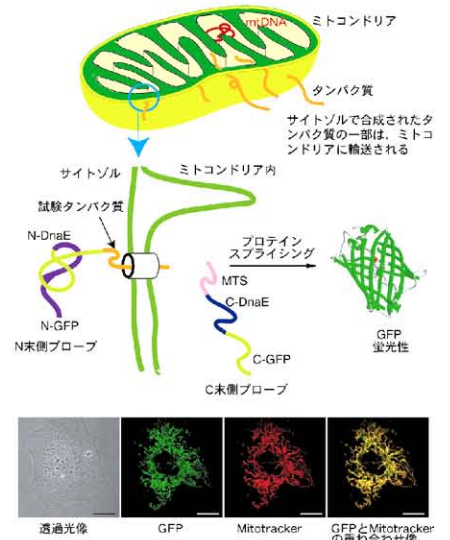
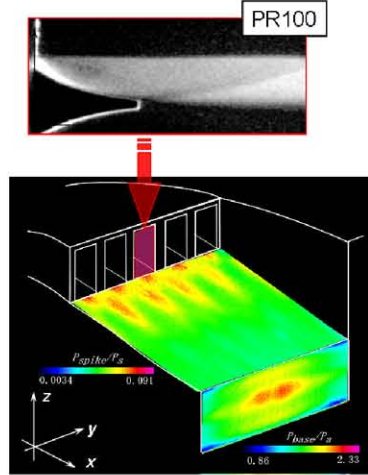
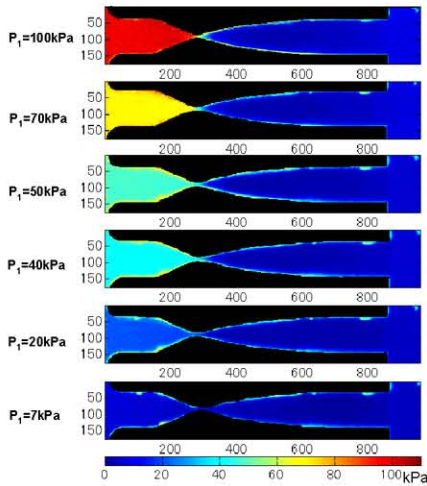


第2回学際領域における分子イメージングフォーラム Proceedings of the 2nd Interdisciplinary Forum on Molecular Imaging



主催： 宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 総合技術研究本部
 協力： 航空宇宙のための分子センサー研究会
 ポルフィリン研究会
 基礎錯体工学研究会

前書き

本報告集は、2006年11月16日に、早稲田大学理工学部国際会議場において開催された第2回「学際領域における分子イメージングフォーラム」の講演要旨を収録したものである。

本フォーラムは流体、化学、光学及び画像処理技術といった異分野間の研究連携による相乗効果を狙い、『分子イメージング』を共通のキーワードに昨年を引き続き、JAXA 総合技術研究本部の後押しを受けて開催されたものである。また、格式ばらない自由な雰囲気での発表・徹底討論を意図して、大規模なシンポジウムではなく比較的小規模の研究会形式で行うことを特徴としている。

今回は『分子イメージング』技術の関連領域から国内の著名な研究者5名をお招きして、それぞれの分野における最先端の研究成果について総括的講演をお願いするとともに、分子イメージング技術に関連した研究成果はポスター形式で発表して頂くこととした。第1回に比べて参加者も増えたことは、会をお世話する側にとって大変勇気付けられる次第であります。

招待講演を含む講演者、会議への参加者、立地条件のよい早稲田大学国際会議場をお世話して下さいました西出教授並びに実行委員を引き受けてくださった方々にこの場を借りて御礼申し上げます。また、本フォーラムを開催するにあたり、「航空宇宙のための分子センサー研究会」、「ポルフィリン研究会」、「基礎錯体工学研究会」の協力にも感謝いたします。

平成18年12月26日

高木 正平
実行委員長
総合技術研究本部
空気力学研究グループ

第2回学際領域における分子イメージングフォーラム

組織委員・実行委員

組織委員

高木 正平 (宇宙航空研究開発機構)
大倉 一郎 (東京工業大学)
浅井 圭介 (東北大学)
西出 宏之 (早稲田大学)
小栗 一将 (海洋研究開発機構)
永井 大樹 (東北大学)



実行委員

坂上 博隆 (宇宙航空研究開発機構)
飯島 由美 (宇宙航空研究開発機構)
守田 克彰 (宇宙航空研究開発機構)
森本 実奈 (宇宙航空研究開発機構)



フォーラム主催： 宇宙航空研究開発機構
東京都調布市深大寺東町 7-44-1

協力： 航空宇宙のための分子センサー研究会
ポルフィリン研究会
基礎錯体工学研究会

TABLE OF CONTENTS

～ 招待講演 ～

超高感度 HARP 撮像管の研究開発とその応用

谷岡 健吉 <日本放送協会>

光プローブの新たなデザインと生体機能の可視化

小澤 岳昌 <自然科学研究機構 分子科学研究所>

有機分子、電気化学、分子生物学の融合

CREATION AND APPLICATION OF CHEMICAL SENSING PROBES

鈴木 孝治 <慶應義塾大学 工学部応用化学科>

高クヌッセン数流れの分子イメージング

新美 智秀 <名古屋大学 大学院工学研究科>

放射能を用いた生体機能画像診断装置:PET

石井 慶造 <東北大学 大学院工学研究科>

～ ポスターセッション ～

感圧塗料による燃料電池内の酸素分圧分布測定

稲垣 俊、永井 大樹、浅井 圭介 <東北大学 大学院工学研究科>

マイクロスケールデバイス周りの流れ場診断技術

倉科 大輔、奈良岡 亮太、永井 大樹、浅井 圭介 <東北大学 大学院工学研究科>

白金ポルフィリンのりん光寿命を利用した細胞内酸素濃度分布の測定

大倉 一郎 <東京工業大学 大学院生命理工学研究科>

小型・低消費電力マルチゲートカメラを用いた燐光の寿命測定装置の開発

— 海底における二次元酸素濃度分布の現場観測にむけて —

小栗 一将、北里 洋 <海洋研究開発機構 地球内部変動研究センター>

ポルフィリン金属錯体を含む高分子ナノシートの発光特性

高橋 昌弘、田中 宏幸、三ツ石 方也、宮下 徳治 <東北大学 多元物質科学研究所>
小幡 誠、矢野 重信 <奈良女子大学 大学院人間文化研究科>

局在プラズモン共鳴の適用による感圧分子膜の発光強度の増大

松田 佑、森 英男、新美 智秀、上西 裕之、坂崎 良樹
<名古屋大学 大学院工学研究科>

レーザー誘起蛍光法による超音速流れの三次元高空間・高時間分解能計測

半田 太郎、益田 光治 <九州大学 総合理工学研究院>
樫谷 賢士、山口 裕 <防衛大学校 航空宇宙工学科>

金属ポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマー膜の感圧特性

小幡 誠、松浦 徳子、矢野 重信 <奈良女子大学 大学院人間文化研究科>
満尾 和徳 <宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部>
永井 大樹、浅井 圭介 <東北大学 大学院工学研究科>

高分子ポルフィリン錯体の合成と酸素消光挙動

田口 裕之、百武 壮、西出 宏之 <早稲田大学 理工学部>
坂上 博隆 <宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部>

2色素による温度依存性解消を目指した高速応答型感圧コーティングの研究

竹澤 哲也、坂上 博隆 <宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部>

大型低速風洞におけるPSP計測システムの開発

満尾 和徳、栗田 充、口石 茂、藤井 啓介、渡辺 重哉
<宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部>
伊藤 正剛 <IHI エアロスペースエンジニアリング>

応力発光材料を用いた応力分布の可視化

今井 祐介、山田 浩志、安達 芳雄、西久保 桂子、寺崎 正、徐 超男
<産業技術総合研究所 九州センター>

PTMSTを用いた機能性塗料の特性試験

飯島 由美、坂上 博隆 <宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部>

谷岡 健吉

日本放送協会

要約

撮像デバイスは、その感度が高ければ高いほど、暗い被写体でもより鮮明な映像として捉えることができる。このため、約80年の歴史を持つ撮像デバイスの研究においてもその高感度化は常に最重要テーマとして位置づけられてきた。当所でも1980年代の初頭に、超高感度と高画質の両立を可能とする新たな撮像デバイスの研究に着手した。その結果、1985年、光導電型撮像管のアモルファスセレン(a-Se)のターゲット(光電変換膜)を約 10^8 V/mの強電界で動作させた場合、アバランシェ増倍(電子なだれ増倍)現象が安定に連続して生じ、画質が良好な状態で極めて高い感度が得られることを見出した。これを基にHARP (High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor)とよばれる超高感度・高画質撮像管を開発、実用化した。HARP撮像管は、夜間緊急報道やオーロラ、夜行性動物の撮影などの放送用のみならず、深海探査研究やガンの早期発見等を目的としたX線医療診断の研究、新薬の開発などを目的とした国のバイオ研究など、種々の分野の先端研究で活用されている。

本稿では、HARP撮像管の発明の経緯と、今日までの長年の研究取り組みで高性能化が図られた超高感度HARP撮像管の特性を述べるとともに、この撮像技術によるさまざまな分野への応用を紹介する。

1. HARP撮像管開発の経緯

1.1. 超高感度・高画質撮像デバイスの検討

筆者が超高感度撮像デバイス開発の検討を本格的に始めた1980年代には、二次電子導電現象を利用したSEC(Secondary Electron Conduction)管⁽¹⁾や、イメージンテンシファイアとCCD(Charge Coupled Device)とを組み合わせたI-CCD^(2, 3)などの超高感度撮像デバイスの研究開発が活発に行われていた。こ

れらのデバイスは、いずれも外部光電効果(光子のエネルギーで物質の表面から電子が真空中に飛び出す現象)を利用したものである。すなわち、入射光を光電面に当て、そこから真空中に放出された光電子を高電圧で加速する方法が基本技術として用いられていた。たとえばI-CCDでは、その加速された電子を蛍光面に射突させ、そこに形成される明るい像をCCDで撮像する構成となっている。この光電面を用いる方法は、比較的容易に高い感度が得られる利点があることから、前述のデバイスのほか、SIT管(Silicon Intensifier Target Tube)⁽⁴⁾など、種々のタイプの高感度撮像デバイスが先進各国で開発・実用化された。しかし光電面を用いる従来の高感度撮像デバイスの問題点としては、ノイズが多いことや、解像度が十分でないなど、画質に難があったことから、超高感度で高画質な撮像デバイスの開発を求める声が強くなった。その背景には、当時、サチコン⁽⁵⁾などの撮像管を用いたハイビジョンカメラが実用され始めたが、感度が大幅に不足していたこと、また、標準方式のテレビ放送においても、報道番組やサイエンス系の番組の比重が大きくなり、暗い被写体でも鮮明に捉えることができる高感度で高画質なテレビカメラの必要性が従来にも増して高くなっていったことなどがあった。

このようなことから、光電面を用いない新たな動作方式の超高感度・高画質撮像デバイスの開発を計画し、光導電型撮像管のサチコンに用いられているセレン系のターゲットとほぼ同種のターゲットについて、その大幅な高感度化の可能性を検討することにした。

ところでその検討を開始した1980年代の半ば近くには、撮像デバイスの主流はそれまでの撮像管から、固体デバイスであるCCDに移り始めていた。CCDは小型・軽量で運用性、信頼性に優れるだけでなく、その内部に組み込まれている増幅器のノイズを撮像管

用の外付け増幅器のそれに比べて小さくできることから、感度の面でも撮像管よりCCDの方に発展性があると見られていた。そのような状況の中で、あえて新たに光導電型撮像管に注目したのは、この撮像管のターゲットが、究極の超高感度撮像デバイスの実現に必要な条件、すなわち理論上限の高いS/Nを得るための要件を満たす可能性が最も高いと考えたためである。また、真空管の一種である撮像管とはいえ、ターゲット自体は半導体であることから、高感度なターゲットを開発すれば将来の種々の撮像デバイスの光電変換部に適用できるとの考えもあった。

上述の究極の超高感度デバイス実現のための条件とは、以下の三つである。

- ① 入ってきた光子をすべて光電変換部に導きうること（開口率100%）
- ② 光電変換部で光子をすべて電子に変換しうること（光電変換効率100%）
- ③ 電子に変換された信号を付加雑音なしに増幅できること

このうち①と②は、入ってくる光子自体のゆらぎに起因して生じる光ショットノイズの影響の低減に、また、③は増幅器で生じるアンプノイズの影響の低減と関係している。光導電型撮像管においては、CCDなどの固体撮像デバイスでは困難な開口率100%の状態が元来実現されており、また、内部光電効果（この場合は光導電効果ともよばれ、光のエネルギーで半導体の電気伝導度が増加する現象）を利用していることから、外部光電効果のイメージインテンシファイアなどに比べて光電変換効率を高めることが容易である。したがって、もし③の事項が可能になれば、従来にない高感度で高画質な撮像デバイスが得られることになる。このような考えから、次に述べる増幅作用を有するターゲットの研究に着手した。

1.2. ターゲットの種類と増幅作用

ターゲットには、外部電極から膜内に電荷が注入されるタイプの注入型と、電荷の注入が阻止される阻止型の二つがある。注入型では、入射光子数以上の電子を外部に取り出すことが可能、すなわち増

幅作用が得られるが、一方の阻止型では、残像や暗電流が少なく画質はよいものの、増幅作用を生じさせることは不可能とされていた。このため筆者らは、注入型の高感度ターゲットの研究に取り組んだ⁽⁶⁾。

注入型ターゲットでは、原理的に増幅の利得分だけ残像が増加することや、暗電流が大きくなりやすいなどの欠点があるが、このような選択をしたのは、当時はこれ以外にターゲットに増幅機能を持たせる方法はないと考えられていたためである。

以上のような経緯で注入型のターゲットの研究を始めたが、1985年、後述の阻止型のターゲットに高電圧をかけて注入型として動作させようとした変則的な実験で、電荷の注入では説明のつかないターゲット内での増幅現象を見いだした。これがHARP撮像管の開発の発端となった^(7, 8)。

1.3. 実験への取り組み

筆者らが取り組んでいたa-Seを用いた注入型のターゲットでは、比較的低い動作電界（約 5×10^6 V/m）でも増幅現象を生じた。動作電界が低いと、光子から電子への変換効率が低下するため、光ショットノイズの影響が大きくなるなどの問題が生じる。これを改善するには、十分に高い電界が印加されたときに初めて外部電極からターゲットに電荷が注入され、増幅現象が生じるようにすればよいと考え、本来、電荷の注入を阻止する構造となっている阻止型のターゲットに強引に高電圧を印加して電子の注入を生じさせる実験を計画した。このために試作したターゲットの構造を図1に示す。

真空蒸着法で形成したa-Se層の厚さは $2 \mu\text{m}$ である。このターゲット膜では、透明信号電極(ITO)および CeO_2 (酸化セリウム)と、a-Se層との接合により、信号電極側からの膜内への正孔の注入が阻止され、また、 Sb_2S_3 (三硫化アンチモン)層によって電子ビーム走査側からの電子の注入が阻止されている。すなわちこの試作ターゲットは阻止型に属する。なお、 Sb_2S_3 層は、ターゲット印加電圧が非常に高い場合でも二次電子の放出が抑制され、ビーム走査が安定に行われるよう、多孔質膜となっている。またこの層は、a-Se層に比べて十分に薄いことから、試作ター

ゲットの膜厚はa-Se層の厚さとほぼ同じとみなすことができる。

このターゲットを2/3インチ型撮像管に組み込んだ実験管(以下、実験管I とよぶ)を試作し、青色光を入射させてターゲットへの印加電圧と信号電流との関係(電圧-電流特性)を調べた。その結果を図2に示す。電圧を0Vから上げてゆく(信号電極側がビーム走査側に対して正電位となるよう電圧を加える)と信号電流は急激に増加し、いったん飽和する。この飽和領域は、入射光で励起された電子・正孔対のほとんどが強くなった電界によって分離され、信号電荷になっている状態と考えられる。しかし、電圧をさらに高くすると、信号電流は再び急激に増加する現象を生じる。

a-Se膜の青色光に対する量子効率 η (単位入射光子数当たりの出力電子数)は、電界が 8×10^7 V/mのとき0.9になるとされている⁽⁹⁾。試作ターゲットの厚さは $2 \mu\text{m}$ であることから、この電界は図2では印加電圧160Vに相当する。したがって、 η は同図の右縦軸のように表すことができる。これより実験管Iのターゲットでは、印加電圧180Vで η が1を超え、240Vでは η が10となっていることがわかる(η は、1以上の値となる領域では実効的な量子効率を意味する)。

1.4. 感度増加現象の考察とHARP撮像管の誕生

a-Seターゲットの電子注入阻止層の有無と電圧-電流特性との関係については、すでに丸山により報告されている⁽¹⁰⁾。それによると、図3(a)、(b)のように、正孔、電子の双方に対して阻止特性を有する構造のNo.1のターゲットでは、信号電流はターゲット電圧の増加に対し飽和特性を示すが、電子に対して阻止特性を有しないNo.2の構造のターゲット、すなわち2.2.に述べた注入型に属するターゲットにおいては、電圧が一定の値以上になると信号電流の急激な増加現象が生じるとしている。この図3(b)のNo.2と図2に示した信号電流の変化の傾向が似ていること、また従来、光導電膜では外部電極から電荷注入が生じた場合に η が1を超えることがあるとされていたことから⁽¹¹⁾、実験管Iで η が1を大幅に上回る現象については、阻止型ターゲットが非常に強い電界のため

にその阻止特性を維持できず、注入型ターゲットとして動作して増幅作用を生じたためと解釈することができる。しかしこの実験管Iでは、注入型に見られるはずの残像特性の印加電圧依存性が認められなかった。すなわち、注入型の動作理論に従えば、増幅の利得分だけ膜の実効的な蓄積容量が大きくなることから、ターゲット電圧が180V以上になると残像が急激に増加するはずであるが、この実験管にはそのような現象は現れなかった。そのため新たに以下のいくつかの実験を行った。

(1) 実効ターゲット蓄積容量の電圧依存性

実験管Iの実効ターゲット蓄積容量の印加電圧依存性を知るため、カソード変調法⁽¹²⁾とよばれる方法で各ターゲット電圧における蓄積容量を測定した。結果を図4に示す。実効ターゲット蓄積容量CEは常に一定で、電圧による変化は認められなかった。また、この測定から得られたCEの値1600pFは、a-Seの比誘電率 $\epsilon_s=6$ 、膜厚 $2 \mu\text{m}$ 、2/3インチ撮像管の走査面積 58.1mm ($6.6\text{mm} \times 8.8\text{mm}$)から計算したターゲット蓄積容量値とほぼ合っている。図2での印加電圧180V以上で見られる感度増加現象が、電荷注入によるものであれば、図4でも180V以上の領域で実効蓄積容量が増加しなければならないが、そのような傾向は現れていない。これらは、図2において実験管Iの η が1を超える現象が、少なくともターゲットへの電子の注入に基づく増幅作用によるものではないことを示唆している。

(2) 電圧-電流特性の光入射方向依存性

青色光を実験管Iのターゲットのフェースプレート側から入射させた場合(正面入射)と、ビーム走査側から入射させた場合(背面入射)との電圧-電流特性を図5に示す。

この場合、双方の特性の差を厳密に把握するため、ターゲット電圧が60Vの時に正面入射と背面入射の信号電流が等しくなるよう光量を調整した。同図では明確な光入射方向依存性が認められ、正面入射時に比べて背面入射時には、感度増加を生じる電圧が高くなっている。

ところで、a-Seの光吸収係数は、赤色光(波長 620nm)では $7 \times 10^3/\text{cm}$ であるが、波長が短くなるに

したがって大きくなり、緑色光(540nm)では $8.5 \times 10^4/cm$ 、さらに青色光(440nm)では $2 \times 10^5/cm$ と極めて大きな値を示す⁽¹³⁾。したがって青色光を用いた上述の実験では、入射光のほとんどはa-Se膜の表面付近で吸収されることになる。また、撮像管のターゲット電圧は、信号電極側が電子ビーム走査側に対し正電位となるように印加されているため、正面入射時には正孔が、また背面入射時には電子が主たる走行キャリアになると考えることができる。したがって図5は、走行キャリアが正孔の場合と電子の場合では感度増加の特性が異なることを示している。

注入型ターゲットにおいては、その利得は膜内での光励起されたキャリアの寿命時間と注入されたキャリアの走行時間とで決まることから⁽¹¹⁾、このような現象は生じないと考えられる。これを確認するため、図6に構造を示す電子注入型ターゲットの撮像管を試作し、実験管Iの場合と同様の実験を行った。結果を図7に示す。同図では、電圧-電流特性に光入射方向依存性は認められない。したがってこれらの実験結果は、実験管Iの電荷注入動作を否定するものといえる。

(3) 電界-電流特性のSe膜厚依存性

実験管Iと同様のターゲット構成で、a-Se層の膜厚を $1\mu m$ 、および $3\mu m$ とした実験管II、IIIを試作した。これらの実験管と実験管Iのターゲット電界に対する青色光による信号電流の変化を図8に示す。いずれの場合も $0.8 \times 10^8V/m$ 以上の電界で感度増加現象が認められるが、同一電界における信号電流、すなわち感度は、膜厚が厚くなるほど高くなっている。注入型ターゲットの利得は、膜内のキャリア走行時間に反比例することから⁽¹¹⁾、膜厚増加でそれが大きくなることはありえない。したがってこの実験結果も、実験管Iの感度増加が注入増幅作用によるものではないことを示している。

上述の各実験の結果から、実験管Iの η が1を大幅に上回る感度増加現象は、従来、光導電型撮像管の唯一の高感度化手法として知られていた外部電極からのターゲット内への電荷注入によるものでなく、a-Se膜内でのアバランシェ増倍(電子なだけ増

倍)作用によるものと考えられる。すなわち、入射光によって生成された電子・正孔対がキャリアとなり、電子、正孔のそれぞれが約 $10^8V/m$ の強電界で加速され、衝突イオン化によって新たな電子・正孔対を生成する。さらにそこで生じた新たなキャリアも同様の現象を引き起こす。これが次々と繰り返され、キャリアの数がなだれのように増倍されて増えることによるものと理解できる。この作用により、入射光子1個に対して多数の電子が透明信号電極から取り出される。なお、図5に示した実験結果は、a-Seのアバランシェ増倍におけるイオン化係数(キャリアが強電界中を単位距離走行する間に起こす衝突イオン化の回数)は、正孔のほうが電子よりも大きいことを示唆している。通常の撮像管のターゲットにおいては、入射光で生成された電子・正孔対で生じるキャリアのうち、正孔が膜内の主たる走行キャリアとなることから、このような性質は高い感度を得る上で好都合である。

以上のように、試作ターゲットを用いた実験管Iで得られた感度増加現象は、それまで知られていなかった撮像デバイス用の阻止型ターゲットで生じるアバランシェ増倍によるとの結論に至った。ここにアバランシェ増倍現象を利用した高感度なHARP撮像管が誕生したわけであるが、このようにHARP撮像管は、それとはまったく別の、電荷の注入動作を念頭に置いたターゲットの高感度化の研究から生み出された。図9にHARP撮像管のターゲットの動作原理を模式的に示す。HARP撮像管で高い感度が得られるのは、同図のようにa-Seのターゲットでアバランシェ増倍現象が生じ、かつ、その増倍でノイズがほとんど付加されないことによるものである。このノイズについては重要であるので、以下に少し詳しく述べる。

実験管Iを用いてグレースケールチャートを青色光で撮像した場合の波形を図10(a)、(b)、(c)に示す。同図(a)は、ターゲット電圧160V、すなわち非アバランシェ動作で、信号電流のピークが $200nA$ となるように入射光量を調整して撮像した波形である。また(b)は、ターゲット電圧を(a)のときの状態に保ったまま入射光量を1/11に減じた場合の撮像波形である。さらに(c)は、入射光量を(b)の状態に保ったままターゲット電圧を240Vまで高め、信号電流をアバラン

シェ増倍により増加させて(a)と同じ200nAとした波形である。いずれの場合も4.5MHzのローパスフィルターを使用した。10図(c)は、アバランシェ増倍により η が10となった高感度動作状態であるが、階段波形に重畳されている雑音に注視すると、同図(a)、(b)からの増加は非常に小さいことが分かる。この実験を基に算出した過剰雑音係数は約1であった。すなわち実験管Iでは、ほぼ無雑音の増幅が実現されていることになる。このような結果が得られるのは、a-Se膜の正孔と電子のそれぞれに対するイオン化係数⁽¹⁴⁾の比が大きいことに加え、ターゲットのビーム走査側がフローティング状態になっている(電位が固定されていない)ことに起因して、雑音を抑制する一種の負帰還作用が生じるためと考えている。

