

電子科学研究

第 5 卷
平成 9 年

北海道大学電子科学研究所

Research Institute for
Electronic Science
Hokkaido University

1997 (Vol.5)

研究所をとりまく状況

井上 久遠

第2次大戦後50年を経過して、日本の社会もようやく大きく変革する必要にせまられている。国立大学も例外ではなく、その大きな波にさらされている。「科学技術基本法」が制定され、日本は将来に向けて科学技術立国を目指すことになり、科学技術の基礎の一端を担うものとして大学の附置研究所の役割はますます重要になってきている。その一方で、行財政改革が進行中であり、それに伴う制度の大幅な見直し、予算面の緊縮化などの多くの問題に直面している。電子科学研究所でも、変革に遅れることなく適切に対応すると共に、これまで以上の緊張感をもって基礎研究に取り組む必要がある。世界をリードするような研究成果の数々を、当研究所からこれまで以上に生みだすことが期待されている。そのためには、いたずらに論文の数に振り回されることなく腰を落ち着けて、ますますレベルの高い研究に取り組む必要があろう。

平成4年4月に、改組により電子科学研究所が新たに発足してから、毎年1回、この「電子科学研究」を刊行している。研究所で得られた研究成果は、それぞれに関係する学術論文誌、あるいは学会で発表しているので、「電子科学研究」は少しく異なった趣旨で出版している。まず、毎号、4つある研究部門の中の1つをとりあげて、その研究内容を平易に解説・紹介する。次に、毎年秋に開催している研究所の「研究発表会」における、各研究分野の研究発表の要旨を記載している。この場では、北大の他部局の方も含めて他研究分野の研究者にも理解できるような、包括的で平易な発表をすることを心がけている。「研究発表会」は、研究所内の専門の異なる研究者間で、批判も含めて相互理解を深めることも目的だからである。その結果として、いろいろな形のユニークな共同研究の芽が生まれることを期待している。

この小冊子が、研究所の研究活動を理解していただくために少しでも役立つことを願うものである。

目 次

巻頭言

部門研究紹介（電子情報処理部門）

情報数理研究分野	3
神経情報研究分野	10
信号処理研究分野	14
感覚情報研究分野	23
並列分散処理研究分野	30

プロジェクト研究	43
----------------	----

研 究

電子材料物性部門	55
電子機能素子部門	71
電子計測制御部門	82
電子情報処理部門	94
附属電子計測開発施設	103

Edge of Folding Points — 自己複製パターンに見る遷移ダイナミクス —

情報処理研究分野 西浦 廉政, 上山 大信

部門研究紹介 (電子情報処理部門)

Edge of Folding Points — 自己複製パターンに見る遷移ダイナミクス —

情報数理研究分野 西浦 廉政, 上山 大信 3

昆虫の脳のキノコ体のモジュール構造

神経情報研究分野 水波 誠, 岡田 龍一 10

センサアレイを用いる最大尤度方位推定法

信号処理研究分野 鈴木 正清, 永井 信夫 14

自然な声を表出できる人工喉頭の研究とその展開

感覚情報研究分野 伊福部 達, 上見 憲弘 23

Development of Carbazole Photorefractive Materials

並列分散処理研究分野 雀部 博之 30

Edge of Folding Points

- 自己複製パターンに見る遷移ダイナミクス -

情報数理研究分野 西浦 廉政, 上山大信

「うつろひゆくもの」は古代から人々の心を捉え、詩歌の題材にもなり、我々の存在のはかなさのたとえとしてもしばしば用いられてきた。一方でそれはとらえどころのないもの、うたかたのものとして最近まで科学の対象としては最も縁遠い感があったのは否めない。実際力学系的観点から遷移ダイナミクスをどのように捉えるかという問題はその重要性和面白味にも拘らず、様々な漸近的手法の発展に比べると大きく立ち後れている。それを記述する数理的枠組みが整備されていないということもあるが、遷移過程そのものがあまり俚上にのぼることがなかったことも大きな原因である。近年、非平衡・非線形の一つの典型的現象として、自己複製パターンが注目を集めているが、これが遷移ダイナミクスの一つの雛形を与えていることを示す。大域分岐理論の立場からいうと、このダイナミクスは **Edge of folding points** という構造の結果として現れる、必然的な（たまたまそのようになるのではなく）ものであることを明らかにしたい。

1 漸近の見方が見落としていたもの

漸近的な振舞は系の最終状態を決定するものとして、極めて重要であり、かつ系の詳細によらないという特徴をもつ。すなわち過渡的なダイナミクスは初期境界条件や非線形項の微細な違いに依存するかもしれないが、十分時間が経てばそれらは消失し、より本質的な構造のみが生き残るというものである。これにより、残り得るダイナミクスは限定され、従って分類が可能となり、かつそれらは普遍性をもつことになる。これは我々の認識能力からいっても自然なことであり、ある限定された範囲で考えなければすぐに溢れ、混乱するだけである。しかし一方でこの見方によって失うものも大きいように思われる。例えば漸近状態のみが我々にとって、もっとも意味があるものかどうかは定かではない。実際、双安定型反応拡散方程式や Cahn-Hilliard 方程式で知られている粗視化過程における超微速運動 (Very slow motion) は我々が通常の時間スケールで見えるものは過渡状態でしかないことを示唆している (文献 [1])。すなわち過渡状態と見るかそうでないかは観察者の

時空のスケールに応じて決まる相対的なものと考えべきである。近年の計算機の発達は、より複雑な時空パターンやこれまで遷移過程として記述が難しいと思われていた現象に対し、理解の範囲を広げることを可能にしつつある。無限次元の探索に計算機の有効利用は不可欠であり、興味ある遷移ダイナミクスの数理的枠組みもその中から抽出されると期待される。本稿ではその典型例としての自己複製ダイナミクスを取り扱う。

2 遷移ダイナミクスと自己複製パターン

2.1 自己複製パターンとは？

遷移ダイナミクスとは一つの状態から別の状態へと次々と遷移していくさまをいう。有限次元の例としては鞍点遍歴がある (図 1 参照)。図の軌道は各鞍点の十分近くまで接近し、そこで長く滞在するが最終的には離れて、安定平衡点に漸近して行く。前節で述べた粗視化過程に現れる超微速運動は偏微分方程式に現れる鞍点遍歴の具体例となっている。鞍点から別の鞍点への運動が Very

slow motion となる。別の例は 1 次元空間で状態 A から状態 B へ変る場合であろう。双安定型反応拡散方程式がこの 2 状態を安定な平衡解としてもつとき、その遷移過程は進行波の形で表現される (図 2)。

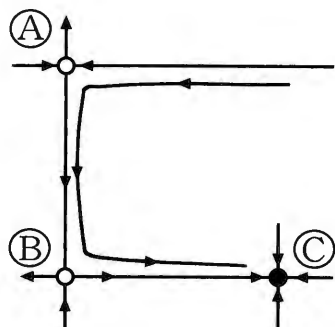


図 1

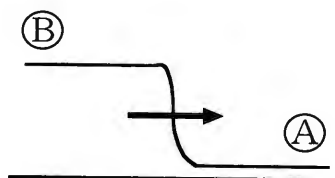


図 2

従って動座標系で見ればこれは定常解となり、Heteroclinic orbit として特徴付けられる。この進行波解はより一般的に界面ダイナミクスの運動を決定する際に重要な役割を果たすことが知られている。高次元になると A から B への遷移も上の進行波による駆動力に加え、界面張力の効果が出てくる。この効果は進行波による駆動力がない場合 (A と B がポテンシャルで見て同じレベルのとき) に適当な特異極限の下で、平均曲率流という形で特徴付けられる。しかし、これは別の観点からみると単純な例ともいえる。それは平均曲率流は界面の面積を減らそうとするダイナミクスであり、基本的には (3 次元以上では界面のトポロジーが変わることもあるが) 複雑な形状から単純なものへの変化である。例えば凸な初期値から出発すれば、しだいに丸くなり、やがて 1 点に収縮して消える。しかし、以上の例は遷移過程とはいえその記述はそれほど困難ではない。なぜなら遷移ダイナミクスをガイドする不変多様体の枠が存在するか (鞍点遍歴)、あるいはある種の単調性 (平均曲率流) がわかっているからである。このような範疇に入らない極めて興味ある遷移過程がある。

自己複製 (あるいは自己分裂) パターンと呼ばれる現象である。元々は化学反応系において発見された現象であり、ほぼ同時にモデル方程式のシミュレーションによっても確かめられた (例えば [1]、[2]、[3])。図 3 は [4] で提案されたモデル方程式 (1) の空間 2 次元でのシミュレーションである。

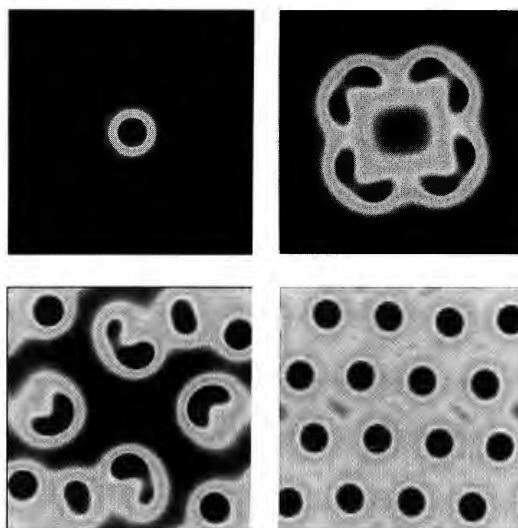


図 3

初期パターンが次々と横に伸び、くびれ、分裂する様子がわかる。新しく生まれた部分は元と同じ形、大きさとなる。領域をほぼ埋め尽くすと全体として周期構造をとろうとするため、その欠陥を補正しようと、非常にゆっくりとしたダイナミクスとなる。同じモデルで空間 1 次元の場合は図 4 のような振舞となる。

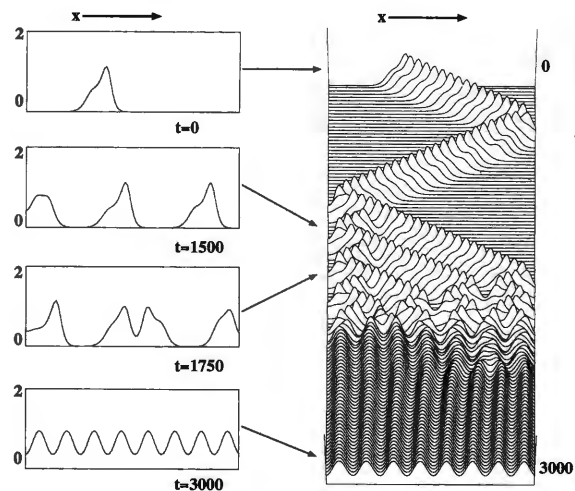


図 4

最初1山の初期値を与えると、しばらく単独パルスのように進むが、その後2つに分裂し、再び2パルスの周期解の如く振る舞うが、やがてまた分裂し、領域をほぼ埋め尽くす個数までそれを繰り返し、最終的にはいわゆるチューリングパターンと呼ばれる定常解に落ち着く。これとは異なる自己複製パターンが次節で述べる Gray-Scott モデル (2) において見つかっている。[2],[3] 実際、1次元において $F = 0.04, k = 0.06075$ というパラメータ値で1山の初期値から出発すると図5のようになる。

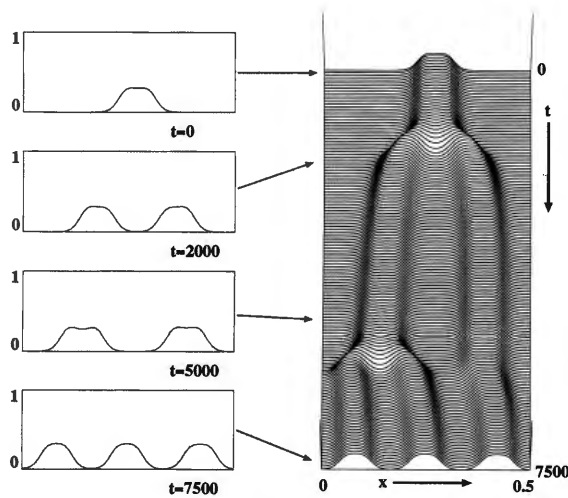


図5

今度はパルスのように進むのではなく、しばらく定在波のように動かず、しばらくして2つに分裂し、2山の定在波のようになり、最終的には領域の大きさに応じた個数のところで再びチューリングパターンとなる。これらの例からわかるように着目している自己複製というダイナミクスはそれを駆動する不変多様体が相空間に存在しない（これは後に明らかになる）という意味で真の過渡現象であり、さらに単純な構造から複雑なものへの移行過程に現れる遷移ダイナミクスでもある。ここでの目的は力学系的観点とりわけ、大域分岐理論の立場からこの自己複製という遷移現象を明らかにすることである。しかし注意すべきは自己複製をもつ解軌道をなんらかの分岐解に直接対応させるわけではない。むしろ、逆で、ある大域構造

が崩壊した（消え去った）後の、余韻(aftereffect)として遷移過程を捉えようという立場である。

2.2 2つのモデル方程式

次のような2種類のモデル方程式を考えよう。

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u + u(u - v^2 - \alpha) \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v + ku - v, \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u - uv^2 + F(1 - u) \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v + uv^2 - (F + k)v. \end{cases} \quad (2)$$

これら2つのモデルに共通する点は

1. Bogdanov-Takens 特異点（余次元2）をもつ。
2. Turing 不安定性を起こす。
3. 自明な安定平衡点をもつ。

最後の自明な平衡点は Bogdanov-Takens 特異点のサドル・ノード分岐で現れる2つの平衡点とは異なる、従ってパラメータによらない安定平衡点である。最初の2つからODEダイナミクスに含まれる2つのパラメータ及び拡散比、計3つのパラメータが関与することになる。

2.3 Edge of Folding Points（極限点の端）

この節ではどのような機構が自己複製パターンを産み出しているかをやや天下りの的ではあるが与えることにする。実際そのようなメカニズムがモデル方程式に内包されているかどうかについては次節で議論する。今、ある不変集合、例えば周期解の極限点が図6のように存在したとしよう。

黒抜き（白抜き）の丸は安定（不安定）な周期解をあらわすとする。極限点 $\alpha = \alpha_c$ ではサドル・ノード分岐が起っている。不安定解は極限点を通過することにより、安定性を回復するとする。従って不安定 Floquet 乗数は唯一であり、不安定解は微小摂動により不安定多様体の一つの方向に沿っ

ては常に安定周期解へつながる。ここで重要なことは、極限点 α_c を左にわずかにはずれた $\alpha = \alpha_1$ で見られるダイナミクスである。そこでは不変集合はなにもなく、相空間は通常点ばかりである。しかし図6のようにしばらくは周期解の如く振舞い、その後そこからはずれていく。これはサドル・ノード分岐という現象は突然起こり、従って不変集合の周期解は急に消えてしまうが、ベクトル場は連続的にしか変化しないからである。この周期解もどきの振舞いを極限点の余韻 (aftereffect of the folding point) と呼ぶことにする。

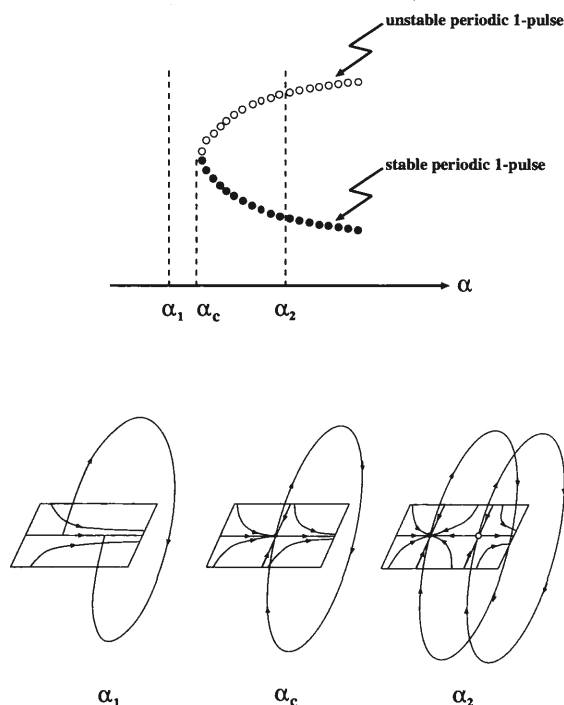


図6

上のような極限点が図7のように同じパラメータの値で複数個並んだとする。各極限点での安定性の変化は上と同じようにすべて安定性を回復するとする。さらに下の段のサドル・ノード分岐の不安定解は適当な摂動の下で、上の段の安定解につながるとする。すなわちその不安定多様体は、一つは同じ段の安定解に、もう一つは上の段の安定解にそれぞれつながっているとする。図7はそのようなつながりが階層的に連なった様子を表しているとする。このような構造を極限点の整列階層構造と呼ぶ。

さてこのとき、パラメータが極限点の端からわずかに外れたとき、どのような事が起こるだろうか？ 初期値を P_1 の極限点の近くにとった軌道は、各極限点の余韻を感じながら階層構造を下から上にたどっていくであろう。これは不安定多様体のつながりを前述のように仮定したので、極限点の端では丁度各極限点を下から上につなぐ軌道が存在することになり、パラメータが極限点の端から外れたとき、その「余韻」をこの軌道は感じて各極限点を遷移していくこととなる。今、 P_n に対応するのが n -山のパルス型周期解とするならば、この遷移は最初に述べた数値実験図4に対応するものとなる。このように自己複製ダイナミクスは **Edge of folding points** という大域的分岐構造の余韻として、生み出されていることがわかる。

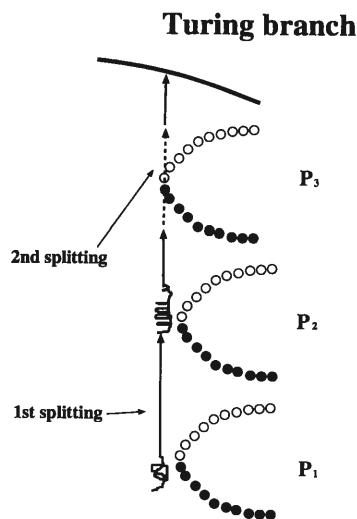


図7

2.4 逐次チューリング分岐と安定性回復原理

前節で述べた極限点の階層構造が具体的なモデル方程式において実際に存在することを確かめよう。むろん現実の研究過程においては、この節の試行錯誤を伴う分岐解の大域構造の探索が最も大変であり、その跡付けをすることが深い理解をもたらすが、ここでは最終的な結果のみを掲げることとする。図8はモデル(1)に対する $d = 0.175$ における分岐ダイアグラムである。

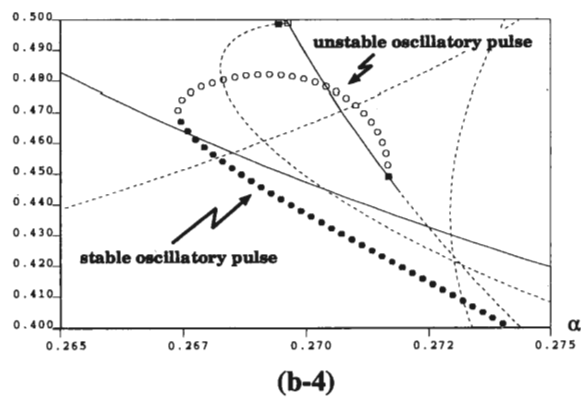
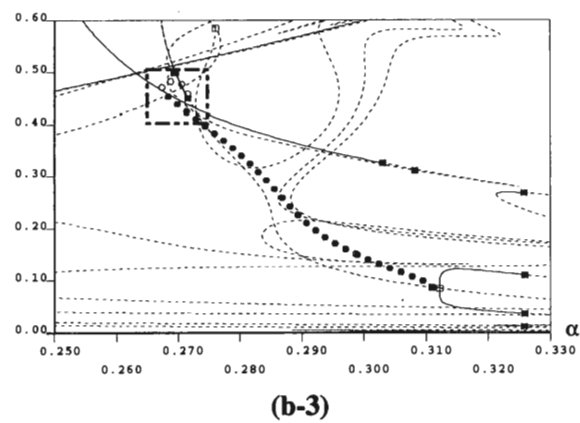
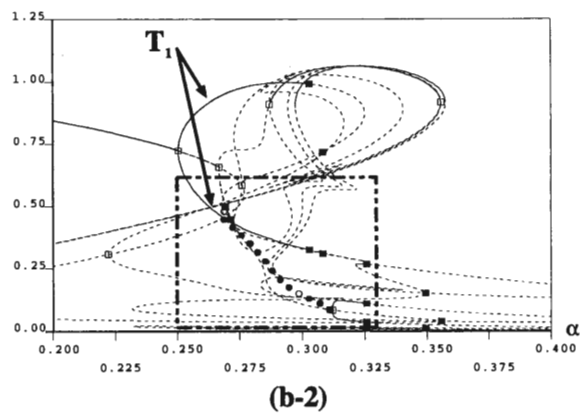
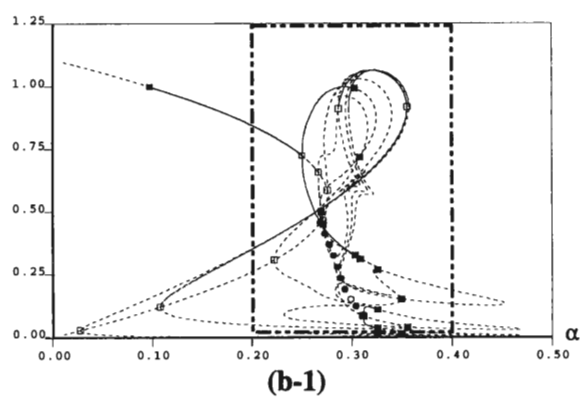
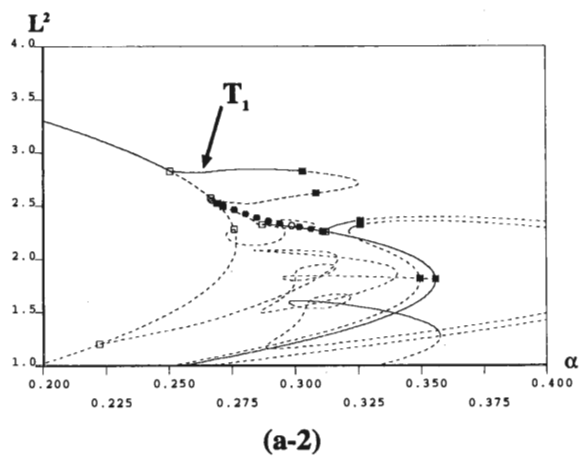
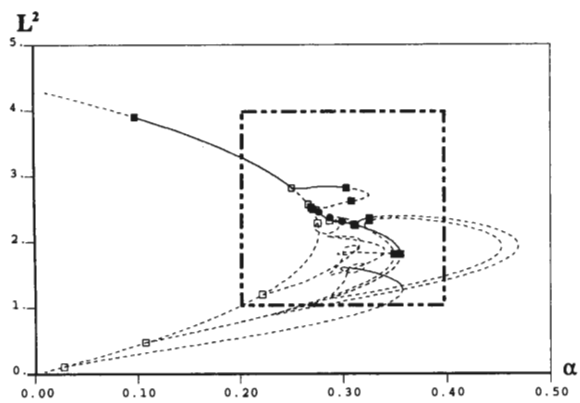


图 8

横軸はパラメータ α であり、縦軸は定常解あるいは周期解をそのノルムで表している。それぞれの図は上の図の 1 点鎖線の部分の拡大したものである。図 8 (b-4) で 1 山周期解の極限点の存在がわかる。実際この極限点の近くにパラメータをとり、初期値として、1 山をとれば、図 9 のようになる。最初しばらくは 1 山周期解の如く振舞うが、やがて極限点の近くからはずれ、受け皿であるチューリングパターン (図 8 の T_1) に収束する。受け皿の T_1 のモード数が初期値より多いことが我々にとっては自己複製 (あるいは分裂) と見えるわけである。

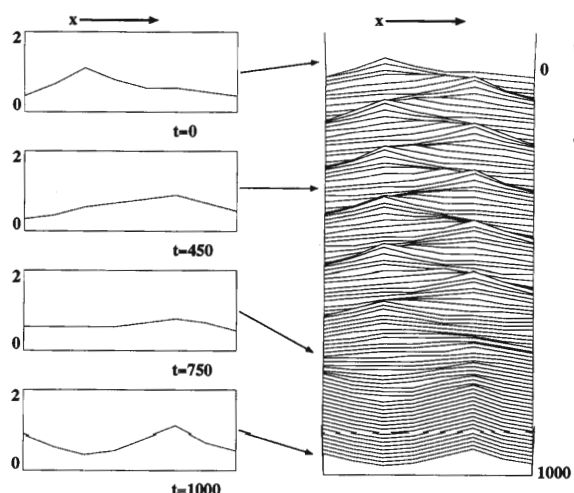


図 9

この周期解の極限点が階層的に積み重なることが、前節で述べたように自己複製ダイナミクスを生み出すわけであるが、この階層性も数値的に検証可能である (詳しくは文献 [4] を参照)。注目すべきはこれらの周期解がすべて定常分岐解 (チューリングパターン) からの 2 次分岐として最初現れ、それが大変形を伴いつつ、subcritical bifurcation となり、同時に極限点で必ず安定性を回復することである。この階層構造の余韻として現れる図 4 のような遷移ダイナミクスは伝搬型自己複製パターンと呼ばれる。

全く同様なことが Gray-Scott モデルに対しても起こる。今度は周期解ではなく、定常解の枝の階層構造が得られる。図 10 はパラメータ $D_u =$

0.00001, $D_v = 0.00002$, $F = 0.04$ のときの (2) に対する分岐ダイアグラムである。上から順にモード数が増える方向で各定常解の極限点がきれいに 1 列に並び、しかも下側の枝は安定である。この場合に現れる図 5 のようなダイナミクスは定常型自己複製パターンと呼ばれる。さらにこの一致する極限点の値はもとのカインティクスでは自明な平衡点のみ存在する領域、すなわち mono-stable の領域に属していることに注意しよう。もし bi-stable 領域にあると、安定なフロント解が存在し、これがダイナミクスを変えてしまい、一般に自己複製パターンは現れない。

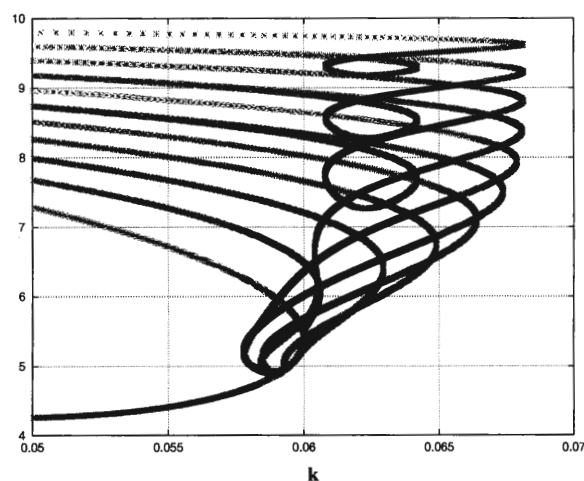


図 10

これらの構造を現在のところ理論的に証明することには成功していない。それは真に非平衡な領域での大域的構造であり、退化特異点の局所的 unfolding で捉えられるかどうかは自明でないからである。

2.5 どうして並ぶのか？

前節で述べた整列階層構造の出自に関わる数理的機構の解明はチャレンジングなこれからの課題である。Bogdanov-Takens-Turing 特異点が重要な鍵であることは確実であるが、退化度が高い為、その解析は容易ではない。ここでは直観的な次のような議論が可能であることを示すにとどめる。定常型自己複製パターンについて説明するが伝搬型のときも同様にできる。

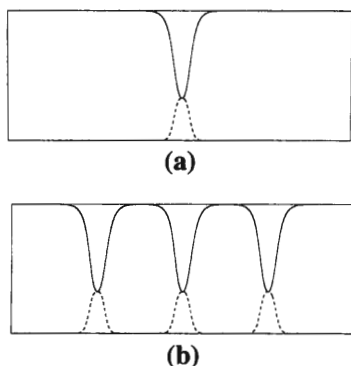


図 11

今、1山の定在波があるパラメータ領域で存在し、かつ安定であるとする(図11(a))。このとき定在波の裾野は(PDEの意味で)安定な(1,0)平衡解にすぐ入っていることに注意しよう。ある程度領域が広ければ、裾野が十分安定平衡解に落ちた領域を間に挟んで、複数の1山定在波を周期的に置くことができる(図11(b))。そしてそれに十分近い定在波の存在も仮定してよいだろう。このときこの定在波は局所安定であると考えられる。なぜなら微少な摂動を与えたとき、1山定在波の安定性及び山と山の間は安定平衡点に十分近いことより、その摂動は減衰すると考えられるからである。また、1山定在波が何らかの理由で不安定化したり、あるいは存在できなくなれば、複数山定在波も同様な運命をたどるだろう。すなわち1山と複数山定在波の存在領域及び安定性はほぼ合致することになる。領域の大きさ(区間の長さ)に応じて、並べることのできる山の個数には限度がある。ある個数を越えれば、裾野が安定平衡解に十分近くなる前に、次の山がくるので、その存

在や安定性は上の議論のようにはいかない。実際、数値的にも図10のように山の個数が増えると、その枝は Edge of Folding Points から大きくずれてくる。予想としては区間が十分長い極限では漸近的に極限点の位置は縦に1列に並ぶと考えられる。

3 まとめと遷移ダイナミクスの今後

自己複製パターンを「極限点の整列階層構造の余韻」として特徴付けた。そして大域的分岐構造という立場から遷移ダイナミクスを調べることは極めて有用であることが本研究により明らかにされた。不安定な鞍点を次々に経巡するという遷移軌道の場合にはそれを駆動する枠として鞍点をつなぐ不変多様体が存在するが、自己複製パターンの場合には相空間にそのような不変多様体は存在しない。しかし分岐パラメータを含めた拡張された相空間(extended phase space)で見れば、自己複製パターンを生み出す整列階層構造が背景に浮かび上がってくる。2.2節で述べた3つの条件がこの構造を作り出す重要な要素であることは確かと思われるが、必要あるいは十分条件としての要件を備えているかどうかは今後の課題である。捕らえ難いうつりゆく過渡現象がある確固とした整列階層構造の反映として捉えられることはある意味で意外でもあるが、自然は我々が正しい見方をすれば裏にひそむ美しい数理構造を開示してくれるという1つの好例を与えていると見るべきなのかも知れない。

[参考文献]

- [1] P. De Kepper, J. J. Perraud, B. Rudovics and E. Dulos., *Experimental study of stationary Turing patterns and their interaction with traveling waves in a chemical system*, International Journal of Bifurcation and Chaos, Vol.4, No.5 (1994) 1215-1231.
- [2] J. E. Pearson., *Complex patterns in a simple system*, Science Vol.216 (1993), 189-192.
- [3] W. N. Reynolds, J. E. Pearson and S. Ponce-Dawson., *Dynamics of self-replicating patterns in reaction diffusion systems*, Physical Review Letters. Vol.72, No.17 (1994), 1120-1123.
- [4] Y. Nishiura and D. Ueyama., *A Skeleton Structure of Self-replicating Dynamics*, Hokkaido University preprint series in mathematics. No.396, 1997.

昆虫の脳のキノコ体のモジュール構造

神経情報研究分野 水波誠、岡田龍一

昆虫の脳にはキノコ体と呼ばれる中枢がある。キノコ体は種々の連合記憶の成立に深く関わりとともに、高次の運動制御にも関与する。我々はワモンゴキブリのキノコ体の出力部位に多数の単位構造（ここではスラブと呼ぶ）の繰り返しがあることを見出した。キノコ体の出力部位である柄、アルファ葉、およびベータ葉の全長にわたり、明るいスラブと暗いスラブが15枚ずつ交互に並んだ層構造が観察された。それぞれのスラブはそれぞれ別々の内在ニューロン（ケニオン細胞）群から形成されていた。ケニオン細胞からシナプスを受ける出力ニューロンのあるクラスのもののはスラブの幅に対応して分節化した樹状突起をもち、特定の幾つかの明スラブまたは暗スラブのみからシナプス入力を受けると考えられた。スラブはキノコ体からの出力の単位を成す構造であると結論づけられた。

1 はじめに

昆虫の脳のキノコ体と呼ばれる中枢が匂いの記憶の成立に深く関わることは以前から知られていたが^{[1],[2]}、最近筆者らは、ワモンゴキブリを用いた研究により、キノコ体が視覚的な手がかりを用いた場所記憶や歩行運動の高次制御にも深くかわることを明らかにしている^[3]。系統発生的にはキノコ体は節足動物の進化の初期において匂いの情報処理に関わる中枢として出現したものが、後に多種の感覚中枢からの入力を受ける多種感覚性の連合中枢へと進化してきたと考えられ、脊椎動物の大脳皮質と類似した進化的な歴史を持つ。

キノコ体は入力ニューロン、内在ニューロン（ケニオン細胞）、出力ニューロンの3種類のニューロンからなる。種々の感覚中枢から発する入力ニューロンは傘と呼ばれるキノコ体の入力部位（図2A）に投射し、ここでケニオン細胞の樹状突起にシナプス結合する^{[4],[5]}。ケニオン細胞の軸索は柄を通してその基部で2又に分岐し、一方はアルファ葉を、他方はベータ葉を走行する（図1, 2B）。柄、アルファ葉、ベータ葉はキノコ体の出力部位で、ここでケニオン細胞は出力ニューロンの樹状突起とシナプス結合する^[6]。出力ニューロンは主に脳の前運動中枢に投射し、脳から胸部神経節へ下降する前運動ニューロンの活動を制御する^[6]。最近、ショウジョウバエの突然変異を用いた研究によりキノ

コ体での短期記憶や長期記憶の細胞機構や分子機構に関する研究が進展し^[2]、昆虫のキノコ体は記憶のしくみを分子レベルで解明するための有用なモデル系として注目されている。ミツバチやショウジョウバエではケニオン細胞のタイプによってキノコ体が3ないし4つの領域に分割されているのが知られているが^{[2],[4]}、キノコ体のそれ以上の微細な内部構造については報告されていない。そこで我々は、福岡大学理学部生物学教室の岩崎雅行、西川道子両博士と共同で、ケニオン細胞の数が既知の昆虫種の中で最も多い（20万個）ワモンゴキブリに着目し、ゴルジ染色法、オスミウムエチルガレート染色法、および渡銀染色法を用いてそのキノコ体の内部構造について詳細な検討を行った^[7]。

2 実験

研究には雄および雌のワモンゴキブリの成虫を用いた。冷却麻酔したゴキブリの頭部を切断してワックスを敷いた小シャーレ内に固定し、頭部前面のクチクラを除去して脳を露出させた。オスミウムエチルガレート染色では、頭部を2%グルタルアルデヒドと1%パラホルムアルデヒドを含むカコジル酸緩衝液に1時間浸し、その後、脳を摘出した。摘出した脳を2%オスミウム液に浸し、次に

0.5%エチルガレート液に1–2時間浸した後、脱水してパラフィン包埋し、12 μm の厚さに切片化した。渡銀染色では、脳を露出させた頭部をF A A液に2日間浸した後、脳を摘出、脱水、パラフィン包埋し、12 μm の厚さに切片化した後、Bodian法または大塚変法で銀染色した。ゴルジ染色はGolgi-ColonneirおよびMixed Golgi-rapid/Colonneir法^[8]に従った。ゴルジ染色した試料は脱水後、アルダイト包埋し、50–100 μm の厚さに切片化した。試料は3 D顕微鏡、ノマルスキー微分干渉顕微鏡、および光学顕微鏡で観察した。

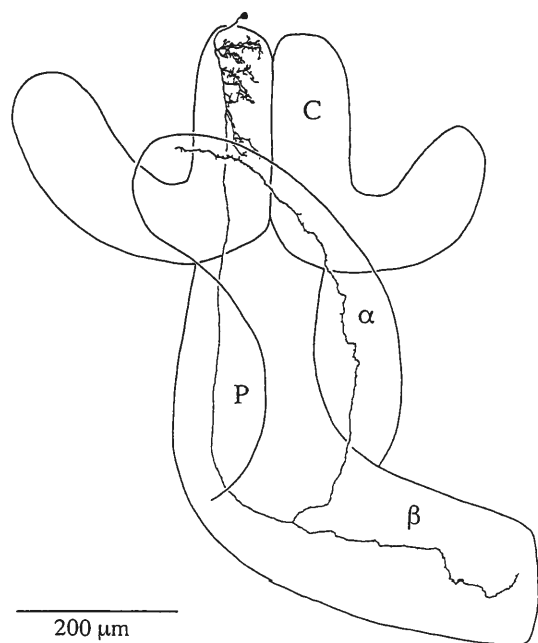


図1 キノコ体のケニオン細胞のスケッチ。ゴルジ染色したケニオン細胞を前額連続切片から再構成した。ケニオン細胞は傘の背部に細胞体を持ち、傘(C)のシナプス層に樹状突起を広げて入力ニューロンからシナプス入力を受ける。その軸索は柄(P)を通してその基部で2又に分岐し、アルファ葉(α)およびベータ葉(β)を走行し、柄、アルファ葉、ベータ葉で出力ニューロンの樹状突起にシナプス結合する。

3 結果と考察

ワモンゴキブリのキノコ体は傘、柄、アルファ葉、ベータ葉の4つの領域からなる(図2 A, B)。傘はキノコ体の入力部位であり、柄、アルファ葉およびベータ葉は出力部位である。渡銀染色した

ワモンゴキブリのキノコ体のアルファ葉の水平断面には多数の明るい縞と暗い縞がほぼ等間隔で交互に並んでいるのが観察された(図2 C)。ゴキブリのキノコ体の柄や葉で明暗の縞が見えることは古くから報告されているが^{[9],[10]}、その組織学的な特徴については明らかにされていなかった。アルファ葉の断面(図2 C)での観察から、縞の形状や幅は領域により異なることがわかる。縞は後部では弧を描き、前部に行くほどその曲率が小さくなって直線的になる。縞の幅は中央部では細く3–4 μm 程度であり、前部や後部ではそれよりも太く、後端部で7–15 μm 、前端部で15–20 μm である。後端は明るい縞から始まり、前端は暗い縞で終わる。この標本では明るい縞が15本、暗い縞が15本、計30本観察された。縞の数は通常30本であったが、個体によって多少ばらつきが見られた。明暗の縞は渡銀染色標本で特に鮮明に観察されたが、トルイジンブルー染色標本、オスミウムエチルガレート染色標本、ヘマトキシリン・エオシン染色標本、および無染色標本のノマルスキー顕微鏡観察でも観察された。

渡銀染色した脳の水平切片像(図2 C)、前額切片像(図2 B)、矢状切片像(図2 D)の観察を総合すると、明るい層と暗い層が交互に並んだ層板構造はアルファ葉の全域で維持されていることが明らかになった。ここでは層をスラブ(厚板)と呼ぶことにする。図2 Eはゴルジ染色したキノコ体のアルファ葉の矢状切片像であり、多数のケニオン細胞(図1)が平行して走るのが観察される。ケニオン細胞の走行の向きはスラブの走行の向きと一致しており、それぞれのスラブはそれぞれ別々のケニオン細胞により形成されていることがわかる。すなわち、アルファ葉ではケニオン細胞は並列に配置された約30のスラブに組織化されている。

多数の渡銀染色標本を更に観察した結果、各々のスラブは出力部位全体、すなわち柄、アルファ葉、ベータ葉全体で連続していることが明らかになった。キノコ体の入力部位である傘では同様な層構造は見られなかったが、個々のケニオン細胞の出力部位で占める位置と入力部位で占める位置には一定の対応関係があり、入力部位と出力部位のケニオン細胞の配列に写像関係があることがわかった。

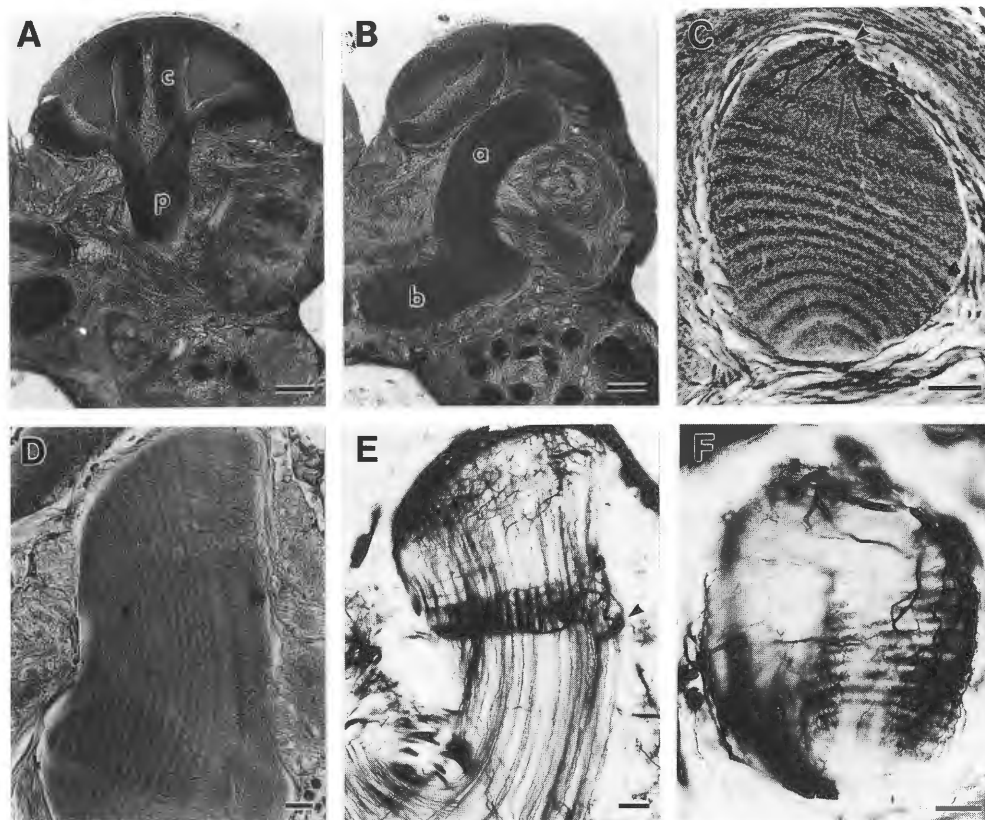


図2 A、B：エチルガレート染色したゴキブリの脳の前額切片像。Aは後方、Bは前方での切片像。脳の後方にあるキノコ体の傘（c）は、脳の前方のアルファ葉（a）およびベータ葉（b）と柄（p）を介して接続している。C：渡銀染色したゴキブリのキノコ体のアルファ葉の水平断面写真。明るい縞と暗い縞が交互に見える。縞の形や幅は、前方部（写真の上部）、中間部、と後方部（下部）でそれぞれ異なっており、中間部で最も幅が狭い。出力ニューロンの太い枝が前端部からアルファ葉内に侵入する（矢印）のが観察される。D：渡銀染色したアルファ葉の矢状切片像。明暗の縞が15本づつ見える。E：ゴルジ染色したケニオン細胞及びキノコ体出力ニューロンのアルファ葉での矢状切片像。多数の細いケニオン細胞が図の上下方向に平行に走行する。一方、前端部から1本の出力ニューロンの太い突起がアルファ葉に侵入する（矢印）。その樹状突起は明瞭な分節化を示す。F：アルファ葉での水平切片で観察された出力ニューロンの樹状突起の写真。樹状突起の分節の幅は渡銀染色で観察される縞の幅（C）とほぼ一致し、分節間の間隔は縞の間隔とほぼ一致する。スケールはA、Bでは100 μm 、C-Fでは30 μm 。

図2 Eでは、出力ニューロンの太い枝が前端部からアルファ葉に侵入し（矢印）、ケニオン細胞の走行と垂直方向に枝を延ばすのが観察される。その樹状突起には、分枝が密な領域が一定の間隔を置いて繰り返し平行に配列する分節化が観察された。一部のケニオン細胞は樹状突起が密な領域を通過し、他の細胞は樹状突起間の間隙を通過するので、この出力細胞は一部のケニオン細胞群とシナプス結合し、他のケニオン細胞群とはシナプス結合しない。図2 Fは別の出力ニューロンの樹状突起をアルファ葉の水平断面で観察したものである。樹状突起の密な領域の幅は渡銀染色試料で

観察されるスラブの幅（図2 C）と一致しており、分枝が密な領域間の間隔はスラブ間の間隔と一致している。このことは、この出力ニューロンが明スラブか暗スラブのいずれか一方のみからシナプス入力を受けることを示している。今回アルファ葉で観察された約50例の出力ニューロンのうち約35%のニューロンで同様な分節化した樹状突起が見られた。それらのニューロンの一部は明スラブからのみ、他の一部は暗スラブからのみ入力を受けると考えられた。それらのニューロンには、図2 Fの出力ニューロンのように中央部に樹状突起を広げるもの、前端部に樹状突起を持つもの、

後端部に樹状突起を延ばすものなどがあった。また、図2 Fの出力ニューロンのように15-16スラブにも及ぶ広い領域に樹状突起を延ばすものや、わずか2-3スラブ分の狭い領域に突起を広げるものなどがあった。我々は、スラブはキノコ体からの出力上の単位をなしており、個々の出力ニューロンはそれぞれ特定の組み合わせのスラブからの出力を前運動中枢などに伝えていると考えている。ベータ葉では、観察された約30個の出力ニューロンのうち約20%のニューロンで分節型の樹状突起が見られた。一方、柄で観察された15個の出力ニューロンのうち分節型の樹状突起を持つ出力ニューロンは3例のみであった。

上記の研究により、ワモンゴキブリのキノコ体の出力部位では20万個のケニオン細胞が約30

個のモジュール(スラブ)に組織化されていると結論づけられた。また、このモジュールはキノコ体からの出力の単位をなすと結論づけられた。このようなキノコ体のモジュール構造は他の昆虫ではまだ報告されていないが、ミツバチやコオロギでは免疫組織化学的な研究によりケニオン細胞には幾つかのグループがあることが示唆されており^[11]、ゴキブリ以外の昆虫のキノコ体にもモジュール構造が存在する可能性が非常に高い。哺乳類の脳の記憶や運動制御の最高次中枢である大脳皮質にはコラムと呼ばれる構造単位があり、これが情報処理上の機能単位になっている。昆虫のキノコ体の構造単位は、哺乳類の大脳皮質のコラムと同様に、機能上の単位でもあるのであろうか。この点についての検討が今後の課題となる。

[参考文献]

- [1] Erber, J., Masuhr, T. and Menzel, R.: *Physiol. Entomol.* 5, 343 (1980).
- [2] Davis, R.L.: *Physiol. Rev.* 76, 299 (1996).
- [3] Mizunami, M., Weibrecht, J.M. and Strausfeld, N.J.: In R.D. Beer, R. Ritzmann and T. McKenna (Eds.), *Biological Neural Networks in Invertebrate Neuroethology and Robotics*, Academic Press, Cambridge, pp.199 (1993).
- [4] Mobbs, P.G.: *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B.* 298, 309 (1982).
- [5] Strausfeld, N.J.: *Atlas of an insect brain*. Springer, Berlin (1976).
- [6] Schürmann, F.W.: In A.P. Gupta (Ed.), *Arthropod brain*, Wiley, New York pp. 231 (1987).
- [7] Mizunami, M., Iwasaki, M., Nishikawa, M., and Okada, R.: *Neurosci. Lett.* 229, 153 (1997).
- [8] Strausfeld, N.J.: *Neuroanatomical Techniques*, Springer, Berlin (1980).
- [9] Hanström, B.: *Vergleichende Anatomie des Nervensystems der wirbellosen Tiere unter Berücksichtigung seiner Funktion*, Springer, Berlin (1928).
- [10] Weiss, M. J.: *J. Comp. Neurol.* 203, 515 (1981).
- [11] Schürmann, F.W., and Erber, J.: *Neuroscience* 38, 797 (1990).

