マイクロキャ

ビティ出射端における光の場の空間相関を記述する相互スペクトル密度は次式にて与えられる。

$$W_0(\xi, \Delta\xi; \omega_0) = \frac{A}{(\omega_0 - \omega_{r0})^2 + \Gamma_0^2} i_0(\xi) \exp\left(-\frac{\Delta\xi^2}{2a_{qm}^2}\right) \quad (3)$$

ここで、 Γ_0 はスペクトル幅を、 $i_0(\xi)$ は規格化平均強度分布を表している。さらに、スペクトル分布はローレンツ形、スペクトルコヒーレンス度は空間的コヒーレンス長が a_{qm} のガウス形で与えられると仮定している。

このとき、遠方場スペクトル密度は、これを周波数独立項にて規格化したいわゆる規格化遠方場スペクトル密度により、次式にて与えられる。

$$s_{\infty}(\theta_0; \omega_0) = \frac{\omega_0^2}{(\omega_0 - \omega_{r0})^2 + \Gamma_0^2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{a_{qm} \sin \theta_0}{c}\right)^2 \omega_0^2\right] \quad (4)$$

4. 遠方場スペクトルのキャビティ長及びミラー反射率依存性

図2は、活性層媒質として $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ($n_{car} = 3.47$) を使用した場合、相対スペクトル偏移量 α の観測角 θ_0 依存性を示したものである。図2(a)の実線、破線及び点線は、 $R = 0.90$ の条件下で、キャビティ長 l がそれぞれ $2.5\lambda_r$, λ_r 及び $0.5\lambda_r$ に対する結果を示している。一方、図2(b)の実線、破線及び点線は、 $l = 0.5\lambda_r$ の条件下で、ミラー反射率 R がそれぞれ 0.99 , 0.95 及び 0.90 に対する結果を示している。なお、各々の結果は、 θ_0 が $0(\text{deg})$ から遠方場放射パターンの半値半幅に対応する値まで示されている。

これらの図から、 $\theta_0 = 0(\text{deg})$ における遠方場スペクトルは、すべての l 及び R に対して高周波数側に偏移し、その偏移量は l あるいは R の減少により増大することがわかる。しかしながら、 θ_0 が増大するに従い、その偏移量は徐々に減少する。

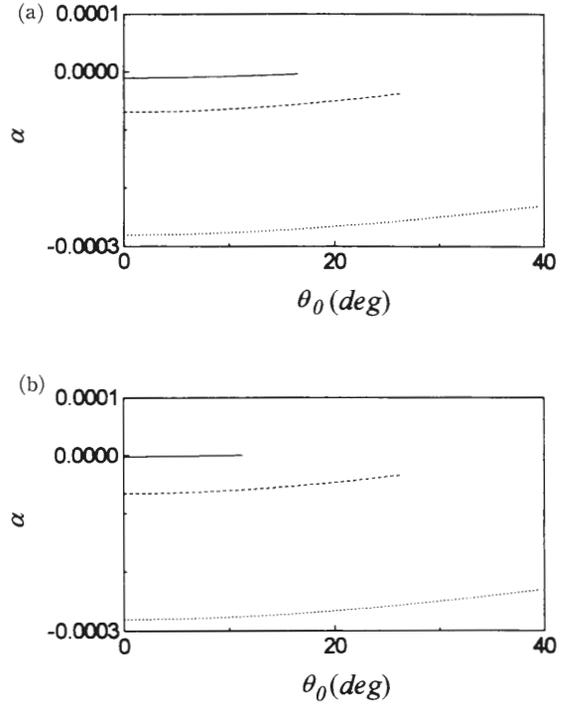


図2 相対スペクトル偏移量 α の観測角 θ_0 依存性。
(a) $l = 2.5\lambda_r$ (—), λ_r (---) 及び $0.5\lambda_r$ (·····)。ただし、 $R = 0.90$ 。
(b) $R = 0.99$ (—), 0.95 (---) 及び 0.90 (·····)。ただし、 $l = 0.5\lambda_r$ 。

5. 結 論

平板形マイクロキャビティからの自然放射光による遠方場スペクトルを、Wolf 効果の観点から考察した。結果として、遠方場スペクトルは、キャビティ長及びミラー反射率に依存して偏移することがわかった。このことから、平板形マイクロキャビティは、空間的コヒーレンス特性がこれらキャビティのパラメータにより容易に制御可能な部分的コヒーレント1次光源であることが明らかにされた。

【参考文献】

- [1] G. Björk, H. Heitmann and Y. Yamamoto: Phys. Rev. A 47, 4451 (1993).
- [2] K. Ujihara: Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1059 (1994).
- [3] H. C. Kandpal, J. S. Vaishya and K. C. Joshi: Opt. Eng. 33, 1996 (1994).
- [4] Z. Dačić and E. Wolf: J. Opt. Soc. Am. A 5, 1118 (1988).

電子科学研究 第3巻

1996年1月22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所

〒060 札幌市北区北12条西6丁目

TEL (011)716-2111(代表) FAX (011)706-4977