2. 実用型HARP撮像管のターゲット構造と主要特性

2.1. ターゲット構造

実用型HARP撮像管のターゲットの基本構造を11図に示す。a-Se、CeO₂、Sb₂S₃の層を用いている点では図1の試作ターゲットと同じであるが、実用型ターゲットでは、a-SeにAs(ヒ素)、LiF(フッ化リチウム)、Te(テルル)を添加している。Asはa-Seの結晶化を抑えて欠陥(画面キズ)の発生などを防止している。またLiFは、ターゲット内の電界制御の役割を担い、a-Se膜のCeO₂との界面付近の電界を緩和させて画面キズの発生を防いでいる。Teについては、赤色増感剤として、赤チャンネル用のターゲットに添加される。なお、LiFやTeを添加している部分の厚さは、ターゲット全体の厚さの百分の一以下と非常に薄くなっている。

2.2. 主要特性

図9の動作原理からわかるように、HARP撮像管ではターゲットが厚いほどアバランシェ増倍現象の増倍率が大きくなり、高い感度を得られる。また、残像も膜厚増加に伴って低減される。これは残像特性を支配するターゲットの蓄積容量が減少するためである。

このため、開発当初のHARP撮像管では、ターゲット膜厚が2 μ mで増倍率は約10であったが、今日で

は厚さ15 μ mの膜に1500Vのターゲット電圧を印加して、約200倍の増倍率を得るHARP撮像管^(15, 16)が製品化されている。また、厚さ25 μ mの膜に2500Vの電圧を印加して約600倍の増倍率を得るもの^(17, 18)、35 μ mの膜に3500Vの電圧をかけて1000倍以上の増倍率を得る超高感度HARP撮像管⁽¹⁹⁾も開発してきた。ここでは図12に示す膜厚25 μ mの2/3インチ型HARP撮像管を例にとり、その主要特性を述べる。

(1) 感度特性 感度を表す信号電流と暗電流の印加電圧による変化を図13に示す。同図には比較のため、通常の光導電型撮像管であるサチコンを同じ入射光量で測定した場合に得られる信号電流も示した。HARP撮像管では印加電圧2500Vの時、サチコンの600倍を超える感度を得られていることがわかる。暗電流についてはこの場合約2nAであるが、カメラ実装時の撮像管の基準信号電流200nAに比べて充分小さいことから、画質への影響は無視できる。

なお、HARP撮像管は印加電圧の制御によって感度を大幅に変えることが可能であることから、日中の屋外などの非常に明るい場所での撮影にも適用できる。

(2) 残像特性

残像は、ターゲットの蓄積容量と使用する電子銃のビーム抵抗で決まる。厚膜化でその容量が130pFに低減されているHARP撮像管の残像は非常に小さく、入射光遮断後の3フィールド目の残留信号で規定される残像値は0.1%以下と無視できる値である。

(3) 解像度特性

限界解像度は800TV本以上と良好で、アバランシェ増倍動作による解像度劣化は認められない。解像度特性は撮像管の電子ビーム径に支配されことから、よりビーム径の小さな撮像管と組み合わせるとさらに高い解像度を得られる。

(4) 分光感度特性

緑、青チャンネル用の標準型と、赤チャンネル用としてターゲットにTeを添加した赤色光増感型HARP撮像管の分光感度特性の一例を図14に示す。HARP撮像管のa-Se膜は、CeO₂との接合界面近くでも再結合による電荷の消滅が少ないことから、その部分で吸収される短波長光(青色光)に対しては高

い光電変換効率が得られる。しかし標準型のHARP撮像管の長波長光(赤色光)側感度限界は、a-Se膜のバンドギャップ約2.0eVに相当する約620nmの波長となる。カラーカメラの赤チャンネル用としては、700nm程度までの感度が求められることから⁽²⁰⁾、赤色増感剤として働くTeをa-Se膜に添加してこれに対応している。

(5) 光電変換特性 γ とダイナミックレンジ

光電変換特性、すなわち γ 値は、信号電流が小さい場合には0.85~0.9であるが、信号電流200~600nA(映像信号で100~300%)の領域では0.5~0.6と低くなる。このような白圧縮作用は、HARP膜の電圧-電流特性の急峻な立ち上がり起因して生ずるものであるが、撮像管のダイナミックレンジ拡大の観点から好ましいといえる。信号電荷読み取りの電子ビーム電流を600nAに設定した場合のHARP撮像管のダイナミックレンジは、同設定の従来型撮像管サチコンのそれに比べて数倍以上大きい。なおここでは電子ビームの電流値で決まる実効的なダイナミックレンジについて述べたが、ターゲットに蓄積される最大電荷量で決まるダイナミックレンジについては、HARP撮像管ではサチコンの約10倍大きい。

3. HARP撮像管による超高感度カメラとその応用

膜厚25 μ mのターゲットを用いたHARP撮像管のカメラは、11 lx、F8という非常に高い感度を有することから、月明かり程度の照明条件でも鮮明なカラー映像を得ることができる。その高感度性をCCDカメラとの比較撮像実験を例にとり、図15に示す。CCDカメラでは18dBのゲインアップでも撮影困難な暗い被写体を、HARPカメラは鮮明な映像として捉えていることがわかる。両者の感度差は約100倍である。

超高感度で高画質なHARPカメラは、夜間の緊急報道、夜行性動物やオーロラ、水中等の暗い被写体の撮影など、種々の番組制作に活用されている。図16にオーロラを撮影した例を示す。人家の明るい部分と夜空の暗いオーロラとを同時に捉えており、ダイナミックレンジが広いというHARPカメラの特徴がよく現れている。HARPカメラの最近の話題としては、テレビドラマや映画の夜間撮影への適用が挙げられる。

ドラマや映画の制作関係者からは、以前よりこのカメラの“夜の黒壁の影”をも捉えるような暗部階調性の良さを活かした夜間撮影に強い関心が示されていた。これに応えるため、ノイズの低減などでいっそうの高画質化を図ったドラマ用HARPカメラを新たに開発した^(21, 22)。このカメラは、テレビドラマ「クライマーズ・ハイ」や、小栗康平監督の映画「埋もれ木」の夜間ロケに使用され、従来にない自然な夜を表現できる撮像技術⁽²³⁾として高い評価を得た。

HARP撮像管による超高感度で高画質な撮像技術は、放送、映画のみならず、医学や科学技術などさまざまな分野の研究に活用されている。たとえば医学関係では、ガンの早期発見や心筋梗塞、脳梗塞などの高度な診断を目指した次世代のX線微小血管撮影装置の基礎研究に約10年前よりHARP撮像管が使用されてきた^(24, 25)。この研究成果を基に開発されたHARP撮像管内蔵の病院設置型微小血管X線撮影装置は、国立循環器病センターにおいて、足の血行障害をもった患者に対して行われる血管再生治療の評価に活用されるなど、その臨床応用が始まっている⁽²⁶⁾。図17に、国立循環器病センターに設置された微小血管X線撮影装置と、それによって捉えられた微小血管の画像を示す。従来の病院のレントゲン装置では困難であった直径50~200 μ mの細い血管が可視化できるようになった。また眼科の分野においては、手術や検査の時の照明光量を弱くして網膜に優しい手術や眼底の検査技術を開発するため、眼科用の顕微鏡に超高感度HARPカメラを取り付け、従来の数分の一以下の照明光で白内障手術や眼底検査を行うことを可能とする研究が行われている⁽²⁷⁾。

医学応用に関しては国内のみならず海外の研究機関もHARP撮像管の技術に関心を示している。特に北米では乳がんの発生率が高いことから、トロントのヘルスサイエンスセンター病院やニューヨーク州立大の研究者は、乳がん等の早期発見を目的としたX線診断装置へのHARP撮像技術の適用を熱心に検討している。一方、日本国内においてもマンモグラフィとよばれるX線による乳がん検診が重要視されるようになっている。このため筆者らは、その診断にも

活用できる、より高性能なHARP撮像管の開発のための基礎実験をこれらの海外の研究者と共同で行っている。予防医療の実現や画期的な新薬の開発などを目的とした国のバイオ研究のプロジェクトにおいても、HARPカメラは細胞の中のタンパク質分子の動きを捉える役目を担っている⁽²⁸⁾。ここでは、生きた細胞の中のタンパク質分子の動きを観察し、その挙動を明らかにすることが重要となる。観察は、テレビカメラを特殊な顕微鏡に装着して行われるが、細胞に強い光を当てるとそれが短時間で死滅することから、カメラには高い感度が求められる。また詳細な観察を可能とするためには高い解像度やノイズが少ないことも必要とされる。このようなことから現在、膜厚35 μ mで増倍率1000のHARP撮像管⁽¹⁹⁾と、それを用いた極超高感度カメラの開発が進められている。バイオ関連ではこのほか、タンパク質の結晶構造解析のためのX線用HARP撮像板の開発も始まっている。a-Seを主成分とするHARPターゲットは、X線を蛍光板でいったん可視光にすることなく、直接、電子に変換できることから、感度のみならず分解能もきわめて高い二次元X線検出器が実現されると期待されている。

海洋研究開発機構の深海無人探査機「ハイパードルフィン(3000mまで潜水可能)」には超高感度HARPカメラが搭載されている⁽²⁹⁾。深海は太陽の光がまったく届かない暗黒の世界であるため、無人探査機は通常、撮影のための照明設備を備えている。しかし水中では光の減衰が大きく、照明が遠方に届きにくいことから、そこに用いるカメラは、やはり高い感度が求められる。このようなことから深海の調査研究等にHARP撮像管が活用されているが、上述のハイパードルフィンに搭載されたHARPカメラは、深海に棲む生物を鮮明なハイビジョン映像として捉えるのみならず、スマトラ沖大地震震源域の調査では、図18に示すような地震によってできた海底の大規模な亀裂や崩落の撮影に成功するなどの成果を上げている。

このほか、大災害時における夜間の被災地情報収集の有用な技術の一つとして、国が超高感度HARPカメラによる夜間空撮技術の検討を始めるな

ど、国民の安全・安心にかかわるデバイスとしてもHARP撮像管に注目が集まっている。

以上のように、NHKのオリジナル技術の一つとして知られている超高感度HARP撮像技術は、今日では社会に広く貢献する技術へと発展している。

4.むすび

HARP撮像管の発明の経緯と、高性能化が図られた現在の超高感度HARP撮像管の主要特性を述べるとともに、この撮像技術によるさまざまな分野への応用を紹介した。

本稿では紙面の都合で実用化の研究取り組みについては省略した。しかしデバイスの研究開発で最も難しいのはその実用化である。基礎的段階の研究を進展させるのに比べ、世界と競争できる高性能デバイスを実用デバイスとして世に送り出すには、桁違いの努力、能力が求められる。それでもこれまでNHK技研では、サチコンやHARPなどの撮像デバイスを比較的短時間で実用化し、放送に供してきた。これについては、メーカー等との共同研究に負うところが大きい。それに加え、放送局の研究所であるがゆえに、常に放送現場との連携で開発を進めることができたことが挙げられる。また、研究者の多くが放送現場での勤務経験を有し、現場のニーズや技術を熟知していたことなどもある。現在でも当研究グループでは、HARPターゲットの設計やプロセス技術を担当する研究者が、番組制作現場に積極的に出向き、HARPの最新の研究成果でもって“ゆく年くる年”などの番組の夜間撮影に協力すると同時に、そこから放送局の研究所として今後開発すべき撮像デバイスを考える手がかりを得ている。このような体験を活かしながら、当グループでは次世代の超高性能撮像デバイスの実現をめざして冷陰極HARP撮像板とよばれる薄型の超高感度・高機能撮像デバイスの研究をすでに開始している^(30, 31)。

“ものづくり”であるデバイス開発を担当する研究者には、材料の開発から実用化までの地味で息の長い研究取り組みにも耐えられる粘り強さが求められる。しかしその成果が放送のみならず医学や科学技術などの研究に活用され、人類の幸せにつながる

ことを考えれば、デバイスの研究は大変やりがいのある大きな仕事といえる。

最後に、HARP撮像管とそのカメラの開発に、共同研究等を通して長年にわたりご協力いただいた、株式会社日立製作所、浜松ホトニクス株式会社、株式会社日立国際電気の関係各位に深謝いたします。

参考文献

- (1)河村: “高感度撮像デバイス”, NHK技研月報, 昭和57.1, (1982), pp.7~14
- (2)藤田, 安藤, 小池, 安藤: “超高感度ハンディカメラ用撮像素子とその構成” テレビ全大, 2-1, (1987), pp.17~18
- (3)安藤, 藤田, 安藤, 小池, 北原, 河村: “II.付きCCD超高感度ハンディカメラの開発” テレビ全大, 2-2, (1987), pp.19~20
- (4)G. A. Robinson: “The Silicon Intensifier Target Tube” SMPTE J., 86, June.(1977), pp.414~418
- (5)K. Shidara, N. Goto, E. Maruyama, T. Hirai and Y. Nonaka: “The Advanced Composition of SATICON Photoconductive Target” IEEE EDL, EDL-2, 4, Apr. (1981), pp. 101~102
- (6)谷岡, 設楽, 河村, 後藤: “光導電性ターゲットの高利得化” テレビ全大, 2-5(1985)
- (7)K. Tanioka, J. Yamazaki, K. Shidara, K. Taketoshi, T. Kawamura, S. Ishioka, and Y. Takasaki, “An avalanche-mode amorphous selenium photoconductive layer for use as a camera tube target” IEEE Electron Device Letters, EDL-8, 9, Sept., (1987), pp.392~394
- (8)谷岡, 山崎, 設楽, 竹歳, 河村, 平井, 高崎, 雲内: “アバランシェ増倍a-Se光導電膜を用いた高感度HARP撮像管” テレビ誌, 44.8, (1990), pp.1074~1083
- (9)D. M. Pai and R.C.Enck: “Onsager Mechanism of Photogeneration in Amorphous Selenium” Phys. Rev. B, 11, 12, (1975), pp.5163~5174
- (10)E. Maruyama: “Amorphous Built-in-Field Effect Photoreceptors” JJAP, .21, .2, Feb.(1982), pp.213~223
- (11)竹谷: 半導体工学, 日刊工業新聞社(1966)
- (12)後藤: “11/2インチビジコンの残像特性” テレビ誌, 18, 3, (1964), pp.11~18
- (13)S. H. Hagen and P. J. A. Derks: “Photogeneration and Optical Absorption in Amorphous Se-Te Alloys” J. Non-Crystalline Solids, 65, (1984), pp.241~259
- (14)辻, 牧島, 鮫島, 長妻, 平井, 谷岡, 竹歳, 設楽: “超高感度アバランシェ増倍型撮像管” テレビ学技報, 15, 52, IPU'91-52, (1991), pp.7~12
- (15)大川, 宮川, 鈴木, 高島, 江上, 谷岡, 小林, 小楠, 平井: “実用型新Super-HARP膜” 2001映情学年大, 23-7(2001)
- (16)小林, 小楠, 平井, 河合, 大川, 宮川, 鈴木, 高島, 江上, 谷岡: “ハイビジョン用超高感度撮像管” 2001映情学年大, 23-8(2001)
- (17)久保田: “超高感度新Super-HARPカメラの開発” NHK技研R&D, 41, 8, Aug.(1996), pp.45~52
- (18)K. Tanioka, T. Matsubara, Y. Ohkawa, K. Miyakawa, S. Suzuki, T. Takahata, M. Kubota, N. Egami, K. Ogusu, A.Kobayashi, T. Hirai, T. Kawai, M. Hombo, and T. Yoshida: “Ultra-high-sensitivity New Super-HARP Pickup Tube and Its Camera” IEICE Trans., Electron., E86-C, 9, Sept.(2003), pp.1790~1795
- (19)松原, 大川, 宮川, 鈴木, 高島, 江上, 谷岡, 小林, 小楠, 平井: “極超高感度新Super-HARP膜の試作” 2003映情学年大, 12-3 (2003)
- (20)R. G. Neuhauser: “Photoconductors Utilized in TV Camera Tubes” SMPTE J., 96, 5, (1987), pp.473~484
- (21)大川, 松原, 宮川, 鈴木, 高島, 久保田, 谷岡, 小楠, 小林, 平井, 河合: “15 μ m厚新Super-HARP膜の赤色光に対する感度向上” 2005映情学年大, 22-5 (2005)
- (22)松原, 大川, 宮川, 鈴木, 高島, 久保田, 谷岡, 井関, 大和谷, 市川, 小楠, 小林, 平井, 河合, 吉田: “ドラマ制作用高感度・高画質ハイビジョンHARPカメラの開発” 2005映情学年大, 23-5(2005)
- (23)大和谷, 井関, 市川, 松原, 大川, 宮川, 鈴木, 高島, 久保田, 谷岡, 小林, 吉田, 佐々木, 小栗: “高感度・高画質ハイビジョンHARPカメラのドラマ制作への応用検討” 2005映情学年大, 23-6(2005)
- (24)盛, 山川, 篠崎, ミンハズ, 田中, 中沢, 田中, 後藤, 飛田, 石過, 三富, 岩田, 松山, 青木, 阿部, 半田, 兵藤, 安藤, 谷岡, 久保田: “単色放射光を線源とする微小血管造影法とその臨床応用” 放射光, 8, 4, (1995), pp.50~57
- (25)久保田, 加藤, 鈴木, 谷岡, 盛, 兵藤: “ハイビジョン新Super-HARP撮像管とその放射線医療診断への応用” テレビ学技報, 20, 71, (1996), pp.13~18
- (26)第3回産学官連携功労者表彰, 日本学術会議会長賞, P.8(2005)

- (27)三宅: “高感度ハイビジョン3D-TVシステムを用いた新しい眼科観察法の可能性” 第41回日本眼光学学会・第20回眼科ME学会合同学会総会プログラム・抄録集, (2005), p.16
- (28)NEDO技術開発機構バイオテクノロジー・医療技術開発部, Jan.(1995), pp.3~4
- (29)内田, 棚田, 谷岡: “「超高感度深海ハイビジョンTVカメラ」の開発” JAMSTECR, 43, (2001), pp.107~114
- (30)N. Negishi, T. Nakada, K. Sakemura, Y. Okuda, H. Satoh, A. Watanabe, T. Yoshikawa, K. Ogasawara, M. Nanba, S. Okazaki, K. Tanioka, N. Egami, N. Koshida: “High-Current Emission from Active-matrix HEED (High-efficiency Electron Emission Device) -application to image sensing” Proc. of IVNC, (2005), pp.72~73
- (31)N. Egami, M. Nanba, Y. Takiguchi, K. Miyakawa, T. Watabe, S. Okazaki, K. Osada, Y. Obara, M. Tanaka, S. Itoh: “50×50 μ m pixel magnetic focus field emitter array image sensor with high-gain avalanche rushing amorphous photoconductor target” JVST B, 23, 5, (2005), pp.2056~2062

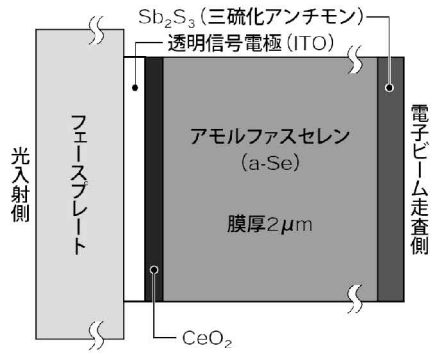


図1 試作ターゲットの構造

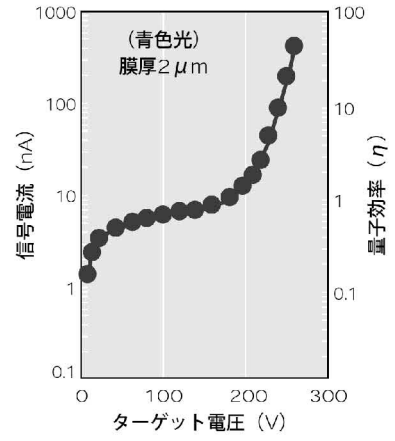
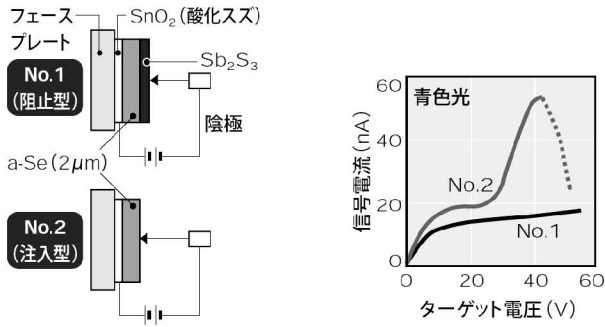


図2 試作ターゲットの電圧・電流特性



(a) ターゲット構造 (b) 電圧・電流特性

図3 ターゲット構造と電圧・電流特性の関係

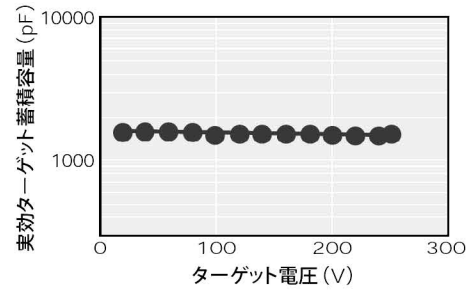


図4 実効ターゲット蓄積容量

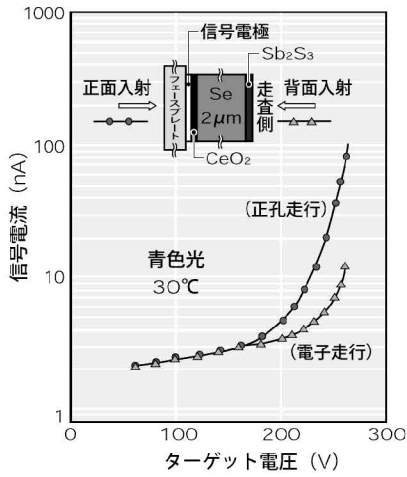


図5 電圧・電流特性の光入射方向依存性

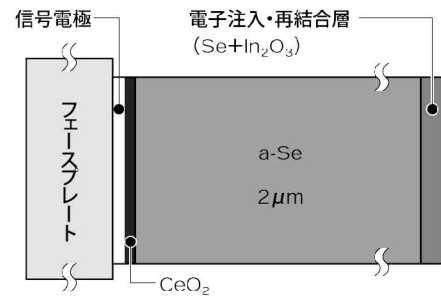


図6 電子注入型ターゲット

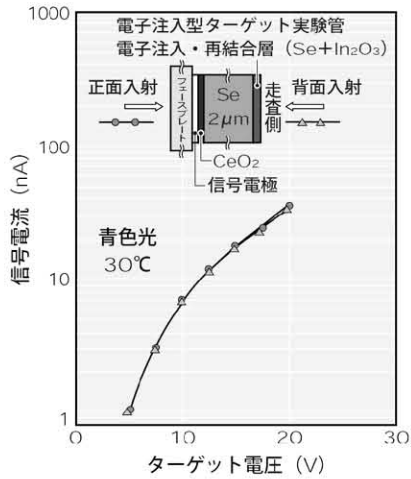


図7 電子注入型ターゲットの電圧-電流特性(光入射方向依存性)

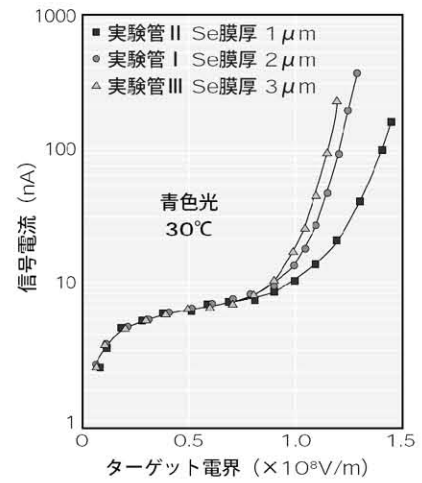


図8 電界-電流特性

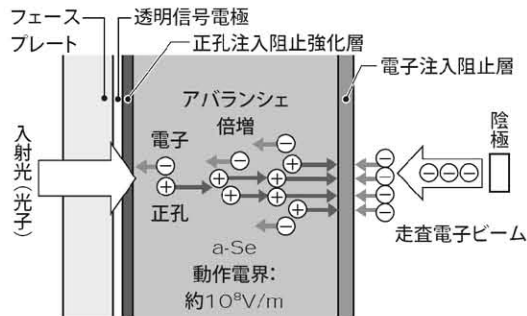


図9 HARP 撮像管の動作原理

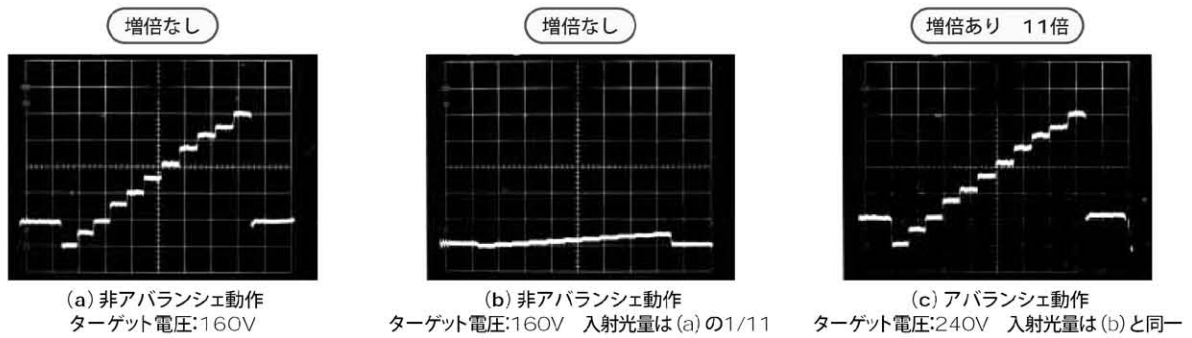


図10 グレースケールチャート撮像波形(増倍の有無とノイズの関係)