センサアレイを用いる最大尤度方位推定法

信号処理研究分野 鈴木 正清, 永井 信夫

最大尤度方位推定の評価関数に不連続点があることに起因し、解の振動が見られる。等間隔直線アレイについて、評価関数を連続化する手法を提案し、これによって解の振動が回避できることを示した。連続化された評価関数上での準最適解を与える効率的な算法を提案した。連続化された評価関数上で最適解を与える効率的な繰返し算法を提案した。また、この繰返し算法の初期化には AP 法の初期化法が有効であることを示した。等間隔直線アレイの規則性を利用した AP 法の高速化法を示した。

1 はじめに

センサ・アレイを用いる複数の信号源の定位は、レーダー、ソナー、地震学および電波天文学等の分野における古くからの重要な問題である。この問題の基礎は、センサから十分遠方にある挟帯域信号源の方位推定である。これまでに、高分解能手法あるいは超分解能手法と呼ばれる極めて高い分解能を有する方位推定手法が提案されており [1]-[9], MUSIC[8, 9], 最大尤度法 (Maximum Likelihood method, ML 法) [1]-[5] はその代表である。

方位推定法において望ましい性質は、1) しきい値領域 (SNR が低い、入手データサンプル (スナップショット) が少数であるなどの推定条件が良くない状況下) においても高い推定精度が得られること、2) マルチパス等で生じるコヒーレント信号を取り扱うことができること、3) スナップショット数がセンサ数よりも少ない場合、たとえば単一スナップショットでも方位が推定できること、4) 計算コストが低いことがあげられる。

最大尤度方位推定法は、上記の性質の 1) ~ 3) に関して、他の超分解能手法よりも優れてる。しかしながら、多変数の非線形最適化問題を含んでいるために一般に膨大な計算量を必要とする。また、最大尤度方位推定法の評価関数は一般に多峰性であるため、解の探索において局所解を回避する必要がある。

本文では、最大尤度方位推定の評価関数に不連続点があることに起因して、探索による解法では解の振動が見られることを示す。等間隔直線アレイ

について、評価関数を連続化する手法を提案し、これによって解の振動が回避できることを示す。連続化された評価関数上での準最適解を与える効率的な算法を提案する。連続化された評価関数上で最適解を与える効率的な繰返し算法を提案する。また、この繰返し算法の初期値決定のためには AP 法 (Alternating Projection)[2] の初期化法が有効であることを示す。等間隔直線アレイの規則性を利用した AP 法の高速化法を示す。

2 最大尤度方位推定

本章では、センサ・アレイによる観測信号をモデル化し、最大尤度方位推定の評価関数を示す。

2.1 信号のモデル

同一中心周波数 ω_0 の狭帯域信号を発射する複数の信号源があり、 M 個のセンサから成るセンサ・アレイにより K 個の到来信号を受信するものとする。各センサには付加雑音が重畳されるものとする。観測信号ベクトルの複素表現 (解析信号) は次式で表される。

$$\mathbf{x}_t = \sum_{k=1}^K \mathbf{a}(\theta_k) s_{k,t} + \mathbf{n}_t \quad (1)$$

ここに、

θ_k : 到来信号の方位パラメータ

$\mathbf{a}(\theta)$: センサ・アレイの方向ベクトル

$s_{k,t}$: 参照点における入射信号

$\mathbf{n}_t$: 付加雑音ベクトル

を表す。添字 t , k はそれぞれ時刻および到来信号の番号を表す。付加雑音 $\mathbf{n}_t$ は、平均 0、分散 $\sigma^2 \mathbf{I}$ の複素数値白色ガウス過程とする。方位推定の一意性を保証するために、互いに異なる θ_k , $k = 1, 2, \dots, K$, に対して、 $\mathbf{a}(\theta_k)$, $k = 1, 2, \dots, K$ は互いに独立とする。

2.2 最大尤度法の評価関数

ガウス性の付加雑音を仮定しているので、尤度関数は解析的に導かれ、定数項を除いて次式で表される [2]。

$$\begin{aligned} L(\Theta) &= \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \|\mathbf{P}_{A(\Theta)} \mathbf{x}_t\|^2 \\ &= \text{tr}[\mathbf{P}_{A(\Theta)} \mathbf{R}] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\mathbf{A}(\Theta) = [\mathbf{a}(\theta_1) \ \mathbf{a}(\theta_2) \ \dots \ \mathbf{a}(\theta_K)] \quad (3)$$

$$\Theta = \{\theta_1 \ \theta_2 \ \dots \ \theta_K\} \quad (4)$$

$$\mathbf{P}_A = \mathbf{A} \{\mathbf{A}^H \mathbf{A}\}^{-1} \mathbf{A}^H \quad (5)$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \mathbf{x}_t \mathbf{x}_t^H \quad (6)$$

ここに、肩文字 H は、行列の共役転置を表す。

3 交互射影法

式 (5) の射影行列は、次のように直和分解できる。

$$\mathbf{P}_{A(\Theta)} = \mathbf{P}_{A(\Theta_k)} + \mathbf{b}(\theta_k) \mathbf{b}^H(\theta_k) \quad (7)$$

$$\Theta_k = \{\theta_1 \ \dots \ \theta_{k-1} \ \theta_{k+1} \ \dots \ \theta_K\} \quad (8)$$

$$\hat{\mathbf{a}}(\theta_k) = (\mathbf{I} - \mathbf{P}_{A(\Theta_k)}) \mathbf{a}(\theta_k) \quad (9)$$

$$\mathbf{b}(\theta_k) = \hat{\mathbf{a}}(\theta_k) / \|\hat{\mathbf{a}}(\theta_k)\| \quad (10)$$

θ_k 以外を固定して、 θ_k に関して $L(\Theta)$ を最大化することを考える。このとき、 $L(\Theta)$ の最大化には、 $\mathbf{b}(\theta_k)$ のみが関与し、

$$l(\theta_k) = \mathbf{b}^H(\theta_k) \mathbf{R} \mathbf{b}(\theta_k) \quad (11)$$

を最大化することに等価である。このとき $\mathbf{P}_{A(\Theta_k)}$ は、一度だけを計算しておけば、式 (9), (10) によって $\mathbf{b}(\theta_k)$ が求められるので、式 (2) を直接計算するの比べ、計算量が大幅に減少する。

交互射影法 (Alternating Projection Algorithm, AP 法) [2] は、 K 個の未知パラメータのうち $K-1$ 個を固定し、残りのパラメータに関する最大化を

式 (11) に従う一次元探索によって行い、探索パラメータを順番に替えて探索し、すべてのパラメータが収束した時点で探索を終了するものである。このアルゴリズムの初期化は、始めに 1 個の信号を仮定し θ_1 を求め、求められたパラメータを固定し、次に信号数を 1 増加させて、次のパラメータを求めるという操作を、信号数が K になるまで繰返して行う。

計算上、 $\theta_k \simeq \theta_l$ において、式 (5) 中の逆行列の計算が数値的に不安定になるため、 $\theta_k \simeq \theta_l$ を除くように一次元探索を行う。 θ_k の探索時における $\theta_k \simeq \theta_l$ の判定は、適当な正定数 ϵ を用い $\|\hat{\mathbf{a}}(\theta_k)\| < \epsilon$ によって行うことができる。

3.1 AP 法の収束性

理想的な場合として逆行列の計算が安定に行われるものとして、 $\theta_k = \theta_l$ ($k \neq l$) の時の評価関数について考える。この時、式 (5) における逆行列は存在しないが、 $\mathbf{A}(\Theta)$ の列ベクトルの張る空間 $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{|\theta_k=\theta_l}$ は $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta_k)\}$ に一致するので、射影行列は $\mathbf{P}_{A(\Theta)} = \mathbf{P}_{A(\Theta_k)}$ となり、評価関数 $L(\Theta)_{|\theta_k=\theta_l}$ が求められる。

一方、 $\theta_k \rightarrow \theta_l$ ($k \neq l$) の極限を考えると、

$$\mathbf{a}'(\theta_l) = \lim_{\theta_k \rightarrow \theta_l} \frac{\mathbf{a}(\theta_k) - \mathbf{a}(\theta_l)}{\theta_k - \theta_l} \quad (12)$$

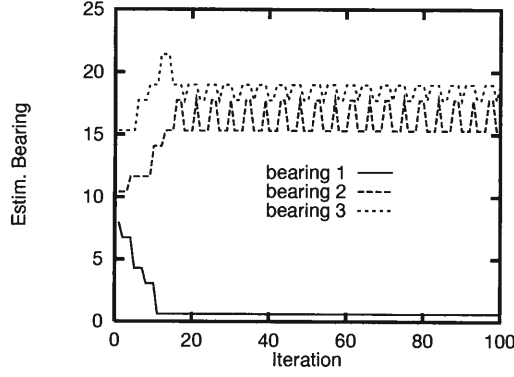
は、 $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{\theta_k \rightarrow \theta_l}$ に属する。一般に式 (12) の極限 $\mathbf{a}'(\theta_l)$ は、 $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{|\theta_k=\theta_l}$ には属さないもので、 $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{|\theta_k=\theta_l} \subset \text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{\theta_k \rightarrow \theta_l}$ となり、 $L(\Theta)_{|\theta_k=\theta_l} < L(\Theta)_{\theta_k \rightarrow \theta_l}$ が成り立つ。すなわち、 $\theta_k = \theta_l$ は評価関数の $L(\Theta)$ の不連続点であり、 $L(\Theta)_{|\theta_k=\theta_l}$ の値は、その近傍の値より小さい値を示す。

このような解空間の構造上、極限操作なしでは $\theta_k = \theta_l$ は決して解となり得ない。

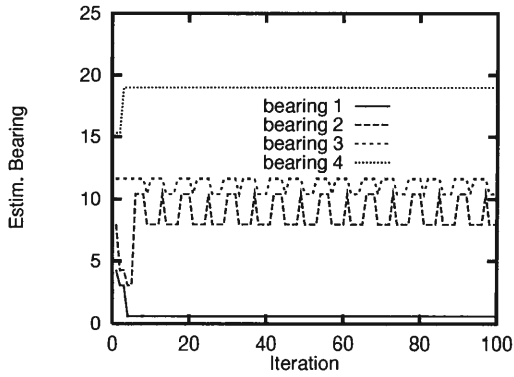
$\theta_k = \theta_l$ における評価関数の不連続性と $\theta_k \simeq \theta_l$ における数値的不安定性のために AP 法の解が振動して、収束値が得られないことがある (図 1)。

図 1 (a) では、入射信号は互いに独立であるとし、方位が分解できない程 SNR が低い例である。図 1 (b) では、入射信号はコヒーレントであり、推定方位数が、真の信号数よりも多い場合である。図 1 (b) の設定において推定方位数を 3 とすれば、方位の推定値は -0.612245° , 7.95918° , 18.9796°

となり、信号数さえ既知であれば十分な推定精度が得られる条件である。図 1 (b) の条件は、入射信号数が未知であり、これを推定するために、考えられ得る信号数を指定して、方位を推定しなければならない場合を想定している。



(a) SNR -5 dB, 推定方位数 3.



(b) SNR 30 dB, 推定方位数 4.

図 1 AP 法による収束特性. (等間隔直線アレイ, センサ間隔: 半波長, センサ数: 5, 信号数: 3, 入射方位 $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$, $\epsilon = 10^{-2}$)

4 評価関数の連続化

AP 法における解の振動の直接の原因は、数値的不安定性のために $\theta_k \simeq \theta_l$ ($k \neq l$) を除くように一次元探索を行っていることにある。また理想の場合でさえ方位が分解できない状況下で $\theta_k = \theta_l$ なる解が得られない。この原因は評価関数の不連続性にある。

一般に方位が分解できるかどうか不明な状況下では、結果的に方位が分解できないならば、そのことが明らかになることが望ましい。このため

には、最大尤度方位推定の評価関数を連続化し、同時に射影行列の数値的不安定性を解消する必要がある。

本章では、等間隔直線アレイの場合について、最大尤度方位推定の評価関数を連続化し、同時に射影行列の数値的不安定性を解消する手法を示す。

等間隔直線アレイの方向ベクトルは、

$$\mathbf{a}(\theta) = [1 \ e^{-j\theta} \ \dots \ e^{-j(M-1)\theta}]^T \quad (13)$$

で与えられる。 θ は、隣り合うセンサ間の位相差であり、入射方位から定まる。

次の多項式を定義する。

$$\begin{aligned} W(z) &= \prod_{k=1}^K (1 - e^{-j\theta_k} z) \\ &= 1 + w_1 z + \dots + w_K z^K \end{aligned} \quad (14)$$

$W(z)$ の係数ベクトル

$$\mathbf{w} = [1 \ w_1 \ \dots \ w_K]^T \quad (15)$$

を用い

$$\mathbf{w}_p = \underbrace{[0 \ \dots \ 0 \ w^T \ 0 \ \dots \ 0]^T}_{\substack{p-1 \\ M}} \quad (16)$$

$(p = 1, 2, \dots, M - K)$

を定義すれば、 $\{\mathbf{w}_p\}_{p=1}^{M-K}$ は次の性質を有する。

(i) $\{\mathbf{w}_p\}_{p=1}^{M-K}$ は $\{\mathbf{a}(\theta_k)\}_{k=1}^K$ に直交する。

(ii) $\{\mathbf{w}_p\}_{p=1}^{M-K}$ は線形独立である。

従って、 $\{\mathbf{w}_p\}_{p=1}^{M-K}$ の張る空間は、 $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}$ の直交補空間となり、射影行列 $\mathbf{P}_{A(\Theta)}$ は、 $W(z)$ の係数を用いて次式で表される。

$$\mathbf{P}_{A(\Theta)} = \mathbf{P}_W^\perp = \mathbf{I} - \mathbf{P}_W \quad (17)$$

$$\mathbf{P}_W = \mathbf{W} \{\mathbf{W}^H \mathbf{W}\}^{-1} \mathbf{W}^H \quad (18)$$

$$\mathbf{W} = [\mathbf{w}_1 \ \mathbf{w}_2 \ \dots \ \mathbf{w}_{M-K}] \quad (19)$$

式(18)における逆行列は、 $\mathbf{W}^H \mathbf{W}$ が Toeplitz 行列になることより、Trench アルゴリズム [10] によって効率的に算出できる。

AP 法の一次元探索で用いる式(11) の評価関数 $l(\theta_k)$ は、式(7), (18) より次式で定まる。

$$l(\theta_k) = \text{tr}[\mathbf{P}_W^\perp \mathbf{R}] - \text{tr}[\mathbf{P}_{A(\Theta_k)} \mathbf{R}] \quad (20)$$

θ_k による探索の間, 第 2 項目は一定であるので探索のはじめに一度だけ計算しておけば良い.

ここで, $\theta_k = \theta_l$ の場合を考える. この時 $z = e^{j\theta_l}$ は, $W(z)$ の 2 位の零点となるため,

$$\{\mathbf{a}'(\theta_l)\}^H \mathbf{w}_p = j e^{jp\theta_l} W'(e^{j\theta_l}) = 0 \quad (21)$$

が容易に導出される. 従って, 式(16) で定義した $\mathbf{w}_p$, $p = 1, 2, \dots, M - K$ は, $\theta_k = \theta_l$ の場合に $\mathbf{a}'(\theta_l)$ に直交する. すなわち, $\text{span}\{\mathbf{W}\}$ は, $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{|\theta_k=\theta_l}$ の直交補空間ではなく, $\text{span}\{\mathbf{A}(\Theta)\}_{|\theta_k \rightarrow \theta_l}$ の直交補空間となる.

これより, 式(17)に従えば, 最大尤度方位推定の評価関数が連続化される. またこの時, $\mathbf{W}^H \mathbf{W}$ は常に正則であるため数値的な不安定性も同時に解消される. AP 法の一次元探索の評価関数 $l(\theta_k)$ として, 式(11)の代わりに式(20)を用いれば, $\theta_k = \theta_l$ の場合もアルゴリズムに破綻はきたさない. また, 計算の効率を考えれば $\theta_k \simeq \theta_l$ の場合だけ式(20)を用い, それ以外は式(11)を用いるのが良い.

以上では, 固定パラメータ Θ_k のなかに同一値を持つものがないものとした. Θ_k のなかに同一値を持つものがある場合には, $\mathbf{P}_{A(\Theta_k)}$ にランク落ちが生じ, 評価関数が不連続になるので, これについても考慮する必要がある. 上述と同様の考えに基づけば, $\mathbf{P}_{A(\Theta_k)}$ の代わりに以下で定められる $\mathbf{I} - \mathbf{P}_{V_k}$ を用いることにより, 問題は解決される.

$$\begin{aligned} V_k(z) &= \prod_{i=1, i \neq k}^K (1 - e^{-j\theta_i} z) \\ &= 1 + v_1 z + \dots + v_{K-1} z^{K-1} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\mathbf{v} = [1 \ v_1 \ \dots \ v_{K-1}]^T \quad (23)$$

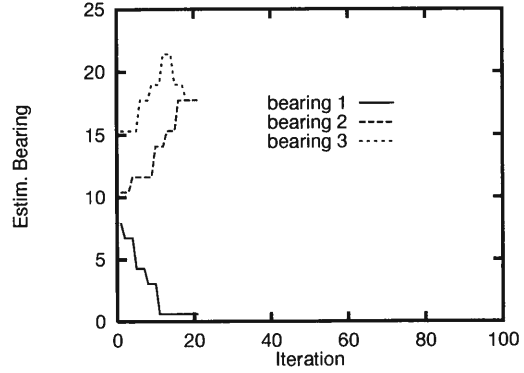
$$\mathbf{v}_p = \underbrace{[0 \ \dots \ 0 \ \underbrace{\mathbf{v}^T \ 0 \ \dots \ 0}_{M-p-1}]}_M^T \quad (24)$$

($p = 1, 2, \dots, M - K + 1$)

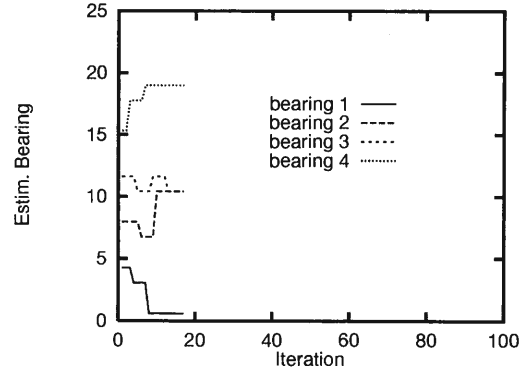
$$\mathbf{V}_k = [\mathbf{v}_1 \ \mathbf{v}_2 \ \dots \ \mathbf{v}_{M-K+1}] \quad (25)$$

$$\mathbf{P}_{V_k} = \mathbf{V}_k \{\mathbf{V}_k^H \mathbf{V}_k\}^{-1} \mathbf{V}_k^H \quad (26)$$

図 1 (a), (b) と同一の設定の下で, 提案する評価関数の連続化を適用した時の解の収束の様子をそれぞれ図 2 (a), (b) に示す. 指定された個数の方位が分解できない場合にも, 解が振動することなく収束しているのが分かる.



(a) SNR -5 dB, 推定方位数 3.



(b) SNR 30 dB, 推定方位数 4.

図 2 評価関数の連続化による収束特性. (等間隔直線アレイ, センサ間隔: 半波長, センサ数: 5, 信号数: 3, 入射方位 $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$, $\epsilon = 10^{-2}$)

5 効率的な準最適化法

式(14)の多項式係数による射影行列の表現, 式(17), 式(18)を用いれば, 連続化された評価関数は次式で表される.

$$L(\Theta) = \text{tr}\{\mathbf{R}\} - J(\mathbf{w}) \quad (27)$$

$$J(\mathbf{w}) = \text{tr}[\mathbf{P}_W \mathbf{R}] = \mathbf{w}^H \tilde{\mathbf{Q}}(\mathbf{w}) \mathbf{w} \quad (28)$$

ここに,

$$\tilde{\mathbf{Q}}(\mathbf{w}) = \sum_{p,q=0}^{M-K-1} f_{q,p}(\mathbf{w}) \mathbf{R}_{p,q}$$

$$f_{q,p}(\mathbf{w}) : (\mathbf{W}^H \mathbf{W})^{-1} \text{の } (q, p) \text{ 要素}$$

$$\mathbf{R}_{p,q} : r_{p+i,q+j} \text{を } (i, j) \text{ 要素に持つ } K \times K \text{ 行列}$$

$$r_{i,j} : \mathbf{R} \text{の } (i, j) \text{ 要素}$$

$L(\Theta)$ の最大化は $J(\mathbf{w})$ の最小化に等価である.

係数ベクトル $\mathbf{w}$ の定義から明らかなように, $\mathbf{w}$ の各要素は独立ではなく, $W(z)$ の零点が全て単位円周上に位置するように拘束されている. この拘束条件の必要十分条件の一つは, 「係数ベクトルは

$$\begin{aligned} & [w_0 \ w_1 \ \dots \ w_K]^T \\ & = [w_K^* \ w_{K-1}^* \ \dots \ w_0^*]^T \end{aligned} \quad (29)$$

を満たし, かつ $dW(z)/dz$ の零点は全て z の単位円周内に位置する」によって与えられる. この必要十分を係数のみで表現することには困難があるので, 第一の条件のみを考える. このとき, $W(z)$ は, 単位円周上の零点の他には単位円に関する鏡像対の零点, $re^{-j\theta}$, $(1/r)e^{-j\theta}$ を持つことがある. 鏡像対の零点については, 二つの信号が θ で定まる同一の方位を持つものと解釈するものとする.

式 (29) を満たす $\mathbf{w}$ は $K+1$ 個の独立な実パラメータ, u_k , $k = 0, 1, \dots, K$, を用いて以下のように表される.

$$\mathbf{w} = \mathbf{T}\mathbf{u}, \quad \mathbf{u} = [u_0 \ u_1 \ \dots \ u_K]^T \quad (30)$$

(K is odd)

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_L & j\mathbf{I}_L \\ \tilde{\mathbf{I}}_L & -j\tilde{\mathbf{I}}_L \end{bmatrix}, \quad (L = (K+1)/2)$$

(K is even)

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_L & \mathbf{0} & j\mathbf{I}_L \\ \mathbf{0} & \sqrt{2} & \mathbf{0} \\ \tilde{\mathbf{I}}_L & \mathbf{0} & -j\tilde{\mathbf{I}}_L \end{bmatrix}, \quad (L = K/2).$$

ここに $\tilde{\mathbf{I}}_n$ は, 次の $n \times n$ 行列を表す.

$$\tilde{\mathbf{I}}_n = \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 & 1 \\ 0 & & 1 & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ 1 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (31)$$

式 (30) の表現を用いれば, 評価関数 $J(\mathbf{w})$ は次式で与えられる.

$$J(\mathbf{u}) = \mathbf{u}^T \mathbf{Q}(\mathbf{u}) \mathbf{u}, \quad (32)$$

$$\mathbf{Q}(\mathbf{u}) = \sum_{p,q=0}^{M-K-1} \text{Re} \left\{ f_{q,p}(\mathbf{u}) \mathbf{T}^H \mathbf{R}_{p,q} \mathbf{T} \right\}. \quad (33)$$

$M-K=1$ の時, $\mathbf{W}^H \mathbf{W} = 2\mathbf{u}^T \mathbf{u}$ となるため,

$$J(\mathbf{u}) = \frac{2\mathbf{u}^H \tilde{\mathbf{R}} \mathbf{u}}{\mathbf{u}^H \mathbf{u}} \quad (34)$$

$$\tilde{\mathbf{R}} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \mathbf{T}^H \mathbf{R} \mathbf{T} \right\} \quad (35)$$

となり, $J(\mathbf{u})$ の最小値を与える $\mathbf{u}$ は, $\tilde{\mathbf{R}}$ の最小固有ベクトルとして求められる.

また, $M-K > 1$ の場合, $J(\mathbf{u})$ の中間要素 $\mathbf{Q}(\mathbf{u})$ を固定して考えるものとすれば, $\|\mathbf{u}\| = \text{const.}$ の拘束条件の下で, $J(\mathbf{u})$ を最小にする $\mathbf{u}$ は $\mathbf{Q}(\mathbf{u})$ の最小固有値に対する固有ベクトルで与えられる. そこで次の繰返し計算を考える.

[アルゴリズム EML (Eigen based ML)]

- i) $\mathbf{Q}_0$ を次式で定義し, $\mathbf{Q}_0$ の最小固有ベクトルを $\mathbf{u}$ の初期値 $\mathbf{u}_0$ とする.

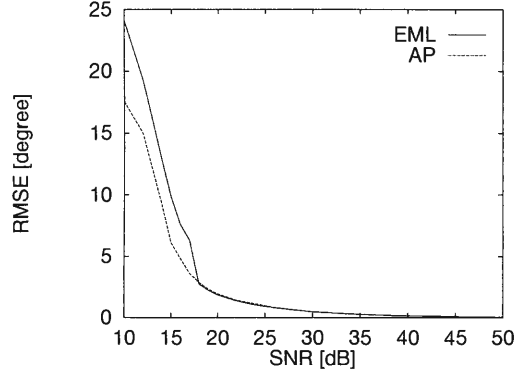
$$\mathbf{Q}_0 = \sum_{p=1}^{M-K} \text{Re} \left\{ \mathbf{T}^H \mathbf{R}_{p,p} \mathbf{T} \right\}. \quad (36)$$

- ii) $\mathbf{Q}(\mathbf{u}_{n-1})$ の最小固有ベクトルを $\mathbf{u}_n$ とする.

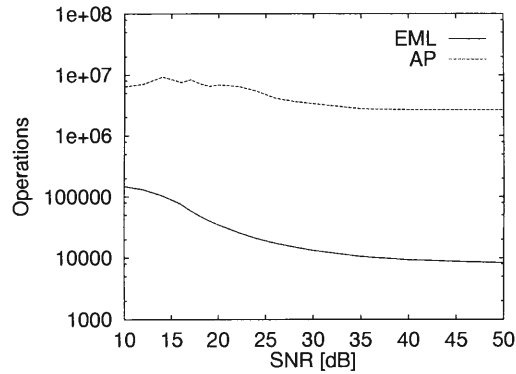
- iii) $\|\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1}\| < \epsilon$ ならば, 計算を終了し, $\mathbf{u}_n$ を解とする. そうでなければ ii) に戻る.

M 個のセンサ内の連続した $K+1$ 個のセンサからなるサブアレイを構成すれば, $M-K$ 個のサブアレイが構成される. $\mathbf{Q}_0$ はこれらのサブアレイ上での評価関数の和を与えるものであり, $\mathbf{u}_0$ はこの設定の下で正確に評価関数を最小化する解である.

AP 法と EML 法による推定精度 (RMSE, Root Mean Squares Error) と計算量 (四則演算の総和の一推定当たりの平均値) を図 3 に示す. しきい値領域で推定精度の劣化が見られるが, 一定の SNR (図では 18dB) を越えると AP 法と同等の推定精度が得られている. また, 計算量は AP 法の 1/70 から 1/250 程度に削減されている.



(a) 推定精度



(b) 計算量

図 3 AP 法と EML 法の比較. (等間隔直線アレイ, センサ間隔: 半波長, センサ数: 5, 信号数: 3, 入射方位 $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$, 試行回数 200.)

6 効率的な最適化法

前章では, 最大尤度方位推定のための効率的な準最適化法, EML 法を示した. EML 法における繰返し計算の収束値は,

$$Q(u_\infty)u_\infty = \lambda u_\infty \quad (37)$$

を満たす. しかしながら $J(u)$ の最適解は

$$\frac{\partial J(u)}{\partial u} = \mathbf{0} \quad (38)$$

を満たすものであり, これは一般に EML 法による収束値とは異なる. この原因は, 式 (34) において中間要素 $Q(u)$ を固定したことにある. そこで $J(u)$ の u に関する導関数を求めれば, 次式が得られる.

$$\frac{\partial J(u)}{\partial u} = 2Q(u)u - r(u) \quad (39)$$

$$r(u) = \sum_{p,q=0}^{M-K-1} \text{Re} \{ (w^H R_{p,p} w) e_{q,p}(u) \} \quad (40)$$

$$e_{q,p}(u) = \frac{\partial f_{q,p}(u)}{\partial u} \quad (41)$$

$e_{q,p}(u)$ は $f_{q,p}(u)$ を求めるための Trench アルゴリズムの全ての式に $\partial/\partial u$ を作用させることによって得られる以下のアルゴリズムによって効率的に求めることができる. このアルゴリズムでは, $W^H W$ の (i, j) 要素 g_{i-j} とその導関数 $\partial g_m / \partial u = h_m$ が必要であり, これらは次式で与えられる.

$$g_m = u^T \Phi_m u, \quad (42)$$

$$h_m = \{ \Phi_m + \Phi_m^T \} u \quad (43)$$

$$\Phi_m = T^H J^m T, \quad (44)$$

$$J = \begin{bmatrix} 0 & 1 & & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \\ \vdots & & \ddots & 1 \\ 0 & \dots & \dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (45)$$

[Trench algorithm combined with its derivatives]

A) Initial Condition I

$$1) a_0^{(0)} = 1, P_0 = g_0$$

$$2) b_0 = \mathbf{0}, S_0 = h_0.$$

B) Recursion I: for $m = 1$ to $s (= M - K - 1)$

$$1) \Delta_m = g_m + \sum_{n=1}^{m-1} g_{m-n} a_n^{(m-1)}$$

$$2) \Gamma_m = h_m + \sum_{n=1}^{m-1} (h_{m-n} a_n^{(m-1)} + g_{m-n} b_n^{(m-1)})$$

$$3) \rho_m = -\frac{\Delta_m}{P_{m-1}}$$

$$4) \mu_m = -\frac{\Gamma}{P_{m-1}} + \frac{\Delta}{P_{m-1}^2} S_m$$

$$5) P_m = P_{m-1} + \rho_m \Delta_m^*$$

$$6) S_m = S_{m-1} + \rho_m \Gamma_m^* + \mu_m \Delta_m^*$$

$$7) a_m^{(m)} = \rho_m, \quad a_0^{(m)} = 1$$

$$8) b_m^{(m)} = \mu_m, \quad b_0^{(m)} = 0$$

9) for $n = 1$ to $m - 1$

$$\begin{aligned} \text{a) } a_n^{(m)} &= a_n^{(m-1)} + \rho_m a_{m-n}^{(m-1)*} \\ \text{b) } b_n^{(m)} &= b_n^{(m-1)} + \rho_m b_{m-n}^{(m-1)*} + \\ &\quad \mu_m a_{m-n}^{(m-1)*} \end{aligned}$$

C) Initial Conditions II

$$\begin{aligned} 1) f_{0,0} &= -\frac{1}{P_s} \\ 2) e_{0,0} &= \frac{S_s}{P_s^2} \end{aligned}$$

D) Recursion II: for $m = 1$ to $s (= M - K - 1)$

$$\begin{aligned} 1) f_{m,0} &= \frac{a_m^{(s)}}{P_s}, \\ 2) e_{m,0} &= \frac{b_m^{(s)}}{P_s} - \frac{a_m^{(s)}}{P_s^2} S_s, \\ 3) \text{ for } n = 1 \text{ to } m \\ \text{a) } f_{m,n} &= f_{m-1,n-1} + \\ &\quad \frac{1}{P_s} \{ a_m^{(s)} a_n^{(s)*} - a_{s'-m}^{(s)} a_{s'-n}^{(s)*} \} \\ \text{b) } e_{m,n} &= e_{m-1,n-1} \\ &\quad + \frac{1}{P_s} \{ a_m^{(s)} b_n^{(s)*} + b_m^{(s)} a_n^{(s)*} \\ &\quad - a_{s'-m}^{(s)} b_{s'-n}^{(s)*} - b_{s'-m}^{(s)} a_{s'-n}^{(s)*} \} \\ &\quad + \frac{S_s}{P_s^2} \{ a_m^{(s)} a_n^{(s)*} - a_{s'-m}^{(s)} a_{s'-n}^{(s)*} \} \end{aligned}$$

where $s = s + 1$.

以上より、式(39)の $r(u)$ が求められることが分かった。これの基づき、以下のアルゴリズムを考える。

[局所二次形式近似法 (LAQML, Locally Approximated Quadratic ML)]

i) 適当な初期値 u_0 を与える。

ii) 次式により u_{n-1} から u_n を求める。

$$u_n = \frac{1}{2} Q(u_{n-1})^{-1} r(u_{n-1}) \quad (46)$$

iii) $\|u_n - u_{n-1}\| < \epsilon$ ならば、計算を終了し、 u_n を解とする。そうでなければ ii) に戻る。

$J(u)$ の代わりに次の評価関数を考える。

$$J_v(u) = u^T Q(v) u + (u - v)^T \cdot r(v) \quad (47)$$

$J_v(u)$ は、次の性質を持つことは容易に確かめられる。

$$J_v(v) = J(v) \quad (48)$$

$$\left. \frac{\partial J_v(u)}{\partial u} \right|_{u=v} = \left. \frac{\partial J(u)}{\partial u} \right|_{u=v} \quad (49)$$

すなわち $J_v(v)$ は、 $J(v)$ の $u = v$ における局所的な近似評価関数であると見なされる。

また、 Q は正定値行列であるので、 $J_v(u)$ は下に凸であり、その最小値は

$$u = \frac{1}{2} Q(v)^{-1} r(v) \quad (50)$$

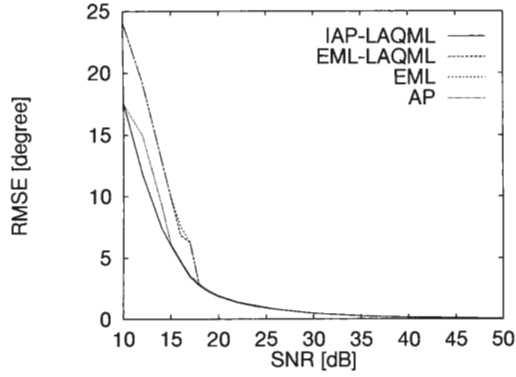
によって与えられる。

したがって LAQML 法における更新式は、参照点 $u = u_{n-1}$ における局所的な二次形式近似評価関数 $J(u_{n-1})$ の最小点を与えており、近似評価関数の導関数が評価関数の導関数に一致することから、LAQML 法の解は $J(u)$ の極小値に収束する。局所解に陥る可能性もあるが、これは初期値の影響が大きい。

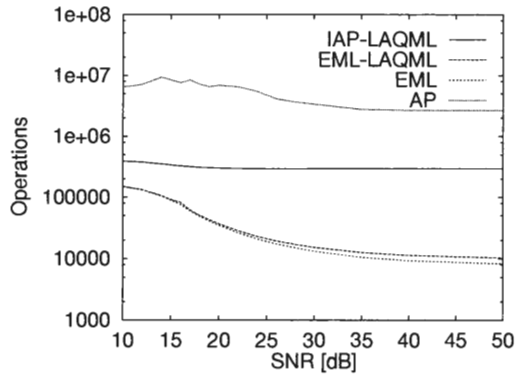
図4に LAQML 法による推定誤差と計算量を示す。IAP-LAQML は AP 法による初期化法にしたがって LAQML 法の初期値を与えた場合である。EML-LAQML は、前章の EML 法の収束値を LAQML 法の初期値とした場合である。IAP-LAQML は、低 SNR で AP 法よりも高い精度が得られている。これは LAQML 法の解空間が AP 法の解空間よりも広いことに起因していると考えられる。EML-LAQML は、IAP-LAQML に比べ低 SNR 時に推定誤差が大きくなっており、局所解に陥っているものと考えられる。計算量に関しては、IAP-LAQML は AP 法の約 1/9 から 1/20 程度である。以上より IAP-LAQML によれば、推定精度が向上し、しかも高速化されることが分かる。

以上より LAQML 法の初期値には、AP 法の初期化法が適していることが分かる。そこで、この初期化法を高速化することを考える。

等間隔直線センサアレイにおいて、行列 $P_{A(\Theta_k)} R P_{A(\Theta_k)}$ の (i, j) 要素を n_{ij} で、また $P_{A(\Theta_k)}$ の (i, j) 要素を d_{ij} で表し、次の $M - 1$ 次の多項式を定義する。

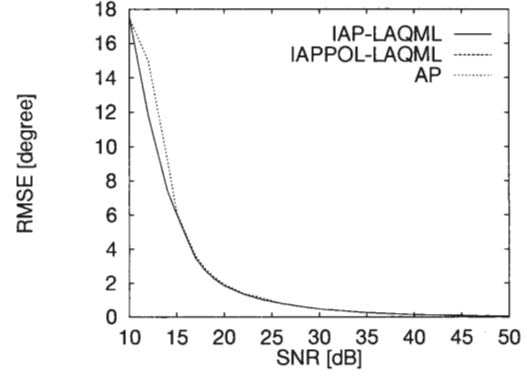


(a) 推定精度

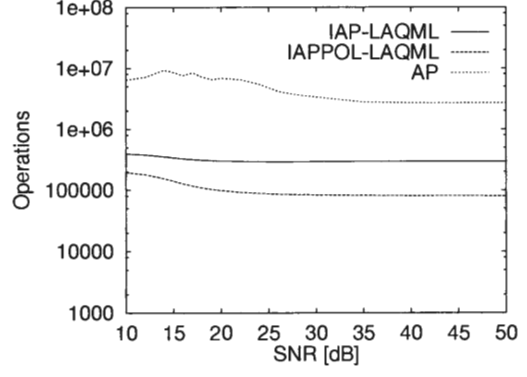


(b) 計算量

図 4 AP 法, EML 法, LAQML 法の比較. (等間隔直線アレイ, センサ間隔: 半波長, センサ数: 5, 信号数: 3, 入射方位 0° , 10° , 20° , 試行回数 200.)



(a) 推定精度



(b) 計算量

図 5 LAQML 法の初期化の高速化. (等間隔直線アレイ, センサ間隔: 半波長, センサ数: 5, 信号数: 3, 入射方位 0° , 10° , 20° , 試行回数 200.)

$$N(z) = \sum_{i=0}^{M-1} n_{ii} + \sum_{i,j=0(i>j)}^{M-1} n_{ij} z^{i-j} \quad (51)$$

$$D(z) = \sum_{i=0}^{M-1} d_{ii} + \sum_{i,j=0(i>j)}^{M-1} d_{ij} z^{i-j} \quad (52)$$

これらを用いれば $l(\theta_k)$ は

$$l(\theta_k) = \frac{\text{Re}\{N(e^{j\theta_k})\}}{\text{Re}\{D(e^{j\theta_k})\}} \quad (53)$$

で表される. 式 (53) では, 行列とベクトルの積が不要となり, 式 (11) に比べ計算量が削減される.

図 5 に各算法による方位推定の推定誤差と計算量を示す. IAPPOL-LAQML は, 式 (53) に従

う高速化した AP 法における初期化法の結果を LAQML の初期値とする方法である. 図 5 より, IAPPOL-LAQML によれば, より高速化されるのが分かる.

7 むすび

本文では, 最大尤度方位推定の評価関数に不連続点があることに起因し, 解の振動が見られることを示した. 等間隔直線アレイについて, 評価関数を連続化する手法を提案し, これによって解の振動が回避できることを示した. 連続化された評価関数上での準最適解を与える効率的な算法を提案した. 連続化された評価関数上で最適解を与え

る効率的な繰返し算法を提案した。また、この繰返し算法の初期値決定のためには AP 法の初期化

法が有効であることを示した。等間隔直線アレイの規則性を利用した AP 法の高速化法を示した。

[参考文献]

- [1] F. C. Schwegge: "Sensor array data processing for multiple signal sources," IEEE Trans. Inform. Theory, vol. IT, 14, pp.294-305, 1968.
- [2] I. Ziskind and M. Wax, "Maximum likelihood localization of multiple sources by alternating projection," IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing, vol. 36, no. 10, pp. 1553-1560, Oct. 1988.
- [3] H. Watanabe, M. Suzuki, N. Nagai and N. Miki, "A bearing estimation procedure based on maximum likelihood method for reducing a calculation cost," IEICE, Japan, Tech. Rep., vol. EA89-40, pp. 21-26, Jul. 1989.
- [4] H. Watanabe, M. Suzuki, N. Nagai and N. Miki, "Maximum likelihood bearing estimation by quasi-Newton method using a uniform linear array," Proc. IEEE Int. Conf. Acoust., Speech, Signal Processing (ICASSP), pp.3325-3328, May 1991.
- [5] Y. Bresler and A. Macovski, "Exact maximum likelihood parameter estimation of superimposed exponential signals in noise," IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing, vol. ASSP-34, no. 5, pp. 1081-1089, Oct. 1986.
- [6] J. Capon, "High-resolution frequency-wavenumber spectrum analysis," proc. IEEE, vol. 57, pp. 1408-1418, 1969.
- [7] V. F. Pisarenko, "The retrieval of harmonics from a covariance function," Geophys. J. Roy. Astronom. Soc., vol. 33, pp. 347-366, 1973.
- [8] R. O. Schmidt, "Multiple emitter location and signal parameter estimation," IEEE Trans. Antennas Propagat., vol. AP-34, no. 3, pp. 276-280, Mar. 1986.
- [9] R. T. Williams, S. Prasad, A. K. Mahalanabis and L. H. Sibul, "An improved spatial smoothing technique for bearing estimation in a multipath environment," IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing, vol. 36, no. 4, pp. 425-432, Apr. 1988.
- [10] W. F. Trench, "An algorithm for the inversion of finite Toeplitz matrices," J. Soc. Indust. Appl. Math., vol. 12, no. 3, pp. 515-522, Sep. 1964.
- [11] M. Wax and T. Kailath, "Detection of signals by information theoretic criteria," IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing, vol. ASSP-33, no. 2, pp. 387-392, Apr. 1985.
- [12] M. Wax and I. Ziskind, "Detection of the number of coherent signals by the MDL principle," IEEE Trans. Acoust., Speech, Signal Processing, vol. 37, no. 8, pp. 1190-1196, Aug. 1989.