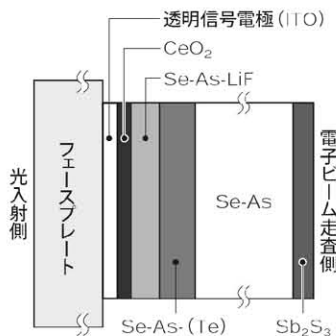


図11 実用型ターゲットの基本構造



図12 2/3 インチ型 HARP 撮像管 (ターゲットの膜厚: 25 μm)

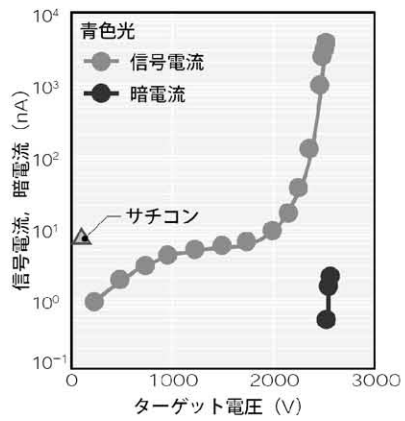


図 13 膜厚 25 μ m ターゲットの電圧-電流特性

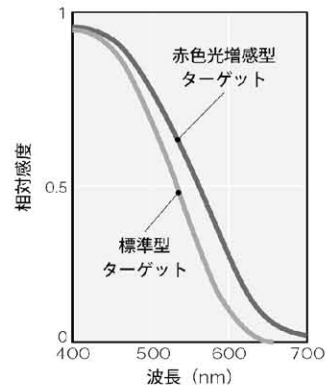


図 14 分光感度特性の一例



HARP カメラ(膜厚 25 μ m、増倍率約 600)



CCD カメラ(+18dB)

撮影条件：0.3ルクス（月明かり程度）F1.7

図 15 感度比較実験例



図 16 オーロラの撮影例



図 17 微小血管 X 線撮影装置と微小血管画像
(国立循環器病センター)



図 18 HARP カメラで撮影されたスマトラ島沖震源域の海底(海洋研究開発機構)

小澤 岳昌

自然科学研究機構 分子科学研究所 ・ 科学技術振興機構 さきがけ研究員

要約

生体内におけるタンパク質間相互作用やタンパク質の局在及びその動態は、生物の高次機能を解明する上で重要なターゲットである。現在タンパク質の機能解析は、細胞をすりつぶして検出するいわゆる破壊分析に依存しており、真の生理機能が発現している“生きている状態”を反映した分析は容易ではない。我々は、二分した蛍光・発光タンパク質を再構成させる独自の技術を利用して、生きた細胞や動物個体内におけるタンパク質の機能や動態を解析する新しいイメージング法を開発している。本発表では、蛍光・発光タンパク質の再構成法について概説し、細胞内オルガネラ局在タンパク質の解析法、ミトコンドリア mRNA のイメージング法、マウス個体内におけるタンパク質の動態解析法を紹介する。

1. 要素技術

プロテインスプライシング反応を利用したタンパク質再構成システム(protein reconstitution system)という新しい概念を創案した。プロテインスプライシングとは、mRNA から一本のポリペプチド鎖が形成された後、介在ペプチド(intein)が抜け落ち、その N 末側と C 末側のペプチド鎖(extein)が組み継ぎ反応を起こす現象をいう(図 1)。我々は、緑色蛍光タンパク質(GFP)あるいは生物発光タンパク質(luciferase)を特定の位置で二分するとその蛍光・生物発光能が失われるが、二分したタンパク質を extein として intein に連結すると、スプライシング反応によりタンパク質の再連結が起こり、再び蛍光・生物発光能が回復する現象を見いだした。

2. ミトコンドリア局在タンパク質の網羅的検出

EGFP(Enhanced GFP)再構成システムを利用して、ミトコンドリア局在タンパク質を網羅解析する方法を開発した(図 2)。Intein(DnaE)のC末にEGFPのC末

を連結して、培養細胞のミトコンドリア内に予め局在化させる。一方試験タンパク質をEGFPのN末とDnaEのN末に連結する。試験タンパク質がミトコンドリアに局在すると、DnaEのN末とC末がミトコンドリア内で近接しスプライシング反応が起こる。その結果、ミトコンドリア内でEGFPが形成される。試験タンパク質としてcDNAライブラリーを用いた。C末側プローブが発現している細胞に、N末側プローブを連結したcDNAライブラリーを導入した。細胞を5日間培養後、ミトコンドリアが蛍光性の細胞をFACSを用いて回収した。蛍光性細胞に含まれるcDNAの遺伝子解析を行った結果、既知のミトコンドリアタンパク質に加え、新規ミトコンドリアタンパク質を同定することに成功した。開発した方法は、オルガネラ局在タンパク質を遺伝子から同定する新たな方法となる。

3. ミトコンドリア mRNA の検出法

塩基配列特異的に mRNA を認識検出する蛍光タンパク質プローブを分子設計し、生きた細胞内 RNA の動態を時空間解析する方法を開発した。標的とする RNA は、ミトコンドリアゲノムから合成される NADH dehydrogenase subunit 6 (ND6)mRNA とした。RNA 結合タンパク質 Pumilio (wtPUM) の核酸認識アミノ酸に mutation を加え、ND6 mRNA を特異的に認識する mutant PUM (mPUM1, mPUM2) を作製した(図 3)。この mPUM1 と mPUM2 それぞれに、split した EGFP を連結した。mRNA の発現に伴い mRNA-mPUM1-mPUM2 三元錯体が形成される。この時 split した EGFP が再構成され蛍光が回復する。EGFP の蛍光シグナルから mRNA の局在を蛍光顕微鏡により解析した。RNA はミトコンドリアに一様に局在するが、ミトコンドリアゲノム近傍に多く局在することが分かった。次に photobleaching 法を用いて、ミトコンドリア内における mRNA の動態観察を行った。そ

の結果、ミトコンドリア mRNA は自由に拡散移動できず、ミトコンドリア内で固定化された状態であることが発見された。開発した分子は、細胞内の mRNA の局在と動態観察が可能な一般性を有する mRNA 検出プローブである。

4. マウス個体内のタンパク質核内移行検出法

細胞外刺激や環境の変化に伴い、タンパク質は核内外を移行する。化学物質刺激に伴う男性ホルモン受容体 (AR) のサイトゾルから核内への移行を、luciferase の再構成により定量・検出するプローブ分子を開発した。Intein (DnaE) の N 末に luciferase の N 末 (RLuc-N) と核移行シグナル配列 (NLS) を連結し、あらかじめ核内に局在させる (図 4)。luciferase の C 末側 (RLuc-C) には DnaE の C 末側と AR を連結し、サイトゾルに局在させる。細胞に男性ホルモン (DHT) を添加すると、AR は DHT に結合して核内へ移行する。この時 DnaE の N 末と C 末が相互作用して luciferase の発光能が回復する。DHT を 10pM から 10 μ M まで細胞に添加したところ、luciferase の発光強度は濃度依存的に増大した。また、プローブを導入した細胞をマウス個体に移植し、マウス個体内での AR の核内移行を低侵襲的に検出できることを実証した (図 4 下)。開発した方法は、AR に限らずタンパク質のオルガネラ内外を移行するタンパク質一般に応用可能である。

5. まとめ

二分した蛍光・発光タンパク質を再構成させる方法は、2 分子間の化学反応により光情報変換できる重要な特徴を有する。従って、試験管内から動物個体内の生体分子を可視化できるため、様々な生体分子の機能解析に応用可能である。

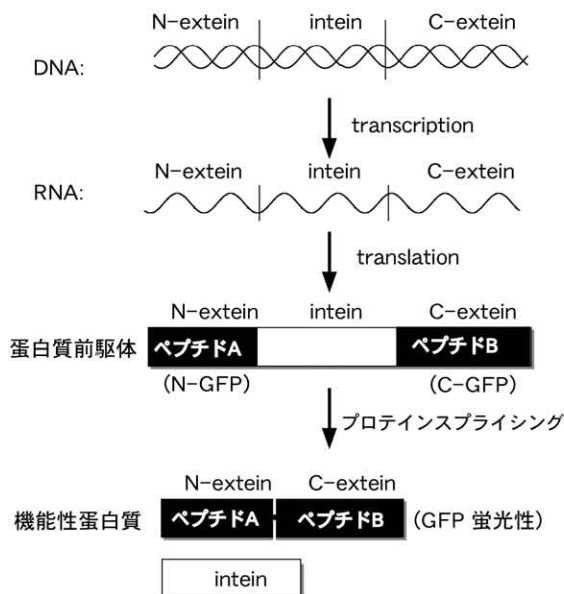


図1 プロテインスプライシングの原理

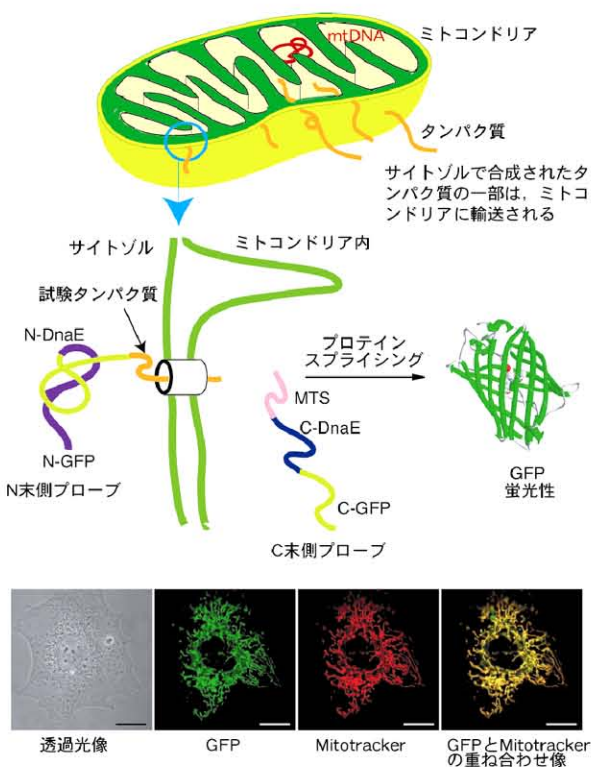


図2 (上)ミトコンドリア局在タンパク質同定法の原理。試験タンパク質がサイトゾルからミトコンドリアに移行すると、インテイン(この場合 DnaE)間で相互作用する。N-GFP と C-GFP がスプライシングにより組み継がれ、GFP が再構成される。MTS:ミトコンドリア局在化シグナルペプチド (下)ミトコンドリア内で形成された GFP。

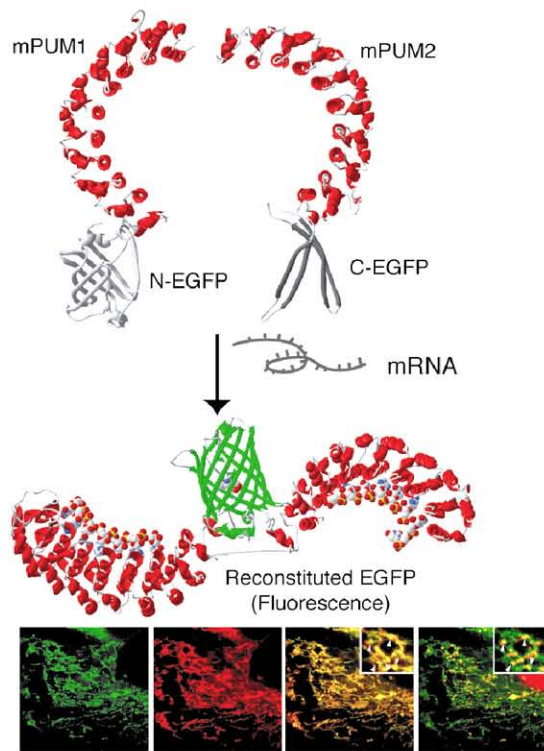


図3 mRNA 可視化プローブの原理(上)とND6mRNAのミトコンドリア内局在(下)。

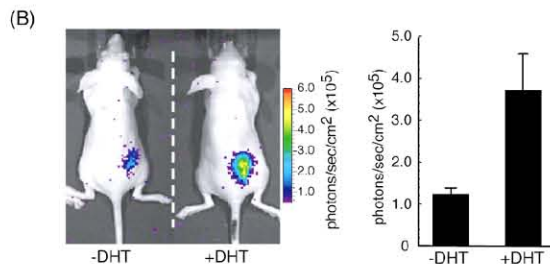
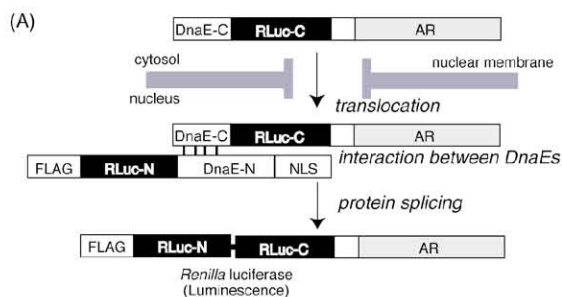


図4 Renilla luciferase 再構成システムを利用したAR 核内移行検出法。(A)基本原理。AR が核内に移行すると、DnaE-N と DnaE-C が相互作用してプロテインスプライシング反応が起こる。その結果、活性を有する renilla luciferase が形成され、発光検出が可能となる。(B)生きたマウス個体内(皮下)における AR 核内移行の検出。男性ホルモン DHT の添加に伴う AR の核内移行を、発光検出することができる。

有機分子、電気化学、分子生物学の融合
CREATION AND APPLICATION OF CHEMICAL SENSING PROBES

Koji Suzuki^{*,**}, Keitato Umezawa^{*}, Hiroki Hifumi^{*}, Hiroaki Komatsu^{*}, Aki Honda^{*,**}, Naoko Iwasawa^{*} and Daniel Citterio^{*}

^{*} Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University,
(Center for Science and Technology for Designing Functions)

^{**} Core Research for Evolution Science and Technology (CREST)

Chemical sensing probes are functional molecules and unique sensing devices which are designed to detect many chemical substances. Our developed probes can realize new chemical sensors that are useful for environmental, biological, medical and clinical measurements.

1. Optical Imaging probes

Fluorescence imaging in the near-infrared (NIR) region of 650–900 nm has several advantages, and because of the low excitation energy and deep penetration depth of NIR light, it is highly useful as a sensitive, noninvasive, and simple imaging strategy for deeper tissues or living organisms. Cyanine dyes are commercially available NIR dyes, but their optical properties (quantum yields or photostabilities) are often insufficient for practical applications. Therefore, new NIR fluorescent dyes as alternatives to cyanine dyes are required.

Boron-dipyrromethene (BDP) dyes have excellent optical properties such as high absorption coefficients, high quantum yields, sharp spectral bands, high photostabilities and an insensitivity to solvent polarity. Nevertheless, the development of NIR fluorescent BDPs with retained optical characteristics is challenging and only slightly investigated. Therefore, we designed and synthesized novel BDP dyes (KBDP-X series) based on two concepts, *i.e.*, the fusion of the BDP core with heteroaryl moieties such as furan or thiophene, and introduction of electron-donating moieties.

Some of the newly developed dyes exhibited excellent optical properties including an intense absorption band at 673 nm with high absorption coefficient ($\sim 200,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), narrow half maximum width ($\sim 28\text{nm}$), intense fluorescent band at 685 nm with an extremely high quantum yield (~ 0.68), and quantum yield insensitivity toward solvent polarity. These characteristics are superior to the presently available NIR dyes.

To maintain proper functions within living cells, intracellular ions and proteins cooperatively work in a chain reaction. One example is the competitive relation between magnesium and calcium ions. Not only does magnesium replace calcium ions in a cell, it is also known to be involved in the sclerosis of arteries caused by the accumulation of calcium. To clarify the relation and function of these two ions, we have designed and synthesized a multi-fluorescent molecular probe called KCM-1. With the addition of

calcium ions, the spectral maximum of the formed ion complex peak of KCM-1 is blue-shifted, while the complexation with magnesium ion produces a red-shift. To realize the simultaneous imaging of the two ions, we used artificial neural networks, an information processing technology, which can realize an unusual multichemical sensing.

2. MRI probes

Magnetic resonance imaging (MRI) is a useful diagnostic tool, which is applied for preoperative as well as postoperative diagnoses without exposing the patient to harmful radiation, which cannot be avoided in case of using X-rays and γ -radiation in connection with computer tomography (CT) and PET. The MRI signals origin from the protons of in vivo water molecules based on the NMR principle and positional information is obtained by using gradient magnetic fields. Since the sensitivity of the NMR technique is relatively low, direct in vivo imaging of substances is difficult, except for water molecules that are present in a high concentration. If the physiological phenomena are visualized by using MRI, MRI can become a more useful diagnostic technique in hospitals.

To achieve this purpose, we have designed and synthesized novel MRI probes (KMR series) which can respond to a concentration of potassium ions, calcium ions and glucose. These MRI probes are composed of a gadolinium complex that has a high relaxivity and recognition sites which can selectively combine with intravital molecules. The recognition sites are composed of two 15-crown-5 ethers for the potassium ion (KMR-K series), a BAPTA-like structure for the calcium ion (KMR-Ca series) and two phenylboronic acid groups for glucose (KMR-Glu series).

Ion and glucose detection that is considered to be impossible, in principle, by using MRI can be made possible using the newly designed MRI probes. With further development of this novel concept of MRI probes, the possibilities of MRI diagnosing, which is non-invasive using non-radiating rays, is expected to expand and become a breakthrough for future diagnostic imaging.

As shown in Fig. 1, the combined technologies for the imaging of organs and the imaging of cells using chemical sensing probes will open the way to the new direction of imaging world for humans.

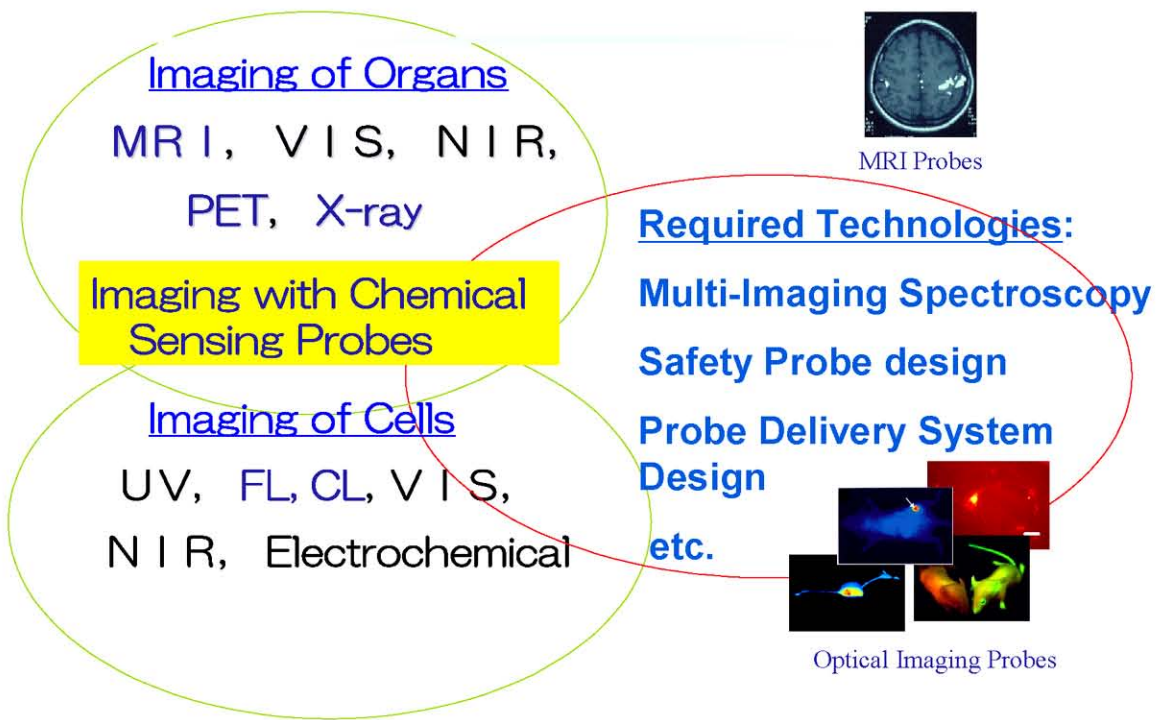


Fig. 1 Imaging World with Chemical Sensing Probes and related technologies

新美 智秀

名古屋大学 大学院工学研究科

要約

低密度気体流やマイクロ・ナノデバイス近傍の流れは、いわゆる「高クヌッセン数流れ」(詳細は後述)となり、原子・分子レベルでの計測が必要となる。ここでは、主に「高クヌッセン数流れ」の計測に適用可能な分子イメージング技術について、その原理と適用例について述べる。

1. 高クヌッセン数流れ

気体流の希薄度を表わす重要な無次元パラメータとしてクヌッセン数 (Kn : *Knudsen number*) があり、平均自由行程 λ と流れ場の代表長さ L を用いて $Kn = \lambda / L$ で定義される。一般に Kn が 0.01 を超えると、気体流は連続体として近似できず、原子・分子の流れとして扱わなくてはならない。宇宙空間や高真空を利用する半導体薄膜製造装置内部などの平均自由行程が大きい流れ場はもちろんのこと、大気圧下でも代表長さが数十 nm 程度になる MEMS や NEMS (Micro/ Nano Electro Mechanical Systems) に代表されるナノ・マイクロデバイス近傍の流れ場も、高クヌッセン数流れとなる。高クヌッセン数流れにおいては、平均自由行程が大きい場合には分子間衝突数が極端に減少して気体流中に強い非平衡現象が発現し、代表長さが極端に小さい場合には気体分子は他の気体分子よりも固体表面と数多く衝突するため、流れ場が固体表面の影響を強く受けることになる。このような Kn が 0.01 を超える流れ場を総称して、筆者らは「高クヌッセン数流れ」と呼んでいる。

2. 気体流のレーザー応用センシング

気体流における分子のレーザー光との相互作用を利用した代表的なセンシング技術を表 1 にまとめた。これらは、分子それ自体からの発光や散乱を利用しており、流れ場の局所的な物理量のセンシングが可能である。これらの手法では、蛍光や散乱光の

強度によって密度をセンシングできるが、これにスペクトル分布の情報を加えると、温度や成分 (Species) などをセンシングできる。

一般に LIF 法などの分光計測法によって温度を求める際には、ボルツマン分布、すなわち平衡状態が仮定される。しかし、真空中へ膨張する気体流のように、下流で極端に低密度になると、回転モード内がもはやボルツマン分布を維持できなくなってしまう (モード内非平衡状態)。この場合には、したがって回転温度が定義できなくなってしまう。

3. 高 Kn 数流れのレーザー・画像応用センシング

① LIF

図 1 に示すように、分子にその共鳴周波数に一致するレーザー光を照射すると、分子は基底状態から励起状態へと遷移し、励起状態から基底状態へ遷移するときに蛍光としてエネルギーを放出する。この蛍光をレーザー誘起蛍光 (*Laser Induced Fluorescence; LIF*) と呼んでいる。図 2 に I_2 のレーザー誘起蛍光によって可視化された超音速自由噴流の全体像を示す。

② PSP

一般に圧力タップによって計測される固体表面圧力は、低密度気体流の場合にはタップに結合した細管のコンダクタンスや高精度な圧力計の結合が必要などの問題があり、これの低密度気体流への適用は現実的ではない。また圧力タップのマイクロ・ナノデバイスへの適用も考えにくい。光照射による発光と酸素による消光作用を利用した PSP では、圧力に対する発光強度変化をあらかじめ求め、その較正曲線から圧力が計測されるが、ほぼ 1 Torr (133 Pa) 以上の圧力域で較正曲線が得られており、それ以下の低圧力域でのデータは皆無であった。筆者らは PtTFPP/poly(TMSP) が低圧力域においても高い圧力感度を有し、Stern-Volmer Plot の直線性も非常に

良く、さらに絶対的な発光強度も非常に強く、S/N の高い圧力計測が可能であることを明らかにしてきた。

図 3 はリニアエアロスパイクノズルに関連して、流れ場構造をNO-LIFで、スパイク表面の圧力分布をPSPで可視化した例である。

従来の PSP は膜厚、表面粗さ、発光分子の凝集による空間分解能の低下等の問題が存在するためマイクロ・ナノデバイスへの適用が困難であり、これらの問題を解決できる新たな PSP の開発が望まれている。そこで筆者らは Langmuir-Blodgett (LB)法によって PSP を分子膜化した PSMF (Pressure Sensitive Molecular Film) を作製した。図4は、PdMP の2層、6層、20層の分子膜からなる PSMF の圧力感度 (Stern-Volmer Plot)である。これより、PdMP を用いた PSMF は十分な圧力感度を有し、マイクロデバイス周りの流れ場などの高クヌッセン数領域の計測に適用可能であることが明らかとなった。

③ REMPI

REMPI は、基底準位に存在する気体分子を多光子により共鳴準位を介してイオン化準位へと遷移させ、イオン電流の検出から基底準位のエネルギー分

布を計測する手法である。図 5 は窒素の 2R+2 REMPI のプロセスをモデル化した図である。超音速自由噴流中 ($x/D=6.0$, D はノズル直径、 x はノズル出口からの距離)で計測された REMPI スペクトルを図 6 に示す。横軸は入射光の波長、縦軸は信号強度を最大値で規格化した値である。このような照射するレーザー光の波長、すなわち光子のエネルギーを掃引した際のイオン電流の変化 (REMPI スペクトル)から温度 (エネルギー分布)を、スペクトルの強度から密度を計測することができる。

まとめ

レーザー、CCD カメラ、画像解析技術が飛躍的に発展し、それとともに熱流体のセンシング技術も非接触・多次元化へと着実に進歩した。今後はセンシングの複合化が進むとともに、分子の光との相互作用に基づく、いわゆる「分子センサー」がさらに進展するであろう。

表 1 分子のレーザー光との相互作用を利用した気体流のセンシング技術

	検出信号	次元	光との相互作用	特徴
LIF	蛍光	0~2	吸収	比較的容易, 衝突失活の影響
CARS	散乱光(コヒーレント)	0~1	散乱	理論スペクトルとの比較により計測, スペクトルが圧力にも依存, 光波の位相整合が必要
DFWM	レーザー光	0~2	吸収, 誘導放射	信号光は位相共役光, LIF と CARS の特徴を有する
REMPI	イオン	0	吸収, イオン化	高感度計測, 高真空場での検出に限られる
Rayleigh	散乱光	0~2	散乱	比較的強度が強い, Mie 散乱との分離が困難
Raman	散乱光	0~1	散乱	強度が弱い

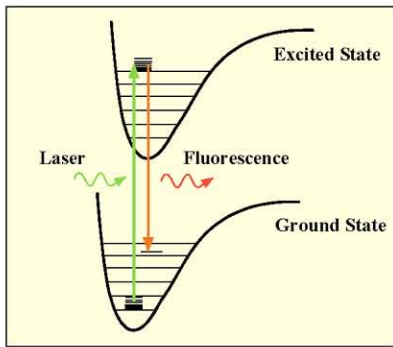


図 1 LIF の原理



図 2 I₂-LIF による超音速自由噴流の可視化

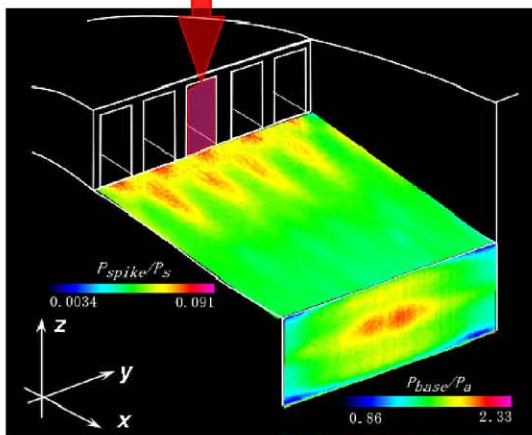
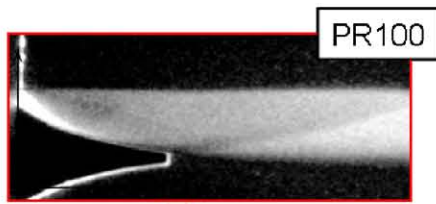


図 3 リニアエアロスパイクノズル周りの NO-LIF による流れ場構造の可視化と PSP によるスパイク表面の圧力分布の可視化

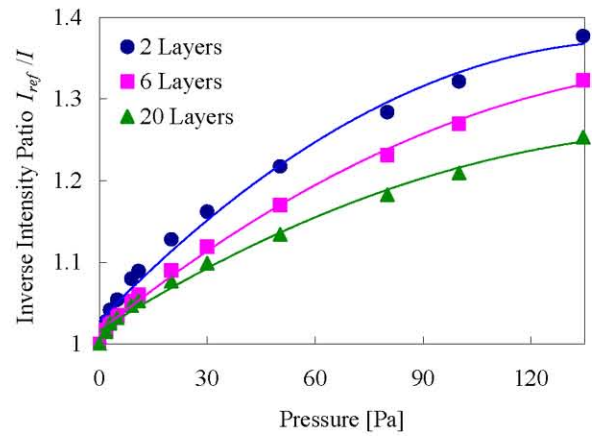


図 4 PSMF の圧力感度

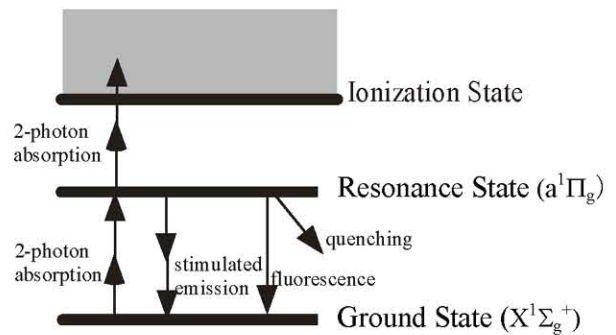


図 5 REMPI の原理

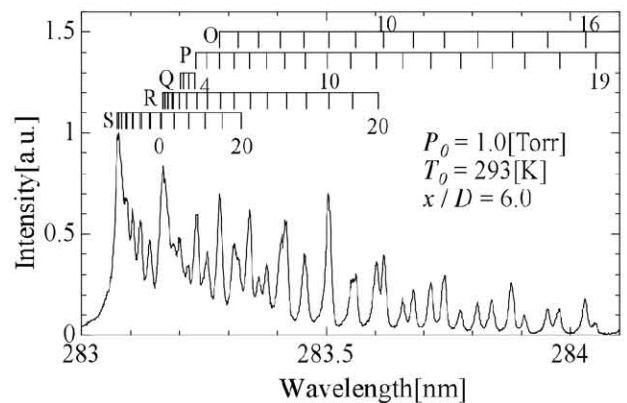


図 6 2R+2 N₂-REMPI のスペクトル

石井 慶造

東北大学 大学院工学研究科

要約

体の内部の臓器を非侵襲的にその形態を捉えることができるのが X 線 CT である。これに対して臓器の機能を画像化するのが PET (Positron Emission Tomography)⁽¹⁾である。この装置は、薬剤を放射性同位元素で標識して人体に投与し、放射性同位元素からのガンマ線を測定して、生体の機能を画像化するもので、現在、各臓器の機能診断、がんの早期発見・診断、脳機能の診断、薬剤の効能の定量的試験等々に利用されている。ここでは、このポジトロン CT について紹介する。

1. PET の原理

ポジトロンは電子の反粒子と呼ばれるもので、質量が同じであとの物理量は全部反対の量を持つ粒子である。したがって、ポジトロンは電子と反対の電荷(正電荷)を持ち、電子と引き合い一緒になると、エネルギー以外のすべての物理量は消えて、消滅される。そして、そのエネルギーは光(ガンマ線)として放出される。この時、運動量保存法則より、2 つのガンマ線が発生し、それらはまったく正反対の方向に放出される。この一対のガンマ線のエネルギーは、電子の静止質量のエネルギーつまり511keVとなる。図1のように、小さなガンマ線検出器でこの一対のガンマ線を同時測定することによって、2 つの検出器の対向線上にポジトロンがあったことが分る。ポジトロンを放出する放射性同位元素の製造には、主に小型サイクロトロンが使われている。例えば、 $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ 反応を用いて、半減期 110 分の ^{18}F を造り、葡萄糖を標識し(FDG と呼ばれる。)、人体に注入すれば、細胞のエネルギー代謝の画像をポジトロンCTで撮ることができる。さらに、時間の関数として画像を撮ることによって、器官の機能を定量的に調べることができる。この診断法を FDGPET という。ポジトロン医学では目的に応じたポジトロン標識薬剤を製造し、

診断に用いる。ポジトロン放射性同位元素での薬剤の合成は、製造者の被曝を考慮して自動合成装置⁽²⁾によって行なわれる。

2. PET の応用

2.1. がん診断

PET の応用の最も代表的なものは癌の早期発見である。癌の診断には、通常 FDG を体内に注射して、数十分後、癌に集積したところを測定する。図 2 は、FDG を投与した後に測定したものであるが、5mm の微小乳癌が強く浮き上がって光って見えるのが分かる。このように、FDGPET は癌の早期発見に非常に有効であり、現在、PET 癌検診が全国で行われている。

2.2. 脳機能診断

団塊の世代の高齢化とともに、本格的な高齢化社会が今始ろうとしている。健康な高齢化社会を築くためには、3 大老人病(癌、認知症、心臓病)の撲滅が必須である。PET は、この 3 大老人病に対して非常に強力な武器である。図3は、FDGPETによるアルツハイマー病患者の脳のブドウ糖代謝画像(左)と正常脳のものとの比較である。アルツハイマー病患者脳はブドウ糖代謝機能が正常脳と比べて衰えていることが良く分かる。アルツハイマー病も早期診断早期発見が重要である。

まとめ

PET の開発は、1970 年代、1980 年代、1990 年代と 10 年ごとに大きな技術革新があった。それは、高分解能化、測定視野の拡大、低コスト化の歴史であった⁽³⁾。今後も、より高空間分解能化が求められ、これまで用いられて来たシンチレータ結晶では 2mm 程度が限界なので、今後は半導体検出器⁽⁴⁾を用いた 1mm を切る PET の開発が進められると思われる。

参考文献

- (1) 石井慶造、伊藤正敏、“3次元ポジトロン CT とその臨床応用への期待”日本原子力学会誌、Vol.40, No.7(1998)p525-p534.
野原功全、山下貴司、村山秀雄、山本幹男、外山比南子、“陽電子計測の科学”日本アイソトープ協会出版、p108-161
- (2) 井戸達雄、岩田錬、実験化学講座 14、核・放射線、第4版、丸善、p518-p537
- (3) R.Nutt, “Molecular Imaging and Biology”, Vol.4, No.1,(2002),p11-p26
- (4) K.L.Giboni, E.Aprile, T.Doke, M.Hirasawa, M.Yamamoto, “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research ”A450 (2000)p307-p312.

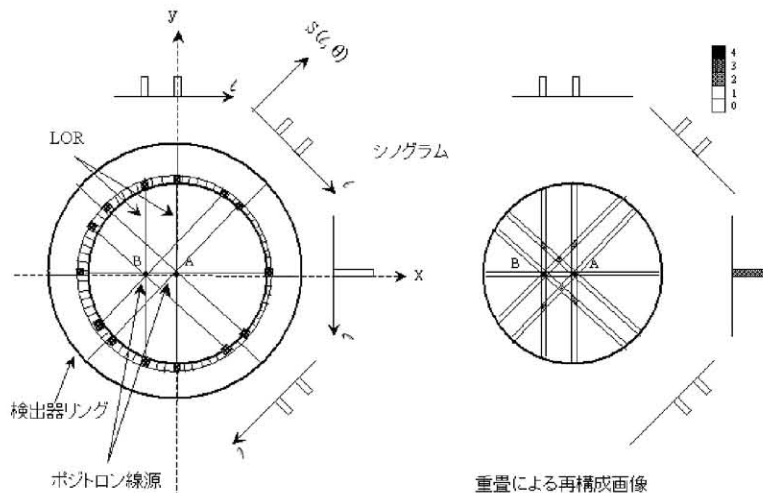


図1 PETの原理

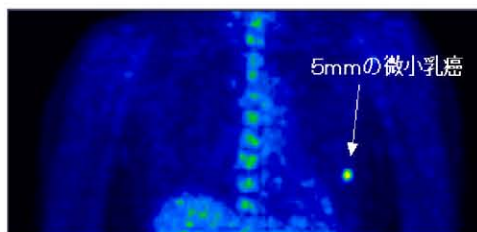


図2 FDGPETで捉えた5mmの微小乳がん。(厚地記念クリニック PET画像診断センター、症例画像、微小乳がん (<http://www3.synapse.ne.jp/pet/index.html>)より出典。)

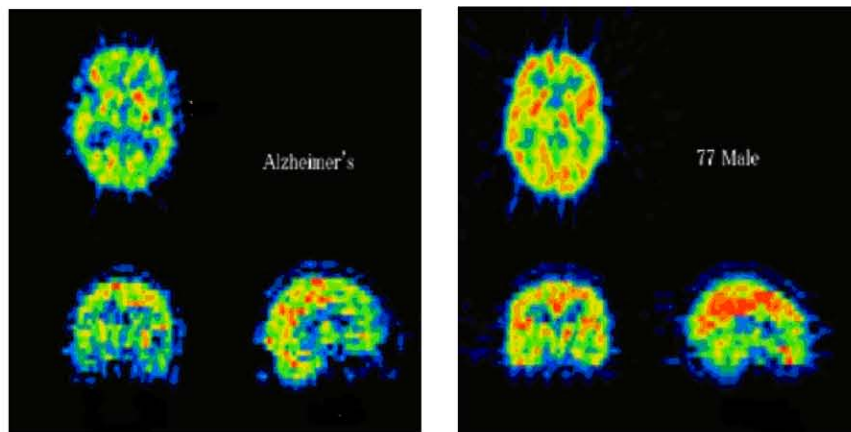


図3 FDGPETによるアルツハイマー病の診断。右は正常である。
(東北大学サイクロトン RI センター、核医学研究部 伊藤正敏教授より提供)

感圧塗料による燃料電池内の酸素分圧分布測定

稲垣 俊、永井 大樹、浅井 圭介

東北大学 大学院工学研究科

将来の電力需要をまかなうために、小型で高効率なシステムの1つとして燃料電池が注目されている。燃料電池とは、酸素と水素を化学的に反応させ、水を生成する過程で電気エネルギーを得る発電システムである(図1)。この燃料電池のさらなる高効率化と寿命延長を図る上で、電極触媒層やガス拡散層での酸素分子の動的挙動および濃度分布の把握が重要な課題となる。そこで感圧塗料技術を適用し、初期としてカソード側セパレータに沿った酸素分圧分布測定を行った(図2)。また発電によって発生する水滴の影響を防ぐための耐熱・耐久性を備えた撥水PSPを開発した(図3)。この塗料を用いて流路に沿った酸素分圧分布を可視化することができた(図4)。ただし、定性的にはストイキ比および電流密度による酸素分圧分布の違いを可視化することができたが(図5、6)、定量的には高電流密度による局所的な温度分布の影響が大きく見られた。

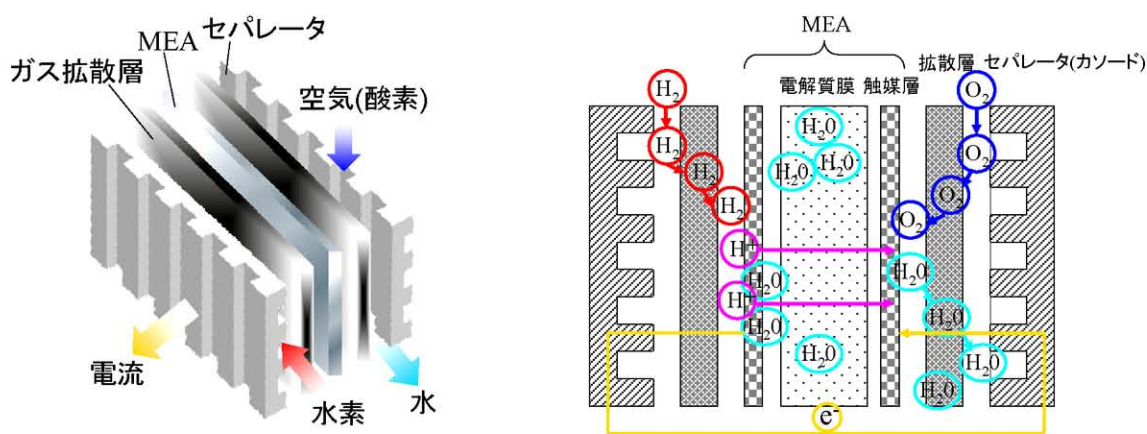
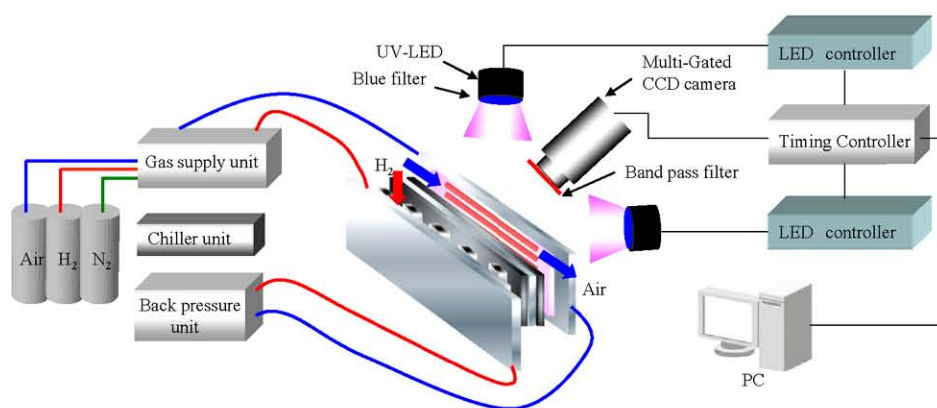


図1 燃料電池の構造と原理



- 励起光源: UV-LED(中心波長 $\lambda = 395\text{nm}$)
- 検出器: Multi-Gated CCD Camera(14bit, $1344 \times 1024\text{pixel}$)
- 光学フィルタ: $\lambda = 400 \pm 50\text{nm}$ Blue filter(LED)
 $\lambda = 650 \pm 20\text{nm}$ Band pass filter(Camera)

図2 実験装置

●耐熱・耐久性試験

- 高温蒸気をPSPを塗布したガラス基板に当てる

バインダ	膜厚	塗膜状態
Polystyrene (Mw=100000)	10 μ m	○
	30 μ m	○
Polystyrene (Mw=280000)	10 μ m	○
	30 μ m	×
Poly (IBM-co-TFEM)	10 μ m	○
	30 μ m	×

実発電用PSPには


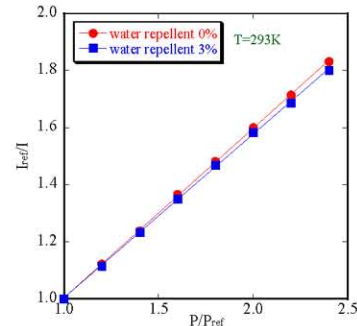
 PtTFPP + Polystyrene(Mw=100000) + Toluene + モディパー-FS700
(色素) (バインダ) (溶媒) (撥水剤)

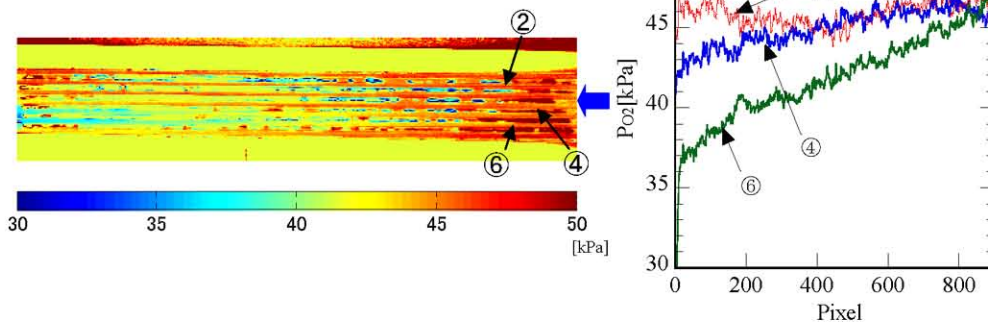
図3 耐熱・耐久・撥水性PSPの開発

●撥水性試験

- 接触角約100° (明確な撥水効果)
- 撥水剤有無で大きな感度低下なし



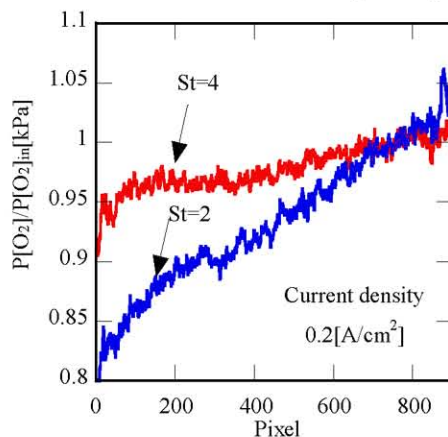
Case3の酸素分圧画像
(St2、電流密度0.2[A/cm²])



- 上方に比べて下方の方が酸素消費量大きい

図4 全体の酸素分圧分布

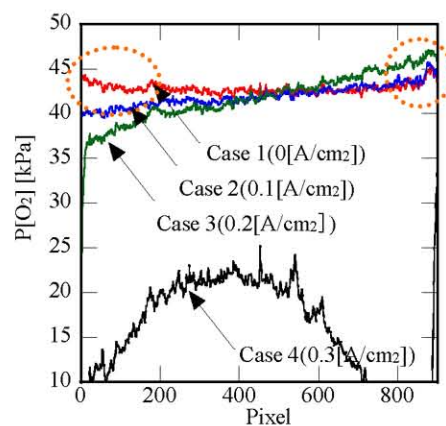
(流路⑥、電流密度0.2[A/cm²])



- ストイキ比が小さいほど酸素利用率が大きいため濃度変化が大きい

図5 ストイキ比毎の酸素分圧分布

(流路⑥、St2)



- 電流密度の増加に伴い酸素消費量増加
- Case4で極端に酸素分圧減少
- 流路入口・出口部で酸素分圧が増加

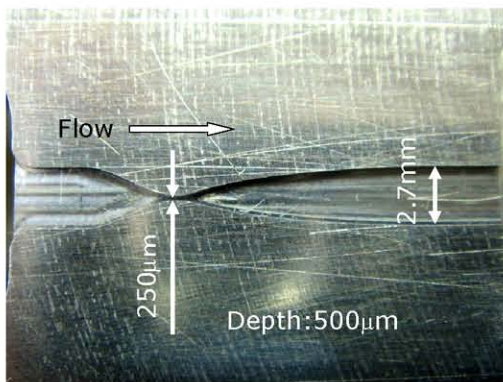
図6 電流密度毎の酸素分圧分布

マイクロスケールデバイス周りの流れ場診断技術

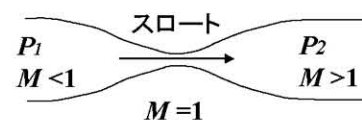
倉科 大輔、奈良岡 亮太、永井 大樹、浅井 圭介

東北大学 大学院工学研究科

マイクロスケールデバイスの流れ場を知るためには、PSP などの分子センサーが有効である。本研究では、PSP の測定技術を適用し、ノズルスロート幅 $250\mu\text{m}$ の超音速マイクロノズルの圧力分布を測定した(図 1、図 2、図 3)。この測定により、ノズル内の圧力分布を可視化することができた(図 4)。しかしながら、さらに小さく複雑なマイクロデバイスに PSP を適用するためには、空間分解能、膜厚および色素の一様性などに関する検討が必要である。そこで、まず空間分解能を評価するために予備実験を行ったところ、膜厚が厚くなるほど酸素が拡散することがわかった(図 5、図 6)。



超音速ノズル流れ



- ・ノズル設計
特性曲線法(2次元形状)
マッハ数 $M = 4$

- ・諸元

出入口幅	$L_e = 2.7$ [mm]
スロート幅	$L^* = 250$ [μm]
流路深さ	$D = 500$ [μm]

図 1 マイクロノズル

- ・PSP構成

色素:	PtTFPP
ポリマー:	Poly (IBM-co-TFEM)
溶媒:	トルエン
- ・調合割合

色素:ポリマー:溶媒	= 10mg:0.5g :20ml
------------	-------------------

(*)スプレーで塗装

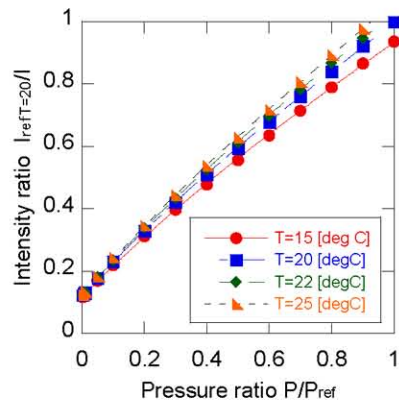


図 2 PSP の調合

- ・試験方法
 - 通風方式: 大気吸込み式
 - 試験気体: 空気(酸素21%)
- ・試験条件
 - 圧力: 7, 20, 40, 50, 70, 100kPa
 - 温度: 20 deg C
- ・計測装置
 - 励起光源: UV-LED(400nm)
 - 発光検出器: CCD Camera (12bit)