自然な声を表出できる人工喉頭の研究とその展開

感覚情報研究分野 伊福部達, 上見憲弘

喉頭癌などで喉頭を摘出すると、声帯音源を失うため声を生成できなくなる。そのための代用発声法が色々提案されているが、喉に振動子をあてて口腔内に音を送る人工喉頭が多く使われている。しかし、この方法は声質が悪く、発声音の自然性が極めて低いという決定的な欠点があった。我々の研究室では約10年にわたり、人工喉頭の音源波形を改良したり抑揚を出せるように工夫し、より自然な音声を表出できる人工喉頭を追究してきた。最近、抑揚を出せる人工喉頭については実用器が完成し、この実用器で講義を行っている者も出てくるなど、その有用性がほぼ確定した。喉頭摘出者団体からの強い要望の基に来年度から製品化することが決定した。さらに本稿では、声質の自然性を向上させる研究は高品質音声合成に活かされつつあることを述べるとともに、将来的な埋込み型人工喉頭を想定して筋電位を用いた抑揚の制御法について説明する。

1 はじめに

喉頭癌などで喉頭摘出手術を受けた人達は、音声器官のうち音源となる声帯を失うため、そのままでは音声を生成することが困難になる。このような喉頭摘出者の多くは高齢者であるため、これから到来する高齢社会では急増することは必至である^[1]。これらの人達は、喉頭摘出後にも比較的残されている声道や舌などの構音器官に、失った声帯音源の代わりになる音を送り込むことにより発声を行っている。

現在、このような代用発声法は、器具を使わない方法と人工喉頭と呼ばれる器具を使う方法の2つに大きく分けることができる^{[2]–[4]}。器具を使わない方法には、図1(a)の食道の一部にためた空気を利用する食道発声法や、図1(b)の気管と食道間に開けた細い孔からの呼気を利用するT-Eシャント法などがある。一方、器具を用いる人工喉頭には、図1(c)のように、リードの音をパイプにより口腔内に送り込む笛式人工喉頭や、図1(d)のように、振動音を口腔を通じてあるいは経皮的に声道内に伝える電気式人工喉頭などがある。

これらの内、食道発声法が最も普及してきたが、訓練のために長期間を必要とし、また、体力消耗などで高齢者には不向きであるなどの問題もある。一方、人工喉頭は比較的修得が容易であるが、その

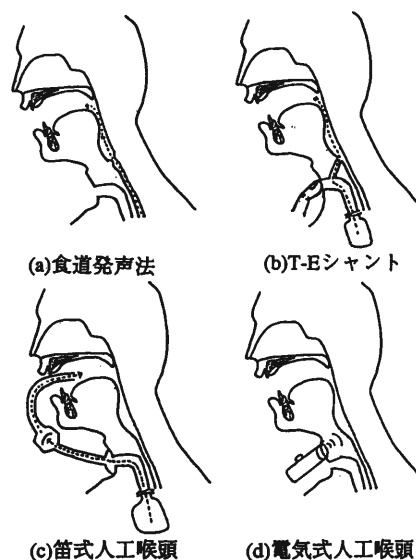


図1 従来の代用発声法

音源が健常者の声帯音源と大きく異なるため、生成される音声は不自然になる。我々は、食道発声の修得に成功しなかった人達や、喉頭摘出直後の人達に利用できるような人工喉頭の開発研究に取り組んできた。とくに、従来の課題であった人工喉頭音声に自然性を付与する方法について色々な角度から調べてきた^{[5]–[7]}。また、このような音声

の自然性を向上させる研究は人工喉頭音声の改良のみならず、音声合成などのより汎用的な分野にも適用できる^[8]。本報告では、人工喉頭音声の自然性の向上のために行ってきた研究とその展開について述べる。

2 自然性を備えた人工喉頭音声を作り出す方法

人工喉頭は声帯音源の代わりとなる音源を作り出すための装置であることは前節でのべた。この装置による音声の自然性をあげるための方法として、(1) 人工喉頭音源波形自体の改良、(2) 人工喉頭音源へのアクセント・イントネーションの付加、の2点について検討を行ってきた。これらの検討の結果について述べる。

2.1 人工喉頭音源波形の改良に関する研究

現在の電気人工喉頭の音声の不自然な理由として考えられることの一つには、その音源波形が健常者のものと大きく異なっていることがあげられる。また、人工喉頭は音声の中でも主に母音を作り出すのに用いられる装置である。そこで、我々は母音の自然性を決める要因を探り、その結果を人工喉頭に応用することを検討してきた。定常な母音は、ほぼ一様な波形がピッチ周期ごとに繰り返された時間構造をもっている。しかし、その形は時間とともに微妙に変化している。われわれは、このような波形の微妙な変化つまり波形ゆらぎが音声の自然性にどのように関与しているかを心理物理実験を用いて調べてきた。本節では、まずその実験に触れ、つぎにその結果を人工喉頭装置で評価した結果について述べる。さらにこのような研究は人工喉頭音声の音質向上のみならず、より高品質な合成音声を生成するのに活かすことができる。本節の最後に、人工喉頭研究の展開としてこのような側面から検討を行った結果についても触れたい。

2.1.1 音声の波形ゆらぎと人工喉頭音声について

2.1.1-a ゆらぎの周波数成分と自然性の関係

ゆらぎを含んだ波形をフーリエ変換することにより、周波数領域におけるゆらぎと自然性の関係を探った。自然性を保つには、母音から切り出した時と同じ順序のピッチ波形が32個程度あれば良いということを以前の実験結果から得ている^[5]。そこで、正しい順序で並べられた32個のピッチ波形から構成される5母音（ゆらぎ有）を用意し、まず、それぞれ32ピッチ分をまとめてフーリエ変換した。1つのピッチ波形は256点で構成されるようにし、FFTは8192点で行った。

実験では、波形ゆらぎによって生じている高調波成分の側波を一度全て除いて線スペクトルにした後、少しずつ側波を戻していくときに自然性がどのように変化するかを調べた。側波は、各高調波成分の周波数に近い側波から、上側波、下側波をペアにして両側で1つずつ戻して行くようにした。つまり、試験音1番は、側波を全て除いた線スペクトルに、試験音8番は各高調波成分の両側に7つずつの側波を戻したのになっている。そして、各試験音を4回繰り返して接続し、被験者に聴かせた。

上述の方法で作成した8つの試験音を用いて自然性の一対比較を行った。つまり、試験音全ての組み合わせ（56通り）をランダムに呈示し、被験者には二つの音のうちどちらがより人の声らしいかを応答させた。そして、自然に聞こえた試験音には1点を、どちらも区別ができないときには両方の音に0.5点を与えた。その総得点によって自然性を判断した。

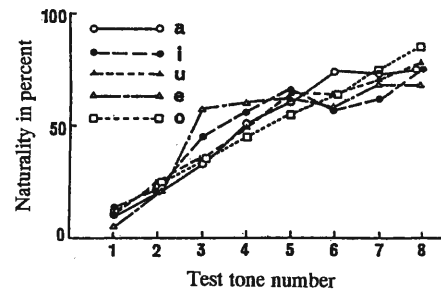


図2 ゆらぎを取り除いたあとに各高調波成分に側波を順に付け足して行ったときの音声の自然性の変化

3回の平均を5母音について求めた結果を図2に示す。縦軸は各試験音の総得点の割合であり、100%とは他の全ての試験音より自然性が高いと判断されたことを意味する。図から、少しの側波を戻しただけで自然性が向上していき、側波を4つずつ戻したあたり(試験音5に相当)で自然性の上昇がゆるやかになる傾向が見られた。今回の実験では、周波数分析のきざみ幅を約4.5 Hzとしているので、高調波成分の周波数を中心におよそ ± 18 Hzの範囲内にある側波が母音の自然性に特に深く関わっているものと考えている。聴覚ではこのようなゆらぎを手がかりに自然性の認知を行っているものと予想される。

2.1.1-b パイプ挿入式電気人工喉頭による評価

このようなゆらぎを持つ波形を電気式人工喉頭の音源として使用することによって、音質の改善が可能かどうかの評価を行った。ここでは、歪みの少ない波形を送り込める可能性があること等の理由から、図3(a)に示すようなパイプ挿入式の電気人工喉頭を試作し利用した。

実験では、健常者1名(23歳男性)の口腔に人工喉頭のパイプを挿入し、口形のみを変化させて発声した音源の異なる4種類の母音を用いて、一対比較法により自然性の評価を行った。その音源は、(a)ローパスフィルタ(-12 dB/oct, カットオフ周波数 90 Hz)にインパルス列を入力して作成した波形、(b)母音/a/から線形予測分析によって32ピッチ分の残差信号を求め、残差信号から側波を除去して作成した波形、(c)各高調波成分の周波数に ± 18 Hz幅の側波だけを付与した残差信号から作成した波形、(d)各高調波成分の側波をすべて残した残差信号から作成した波形、である。被験者は4名である。

結果を図4に示す。グラフの横軸は音源波形の種類を、縦軸は各音源波形が自然性の一対比較によって得た総得点の割合を表している。実験から、(c)と(d)の自然性が高く、(a)と(b)が低いという結果が得られた。このことから、高調波成分に ± 18 Hz幅の側波だけを残した音声音源波形を用いることによって、人工喉頭音声の自然性が向上すると言える。

ただし、実際に口腔に送り込まれている波形は

図3(b)に示すような人工喉頭の共振特性のためにゆがんでしまっており、入力した音源波形とはかなり違った波形となってしまっている。この問題は、パイプ挿入式の構造上避けて通れないものであるが、このような場合でも十分自然性を高められることを確認している。

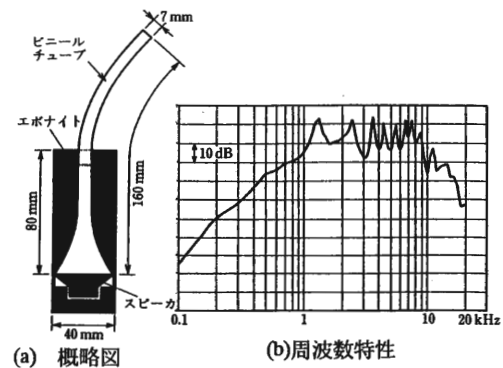


図3 パイプ挿入式電気人工喉頭

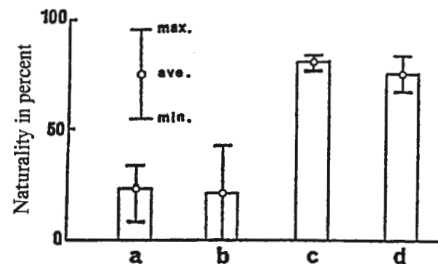


図4 音源を変えることにより得られた4種類の人工喉頭音声の自然性の比較

2.1.2 音源波形ゆらぎと合成音の自然性について

前項までの結果は音声合成においてもゆらぎの付加により高品質の合成音を得られることを示唆している。そこで、本項では人工喉頭研究の展開として波形ゆらぎ成分の統計的性質を調べ、その結果を合成音声で検証した結果について述べる。

2.1.2-a 波形ゆらぎの統計的性質

まず、波形ゆらぎがどのような統計的性質を持っているかを調べた。解析に用いた音声資料は喉頭に疾患のない22~26才の男性被験者10名よりサ

ンプリングした正常持続発声母音/a/である。波形ゆらぎのピッチ同期的な性質を調べるため、ピッチ周期内の相対位置が等しい点の振幅をピッチ同期的に128点抽出し、その周波数特性を求めた。同様の解析を一人の被験者について10個の音声資料について行い周波数領域において加算平均したところ、512個のピッチ同期的波形ゆらぎの周波数特性は全て $1/f^\beta$ 特性を示すことが明らかになった。

図5は512個のピッチ同期的波形ゆらぎの周波数特性を $1/f^\beta$ 特性として近似するときの β の値について全被験者の平均と標準偏差を示した。結果として、ピッチ同期的波形ゆらぎの周波数特性を $1/f^\beta$ 特性で、 $0.5 < \beta < 1.5$ 程度としてモデリングすることの妥当性が示唆された。次に、波形ゆらぎのピッチ周期内における特性を調べるため、各ピッチ周期に対応する波形ゆらぎについて周波数特性を求め、周波数領域において128ピッチ周期分の加算平均をおこなった。結果として、ピッチ周期内の波形ゆらぎの周波数特性もまた $1/f^\beta$ 特性で、 $2.5 < \beta < 3$ 程度であることが明らかになった。

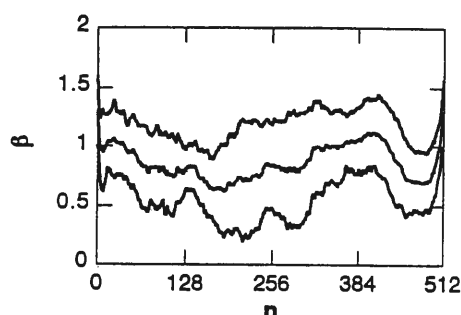


図5 512個のピッチ同期的波形ゆらぎの周波数特性を $1/f^\beta$ 特性として近似するときの β の値の平均と標準偏差

2.1.2-b 波形ゆらぎの生成と知覚

本稿で提案する波形ゆらぎの生成法ではピッチ同期的特性については、FFTに基づく fractional Brownian motion (fBm) 法によって $1/f^\beta$ 特性の信号を生成することによって実現し、ピッチ周期内の波形ゆらぎの特性については中点変位法による fBm 法により $1/f^\beta$ 特性の信号を生成することによって実現した^[8]。次に、音響心理実験のために、波形ゆらぎを考慮した呈示刺激音を合成した。呈示刺激音は持続時間 1sec の母音/a/であり PAR-

COR 分析合成により作成している。

聴取者は音声研究に従事しない22~26才の20名である。各刺激音は防音室内において被験者より1.5m離れたラウドスピーカにより音圧レベル65dBで呈示された。

一対比較法の系列刺激として用いた刺激音の波形ゆらぎは、A) 基準刺激音(原音)と同じ、B) 提案する波形ゆらぎ、C) -6dB/oct 特性の雑音、D) 波形ゆらぎなし、の四種類である。図6に、各刺激音グループの基準刺激音に対する類似度の平均値と範囲を示した。

図から刺激音グループA、Bについては類似度が極めて高いが、刺激音グループC、Dについては類似度が極端に低くなることがわかった。刺激音グループCは粗造性を強調した音質、刺激音グループDはバズ音質に知覚されるため、どちらの刺激音グループも基準刺激音とは異なると知覚したとする内観報告をほぼ全被験者から得ている。言うまでもなく、波形ゆらぎが音声の自然性に大きく貢献するという知見は、人工喉頭に活かされるばかりでなく、高品質音声合成の研究へも発展している。

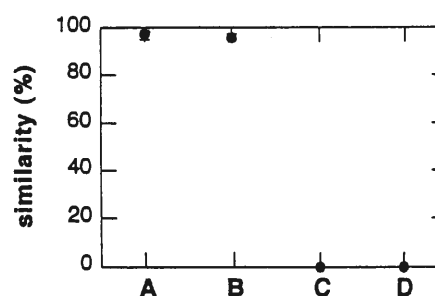


図6 波形のゆらぎ方が違う4種類の音声と原音声との類似度の評価

A) 原音声と同じ、B) 提案する波形ゆらぎ、C) -6dB/oct特性の雑音、D) 波形ゆらぎなし

2.2 イントネーション制御に関する研究

人工喉頭音源に波形ゆらぎを付与すると自然性が向上することがわかった。ただし、この改良だけでは人工喉頭音声は単調な声になる。本項では人工喉頭研究のもう一つの側面である、人工喉頭音源にイントネーションをつける方策について述べる。

イントネーションやアクセントは自然な声を実現するためには重要な要素である。一方、これらには言葉の意味を明確に伝えるという役割と、話者の意志や感情を伝えるという重要な役割がある。つまり、話者自身がそれらを制御できることが必要である。また、喉頭摘出者に残存する音声器官の一部を利用してイントネーションを作り出せば、訓練は短期間で済むであろう。

以上のことから、我々は実用により近い方法として、喉頭摘出者の呼気を利用する方法と、将来的に埋め込み型人工喉頭の制御手段として、発声に関与する筋の一つである胸骨舌骨筋を用いてイントネーションを制御する方法の2つについて検討してきた。その結果について報告する。

2.2.1 呼気圧を用いた抑揚制御型人工喉頭

健常者の音声生成時には、呼気量や声帯筋を制御して音声強度やピッチ周波数の変化を作り出しており、呼気の制御は自然な音声を生成する上で重要な役割を果たしている。喉頭摘出者は声帯筋をも切除している場合が多いことから、呼気量は音声強度やピッチ周波数を制御する信号として活用され得る。そこで、我々は喉頭摘出者の残された機能をできるだけ活用する意味で呼気圧によりイントネーションを制御できる人工喉頭の実用化研究をおこなってきた。このような人工喉頭で問題となるのは、呼気を呼気圧に変換するための気流抵抗の値と呼気圧からイントネーションに変換するときの関数である^[6]。パラメータの一つである呼気圧対周波数変換関数を求めた時の実験装置と結果を図7、図8に示す。

実験装置は、図7左のような1.呼気圧検出部、2.呼気圧一周波数変換部、3.振動子の3つの要素からなる。被験者は本人工喉頭の使用法に精通した49才男性1名である。変換関数は呼気圧を P 、声の高さを f として、 $f[\text{Hz}] = k \times (P[\text{cmH}_2\text{O}] - 1) + 60$ とし、傾き k の値を12.5, 25, 50, 66.7, 100 Hz/cmH₂O の5種とした。まず、被験者はそれぞれの傾きに設定した装置で音声/aouiumi/を発声し、その時の制御のしやすさを図7左下の表に丸を付け示した。また、それぞれの傾きから得られた5つの音声で、一対比較（図7右）をおこない、声の自然さを評価した。聴取

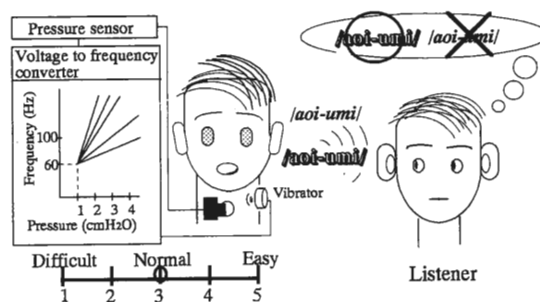


図7 呼気圧によるイントネーション制御型人工喉頭の評価方法

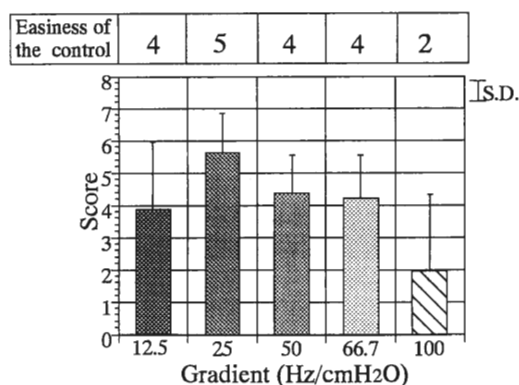


図8 制御のしやすさと人工喉頭音声の自然さの評価

被験者は健聴者6名である。

図8の横軸は関数の傾きを表す。また、縦軸は音声の自然さを表し、点数が高いほど自然に聞こえたことを示す。また図の上の表内の数字は1を「制御しづらい」、3を「普通」、5を「制御しやすい」としたときの値である。自然性および制御のしやすさから判断すると傾き 25 Hz/cmH₂O が適している。同様の実験を気流抵抗値についても行うことにより、ある程度本人工喉頭に適したパラメータを見つけることができています。本人工喉頭で発声を行った時のイントネーションのパターンを図9に示す。この人工喉頭は現在実用化の段階にあり、来年の4月には製造販売する予定である。図10に実用型人工喉頭使用時の概観を示す。

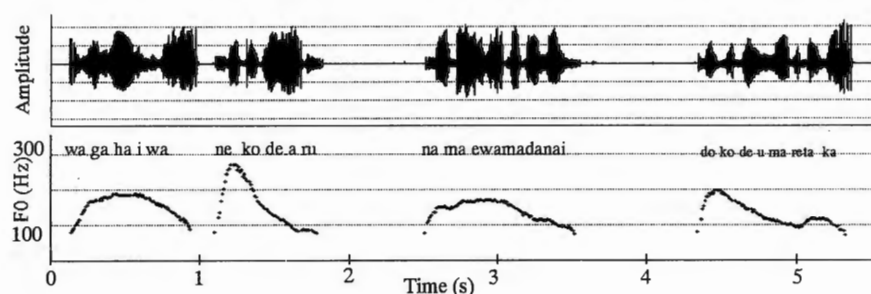


図9 本人工喉頭で発声を行った時のイントネーションのパターン
(小説「吾輩は猫である」の一節)



図10 イントネーション制御型人工喉頭
使用時の概観

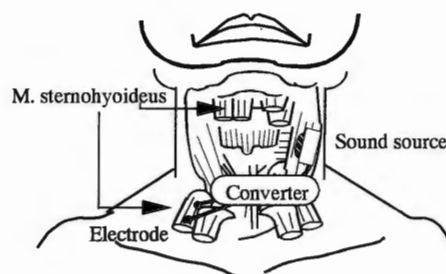


図11 埋め込み型人工喉頭の概念図

2.3 埋込み式人工喉頭のための筋電位による声高さ制御

理想的な電気式人工喉頭とは、意図したときに自由に声が出せて、声の強さや高さの制御ができ、良好な音質を持ち、日常生活に支障がないものである。このような観点から、将来的に埋込み形電気人工喉頭を想定した研究も行っている^[7]。その制御手段として、喉頭摘出時に残すことのできる発声筋の筋電位を用いる方法について検討した結果について述べる。

喉頭摘出時に残せ得る発声に關与する筋として、胸骨から舌骨に付着している胸骨舌骨筋（sternohyoideus, 以下SHと略す）がある。SHは舌骨を引き下げる筋であり、特に発声においては、通常より低い声を出すときに活動するといわれている^[9]。この筋を舌骨付着部で切断したまま保存すれば、電気式人工喉頭の制御にも利用することができるであろう。本人工喉頭の概念図を図11に示す。いままでに、健常者のSH付近の筋電位を用

いて音源のオンオフ制御や振動周波数すなわち声高さの制御実験を行なっている。また、喉頭摘出者でも、簡単な制御実験を行っている。

まず、健常者の筋電位による声高さの制御能力について述べる。実験では、電子ピアノのド(C3)、レ(D3)、ミ(E3)、ファ(F3)の音を呈示音として被験者に聞かせた後、その呈示音と同じ音程で、調音器官を/i/の発声と同じ構えにして、試作の電気式人工喉頭により音を出すように指示した。ちなみにこの人工喉頭では、SHの機能を考慮して、筋電位の振幅が小さくなるに従って振動周波数が高くなるように設定してある。

図12に、呈示した音の高低に人工喉頭の声の高さを追従させたときのピッチ周波数と、そのときの正規化されたSHの筋電位の大きさを示した。また、試作電気式人工喉頭を用いた発話でも、個人によるばらつきは大きかったものの、平均85～143Hzまで声高さを変化させることができた。

つぎに、喉頭全摘出術においてSHを舌骨下で切断し保存した被験者に、喉頭摘出以降8ヶ月後

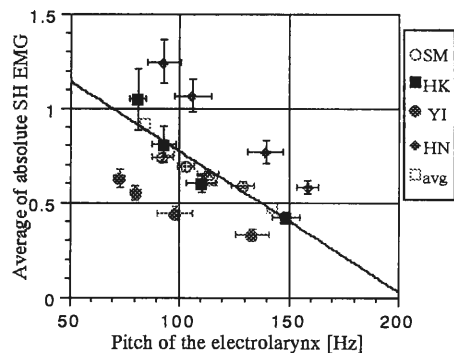


図12 C3(ド)からF3(ファ)までのピッチ変化の指示に対する試作人工喉頭の音声のピッチとその時の胸骨舌骨筋の筋電位

に、SHで制御する試作電気式人工喉頭を用いて/a/の発声を行わせたところ、不安定であったが一応の発声はできたことを確認している。SHを残すことができれば、その筋電位の制御でイントネーションをつけることのできる可能性が示された。

現在、埋込み形電気式人工喉頭の一番の難題は

小形大出力の発音体を開発し、それをどこに埋め込むかである。今後、圧電形スピーカなどの進歩により、この難題も解決すると考えている。

3 おわりに

本稿では私共が行ってきた人工喉頭音声の自然性を向上させる研究について述べた。このような研究を行うためには、まず、人がどのようにして自然な声を生成し認知しているかを知らなければならない。この基礎研究の成果は障害者のための補助装置を実現する人工喉頭に活かされたのは言うまでもないが、より一般的な合成音声の自然性を向上させる研究などに結びついてきた。人工喉頭については、今後より自然で使いやすい装置設計のために現場の意見を取り入れ、普及のための努力を続けたいと考えている。

なお、本研究を推進した八幡英子（現：歯学部助手）、橋場参生（現：北海道工業試験場研究員）、関惠貞、青木直史（現：DC1）に感謝の意を表す。

[参考文献]

- [1] 馬谷克則, 鶴田至宏, 吉野邦俊, 宮原裕, 佐藤武男: 日本気管食道科学会会報, 36(3), 261 (1985)
- [2] 福田宏之: 日本音響学会誌, 44(2), 130 (1988).
- [3] 高橋宏明: 音声言語医学, 28(2), 132 (1987)
- [4] Electroacoustic Analysis and Enhancement of Alaryngeal Speech, edited by A.Sekey, Charles C Thomas, Springfield, Ill.(1982)
- [5] 伊福部達, 橋場参生, 松島純一: 日本音響学会誌, 47(12), 903 (1991)
- [6] 上見憲弘, 伊福部達, 高橋誠, 松島純一: 医用電子と生体工学, 33(1), 7 (1995)
- [7] 関惠貞, 高橋誠, 西澤典子, 西澤伸志, 伊福部達, 犬山征夫: 医用電子と生体工学, 32(4), 297 (1994)
- [8] 青木直史, 伊福部達: 音響学会聴覚研究会資料, H97-43, 1 (1997)
- [9] Hirose, H: Haskins Status Report, SR25-26, 73 (1971)

Development of Carbazole Photorefractive Materials

並列分散処理研究分野 雀部博之

Recently a large number of organic photorefractive materials, especially amorphous materials, have been developed based on polymeric composite approach, fully functional polymer approach and multifunctional chromophore approach. Among these organic photorefractive materials, carbazole derivatives exhibit high performance of the photorefractive effects. The carbazole building blocks with a charge transporting function or multifunction play very important role and have been widely used in the molecular design approach to new organic photorefractive materials such as amorphous multifunctional chromophores, amorphous monolithic chromophores and amorphous dendrimers.

1 Introduction

The refractive index change (photorefraction) of the materials can be caused by many mechanisms when light is transmitted through the certain materials. Most of these mechanisms generally lead to irreversible photorefraction process. However, some of them are really reversible processes which are very important for many potential applications.^{[1],[2]} Reversible photorefraction process in the materials is attributable to several microscopic mechanisms such as space charge field induced photorefractive effect, photodimerization, photoisomerization, thermo-optic effects and photoinduced inter- or intramolecular structural change.^{[3],[4]} In the case of the space charge field induced photorefractive effect, the spatial modulation of refractive index occurs uniformly in the material in response to an optically induced charge distribution. Therefore among various mechanisms mentioned above only the space charge field induced process can cause a phase shift between the refractive index grating and the light intensity pattern. This phase shift leads to an energy transfer between the two light beams interfering in a photorefractive medium.

The space charge field induced photorefractive effect was firstly observed by Ashkin et al.^[5] in 1966 in the inorganic electro-optic crystal LiNbO_3 . After this discovery, the photorefractive effect has been found in a large number of inorganic materials^{[1],[2],[6],[7]} such as KNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), GaAs, and InP:Fe. Based on these photorefractive crystals, various types of optical devices have been developed for applications including high density optical data storage, optical image processing, dynamic hologram, optical computing, phase conjugated mirrors, etc.^{[8]–[10]}

In 1990, the first observation of the photorefractive effect in an organic doped crystal was reported by Sutter et al.^{[11],[12]} However, the growth of high quality organic single crystals is a very difficult task. In 1991 IBM group reported amorphous polymers based on a guest-host system.^[13] Amorphous organic photorefractive materials can offer many advantages over the photorefractive crystals, such as large optical nonlinearities, low cost, low dielectric constant, structural modification flexibility, ease of fabrication and so forth. Compared with inor-

ganic photorefractive crystals, the low dielectric constant of organic materials is one of the important reasons for pursuing the development of organic photorefractive materials. A useful figure of merit for photorefractive materials can be defined as $Q = n^3 r_e / \varepsilon$, where n is the refractive index, r_e the effective electro-optic coefficient, and ε the dc relative dielectric constant. Thus Q is approximately measured the ratio of the optical nonlinearity to the screening of the internal space charge distribution caused by the medium polarization. In inorganic materials, the optical nonlinearity is given mainly by the large ionic polarizability. The electro-optic effects due to the space charges in inorganic crystals appear to be limited, because any increase in the electro-optic coefficient of a material is effectively counterbalanced by an increase in the corresponding dielectric constant. Therefore, Q value remains low in most of inorganic crystals. For organic materials, on the other hand, the electro-optic nonlinearity is a molecular property arising from the asymmetric distribution of electronic charges in the molecular ground and excited states.^[14] For this reason, in organic materials large electro-optic coefficients are not accompanied by large dc dielectric constants, thus a potential improvement in the performance of the photorefractive effects can be achieved by a suitable and reasonable molecular design.

It is well known that the single crystal growth is generally an expensive and difficult process. This is really a serious factor to be considered when attempting to engineer the properties of single crystal by the modification of crystal structure and/or constituents to include desired functionalities for the materials. On the other hand, the photorefractive properties of amorphous organic materials may be improved by both chemical and physical modifications. Amorphous organic materials are generally more amenable to be processed into a device structure with large area and useful geometries by the simple coating and other methods.

In this review, the recent progress of organic photorefractive materials with carbazole functional moieties are summarized. Following a brief introduction to necessary functional components for molecular design approaches to organic photorefractive materials, the new molecular design approach based on carbazole building blocks, e.g., carbazole multifunctional conjugated trimers, carbazole monolithic conjugated trimers and carbazole dendrimers will be presented.

2 Necessary Functional Components for Photorefractive Design Approaches

To be photorefractive, a material must have the following necessary processes: a charge generation, a charge transporting and trapping, and an electro-optic response. When a light is incident on a photorefractive material, if the incident light is not uniform in intensity, photogenerated charges will migrate through the transporting component from the illuminated area to the dark area, where these charges get trapped by trapping centers. The resulting charge redistribution creates the space charge fields in the material. These fields produce measurable changes in the refractive index through the linear electro-optic effect in noncentrosymmetric materials. This mechanism of the photorefractive effect is summarized from the considerable body of prior work on the inorganic photorefractive crystals.^[15] The formative process of the refractive index grating in organic photorefractive materials is similar to that of the inorganic crystals.^{[16]–[18]}

According to the requirements and the mechanism of the photorefractive effects, photorefractive materials must have two main functions, i.e., photoconductivity for the establishment of a space charge field and the linear electro-optic effect for the formation of a refractive index grating. Photoconductivity in organic materials con-

sists of photocharge generation and charge transporting processes. In amorphous organic photorefractive materials, photocharges can be induced by addition of appropriate sensitizers, like organic dyes; generated charges can be transported through the hole transporting component, like carbazole and triphenylamine; the defects in the material play a role of traps for these charges. Second-order nonlinear optical chromophores can provide the linear electro-optic effect when the dipole orientation of chromophores is achieved by an applied electric field. Thus the multifunctionality of organic photorefractive materials can be easily achieved by two molecular design approaches: the guest-host composite approach^{[16],[17]} and the fully functional polymeric material approach.^[18] Most of the reported amorphous photorefractive materials were based on guest-host composite system using a second-order nonlinear optical polymers, a charge transporting polymer, or an inert polymer as a host doped with other corresponding necessary functional components.^{[16],[17]} Recently, bifunctional chromophores combined both charge transporting function and electro-optic function doped in inert polymers have also been reported.^{[16],[17]}

The composite materials approach has the advantage of ease optimization for the multifunctionality by independently varying the nature and concentration of each component. However, there are inherent problems of phase separation in these doped systems which limits the concentration of active moieties. In order to overcome this problem, fully functional polymers containing all necessary functional groups either in the polymeric main-chain or in the side-chain have the desirable advantage of long-term stability and minimized phase separation.^[18] However, the time-consuming chemical synthesis and difficulty in rational design are inevitable challenges. More recently, amorphous multifunctional and monolithic chromophore approaches to photorefractive materials have also been developed.^{[19]–[21]} These approaches can result in non-polymeric support-

ing photorefractive materials.

3 Carbazole Photorefractive Composite Materials

Most of organic photorefractive materials reported so far are host-guest polymeric composites. To break the centrosymmetry of the materials and to obtain a macroscopic electro-optic response, the second-order nonlinear optical chromophores are oriented by applying an electric field.^{[16],[17]} The efficiency of the poling process is strongly dependent on the orientational freedom of the second-order nonlinear optical chromophores: At temperatures below T_g , the polymer chains are frozen-in and the orientational mobility of the chromophores is very low. As the temperature is raised close to T_g , the orientational freedom of the chromophores increases, allowing an effective poling. When large amounts of chromophores are doped in PVK, the T_g of PVK (200 °C) is substantially lowered, which is desirable, since then the chromophores can be oriented even at room temperature. Recently a high performance of the photorefractive effects (near 100% diffraction efficiency for the read-out of a hologram as well as more than 200 cm^{-1} net two-beam coupling gain) have been observed in some composite materials based on PVK charge transporting polymers.^{[22],[23]} This was caused by an increase in the orientational mobility of chromophores due to lowering of T_g , resulting in a higher net alignment and hence a larger electro-optic effect. Moreover, in such systems, the chromophores are reoriented under the influence of the space charge field.^[24] In this way, a number of polymeric composites with excellent performance, which approaches or even exceeds that of existing inorganic materials, have been reported.^{[16],[17]}

To date, among organic photorefractive materials, PVK:DMNPAA:ECZ:TNF composite is best photorefractive polymeric material. How-

ever, there are inherent problems of phase separation in this highly doped system of functional components. In order to improve the long-term stability of this high performance photorefractive composite system, two approaches have been tried. First, a racemic ethylhexyl group has been incorporated to azo chromophore.^[25] Second, the eutectic mixture of the two isomeric azo chromophores, DMNPAA and 3,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole (3,5DMNPAA), could considerably improve a shelf life time.^[26] Devices using this eutectic mixture composite remained clear for over one year under arbitrary laboratory conditions. The internal performance of these improved materials was found to be comparable to the best materials previously known.

4 Carbazole Multifunctional Photorefractive Polymers

Many types of multifunctional functional polymers have been developed for photorefractive materials in an effort to further minimize phase segregation. Among these polymers, polymers containing carbazole moiety as a charge transporting agent, bifunctional chromophores or monolithic multifunctional chromophores have been reported.^{[27]–[31]} Some of multifunctional polymers with both electro-optic and charge transporting moieties must be doped with suitable sensitizer. However, phase separation can not be observed owing to very low concentration of the dopants.

The first fully functional photorefractive polymer was developed based on carbazole moieties (as shown in Fig.1a)^[27] in 1992. In this polymer, some of the carbazole groups were tri-cyanovinylated. Carbazole substituted with tri-cyanovinyl group acted as two functions: second-order nonlinearity and photocharge generation. Carbazoles without acceptor group could offer a charge transporting function. Its photoconductivity of $9.8 \times 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and electro-optic coefficient of 6.1 pm/V were obtained. Absorptive and photorefractive gratings have been evidenced by four-wave-mixing experiments and electro-optic measurements.^[28] The photorefractive gratings are studied by the electric-field dependence of the diffraction efficiency. The absorptive effect due to permanent photobleaching is dominant in the absence of any external electric effect for this polymer. The dynamics of the erase-write behavior of gratings was also studied on this polymer. Due to low mobilities, the material has a slow speed. However, it is believed that the mobilities can be increased and absorptive grating can be avoided by using some suitable sensitizers and more long wavelength of a laser.

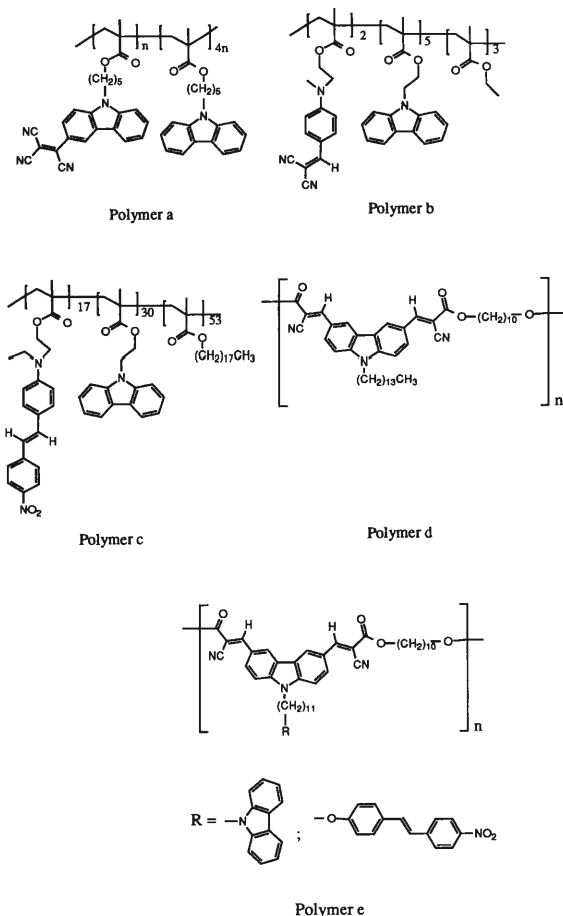


Fig.1 Chemical structures of multifunctional polymers with carbazole functional moieties for photorefractive materials.

PMMA-like polymer (as shown in Fig.1b)

DCVANMA:CzEtMA:EA (2:5:3)^[29] doped with 2.3 wt% of TNF for photorefractive materials has also been reported. In this system, carbazole can form charge transfer complex with TNF. This complex shows a photogeneration function at a wavelength of 633 nm due to its optical absorption. Diffraction efficiency was on the order of 10^{-6} , and the change of the refractive index was reversible in this polymer system. It was found that the observed photorefraction was mainly due to the molar refraction change of carbazole moiety caused by photoinduced ionization. This is an evidence that trapped ion radicals formed the gratings in the polymer, which is necessary for the real photorefractivities.

Another low T_g polymer PENHCOM^[30] based on PMMA structure doped with 0.2 wt% of TNF has also been developed. In this polymer, 4-(N-ethyl-N-(hydroxyethyl)amino-4'-nitrostilbene was used as a second-order nonlinear optical chromophore, whereas a carbazole moiety as a charge transporting agent. In order to obtain copolymer with a low T_g , the long aliphatic octyl group was attached as a side chain plasticizer. The ratio of the function X:Y:Z is 17:30:53 (Fig.1c). This material showed an absorption coefficient of 25 cm^{-1} at a wavelength of 633 nm. A four-wave mixing diffraction efficiency of 0.9% and a two-beam coupling gain coefficient of 7.5 cm^{-1} have been obtained at an electric field of $100 \text{ V}/\mu\text{m}$.

More recently, polymers containing a single multifunctional carbazole chromophore (e.g., as shown in Fig.1d) have been obtained in our laboratory.^[31] In the polymer 1d, the carbazole substituted with two acceptor groups exhibited multifunctional properties. The carbazole chromophores lie parallel to each other, "shoulder-to-shoulder". In this arrangement the dipole alignment is easier to be achieved by applying electric fields than in structures where dipole moments are pointing along the polymeric main chain. T_g was strongly dependent on the length of the alkyl spacer between the carbazole chromophores and

of the alkyl group on the 9-position of the carbazole ring. It could be controlled in the range from 35 to 87°C . Among these carbazole main-chain polymers, the polymer with a relatively low T_g enables photorefractive measurements at room temperature. These carbazole main-chain polymers were proved to be both photoconductive and electro-optic active.^[32] The photorefractive properties of the carbazole main-chain polymers were studied by four-wave mixing and two-beam coupling techniques. The two-beam coupling gain of 14 cm^{-1} was obtained at an applied electric field of $23 \text{ V}/\mu\text{m}$, with an absorption coefficient of 8 cm^{-1} . The photorefractive gain at this electric field was larger than the absorption coefficient. A net gain of 6 cm^{-1} was obtained from the carbazole main-chain polymer. A diffraction efficiency of about 1.5% was also obtained at same electric field.

Carbazole main-chain polymers with side functional moieties (as shown in Fig.1e) exhibit more efficient photorefractive effects^[33] compared with corresponding carbazole main-chain polymer.^[31] It was found that the polymer with carbazole moiety as a charge transporting functional side group showed net two-beam coupling gain of about 45 cm^{-1} and diffraction efficiency of 2.5% at an applied electric field of $23 \text{ V}/\mu\text{m}$.

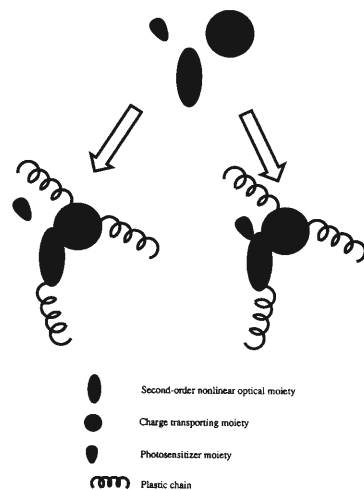


Fig.2 Molecular design approach to amorphous non-polymer photorefractive materials.

Carbazole main-chain polymer with second-order nonlinear optical chromophore as an electro-optic functional side group exhibited photorefractive effects without poling electric field due to the thermal induced orientation of second-order nonlinear optical chromophore. The film prepared by thermal casting has been demonstrated to exhibit second-order nonlinear optical response.

5 Carbazole Photorefractive Chromophores

5.1 Design approach

Since the carbazole molecule has an isoelectronic structure with diphenylamine, the introduction of electron-withdrawing groups in the 3- and/or 6-position induces an intracharge-transfer and a mesomeric dipole moment. Depending on the electron-affinity of acceptor groups, polarizabilities of carbazole derivatives can be tuned by the proper molecular design of the substituent groups.^[34] Acceptor-introduced carbazoles have been considered to be very promising for the second-order nonlinear optical chromophores.^{[35],[36]} Besides the 3- and 6- position substitution, N-substitution (9-position) offers various function to chemical modifications: solubilization and amorphism by different length of alkyl chain,^{[37],[38]} control of noncentrosymmetric packing in the crystalline state through hydrogen bonding.^[39]

Development of bifunctional chromophores is the first approach to try to develop one chromophore with more than one functions.^{[40],[41]} High performance of photorefractive effects has obtained from this design approach. These chromophores provide two main functions, such as electro-optic activity and sufficient charge transport properties for photorefractive behavior. They also provided a charge trapping capability which allowed the first demonstration of truly long-lived gratings in a photorefractive polymer, quasi-nondestructive readout.^[42]

Recently we have developed fully amorphous chromophores for photorefractive materials.^{[20],[43]} These chromophores were synthesized based on carbazole building blocks. The design approach is shown in Fig.2. The chromophores combining photoconductive and electro-optic functions are plasticized by introducing some suitable flexible alkyl chain. The introduction of different alkyl chains can provide us amorphous compounds with a controllable T_g . According to this design idea, amorphous carbazole conjugated oligomers and amorphous carbazole dendrimers have been developed for photorefractive materials. Conjugated carbazole structure was used to design the photorefractive materials owing to excellent charge transporting properties and relatively high carrier mobility in the conjugated carbazole polymers and oligomers.^[44]

One of our design targets is to develop multifunctional chromophores and monolithic chromophores based on carbazole building block by chemical modifications. We try to find the way to design photorefractive materials like design of second-order nonlinear optical chromophores. Some successful examples from our design idea will be demonstrated hereafter.