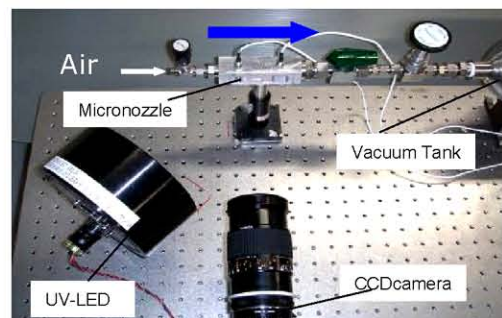


図 3 実験セットアップ

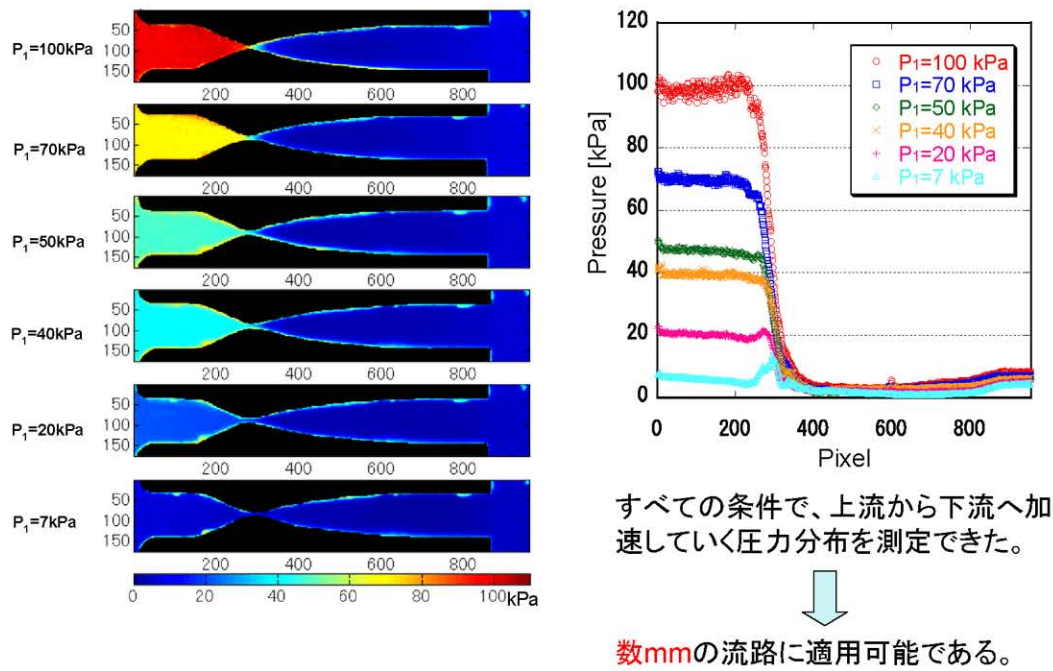


図4 マイクロノズル内の圧力分布

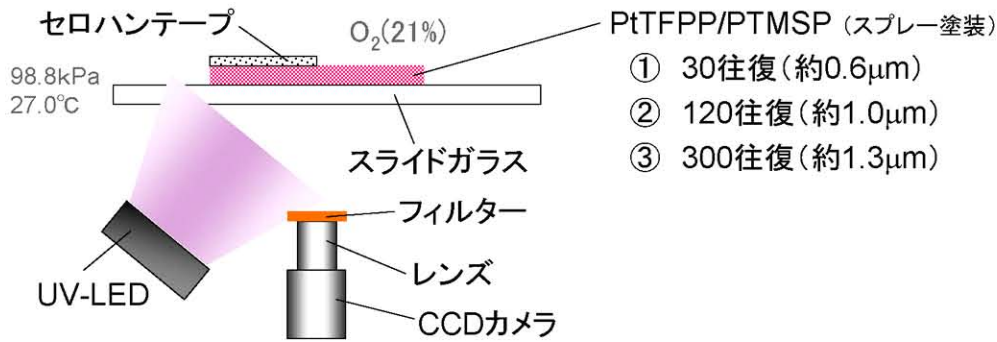


図5 予備実験のセットアップ

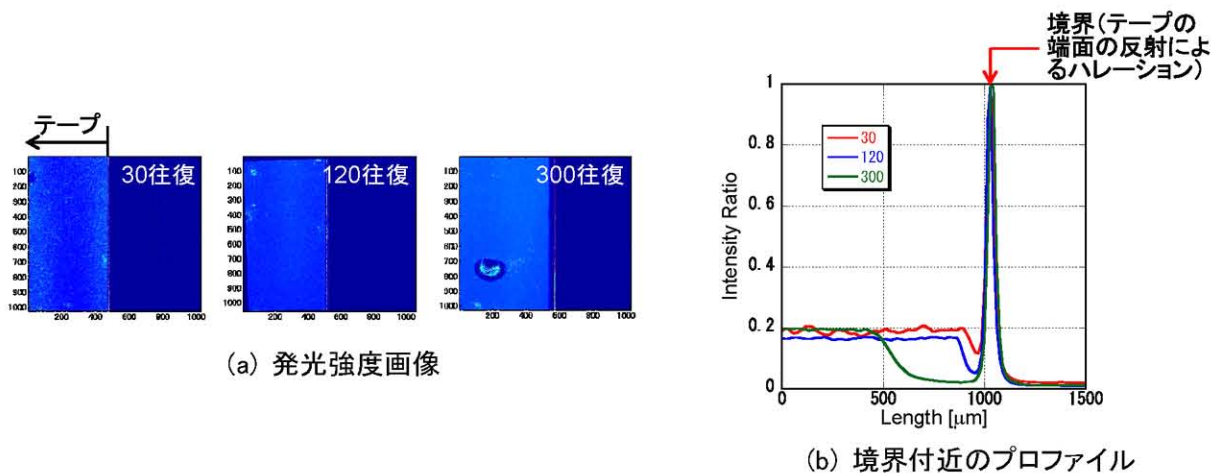


図6 予備実験結果

白金ポルフィリンのりん光寿命を利用した細胞内酸素濃度分布の測定

大倉 一郎

東京工業大学 大学院生命理工学研究科

本研究では、細胞内酸素濃度分布を明らかにすることを目的とし、測定手法の開発を行った。たとえば、核周辺と細胞質との酸素濃度に相違がある場合や核周辺と細胞内小器官との酸素濃度の相違がある場合を考えると、細胞内部の酸素濃度は一定とは言えず、分布を持っている可能性がある(図1)。しかしながら、有効な測定手法がなく細胞内部に酸素濃度差があるかどうかさえもわかっていない。そこで、ポルフィリンのりん光寿命測定法を応用した測定装置を開発し、細胞内酸素濃度分布の可視化をおこなった。りん光を利用した酸素センシングでは、りん光強度を利用する場合とりん光寿命を利用する場合とがある。しかしながら、りん光強度は酸素濃度だけではなく、ポルフィリンの濃度にも依存する。図2に細胞に白金ポルフィリンを取り込ませた後の顕微鏡写真とりん光強度の蔵を示す。りん光強度像を見ると、りん光強度が強い(明るい)部分と弱い部分がある。細胞内でのりん光強度の差は酸素濃度ではなく、白金ポルフィリンの濃度に依存している可能性が高く、正確な酸素濃度を測定する事はできない。一方、寿命はポルフィリン濃度に依存しないので、細胞内でポルフィリンが局在化した場合でも酸素濃度を正確に測定することができる(図3)。りん光強度の経時変化を図4に示す。MH134細胞にPt(II)-tetra-(carboxyphenyl)-porphyrinを2時間接触後に測定した。パルス照射後、30・s後まで17枚の画像を取得した。得られた画像データの全pixelについて寿命計算を行った。図5に、任意の1pixelに対して行った計算結果を示す。画像が17あるので、1pixel当たり17点の測定データが得られる。これらのデータ点は1次の減衰を示した。求めたりん光寿命をもとに細胞内の酸素濃度分布を画像化した(図6)。細胞質内は細胞膜内より酸素濃度が高いことがわかった。

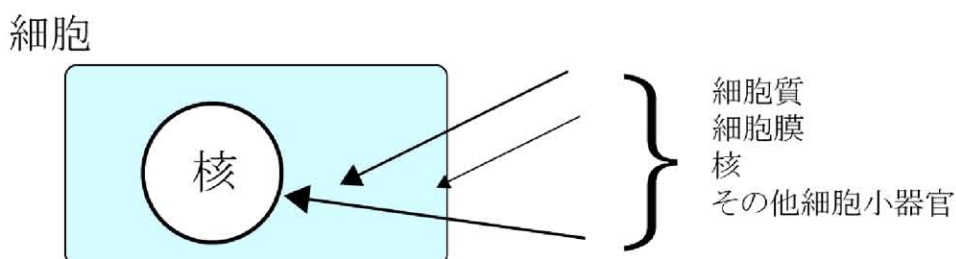


図1 細胞内の模式図

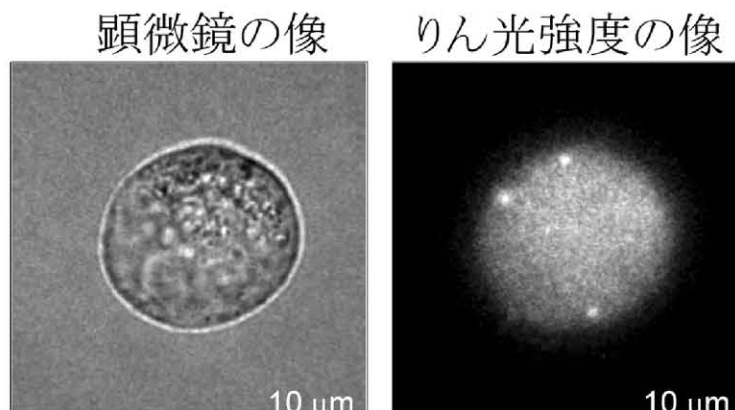


図2 白金ポルフィリンを取り込ませた後の顕微鏡写真(左図)とりん光強度の像(右図)

りん光寿命測定法と測定装置の構築

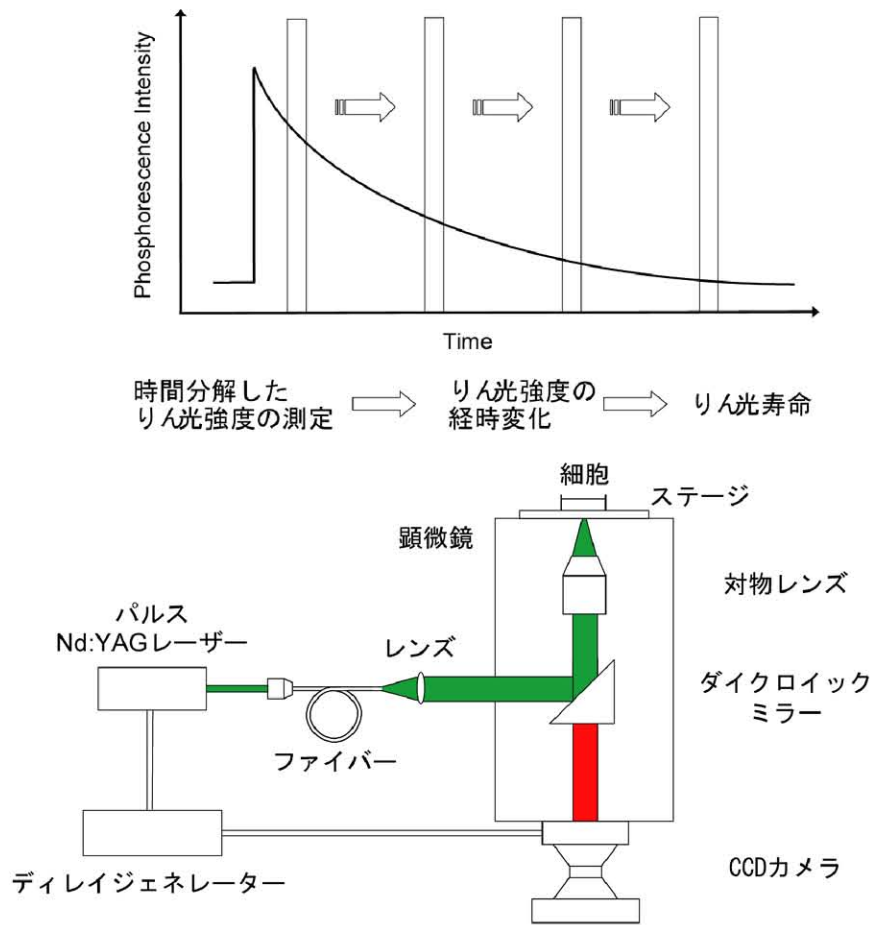


図3 ポルフィリンのりん光寿命測定法を応用した測定装置

りん光強度の経時変化

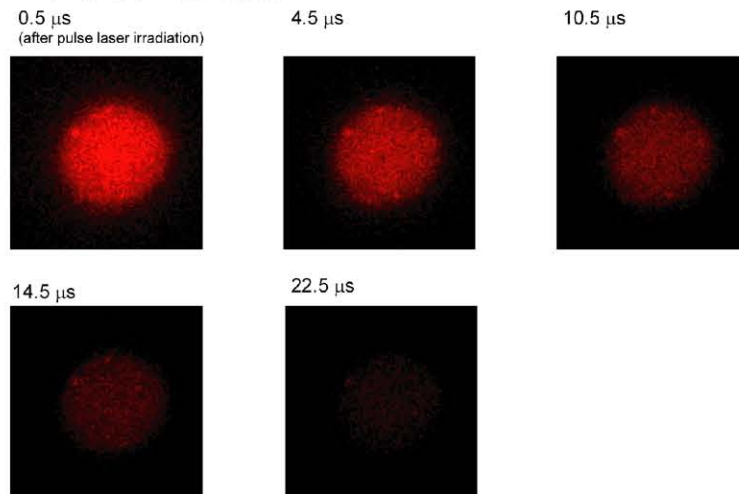
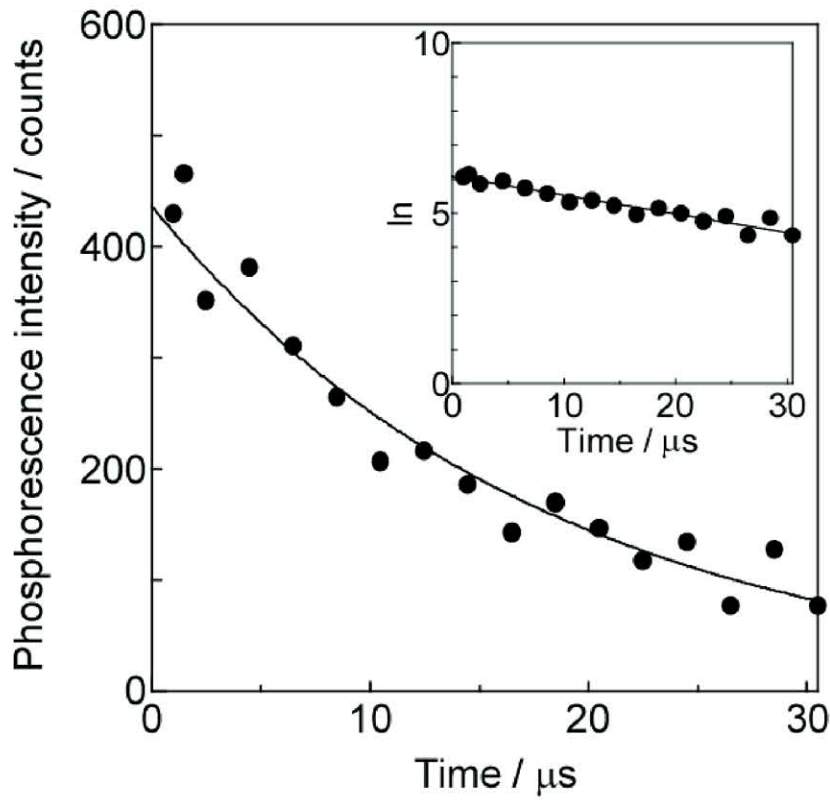


図4 りん光強度の経時変化



$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

りん光寿命

18.2 μs

図5 りん光寿命の算出

細胞内酸素濃度分布の可視化

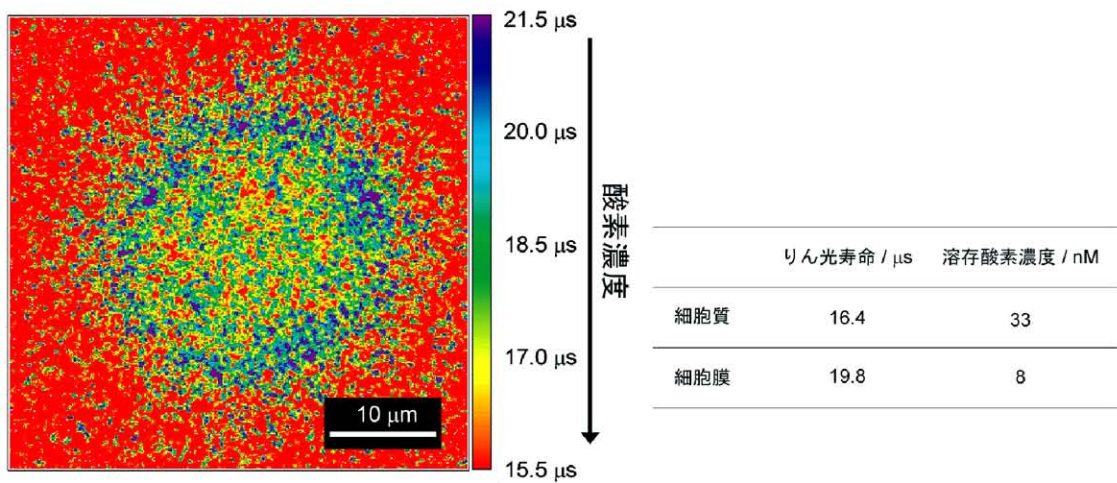


図6 細胞内酸素濃度分布の可視化

小型・低消費電力マルチゲートカメラを用いた燐光の寿命測定装置の開発
—海底における二次元酸素濃度分布の現場観測にむけて—

小栗 一将、北里 洋

海洋研究開発機構 地球内部変動研究センター

海底における酸素濃度のプロファイルは、水中から堆積物—水境界に到達した有機物の好気分解過程や、これらを餌にして、海底で生息する生物の活動を示す指標として利用される^(1,2)。また、酸素濃度プロファイルから求められる酸素消費速度、そして、植物プランクトンの平均元素組成(レッドフィールド比)から計算される有機物の消費速度は、海底環境の健全性の評価⁽³⁾や、海洋における炭素循環のなかで、海底や底生生物が担う役割^(4,5)を理解する上で不可欠なデータとなる。

近年では、より正確な海底の酸素濃度分布や、その時間変動を明らかにするために、生物地球化学分野においても、燐光の消光を利用した二次元酸素濃度測定法が適用されつつある⁽⁶⁾。ただし海底における正確な酸素濃度分布を測定するためには、現場観測を行う必要があるため、海洋研究開発機構では、カメラやコンピュータ、周辺機器を耐圧容器に組み込んだ、現場観測型二次元酸素濃度測定装置を開発中である。この装置には、独 PCO 社製のマルチゲートカメラ「SensiMod」を採用し(図 1)、励起光の照射やシャッタータイミングを制御するトリガボードには、機能を限定することで小型化したボードを新たに開発した(図 2、図 3)。また、酸素センサには、低酸素濃度領域で発光寿命の変化が大きい、白金オクタエチルポルフィリン(PtOEP)を用いたセンサホイルを適用した⁽⁷⁾。PtOEP は市販の UV-LED で励起できるが、今回は光源に高輝度緑色 LED アレイを用いた。これは、UV-LED 光源を現場観測に用いる耐圧容器内に組み込んだ場合、紫外線がアクリル製の耐圧窓を通らず、PtOEP の励起が出来ないことが確認されたためである(図 4)。

製作した装置は、現場観測時に耐圧容器に組み込まれる。そして、耐圧窓の前方には、センサホイルを貼ったプリズムが付く。堆積物—水境界における酸素濃度測定は、このプリズム部分を海底に突き刺すことで行われる(詳細は(8)に詳しい)。今回は、まず装置単体の基本性能を評価するため、実験室に設置した水槽内の酸素濃度分布測定を試みた(図 5)。この結果から、製作した装置は、海底の二次元酸素濃度プロファイルを測定するのに十分な性能を有することが確認された(図 6)。

参考文献

- (1) Rasmussen, H., and Jørgensen, B.B. “Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion” Marine Ecology Progress Series, 1992, 81, pp289–303.
- (2) Jørgensen, B.B, et al., “Oxygen distribution and bioirrigation in Arctic fjord sediments (Svalbard, Barents Sea)” Marine Ecology Progress Series, 2005, 292, pp85–95.
- (3) Fossing, H., Berg, P., Thandrup, B., Rysgaard, S., Sørensen, H. M. And Nielsen, K. “A model set-up for an oxygen and nutrient flux model for Aarhus Bay (Denmark)” NERI Technical Report, 2004, 483, p70, ISBN 87-7772-793-2.
- (4) Wenzhöfer, F and Glud, R.N. “Benthic carbon mineralization in the Atlantic: A synthesis based on in situ data from the last decade” Deep-Sea Research, 2002, 49, pp1255–1279.
- (5) Kitazato, H. et al., “Long-term monitoring of the sedimentary processes in the central part of Sagami Bay, Japan: rationale, logistics and overview of results” Progress in Oceanography, 2003, 57, vol1, pp3–16.
- (6) Glud, R.N., et al., “Planar optodes: a new tool for fine scale measurements of two-dimensional O₂ distribution in benthic communities” Marine Ecology Progress Series 1996, 140, pp217–226.

- (7) Oguri, K. et al., "Platinum octaethylporphyrin based planar optodes combined with an UV-LED excitation light source: An ideal tool for high-resolution O₂ imaging in O₂ depleted environments" *Marine Chemistry*, 2006, 100, pp95-107.
- (8) Glud, R.N., et al., "An *in situ* instrument for planar O₂ optode measurements at benthic interfaces" *Limnology and Oceanography*, 2001, 46, vol8, pp2073-2080.