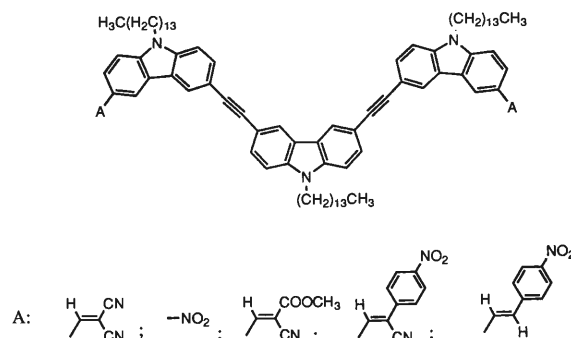


Fig.3 Chemical structures of conjugated carbazole trimers.

5.2 Amorphous carbazole trimer as a monolithic photorefractive chromophore

A novel multifunctional conjugated carbazole trimer with nitro acceptor groups (as shown in Fig.3) is a first monolithic photorefractive chromophore. It was found that this trimer doped without any other functional components showed an efficient photorefractive effect.^[45] In this trimer, three carbazole rings are linked each other by acetylene bond and both side carbazoles are substituted with nitro group. A nitro substituted carbazole trimer displays suitable absorption coefficient of 8.2 cm^{-1} at a wavelength of 532 nm. This trimer was demonstrated to be both photoconductive and second-order nonlinear optically active. The orientation of the chromophores can be achieved by an electric poling and proved by means of a second harmonic generation (SHG) technique at room temperature due to its low T_g of 20°C . SHG experiment was carried out on the same sample for the photorefractive measurements at the fundamental wavelength of 1064 nm in a transmission mode. With no electric field applied, the SH intensity could not be observed as a result of the centrosymmetric random arrangement of chromophores. Fig.4 shows the angular dependence of the SH intensity at a poling electric field of $23 \text{ V}/\mu\text{m}$. The photoconductive properties were studied on a sample sandwiched between an ITO and a gold coated glass substrates at a wavelength of 532 nm. The photocurrent was almost independent of the laser intensity, but strongly dependent on the applied electric field. The photoconductive sensitivity of the carbazole trimer with nitro group was measured to be $1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}/\Omega\text{W}$ at an external field of $39 \text{ V}/\mu\text{m}$. No detectable dark conductivity was observed. It was found that upon the exposure to the light the photocurrent increased rapidly with a time constant $< 0.1\text{s}$ due to large carrier mobility of the carbazole trimer.

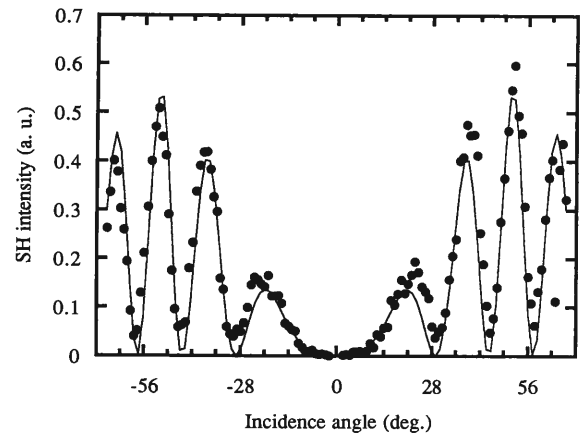


Fig.4 The SH intensity of carbazole trimer with nitro group as a function of incidence angle at an applied electric field of $23 \text{ V}/\mu\text{m}$.

The photorefractive properties of the trimer were characterized by a two-beam coupling and a four-wave mixing. In two-beam coupling experiment, an asymmetric energy transfer between the two beams was observed when an electric field applied. This provided a proof that a true photorefractive effects is present.^[16] Figure 5 shows a typical asymmetric behavior for monolithic carbazole trimer at an applied electric field of $33 \text{ V}/\mu\text{m}$. The two-beam coupling gain coefficient could be estimated from the asymmetric energy transfer. It increases monotonously with the applied electric field as shown in Fig.6. At the applied electric field of $33 \text{ V}/\mu\text{m}$, the photorefractive gain of 35.0 cm^{-1} was obtained. Since the absorption coefficient for this trimer was 8.2 cm^{-1} , the net gain coefficient became 26.8 cm^{-1} . An applying electric field plays an important role to enhance the photorefractive effects because of a better alignment of second-order nonlinear optical chromophores and higher photoconductivity at higher electric fields. If the external electric field is not applied during ‘writing’, no detectable gratings are observed due to the centrosymmetric random alignment of second order nonlinear optical chromophores. Four-wave-mixing was used to determine the steady-state diffraction efficiency

of the carbazole trimer. Figure 7 shows the applied field dependence of the diffraction efficiency. At $33.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, the diffraction efficiency reached 13.2%. Optical image reconstruction of distorted images using phase conjugated was demonstrated in this monolithic photorefractive material.

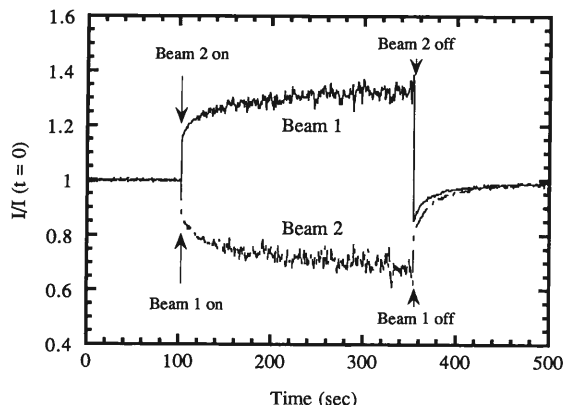


Fig.5 The intensity of beam 1 (upper trace) monitored as beam 2 (lower trace) is switched on at time $t = 0 \text{ s}$ and off at $t = 255 \text{ s}$, the intensity of beam 2 monitored as beam 1 is turned on and off. The applied electric field was $33 \text{ V}/\mu\text{m}$.

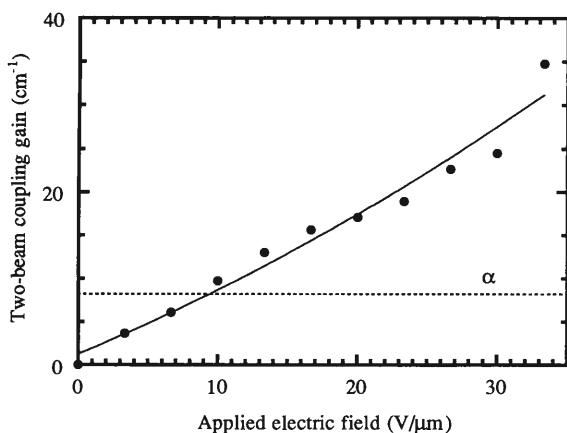


Fig.6 The two-beam coupling gain of nitro-substituted carbazole conjugated trimer as a function of the applied electric field. The dashed line is the absorption coefficient at a wavelength of 532 nm .

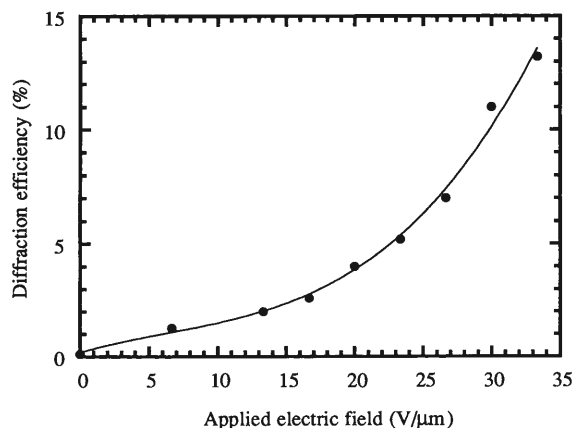


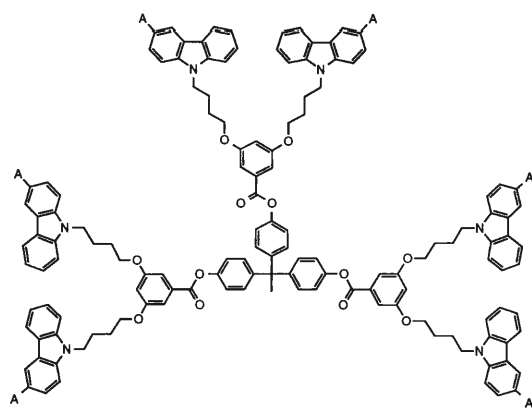
Fig.7 The diffraction efficiency of nitro-substituted carbazole conjugated trimer as a function of the applied electric field.

5.3 Carbazole dendrimers

The development of the materials with new chemical structures for photorefractivity is an extremely active field.^{[16],[17]} In order to develop new amorphous molecules with good modification flexibility, dendrimer structure has been selected as a molecular design approach to photorefractive materials. Dendrimer structures have several advantages for the design of photorefractive materials: 1) dendrimers are amorphous, 2) core and different generations can be modified with different functions for meeting the multifunctional requirements of photorefractive materials, 3) different dendrons with different functions can also meet the multifunctional requirements. Such dendrimers are expected that their unique spherical structure will impart unusual properties.

Several dendrimers with mono-acceptor substituted carbazoles as the multifunctional chromophores have been synthesized in our laboratory.^[46] These carbazole starburst oligomers have a film-forming property and show a glass transition behavior. Values of T_g could be controlled by the length of spacer, the number of carbazole rings or acceptor groups. Amorphous molecular solid films could be prepared without supporting matrix by spin-coating. These thin films could be poled at above T_g to achieve

the noncentrosymmetric alignment of molecular dipoles required for an electro-optic response. Second-order nonlinear optical responses were examined on the thin films by SHG. The values of the second-order nonlinear optical coefficients (d_{ij}) were strongly dependence on the acceptor groups. The chemical structures and d_{ij} values are summarized in Fig.8. Photoconductive properties of this dendrimer system have been examined by means of a xerographic discharge technique. It is clearly confirmed that these molecular systems have multifunctional properties, i.e., both photoconductivity and second-order nonlinear optical responses. Two-beam coupling experiment on dendrimer with carbazole substituted with dicyanovinyl indicated that the induced index grating is shifted by 90° with respect to the interference pattern. This phase shift, or nonlocal nature of the photorefractive effect, gives rise to an asymmetric energy transfer between the two writing beams, which does not occur in any of other processes. The two-beam coupling gain of 11.8 cm^{-1} was obtained for this dendrimer at a applied electric field of zero.



A	d_{33} (pm/V)	d_{31} (pm/V)
—CHO	6.9	5.0
—NO ₂	30.8	12.5
	49.6	41.4

Fig.8 Chemical structures and d_{ij} values of carbazole dendrimers.

6 Summary and Outlook

Considerable progress has been made in both the understanding of photorefractive origins and the molecular design of amorphous organic photorefractive materials. Many organic amorphous materials with low cost and ease of fabrication exhibiting larger figure-of-merit than inorganic crystals have been developed. However, before amorphous organic photorefractive materials can be considered for practical applications, many of the limitation issues should be solved. Developments of new material systems with optimized photorefractive properties and fabrication feasibilities remain as a major challenge for chemical research work.

Almost all amorphous organic photorefractive materials reported must be treated with a poling procedure to induce photorefractive effects. Therefore, this high electric field must limit practical device applications of these materials. Novel high performance materials without applied electric field or with low driven electric field are needed for applications. Several successful examples of photorefractive materials, such as high T_g polymers^[33] sol-gel composite material,^[47] and amorphous dendrimer,^[46] have been reported and demonstrated to display the photorefractive effects at a driven electric field of zero.

In low T_g photorefractive materials reported, the high performance of photorefractive effects mainly come from the contribution of orientation-induced birefringence. Following the application requirements, the materials with photorefractive effects contributed by electro-optic effects might be a promising candidate for applications.

Acknowledgements

The author would like to express his sincere thanks to Drs. Yadong Zhang and Tatsuo Wada for their collaboration. This work has been done under Frontier Research Program, The Institute

[References]

- [1] Photorefractive Materials and Their Applications I and II, ed. P. Güter and J.-P. Huignard, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [2] Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics, ed. P. Yeh, John Wiley, New York, 1993.
- [3] Laser-Induced Dynamic Grating; Springer Series in Optical Sciences, ed. H. J. Eichler, P. Güter and D. W. Pohl, Springer: Berlin, 1986, Vol. 50.
- [4] Photochromism: Techniques of Chemistry, ed. G. H. Brown, Wiley-Interscience, New York, 1971, Vol I-III.
- [5] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballmann and K. Nassau, Appl. Phys. Lett., 1966, 9, 72.
- [6] A. M. Glass, A. M. Johnson, D. H. Olson, W. Simpson and A. A. Ballman, Appl. Phys. Lett., 1984, 44, 948.
- [7] J. Feinberg, Phys. Today, 1988, 41, 46.
- [8] G. Roosen, J.-P. Huignard and M. Cronin-Golomb, J. Opt. Soc. Am. B, 1990, 7, 2242.
- [9] J. Feinberg and B. Fischer, J. Opt. Soc. Am. B, 1992, 9, 1404.
- [10] L. Hesselink, E. Kratzig and K. H. Ringhofer, J. Opt. Soc. Am. B, 1994, 11, 648.
- [11] K. Sutter, J. Hullinger and P. Güter, Solid State Commun. 1990, 74, 867.
- [12] K. Sutter and P. Güter, J. Opt. Soc. Am. B, 1990, 7, 2274.
- [13] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg and W. E. Moerner, Phys. Rev. Lett., 1991, 66, 1846.
- [14] Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, ed. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, Orlando, 1987, Vol. 1 and 2.
- [15] G. C. Valley and N. B. Klein, Opt. Eng., 1983, 22, 704.
- [16] W. E. Moerner and S. M. Silence, Chem. Rev., 1994, 94, 127.
- [17] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal and M. K. Casstevens, Adv. Mater., 1996, 8, 111.
- [18] L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng and A. Gharavi, Acc. Chem. Res., 1996, 29, 13.
- [19] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan and D. M. Burland, Science, 1996, 274, 1182.
- [20] Y. D. Zhang, T. Wada, L. Wang and H. Sasabe, Tetrahedron Lett., 1997, 38, 758.
- [21] L. Wang, Y. D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 728.
- [22] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, K. Kippelen, N. Peyghambarian, Nature, 1994, 371, 497.
- [23] A. Gunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg and W. E. Moerner, Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 1515.
- [24] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache and G. C. Bjorklund, J. Opt. Soc. Am. B, 1994, 11, 320.
- [25] A. M. Cox, R. D. Blackburn, D. P. West, T. A. King, F. A. Wade and D. A. Leigh, Appl. Phys. Lett., 1996, 68, 2801.
- [26] K. Meerholz, R. Bittner, C. Brauchle, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen and N. Peyghambarian, Proc. SPIE, 1996, 2850, 100.
- [27] K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall Jr. and N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett., 1992, 60, 1803.
- [28] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias and H. K. Hall, Jr., Phys. Rev., 1993, 48, 10710.
- [29] T. Kawakami and N. Sonoda, Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 2167.
- [30] C. Zhao, C. Park, P. N. Prasad, Y. Zhang, S. Ghosal and R. Burzynski, Chem. Mater., 1995, 7, 1237.
- [31] Y. D. Zhang, T. Wada, L. Wang, T. Aoyama and H. Sasabe, Chem. Commun., 1996, 2325.
- [32] T. Aoyama, Y. D. Zhang, T. Wada and H. Sasabe, to be published.
- [33] Y. D. Zhang, H. Kimura-Suda, T. Wada, L. Wang, T. Aoyama and H. Sasabe, to be published.
- [34] H. Sasabe, Supramolecular Science, 1996, 3, 91.
- [35] T. Wada, Y. D. Zhang, M. Yamakado and H. Sasabe, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 227, 85.
- [36] Y. D. Zhang, L. Wang, T. Wada and H. Sasabe, Macromolecules, 1996, 29, 569.
- [37] Y. D. Zhang, T. Wada and H. Sasabe, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1996, 34, 2289.
- [38] T. Wada, Y. D. Zhang, L. Wang and H. Sasabe, Nonlinear Optics, 1995, 9, 276.
- [39] T. Wada, Y. D. Zhang, Y. S. Choi and H. Sasabe, J. Phys. D: Appl. Phys., 1993, 26, B221.
- [40] S. M. Silence, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund and W. E. Moerner, Phys. Rev. Lett., 1994, 73, 2047.
- [41] Y. Zhang, S. Ghosal, M. Casstevens and R. Burzynski, Appl. Phys. Lett., 1995, 66, 256.
- [42] M. A. Smith, N. R. King, G. R. Mitchell, S. V. O'Leary, Proc. SPIE., 1996, 2850, 14.
- [43] Y. D. Zhang, T. Wada, L. Wang and H. Sasabe, Chem. Mater., in press.
- [44] C. Beginn, J. V. Grazulevicius and P. Strohriegel, Macromol. Chem. Phys., 1994, 195, 2353.
- [45] Y. D. Zhang, L. Wang, T. Wada and H. Sasabe, Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 2949.
- [46] T. Wada, L. Wang, Y. D. Zhang, M. Tian and H. Sasabe, Nonlinear Optics, 1996, 15, 103.
- [47] F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Levy and A. Brun, Chem. Mater., 1990, 8, 312.

時間分解スペクトロスコピーによる TGS の超スローダイナミクスの解明

プロジェクト研究

時間分解スペクトロスコピーによる TGS の超スローダイナミクスの解明

相転移物性研究分野

辻 見 裕 史

量子機能素子研究分野

迫 田 和 彰

光材料研究分野

沼 居 貴 陽

43

中枢神経系の賦活領域におけるエネルギー代謝

—無酸素無グルコースによる海馬切片神経活動変化の光学測定による検出—

超分子分光研究分野

野 村 保 友

神経情報研究分野

馬 場 欣 哉

適応制御研究分野

山 内 芳 子

47

2 実験方法

TGS の単結晶は飽和水溶液より硫酸銅法で合成した。この単結晶から面積約 5 mm^2 の試料 ($2.5 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) を取り出した。試料は約 10°C の温度で

時間分解スペクトロスコピーによる TGS の超スローダイナミクスの解明

相転移物性研究分野 辻見 裕史
量子機能素子研究分野 迫田 和彰
光材料研究分野 沼居 貴陽

硫酸グリシン（TGS）の時間分解スペクトロスコピーにより、緩和時間が 10 マイクロ秒程度の非常にゆっくりとした緩和モードを発見した。このモードがしめす超スローダイナミクスの解析から、発見した緩和モードは熱緩和モードであると結論づけた。TGS の光散乱ですでに報告されていたセントラルピークの起源が本実験で発見した熱緩和モードであることを初めて明らかにした。また、時間分解スペクトロスコピーが波数ベクトルを一意的に決めた全く新しい熱測定法となり得ることを実証した。

1 序論

硫酸グリシン（TGS）は典型的な規則・不規則型の構造相転移をする強誘電体であり、標準電子材料として多用される物質である。1980 年、宮川と八木は TGS の光散乱実験において、周波数がゼロの位置を中心とする光散乱ピーク（セントラルピーク）を発見した^[1]。ところが光散乱に用いた分光器の周波数分解能限界が約 1 GHz であったため、彼らはセントラルピークの線幅の温度依存性を測定することができなかった。これが、セントラルピークの起源について、全く異なる 2 つの説が提案される原因となった。熱緩和モードをセントラルピークの起源とする説^[1]と、分極緩和モードを起源とする説^[2]である。ここで、熱緩和モードと分極緩和モードとはそれぞれ、光散乱配置で一意的に決まる波数ベクトル $\mathbf{q}$ を持つエントロピー（温度）揺らぎと電気分極揺らぎの成分のことである。セントラルピークの起源を実験的に明らかにするためには、セントラルピークの線幅の温度依存性を測定することが不可欠である。というのは、セントラルピークの線幅の逆数はその起源となる緩和モードの緩和時間を与え、その大きさや温度依存性等からモードの起源を特定できるからである。しかし、ブリルアン散乱のような従来の光散乱法に固執する限り、用いる分光器の周

波数分解能限界から逃れることができず、線幅測定は非常に困難である。この困難性を乗り越えるために、時間分解スペクトロスコピーの 1 種であるパルス誘導光散乱（ISLS: Impulsive Stimulated Light Scattering）測定装置を開発した。ISLS では、2 つの超短パルス光を材料中で交差させ空間的にコヒーレントなモード（音響フォノン、熱緩和モード、分極緩和モード、拡散モードなど）を励起し、その実時間的振る舞いを検出することができる。1 GHz 以下の周波数領域は 1 ナノ秒以上の時間領域に相当するので、ピコ秒程度の超短パルス光を使用すれば 1 ナノ秒以上の時間分解能を容易に得ることができ、結果として 1 GHz の周波数分解能限界を超えることができる。本実験では ISLS により、1 ナノ秒より長い時間領域で緩和モードを励起し、その実時間的振る舞いから緩和時間を決定し、TGS のセントラルピークの起源を明らかにする。

2 実験方法

TGS の単結晶は飽和水溶液より温度降下法で育成した。この単結晶から b 面試料 ($5.4 \times 7.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$) と c 面試料 ($2.5 \times 5.5 \times 0.8 \text{ mm}^3$) の 2 つの試料を切り出した。前者は a^* と c 軸方向に波数ベ

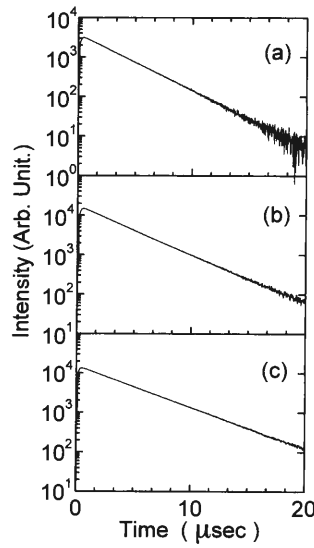


図1 緩和モードによる回折光強度の時間依存性 ($T = 44.6^\circ\text{C}$) (a) $\mathbf{q}/a^*$, (b) $\mathbf{q}/b$, (c) $\mathbf{q}/c$

クトル $\mathbf{q}$ をもつ緩和モードを測定するために、後者は b 軸方向に波数ベクトルをもつ緩和モードを測定するために使用した。これらの試料の相転移温度は誘電率の測定から $T_c = 48.5^\circ\text{C}$ と決定した。

緩和モードのコヒーレント励起には、CW 励起・Q スイッチ・モードロック Nd:YLF レーザー (Quantronix 4217) の基本波 (波長 $\lambda = 1064\text{ nm}$) を用いた。Q スイッチの繰り返しは 400 Hz で、モードロック周波数は 82 MHz である。また、出力パルス光のエネルギーは $100\text{ }\mu\text{J}$ で、幅は 60 ps である。このパルス光をプリズムで2分割して2つの励起パルス光とした。2つの励起パルス光を試料中で角度 θ で交差させ、干渉間隔が $\Lambda = \lambda/[2\sin(\theta/2)]$ の干渉電場を作った。この干渉電場は試料に対して瞬間的な外場として働き、 Λ に等しい波長を持つ音響モード、熱緩和モード、分極緩和モードなどをコヒーレント励起する。励起モードの波数ベクトル $\mathbf{q}$ は一意的に決まり、2つの励起パルス光の交差面内に存在し、その方向は交差角 θ の2角等分線に垂直方向である。またその大きさは $|\mathbf{q}| = 2\pi/\Lambda = (2\pi/\lambda) \cdot 2\sin(\theta/2)$ である^[3]。このようにしてコヒーレント励起した波長 Λ のモードは、空間周期 Λ をもつ屈折率変化を引き起こし、結晶中に回折格子を形成する。したがって、別途用意した検出用レーザー光を回折条件を満足するよう結晶中に入射す

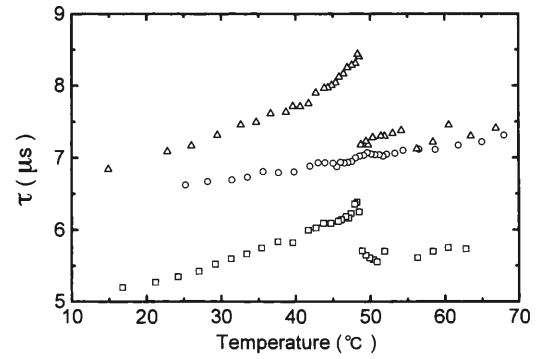


図2 緩和時間 τ の温度依存性と異方性 $\mathbf{q}/a^*(\Delta)$, $\mathbf{q}/b(\square)$, $\mathbf{q}/c(\bigcirc)$

れば、ブラッグ回折光が観測できる。このブラッグ回折光強度の時間変化は、屈折率の時間変化すなわち励起モードの振幅の実時間的振る舞いを直接反映している。本実験では、検出用レーザーとして波長が 514.5 nm のアルゴンガスレーザー (Spectra Physics BeamLok 2060) を用い、そのブラッグ回折光強度の時間変化を光電子増倍管で検出し、デジタルオシロ上で計測した。

3 測定結果

波数ベクトル $\mathbf{q}/a^*$ 、 $\mathbf{q}/b$ 、 $\mathbf{q}/c$ を持つモードを励起した。2つの励起パルス光の交差角を $\theta = 7.2^\circ$ としたので、波数ベクトルの大きさは $|\mathbf{q}| = 7.5 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ である。音響モードがすでに減衰している 10 マイクロ秒 オーダの時間領域で^[4]、あらたに非常にゆっくりとした緩和モードを発見した。温度 $T = 44.6^\circ\text{C}$ で測定した緩和モードによる回折光強度の時間依存性 $I(t)$ を図1に示す。片対数表示にて $I(t)$ は直線となり、発見したモードはただ1つの緩和時間 τ で特徴づけられる緩和モードであることが判明した。緩和時間の温度依存性と $\mathbf{q}$ 方向依存性 (異方性) を図2に示す。また、緩和時間から計算した拡散定数 $D = 1/(\tau|\mathbf{q}|^2)$ の温度依存性と異方性を図3に示す。 D の温度依存性と異方性は、熱パルス法で測定されているものと一致するので^[5]、この D は熱拡散定数であり、観測した緩和モードは熱緩和モードであると結論した。この結論を別途検証するため、 θ を 3.5° 、 5.65° 、 7.25° 、 9.55° そして 13.5° と

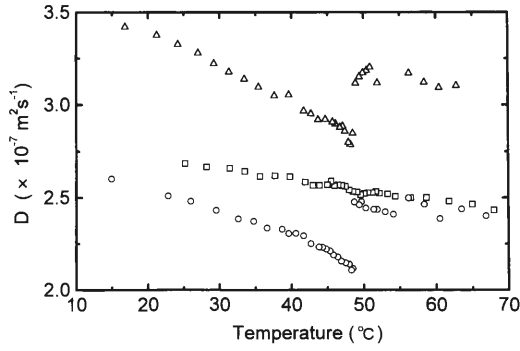


図3 拡散定数 $D = 1/(\tau|\mathbf{q}|^2)$ の温度依存性と異方性 $\mathbf{q}/a^*(\Delta)$, $\mathbf{q}/b(\square)$, $\mathbf{q}/c(\circ)$

変えながら、すなわち $|\mathbf{q}|$ を 3.65×10^3 , 5.85×10^3 , 7.55×10^3 , 9.95×10^3 , $13.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と変えながら、 τ の $|\mathbf{q}|$ 依存性を測定した。図4はその結果の両対数表示である。この図から $\mathbf{q}$ の方向に依らずに、 τ は $|\mathbf{q}|^{-2}$ に比例しており、 D を定数として $\tau = 1/(D|\mathbf{q}|^2)$ の関係が成立していることが分かる。したがって、観測した緩和モードは確かに熱緩和モードであると検証された。以上の結果は、波数ベクトル $\mathbf{q}$ を一意的に決めた全く新しい熱測定法の確立をも意味している。

次に $\theta = 7.2^\circ$ で得られた回折光強度の時間依存性 $I(t)$ のデータを図1のように片対数表示し、 $I(t)$ を時間原点 $t = 0$ まで直線で外挿することにより、時間原点での回折光強度 $I(0)$ を得た。図5に $I(0)$ の温度依存性と異方性を示す。大きな異常が $\mathbf{q}/c$ で見られるが、 $\mathbf{q}/a^*$ と $\mathbf{q}/b$ では異常が見られない。音響モードがすでに減衰している時間領域で $I(0)$ は次の式で与えられる。

$$I(0) \propto \left(\frac{\alpha c_T}{C_x c_S} \right)^2 \sim \left(\frac{\alpha}{C_X} \right)^2. \quad (1)$$

ここで α は熱膨張係数、 c_T は温度 T が一定のときの弾性定数、 c_S はエントロピー S が一定のときの弾性定数、 C_x は歪み x が一定のときの比熱である。またこの式の一番右の項を得るために、 $c_T/(C_x c_S)$ がほぼ $1/C_X$ に等しいと近似した。 C_X は応力 X が一定のときの比熱である。なお純粋液体では正確に $c_T/(C_x c_S) = 1/C_X$ が成り立つ。 $(\alpha/C_X)^2$ の値は、これまで報告されている α の値と C_X の値から見積もることができる^[6-8]。見積もりの結果を図

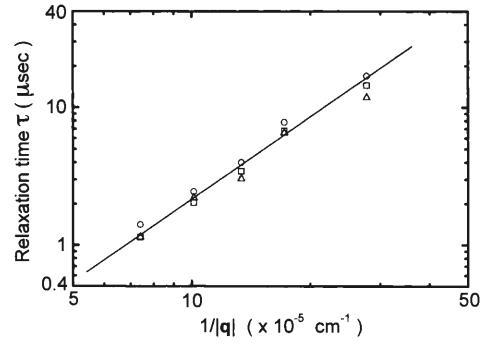


図4 緩和時間の $|\mathbf{q}|^{-1}$ 依存性 ($T = 44.6^\circ\text{C}$) $\mathbf{q}/a^*(\Delta)$, $\mathbf{q}/b(\square)$, $\mathbf{q}/c(\circ)$ 直線は $\tau \propto |\mathbf{q}|^{-2}$ を示す

6に示す。図5と良く一致し、 $I(0)$ の温度依存性と異方性は主に α の温度依存性と異方性でまることが分かった。

4 考察

最初に、宮川らにより測定された TGS のセントラルピークについて議論する。彼らは Landau-Placzek 比（ブリルアン線の積分強度で規格化したセントラルピークの積分強度）が $\mathbf{q}/c$ のときは異常があり、 $\mathbf{q}/b$ のときは異常を示さないと報告している^[1]。また $\mathbf{q}/c$ での異常が比熱の異常に似ていることから、彼らは TGS のセントラルピークの起源は熱緩和モードであると考えた。しかし、この解釈には問題がある。というのは、比熱はスカラー量であるため Landau-Placzek 比が $\mathbf{q}/b$ で異常を示さないという結果、つまり異常の異方性を説明できないからである。著者らは、彼らが報告した Landau-Placzek 比の異常の温度依存性と異方性が、本実験で観測した $I(0)$ の温度依存性と異方性に良く似ていることから、TGS のセントラルピークの起源が熱緩和モードであるとする解釈は正しいと判断し、説明がついていない Landau-Placzek 比の異常の異方性の問題に焦点を当てた。著者等は、宮川らが使用した式が液体でのみ正しい式であることに気付き、異方性を考慮して Landau-Placzek 比を計算しなおして次式を得た。

$$\frac{\alpha^2 T c_T}{\rho C_x} \sim \frac{\alpha^2 T c_S}{\rho C_X}. \quad (2)$$

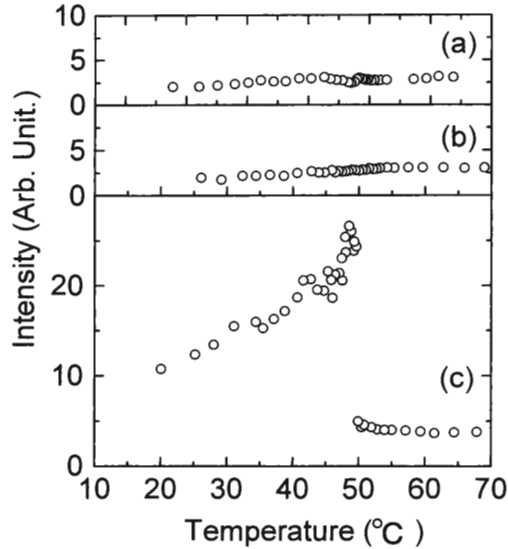


図5 時間原点 $t = 0$ での回折光強度 $I(0)$ の温度依存性と異方性 (a) $\mathbf{q}/a^*$, (b) $\mathbf{q}/b$, (c) $\mathbf{q}/c$

ここで ρ は試料の密度である。この式から Landau-Placzek 比の温度依存性と異方性は比熱ではなくテンソル量である熱膨張係数 α で決まることが分かった。結局、(1) 式と (2) 式の温度依存性と異方性は両者ともほぼ α^2 で決まることから、宮川らの観測した Landau-Placzek 比の温度依存性と異方性が本実験で観測した $I(0)$ のそれらに似ているのは当然のことであり、これで TGS のセントラルピークの起源は熱緩和モードであるとする解釈には全く問題が無くなった。

次に、TGS のセントラルピークが分極緩和モー

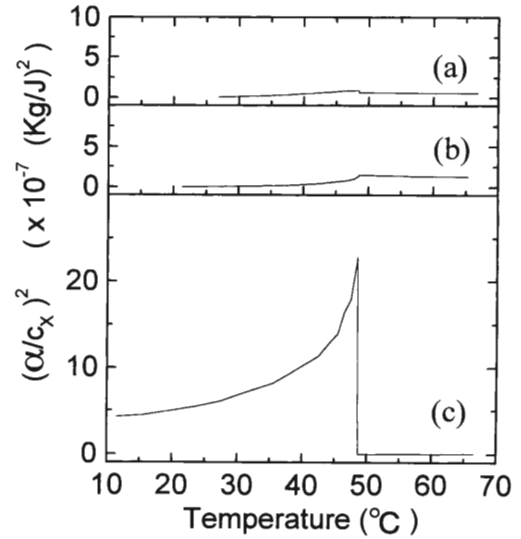


図6 $(\alpha/C_x)^2$ の温度依存性と異方性 (a) $\mathbf{q}/a^*$, (b) $\mathbf{q}/b$, (c) $\mathbf{q}/c$

ドであるとする解釈^[2]について議論する。この解釈が正しいとすると、セントラルピークの異方性は反電場効果で簡単に説明がつく。しかし、ブリルアン散乱実験によって分極緩和モードの緩和時間が $T_c - T = 1^\circ\text{C}$ で 4×10^{-11} 秒程度と決定されている^[9,10]。もし、分極緩和時間がセントラルピークの起源とすると、その線幅は約 10 GHz と見積もれる。ところが、実際に観測されているセントラルピークの線幅は 1 GHz 程度で温度変化が見られない。したがって、TGS のセントラルピークの起源は分極緩和モードではないと結論できる。

[参考文献]

- [1] K. Miyakawa and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. **49** 1881 (1980).
- [2] M. Tokunaga: J. Phys. Soc. Jpn. **50** 1404 (1981).
- [3] Y. -X. Yan and K. A. Nelson: J. Chem. Phys. **87** 6240 (1987).
- [4] H. Furuta, Y. Tsujimi, Y. Shimada and T. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. **64** 4113 (1995).
- [5] P. Felix, P. Gamot, P. Lacheau and Y. Raverdy: Ferroelectrics **17** 543 (1978).
- [6] S. Ganesan: Acta. Cryst. **15** 81 (1961).
- [7] I. Shibuya and S. Hoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **1** 249 (1962).
- [8] S. A. Taraskin, B. A. Strukov, V. A. Fedorikhin, N. V. Belugina and V. A. Meleshina: Sov. Phys. Solid State **19** 1721 (1977).
- [9] T. Yagi, M. Tokunaga and I. Tatsuzaki: J. Phys. Soc. Jpn. **40** 1659 (1976).
- [10] Y. Tsujimi: J. Phys. Soc. Jpn. **53** 827 (1984).

中枢神経系の賦活領域におけるエネルギー代謝 —無酸素無グルコースによる海馬切片神経活動変化 の光学測定による検出—

超分子分光研究分野 野村保友
神経情報研究分野 馬場欣哉
適応制御研究分野 山内芳子

ラットの海馬スライス標本を用いて、CA1 領野の無酸素無グルコース（虚血様負荷）に対する電気生理学的反応の変化を検討するために、RH795 で染色し光学測定した。フィールドポテンシャルを同時記録し、以下のような結果を得た。

1. 虚血様負荷により興奮が伝播する領域が狭くなった。さらに負荷を維持すると刺激近傍の応答が消失した。
2. 速い応答が残っている間に再灌流すると興奮の伝播は素早く回復する。
3. 速い応答が消失した後で再灌流すると回復の程度は悪い。
4. フィールドポテンシャルから期待される虚血様負荷の効果を光学測定により興奮伝播の変化として得た。

1 はじめに

一般に脳は他の臓器に比べて虚血に対する脆弱性が高く、さらに脳の中でもその脆弱性に部位差がある。虚血に対する脆弱性が最も高い部位の一つである海馬では CA1 領野錐体細胞で選択的にニューロン死が観察される。一方虚血の急性期にはニューロンへの酸素やグルコースの供給が減少する。それによる高エネルギー化合物の減少に伴い膜電位と細胞内外のイオン濃度が変化し、活動電位に依存してシナプス伝達が抑制され始める。さらに虚血が続くと膜電位は 0 mV になり、イオン勾配の大きな変化が伴う^[1]。これら各ステージの海馬神経細胞の活動は微小電極を用いて電気生理学的に観察でき、多くの報告例がある^[2]。しかしながら記録電極近傍の局所的な神経活動だけでは中枢神経系の機能的なネットワークの活動を測定することは困難である。一方最近の長足の進歩を遂げている光学測定は、高い精度でこのようなネットワークを解析でき、特に応答の速い蛍光プローブ及び画像取得システムの開発に伴い、光学測定の時間

空間分解能は大きく改善された^{[3]–[5]}。脳切片を用いて虚血様負荷（無酸素・無グルコース）による興奮伝播パターンの変化を光学測定した報告はあまりない。虚血急性期と再灌流期の電気活動と興奮伝播の変化の関係を知らずして虚血に対して脆弱な中枢神経系の機能消失を説明する上で重要な手がかりになると考えられる。そのため本研究では海馬スライスを用いて興奮伝播に及ぼす虚血様負荷の影響を光学測定により検討した。集合電位の振幅から予想された虚血様負荷による神経機能低下を画像として得ることができた。

2 実験

6-12 週のおスウイスターラットをエーテル麻酔後、断頭して脳を摘出し、95%O₂ + 5%CO₂ で飽和した氷冷温度の標準人工脳脊髄液 (NaCl 125, KCl 3.5, MgCl₂ 1.3, NaHPO₄ 1.3, CaCl₂ 2.5, NaHCO₃ 16, Glucose 10, pH7.4) に入れた。マイクロスライサーで海馬の長軸に直角になるように厚さ 400 ミクロンに薄切りした。

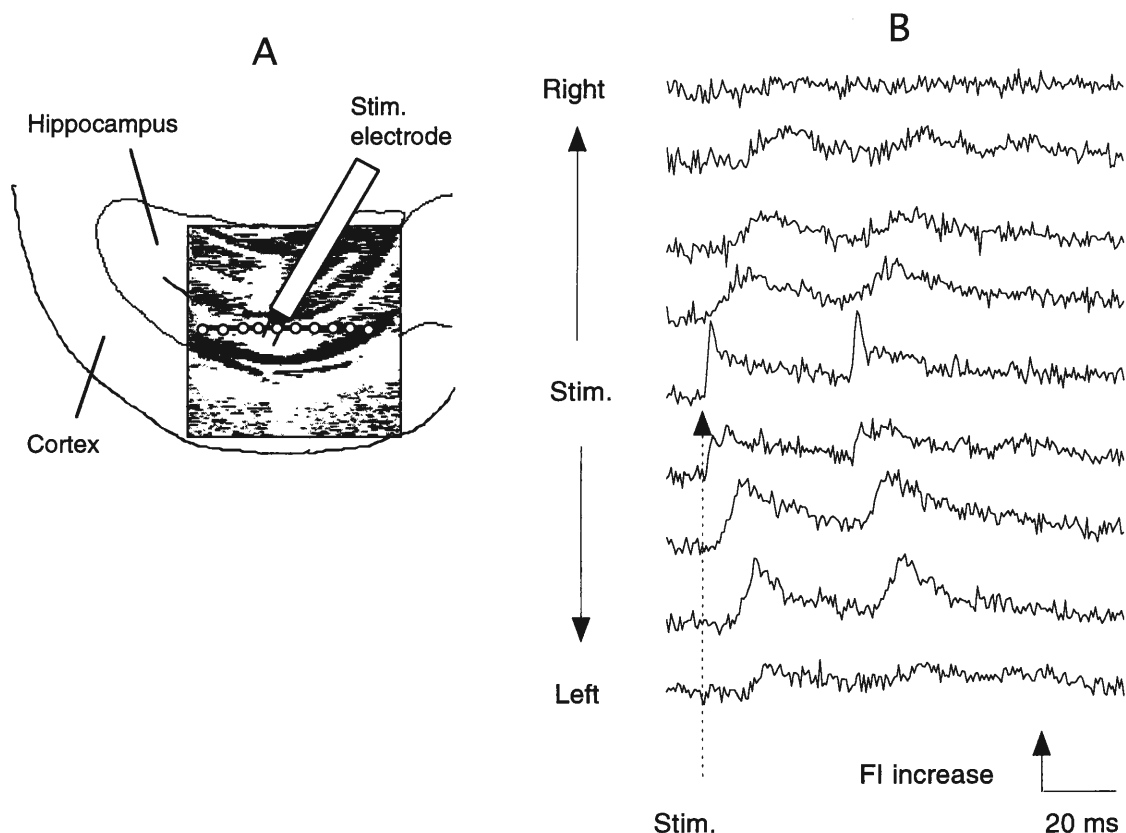


図1 A 海馬スライス観察領域の模式図。海馬CA1領野のシェーファー側枝に電気刺激を加えると左右に興味が広がった。白丸の点の蛍光強度をBに示した。Bペアパルス刺激によるCA1領野の虚血様負荷前の部位別蛍光強度経時変化。Aの9点の変化を左から右に並べた。CA1領野のシェーファー側枝を0.8mA, 100 μ secで40ms間隔で二回の定電流刺激を行った。

作製したスライスは酸素化した室温の人工脳脊髄液に浸漬し1時間以上の回復期間を置いた。膜電位感受性色素RH795 (1mg/ml)で15分間染色した。室温の人工脳脊髄液を5ml/minで灌流している浸水型の実験チャンバーに移し記録した。蛍光顕微鏡(ローパスフィルター540nm, ダイクロイックミラー500–600nm全反射、ハイパスフィルター590nm)で観察し、蛍光像を光学測定システム(デルタロン1700, 128 $\times$ 128ホトダイオードアレイセンサー及びイメージプロセッサ)で取り込んで解析した。同時にCA1領野のシェーファー側枝を0.8mA, 100 μ secで定電流刺激し、錐体細胞層でフィールドポテンシャルを記録した。虚血様負荷(無酸素・無グルコース)は95%N₂+5%CO₂で飽和し、さらにグルコースを除いた人工脳脊髄液で灌流することにより行った。フィールドポテ

ンシャルを連続記録し、集合電位の消失を確認した後で、標準人工脳脊髄液に切り替えて回復過程を観察した。

3 結果

虚血様負荷に対して2-3分で集合電位は低下し始めた。4-6分で50%になり、8-10分ではほぼ消失した。その後、酸素とグルコースの供給を再開すると、回復の早いスライスでは5分で集合電位がわずかに現れ、10-15分で虚血負荷以前の振幅に戻った。回復が遅いものは標準人工脳脊髄液に切り替えて40分後でも虚血様負荷前の振幅より明らかに小さかった。全く回復しないスライスもあった。このように集合電位の回復の程度が異なるスライスについて興奮伝播との関係を調べた。

Optically monitored neural activity

Field potential

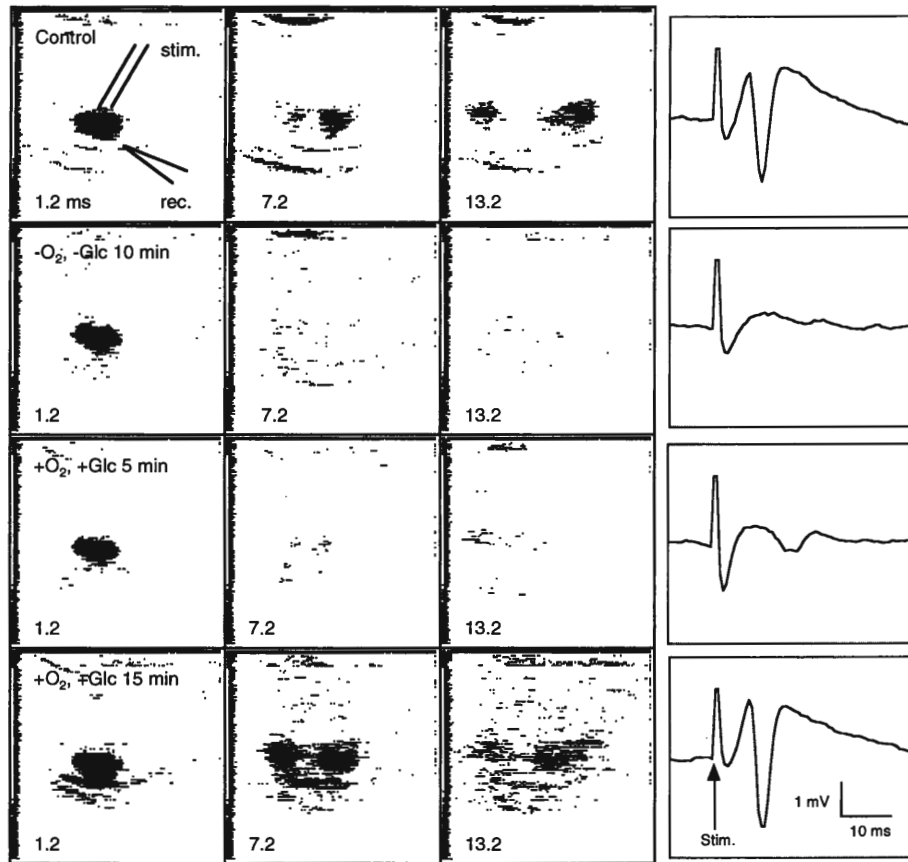


図2 興奮伝播に及ぼす虚血様負荷の影響。興奮の広がりを出すために刺激後1.2, 7.2, 13.2 ミリ秒の画像を示した。フィールドポテンシャルはrec.の位置で記録した。このスライスは虚血様負荷後10分で興奮の伝播は消失し、再酸素化後15分で虚血様負荷前と同様に回復した。

図1に示すように虚血負荷前の興奮伝播は二相性である。刺激後すぐに1.2 msで刺激部位近傍にシグナルが現れる。シグナルの場所と応答時間から、この第一相のシグナルはシェーファー側枝と近傍のニューロンの活動電位を表している。このシグナルはすぐに広がるのではなく10ミリ秒前後経過してから、左右に興奮は広がっていった。この第二相の遅れて広がるシグナルはシェーファー側枝の刺激によって誘発された後シナプス電位あるいは錐体細胞の活動電位を表すと考えられた。

虚血様負荷の効果はまず第二相から現れ、集合電位の減少に伴って興奮が伝播する領域が狭くなった。虚血様負荷の進行とともに第一相の応答だけが残り、最後にそれも消失した。この時点で集合

電位も消失した。標準人工脳脊髄液に切り替えると虚血様負荷時の変化とは逆の順番で回復した。はじめに第一相の速い応答が現れ、次に集合電位の回復とともに興奮が伝播する領域が広がった。

図2は観察時間40分の中の早い時間に集合電位が完全に回復した典型例である。このスライスでは虚血様負荷後10分で集合電位は消失した。刺激1.2ミリ秒の第一相の応答は現れた。しかしながら、虚血様負荷前の7.2あるいは13.2ミリ秒の興奮の伝播は観察されなかった。再酸素化後5分で、集合電位はわずかに回復し、画像解析からわずかな興奮の伝播が認められた。再酸素化後15分の集合電位及び興奮伝播は虚血前と同じものに回復した。この例では虚血再灌流により興奮伝播のみ消失し

たが、完全に回復した。再酸素化後40分の観察時間内で完全回復しなかったスライスでは、集合電位が消失した虚血様負荷10分で、第二相の興奮伝播ばかりでなく第一相の応答も完全に消失していた。再酸素化後40分では第一相がわずかに回復したが、明らかな集合電位は記録されなかった。

4 考察

海馬スライスの光学シグナルの帰属は詳細に行われており^[3]、興奮伝播の第一相は三成分に分けられ、電気刺激に誘発されたシナプス前線維の脱分極、同時に誘発されたシナプス後電位、その時の緩電位である。AMPA型レセプターアンタゴニストの効果が小さいことからシナプス前線維の脱分極が主要な成分と考えられている。第二相は電気刺激したシェーファー側枝により直接的に誘発されたものではなく、それ以降のシナプス性に誘発されたシナプス後電位及びほぼ同時に誘発されるシナプス前線維の脱分極と考えられている。第二相はAMPA型レセプターアンタゴニスト投与により完全に消失する。

神経活動の中で虚血様負荷の影響を受ける部位を考える。酸化リン酸化が低下しても嫌気性解糖あるいはクレアチンリン酸などのATPバッファーなどで補償できる虚血初期ではイオンポンプが正常に機能できるので静止電位を維持する^[1]。この場合には電気刺激による軸索の興奮誘導や膜電位依存性ナトリウムチャンネル、前シナプス末端の電位依存性カルシウムチャンネル、カルシウムカルモジュリンによるアミノ酸放出は可能である。同様にシナプス後細胞もアミノ酸レセプターの活性化が起これば興奮は伝達される。さらにATPの産生が低下すると静止電位が低下し、シナプス前細胞の活動電位の低下とともに電位依存性カルシウムチャンネルの開口効率が低下して興奮伝達が停止する。またATP減少はこのような細胞内外のイオン濃度勾配ばかりでなく興奮性アミノ酸の生合成系や細胞内への取り込みに影響するだろう。

このような全か無かの応答では、本実験で確認されたように虚血様負荷で興奮が伝播する領域が狭くなることを説明できない。光学測定及びフィー

ルドポテンシャルは単一ニューロンの応答をモニターしているわけではなく細胞集団としての応答である。虚血様負荷によるATP減少の程度がニューロンごとに異なる場合、虚血様負荷初期には多くのニューロンが応答できるが、その負荷が持続されると応答できるニューロンの数が減少する。その結果、集団としての応答は弱くなる。また集団としての応答に限られた時間内に起これば強いシグナルになるが、アミノ酸放出の減少によりレセプターチャンネルの興奮が緩慢になれば活動電位は同期せず細胞集団の応答は弱くなる。さらに、刺激部位から離れると、刺激部位のニューロンと直接あるいは間接的なシナプスの形成は少なくなる。個々のニューロンでの虚血様負荷の影響が集団としてのバラエティやシナプス形成の程度によって興奮が伝播する領域が狭くなると言う結果をもたらすと考えられた。シグナルの帰属を考慮すると、この仮説の一部は検証できる。AMPA型レセプターアンタゴニストを添加することで、容量依存的に興奮が伝播する領域が狭くなれば、シナプス応答のバラエティとシナプス形成の減少による可能性が高くなる。

第一相の光学シグナルが消失すると、回復に時間を要するのは、その時点で多くのニューロンが静止電位を維持できなくなった結果と考えられる。第一相の主要な信号はシナプスを介さないシナプス前線維の脱分極である。従って第一相が消失するのはATP減少によりイオンポンプの機能が低下し、イオン濃度勾配形成が不十分になった可能性がある。細胞内には様々なATPを基質とする酵素が存在するが、本研究の結果からその親和性はシナプス伝達に関与するものよりナトリウムカリウムポンプなどイオン勾配維持に関与する酵素系の方が高いことを示唆している。これはニューロンが情報伝達という機能より自身の恒常性の維持を優先することであり、危機的状況に立たされた場合の細胞としてはその選択が合理的なのであろう。

謝辞

貴重なご助言、ご指導を賜りました本学、歯学部、生理学教室、赤池 忠教授に深謝いたします。

[参考文献]

- [1] Martin, R. L., Lloyd, H. G. E., and Cowan, A. I., Trends Neurosci., 17, 251-257 (1994)
- [2] Kurihara, E., Ishikawa, A., Tamaki, N., and Okada, Y., Neurosci. Lett., 204, 197-200 (1996)
- [3] Akaike, T., Jian, W., and Sokabe, M., Neurosciences, 1995, 21, 81-89 (1995)
- [4] Akaike, T., Jian, W., Obata, K., and Sokabe, M., Bioimages, 4, 157-166 (1996)
- [5] Grinvald, A., Manker, A., and Segal, M., J. Physiol., 333, 269-291 (1982)

研究

電子材料物性部門

腫瘍蛍光診断剤の開発

光電子物性研究分野 竹 村 健 55

孤立水素結合結晶 KHCO_3 の相転移ダイナミクス —せん断応力によるダイマー間相互作用の制御—

相転移物性研究分野 高 坂 繁 弘 58

フェムト秒モードロックレーザーシステムによる強誘電性モードのコヒーレント励起

相転移物性研究分野 吉 岡 伸 也 60

導電性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体中に形成した超分子カチオンの自己組織化構造

有機電子材料研究分野 芥 川 智 行, 中 村 貴 義 62

共役高分子の一次元電子による特異な光励起状態

有機電子材料研究分野 長谷川 達 生 64

GaNA_s 混晶半導体の成長と物性評価

光材料研究分野 植 杉 克 弘, 末 宗 幾 夫 66

ワイドギャップ半導体における伝導度制御

光材料研究分野 末 宗 幾 夫, 広 瀬 淳, 大 澤 英 明 68

電子機能素子部門

C—H...O 水素結合—有機結晶の構造制御を目指して—

量子機能素子研究分野 川 俣 純 71

メゾスコピックパターンを有する高分子薄膜

—表面プラズモン共鳴法による構造評価—

分子認識素子研究分野 西 川 雄 大, 下 村 正 嗣
Max-Planck-Institute for Polymer Research Wolfgang Knoll 73

光診断学—分子から生体まで—

超分子分光研究分野 田 村 守 77

アルカリ金属イオンに応答する蛍光性イオンプローブの分子設計と蛍光特性

細胞機能素子研究分野 神 隆 79

電子計測制御部門

フラクタルな光散乱場の生成

光システム計測研究分野 魚 住 純, マクラム・イブラヒム 82

脳磁界律動の時空間特性

～全頭型 SQUID システムによる検討～

量子計測研究分野 小 林 哲 生 84

音声単語処理に伴う脳磁界

量子計測研究分野 平 田 恵 啓, 栗 城 真 也 87

軸対称狭窄作製による血管壁の構造変化とフローパターンとの関係 (動物実験による観察および流速依存性濃縮現象に基づく理論的検討)

自律調節研究分野 和 田 成 生, 金 川 幸 紀, 村 上 智 也, 狩 野 猛 89

末梢筋収縮時糖代謝の神経制御に関する研究

適応制御研究分野 中 村 孝 夫 92

電子情報処理部門

電位感受性色素によるワモンゴキブリ最終腹部神経節の光学的計測

神経情報研究分野 松 本 茂, 水 波 誠 94

一次元波動方程式の回路モデル

信号処理研究分野 鈴 木 正 清, 真 田 博 文, 永 井 信 夫 97

抑揚を出せる人工喉頭の実用化研究をめぐって

感覚情報研究分野 上 見 憲 弘 101

附属電子計測開発施設

後方散乱エンハンスメントを用いた微粒子凝集体のレオロジー計測

附属電子計測開発施設 岩 井 俊 昭 103

腫瘍蛍光診断剤の開発

光電子物性研究分野 竹村 健

ある種のポルフィリン類が癌腫瘍集積性を示すことを利用して測定感度の高い蛍光癌腫瘍診断剤を開発した。その際蛍光性ポルフィリンに付随する光毒性を解消するために異分子ポルフィリン二量体の方法を用いた。本研究において得られた **HAT-D01**、**TNS-P56** は光毒性の無い蛍光腫瘍診断剤の候補に成り得るものと思われる。

1 まえがき

現在、癌腫瘍診断のために、腫瘍親和性のあるポルフィリン類を用いた蛍光診断の研究が世界中で活発に行われている。これは蛍光の非常に高い検出感度に基づいている。しかし、現在まで光毒性のない腫瘍集積性の有る蛍光性ポルフィリン類の開発は成功していない。今回、我々はこの光毒性のない腫瘍集積性の有る蛍光性ポルフィリン類の開発を試み、蛍光診断薬として使用可能のある薬剤を得つつあるので、その概略について述べる。

蛍光腫瘍診断剤としての重要な条件は (1) 腫瘍集積性があること、(2) 蛍光を高い収率で発すること、(3) 光毒性が無いことである。これまでに我々は、ある種のポルフィリン類は癌腫瘍集積性が高いことを見出してきており、光物理化学的療法増感剤、腫瘍診断シンチ剤、腫瘍診断 MRI 増感剤等の開発を行って来ている。これらはいずれも (3) の光毒性の無いことを満たすために三重項寿命 τ_p の短い化合物を用いてきた。しかしここで

問題は表記の蛍光診断剤のためには蛍光をある程度効率よく発しなければならないことである。一般的に、三重項寿命 τ_p の減少と共に蛍光強度（収率）は減少することが理論的に導かれ、いわゆる光毒性の無い蛍光物質を一分子的に見出すことは困難である。

2 光物理化学的挙動

図1に癌の光物理化学的療法 (PDT) や診断法における光物理化学的作用の主な反応過程を模式的に示す。通常、励起された光増感色素の $^1M^*$ 状態の寿命は $10^{-7} - 10^{-9}$ 秒程度であり、一方 $^3M^*$ 状態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 $10^{-1} - 10^{-4}$ 秒程度である。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。

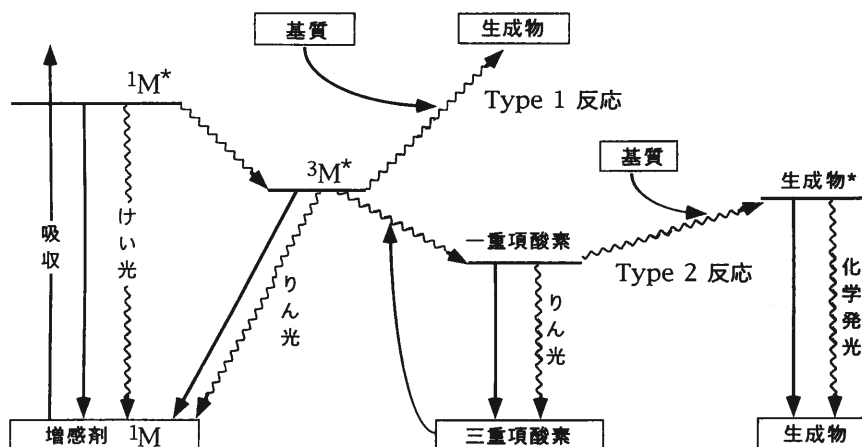


図1 ポルフィリン類の光増感におけるエネルギー緩和過程

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、ソラレンの場合における DNA との直接的反応等を除いて、殆どが酸化反応が主要なものである。その光酸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に大きく関係することが期待される。

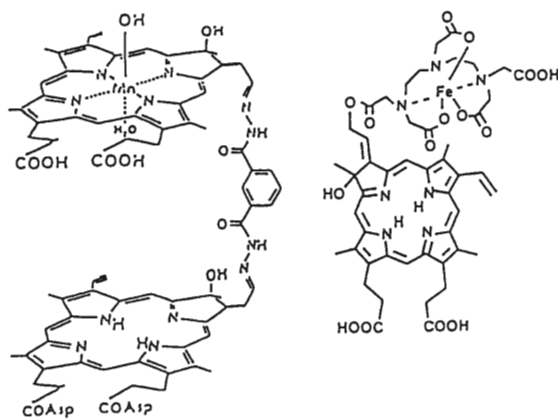


図2 HAT-D01 の構造 TNS-P56 の構造

3 スペーサーを介した異分子二量体, HAT-D01 の作製

ポルフィリンへのある種の金属イオン、例えば、Fe, Co, Ni, Mn, Cu イオン等の導入は 三重項寿命 τ_p を著しく短縮し、前述したように、同時に S - T の速度を著しく速めることによってこれら化合物は無蛍光性であると共に光毒性が無いことが知られている。ここでは以下 Mn^{2+} ポルフィ

リン錯体は無蛍光性金属ポルフィリンの代表として以下議論を進める。無置換ポルフィリンに Mn-ポルフィリンをある一定距離近づけることによって相互作用をもたらし、その結果無置換ポルフィリンの S - T 間のエネルギー緩和速度を速める事が期待される。そこで本研究においては 図2 に示される様に種々のスペーサーで繋いだ化合物を合成しその分光学的特性を調べた腫瘍集積性の結果からスペーサーとして meta-phenylene をもちいた化合物を光毒性の無い蛍光腫瘍診断剤として選んだ。これを HAT-D01 と名付けた。

4 TNS-P56 の作製

光毒性の無い事、蛍光収率がある程度高い事、この相反する性質を解消するために我々は蛍光性のポルフィリン分子と、三重項寿命を減少させ、光毒性を少なくする効果を持つ鉄金属錯体分子との結合による方法を用いた。2,3 年前に開発した HAT-D01 はその代表的な化合物の一つであったが蛍光収率の耐久性においてやや乏しく今一つの改良が望まれた。種々検討の結果、図2に目的化合物の一つの候補である TNS-P56 を示す。これらの結果、吸収波長、蛍光強度、生体組織 (癌, 肝臓, 肺, 腎臓) 集積性 (図3) 等から判断して狙った通りの結果を得た。

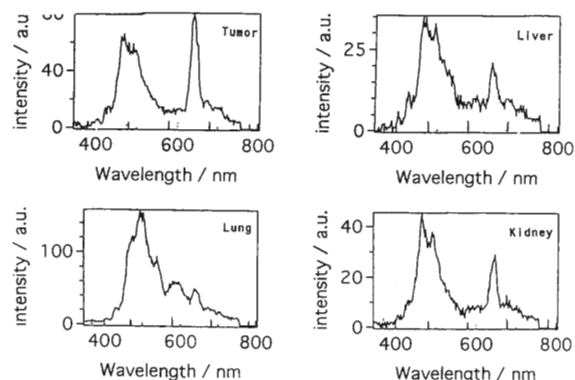


図3 TNS-P56 の蛍光強度

[参考文献]

- | | |
|--|---|
| [1] Takemura,T et al., Photochem. Photobiol. 50,
339-344 (1989) | [3] Takemura,T et al., Photochem. Photobiol. 55,
137-140 (1992) |
| [2] Takemura,T et al., Photochem. Photobiol. 54,
683-688 (1991) | [4] Takemura,T et al., Photochem. Photobiol. 59,
366-370 (1994) |
| | [5] Takemura,T et al., Bios Europe '97. Hotel Lon-
dra, San Remo, Italy, 4-8 Sept. (1997). |

孤立水素結合結晶 KHCO_3 の相転移ダイナミクス —せん断応力によるダイマー間相互作用の制御—

相転移物性研究分野 高坂繁弘

KHCO_3 の横波弾性 c_{66} モードの xy -せん断応力依存性と温度依存性を 90° ブリルアン散乱で観測した。 c_{66} モードの異常から、 xy -せん断応力-温度相図を得た。 xy -せん断応力によって誘起される強歪相の存在は、せん断応力を用いた $(\text{HCO}_3)_2$ ダイマー間相互作用の制御に成功したことを示唆する。

孤立水素結合 KHCO_3 結晶（以下 KHCO_3 と書く）は、2つの炭酸基 (HCO_3) が2つの水素結合によって結合し、1つの平面形の2量体 ($(\text{HCO}_3)_2$ ダイマー) を構成する。ダイマー内に水素結合が閉じているため、結晶内に水素結合ネットワークはない。そのため、 KHCO_3 は孤立水素結合結晶に分類される。水素結合ネットワークに影響されない水素結合のダイナミクスの研究に適している。 KHCO_3 は、318 K (T_N) で秩序-無秩序機構の1分子単位をダイマーとした、反強歪相転移する。高温相 (I 相) においてダイマーは2つの安定位置を同じ確率で占め、無秩序である。そして、低温相 (II 相) においてダイマーは互い違いの反強歪 (antiferrodistortive) 配置 (Q_A モード) を取り、秩序を持つ。したがって、II 相の構造は Q_A モードが支配しているといえる。

KHCO_3 の横波音響 c_{66} モードは T_N の近くでソフト化傾向を示す^[1]。対称性の考察より、この異常は、 c_{66} モードと双一次結合しているダイマーの同位相の強歪 (ferrodistortive) 配置モード (Q_F モード) のソフト化に起因することがわかる。よって、 Q_F モードも、弾性定数のような巨視的物理量の異常を起こすことから、相転移において重要な役割を果たす。

Q_A と Q_F の各緩和モードの緩和時間は、ダイマー間相互作用の強さを表す。反強歪相転移において、緩和時間は Q_A モードの方が Q_F モードよりも大きい。ところで、 Q_F モードに共役な外場 (F_{Q_F}) は、ダイマーに同位相配置をとらせる力である。だから、外場 F_{Q_F} を結晶に加えると同位相配置がよ

り安定になり、 Q_F モードの緩和時間がより大きくなる。弾性 xy -剪断応力 (σ_6) は、弾性 xy -剪断歪に共役な外場であるが、 c_{66} モードと Q_F モードの結合を通して、間接的に外場 F_{Q_F} として働く。そこで、応力 σ_6 を結晶に加えて Q_F モードの緩和時間を Q_A モードのそれよりも大きくすることで、 Q_F モードが KHCO_3 の構造を支配する強歪相が出現することが期待される。

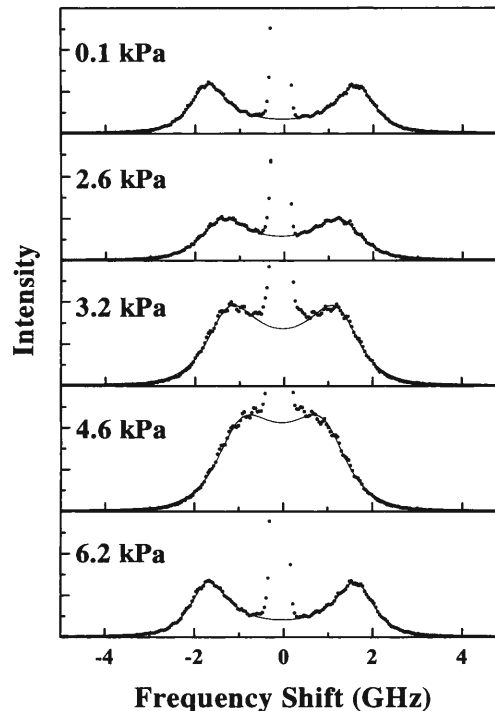


図1 温度317.2 Kで各応力 σ_6 における c_{66} モードの 90° ブリルアンスペクトル

対称性の考察により、強歪相の結晶形はI、II相の

結晶形と異なる。 c_{66} モードは、晶形の変化に敏感であり、相変化の探針として適している。この研究の目的は、 xy -剪断応力 σ_6 を用いてダイマー間の相互作用を制御し、強歪相を発見することである。そのため、 xy -剪断応力 σ_6 の下で c_{66} モードを 90° ブリルアン散乱で観測した。

応力 σ_6 によって誘起される新しい相を発見するために、一定の温度で応力 σ_6 を加えながら、 c_{66} モードを観測した。図1は、温度 $T=317.2$ Kにおけるいくつかの応力 σ_6 における c_{66} モードのスペクトルである。応力 $\sigma_6=4.6$ kPaにおいてブリルアンピークがレーリーピークに重なっていることから、 c_{66} モードがかなり大きくソフト化していることがわかる。図2は、温度 $T=317.2$ Kにおける c_{66} モードの周波数の応力 σ_6 依存性を示す。臨界応力 σ_{6c} でモードの周波数が最低の値を持つ。もし、いっさい相転移が起こらなければ、モードは応力の増加とともに一様に大きくなるはずである。この結果により、 $\sigma_6=4.5$ kPa以上の応力 σ_6 によって強歪相が誘起されることがわかった。強歪相の相境界を調べるために、温度 T_N の近傍で各温度の臨界応力 σ_{6c} を調べた。

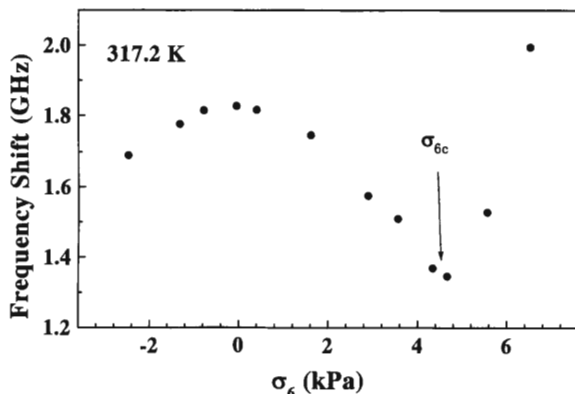


図2 温度317.2 Kにおける c_{66} モードの周波数の応力 σ_6 依存性

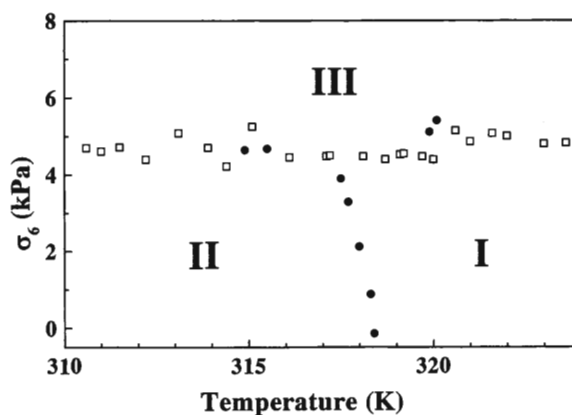


図3 応力 σ_6 -温度 T 相図

I相とII相間の相境界を調べるために相境界を横切るように c_{66} モードの各応力における温度依存性を調べた。周波数の温度依存性が変化する点を臨界温度 T_{NC} とした。図3に四角枠で各温度における臨界応力 σ_{6c} 、黒丸で各応力における臨界温度 T_{NC} を示す。図3は、 σ_6 - T 相図を表し、3つの相があることがわかった。I相は無秩序相で、II相は反強歪相で、III相は強歪相である。

わずか4.5 kPaの応力で強歪相が出現することから次のことが結論される； c_{66} モードと Q_F モードの結合はかなり強いこと、ダイマーの Q_F 配置をもたらし相互作用と Q_A 配置をもたらし相互作用の大きさの差がかなり小さいこと。よって、水素結合中の水素原子の運動に対し、それを取り囲むダイマーとダイマーに強く結合している音響モードが大きく影響を与えることが明らかになった。すなわち、水素結合中の水素原子は、変化しない二極小ポテンシャルの中を確率的に運動しているというよりは、むしろ、結合しているモードの運動と連動してダイナミックに変化するポテンシャル中を運動しているといえる。

[参考文献]

- [1] S. Takasaka, Y. Tsujimi, and T. Yagi: Phys. Rev. B **56**, 10715 (1997).

フェムト秒モードロックレーザーシステムによる 強誘電性モードのコヒーレント励起

相転移物性研究分野 吉岡 伸也

フェムト秒モードロックレーザーシステムを用いたパルス誘導ラマン散乱実験 (ISRS) を行い、強誘電体 KDP (KH_2PO_4) の強誘電性モードを励起し、実時間で観測した。大波数ベクトル ($k \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$) の実験では、時間分解能の範囲で緩和型の運動が観測された。このことは秩序・無秩序型の相転移機構を示唆している。緩和時間の温度依存性はこれまでの実験結果と良い一致を示した。他方、小波数 ($k \approx 700 \text{ cm}^{-1}$) の実験においては、振動型の運動が観測されたが、このことはフォトンのとの結合による結果であると解釈される。

1 序論

KDP は代表的な強誘電体で、その相転移機構に関して数多くの研究が行われてきた。中でもラマン散乱実験は相転移機構を反映するものとして、繰り返し実験が行われてきた。1968 年、Kaminov と Damen が初めて B₂ モード (強誘電性モード) のラマンスペクトルの温度依存性を報告した^[1]。それは 150 cm^{-1} に渡る幅の広いセントラルピークで、彼らはそれを過減衰振動子型の感受率を用いて数値解析し、振動子の固有振動数が相転移点に向かってソフト化することを示した (変位型)。さらに 1973 年 Peercy は高圧ラマン散乱実験を行い、0.93 GPa においてはスペクトル上にピークが現れることを発見し^[2]、変位型モデルの証拠として広く受け入れられた。しかし、80 年代に入り精密なラマンスペクトルの実験からセントラルピーク (150 cm^{-1}) は二つの成分からなり、中心付近 ($< 20 \text{ cm}^{-1}$) のみが分極揺らぎを反映し臨界緩和するという、秩序・無秩序型を支持する立場が現れた^[3]。このように永年の間、スペクトルの解釈に決着が付かない大きな理由は、過減衰振動子 (変位型) と緩和型 (秩序・無秩序型) の与えるスペクトルが非常によく似ているため、両者を区別できないことにある。しかしこの二つのモデルの実時間応答は全く異なる振る舞いを示すため、実時間上では容易に区別されることが期待される。すなわち緩和型は時間原点で鋭く立ち上がるのに対して、過減衰振

動子の実時間応答は原点以降にゆっくりとした立ち上がりが見れる。近年のフェムト秒パルスレーザーの出現は、物質の高速応答を直接実時間で観測することを可能とした。今回、パルス幅 130 fsec のフェムト秒モードロックレーザーシステムを用いて ISRS 実験を行い、KDP の強誘電性モードの実時間応答を直接観測した。

2 実験結果

ISRS 実験法の大きな特徴は、励起されるモードの波数ベクトル k を励起光の交差角度 θ で調節できることである。波数ベクトルの大きさは、

$$k = 2\pi \sin(\theta/2)/\lambda_E \quad (1)$$

で与えられる。ここで λ_E は励起光のレーザー波長である。まず始めに、 $\theta = 2.66^\circ$ の場合の実験結果を図 1 に示す。この交差角度は、波数ベクトルの大きさ $k \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$ に相当する。実験結果は 130 fsec の時間分解能の範囲で緩和型の応答を示し、秩序・無秩序型の相転移機構を示唆している。また観測された緩和モードの緩和時間は相転移温度に近づくにつれて、発散していくことが対数プロットの傾きの変化としてはっきりと観測された。数値解析によって求められた緩和時間の値はこれまでに報告されたラマン散乱実験、誘電測定の結果と非常に良く一致した。^[4]

強誘電性モードは分極性のモードであるから、その横波揺らぎはフォトンと結合することが期待される。実際、分極性の横波光学フォノンとフォトン結合し、ポラリトンを形成することが知られている。この結合は分極緩和モードに対しても同様に期待され、その結果フォトンの振動数だけでなく緩和時間も波数依存することが予想される。このことを確かめるために、より小さな波数ベクトルの実験を行った。これはフォトンの振動数をより小さくして、緩和時間の逆数とを等しくなるあたりで結合が強くなると期待されるからである。 $\theta = 0.57^\circ$ の場合 ($k \approx 700 \text{ cm}^{-1}$) の実験結果を図2に示す。実験の結果、振動型の強誘電性ソフトモードが観測された。

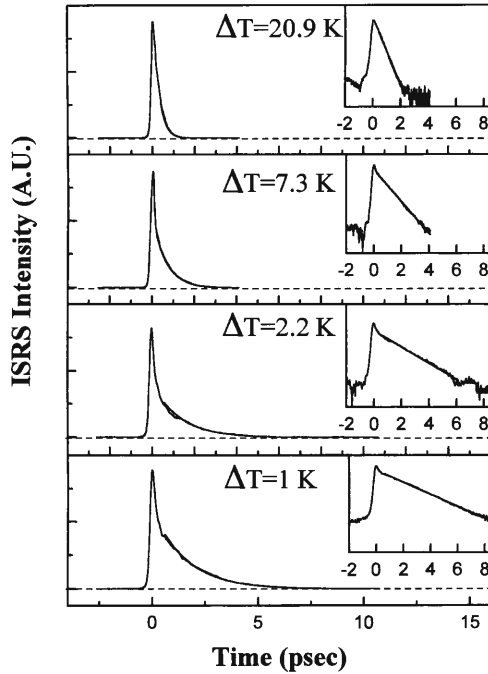


図1 KDPの強誘電性モードの実時間振舞。交差角度は $\theta = 2.66^\circ$ 。 $\Delta T = T - T_c$ 。

この振動は緩和モードがフォトンとの結合によって振動している（フォトンブランチに相当）と考えられ、その振動数は静的誘電率の発散に伴ってソフト化していると解釈できる。今回の実験では緩和モードのブランチは観測されなかった。数値計算によれば、緩和モードの緩和時間は波数が小さい領域では速くなることが予想され、この実験の時間分解能以下になってしまう。そのために今回の実験では観測されなかったと考えられる。

3 まとめ

フェムト秒モードロックレーザーシステムを用いてISRSを行い、KDPの強誘電性モードを励起して実時間で観測した。実験は二つの波数ベクトルの大きさで行われ、それらの結果は秩序・無秩序型の相転移機構で解釈できる。

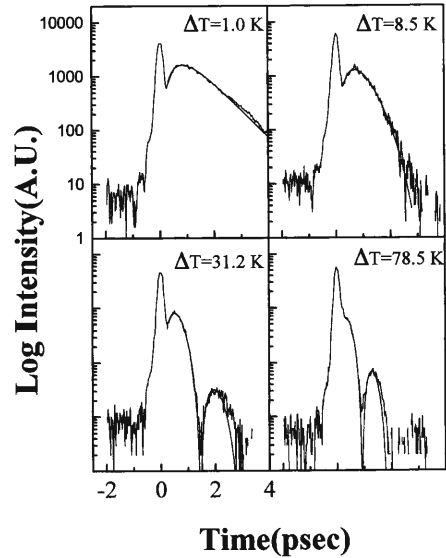


図2 低交差角度、 $\theta = 0.57^\circ$ でのKDPの強誘電性モードの実時間振舞。 $\Delta T = T - T_c$ 。

[参考文献]

- [1] I. P. Kaminov and T. C. Damen : Phys. Rev. Lett. **20** 1105 (1968).
- [2] P.S.Peeracy : Phys. Rev. Lett. **31** 379 (1973).
- [3] 富永靖徳、徳永正晴：固体物理 **18** 724 (1983).
- [4] S. Yoshioka, Y. Tsujimi and T.Yagi: J. Korean. Phys. Soc. in press.

導電性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体中に形成した 超分子カチオンの自己組織化構造

有機電子材料研究分野 芥川智行, 中村貴義

18-クラウン-6-エーテル (18C6) がアルカリ金属イオン (M^+) を包接して形成する超分子カチオンを伝導性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 錯体に導入し、結晶構造と電気伝導性を M^+ のサイズをパラメーターとして系統的に評価した。生体系のイオン輸送・分子イオノエレクトロニクス素子等の観点から興味深い人工イオンチャンネル構造に着目し、その分子組織化過程を制御する事を試みた。結晶化溶媒中における M^+ と 18C6 分子間の錯形成定数 ($\log K_c$) が、イオン捕獲型からイオンチャンネル型に至る超分子組織化構造を決定している事が示唆された。

1 はじめに

生体内における信号伝達機構の一つに、生体膜内のイオンチャンネルを H^+ ・ Na^+ ・ K^+ 等のイオンが流れる事で発生するイオン束流が挙げられる。生体イオンチャンネルは、大量のイオンを選択的に流す事が可能であり、さらにイオン束流の制御システムを併せ持つ高度な組織化構造体である^[1]。一方、人工イオンチャンネル構造では、イオン伝導度・開閉の揺らぎ・選択性・電位依存性の制御を有機合成的にデザインする事が可能であり、イオノエレクトロニクス素子の構築という観点から興味を持たれている^[2]。

ジチオレン系金属錯体である $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子は、 π 共役系が広がった平面構造を有し、その π - π 軌道間の重なりによって形成した1次元的なカラムは、良好な伝導パスを与える。さらに有機超伝導体の構成分子としても知られている^[3]。電子伝導性の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ カラムと人工イオンチャンネル構造が結晶中で共存した系は、イオン束流をトリガーとする電子伝導制御系のモデルとなり、新規なイオノエレクトロニクス或いはセンサー材料を構築する際の基礎概念を提出すると考えられる。

我々は、18-クラウン-6-エーテル (18C6) とアルカリ金属イオン (M^+) が作り出す様々なタイプの超分子カチオン構造を電子伝導性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ カラムに共存させた高伝導性ラジカル塩に注目してきた。本研究では、超分子カチオン構造の一つであ

る人工イオンチャンネル構造に主眼を置き、チャンネル型組織化構造を出現させる為の設計指針を提出すると共に、その検証を試みた。

2 $\text{M}^+_x(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_y$ 錯体

$\text{M}^+_x(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_y$ 錯体は、アセトニトリル (CH_3CN) 溶媒中に M^+ と 18C6 を共存させて $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ イオンを部分電解酸化する事で黒色単結晶として単離される。 M^+ を Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Cs^+ と変化させて得られる一連の錯体の電気伝導性と結晶構造を調べたところ、 $\text{M}^+=\text{Cs}^+$ の錯体が、18C6 と $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子の均一な積層構造から構成される人工イオンチャンネル型の超分子組織体を有する $\text{Cs}^{+0.8}(18\text{C}6)[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 錯体である事が示された。さらに、この錯体は約 20Scm^{-1} の高い室温電気伝導性を保持している事が明らかとなった。錯体中の Cs^+ は、非化学量論的に取り込まれており、18C6 分子の酸素原子が Cs^+ に対して上下方向からサンドイッチ型に 12 配位する事でイオンチャンネル構造を構築している^[4]。しかしながら、18C6 分子の空孔に対して大きなイオン半径を有する Cs^+ では、イオン束流の発生という点での興味は失われる。そこで、より小さなイオン半径を有する Li^+ , Na^+ , NH_4^+ イオンを含む系で、人工イオンチャンネル構造を発生させる事を試みた。

3 イオンチャンネルの設計

CH₃CNを溶媒として得られるNH₄⁺(18C6) [Ni(dmit)₂]₃錯体は、図1aに示される様に18C6分子の空孔内にNH₄⁺イオンが完全に捕獲された超分子カチオン構造を有している^[5]。この様なイオン捕獲型の超分子構造は、NH₄⁺に対する18C6分子の高い包接能力(logK_c=4)を考えると妥当な結果である。人工イオンチャンネル構造を発生させる為の作業仮説として、18C6分子のNH₄⁺に対する包接能の低下(logK_cの低下)を想定し、人工イオンチャンネル構造の自己組織化を検討した。錯形成時におけるlogK_c値の低下は、結晶化溶媒であるCH₃CNからより極性の高いCH₃CN-acetone (1:1) 或いはCH₃CN-H₂O(9:1) 混合溶媒系に変化させる事で行った。

CH₃CN-H₂O(9:1) 中、NH₄⁺と18C6の共存下で得られた結晶は、Cs⁺錯体と同様な組成を有すNH₄⁺_{0.7}(18C6) [Ni(dmit)₂]₂ である事が示され、その結晶構造解析から、NH₄⁺_{0.7}(18C6) 超分子カチオンが人工イオンチャンネルとして結晶内に組織化している事が確認された(図1b)。イオンチャ

ンネル中のNH₄⁺イオンは18C6分子平面に対して上下2カ所のサイトにディスオーダーして存在し、弱いNH₄⁺-O水素結合が18C6分子間を連結する事で人工チャンネル構造が形成している。M⁺=Li⁺とNa⁺の場合においても、イオンチャンネル構造への組織化が観測されており、前者の場合ではLi⁺が空孔内で運動している事が⁷Li-NMRの測定から明らかとなっている。

4 まとめ

導電性[Ni(dmit)₂]錯体の超分子カチオン構造に注目し、カチオン捕獲型構造を人工イオンチャンネル構造へ組織化させる事を試みた。錯形成定数(logK_c)をそのパラメーターとして用いる事で、logK_c(ca. 2)の低下が人工イオンチャンネル構造への自己組織化を誘起する事が示された。電子伝導性を有する系で、イオン束流の発生が可能な人工イオンチャンネル場の設計が予測可能となったが、生体イオンチャンネルで実現している大きなイオン束流の発生とその制御機構の導入が今後解決すべき課題である。

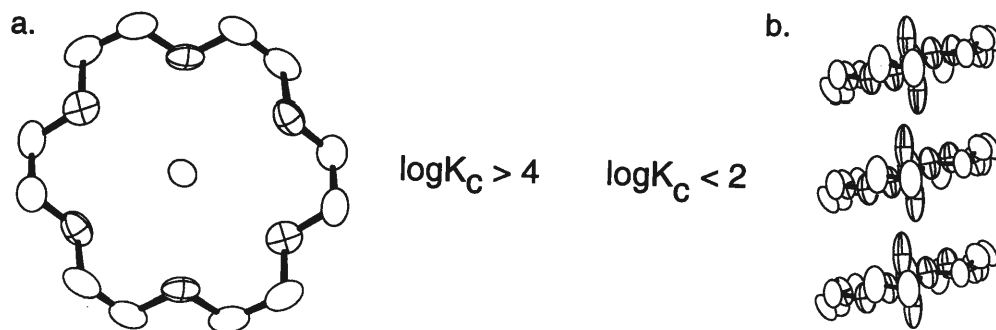


図1. NH₄⁺(18C6) 超分子カチオン構造。a) イオン捕獲型NH₄⁺(18C6) カチオン (logK_c=4)。b) イオンチャンネル型カチオン (logK_c=ca.2)。

[参考文献]

- [1] 小夫家芳明: 有機合成協会誌. 53, 451 (1995).
- [2] J. -M. Lehn: Supramolecular Chemistry (Eds. U. Anton), VCH (1995).
- [3] P. Cassoux. et al., Coord. Chem. Rev., 110, 115 (1991).
- [4] 芥川智行、中村貴義: 電子科学研究. 4, 75 (1996).
- [5] T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe, A. E. Underhill, Synth. Met., 86, 1861 (1997).