図1 マルチゲートカメラ SensiMod (PCO 社カタログより引用)。本体に 12bit A/D コンバータが内蔵されているため小型である。CCD 冷却中、冷却後の消費電力は、それぞれ 36W、22W であった。データは光ファイバを経由して、専用の PCI ボードに転送される。



図2 PtOEP を用いた燐光寿命測定に機能を特化した小型トリガボード。励起信号とシャッタートリガ信号は、それぞれワンチップマイコン (PIC16F84A) によって生成される。

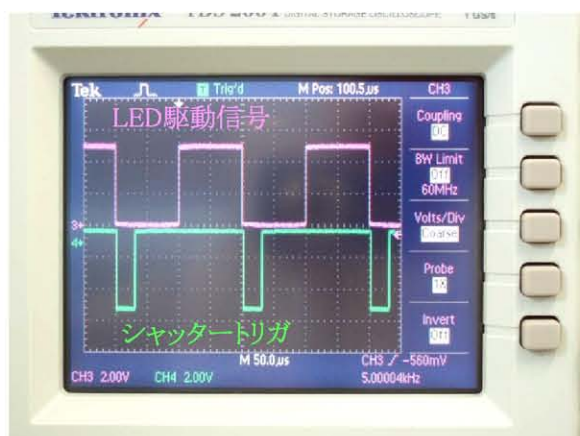
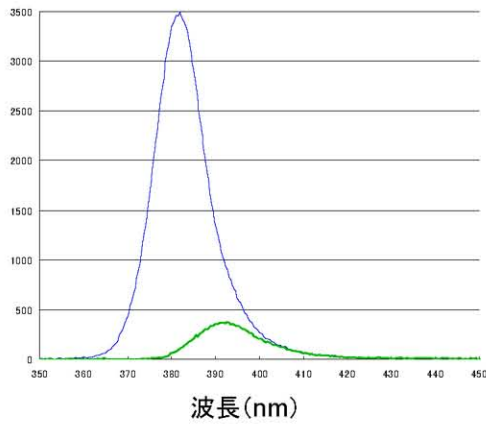


図3 トリガボードの出力波形(左:横軸目盛=50 μs)と拡大図(右:横軸目盛=250ns)。PtOEP を励起するために、LED 駆動信号として 5kHz の方波を出力する。シャッタートリガのデューティ比は 84.375%で、LED オフから 1.25 μs 後にトリガ信号が 5V から 0V になる。そして 31.25 μs 後に、トリガ信号は再び 5V となる。それぞれの信号立ち下がり時間は 100ns 以下であった。

カウント



カウント

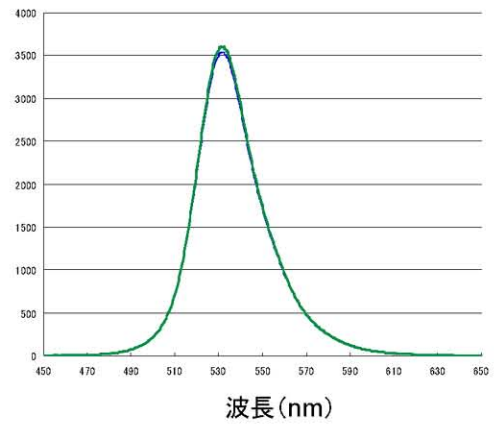


図4 励起光源の発光スペクトル(青線)と、厚さ4cmのアクリル製耐圧窓を通した場合のスペクトル(緑線)。左のグラフはUV-LED(NCCU001, 日亜化学)、右は緑色LED(JL5-W20-25-G25000, Jeled Electronic)の結果をそれぞれ示す。スペクトルの測定にはUSB2000(OceanOptics)を用いた。

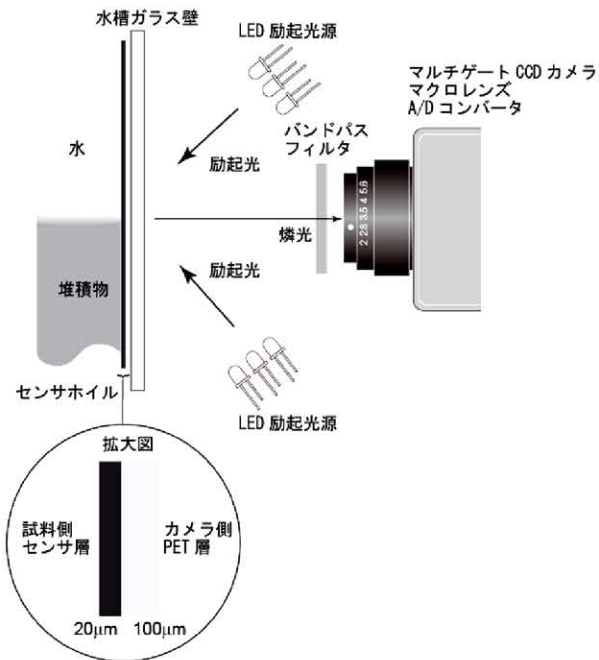


図5 堆積物-水境界の二次元酸素濃度プロファイルを測定するためのセットアップ。水槽のガラス内側にセンサホイールを配置し、励起光を水槽外側から照射する。センサ層のバインダにはポリスチレンを用い、PETフィルムには、アセトンで洗浄したレーザープリンタ用のOHPシート(LPCOHPS1, EPSON)を使用した。

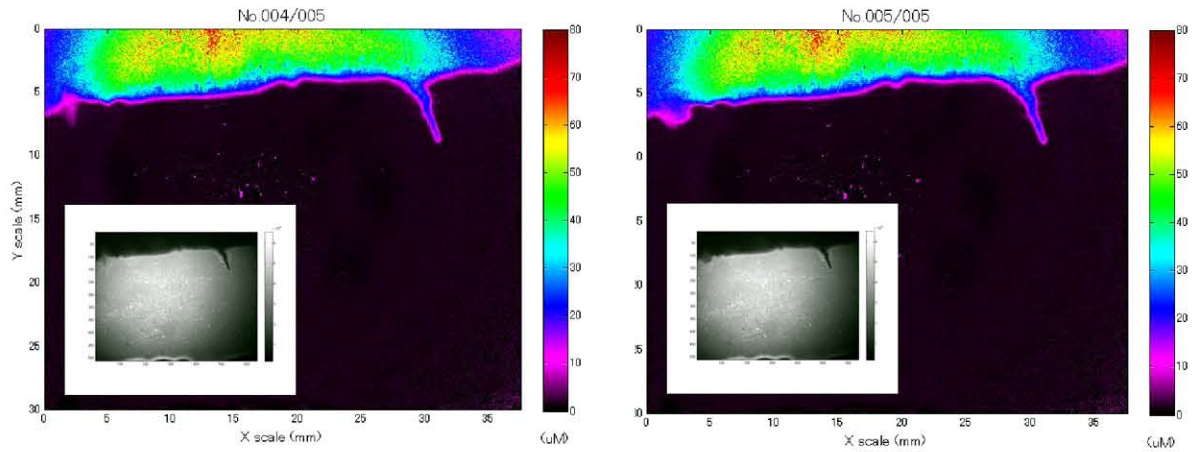


図 6 本装置によって得られた水槽内の二次元酸素濃度プロファイル。黒色部分は、堆積物内部が無酸素状態にあることを示す。この画像から、酸素は、海底表面からわずか数 mm で消費されてしまうことが分かる。また、海底には生物活動によってつくられた穴が存在し、その部分だけ酸素が堆積物内部まで供給されていることが示される。右画像は、左画像の 5 分後に得られた分布である。両方の酸素濃度分布を比較すると、左部分に、生物活動に伴う濃度変化が見られる。なお、一枚の酸素濃度画像(すなわち、二枚の蛍光強度画像)を取得するのに要した時間は 4 秒であった。白枠内は蛍光の強度画像である。酸素濃度画像と強度画像を比較することで、生物の動きなどを追跡することが可能になる。

ポルフィリン金属錯体を含む高分子ナノシートの発光特性

高橋 昌弘*、田中 宏幸*、三ツ石 方也*、宮下 徳治*、小幡 誠**、矢野 重信**

*東北大学 多元物質科学研究所

**奈良女子大学 大学院人間文化研究科

ポルフィリンは可視光領域に非常に大きな吸収帯を有し、フォトダイオードやガスセンシングなどへの利用が盛んに行われている。本研究ではテトラフェニルポルフィリン金属錯体を用いて Langmuir-Blodgett (LB) 法による高分子ナノシートの作製及び発光特性の評価を行った。

まずドデシルアクリルアミド (DDA) と Pt ポルフィリン錯体 (PtTPP) の共重合を行い、p(DDA/PtTPP) を合成した (図 1)。次に、疎水処理を施したガラス基板上に LB 法により pDDA を 4 層累積した後、p(DDA/PtTPP) を所定層累積し、得られた薄膜の吸収スペクトルと発光スペクトルの測定を行った。吸収スペクトルにはポルフィリンに特徴的な Soret 帯 (410 nm 付近) と Q 帯 (500 nm 付近) が確認でき、また 2 層から 70 層まで積層数に比例して吸光度が増加した (図 2)。p(DDA/PtTDBPP) の発光スペクトルでは 450 nm の励起光に対して 650 nm 付近に強い発光ピークが検出され、こちらも積層数の増加に伴って発光強度が増加した (図 3)。しかし、p(DDA/PtTPP) の発光スペクトルではポルフィリン会合体由来のピークシフトが生じ、760 nm 付近で発光することがわかった。この p(DDA/PtTDBPP) LB 膜を用いて酸素センシングへの応用を検討したところ、強度比 (I_0/I_{100}) 7.8 を達成する、膜厚 3.4nm の高感度薄膜酸素センサの作製に成功した (図 4a,4b)。

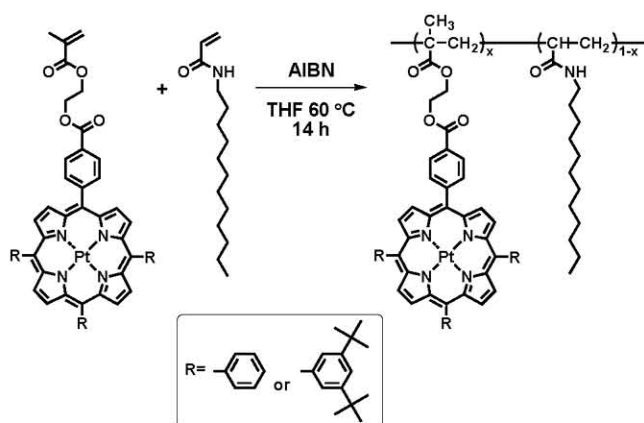


図 1 p(DDA/PtTPP)、p(DDA/PtTDBPP) の合成

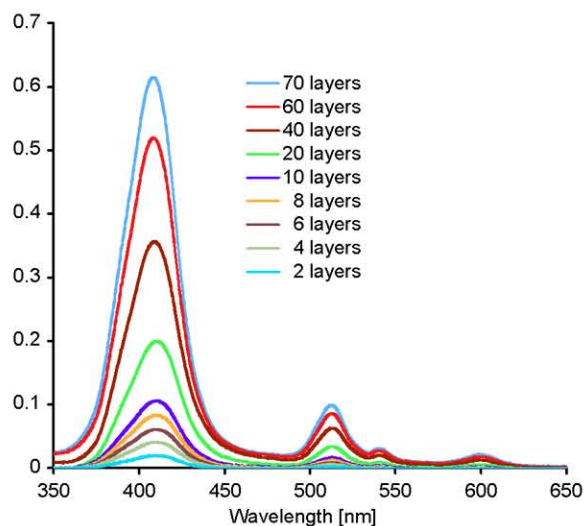


図 2 p(DDA/PtTPP)3% LB 膜の吸収スペクトル

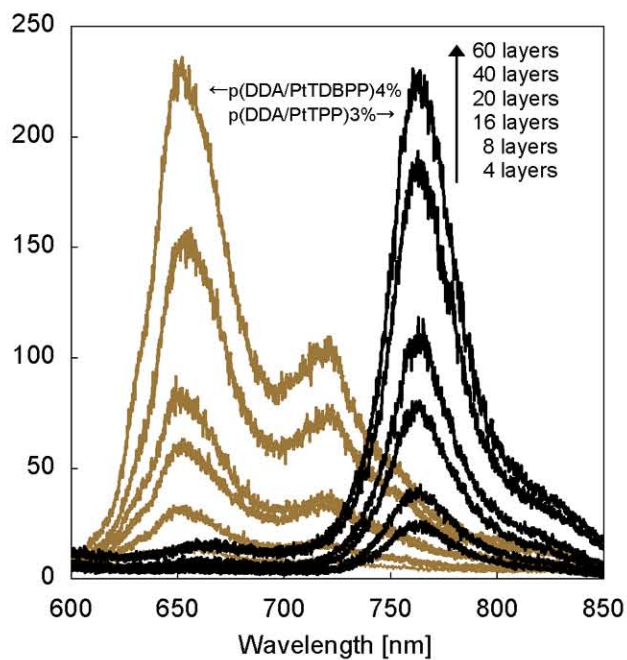


図 3 p(DDA/PtTDBPP)4%[—]、p(DDA/PtTPP)3%[—] の累積層数に対する発光強度の変化

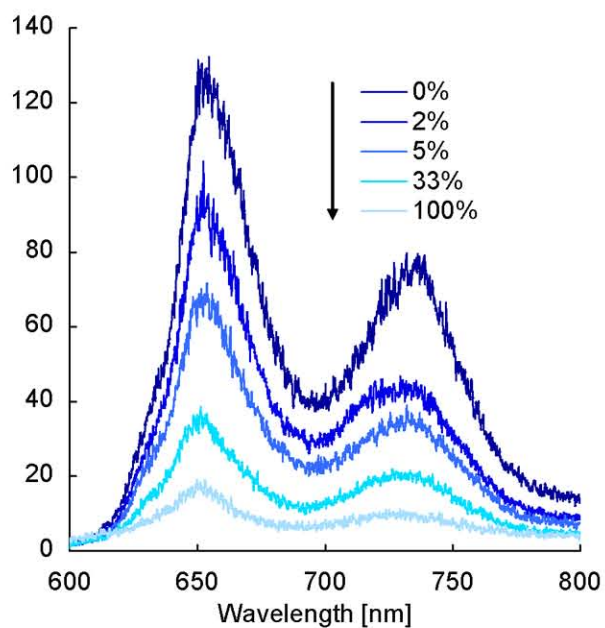


図 4a p(DDA/PtTDBPP)4% - 2 layers の酸素濃度に対する発光強度の変化

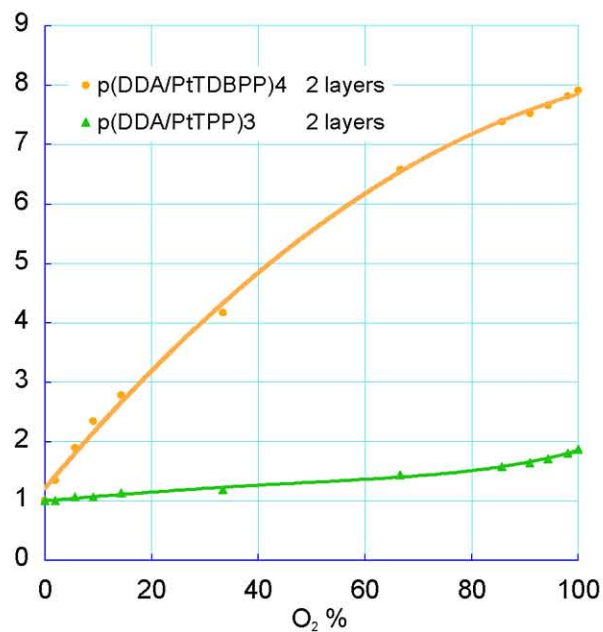


図 4b 酸素濃度に対する発光強度変化の Stern-Volmer plot

局在プラズモン共鳴の適用による感圧分子膜の発光強度の増大

松田 佑、森 英男、新美 智秀、上西 裕之、坂崎 良樹

名古屋大学 大学院工学研究科

感圧塗料(PSP)を用いた固体表面の圧力計測法は、発光分子と酸素分子との相互作用を応用した分子センサー技術⁽¹⁾であるため、マイクロ・ナノデバイス流れなどの高クヌッセン数領域へ適用可能である。しかし、従来のポリマーベースのPSPは膜厚が μm オーダーとなるうえ、厚さの不均一性、および膜中における発光分子の凝集による分解能の悪化などの問題があり(図1参照)、マイクロ・ナノシステムへの適用が困難である。本研究ではLB法(図2、3参照)を用いて発光分子の配向・配座が均一に制御されたnmオーダーの膜厚を持つ感圧分子膜(Pressure Sensitive Molecular Film: PSMF)を開発している⁽²⁾。しかし、PSMFはnmオーダーの膜厚のため、膜内に含まれる発光分子が少なく発光強度が小さいという問題点がある。そこで本研究では、局在プラズモン共鳴⁽³⁾を適用することにより、PSMFの発光強度の増大を図り(図4)、SN比の向上を目指した(図5)。

参考文献

- (1) 浅井圭介, “感圧塗料技術の現状と展望”, 可視化情報, Vol.21 Suppl.1(2001), pp299-302.
- (2) 松田佑, 森英男, 新美智秀, 上西裕之, 平光円, “高クヌッセン数流れでの圧力計測に適した感圧分子膜の開発”, 日本機械学会論文集 B, Vol.72 No.718(2006), pp1475-1482.
- (3) H. Tanaka, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, “Tailored-control of gold nanoparticle adsorption onto polymer nanosheets”, Langmuir 19 (2003), pp3103-3105.

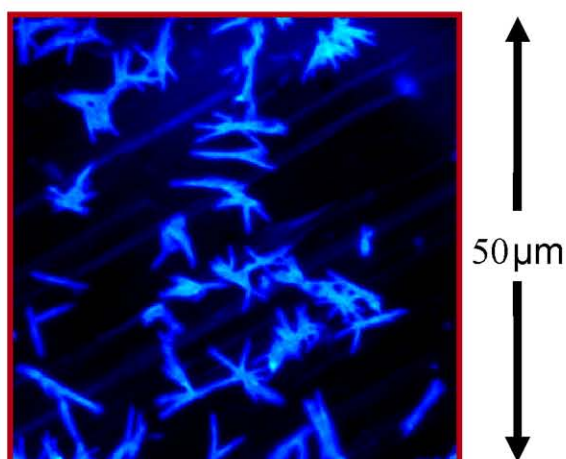


図1 ポリマーベースのPSP内での発光分子の凝集。凝集のため数 $10\mu\text{m}$ 程度の空間分解能しか期待できない。

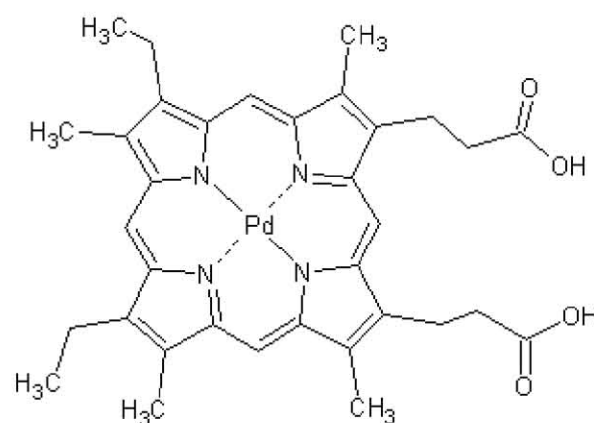


図2 PSMFの発光分子PdMP (Pd(II) Mesoporphyrin IX)

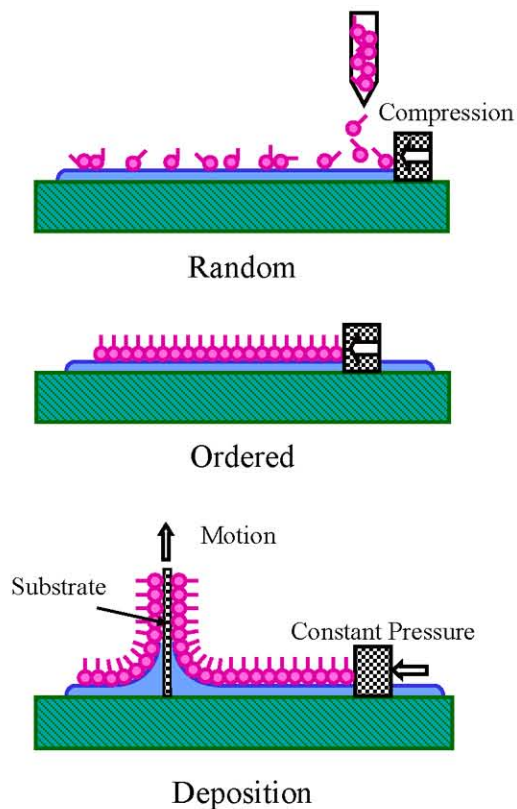


図 3 Langmuir-Blodgett (LB)法の概略図

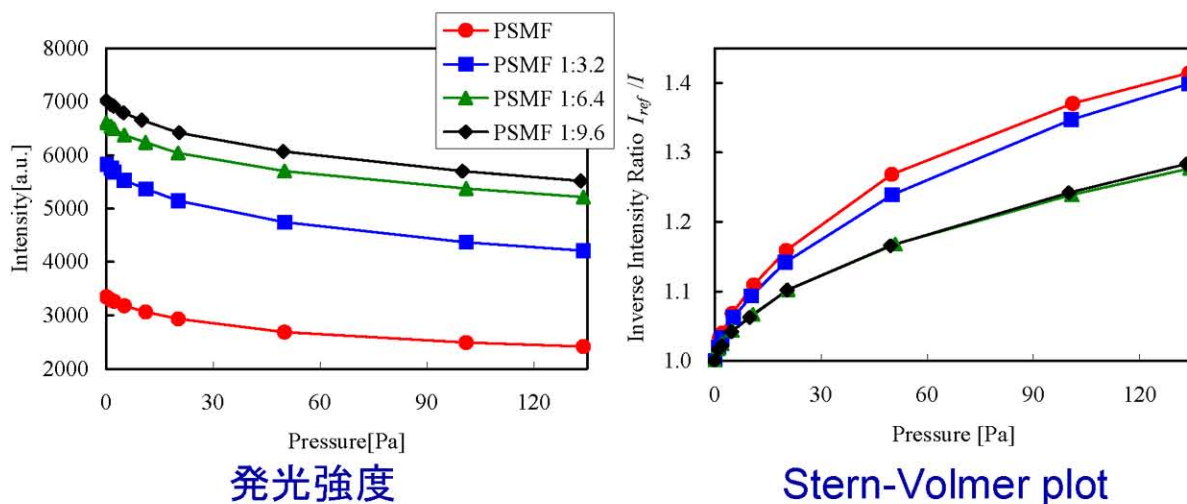


図 4 局在プラズモン共鳴を利用した PSMF の発光強度と圧力感度

1:3.2 等の比率は銀ナノ粒子の生成に使用した硝酸銀とクエン酸三ナトリウムの比を表す。比率の記されていないデータは局在プラズモン共鳴を利用していない PSMF の発光強度および圧力感度を示す。

クエン酸三ナトリウムの量を増やすと発光強度は増大するが、圧力感度は低下する。比率を 1:3.2 とした場合が発光強度と圧力感度のバランス上最適条件であると言える。

貯気室圧... 1.3×10^3 Pa
背圧 ... 1.3 Pa

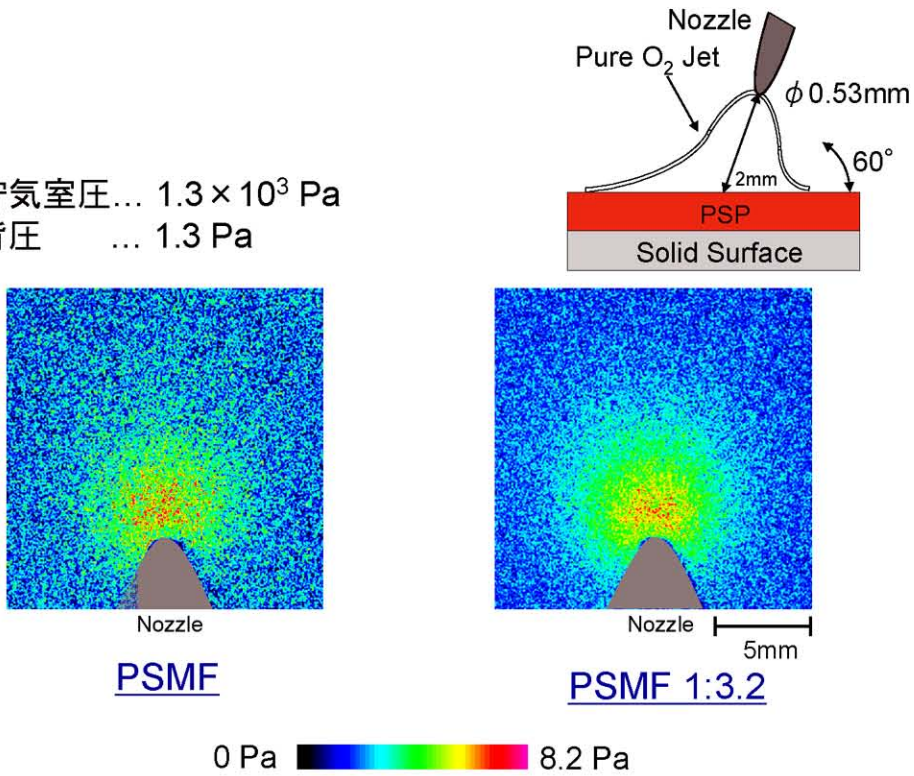


図5 PSMFの低密度気体流の圧力分布計測への適用
PSMF(左)と局在プラズモン共鳴を利用したPSMF(右)の比較
局在プラズモン共鳴を適用することによってSN比の向上が確認できる。

レーザー誘起蛍光法による超音速流れの三次元高空間・高時間分解能計測

半田 太郎*、益田 光治*、樫谷 賢士**、山口 裕**

*九州大学 総合理工学研究院

**防衛大学校 航空宇宙工学科

レーザー誘起蛍光法は、プローブを挿入すると現象が変化してしまう超音速流れを計測するうえで極めて有力な非接触計測法である。超音速流れの計測に用いられてきた従来のシードには様々な欠点(図 1)があり、超音速流れの三次元高空間・高時間分解能計測には不向きであった。そこで、本研究ではアセトンを用いた紫外レーザー誘起蛍光法による常温より温度が低い超音速流れにおける密度計測の可能性を検討した。低温状態をオリフィスからの不足膨張噴流により作り出し、この流れ場におけるアセトンの蛍光強度を測定した。また、測定した蛍光強度を、常温以上で実証されている Thurberら⁽¹⁾の理論を常温以下まで拡張して(図 2)計算したアセトンの蛍光強度と比較した(図 3)。その結果、拡張理論で求めた蛍光強度は実験で測定した蛍光強度とよく一致し、この理論が大気温度以下の領域にも適用可能であることが分かった。この理論を用いて蛍光強度より数密度を求めたところ数密度の温度依存性は小さく、蛍光強度から超音速流れ場における数密度の高精度計測が可能であることが分かった(図 3)。

参考文献

- (1) Thurber, M.C., Grisch, F., Kirby, B.J., Votsmeier, M. and Hanson, R.K., "Measurement and Modeling of Acetone Laser-Induced Fluorescence with Implications Temperature Imaging Diagnostics", *Applied Optics*, 37-21 (1998), pp.4963-4978.