共役高分子の一次元電子による特異な光励起状態

有機電子材料研究分野 長谷川 達生

珪素原子によって構成された高分子・ポリシランの光励起状態を、第三高調波発生法を主とした非線形分光により調べた。光励起によって生成した電子と正孔が、高分子上でクーロン相互作用によって強く引き合う、一次元的な励起子状態の全貌が明らかになってきた。

1 はじめに

固体内の電子の運動が一次元方向にのみ閉じ込められた系は、通常の三次元系と比べ、電子間相互作用や電子-格子相互作用の効果が顕著となり、様々な興味深い性質を示す。中でも、共役高分子は、高分子鎖上で電子がかなり自由に動ける擬一次元半導体とみなせる物質群で、その一次元電子に由来する特徴的な伝導性^[1]や光機能性^[2]が、基礎・応用両面から活発に研究されている。

本稿では、共役高分子の光機能性を理解する基礎として、その光励起状態の全体像を明らかにするためにに行った研究成果について報告する。特に本研究では、主鎖が珪素原子によって構成され、図1上に示すように鋭い吸収スペクトルを示すシリコン高分子・ポリシランについて、第三高調波発生法を主とした非線形分光を行った。^[3-5]

擬一次元半導体に関してはこれまで、光励起により生成した電子と正孔の間のクーロン相互作用(励起子効果)が特異的に強くなると理論的に予想されていた^[6,7]が、その励起構造の全貌が実験的に明らかになった例はなかった。その理由は、共役高分子の示す吸収スペクトルが、幅の広い単一のピーク構造のみを示すものであったためである。本研究では、多光子遷移の特徴を活かした非線形分光を行うことにより、高次の励起状態を含む励起子構造の全貌を明らかにすることに成功した。

2 実験結果と考察

試料としては、室温でオールトランス構造の主鎖が安定な、ポリ-ジ-ヘキシルシラン(PDHS)のスピんキャスト膜を用いた。第三高調波発生法に

よる複素三次非線形感受率($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = |\chi^{(3)}|e^{i\phi}$)の測定では、各光子エネルギーにおいて、その絶対値($|\chi^{(3)}|$)と位相(ϕ)を評価した。図1下に、絶対値 $\cdot |\chi^{(3)}|$ スペクトルの実験結果を示す。図から分かるように、得られた非線形光学スペクトルには、1.15eV、1.5eV、及び2.1eV付近に三つのピーク構造が確認された。

これら構造はそれぞれ、ポリシランの一次元的な光励起状態に対する多光子共鳴構造である。まず、1.15eV付近の構造は、三倍のエネルギーに対して図示した吸収スペクトル(図1上)との比較から、一光子吸収に寄与する3.3eV付近の励起状態への三光子共鳴構造と同定され、また、2.1eV付近の共鳴構造は、二倍のエネルギーに対して図示した二光子吸収スペクトル(図1中)との比較から、4.2eV付近の一光子禁制・二光子許容の励起状態に対する二光子共鳴構造と同定された(図2)。

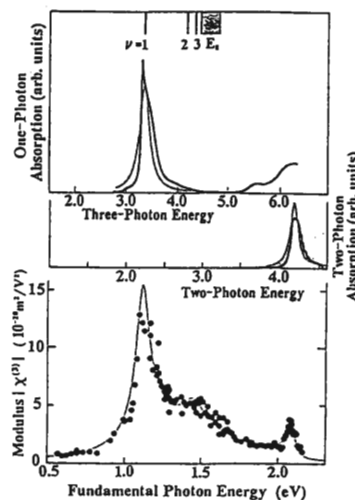


図1 一光子吸収(図上)、二光子吸収(図中)、及び複素三次非線形感受率の絶対値 $\cdot |\chi^{(3)}|$ スペクトル。

得られた非線形光学スペクトルにおいて、PDHSの光励起状態に関する新しい知見を与えた最も重要な共鳴構造は、1.5eV付近の肩の様な共鳴構造である。この共鳴構造は、一光子吸収スペクトルや二光子吸収スペクトルとの比較からはその起源が明らかとはならない、一見不思議な構造である。この構造の起源は、励起子理論や他の実験的証拠等から、4.5eV付近に位置する一光子許容の励起状態に対する三光子共鳴構造と同定される（図2）。

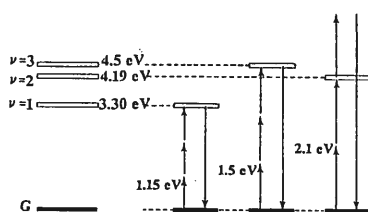


図2 絶対値・ $|\chi^{(3)}|$ スペクトルに現れた各ピーク構造における多光子共鳴光学過程

特にこの共鳴構造の観測によって得られた重要な結論は、一光子吸収スペクトルでは観測されないほど吸収強度の弱い励起状態が、非線形光学スペクトルでは明瞭に観測されるという事実そのものが、一次元系の光励起状態の特徴を捉えたものとなっている点にある。すなわち、擬一次元半導体では、光励起によって生じた電子-正孔の束縛状態（励起子状態）は、一次元水素原子状の波動関数（励起子包絡関数）をもつものになると予想される（図3）。一次元系では、強い励起子効果のため、基底状態からの遷移強度は第一励起子状態（図3； $\nu=1$ ）へと集中し、吸収スペクトルにはこの

状態への遷移のみが観測される。ところが、他の、吸収にかからないほど弱い励起状態（図3； $\nu=3$ ）でも、多光子遷移にもとづく非線形光学過程では、励起子状態間の強い遷移を経ることによって観測が可能となるのである。得られた非線形光学スペクトルの1.5eVピークは、 $g \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow g$ という多光子遷移における、 μ_{23} の遷移モーメントが非常に強いと観測されたと解釈出来る。

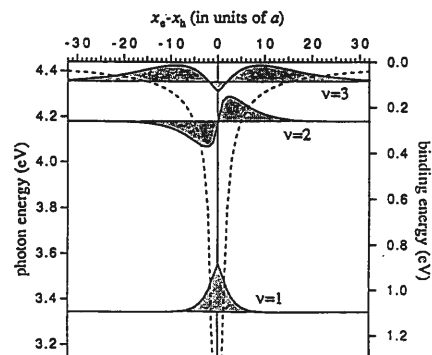


図3 一次元励起子モデルによって得られた、第一、第二、第三励起子の励起子包絡関数、束縛エネルギー。

3 まとめ

擬一次元半導体における光励起状態、一次元的な励起子状態の全体像が、シリコン高分子という現実の物質をその舞台として、初めて明らかとなった（図1最上部）。擬一次元半導体では、通常の吸収・反射スペクトル等の線形分光は分光手段として全く不十分であり、多光子遷移の特徴を活かした非線形分光が大きな威力を発揮する。

【参考文献】

- [1] A. J. Heeger, et al., Rev. Mod. Phys. 60, 781 (1988).
- [2] N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, Nature 382, 695 (1996).
- [3] T. Hasegawa, et al., Phys. Rev. Lett. 69, 668 (1992).
- [4] T. Hasegawa, et al., in Light Emission from Novel Silicon Materials, J. Phys. Soc. Jpn. Supplement, 63, 64 (1994).
- [5] T. Hasegawa, et al. Phys. Rev. B54, 11365 (1996).
- [6] S. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1989).
- [7] T. Ogawa and T. Takagahara, Phys. Rev. B43, 14325 (1991).

GaNAs混晶半導体の成長と物性評価

光材料研究分野 植杉克弘、末宗幾夫

V族にNを含んだ GaNAs 混晶半導体は従来の III-V 族混晶半導体とは異なる特異な特性を持っており、新しい半導体素子への応用が期待されている。本研究では有機金属分子線エビタキシ法を用いて GaNAs 混晶半導体の成長を試み、その物性評価を行ったので紹介する。

1 はじめに

近年、新しい半導体材料として GaAs や GaP 等の III-V 族化合物半導体に N を含んだ III-N-V 族混晶半導体が注目されている。この系では N の電気陰性度が他の As や P 等の構成元素に比べて約 2 倍と大きいため、N 組成の変化に対して大きなバンドギャップのボーイングを持つことが誘電バンド理論から予測される^[1]。GaNAs 混晶半導体のバンドギャップの誘電バンド理論計算値(実線)と、報告されている実験値^{[2]–[4]}を図1に示す。N 組成が小さい領域では N 組成の増加に伴いバンドギャップの大きなレッドシフトが生じている。さらに N 組成が増加すると、実験的には未だ確認されていないが、負のバンドギャップを持つ領域があり半金属化すると予測される。このように N 系 V 族混晶半導体は従来の III-V 族混晶半導体とは異なる特性を持っており、その応用により新しい半導体素子の開発が可能となると考えられる。しかし、現在は成長に効率の良い N 原料が無いこと、N の共有結合長が他の構成元素に比べて小さいため混晶化しにくい等の問題がある。本研究では、N 原料にモノメチルヒドラジン (MMHy) を用い、有機金属分子線エビタキシ (MOMBE) 法による GaNAs 混晶半導体の成長を行い、その物性評価を行った。

2 実験

MOMBE 法により半絶縁性 GaAs(001) 基板上に GaNAs 混晶半導体を基板温度 420 °C ~ 640 °C で成長した。Ga 原料はトリエチルガリウム (TEGa)、As 原料はトリスジメチルアミノヒ素 (TDMAAs)、N 原料は MMHy を用いた。GaNAs の組成は高分

解能 X 線回折測定、バンドギャップは透過測定により求めた。

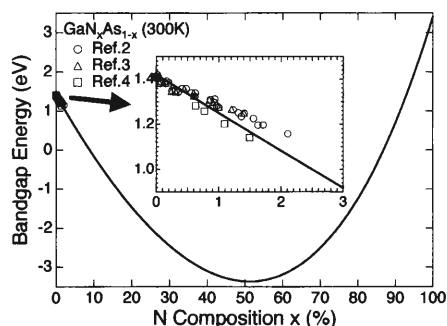


図1 誘電バンド理論による GaNAs のバンドギャップ(実線)と報告されている実験値の N 組成依存性。

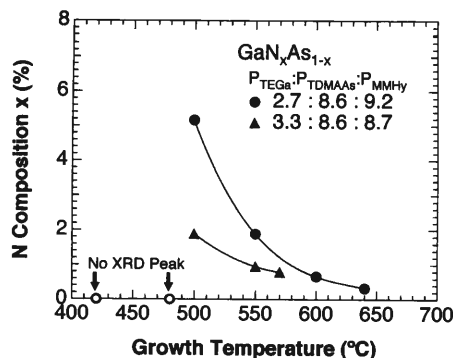


図2 GaNAs の N 組成の成長温度依存性。

3 結果と考察

図2は GaNAs の N 組成の成長温度依存性を示す。N 組成は成長温度が減少するにつれて増加しており、2%を超える GaNAs 膜の形成が可能であることがわかる。しかし基板温度が 500 °C 以下では GaNAs 膜からの X 線回折信号が観察されなく

なり、供給した原料ガスの分解効率の低下が生じて膜の結晶性が悪くなっている。高温でのN組成の減少は成長表面からのNの脱離が増加することにより生じている。基板温度の低温化とN原料供給量を増加することによりN組成の大きなGaNA_sの成長が可能ではあるが、基板とのヘテロ界面での格子不整合が大きくなり結晶性の劣化が生じた。本研究ではN組成約11%までのGaNA_s成長に成功した。

図3は観測したGaNA_sのバンドギャップのN組成依存性を示す。実線は誘電バンド理論値^[1]、点線はBellaicheらが第1原理により計算した結果^[5]を示す。N組成が1%まではこれまで報告されていた実験結果^{[2]-[4]}と同様に誘電バンド理論値に一致する。しかしN組成が増加するにつれ誘電バンド理論値からのずれが大きくなり、第1原理による理論値に近づくことがわかる。最近BiとTuらによりGaP基板上に成長したGaNA_sの特性が報告され同様な傾向が示されており^[6]、他の研究グループからもN組成の大きい領域では誘電バンド理論値からのずれが大きくなることが示されはじめている。これはN組成が小さい領域ではGaNA_s中のNが不純物として働く不純物ライクな領域か

ら、N組成の増加によりバンドライクな領域に変化していると考えられる。このようにGaNA_sは従来のIII-V族混晶半導体と違う特異な特性を持っており、それらを明らかにするためにはさらに研究を進める必要がある。

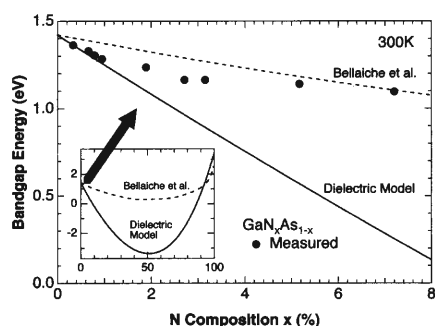


図3 観測したGaNA_sのバンドギャップのN組成依存性。

謝辞

GaNA_sの光学特性の測定は有機電子材料研究分野中村貴義教授に協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- [1] S. Sakai, Y. Ueta and Y. Terauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4413 (1993).
- [2] M. Sato, J. Crystal Growth 145, 99 (1994).
- [3] M. Weyers, M. Sato and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L853 (1992).
- [4] M. Kondow, K. Uomi, K. Hosomi and T. Mozume, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1056 (1994).
- [5] L. Bellaiche, S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B54, 17568 (1996).
- [6] W. G. Bi and C. W. Tu, Appl. Phys. Lett. 70, 1608 (1997).

ワイドギャップ半導体における伝導度制御

光材料研究分野 末宗 幾夫, 広瀬 淳, 大澤英明

昨今活発に進められている短波長光デバイスの研究は、ワイドギャップ半導体における伝導度制御のブレークスルーが大きな推進力となり、また現在もその進展を律速する大きな要因となっている。ここではこの伝導度制御に関する簡単なレビューと我々の取り組みについて紹介する。

1 まえがき

ワイドギャップ半導体は長い間基礎研究が続けられてきたが、II-VI族半導体は波長 520 nm の青緑色半導体レーザとして寿命 100 時間^[1]、窒化物半導体は波長 420 nm の青色半導体レーザとして寿命 3000 時間^[2]を記録するに到った。このような短波長レーザの実現は、それぞれの半導体における伝導度制御にブレークスルーがあって初めて可能になった^{[3],[4]}。しかし短波長レーザの実現した現在でもなお伝導度制御が重要であり、レーザ特性向上の鍵を握っている。II-VI族半導体ではエネルギーギャップの増大に伴う急激な実効アクセプター濃度の低下^[5]がレーザ発振波長の短波長化を困難にしているとともに、電極のオーミック接触はまだ課題が残されている。一方窒化物半導体でもオーミック接触が多くの研究者にとって大きな課題であり、レーザの連続動作を実現する障壁となっている。

以下では、ワイドギャップ半導体においてこのように伝導度制御が大きな課題となる物理的要因について述べる。また我々の進めている伝導度制御の取り組みについて解説する。

2 ワイドギャップ半導体ではなぜ伝導度制御が難しいか？

VLSI に用いられるシリコンはエネルギーギャップ 1.12 eV で発光波長は赤外領域であり、かつ間接遷移半導体であるため発光量子効率低い。シリコンよりイオン性の大きい II-VI、窒化物などの化

合物半導体ではエネルギーギャップが大きく、可視短波長領域での発光が可能となる。しかしこうした化合物半導体では、構成する陽原子と陰原子の比率がずれると、空格子点、配列がずれると、格子間位置原子、アンチサイト欠陥などの点欠陥が発生し、伝導度制御が困難になる^[6]。

以上は母体結晶の問題であるが、エネルギーギャップの増大に伴い不純物原子自体に関する問題も生じてくる。例えば、伝導度制御のために不純物を添加する際の不純物原子の固溶限界^[7]、不純物エネルギー準位の活性化エネルギーの増大による自由キャリア活性化率の低下、水素原子による不純物原子の不活性(中性)化^[8]、不純物原子の格子位置の緩和による活性化エネルギーの増大^[9]などがその例として挙げられる。

以上の例は用いる不純物原子と母体結晶の関係によっても変わるが、より一般的な伝導度制御の限界を考える上で、両極性真性欠陥モデル^{[10],[11]}は有益な示唆を与えてくれる。図 1 は IV 族, III-V 族, II-VI 族半導体の相対的なエネルギー関係を示したものである^[11]。各半導体のエネルギー基準はフェルミレベル安定化エネルギー (E_{FS}) として知られ、フェルミエネルギーがこのエネルギー位置 E_{FS} にあるときに結晶構造が最も安定化すると考えられる。これらの結晶に不純物を添加すると、フェルミエネルギーが E_{FS} からずれてくるが、このずれが大きくなるとフェルミレベルの移動を抑えるように真性欠陥が自動的に生じて伝導度を自己補償すると考えるのが両極性真性欠陥モデルである。実際、多くの半導体における p 型, n 型不純物添加限界はこのフェルミエネルギーのシフトと

強い相関を示し^[11], E_{FS} から遠いバンド側で伝導度制御が困難になる傾向を示す。ワイドギャップ半導体では特にバンド端が E_{FS} から遠くなりやすく, 伝導度制御が大きな課題となってくる。

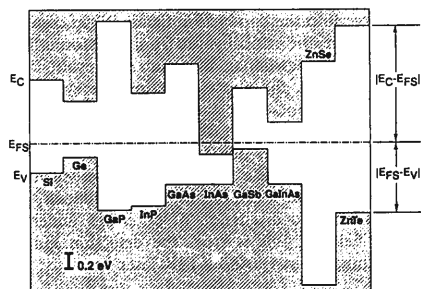


図1 VI族, III-V族, II-VI族半導体のフェルミレベル安定化エネルギーとバンド端の相対的なエネルギー関係^[11]。

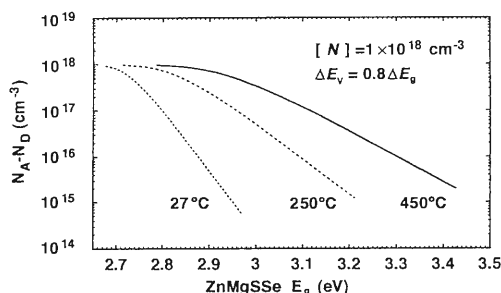


図2 両極性欠陥モデルによる実効アクセプター濃度の成長温度による改善の予測^[13]。

3 光材料研究分野での取り組み

3.1 両極性真性欠陥モデルにもとづいて

II-VI族半導体ではZnMgSSe系が短波長レーザ研究の中心となっているが, そのエネルギーギャップが増加するにつれて添加可能な実効アクセプター濃度が大幅に減少してしまう問題がある。この現

象も E_{FS} からフェルミレベルが離れていくことを考慮した両極性真性欠陥モデルで説明できる^[12]。このような傾向は単純なアクセプターの添加では避けることができないが, それでも半導体作製条件で改善される可能性は残っている。図2は両極性真性欠陥モデルにおいて, 成長温度の違いを考慮して計算したZnMgSSeのアクセプター濃度ドーピング限界である。この結果から, 基本的には成長温度を上げることによって実効アクセプター濃度は向上できることがわかる^[13]。実験的な確認は今後の課題である。

3.2 ZnTe:Liのデルタドーピング

図1からもわかるように, ZnSeではn型ドーピングしやすい一方, ZnTeではp型ドーピングしやすい。そこで非常に薄いp-ZnTeをZnSe層に埋め込んで実効的にp型ZnSeを形成する試みを行っている。具体的には1/3分子層のLiドーブZnTeをZnSe 10 nmおきに挿入し, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の実効アクセプター濃度を得ている^[14]。

3.3 LiとI(ヨウ素)の同時ドーピング

以上通常のドーピングでは, ある程度の濃度以上で不純物を補償する真性欠陥が生じ実現できる伝導度に限界が生じることを述べた。これは格子中の不純物原子が不安定化するためとも言えることができる。こうした観点から, ドナーとアクセプターの同時ドーピングによりアクセプター原子を安定化し, 伝導度の限界を向上できる可能性が最近第一原理計算にもとづいて議論されている^[15]。現在その可能性を実験的に検討するため, LiとIの同時ドーピングを行っており, Liのみではn型になる不安定を示すのに対し, 同時ドーピングではp型反転することが確認できた^[16]。

[参考文献]

[1] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, Electron. Lett. 32, 552 (1996).

[2] S. Nakamura et al, Proc. Second Int. Conf. Nitride Semiconductors(Tokushima, October 27-31, 1997) p. 444.

- [3] K. Ohkawa, T. Karasawa, and T. Mitsuyu, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L152 (1991).
- [4] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L139 (1992).
- [5] H. Okuyama, Y. Kishita, T. Miyajima, A. Ishibashi, and K. Akimoto, Appl. Phys. Lett. 64, 904 (1994).
- [6] A. Garcia and J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. 74, 1131 (1995).
- [7] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides, J. Cryst. Growth 117, 704-709.
- [8] A. Kamata, H. Mitsuhashi, and H. Fujita, Appl. Phys. Lett. 63, 3353 (1993).
- [9] D. J. Chadi and K. J. Chang, Appl. Phys. Lett. 55, 575 (1989).
- [10] W. Walkiewicz, Phys. Rev. 37, 4760 (1988).
- [11] E. Tokumitsu, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 5, L698 (1990).
- [12] K. Kondo, H. Okuyama, and A. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 64, 25, 3434 (1994).
- [13] K. Hirano, I. Suemune, and G. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L37 (1997).
- [14] J. Hirose, I. Suemune, K. Uesugi, M. Hoshiyama, and T. Numai, 1997 Electronic Materials Conf. (Fort Collins, June 25-27, 1997) V8.
- [15] 山本哲也, 吉田 博, 固体物理, 32, 59 (1997).
- [16] 大澤英明, 鈴木英機, 俵 毅彦, 広瀬 淳, 末宗幾夫, 町田英明, 下山紀男, 1997年秋季応用物理学会 (1997年10月2-5日) 2a-V-8.

C-H...O水素結合 -有機結晶の構造制御を目指して-

量子機能素子研究分野 川俣 純

C-H...O水素結合は、有機結晶の構造に様々な影響を与えていることが指摘されはじめています。我々は、X線により共役ケトン化合物の結晶構造を解析した結果、これら化合物においてもC-H...O水素結合が分子配列決定の舵取り役として重要な役割を果たしていることをはじめて明らかにした。

1 はじめに

近年、 π 電子共役系をもつ分子を用いた、様々な機能性材料の開発が盛んに行われている。優れた機能の発現には、構成要素となる分子の性能を高める事は勿論、個々の分子のもつ性質を十分に生かせるように結晶中で分子が配列することが要求される。

有機結晶中の分子配列を決定する要素としては、(1) 最密充填則、(2) 水素結合 (O-H...O、N-H...O など) ネットワーク、(3) 静電エネルギーの3つが古くから知られている。しかし、有機分子の形状は複雑で、これらの要素を満たした上でも取りうる分子配列が幾通りもあるため、任意の物質の結晶構造を予測することは未だ不可能である。

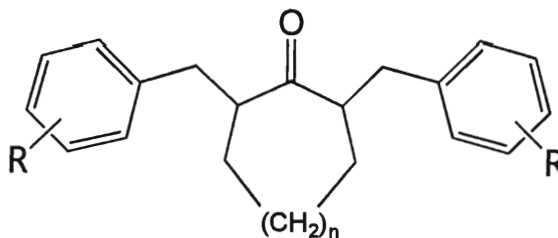
2 C-H...O水素結合とは？

近年、結晶構造データベースの統計的解析や、IR・NMRなどによる研究に立脚し、C-H...X (X=O、N、ハロゲンなど) 間に引力的な相互作用があることを示唆する報告が相次ぎ、議論を呼んでいる^[1]。この相互作用は、エネルギー的には極めて微弱であるものの、旧知の水素結合 (O-H...O、N-H...O など) と、幾何学的・分光学的特徴などの点で酷似していることから、「C-H...X水素結合」^[1]と命名され、その存在が広く受け入れられつつある。C-H...X水素結合は、前述の結晶構造を決める3要素を満たした幾通りもの分子配列の中から、ある特定の配列を導く舵取り役として重要な役割

を果たすことも指摘されている。^[1]

3 BBCA 誘導体

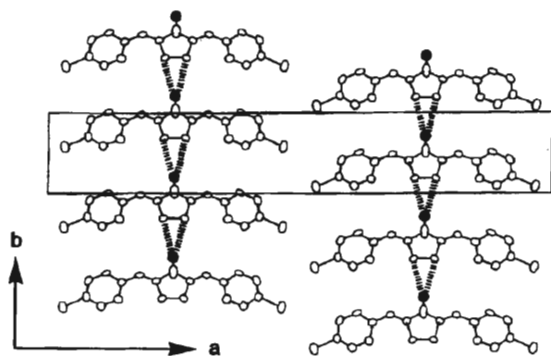
当研究分野ではこれまでに、ビス(ベンジリデン)シクロアルカノン (BBCA) 誘導体 (構造式) が極めて高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとり、2次非線形光学材料の基本骨格として優れていること^[2]、および、その2次非線形光学特性が極めて優れていること^[3,4]を明らかにしてきた。



構造式、BBCA 誘導体

BBCA 誘導体の分子は、多少なりとも折れ曲がった形状のため、最密充填則に従えばある程度高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとることが期待されていた。しかしながら、分子の折れ曲がりの度合いが小さいシクロペンタノン誘導体も極めて高い確率で対称中心を持たない結晶構造をとるため、BBCA 誘導体の結晶構造の特徴を最密充填則だけでは十分に説明できなかった。そこで、BBCA の結晶構造の特徴をより詳しく調べるために、10種類の誘導体についてX線による結晶構造解析を行った。

得られた結果の一例として、2,5-bis(4-bromobenzylidene)cyclopentanone(BrBCP)のパッキングを図に示す。分子間の short contact に着目し、解析した結晶構造を注意深く検討したところ、図中に点線で示した、カルボニル基の酸素と隣接する分子のシクロアルカノン環上の sp^2 炭素に隣接する sp^3 炭素との間に $C-H\cdots O$ 分子間相互作用が存在することを、10 誘導体のうち 8 誘導体から共通に見出した。特に、 sp^3 炭素周辺の立体障害が少ないシクロペンタノン (BBCP) 誘導体については、解析した 5 種すべての誘導体にこの分子間相互作用が認められ、その $C\cdots O$ 距離は 3.29~3.37 Å と酷似した値であった。この $C-H\cdots O$ 分子間相互作用により、BBCA 分子は図に示したような 1 次元鎖を形成し、head-to-tail 型のパッキングとなるため、対称中心を持たない結晶構造をとりやすいものと考えられる。



図、BrBCP のパッキング

分子構造が似ている既知の物質と BBKA 誘導体の物理化学的性質の比較より、この $C-H\cdots O$ 分子間相互作用は、最近報告が相次いでいる $C-H\cdots O$ 水素結合の一種であるとの結論に至った。この発

見は、 sp^3 炭素とカルボニル酸素間という弱いプロトドナーとアクセプター間でも $C-H\cdots O$ 水素結合が存在し、結晶中の分子配列決定に作用していることを示した最初の研究である。

4 類似化合物の結晶構造

共役ケトン化合物は、2次の非線形光学材料として適した結晶構造をとる例が多いことが知られていたが、その理由の明確な説明はなされていなかった。そこで、2次の非線形光学材料として報告されている他の共役ケトン化合物の、X線による結晶構造データを注意深く再検討した。その結果、他の共役ケトンの結晶構造からも、BBKA 誘導体と同様の $C-H\cdots O$ 水素結合が高頻度で見いだされ、 $C-H\cdots O$ 水素結合が対称中心を持たない結晶構造発現に関係していることがわかった。

5 おわりに

本研究では、共役ケトン化合物の結晶構造の特徴が、 $C-H\cdots O$ 水素結合の概念を導入することによりかなり説明できることを明らかにした。だが、与えられた任意の分子について、その結晶構造を予測する手法の確立までの道は未だ険しい。電荷移動相互作用、配位結合などの局所的なエネルギーの取り扱いや、分子の変形の自由度に関する考察など、まだまだいくつもの難関を乗り越えなければならないだろう。しかし現在、我々も含めた多くの研究者による地道な努力が続けられており、今後道は徐々に開けていくものと考えられる。

本研究は、理学研究科、稲辺保教授との共同研究である。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

【参考文献】

- | | |
|--|---|
| <p>[1] Desiraju, J. R., Acc. Chem. Res. 1991, 24, 290-296.</p> <p>[2] Kawamata, J., Inoue, K., et.al. Jpn. J. Appl. Phys. 1992, 31, 254-258.</p> | <p>[3] Kawamata, J., Inoue, K., Inabe, T. Appl. Phys. Lett. 1995, 66, 3102-3104.</p> <p>[4] Kawamata, J., Inoue, K., Inabe, T., Kiguchi, M., Kato, M., Taniguchi, Y., Chem. Phys. Lett. 1996, 249, 29-34.</p> |
|--|---|

メゾスコピックパターンを有する高分子薄膜 -表面プラズモン共鳴法による構造評価-

分子認識素子研究分野 西川雄大, 下村政嗣

Max-Planck-Institute for Polymer Research Wolfgang Knoll

我々は、自己組織化能を有する高分子を利用することによりメゾスコピック領域のサイズを持つパターンを高分子薄膜に導入することに成功している。本論文では、ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜について、(1) ネットワーク構造の導入を W/O エマルション法により試みたこと、(2) ネットワーク構造を有する高分子薄膜の 3 次元トポグラフィおよび光学的膜厚を原子間力顕微鏡および表面プラズモン共鳴法により評価した結果について報告する。

1 はじめに

我々は「分子の自己組織化能」を利用することによりメゾスコピック領域のサイズを持つパターンを高分子薄膜表面に導入することに成功している。それは、薄膜の形成過程において生じる様々な準安定構造を固定化して得られるパターンである。例えば、ポリイオンコンプレックスの稀薄溶液をガラス基板上にキャストして得られるフィルムには 3 種類のパターン（ドット、ライン、ハニカム）が現れる^[1]。ハニカム状ネットワーク構造はポリイオンコンプレックス溶液の蒸発過程に伴って生じる微小水滴の最密充填構造をテンプレートにして形成される。本論文では、ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜に着目し、薄膜作製方法および薄膜の表面構造について検討した結果を報告する。

2 ハニカム状ネットワーク構造を有する高分子薄膜の作製

ハニカム状ネットワーク構造を有する薄膜を作製するためには、そのテンプレートとなる微小水滴の最密充填構造を作らなければならない。この微小水滴は水滴表面に吸着した高分子単分子膜により安定化されている。微小水滴をあらかじめポリマー溶液中に分散させることができれば、基板

上での水滴の固定化によりハニカム状ネットワーク構造を持つ薄膜が得られると考えられる。図 1 (a) に示す両親媒性高分子 (Lac-polymer^[2]) を乳化剤として用い W/O エマルションを調製し、ハニカム状ネットワーク構造を持つ薄膜の作製を試みた。Lac-polymer は崩壊圧の高い力学的に安定な単分子膜を気-水界面において形成することが既に明らかにされている^[2]。

W/O エマルションは Lac-polymer 溶液（溶媒；ベンゼン、ポリマー濃度；0.4 mg/mL）に超純水を分散させて調製した。ガラス基板上に塗布したエマルション液滴（40 μ L）にアルゴンガスを吹き付けて、フィルムを作製した。エマルションの水分含有率が 2.5 %V/V 以上の場合、ネットワーク構造が形成される。（図 1 (b)）Lac-polymer 溶液を用いて高湿度下で作製した薄膜（図 1 (c)）とは異なり、ネットワークの形状の不均一性が目立つ。その原因として、水滴のサイズの不均一性、水滴の不安定性に基づく合一化（coalescence）や崩壊などの理由が考えられる。

図 2 はネットワーク構造の網目の大きさがエマルション中の水滴のサイズに依存することを示す。水分含有量が 5 %V/V のエマルションを用い、銀あるいは金を蒸着したガラス基板を用いてフィルム作製を試みた。図 2 (b) の薄膜の調製に使用したエマルションは、図 2 (a)、(c) の薄膜の調製に用いたエマルションを 1 週間、室温（20°C）下

で放置したものである。(a) の薄膜における網目のサイズ平均 $5\mu\text{m}$ が (b) の薄膜では平均 $15\mu\text{m}$ まで変化している。網目のサイズ変化は、エマルション内に分散した水滴が凝集し合一化したことによると考えられる。Lac-polymer 溶液を用い高湿度下で作製した薄膜では網目サイズの顕著な変化は見られなかった。

3 表面プラズモン共鳴法による高分子薄膜の構造評価

図2に示した薄膜の表面構造は原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。AFM像中 (図2 (c)) に棒線で示した部分の断面プロファイルからは、ネットワークの網目の内部におけるポリマー薄膜の有無は明らかでない。この点を明らかにするため、表面プラズモン共鳴法による薄膜の光学的厚さの評価を試みた。

表面プラズモン共鳴顕微鏡 (SPM) を用いると、

金薄膜を蒸着したガラス基板上に作製した Lac-polymer 薄膜 (図2 (c)) の網目の内部をプラズモン共鳴のコントラスト像 (図3 (a)) として観察することができた。SPMの解像度はプラズモンの伝搬長 (金蒸着基板の場合、 $10\mu\text{m}$) によって決まるため、AFM像 (図2 (c)) 中の網目の全てが SPM像の中に現れるわけではない。ネットワーク部分はプラズモンの励起が観測されなかった。ネットワーク構造の幅および高さがプラズモンの伝搬距離および深さ方向の到達距離 (共に入射光波長 (632.8 nm) のおよそ半分の長さ、約 300 nm) よりも大きいためである。図中に示した網目の部分 (void; 1、2、および3) は 44° 付近に共鳴角を示した。これら網目の位置での反射率の入射角依存性はフレネルの理論によりうまく再現できた (図3 (b))。求められた膜厚は void (1) 3.2 nm 、void (2) 6.1 nm 、void (3) 5.1 nm であった。この結果は網目の部分に高分子薄膜が存在することを示唆する。

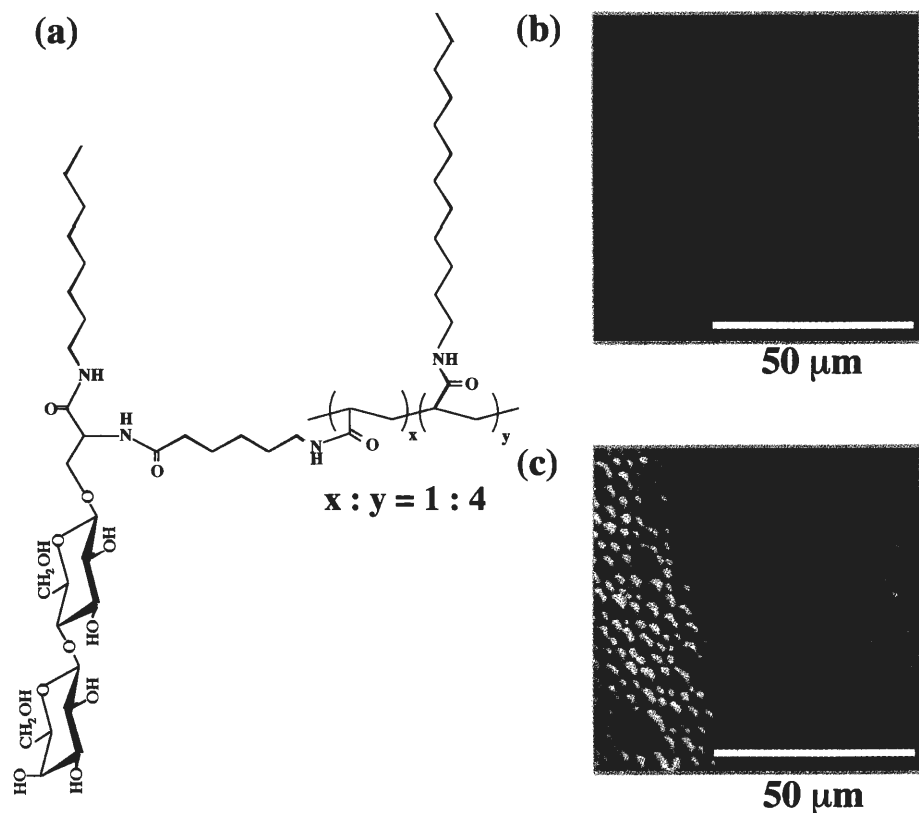


図1 (a) Lac-polymer の化学構造式。(b) W/Oエマルションから調製したキャストフィルムの表面構造。(c) Lac-polymer 溶液から調製したキャストフィルムの表面構造。

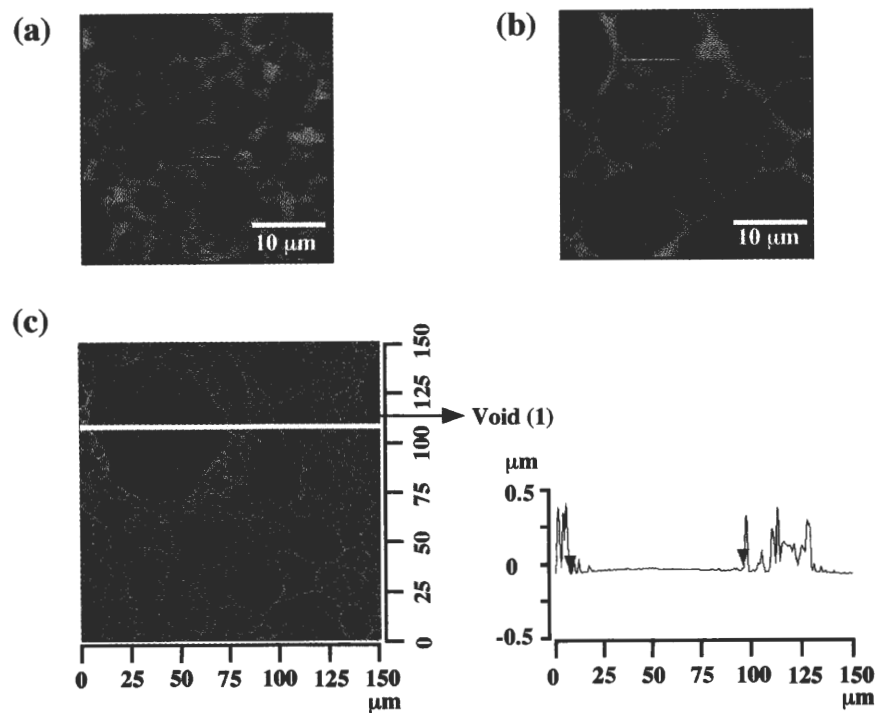


図2 W/Oエマルションから調製したキャストフィルムの原子間力顕微鏡イメージ。

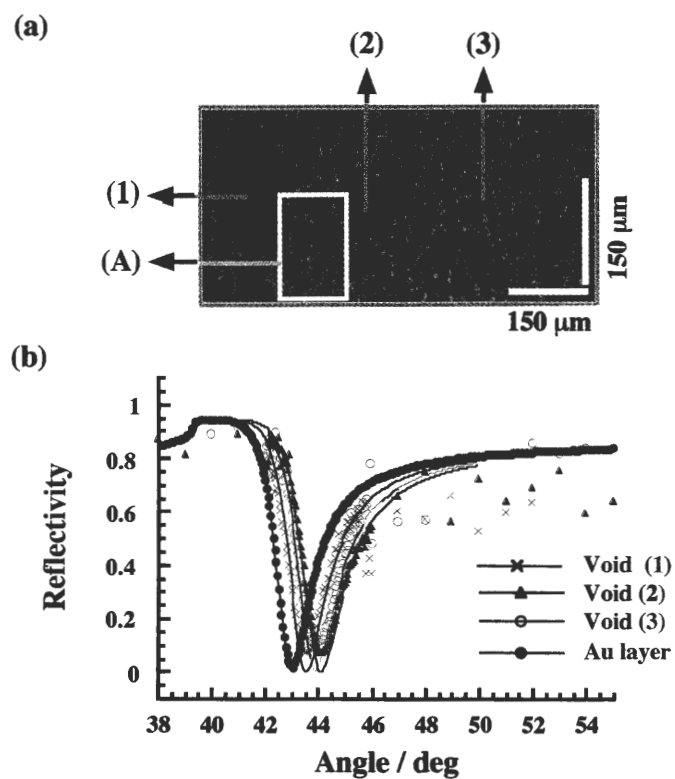


図3 (a) W/Oエマルションから調製したキャストフィルムの表面プラズモン共鳴顕微鏡イメージ。(b) (a) 中 (1)、(2)、および (3) における反射率の入射角依存性。

4 まとめ

ネットワーク構造を有する高分子薄膜の作製にエマルション法を用いることで、ネットワーク構造の網目サイズに顕著な変化を誘起することができた。水滴サイズの均一化、安定化などの問題点

を改善できれば、エマルション法はネットワーク構造の制御において極めて有用になると考えられる。表面プラズモン共鳴法による薄膜の構造評価からは、高分子薄膜の上にネットワーク構造が形成されていることが示された。

[参考文献]

[1] 丸山則彦、Olaf Karthaus、下村政嗣 電子科学研究 第4巻 90 (1996)

[2] 兼丸美和、北海道大学大学院理学研究科修士論文 (1997)

光診断学—分子から生体まで

超分子分光研究分野 田村 守

近赤外分光法を中心として、生体の生理機能、特に脳機能解明のいくつかの例と、散乱系における光の挙動の研究を示した。時間分解計測法及び光C Tの現状を紹介し、今後蛍光相関法等による単一分子検出、単一分子診断の生体への応用の可能性を示した。今後の医用光学の展望を行った。

1 はじめに

近年レーザーを中心とした種々の光学技術を医学・生物学へ応用する試みは多大の興味を持たれ、特に近赤外光を利用した生体組織の酸素モニターの臨床応用の成功とその実用化は新しく光を用いた医療診断—Optical Diagnosis—の可能性を拓いたといえる。この光診断法は生体組織特有の種々の光学パラメーターを計測することで、生理的、生化学的状態の把握、あるいは病態の検出を行うものである。以下ではこの光診断のいくつかのトピックスとこの技術の基本をなしている不均一散乱系での光の振る舞いをまとめてみる。

2 近赤外光を中心とした不均一散乱系での巨視的及び微視的ベールランバート則

一般に生体組織に代表される不均一散乱系では入射光強度と拡散反射あるいは拡散透過光強度との関係は波長 λ の光に対して以下のようにベールランバート則で近似される。

$$\log\{I_0(\lambda)/I(\lambda)\} = \sum \varepsilon_i(\lambda) \cdot C_i \cdot \beta(\lambda) \cdot D + S(\lambda) \quad (1)$$

ここで $I_0(\lambda)$ 、 $I(\lambda)$ は入射、及び拡散透過（反射）光強度、 $\varepsilon_i(\lambda)$ 、 $C_i(\lambda)$ は i 番目の吸収成分のモル吸収係数、モル濃度、 D は測定試料の物理的厚さ、 $\beta(\lambda)$ は見かけの光路長の補正項、 $S(\lambda)$ は散乱のみの光の減衰項である。従って $\beta(\lambda) \cdot D$ が真の光路長（pathlength）である。式(1)は実際の生体試

料で成立することは確認されている。 $\beta(\lambda) \cdot D$ は以下に述べる時間分解計測法で実測できる。

通常の生体では近赤外領域の光の吸収物質は血液である。この場合、式(1)は酸素化ヘモグロビン (HbO_2) と脱酸素化ヘモグロビン (Hb) の2つの成分であり、

$$\begin{aligned} \text{Abs} &= \log\{I_0/I\} \\ &= k_1[\text{HbO}_2] + k_2[\text{Hb}] + S \end{aligned} \quad (2)$$

で実験的に k_1 、 k_2 、 S を求めることにより、 $[\text{HbO}_2]$ 、 $[\text{Hb}]$ の変化を吸光度変化から求められる。この原理では絶対値は求まらないが相対変化を与えるため、脳機能計測等に広く応用されている。

3 時間分解計測法による絶対値測定

従来の連続光を用いた計測法では生体内部を多重散乱してきた光子の光路長が決定できないため、ひとつの検出点の情報からは吸光度変化しか求められない。これに対しピコ秒領域の時間分解計測からこの絶対値が求め得る。

散乱系における微視的なベールランバート則は

$$f(l) = f_0(l) \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad (3)$$

と書ける。ここで $f(l)$ 、 $f_0(l)$ は吸収が存在する時及び存在しない時の分布関数、 l は個々の光子の光路長、 ε は吸収係数である。式(3)は時間測定では光子の飛行時間、 t と $l = vt$ (v :その系での光速) で time-of-flight から求められる。従って、

$$f(t) = f_0(t) \cdot 10^{-\varepsilon Cvt} \quad (4)$$

となる。2つの異なる波長 (λ_1, λ_2) に対して近赤外領域において、

$$f_0^{\lambda_1}(t) \doteq f_0^{\lambda_2}(t) \quad (5)$$

が成立するような近い波長を選ぶと (通常 10 nm 前後)

$$\begin{aligned} \text{Abs}_{\lambda_2-\lambda_1}(t) &= \log \{f^{\lambda_1}(t)/f^{\lambda_2}(t)\} \\ &= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)Cvt \end{aligned} \quad (6)$$

と書け、 $f_0(t)$ (吸収のない時の散乱分布関数) を消去できる。式(6)は、

$$\begin{aligned} \Delta \text{Abs} &= \text{Abs}_{\lambda_1-\lambda_2}(t)/vt \\ &= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)C \end{aligned} \quad (7)$$

となり、この波長 (λ_1, λ_2) の時間応答曲線の傾き (言い換えると単位的时间すなわち単位長さに対する吸光度) が求まる。この手法を用いて人の腕やブタ頭部での HbO_2 、 Hb 、酸素飽和度の絶対値が求められた。

4 光による医用診断

式(3)は散乱系において吸収と散乱は独立事象であることを意味する。この独立性は、今後、吸収測定以外に蛍光やリン光の測定、また、散乱係数の測定に有用である。蛍光の測定として自家蛍光を利用したり、最近では“光造影剤”の開発も試みられている。散乱係数、 $\mu's$ は細胞の状態で大きく変わることが予測されており、今後の幅広い応用が期待される。

5 生きた生体での分子診断

蛍光相関分光法 (FCS) は数 μl の volume で数個の分子を検出し得る。この手法は細胞 (～数 μm の大きさ) の中の局所の特定の物質の同定やその運動を追跡できる可能性を持つ。今後、この分子レベルの光診断を実際の生きた生体の細胞レベルに応用する新しい試みを次の目標としたい。最終的に巨視的な人体から細胞内の 1 分子検出まで行い、新しい研究分野—医用光学の開拓を目指す。