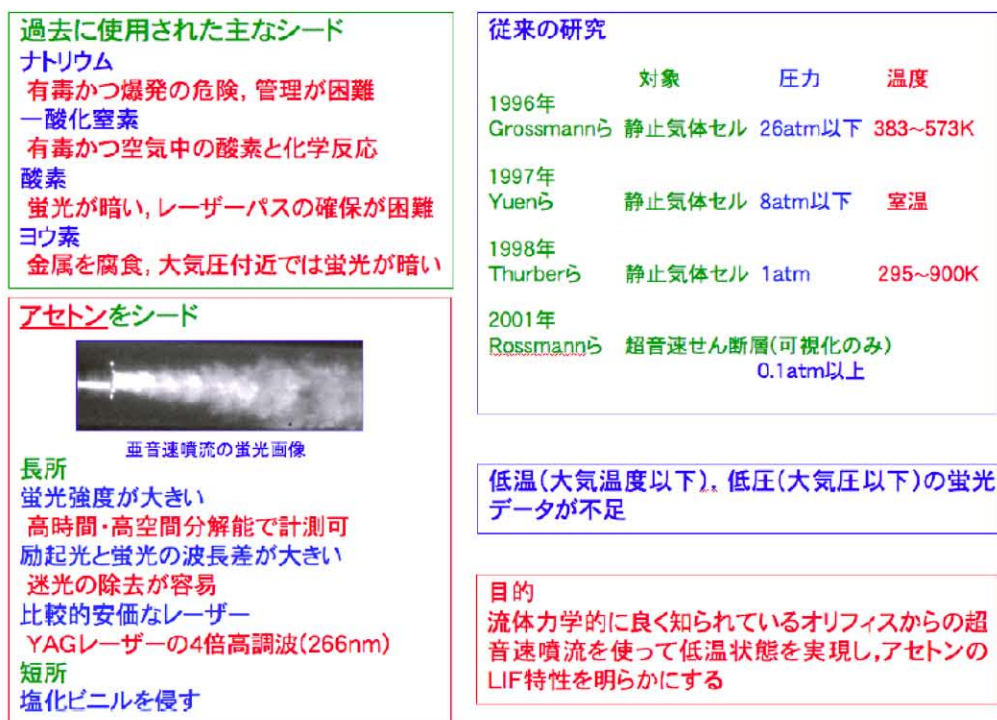
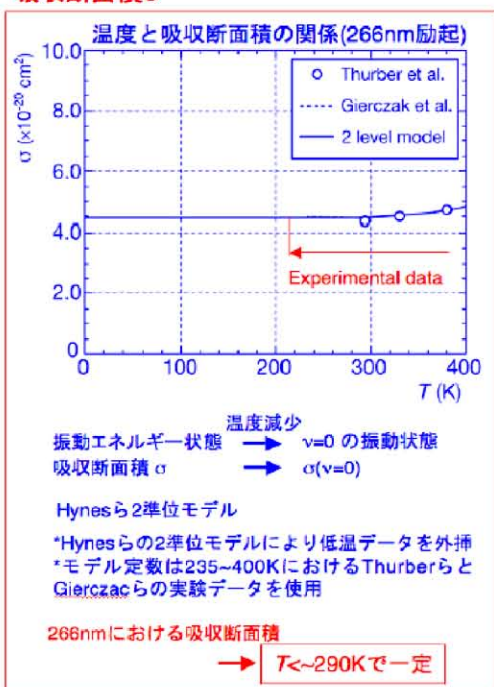


図 1 過去に使用されたシードの欠点、紫外レーザー誘起蛍光法を用いる利点および本研究の目的

$$S_F = \eta_{opt} \frac{I}{hc/\lambda} dV_c n_{ac} \sigma(\lambda, T) \phi(\lambda, T, n)$$

吸収断面積 σ



蛍光放出率 ϕ

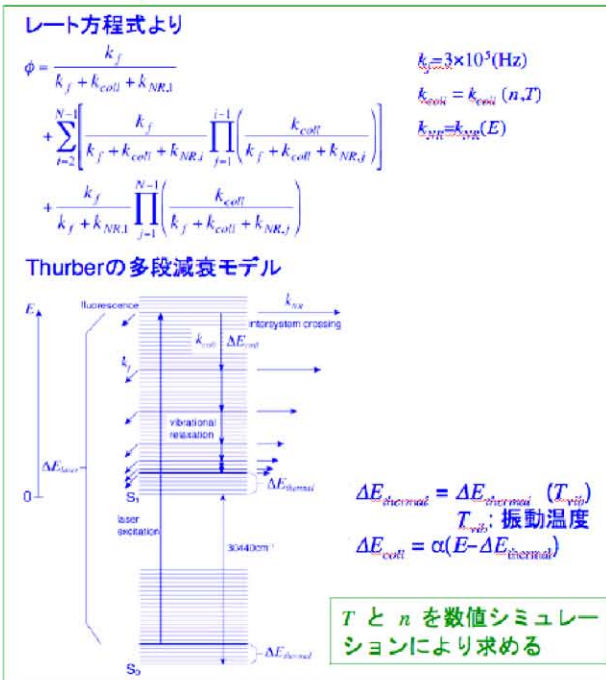
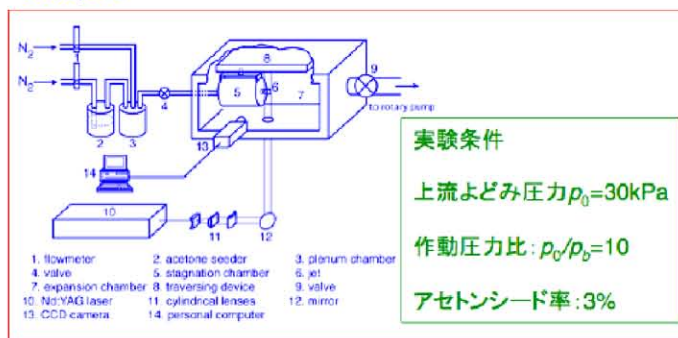
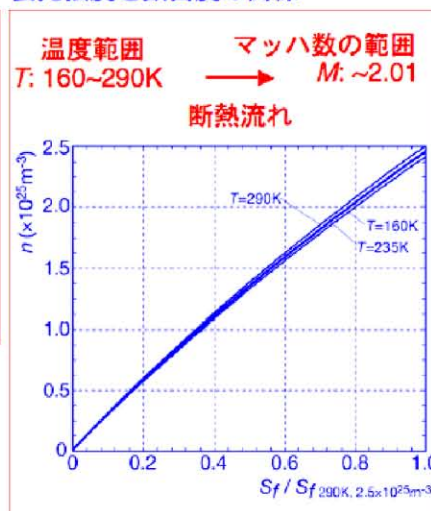


図 2 紫外レーザー誘起蛍光法の理論蛍光強度、吸収断面積の温度依存性(左図)および蛍光放出率の計算方法(右図)

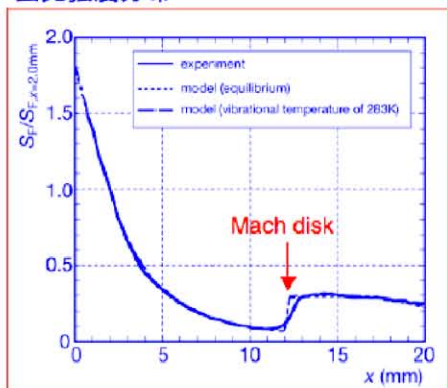
実験装置



蛍光強度と数密度の関係



蛍光強度分布



$$S_f = Cn\phi(n, T) \rightarrow S_f = Cn\phi(n)$$

流れ場の一点の密度の絶対値とその点の蛍光強度が分かれば定数 C が求まる。

蛍光強度分布から上式より流れ場の密度分布が分かる。 → 超音速流れの密度が計測可能

図 3 理論蛍光強度と実験値の比較および紫外レーザー誘起蛍光法による密度測定法

金属ポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマー膜の感圧特性^(1, 2)

小幡 誠*、松浦 徳子*、矢野 重信*、満尾 和徳**、永井 大樹***、浅井 圭介***

*奈良女子大学 大学院人間文化研究科

**宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

***東北大学 大学院工学研究科

近年、熱流体計測分野において燐光色素の酸素消光を利用した光学的圧力センサーが新たな圧力センシング法として注目されている。しかしながら、母体である酸素透過性ポリマーへの燐光色素の低溶解性のため均一な感圧特性を有する感圧塗装膜を作成することは困難であった。本研究では燐光色素である白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマーを作製し、その感圧・感温特性を評価した。まず始めにカルボキシル基を有する白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを合成し、その後メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとのエステル化により、重合性官能基を有する感圧色素 1a および 1b を合成した。この 1a および 1b と酸素透過性ポリマー(FEM)の構成モノマーであるメタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチルとのラジカル共重合により感圧色素である白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマー 2a および 2b を合成した(図 1)。このポリマー 2a および 2b (以降、連結型と総称)、さらに白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを FEM に単純に混合したもの(以降、混合型と総称)について、エアブラシを用いて塗装膜を作製した。図 2 に白金ポルフィリンを用いた場合の、図 3 にパラジウムポルフィリンを用いた場合の Stern-Volmer プロットを示す。それぞれ(a)は連結型、(b)は混合型を表す。白金ポルフィリンの場合、混合型から連結型にすることによって、Stern-Volmer プロットの直線性が改善されていることが分かる。しかしパラジウムポルフィリンの場合、混合型から連結型にしても Stern-Volmer プロットの直線性は改善されなかった。しかし、連結型の Stern-Volmer プロットは温度に対して非常に規則正しく変化しており、Stern-Volmer プロットの歪みの原因が混合型とは全く異なることを示唆している。これらの Stern-Volmer プロットを酸素消光を受ける成分($K_{SV} \neq 0$, 割合 f)と酸素消光を受けない成分($K_{SV} = 0$, 割合 $1-f$)からの寄与の和で表す Two Site Model(式 1)で解析した。白金ポルフィリンの場合は、混合型では f 値が温度の上昇とともに単調に増加した(図 4)。当然、連結型では f 値は常に 1 である。一方、パラジウムポルフィリンの場合は、混合型では白金ポルフィリンと同様に f 値が温度の上昇とともに単調に増加したが、連結型では f 値が温度に依存しないことが分かった(図 5)。また混合型の f 値は温度の上昇とともに連結型の値に漸近している。このことはパラジウムポルフィリンの場合には「温度依存する不均一性」と「温度依存しない不均一性」の 2 種類の不均一性が存在することを示唆している。図 6 と図 7 にそれぞれの感圧膜の無酸素条件下での発光減衰曲線を示した。白金ポルフィリンの場合、無酸素条件下では混合型の発光減衰曲線が連結型のものとほぼ完全に一致し、またほぼ単一の指数関数でフィッティングすることができる。このことは、その不均一性が酸素の拡散などのプロセスにおいて生じていることを示唆している。一方、パラジウムポルフィリンの場合、無酸素条件下においても混合型の発光減衰曲線は連結型のものと異なり、また複数の成分が存在することが分かる。すなわち、パラジウムポルフィリンの場合には、酸素に関わるプロセス以外にも感圧膜そのものに不均一性が生じていることが分かった。

(1) For 2a: M. Obata, Y. Tanaka, N. Araki, S. Hirohara, S. Yano, K. Mitsuo, K. Asai, M. Harada, T. Kakuchi, C. Ohtsuki, Synthesis of Poly(isobutyl-*co*-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) with 5,10,15,20-Tetraphenylporphinato Platinum(II) Moiety as an Oxygen-Sensing Dye for Pressure-Sensitive Paint, *J. Polym. Sci.: Part A Chemistry*, 2005, 43, pp.2997-3006.

(2) For **2b**: in preparation.

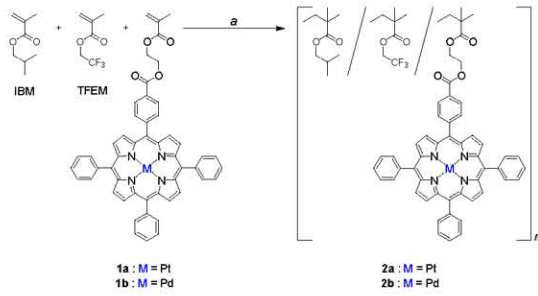


図 1 感圧色素連結型酸素透過性ポリマーの合成

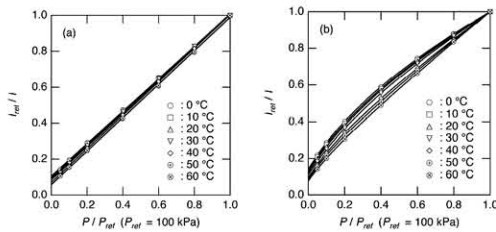


図 2 ポリマー2a を用いた感圧膜(a)と PtTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(b)の Stern-Volmer Plot

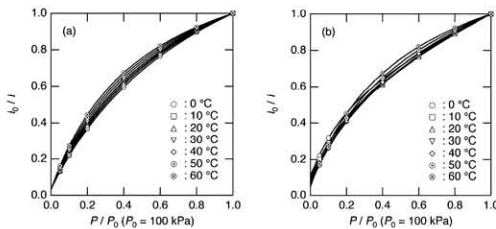


図 3 ポリマー2b を用いた感圧膜(a)と PdTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(b)の Stern-Volmer Plot

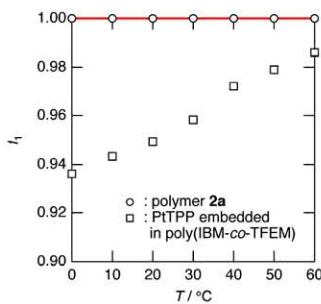


図 4 ポリマー2a を用いた感圧膜(○)と PtTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(□)の f_1 値の温度依存性

式 1 Two Site Model

$$\frac{I(P=0)}{I(P)} = \frac{1}{\frac{f_1}{1 + K_{SV1}P} + (1-f_1)}$$

K_{SV1} : サイト 1 における Stern-Volmer 定数

f_1 : サイト 1 の割合

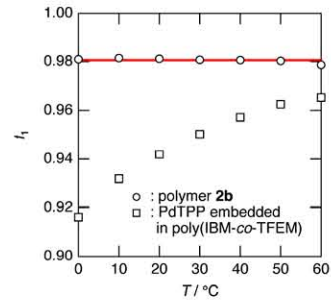


図 5 ポリマー2b を用いた感圧膜(○)と PdTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(□)の f_1 値の温度依存性

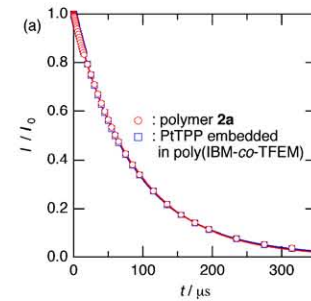


図 6 ポリマー2a を用いた感圧膜(○)と PtTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(□)の無酸素条件下での発光減衰曲線

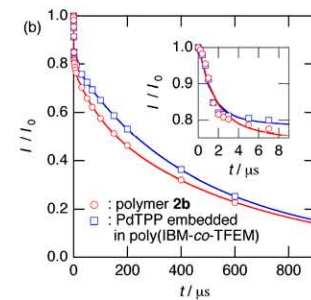


図 7 ポリマー2b を用いた感圧膜(○)と PdTPP を単純に FEM に混合して作製した感圧膜(□)の無酸素条件下での発光減衰曲線

高分子ポルフィリン錯体の合成と酸素消光挙動

田口 裕之*、百武 壮*、西出 宏之*、坂上 博隆**

*早稲田大学 理工学部

**宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

ポルフィリンなどの色素分子は、励起光照射により発光し酸素により消光することが知られている。本報では、低温風洞試験および非定常状態試験を目的とした高応答性 PSP の開発を目的とした。気体透過性ならびに、ガラス転移点が高いポリ(トリメチルシリルプロピン)(poly(TMSP))をマトリクスとし、金属ポルフィリンと配位結合し凝集を抑制するピリジルプロピンを共重合したポリ(トリメチルシリルプロピン-コ-ピリジルプロピン)(poly(TMSPy))を合成した(図1)。発光強度、酸素感度、配位能からパラジウムポルフィリン(PdOEP)と白金ポルフィリン(PtTFPP)を発光色素として選定した。PdOEP-poly(TMSPy)錯体膜は PdOEP/poly(TMSP)混合膜と同様、波長 670 nm 付近に強いりん光を発し、酸素により敏感に消光した(図2)。Stern-Volmer プロットから poly(TMSPy)錯体膜は poly(TMSP)混合膜に比べ 2 倍の酸素感度を示した(図3)。poly(TMSPy)錯体膜を用いて低温風洞試験を行った結果、poly(TMSP)混合膜に比べ均一な発光像を得ることができ、圧力情報は圧力孔の値と一致した。ピリジル基導入により高分子鎖中ペンダント状に色素が分散され、発光強度、均質性および酸素感度が向上した(図4)。

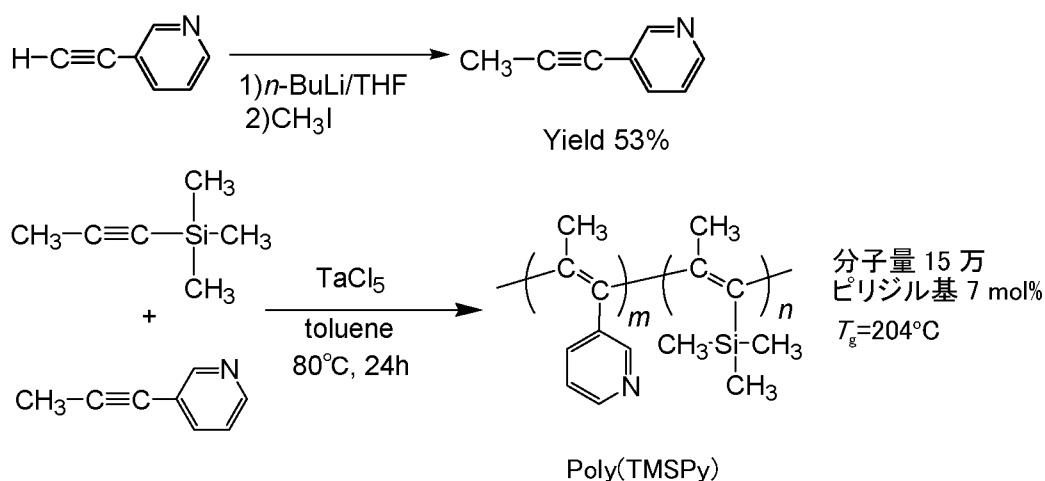


図1 poly(TMSPy)の合成

表1 poly(TMSPy)の気体透過性

	$P_{O_2} \times 10^3$ (barrer) ^{a)}	P_{O_2}/P_{N_2}
poly(TMSP)	6.10	1.8
poly(TMSPy)	4.94	2.0
poly(dimethylsiloxane)	0.60	2.0
poly(styrene)	0.002	6.4

a) 1barrer= $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\text{s cmHg})$

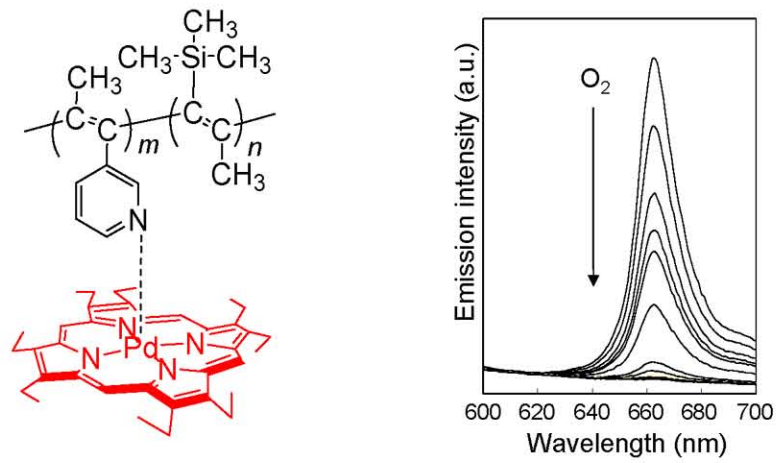


図2 PdOEP-poly(TMSPy)錯体(左)とその発光/消光スペクトル(右)

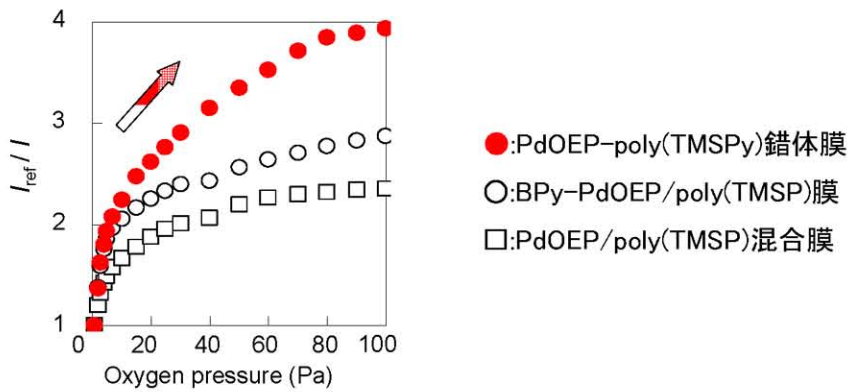


図3 PdOEP-poly(TMSPy)錯体膜の酸素感度

低分子配位子であるベンジルピリジン(BPy)を混合した PdOEP/poly(TMSP)膜および PdOEP/poly(TMSP)混合膜を参照としたが、PdOEP-poly(TMSPy)錯体膜が最も酸素感度が高かった。

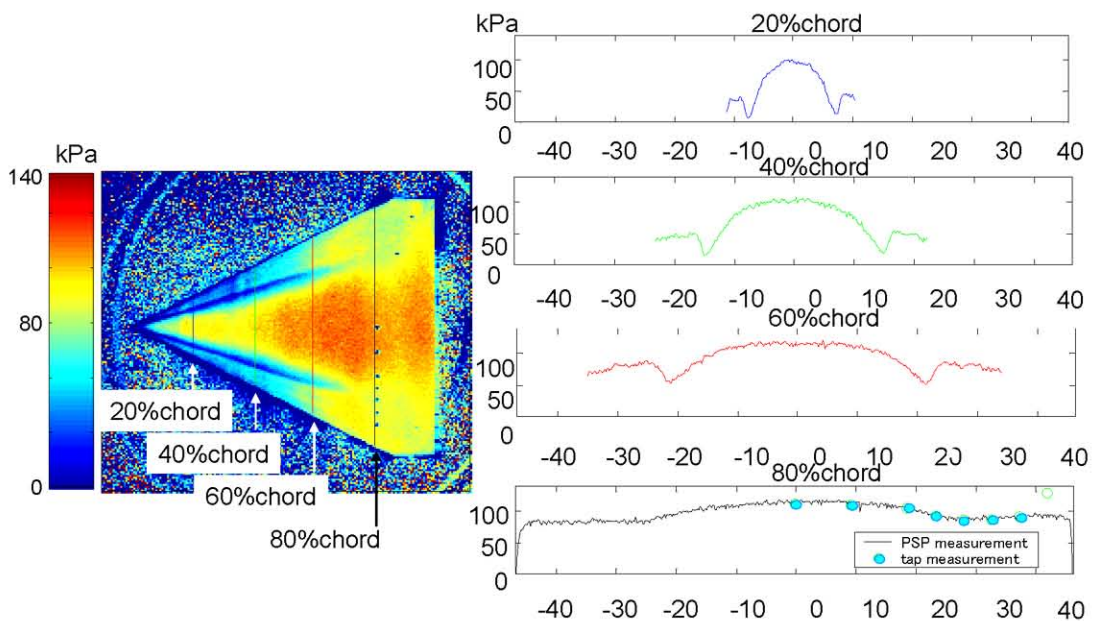


図4 低温風洞試験を用いたデルタ翼模型の圧力可視化

2色素による温度依存性解消を目指した高速応答型感圧コーティングの研究

竹澤 哲也、坂上 博隆

宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

感圧塗料コーティングは、概して圧力感度と同時に温度依存性を持つ。このため、温度補完が不要な感圧塗料コーティングの開発が求められてきた。また、感圧塗料コーティングの適用分野においては、非定常計測のための時間応答性が求められる。本研究においては、発光波長帯の異なる二色素を陽極酸化皮膜に吸着させることによる、温度依存性を持たない高速応答感圧コーティングの開発を目指した(図 1)。このコーティングは作製時の工程(dipping 法)における条件(二色素における dipping 順序、感圧色素・dipping 溶媒の種類、dipping 温度・時間・溶液濃度)によって、その性能(発光強度・圧力感度・温度依存性)を制御できるものと考えられる。本発表においては、感圧色素として Fluorescein と Bathophen Ruthenium (Ru[dpp])、dipping 溶媒として Chloroform を用いた。実験の結果、二色素が溶解した溶液を用い一度で dipping する方法により、良好な発光スペクトルが得られることがわかった(図 2)。さらに、dipping 時間によって Fluorescein 側の発光ピークを制御できる可能性が示された(図 3)。また、実験の再現性についても確認することができた。最後に、30 分 dipping したサンプルについて、圧力・温度依存性、時間応答性を調べた。特に発光波長帯:590nm 付近においては、通常の感圧コーティングに比べ圧力感度が損なわれたものの、温度依存性をほとんど示さないことがわかった(図 4)。また応答性試験により、二色素による感圧塗料が従来の高速応答型感圧コーティングと同程度の時間応答性を有することが分かった(図 5)。