アルカリ金属イオンに応答する 蛍光性イオンプローブの分子設計と蛍光特性

細胞機能素子研究分野 神 隆

我々は、細胞内のナトリウム、カリウムイオンの濃度変化を蛍光法で測定する目的で、高感度な蛍光性イオンプローブの開発を進めている。新規蛍光プローブとして、フェノールとアルデヒドの環状オリゴマーであるカリックスアレーンを基本骨格とする化合物の合成をおこなった。3種類の蛍光プローブについて、分子設計の指針およびそれら化合物の蛍光特性を紹介する。

1 はじめに

我々は、カリックスアレーン^[1]をアルカリ金属イオンに対する蛍光指示薬として応用する目的で、蛍光色素の導入によるカリックスアレーンの機能化を進めている。カリックスアレーンはフェノール性水酸基を持っているため、各種の蛍光色素を導入することが容易である。今回、アルカリ金属イオンに応答する蛍光性カリックス^[4]アレーンとして、

1. 分子内自己消光の解消による蛍光変化
2. エキシマーおよびモノマー発光の強度比の変化による蛍光変化
3. 分子内蛍光エネルギー移動の効率変化による蛍光変化、

に基づくプローブを設計、合成した。

カリックス^[4]アレーンのエステル誘導体はナトリウムイオンに選択的な錯形成能をもつイオノフォアである^[2]。イオンの配位部位はフェノールとカルボニル基の酸素原子であり、錯形成によってカルボニル基の再配向がおきる^[3]。図1には、錯形成におけるコンホメーション変化の様子を模式的に示した。本研究では、錯形成によるカリックスアレーンのコンホメーション変化を蛍光変化から読み出すために、末端アルキル基の位置に蛍光色素を導入したプローブを設計した。

2 分子内自己消光の解消を利用したプローブ

蛍光分子が高濃度に存在すると、蛍光分子間の衝突などによる無輻射遷移の割合が増し自己消光（濃度消光）がおこる。自己消光は、分子内に蛍光分子を複数個ラベルした場合にも起こりうる。図2には、このような考えから設計した蛍光性カリックス^[4]アレーンとして化合物1を示した。分子内での消光の程度を知るために、蛍光色素を1分子導入した化合物も同時に合成し、蛍光強度の違いから消光の度合いを見積もった。その結果、分子内に2個のアンスロイル基を導入した場合は、約30%程度の自己消光が起きていることがわかった。化合物1ではナトリウムイオンの添加に対して、アンスロイル基の発光強度は増大し、自己消光の解消が観測された（メタノール中）。蛍光色素を1分子導入しただけの化合物では、同様の実験においてアンスロイル基の蛍光強度は全く変化しなかった。

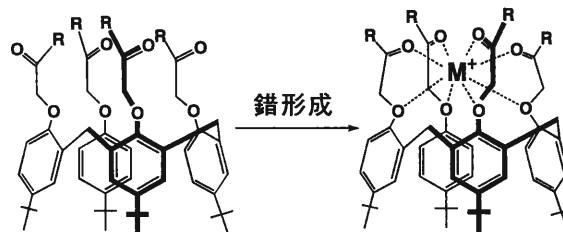


図1 カチオンとの結合によるコンホメーション変化

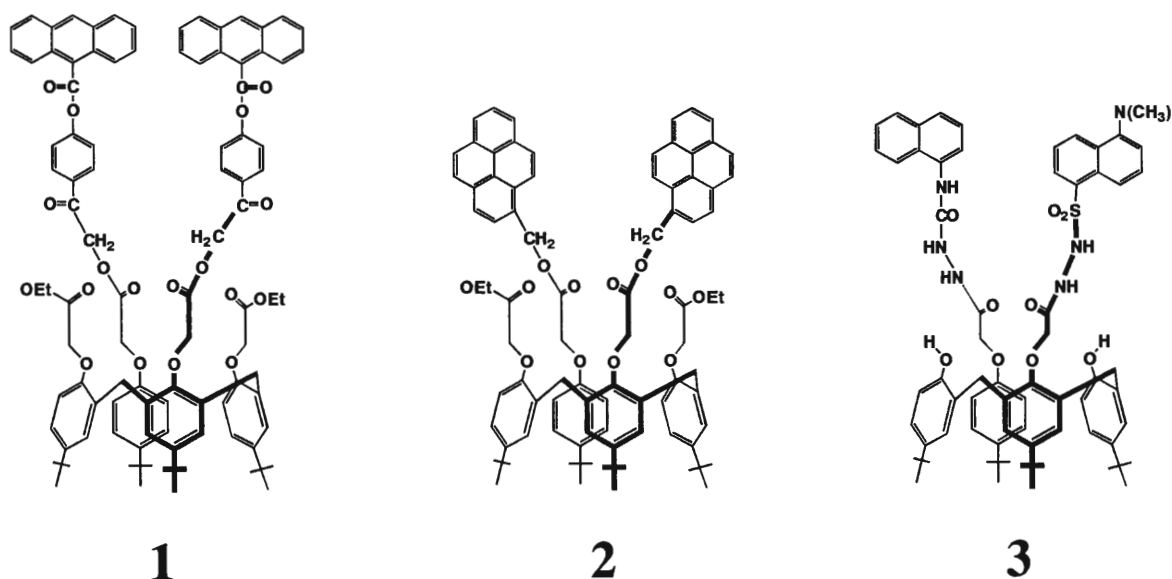


図2 カリックス[4]アレーンを骨格とする蛍光イオンプローブ

3 ピレンのエキシマー/モノマー発光強度の変化を利用したプローブ

ピレンの蛍光には、モノマーからの発光の他にエキシマー（励起状態での2量体）からの発光がある。エキシマー形成はピレン分子間の遷移モーメントのカップリングに起因しており、その発光の強度は、ピレン分子間の距離・配向に極めて敏感である。そこで、ピレンのモノマーとエキシマーの蛍光強度が錯形成後のコンホメーションによって変化するような蛍光性カリックス[4]アレーンを設計した（図2の2）^[4]。実際この化合物では、モノマー/エキシマー発光の強度比はナトリウムイオンの添加により大きく変化した（メタノール中）。¹H NMR の測定からは、錯形成後にピレン間の距離が増大し、環電流の影響によるケミカルシフトの寄与が消失することが確認された。

4 蛍光励起エネルギー移動の効率変化を利用したプローブ

ナフチル基をドナーにダンシル基をアクセプターとして導入したカリックス[4]アレーンを設計した

（図2の3）。この化合物においても、ピレンのモノマー/エキシマーの蛍光変化と同様、カリックスアレーンのコンホメーション変化によってドナー/アクセプター蛍光の強度変化が期待される。励起エネルギー移動を利用する分子設計は、ドナーとアクセプターの組み合わせを選ぶことより励起波長が変えられる利点がある。化合物3の蛍光スペクトルは、ドナーであるナフチル基由来の340 nm 付近の発光とアクセプターであるダンシル基の500 nm 付近の発光の2つが観測された。ナトリウムイオンを添加すると、ナフチルからの発光強度は減少し、ダンシルの発光は短波長シフトしながら、その強度が増加する（メタノール中）。これは、錯生成後のコンホメーション変化により、2つの蛍光色素間での励起エネルギー移動の効率が変化したものと解釈される。

5 おわりに

新規な蛍光イオンプローブとして3種類の例を示したが、生体系での測定を考えた場合、蛍光励起エネルギー移動の効率変化を利用したデザインがもっとも有効であると考えられる。このようなプローブでは、ドナーとアクセプターの組み合わせ

によって、励起波長を変化させることができ、かつ発光波長も2波長でのモニターが可能である。特に励起波長の問題は、生体系での測定を考えた

場合、極めて重要である。現在、細胞レベルでのイオン濃度変化を高感度に測定できる実用的なナトリウムイオンの蛍光プローブを開発中である。

[参考文献]

- | | |
|---|--|
| [1] C. D. Gutsche, Prog. Macrocycl. Chem. 3, 93 (1987). | [3] T. Jin and K. Ichikawa, J. Phys. Chem. 95, 2601 (1991). |
| [2] T. Jin, M. Kinjo, T. Koyama, Y. Kobayashi and H. Hirata, Langmuir, 12, 2684 (1996). | [4] T. Jin, K. Ichikawa and T. Koyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 6, 499 (1992). |

フラクタルな光散乱場の生成

光システム計測研究分野 魚住 純, マクラム・イブラヒム

フラクタル的性質を持つ光散乱場は、長い空間相関を有しており、フラクタル光学の応用の観点から興味深い。そのような光散乱場を、フラクタル散乱体と通常の拡散物体による二重散乱過程を用いて生成する実験を行った。生成された散乱場のスペックルは、通常のスペックルとは異なり、固有のスペックル径を持たず、理論予測に近いべき則に従う強度相関を示した。

1 はじめに

相転移、凝集、界面形成などの物理的過程、あるいは神経細胞や血管網などの生体構造等、自然界には多様なフラクタル構造が存在する。光計測などの光技術をこのような構造に適用するとき、フラクタル構造と光波との相互作用を知ることが必要となる。このような観点からフラクタル構造が光学現象に与える影響について多くの研究が行われてきた [1,2]。

一方、光技術におけるフラクタル概念の積極的な応用を考えると、光の場自体がランダムなフラクタル性を有するような状況が実現できれば大変興味深い。本稿では、そのような光の場が生成可能であることを示し、生成された場の強度相関特性について考察する。

2 理論的背景

規則的フラクタル物体にレーザ光を照射すると、その遠方回折場に規則的フラクタル場が生成され、そのフラクタル次元は物体のフラクタル次元 D に依存することが知られている [1]。しかし、ランダムフラクタルの遠方回折場は十分に発達したスペックルとなり、その平均強度分布

$$\langle I(r) \rangle \propto r^{-D} \quad (1)$$

にのみ物体のフラクタル性が反映される [3]。これは、フラクタルな場とは言えない。ところが、この場を通常の散乱体に照射して得られる二重散乱スペックル場では、その強度相関関数がべき則

$$C(r) \propto r^{-2(2-D)}, \quad 1 < D < 2 \quad (2)$$

に漸近することが理論的に示されている [4]。これは、その場がフラクタルであるということを意味している。以下、この方法によるフラクタル場の生成実験について述べる。

3 実験および考察

用いた光学系を図1に示す。He-Neレーザからの拡大平行ビームを面 P_1 上の物体に照射する。物体を透過した光はレンズ L_3 を経由して面 P_2 上のスリガラスを照射する。そこで散乱された光をレンズ L_4 の後方焦点面 P_3 に置いた CCD カメラで検出する。 P_1 上の物体として、フラクタル次元 $D = 1.2$, 1.5 および 1.8 のランダムフラクタル物体に加えて、円形開口および幅の狭い円環状開口を用いた。

観測された散乱パターンを図2(a)–(e)に、また比較のため典型的なスペックルパターンを図2(f)に示した。これらの図から、(f)の典型的なスペックルおよび P_1 に円形開口を用いた (d) の場合には、散乱場のスペックルを特徴づける明確な「スペックル径」が存在するのに対し、フラクタル物体を第一散乱体とする二重散乱スペックル (a)–(c) では一定のスペックル径が存在せず、大小さまざまなクラスタ状の強度分布が見られることが判る。また、物体の次元が大きいほど大きいクラスタが現れ

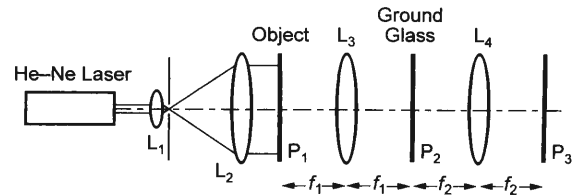


図1. 実験に用いた光学系。

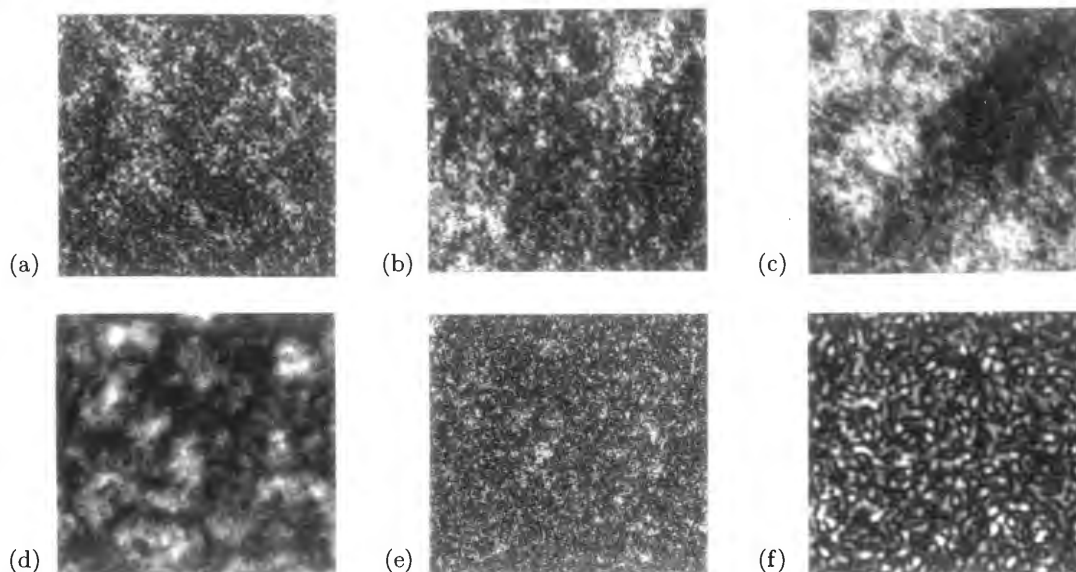


図2. 観測された散乱場のスペックルパターン. (a)–(e)は、 $D =$ (a) 1.2, (b) 1.5, (c) 1.8のフラクタル物体, (d) 円形開口, および (e) 円環状開口をそれぞれ物体面 P_1 に置いた場合. (f) は円形開口でマスクされたスリガラスを平面波で照射して得られる典型的なスペックルパターン.

ている. 特定の大きさが存在しないというこのような状態は, 場のフラクタル性を強く示唆する. 一方, 円環状開口を用いたスペックルにも小規模のクラスターが観測され, フラクタル的である.

これらの強度分布の自己相関関数を図3に示す. フラクタル物体を用いたa–cでは両対数表示において直線的であり, 自己相関関数がべき則に従うこと, すなわち場の強度分布がフラクタル的であることが判る. これに対し, dおよびfの相関関数はスペックル径に相当する距離を境に急激に減少している. また, 円環状開口(e)の場合は, 物体がフラクタルではないにも関わらず直線的である.

図3のa–cの直線の傾きは, 式(2)のべきの指数と比較的良好一致を示す. このような場のフラクタル次元 D_s は, その強度分布を質量分布と同一視したときの質量次元として $D_s = 2D - 2$ と導かれ, a–cの次元の理論値はそれぞれ0.4, 1, 1.6となる. 一方, 円環状開口の遠方場はベッセル関数 $J_0(r)$

で与えられ, その強度分布の包絡線は式(1)の $D = 1$ の場合に相当する. これが円環状開口がフラクタル的散乱場を生じる理由であると考えられる.

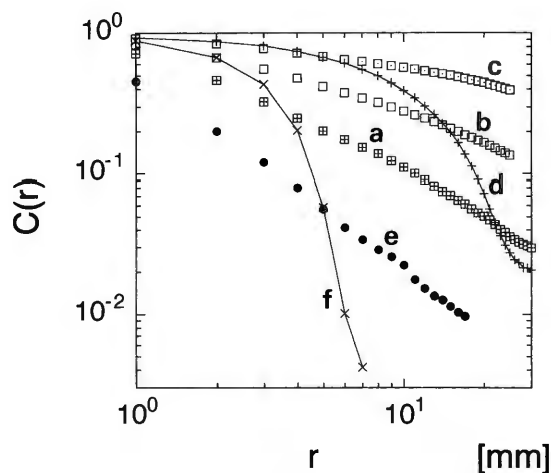


図3. 散乱強度の自己相関関数. 記号a–fは図2の(a)–(f)に対応している.

[参考文献]

- [1] 魚住 純, 朝倉利光: 光学, **22**, 8 (1993).
- [2] J. Uozumi and T. Asakura: *Current Trends in Optics*, ed. J. C. Dainty (Academic Press, London, 1994), Chap. 6.
- [3] K. Uno, J. Uozumi and T. Asakura: *Appl. Opt.*, **32**, 2722 (1993).
- [4] K. Uno, J. Uozumi and T. Asakura: *Opt. Commun.*, **124**, 16 (1996).

脳磁界律動の時空間特性 ～全頭型SQUIDシステムによる検討～

量子計測研究分野 小林哲生

多チャネルSQUID (Superconducting QUantum Interference Device) システムにより同時計測される誘発脳磁界に、加算平均後にも残存する空間的規則性の高い自発脳磁界成分を低減するための手法として新たに考案した主成分除去法を述べ、さらに本手法で除去される自発脳磁界律動の時空間特性について、64並びに143チャンネルの全頭型SQUIDシステムにより得られたデータを基に検討する。

1 はじめに

近年、脳磁界計測は多チャネルのSQUIDシステムを用いて行われるのが一般的となってきた。しかし、多チャネルSQUIDシステムにより同時計測された誘発脳磁界には、加算平均後にも空間的な規則性の高い律動的な自発脳磁界が残存し、信号源推定の誤差の原因となることが指摘されている[1]。

本稿では、新たに考案した残存自発脳磁界成分の低減法を述べると共に、全頭型SQUIDシステムを用いて計測された頭部全体にわたる脳磁界律動の時空間特性について述べる。

2 主成分除去法

最初に誘発脳磁界の高精度計測のために考案した主成分除去法[2],[3]について説明する。

各試行毎に計測される脳磁界 $\mathbf{B}$ はSQUIDシステムのチャンネル数 p とデータサンプル数 k の積の成分からなる行列となる。 $\mathbf{B}$ は誘発脳磁界 $\mathbf{B}_e$ と自発脳磁界 $\mathbf{B}_b$ および、外来磁気雑音やシステム雑音との和からなっている。

各試行毎の $\mathbf{B}$ を主成分分析[4]–[6]すると、固有ベクトル行列

$$\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_j, \dots, \mathbf{a}_p] \quad (1)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{a}_j$ は p 個の成分からなる第 j 主成分の固有ベクトルである。行列の性質を利

用すると $\mathbf{B}$ は次式の様に変形できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mathbf{B}\mathbf{I}_p = \mathbf{B}\mathbf{A}\mathbf{A}' \\ &= \mathbf{B}\mathbf{a}_1\mathbf{a}_1' + \mathbf{B}\mathbf{a}_2\mathbf{a}_2' + \dots + \mathbf{B}\mathbf{a}_p\mathbf{a}_p' \quad (2) \end{aligned}$$

ここで $'$ は転置を示す。 $\mathbf{I}_p$ は p 次単位行列である。

式(2)から $\mathbf{B}\mathbf{b}$ を主に表現する項を次式のように除去して新たな磁界データ $\mathbf{B}_{\text{new}}$ を得た後加算平均することにより、得られる誘発脳磁界に残存する自発脳磁界の寄与の低減が期待できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{\text{new}} &= \mathbf{B} - \mathbf{B}\mathbf{a}_j\mathbf{a}_j' = \mathbf{B} - (\mathbf{a}_j'\mathbf{B}')'\mathbf{a}_j' \\ &= \mathbf{B} - (\mathbf{a}_j\mathbf{S}_j)' \quad (3) \end{aligned}$$

ここで $\mathbf{S}_j$ は第 j 主成分の主成分得点のベクトルであり、次式となる。

$$\mathbf{S}_j = (\mathbf{a}_j'\mathbf{B}') = [S_{j1}, S_{j2}, \dots, S_{jk}] \quad (4)$$

3 全頭型SQUIDシステム

使用した全頭型SQUIDシステムはカナダ、CTF Systems社製で、64チャンネルと143チャンネルの2つのタイプである。いずれのタイプも磁界の検出に、ハードウェア的には1次微分グラジオメータを使用しているが、さらにソフトウェアにより2次あるいは3次微分グラジオメータが実現できるようになっている。このため磁気シールドルームなしで高精度の計測が可能である。

グラジオメータのコイル径20mm、上下コイル間隔50mmは両タイプのシステム共通である。コ

イル中心間距離は64チャンネルシステム、143チャンネルシステム各々45と32mmである[7]。

4 結果および検討

図1に64チャンネルシステムにより計測された自発脳磁界の任意の1エポックに対して求めた主成分の内、第1～第3主成分の空間分布、寄与率並びに時間波形として表した主成分得点ベクトルを示す。被験者は年齢31歳右利きの男性（開眼状態）である。脳磁界はサンプル周波数250Hzで1エポックにつき1.0s間、これを100エポック分収集した。グラジオメータは3次であり、0～100Hzの帯域通過フィルタをかけて計測した。

第1主成分の分布を見ると左半球から磁界が湧き出し、右半球に吸い込まれるという全頭にわたる大きなパターンを示していることがわかる。また第1主成分の主成分得点の時間変動から約8～9Hzの周波数を有していることが分かり、第1主成分には α 波が抽出されていると判断できる。他

のエポックについても、空間分布に変動はあるものの、第1主成分が全頭全体に広がる相関の高い α 波の時空間特性を示すと判断できる結果であった。先に直径144mmの円形の測定領域をカバーできる37チャンネルSQUIDシステム(BTi社製)により同様の解析を行った結果、その第1主成分も α 波の時空間特性を示すと判断できたが[2],[3]、その空間分布は測定範囲内ではほぼ平坦なモノポールのパターンを示していた。本研究の結果は、このモノポールのパターンが全頭全体に広がる大きな同期的活動の一部を示していることを示唆している。また本研究により先に述べた主成分除去法が全頭型SQUIDシステムにも適用可能であることが確認できた。

最後に、本研究を遂行するにあたり、全頭型SQUIDシステムの使用を快く許可して頂いたSimon Fraser大学、Weinberg教授並びにCTF社、Burbank博士、実験にご協力頂いたCTF社、Cheyne博士並びにRobinson博士に深謝する。

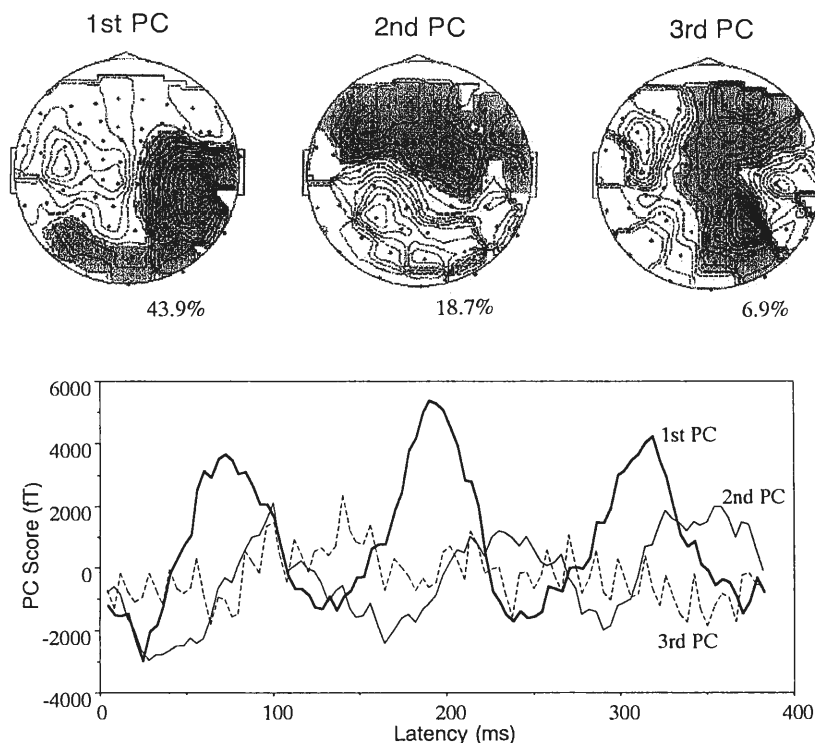


図1 64チャンネル全頭型SQUIDシステムにより計測された自発脳磁界の任意の1エポックにおける第1～第3主成分の空間分布（等高線間隔は0.05ステップ、グレーの部分が負の値）、寄与率並びに時間波形として表した主成分得点ベクトル

[参考文献]

- [1] Kuriki S., Takeuchi F. and Kobayashi T., *Electroenceph Clin. Neurophysiol*, vol. 92, pp.56-63, (1994)
- [2] 小林哲生、栗城真也、電子情報通信学会技術研究報告、MBE96-35, pp.7-12 (1996)
- [3] 小林哲生、栗城真也、日本生体磁気学会誌、Vol.9, No.1, pp.64-65 (1996)
- [4] Maier J., Dagnelie G., Spekreijse H. and Van Dijk B.W. *Vision Res.* 27 165-177 (1987)
- [5] Baumgartner C., Sutherling W.W., Di Shi and Barth D.S., *J. Neurosci. Meth.* 30 175-184 (1989)
- [6] Kobayashi T., Kuriki S. and Takeuchi F., *Physics in Medicine and Biology*, Vol.38, pp.1271-1282 (1993)
- [7] Vrba J, In *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*, (Kluwer Academic Pub., 1996) pp.117-178.

音声単語処理に伴う脳磁界

量子計測研究分野 平田恵啓、栗城真也

単語又は非単語の合成音声をランダムに被験者の両耳に呈示し、これらを分類している際の脳活動を SQUID 磁束計により計測した。音声刺激から 100 ms 秒後に音の立ち上がりに対する活動が観測され、さらに音声聴取後 200-500 ms に単語処理に関係すると思われる活動を観察した。信号源解析の結果、単語・非単語の分類では、海馬や海馬傍回の記憶に関与する部位が活動することが示唆された。

1 はじめに

音声言語の理解には、「繊細な聴覚的経時分析、音韻のカテゴリ認知、そして意味の抽出が必要である」とされている^[1]。聴覚的経時分析過程はこれまでに純音や音素等を用いた解析が広く行われてきたが^{[2]-[3]}、より高次の機能については十分な検討がなされていない。そこで本報では、言語理解の基本単位は単語であると考え、単語と非単語の音声を識別させる課題を考案し、言語処理に関わる脳部位を特定することを目的にする。

2 実験方法

被験者は正常な聴力を有する 4 名の男性 (25-32 歳、右利き 3 名、左利き 1 名) である。横臥状態で 37 チャンネル SQUID センサ 2 基をそれぞれ、被験者の左右の側頭部に密着するように配置した。

音声刺激では語数の多い単語ほど呈示に要する時間が長くなり、単語によっては最後まで聞かなくてもその内容が類推できることもある。そこで呈示時間を短くそろえるために、刺激に用いる単語は 3 モーラ長の名詞を選択し、非単語は 3 モーラ目を変えて意味をなさないようにする事で作成した。呈示音声の長さは 400 ms 以内になるように調整し、単語と非単語を同頻度で計 300 個をランダムに被験者の両耳に呈示した。

被験者には呈示音声が単語か非単語かを素早く判断し、呈示音から 800-1100 ms 後にでる合図音が聞こえたら判断に対応したボタンを左手で押すよう指示した (図 1)。また、コントロール課題と

して、3 音からなる純音刺激 (持続時間 133.3 ms、200-520 Hz まで 40 Hz 刻みの 9 音を組み合わせたもの) を聞かせ、3 音目が 1 又は 2 音目と同じ高さかどうかを判断させる課題を同一被験者に行わせた。両実験とも 300 回の脳磁界反応のうち正答時の反応のみを刺激音の終わりに合わせて同期加算した。

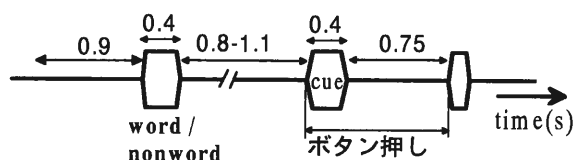


図 1 単語・非単語類別課題のタイムチャート

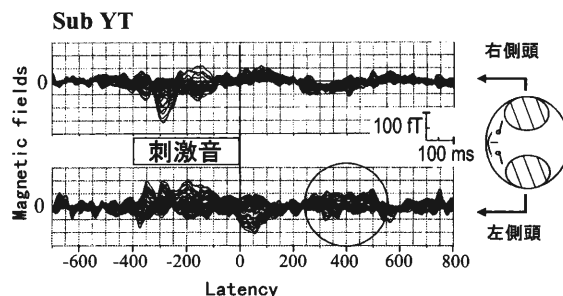


図 2 右利きの被験者 YT の単語・非単語類別課題遂行時に、左右それぞれの側頭で計測されたセンサ出力の重ね書きした結果。両側頭で刺激音の開始直後に音呈示による活動が見られる。さらに、刺激音の呈示後 300-500 ms に左側頭で言語課題に関連した活動が観測された。

3 結果

図2に単語・非単語の類別課題を遂行中の被験者YTの左右側頭から同時計測された脳磁界反応を示す。刺激音の呈示から約100ms後の潜時-300msに、音刺激による誘発反応が左右の側頭部から観測された。さらに、呈示音が潜時0msで終了した後の、200-500msに左側頭部での活動（以後、後期成分と呼ぶ）が観測されたが、この磁場分布は音誘発反応とは異なる分布を示した。音誘発反応と後期成分の信号源推定を行い、MR画像に重ねた結果、それらは左の聴覚野と海馬及び海馬傍回に推定された（図3）。一方、純音を用いたコントロール実験では、後期成分は観測されなかった。他2名の右利きの被験者でも、ほぼ同様の脳磁界反応が観測されたが、後期成分は明確な双極子性を示さなかったため、推定結果を得ることが出来なかった。左利きの被験者では両側頭で聴覚野の反応と後期成分が観測されたが、右側頭の後期成分は海馬に、左側頭の後期成分は聴覚野に推定された。

4 考察

言語音刺激により、聴覚野が活動しその後、海馬や海馬傍回といった記憶に関与する部位の活動が観測された。本報告の後期成分は、コントロール課題では観測されないことから、刺激の違いを認知すると現れるP300成分ではなく、単語かどうかを区別するために長期記憶へアクセスする過程を反映したものであると考えられる。

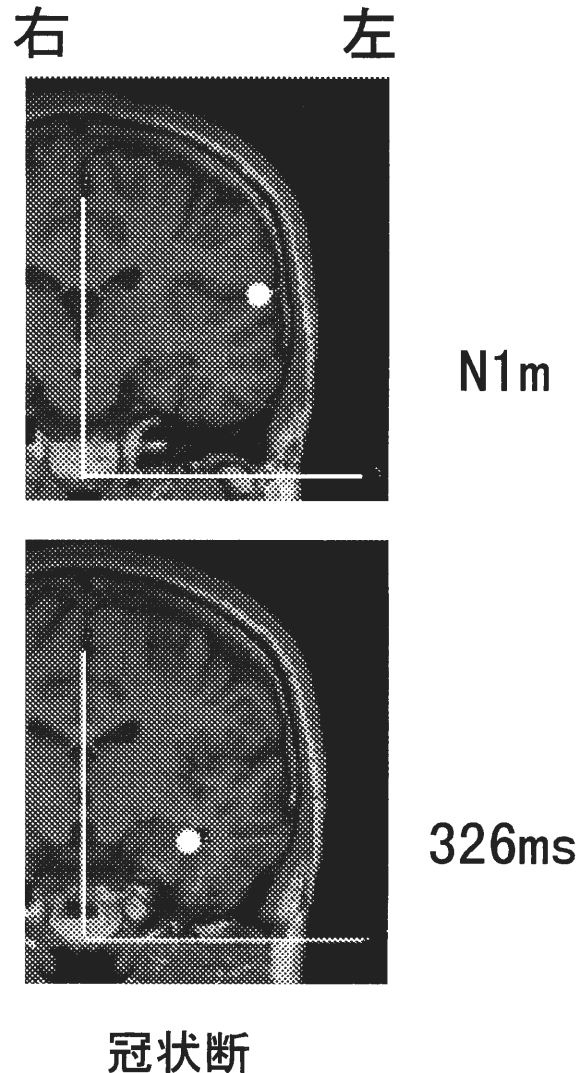


図3 被験者YTの単語・非単語類別課題遂行時の脳磁界反応から推定された左半球の脳内活動源をMR画像に重ねた結果。刺激音の呈示直後の反応は聴覚野に、また呈示音の終わりから約350ms後には海馬に推定された。

[参考文献]

- [1] 認知神経心理学、医学書院、東京、127(1996)
- [2] Reite M., Edrich J., Zimmerman JT., Zimmerman JE.: "Human magnetic auditory evoked fields", Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol., vol.45, 114(1978)
- [3] Kuriki S., Okita Y., Hirata Y.: "Source analysis of magnetic field responses from the human auditory cortex elicited by short speech sounds", Exp. Brain Res., vol. 104, 144 (1995)

軸対称狭窄作製による血管壁の構造変化とフローパターンとの関係（動物実験による観察および流速依存性濃縮現象に基づく理論的検討）

自律調節研究分野 和田成生，金川幸紀，村上智也，狩野 猛

ウサギの総頸動脈に軸対称の狭窄を施した場合に生じる血管壁の組織構造の変化を実験的に調べ、血液のフローパターンとの関係について理論的に検討した。その結果、フローパターンに応じて血管内壁表面上でのコレステロールの担体である低密度リポ蛋白の濃度が変化することが、細胞の増殖や減退に影響を与え、組織構造の変化を引き起こす要因の一つであることが示唆された。

1 はじめに

動脈を流れる血液の流量を生理的な状態より慢性的に増加あるいは減少させると、壁ずり応力がもとの値に戻るよう血管の内径が変化する^[1]。また、血圧を上昇させると、壁内の周方向の応力が緩和されるよう血管壁の平滑筋層が肥厚する^[2]。このような血管壁のリモデリングは、血圧や壁ずり応力などの流体力学的因子が血管壁の組織構造を変化させることを意味している。内膜の肥厚をとまなう動脈硬化や、中膜の平滑筋層が減退する脳動脈瘤などの血管病が好発する部位も、血液のフローパターンと密接に関係していることが知られており^[3]、流体力学的因子が組織構造を変化させるメカニズムを解明することは、これらの病変の発症や進展の機序を理解する上でも重要である。我々は、細胞分裂に必要な不可欠なコレステロールの担体である低密度リポ蛋白分子(LDL)が、血管壁における水分の濾過作用により、血管内壁表面上で濃縮され、その濃度がフローパターンに応じて変化することが細胞の増殖や減退に影響を与え、組織構造の変化を引き起こすのではないかと考えてきた^[4]。

本研究では、ウサギ総頸動脈に人工的に軸対称の狭窄を施して狭窄部下流域に生じる組織構造の変化を詳細に観察し、流速依存性濃縮現象に基づいた理論計算から得られる血管内壁面におけるLDLの濃度との対応について検討した。

2 動物実験による検討

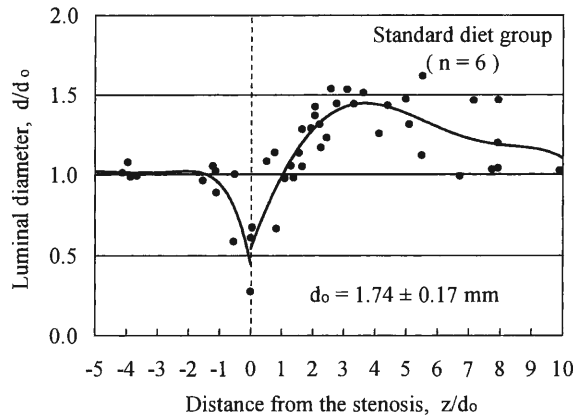
雌の日本白色家兎（計6羽）を、標準飼料を与えて飼育する群（標準食群；4羽）と標準食に1%コレステロールを混合した飼料を与えて飼育する群（コレステロール食群；2羽）とに分けて実験を行った。飼育を開始してから3週後の血中コレステロール濃度は、標準食群で約40 mg/dlであったのに対して、コレステロール食群ではその約40倍に上昇していた。

両群とも外科的に露出した左右の総頸動脈に、縫合糸を二重に巻き付けて内径が元の値の1/2程度となる軸対称の狭窄を作製した。狭窄を作製する前後に血流量を測定し、狭窄の下流域に渦を形成していることを確認した。術後3週、8週および20週で再び総頸動脈を露出し、血流量および血圧を測定した後、血管を摘出した。摘出した血管の内腔を生理食塩水で洗浄し、生前に測定した動脈圧と等しい内圧を負荷した状態で組織をホルマリン固定した。採取した血管から、縦断面、および狭窄部頂点からの距離がわかるようにとった横断面の病理組織標本作製し、顕微鏡観察により内径や血管中膜を構成している平滑筋細胞の層の数、ならびに局所的に見られる内膜組織の変化を調べた。

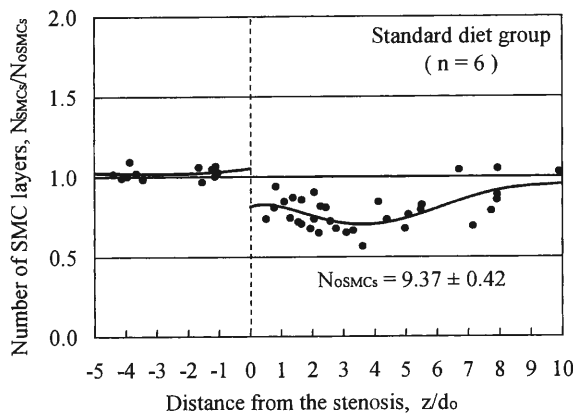
標準食群では、術後3週以降で狭窄部の下流域の血管が拡張し、その拡張部分における血管壁の平滑筋層の数が有意に減少していた（図1）。一

方、コレステロール食群でも狭窄後に拡張を生じたが、拡張部分における平滑筋層の数の減少はわずかであった。拡張を生じた血管の内径と平滑筋層の数との相関係数は、標準食群で $r = 0.7$ に対してコレステロール食群では $r = 0.58$ と低い値であった。これらの結果から、狭窄後拡張が中膜に含まれる平滑筋細胞層の減退により生じるか否かについては言明できないが、血中のコレステロール濃度が拡張部の組織構造の変化に関与しているものと考えられる。

局所的な内膜の組織変化としては、狭窄部頂点に intimal pad と呼ばれる、動脈の分岐部頂点に存在する細胞性組織と同様のものが形成されていた。また、狭窄部頂点から 3～5 mm 程下流にかけて内膜肥厚が生じていた。この内膜肥厚は、標準食



(a)



(b)

図1 狭窄後拡張部の組織構造の変化 (a) 内径の変化, (b) 平滑筋層の数の変化

群では術後8週以降に摘出した血管にのみ断片的に見られたのに対して、コレステロール食群では術後3週で摘出した血管で既に全周に渡って生じていた。さらに、より狭窄部に近い部位には粥状動脈硬化斑も見られた。

3 計算機シミュレーションによる理論的検討

図2に示すように、軸対称の狭窄を有する直径 3 mm の血管形状モデルを考え、流体解析ソフト (Ansys-Flotran ver.5.3) を用いて定常流れの計算を行った。実測値を参考に流入部でのレイノルズ数は $Re = 100$ とした。得られた流速分布に基づいて輸送方程式を上流型有限要素法により解き、LDL の濃度分布を求めた。この際、血管内壁面における LDL の透過特性を考慮し、壁面での境界条件を

$$CV_w - D \frac{dC}{dn} = k CV_w \quad \text{at wall} \quad (1)$$

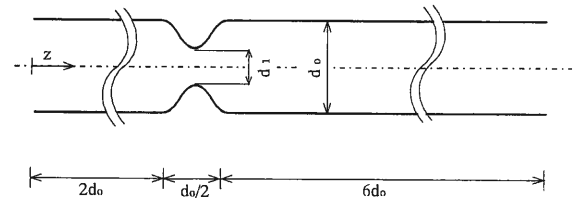


図2 軸対称狭窄血管の形状モデル

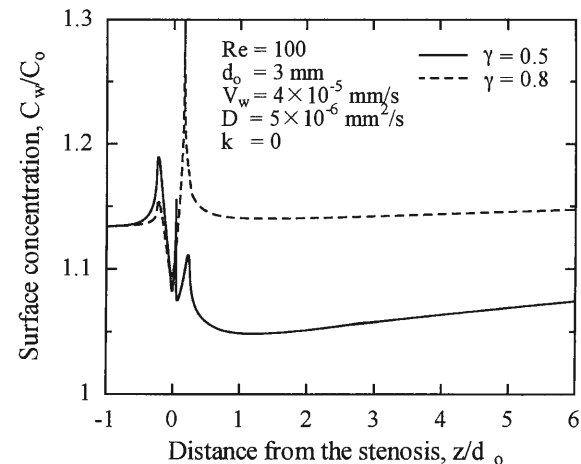


図3 狭窄を有する血管の内壁表面上の LDL 濃度分布

で与えた．ここで， n は壁面の法線方向を表し， V_W は血管壁の水透過速度， D は LDL の拡散係数， k は LDL の壁透過率である．

直管部に対する最大狭窄部の直径比 ($\gamma = d_1/d_0$) を変えてシミュレーションを行った結果， $\gamma = 0.8$ 以下では狭窄部で流れが剥離し下流域に渦を形成した．渦の大きさは狭窄が強いほど長くなり，その逆流域の壁せん断応力の最大値は狭窄が無い場合の値より高くなった．図 3 は， $\gamma = 0.8$ および 0.5 の場合の血管内壁面における LDL の濃度分布を示したものである．狭窄が弱く流れが剥離しない場合 ($\gamma = 0.8$) の血管内壁表面上の LDL 濃度は，狭窄前後の壁せん断応力が一旦低下する箇所ですべて局所的に高くなり，狭窄後は狭窄が無い場合の壁面濃度に一致した．一方，狭窄が強く流れが剥離する場合 ($\gamma = 0.5$) の壁面の LDL 濃度は，狭窄の前後と流れが剥離する箇所で周囲に比べて局所的に高くなり，狭窄部の下流域では狭窄が無い場合の値に比べて低くなった．このような LDL の濃

度分布は，実験において拡張部で平滑筋細胞層が減少し，狭窄部の前後で局所的な肥厚性の組織変化が見られたことに対応している．

4 おわりに

人工的に狭窄を施すことにより生じる血管壁の組織構造の変化と，フローパターンに応じて変化する血管内壁表面における LDL 濃度の高低とが対応する点について述べた．しかしながら，狭窄部の下流域全体で LDL の壁面濃度が低くなることや，壁面における LDL の濃度変化が，コレステロール食を与えることにより生じる濃度変化に比べて小さいことなど，実験結果を説明しきれない点もある．今後は，血管壁内への LDL の取り込みも考慮し，実験と理論の両面から，流体力学的因子が血管壁の組織構造の変化を引き起こすメカニズムを追求していく予定である．

[参考文献]

- [1] Kamiya,A., Togawa,T.:Am. J. Physiol. 239, H14-H21(1980).
- [2] Wolinsky,H.: Circ. Res. 26, 507-522(1970).
- [3] Asakura,T., Karino,T.,: Circ. Res. 66, 1045-1066(1990).
- [4] 狩野猛, 和田成生, 内貴猛, 電子科学研究, 4, 22-32(1996).

末梢筋収縮時糖代謝の神経制御に関する研究

適応制御研究分野 中村孝夫

末梢筋では収縮時の糖代謝が血行動態やホルモン系の変化から考えられるよりも遥かに亢進する。その制御系の一つとして神経系が考えられるが、まだほとんど調べられていない。そこでラットを用いた動物実験を行い、中枢神経系を介したフィードバック制御系の存在、その制御系への筋収縮由来の求心性信号の必要性、ならびにその遠心性経路としての筋交感神経系の可能性を示唆した。今後は予測制御系の存在等を明らかにしていきたい。

1 はじめに

近年の食生活の欧米化やモータリゼーションの発達などの要因により、糖尿病患者が激増している。糖尿病は、血中の糖代謝が阻害され異常な高血糖値をもたらす疾患の総称であって、その発症には幾つかの機序がある。血液中の糖が取り込まれるターゲット臓器は主に末梢骨格筋であって、安静時の末梢筋糖代謝は主にインスリンによって制御されているが、何らかの原因で筋のインスリン感受性が損なわれたり、インスリン量自体が少ないために発症する糖尿病には、運動療法が有効な場合のあることが知られている。

安静時に比べて運動時には、運動の開始直後から速やかに収縮筋での糖の取り込みが増加するが、その増加量は血漿インスリン濃度や血流量の増加からだけでは説明がつかないほど著しい。このことは、運動時の血糖の代謝がインスリンばかりでなく、即応性のある他の系によっても制御されていることを示唆している。

その制御系に関する研究は世界的にみてもこれまでには極めて少ないが、将来的には新たな糖尿病治療法の開発などの応用につながる可能性も高いため、その解明が期待されている。そこで当研究分野では、その制御系の可能性の一つとして神経系に着目し、検討を進めてきている。

まず末梢骨格筋の糖代謝にインスリン作動系以外の制御系が存在することを、ラットを用いた動物実験で示し、次にその制御系が神経系であることを確かめた。さらにその制御系には筋収縮由来の求心性信号が必要であることや、遠心性経路と

しての筋交感神経系の可能性を示唆した。ここではこれらの研究を概観するとともに、今後の展望について述べる。

2 方法

麻酔下に Wistar 系オスラットの左総頸動脈をカニキュレーションし、動脈圧をモニタした。次に一方の後肢の座骨神経を露出し、筋収縮誘発のための電気刺激用バイポーラフック電極を装着した。

動物が手術侵襲による高血糖状態から回復した後、幅 0.25 ms 間隔 25 ms のパルス列による電気刺激を座骨神経に加えて、後肢末梢筋に 20 秒間の強縮性収縮を誘発し、刺激開始前と刺激開始後 20 秒の血糖値 (BG) を測定した (N 群)。このとき BG が筋収縮によって低下すれば、収縮筋での糖の取り込みが亢進した結果と考えられる。なお筋収縮に伴う血行動態の変化を抑制し、運動神経以外の細い線維を賦活しないために、刺激強度は筋収縮を目視できる最小値とした。

次に後肢末梢筋を支配する神経を切断し、神経系機能の影響を除去して同様の実験を行い (D 群)、N 群の結果と比較して、神経系の制御の可能性を調べた。

さらに筋弛緩剤を用いて神経筋伝達を遮断し、気管を切開して人工呼吸を行いながら、実際の筋収縮が存在しない状態で同様の実験を行って (G 群)、筋収縮由来の求心性信号の必要性を調べた。

最後に、刺激用バイポーラフック電極の末梢側にタンゲステン微小電極を刺入 (マイクロニュー

ログラム法^[1])し、収縮誘発肢の座骨神経内筋交感神経信号 (MSNS) を導出・記録して (M群)、筋交感神経系の関与について検討した。MSNSの同定はヒトでの実験法^[1]に準じた。MSNSは間欠的なバーストとして観測されるので、筋交感神経活動 (MSNA) の評価は単位時間当たりのバースト数で行った。

得られたデータの検定はANOVAで統計的にを行い、有意限界は $p = 0.05$ とした。

3 結果及び考察

N群 ($n = 9$) では、20 秒間の筋収縮でBGが 66.9 ± 7.6 から $62.0 \pm 9.8 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ へと有意 ($p < 0.01$) に減少し、収縮筋での糖の取り込みが増加したことが示唆された。この時インスリンを含む血液中の他のホルモン系や血行動態は変化していなかったため、ここで観られた糖の取り込みの亢進は神経系もしくは収縮筋の局所的機能によってもたらされたものと考えられた。

そこで中枢神経系の関与を遮断した除神経下のD群 ($n = 7$) で同じ実験を行ったところ、筋収縮開始前と収縮中のBGはそれぞれ $71.0 \pm 3.0 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ および $71.0 \pm 4.9 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ となり、N群で見られたBGの低下が観られなくなった。このときN群とD群のBGの変化は有意に異なっていた ($p < 0.03$)。すなわちN群で見られたBGの有意な低下は、中枢を含む神経系機能が関与した結果と考えられ、末梢筋糖代謝機構に中枢神経系を介したフィードバック神経制御系が存在することが

示唆された^{[2]-[3]}。なおこの機構はインスリン非依存性の末梢筋糖代謝機構である可能性がある。

次にG群 ($n = 6$) で実際の筋収縮の必要性を検討したところ、筋刺激開始前と刺激中のBGはそれぞれ 72.7 ± 1.2 および $76.3 \pm 3.2 \text{ mg} \cdot \text{dl}^{-1}$ となって、ここでもN群で見られたBGの低下が観られなくなり、N群とG群のBGの変化も有意に異なっていた ($p < 0.01$)。このことから本神経制御系を賦活するためには筋収縮に由来する求心性信号の必要なことが示された^[4]。

最後にM群 ($n = 6$) では、筋収縮誘発前後でのMSNAはそれぞれ 45.5 ± 21.0 および $54.7 \pm 22.4 \text{ bursts} \cdot \text{min}^{-1}$ であって、その増加は有意 ($p < 0.01$) であった。この間、MSNA亢進の結果として一般的に考えられている血圧や心拍数の上昇は有意ではなかった。また後肢筋の運動による局所血流量増加のためには、逆にMSNAが抑制されなくてはならないことから、本研究で観られたMSNAの亢進は、主に血行動態的制御以外の目的のために惹起されたことが示唆され、しかもその変化が筋細胞の糖吸収亢進を表す血糖値の低下と同時相に起きていることから、MSNAが収縮時末梢筋糖代謝を亢進させる可能性が強く示唆された^[5]。

今後は、中枢神経部位並びに求心性信号の発生系とその経路の同定が必要である。また神経系を介した制御系に特有の予測制御が行われている可能性 (自発性筋収縮に伴う収縮開始前からの糖の取り込み亢進) についても検討していきたいと考えている。

【参考文献】

- [1] 間野忠明。自律神経機能検査 (第2版、日本自律神経学会編：文光堂)、211 (1995)
- [2] 中村孝夫、山内芳子、河原剛一、楠正隆。第10回生体・生理工学シンポジウム論文集 (札幌)、249 (1995)
- [3] T. Nakamura, K. Kawahara, M. Kusunoki, T. Hara and I. Minejima. Hormone & Metabolic Research (in press) (1997)
- [4] 中村孝夫、峰島一郎、下野真博、楠正隆、原努、河原剛一。第11回生体・生理工学シンポジウム論文集 (大阪)、289 (1996)
- [5] 中村孝夫、下野真博、楠正隆、峰島一郎、原努、河原剛一。第12回生体・生理工学シンポジウム論文集 (東京)、273 (1997)

電位感受性色素によるワモンゴキブリ 最終腹部神経節の光学的計測

神経情報研究分野 松本 茂, 水波 誠

ゴキブリやコオロギは、外敵の接近によって起こる気流の変化を検知し、その流れと反対側の逃げる逃避行動を示す。本研究では、ゴキブリを材料に、この逃避行動に関して重要な役割を担っている最終腹部神経節の神経活動を光学的に計測し、解析を行った。その結果、尾葉感覚神経束のTAGへの投射領域は4つの部位に分かれること、また、左右の投射領域の間に横連合が存在することが確認できた。

1 はじめに

ゴキブリの腹端部には、尾葉という気流刺激や接触刺激に対する一対の受容器があり、そこからのびる感覚神経束は最終腹部神経節(Terminal Abdominal Ganglion)に入力し、更にそこから胸部、頭部の高次中枢系へ神経束がのびている。この系において、尾葉が受け取った気流情報は尾葉感覚神経束を通してTAGに伝達される。TAGでは、入力された気流情報に対して気流の方向の弁別といった情報処理を施し、更に高次の中枢系へと情報を出力する。この情報処理のシステムにより、ゴキブリは極めて高感度の逃避行動を実現している。この様な複数の神経細胞が協調して行うような情報処理の様式の解析のためには、空間的に広がりを持った神経細胞群の動態を同時に計測する必要がある。そこで本研究ではTAGを電位感受性色素で染色し、尾葉感覚神経束を電気刺激する事で生じるTAGの神経活動を光学的に計測した。

この種の研究は、得られるシグナルの小ささから、従来は哺乳類の脳皮質、もしくは昆虫においても脳神経節のような、神経細胞の密度が高い系において行われてきた。しかし、本研究では、昆虫の腹部神経節のような比較的少数の神経細胞群の活動についても光学的計測が可能な事がわかった。以下にその実験方法、及びその結果について示す。

2 実験

(1) 試料: 実験動物は成虫ワモンゴキブリ *Periplaneta americana* を用いた。冷凍麻酔後開腹し、TAGの鞘皮を除去し、生理食塩水で1 mg/mlに薄めた電位感受性色素RH-155で30分間染色した。この色素は神経細胞を選択的に染め、膜電位の変化によって吸光度を変化させる。染色後、TAGを切り出し、生理食塩水を満たしたチャンバーに置いた。

(2) 画像化: 落射型の顕微鏡を用いて、神経活動による吸光度変化を検出した。100 W ハロゲンランプ光源を用いて試料を照射し、透過光を10倍対物レンズで拡大し、128 × 128 素子のフォトダイオードアレイで受光した。受光したデータはADコンバータで8ビットのデジタルデータに変換し、コンピュータで画像化した。

(3) 電気刺激: TAGの神経活動は、尾葉感覚神経束への電気刺激によって引き起こした。尾葉感覚神経束への電気刺激はフック電極によって行った。刺激強度は1 mA, 刺激時間は500 μ sとした。

(4) 記録: 神経活動による吸光度の変化率を求めるために、記録前に背景光の画像データを715.2 ms間取得し、次に電気刺激時の画像データを307.2 ms取得し、背景光との差分をとった。以上の試行を16回加算平均した。

3 結果

片側の尾葉から伸びる感覚神経束は、TAG内で同側の領域に投射する事が知られている^[1]。感覚神経束を上記条件で電気刺激した時のTAGの神経活動の光学的計測の結果を図1,2に示す。この図により、以下の2つの結果が確認できる。

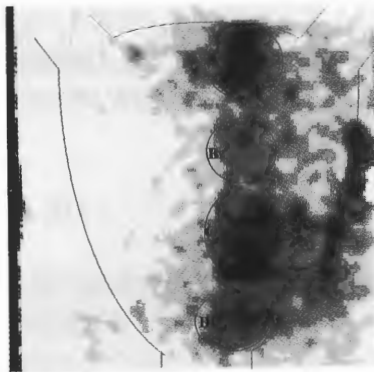


図1 右側の感覚神経束を電気刺激したときのTAGの神経細胞群の神経活動。一辺が0.9mm。黒いラインがTAGの輪郭を示す。濃度が神経細胞の膜電位の脱分極方向の変化部位に対応する。

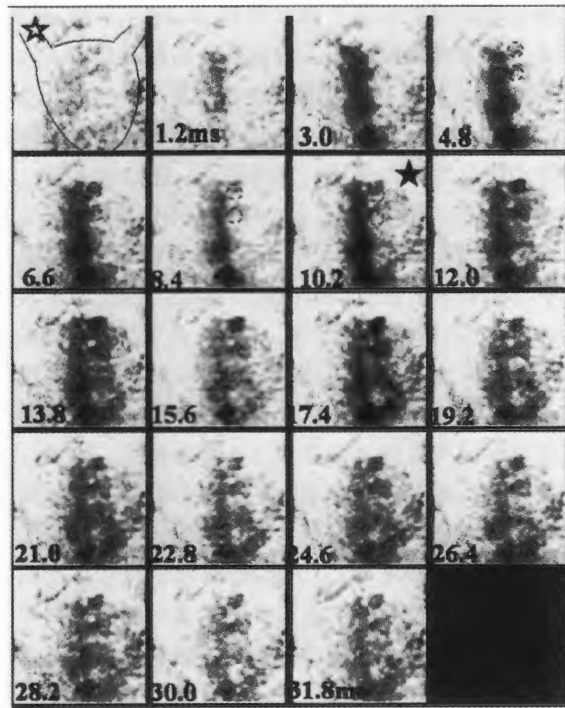


図2 両側の感覚神経束を時間差10msで電気刺激した。19フレーム連続表示した。フレーム間の時間間隔は1.8ms。

(1) 図1では、刺激を受けた感覚神経束と同側の領域が興奮しているのがわかる。更に、4箇所この部位が同時に興奮しているのが確認できる(図中のA-D)。

(2) また、図2では、左側の感覚神経束の刺激(図中☆)の後、反対側へ連絡する形の興奮領域が捉えられた。この部位の興奮は右側の神経束の刺激(図中★)の前に現れた。

4 考察

(1) の結果より、神経細胞における活動電位の伝播速度が数m/sである事を考えると、これら4つの同時に興奮する部位はすべて尾葉感覚神経束の投射領域であると推定できる。この結果は、ゴキブリのTAGは複数の体節が融合していること^[2]、あるいは、感覚神経は受容する刺激の種類によってTAGへの投射部位が異なることを反映したものであると考えられる。

また(2)の結果より、図の部位が興奮に際して数msという時間遅れを伴っている事から、この領域は尾葉感覚神経束の終末とシナプス結合を持つ横連合であると推定できる。

今後の課題としては、以下の事柄が考えられる。まず、色素の吸光度変化は非常に微弱であり(吸光度変化率0.3%程度)、試料に適した色素の選択等、測定感度の向上が必要である。また、得られるシグナルは試料の深さ方向の解像力が不十分であるし、色素の濃度等の影響も考慮しても、そこから得られたシグナルから静止電位や活動電位を定量的に求める事は難しい。これらの欠点を補う為には、電気生理的手法による少数の神経細胞の詳細な動態や形態の計測を行い、光学的計測の結果と比較する必要がある。本研究に関しても、上記の結果に対して更に形態的データとの比較等を行う予定である。

5 おわりに

電位感受性色素による光学的計測は、膜電位の変化、すなわち神経による情報の伝達そのものを多点にわたり観測できる。すなわち、協調して動作する神経細胞群の動態を時空間的に直接とらえ

ることができる。本研究でも、ゴキブリの最終腹部神経節の電氣的活動について、従来の手法では得られなかった新しい知見を得ることができたが、

更に計測方法の改良や光学的信号と活動電位との関係の解析なども合わせて、神経活動の時空間的動態を解明していきたい。

[参考文献]

[1] D. L. Dalay, N. Vardi, B. Appignani, and J. M. Camhi, *J. Comp. Neurol.*, 196, 41(1981).

[2] I. Huber, E. P. Masler, B. R. Rao, *COCK-ROACHES as MODELS for NEUROBIOLOGY: Applications in Biomedical Research* Volume 1, CRC, Florida, 1990.

一次元波動方程式の回路モデル

信号処理研究分野 鈴木正清, 真田博文, 永井信夫

波数の 2 乗がエネルギーの実有理関数で表現される $E-k$ 関係が, 確率保存則を満たす一様な連続体モデルを持つための必要十分条件は, 無損失分布定数回路モデルが存在することであることを示した. また, 与えられた $E-k$ 関係を満たす波動方程式の一つが, モデルとなる回路網を合成することにより, 回路方程式として導かれることを示した. さらに, 非放物形の $E-k$ 特性を表現する一つのモデルを回路表現から導いた.

1 はじめに

電子の挙動を記述する方程式には, Newton 力学系の波動方程式としての Schrödinger の波動方程式, 相対論的力学系に対応した Dirac 方程式, さらに, 固体内部の Γ 点近傍での電子の挙動を記述する有効質量近似 Schrödinger 方程式 [1], 近似精度がより高い 2 バンドモデル [2, 3] および 3 バンドモデルの方程式 [4] 等がある. 後者の 3 方程式は, いずれも波動関数そのものに対する方程式ではなく, Bloch 関数で表される波動関数の係数あるいは正規直交基底による展開係数に対する方程式であり, 電子波の包絡成分に対する一様な連続体モデルと捉えられる.

電子波の $E-k$ 関係は, 物質の 3 次元的なポテンシャル構造中の電子の量子論的振舞いから導かれるものではあるが, 多重バリア構造における共鳴トンネル現象や Interband Resonant Tunneling 等の現象を記述する上では, 有効質量近似 Schrödinger 方程式や 2 バンドモデルおよび 3 バンドモデルの等の一様な連続体モデルが有効である [8].

近年, 期待を集めている量子効果デバイスの設計には, 固体中の電子の挙動を体系的に把握することが必要と考えられ, 回路網理論を応用する試みがなされている [5]-[8]. これまでに, 多重バリア構造における共鳴トンネル現象が, インピーダンス整合と等価であることが明らかにされている [5]. また, 波動関数の時間域発展を記述するデジタルフィルタモデルが, 回路表現から導かれている [6].

本文では, 次の結論を導く. 波数の 2 乗がエネ

ルギーの実有理関数で表現される $E-k$ 関係が, 確率保存則を満たす一様な連続体モデルを持つための必要十分条件は, 等価な無損失分布定数回路が存在することである. また, 与えられた $E-k$ 関係を満たす波動方程式の一つが, 等価回路の回路方程式として導かれることを示す.

本文で得られる波動方程式の回路モデルに基づけば, 非放物形の $E-k$ 特性を表現するものとして, より柔軟なモデルが得られることを示す.

2 波動方程式と分布定数回路

本章では, 波動方程式と回路モデルの間の対応関係を得るための規則を導く. ただし, 空間的に一次元の場合のみを扱う.

2.1 無損失回路

ある回路素子に流れ込む複素数値電流を $i(t)$, 両端の複素数値電圧を $v(t)$ とし, この素子で消費される瞬時電力を

$$p_i(t) = \text{Re}\{v(t)i^*(t)\} \quad (1)$$

で定義する. $\text{Re}\{\}$ は複素数の実部を, 肩付けの $*$ は複素共役を表す. この定義は, 実数値の電圧, 電流と両立する.

複素数値の電圧, 電流を持つ回路は, 通常の回路素子に加えて, 虚数抵抗 [7] を用いて構成される. 虚数抵抗は無損失である. 以下では, 複素数値電圧, 複素数値電流を持つ無損失回路を取り扱う.

2.2 基本的対応関係

波動関数の正規直交基底による展開係数は、電子波の確率保存則に対応して展開係数の二乗総和一定となるので、これらの展開係数に対しても保存則が成り立つ。

無損失な分布定数回路における保存量はエネルギーである。回路中のエネルギーは、インダクタンスあるいはキャパシタンスにのみ蓄えられる。微小等価回路に含まれるインダクタンス $L(x)\Delta x$ およびキャパシタンス $C(x)\Delta x$ に蓄えられるエネルギー密度は、

$$\frac{1}{2}L(x)|i_L(x,t)|^2, \quad \frac{1}{2}C(x)|v_C(x,t)|^2 \quad (2)$$

で与えられる。 $i_L(x,t)$ は $L(x)\Delta x$ を流れる電流であり、 $v_C(x,t)$ は $C(x)\Delta x$ の両端の電圧である。インダクタンスでは $\sqrt{L(x)/2} \cdot i_L(x,t)$ を、キャパシタンスでは $\sqrt{C(x)/2} \cdot v_C(x,t)$ を波動関数に対応させれば、回路のエネルギー密度が量子論の確率密度に対応する。

本文では、一様な連続体モデルを取り扱うため、Hamiltonian は運動量のみ関数であり、エネルギー固有状態を表す波動関数は、 $e^{j(kx-\omega t)}$ である。一方、回路理論では周波数 ω の定常状態は、関数 $e^{j(\omega t-kx)}$ 、あるいは $e^{st-\gamma x}$ を用いて表現される。 s は Laplace 変換における複素周波数変数、 γ は伝搬定数である。以下では回路理論の表現に従うものとする。この表現は、量子論の位置演算子 $\hat{x}$ と運動量演算子 $\hat{p}$ に対する基本的原理の要請である交換関係

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = j\hbar \quad \text{を} \quad \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = -j\hbar$$

で置き換えることに相当する。またエネルギー E 、運動量 p は、それぞれ次式で対応付けられる。

$$E = \hbar\omega \rightarrow -j\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p = \hbar k \rightarrow j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3)$$

3 確率保存則を満たす $E-k$ 関係

次の形式で表現される $E-k$ 関係について考える。

$$k^2 = K(E) = \frac{B(E)}{A(E)} \quad (4)$$

$K(E)$ は E の実係数有理関数

確率保存則が成り立つ系では、任意の波数 k に対して、エネルギー固有方程式が方程式の次数と同一個数の実数値解を持たなければならない。

定理 1 任意の波数 k に対して、式(4)の E の解の全てが実数ならば、一位の零点と一位の極が拡張実数軸上で交互に現れる適当な二つの実係数有理関数 $K_1(E)$ 、 $K_2(E)$ が存在し、 $K(E)$ は、

$$K(E) = K_1(E)K_2(E) \quad (5)$$

と表される。また

$$\text{sign}\left\{\frac{dK_1(E)}{dE}\right\} = \text{sign}\left\{\frac{dK_2(E)}{dE}\right\} \quad (6)$$

が成り立つ。

定理 1 は、 k^2 を 0 から ∞ に変化させるときの E の解軌跡が $K(E)$ の零点から始まり $K(E)$ の極に終ること、及び解軌跡は互いに交差しないことから証明される。

式(6)を満たす $K_1(E)$ 、 $K_2(E)$ は一般性を失わずに「導関数は正」が仮定できる。このような $K_1(E)$ 、 $K_2(E)$ を用いて、

$$Z(j\omega) = jK_1(\hbar\omega) \quad (7)$$

$$Y(j\omega) = jK_2(\hbar\omega) \quad (8)$$

を定義すれば、 $Z(s)$ 、 $Y(s)$ はリアクタンス関数となる。 $Z(s)$ 、 $Y(s)$ をそれぞれインピーダンス関数及びアドミタンス関数と見なして、微小区間等価回路が図 1 で表される分布定数回路を考える。

図 1 の線路上の電圧 $v(x,t)$ 、電流 $i(x,t)$ の Fourier 変換を $V(x, j\omega)$ 、 $I(x, j\omega)$ とすると、線路の基本方程式は次式で表される。

$$\begin{aligned} -\frac{dV(x, j\omega)}{dx} &= Z(x, j\omega)I(x, j\omega) \\ -\frac{dI(x, j\omega)}{dx} &= Y(x, j\omega)V(x, j\omega) \end{aligned} \quad (9)$$

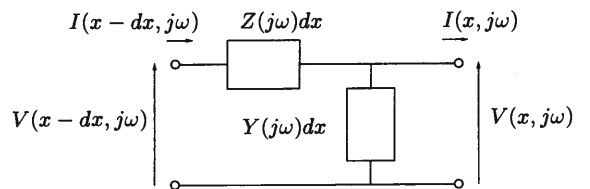


図 1. 単一線路モデルの微小区間等価回路。

回路の定常状態を考えれば、次の分散関係が得られる。

$$k^2 = -Z(j\omega)Y(j\omega) \quad (10)$$

$$= K_1(\hbar\omega)K_2(\hbar\omega) = K(\hbar\omega) \quad (11)$$

以上より、式(4)が確率保存則を満たすならば、この回路モデルが図1で与えられ、また逆に図1をモデルに持つ $E-k$ 関係は、回路の無損失性より確率保存則を満たす。すなわち次のことが示された。

定理 2 波数の2乗がエネルギーの実有理関数で表現される $E-k$ 関係が、確率保存則を満たす一様な連続体モデルを持つための必要十分条件は、 $E-k$ 関係に対して無損失分布定数回路モデルが存在することである。

波動方程式は $Z(s)$, $Y(s)$ を回路素子を用いて合成し、回路の内部状態を記述する連立偏微分方程式を導くことによって求められる。

線路の回路方程式は、一般に次の形式で表現される。

$$\begin{bmatrix} G_{11}(jk) & G_{12}(jk) & G_{13}(jk) \\ G_{21}(jk) & G_{22}(jk) & G_{23}(jk) \\ G_{31}(jk) & G_{32}(jk) & G_{33}(jk) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \phi_1 \\ (sD_2 + jF_2)\phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} sD_1\phi_1 \\ \phi_2 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

ここに、 ϕ_1 , ϕ_2 は、 L または C を含む枝の電流あるいは電圧を表す。 ϕ_3 は L も C も含まない枝の電圧あるいは電流を表し、蓄積するエネルギー(確率)に無関係であるので、補助的波動関数と捉えるものとする。 ϕ_3 を消去し、空間演算子 $p = \hbar k$ と時間演算子 s を分離し、更に素子値で規格化すれば、次の形の波動方程式が得られる。

$$\mathbf{H}\psi(x, t) = -j\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (13)$$

点 x における回路のエネルギー密度を $\rho(x, t)$ とし、点 x を単位時間に通過するエネルギー流を $S(x, t)$ とすれば、回路の無損失性より、

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \quad (14)$$

が成り立つ。 $S(x, t)$ は確率流密度はエネルギー流に対応し、図1中の $i(x, t)$, $v(x, t)$ を用いて表

せば、

$$S(x, t) = \text{Re}\{v(x, t)i^*(x, t)\} \quad (15)$$

で与えられる。

4 非放物形 $E-k$ 特性のモデル

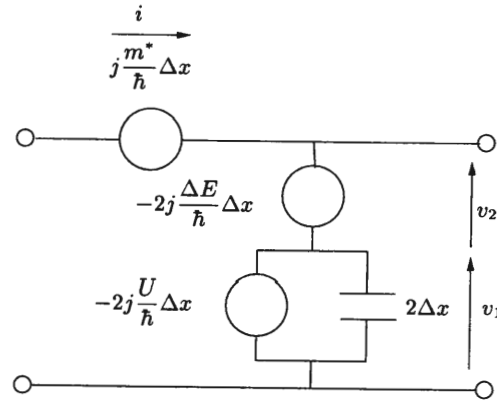
図2(a)に非放物形 $E-k$ 関係を与える単一線路モデルを示す。このモデルの $E-k$ 関係は、

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \Delta E \frac{E - U}{(U + \Delta E) - E} \quad (16)$$

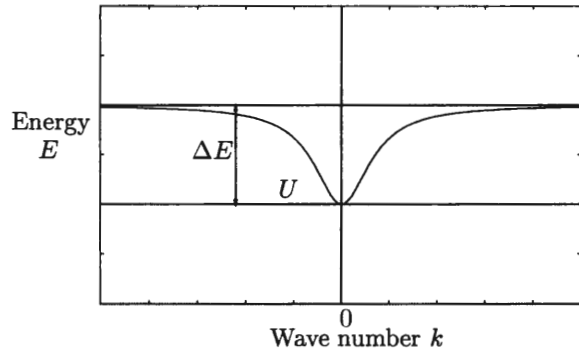
であり、図2(b)の特性を持つ。 m^* は $k=0$ における有効質量

$$m^* = \left\{ \frac{\partial^2 E}{\hbar^2 \partial k^2} \right\}^{-1} \quad (17)$$

に対応する。補助的波動関数を含む波動方程式は



(a) 微小区間 Δx の等価回路



(b) $E-k$ 関係

図2. 非放物形 $E-k$ 関係のモデル。

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} 2U & 0 & j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 2\Delta E & j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ j\hbar \frac{\partial}{\partial x} & j\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -m^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1(x,t) \\ v_2(x,t) \\ i(x,t) \end{bmatrix} \\
= \begin{bmatrix} -j\hbar \frac{\partial}{\partial t} v_1(x,t) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (18)
\end{aligned}$$

で与えられる. 2 つの補助的波動関数 $v_2(x,t)$, $i(x,t)$ を消去すれば, $v_1(x,t)$ の波動方程式が得られる.

このモデルは, $\Delta E \rightarrow \infty$ のとき有効質量近似 Schrödinger 波動方程式に一致する. また, $E-k$ 曲線は $k=0$ から k の増加にともなって, $\partial^2 E / \hbar^2 \partial k^2$ が減少し, 偏極点を境に符号が逆転する. 一方 2 バンドモデルでは, k の増加に従い, $E-k$ 関係は直線に漸近し偏極点はない. GaAs や InP 等の $E-k$ 関係では Γ 点から X 点に向かう方向で k が増加するとき, $E-k$ 関係は放物形から直線的になり, さらに k が増加すれば偏極点を向かえる. 従って, 提案モデルは 2 バン

ドモデルよりも広い k の範囲での近似が成り立つものと考えられる. $E-k$ 曲線上の偏極点の位置は, 次式で与えられる.

$$k^2 = \frac{2}{3} m^* \Delta E, \quad E = \frac{\Delta E}{4} \quad (19)$$

5 むすび

本文では, 一次元波動方程式のより一般的な回路モデルについて考察し, 波数の 2 乗がエネルギーの実有理関数で表現される $E-k$ 関係に対応して, 確率保存則を満たす一様媒質の波動方程式モデルが存在するための必要十分条件は, $E-k$ 関係に対して無損失分布定数回路モデルが存在することであることを示した. また, 与えられた $E-k$ 関係を満たす波動方程式の一つが, モデルとなる回路網を合成することにより, 回路方程式として導かれることを示した.

本文で得られる波動方程式の回路モデルに基づけば, 非放物形の $E-k$ 特性を表現する一つのモデルが得られることを示した.

[参考文献]

- [1] 御子柴宣夫: “半導体の物理,” 培風館, 1995.
- [2] Pereng-fei Yuh and K. L. Wang: “Formalism of the Kronig-Penney model for superlattices of variable basis,” Phys. Rev. B, **38**, 18, pp.13307-13315, Dec. 1988.
- [3] Rui Q. Yang and J. M. Xu: “Analysis of transmission in polytype interband tunneling heterostructures,” J. Appl. Phys., **72**, 10, pp. 4714-4726, Nov. 1992.
- [4] M. H. Liu, Y. H. Wang, and M. P. Houng: “Carrier transport in InAs/AlSb/GaSb interband tunneling structures,” J. Appl. Phys., **74**, 10, pp.6222-6226, Nov. 1993.
- [5] 大谷直毅, 永井信夫, 鈴木正清, 三木信弘: “複素等価回路による量子効果現象の定式化,” 信学論(C-I), **J73-C-I**, 11, pp.683-689, Nov. 1990.
- [6] M. Suzuki, N. Ohtani, N. Nagai, and N. Miki: “A complex-valued wave digital filter which simulates time evolution of one-dimensional electron,” The 3rd Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings, Tokyo, Japan, APMC90, pp.359-362, Sep. 1990.
- [7] Belevitch V.: “Classical Network Theory,” Holden-Day (1968).
- [8] 真田博文, 鈴木正清, 永井信夫: “Kane モデルで記述される量子力学系の複素等価回路表示,” 信学技法, **CAS97-14**, pp.99-106, June 1997.

抑揚を出せる人工喉頭の実用化研究をめぐって

感覚情報研究分野 上見憲弘

電気人工喉頭の音声をより自然なものとするため、イントネーションを喉頭摘出者自身の呼気で制御する方式を検討してきた。本報告では、個人差に注目した。まず、本人工喉頭を初めて使った被検者6名の内4名がその音声にイントネーションをつけることができることを確かめた。また、使い勝手に関連して喉頭摘出者の気管孔の形状について言及し、今後の展望について述べた。

1 はじめに

我々は喉頭摘出者^[1]が発声に用いる電気式人工喉頭の音声に、喉頭摘出者自身の呼気圧を利用することにより、イントネーションを付加する研究を行ってきた^{[2],[3]}。図1に試作器の概観を示す。

今までに本人工喉頭の設計に必要な(1)呼気圧を声の高さに変えるときの変換関数と(2)呼気を呼気圧に変換するための気流抵抗値についてある程度適切な値を求めている。現在、来年度の実用化にむけて最終的な評価や調整を行っている。本報告では、まず、実用化の際に問題になる個人差について検討した結果についてふれ、次に今後の方向性についてのべたい。



図1 抑揚制御型電気喉頭

2 抑揚制御の個人差の検討

現在のところ、どのような喉頭摘出者が本人工喉頭を使用できるのか、また、訓練がどの程度必要なのかということについては検討が不十分である。そこで本項では、本人工喉頭を初めて使用し

た人でこの装置をすぐに使えるかを調べた。

2.1 検査方法

検査には、図2のような抑揚制御型人工喉頭をもちいた。図中の各パラメータは、この人工喉頭の制御のし易さと発せられた音声の自然さの評価から導き出したものである^{[2],[3]}。この装置を用いて、イントネーションにより意味の異なる単語“あめ”を含む単文「雨に濡れる」と「飴をなめる」を被検者に数回発声させた。そして、「雨」と「飴」を区別して発声できているかを調べた。被検者は本人工喉頭の使用経験者1名、使用経験のない者6名の計7名である。これらの被検者はすべて標準語圏に属している。

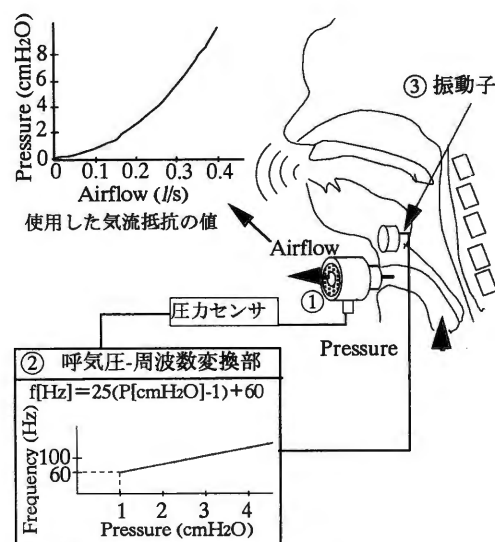


図2 検査装置ブロック図

2.2 検査結果と考察

各被検者は6回から11回程度それぞれの単文を発声した。雨または鈴のイントネーションをつけることができた割合を図3に示す。使用経験のある被検者Aと初めて制御を行った被検者BとCはイントネーションを区別できた。また、DとEについては「鈴をなめる」で100%、「雨に濡れる」で半数程度であった。この被検者では「鈴」のイントネーションがつけやすいこと、「鈴」と「雨」をなんとか区別していることがうかがえる。FとGについては区別を付けているとは言えなかった。

結局、初めて呼気圧による制御を経験した6名の被検者のうち、4名が何とかその言葉に合ったイントネーションをつけることができた。ただし、思い通りにイントネーションをつけることは難しいことを報告した者や、声が途中でとぎれてしまった者もいたことから、訓練が必要なことと人工喉頭のパラメータをある程度可変にするべきであることが示唆された。

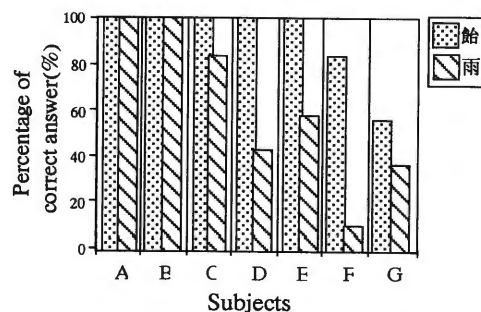


図3 鈴と雨のイントネーションをつけることができた割合

3 気管孔の形状の検討

前項の実験で声かとぎれた者の中に呼気圧を検出する部分である気管孔の形状が複雑なものがい

た。この複雑さは息漏れの原因となり、人工喉頭の制御に影響を与える可能性がある。そこで喉摘者22名で気管孔の状態を調べた。その結果、半数近い10名が陥没または変形していた。代表的な例を図4に示す。以上からそれぞれの気管孔の形状を考慮した呼気圧検出部を作成する必要がある。



図4 気管孔の形状の例

4 おわりに

本報告では、抑揚制御型人工喉頭を実用化する上で問題となる個人差について検討した。初めて人工喉頭を使用した被検者については6名中4名が鈴と雨の区別をつけて発声できた。しかし、被検者の中には、思い通りにイントネーションを付加できない者もあり、このような場合には変換関数を変えるか、呼気圧検出部の形状を工夫する必要がある。今後、被検者数を増やし、どのような人が本人工喉頭を使うことができるのか、また、どのくらいの訓練が必要なのかについて検討を加えていきたい。また、本研究は現在実用化の段階まできており、1:人工喉頭のパラメータなどの評価を行う研究室、2:その結果に基づき実用器の試作やデザインなどを行う企業、3:アドバイスや検査協力をしてくれる喉頭摘出者団体の3ヶ所の協力体制で行われている。このような点を生かし、今後本人工喉頭の訓練指導の体制づくりも行えたいと考えている。

[参考文献]

- [1] 高橋宏明: 音声言語医学, 28(2),132 (1987)
- [2] 上見憲弘, 伊福部達, 高橋誠, 松島純一: 信学論D-II, J78-DII(3), 571 (1995)
- [3] 上見憲弘, 伊福部達, 高橋誠, 松島純一: 医用電子と生体工学, 33(1), 7 (1995)

後方散乱エンハンスメントを用いた微粒子凝集体のレオロジー計測

附属電子計測開発施設 岩井俊昭

溶液中の微粒子凝集体からの後方多重散乱光エンハンスメント現象をモンテカルロシミュレーションし、平行および垂直偏光成分がそれぞれ後方散乱角の関数 $\theta^{2.16-1.03D}$ と $\theta^{4-1.8D}$ に従って減少することを示した。この関係を実験的に実証し、平行偏光成分にはクラスタの空間分布が反映し、垂直偏光成分にはクラスタ内の凝集体の空間構造が反映することを示した。

1 はじめに

界面処理され微粒子が安定に分散している溶液に塩を混入すると、表面電荷が打ち消しあい、ファン・デル・ワールス力がクーロン力より強くなり、粒子は凝集し始める。この状態の一例を図1に示す。このような微粒子の凝集の過程や凝集体の構造はフラクタル次元を指標として解析されている。これまでの研究では、クラスタ単体の単散乱光を利用する前方小角散乱法が代表的な測定手法であった。本報告では、単散乱光がほとんど観測されない高密度溶液内における微粒子凝集体から発生する後方多重散乱光エンハンスメント現象を用いて凝集体の次元解析を行うことを検討する。

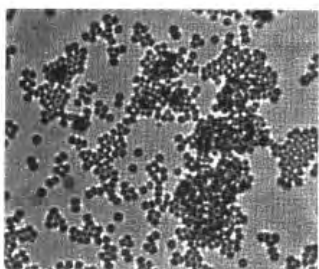


図1 直径1 μm ラテックス粒子の凝集

2 モンテカルロシミュレーション

2.1 アルゴリズム

本報告で実行したモンテカルロシミュレーションは、各粒子における散乱角と偏光の決定、粒子間の光線追跡、および出射面における強度分布の

計算から構成されている。散乱角と偏光の決定は各粒子点を原点として定義される散乱座標系で行われる。 m 次散乱における散乱ベクトル $\mathbf{k}_m$ はRayleigh-Debye散乱の位相関数を確率密度関数とする乱数で決定され、散乱後の偏光方向は $\mathbf{P}_m = -\mathbf{k}_m \times \mathbf{k}_m \times \mathbf{P}_{m-1} = S(\mathbf{k}_m)\mathbf{P}_{m-1}$ から決定される。ここで、 $\mathbf{P}_m$ は m 次散乱粒子で散乱される散乱光の偏光方向を示す。一方、光線追跡と強度分布の計算は、入射面(または、出射面)で定義される絶対座標系で行われる。エンハンスメント強度は、散乱光の出射位置と偏光方向を表す散乱振幅行列の積 $\mathbf{S} = \prod \mathbf{S}(\mathbf{k}_m)$ から算出する。粒子間の光線追跡は、粒子間の距離とある位置に存在する粒子の散乱確率を考え合わせた自由行程分布関数を理論的に導出し、この関数を確率密度関数とする乱数を発生させて行う。

2.2 シミュレーションによる経験則

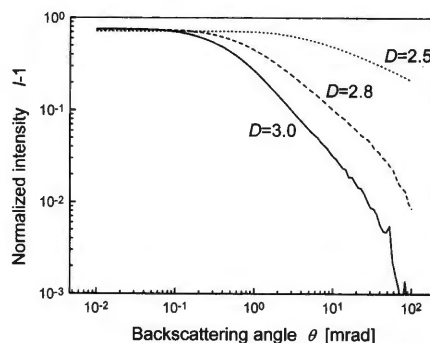


図2 平行偏光成分のシミュレーション結果

図2は、凝集媒質の次元の変化に対するコヒーレント後方散乱光エンハンスメントの平行偏光成分

の変化を示す。粒子の凝集が進行し媒質の次元が減少すると、ピーク強度の減少率が減少する。このようなシミュレーションを媒質の次元を変えながら繰り返し、後方散乱光エンハンスメントの強度減少率の変化を定量的に求めると、平行と垂直偏光成分の強度減少率は、それぞれ $2.16 - 1.03D$ および $4 - 1.8D$ に従って直線的に減少することが明らかになった。したがって、後方散乱光エンハンスメントの平行と垂直偏光成分は、後方散乱角の関数として次式の経験則にしたがって変化する。

$$I_P(\theta) \propto \theta^{2.16-1.03D} \quad \text{および} \quad I_C(\theta) \propto \theta^{4-1.8D}$$

3 実験

3.1 実験光学系

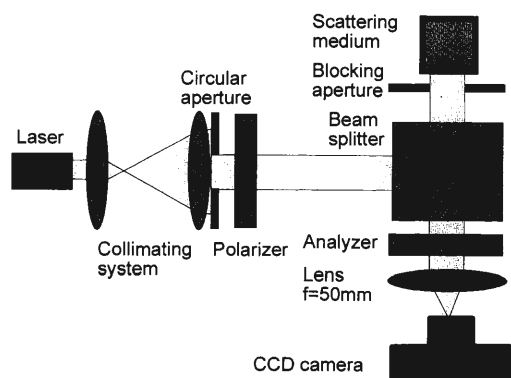


図3 実験光学系

コヒーレント後方散乱光エンハンスメントを検出する光学系を図3に示す。直径6mm、波長514nmの直線偏光レーザービームが媒質に入射される。検光子で平行または垂直偏光成分を選択された散乱光は、焦点距離50mmのレンズの焦点面に設置されたCCDカメラによって検出される。CCDカメラは、1画素あたり $9\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$ 、全体で 768×510 画素の撮像面をもつので、観測面では角度分解能0.18mradで約 $\pm 50\text{mrad}$ の範囲を検出可能である。

3.2 実験結果

図4は、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 、体積濃度10%のラテックス懸濁液2.5mlに10溶液を0.25mlずつ加えていったときに発生したコヒーレント後方散乱エンハンスメントの平行偏光成分を示す。NaCl溶液の添加量1.0mlを境に後方散乱エンハンスメントが大きく変化している。変化の前後の強度減少率は-1.0

と-0.8になっており、上述の経験則からそれらの次元は3.07および2.87になる。

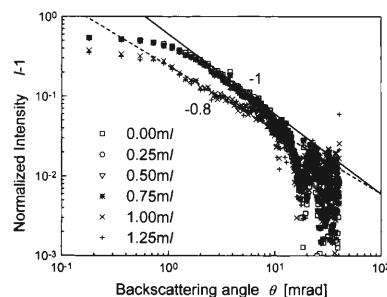


図4 平行偏光成分の次元依存性の実験結果

散乱媒質		均一分散系		フラクタル凝集系	
粒子径 μm		平行	垂直	平行	垂直
1.00	勾配	-1.0	-1.3	-0.8	-0.6
	次元	3.07	2.94	2.87	2.56
0.46	勾配	-1.0	-1.3	-0.8	-0.6
	次元	3.07	2.94	2.87	2.56
0.09	勾配	-0.7	-0.4	-0.7	-0.4
	次元	2.78	2.44	2.78	2.44

表1 測定強度減少率と次元解析の実験結果

表1には、粒子径を変化させたときの平行および垂直偏光成分の次元解析の結果を示す。どの粒子径においても、各偏光成分の解析値に差異があり、特にフラクタル凝集系では著しい。これは、平行偏光成分では散乱で発生する偏光状態の遷移によるコヒーレンスの低下がないため、すべての散乱次数成分が強度分布に寄与する。よって、3次的に分布するクラスタ間の空間構造が反映しているため、3に近い解析値になると考えられる。一方、垂直偏光成分ではコヒーレンスの低下が著しく、ごく低次の散乱光のみが強度分布の形成に寄与する。よって、クラスタ内の構造のみが反映されるため、比較的小さな値になると考えられる。さらに、粒子径 $0.09\mu\text{m}$ では、NaCl溶液を添加する前でも凝集が発生しているため、次元が3を大きく下回ると考えられる。

4 結論

溶液中の微粒子凝集体のシミュレーションを行い、検出偏光に依存した強度減少率と媒質次元の定量的関係を得た。この経験則を実験的に実証し、平行偏光成分にはクラスタの空間分布が反映し、垂直偏光成分にはクラスタ内部の微粒子凝集体の空間構造が反映することを示した。

電子科学研究 第5卷

1998年1月30日

編集 電子科学研究所出版委員会
印刷 北海道大学生協同組合 印刷事業部
北大印刷

北海道大学電子科学研究所

〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目

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