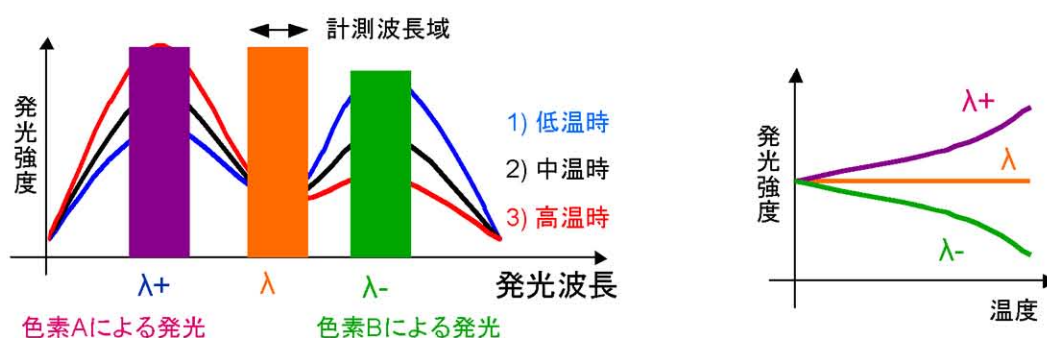


図 1 二色素による感圧塗料の計測領域

二色素によって温度依存性が小さくなった領域(λ)を利用。

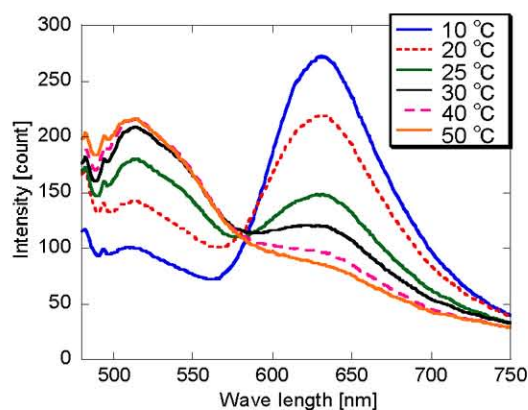


図 2 同時 dipping によるスペクトル
(計測条件: 100kPa)

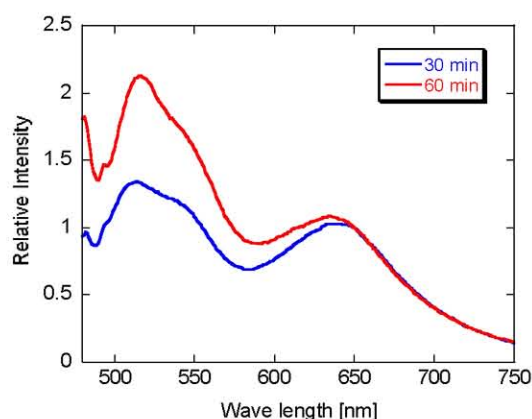


図 3 dipping 時間倍増によるスペクトル変化
(計測条件: 100kPa、25°C)

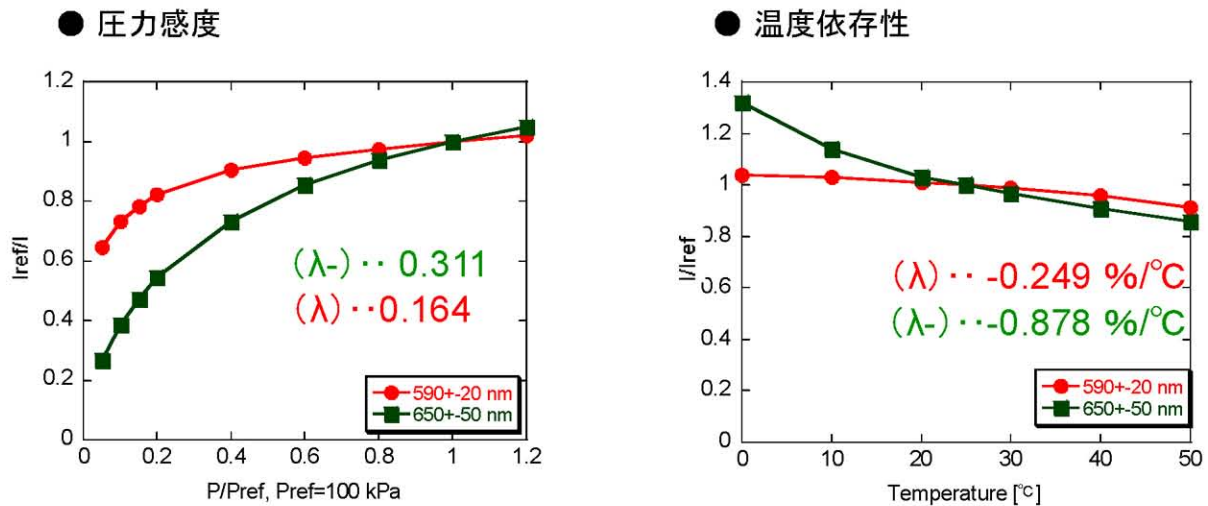


図4 圧力感度(左図)と温度依存性(右図)の計測結果

温度依存性が小さくなった領域(λ , 590 ± 20 nm)と感圧色素(Ru[dpp])の領域(λ -, 650 ± 50 nm)での比較。

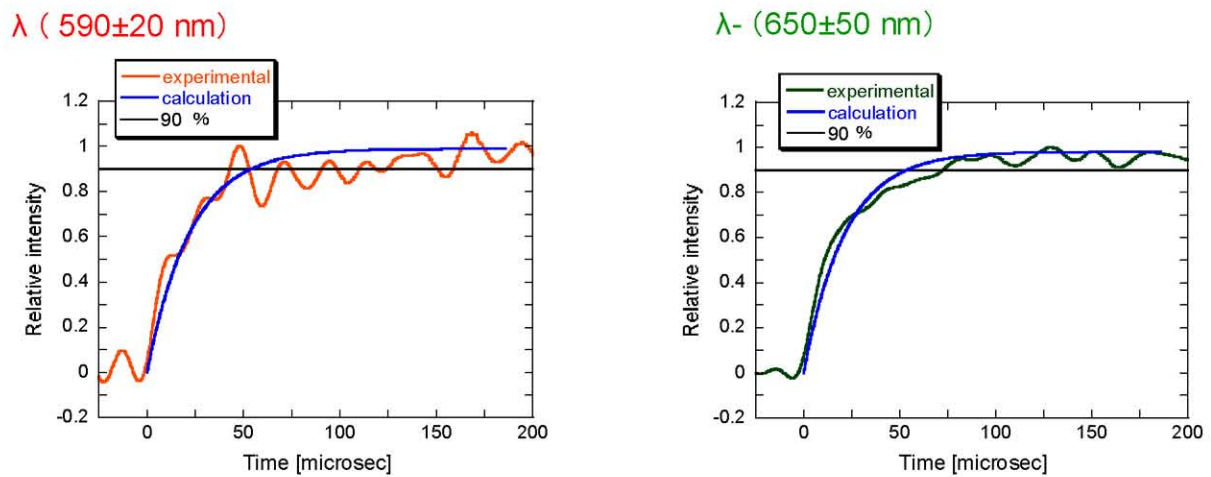


図5 時間応答性試験の計測結果

温度依存性が小さくなった領域(λ , 590 ± 20 nm)と感圧色素(Ru[dpp])の領域(λ -, 650 ± 50 nm)での比較。

大型低速風洞における PSP 計測システムの開発

満尾 和徳*、栗田 充*、口石 茂*、藤井 啓介*、渡辺 重哉*、伊藤 正剛**

*宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

**IHI エアロスペースエンジニアリング

宇宙航空研究開発機構(JAXA)では低速における航空機性能向上を目的として、実験的研究と CFD による研究の両面から研究に取り組んでいる。特に、航空機の離着陸特性の改善に大きな効果がある高揚力装置に注目して研究を行なっている⁽¹⁾。その研究の一環として、JAXA6.5m×5.5m 低速風洞(LWT1)において、感圧塗料(PSP)による高揚力半裁装置模型の表面圧力場計測を実施した。PSP 計測は模型全体の詳細な圧力場(流れ場)情報を得ることができるため先進風洞計測ツールとして注目されている。すでに、超音速/遷音速域の高速流れ場における PSP 計測は多くの実績があり、実用化されつつある。しかし、低速風洞における試験では PSP の発光が弱く、また圧力の変化が小さいため計測が困難であり、まだ実用レベルには達していない。さらに、PSP は圧力感度を有するだけでなく温度によっても発光強度が変化するため、圧力変化の小さい低速では温度の影響を強く受ける⁽²⁾。そこで、本研究では大型低速風洞に PSP 計測システムを適用するため高出力 LED 励起照明を開発し、さらに温度感度の低い PSP を使用することにより計測精度向上を図った。

高迎角をなす高揚力装置模型の上面全体を計測するため、カートの上流と下流に CCD カメラを 2 台設置し、PSP 計測を行なった。図 1 の模式図が示すように、16bit-CCD カメラ 2 台と高出力 LED 励起照明 2 台をカートに配置した。通風時と無風時における取得画像枚数はそれぞれ 64 枚で、計測に要した時間は各々 8 分程度であった。本実験で使用した PSP の励起帯は 380-530nm にあり、発光ピークは 650nm にある。PSP の発光のみを捉えるため CCD カメラの前面に 650±20nm バンドパスフィルタを設置して計測した。PSP の発光を強めるため高出力 LED 励起照明(@405nm)を作製した。LED が発する熱による発光特性の変化を抑えるためファンを用いて LED 基板の背面を空冷した。

PSP 画像から圧力画像を得るためには通風中の PSP 画像と無風時の PSP 画像が必要である。先にも述べたように PSP は温度感度を有するため通風時と無風時の間に温度差がない方が良い。そこで、本試験では通風画像取得後直ちに風洞を停止し、通風直後の無風画像を計測することで PSP の温度依存性を軽減した^(2,3)。

風速 $V=60\text{m/sec}$ 、迎角 $AoA=15\text{deg}$ の実験結果を図 3 に示す^(3,4)。カラーバーの赤色が高圧、青色が低圧を表している。赤褐色の部位は胴体などデータのない領域を表している。スラット後方の母翼前縁に強い負圧領域がみられ、外舷フラップ外側や翼端に剥離による低圧パターンが確認できる。PSP 画像から圧力への変換は、静圧孔を参照した In-situ 法を用いた。その In-situ 曲線を図 4 に示す。フィッティングカーブは 2 次式を用いた。フィッティングの精度(RMS:Root-Mean-Square)は C_p 換算で約 0.18 であった。風速 60m/sec における他の迎角のケースも約 0.2 であった。データのバラつきは主として PSP の温度依存性によるものである。HLD 模型の主翼は複数の部位から構成されており、構造が複雑であるため温度分布の不均一を生じやすい。そのため、In-situ 曲線に主翼全体の静圧孔を用いると、温度による計測誤差の影響を受けることになる。翼面上の圧力分布は C_p 換算で 5 程度の範囲で分布するので、0.2(C_p 換算)の分解能があれば十分に圧力分布を把握することができる。

本研究では 6.5m×5.5m 低速風洞用 PSP 計測システムを開発し、その実用性を評価した。PSP 塗装系、光源/カメラを含む光学系は適正に機能し、画像処理手法も有効であることが確認できた。また、高揚力装置模型特有の圧力場を鮮明に可視化することができ、低速における空力特性把握のための風洞計測ツールとして有用であることが実証された。

参考文献

- (1) Ito, T., Yokokawa, Y., Ura, H, Kato, H., Mitsuo, K. and Yamamoto, K., "Height-Lift Device Testing in JAXA 6.5m x 5.5m Low-speed Wind Tunnel," 25th AIAA Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference, AIAA 2006-3643, San Francisco, California., 5-8 June 2006.
- (2) 満尾和徳, 栗田充, 中北和之, 渡辺重哉 "感圧塗料計測の低速風洞試験への適用" 第33回可視化情報シンポジウム, 工学院大学 2005年7月27日.
- (3) 満尾和徳, 栗田充, 口石茂, 藤井啓介, 渡辺重哉, 伊藤正剛 "JAXA 高揚力形態旅客機模型の低速風洞試験 (低速 PSP 計測システムの開発)" 第44回飛行機シンポジウム, 大宮ソニックシティ, 2006年10月19日.
- (4) Kazunori Mitsuo, Mitsuru Kurita, Shigeru Kuchi-Ishi, Keisuke Fujii, Takeshi Ito, Shigeya Watanabe, Kazuomi Yamamoto, "PSP Measurement of a High-Lift-Device Model in JAXA 6.5m x 5.5m Low-Speed Wind Tunnel," AIAA-2007-1065, Nevada, Reno, 8-11, Jan. 2007.

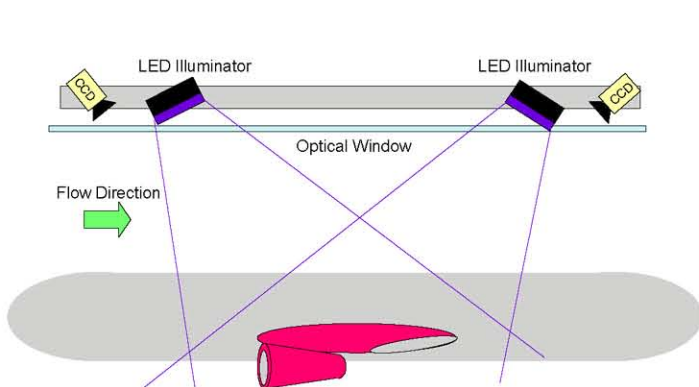


図1 PSP光学系システム@JAXA-LWT1



図2 高出力LED励起照明の写真

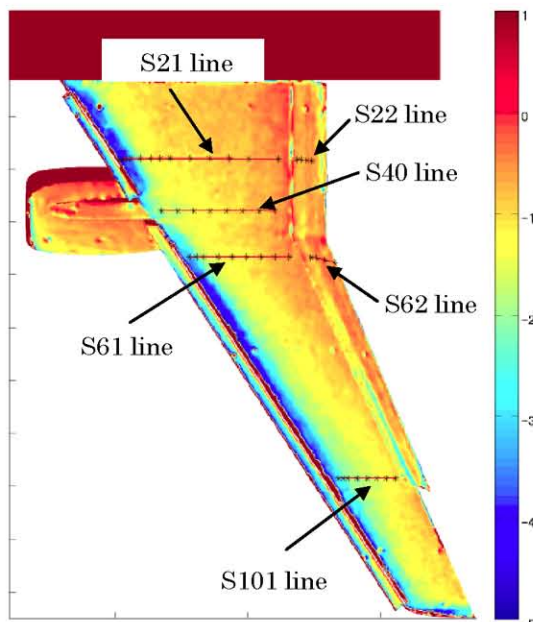


図3 Cp分布(60m/sec、AoA=15deg.)

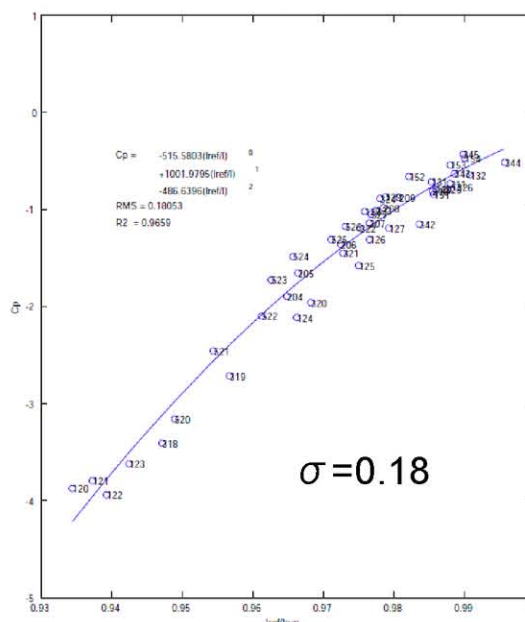


図4 In-situ 曲線(60m/sec、AoA=15deg.)

応力発光材料を用いた応力分布の可視化

今井 祐介、山田 浩志、安達 芳雄、西久保 桂子、寺崎 正、徐 超男

産業技術総合研究所 九州センター

我々は、弾性変形領域の微小な力学的エネルギーにより可視光域での発光が励起される新規な発光材料である“応力発光材料”を開発し、計測技術への展開を図っている⁽¹⁻⁴⁾。代表的な応力発光材料としては、緑色の発光を示すユウロピウム添加アルミン酸ストロンチウム(SAOE)が挙げられる(図1)。SAOEは図2に示すような結晶構造上の特徴を有している。これらの特徴が高い応力発光特性に寄与していると考えられる。図3aに典型的な応力発光の様子を示す。圧縮および引張りの印加荷重および歪み速度を種々変化させて応力発光強度を測定した結果(図3b、c)、発光強度は応力および歪み速度のいずれにも比例することが確認された。すなわち、応力発光強度は印加される歪エネルギーの時間変化率に比例する。また、体積変化を生じないずり変形に際しても応力発光が観測された(図3d)。このような応力発光材料の特徴を生かした計測技術の一環として、リアルタイムに応力分布を可視化する技術への適用を試みた。セラミックス粉体として得られる応力発光材料を樹脂と混合し、円柱状の成形体試料片を作成した。この試料に圧縮応力を加えた際の発光強度の分布は、有限要素法シミュレーションの結果と良い一致を示した(図4)。また、応力発光粉体を顔料として添加した塗料を調製し、試験対象に塗布することによっても、応力分布の可視化を行なうことが可能である。3点曲げ試験や、人工骨等複雑な形状を有する試験片の場合も、光弾性・熱弾性効果を利用した応力分布解析の結果とよく一致するデータが得られている。

参考文献

- (1) C. N. Xu et al. “Appl. Phys. Lett.” 74, 2414, American Institute of Physics (1999).
- (2) C. N. Xu, in: “Encyclopedia of smart materials” vol.1, John Wiley & Sons, Inc., (2002), p.190.
- (3) 徐超男, “セラミックス”, 39(2), 130 日本セラミックス協会 (2004).
- (4) 徐超男, “産総研 TODAY”, 5(10), 8 産業技術総合研究所 (2005).

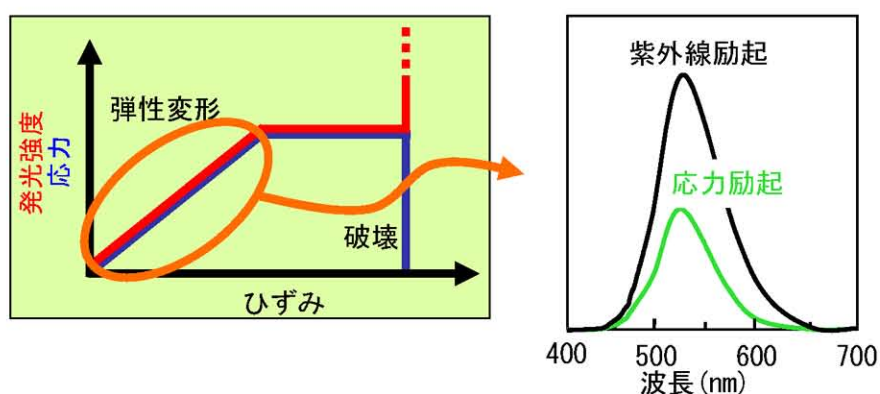
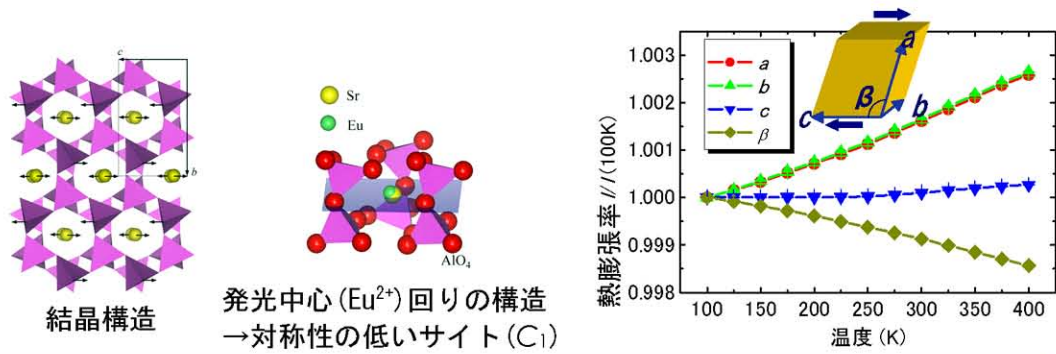


図1 (左)応力発光材料の力学的応答と応力発光挙動(右)ユウロピウム添加アルミン酸ストロンチウム(SAOE)の発光スペクトル



緑色発光 → Eu^{2+} の $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 遷移に由来
 フレキシブルなフレームワーク構造 → 歪み易い構造
 反転対称性がない (空間群 $P2_1$) → 自発分極をもつ (圧電性)
 結晶の歪み易さに異方性が存在する → ずり応力 (σ_{13}) に対して歪み易い

図2 ユウロピウム添加アルミン酸ストロンチウム ($\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_x$, SAOE) の構造と特徴

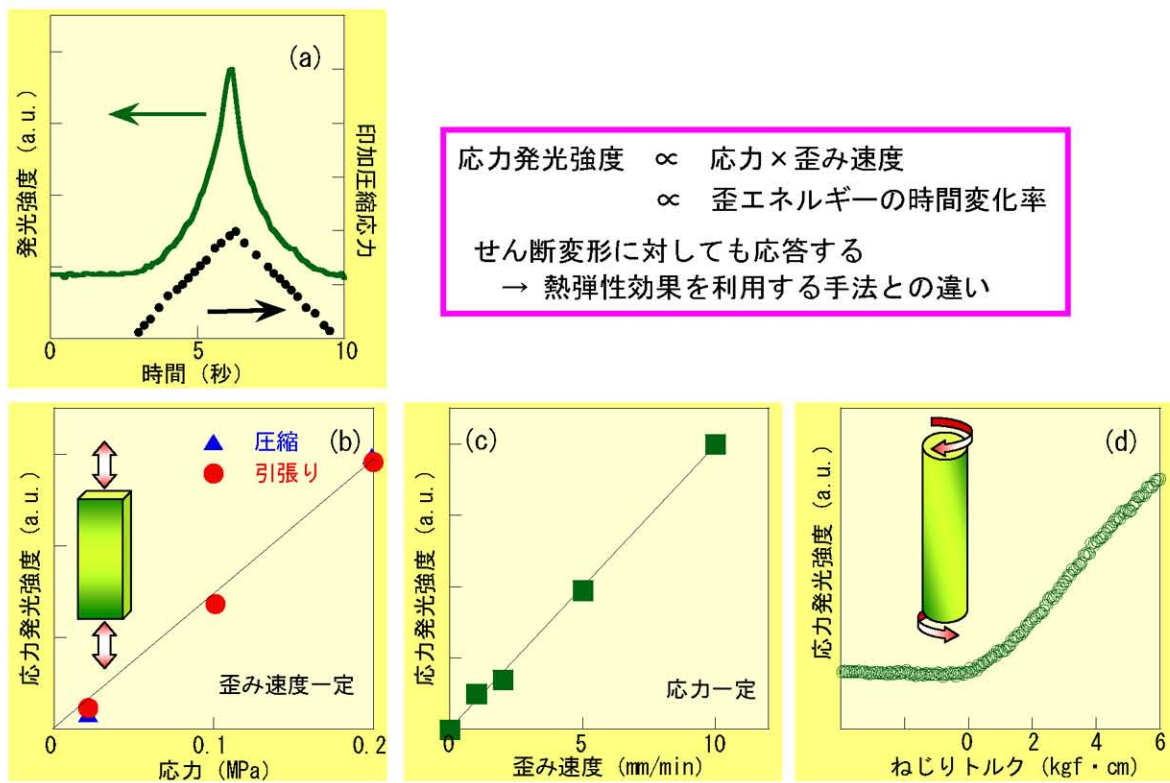
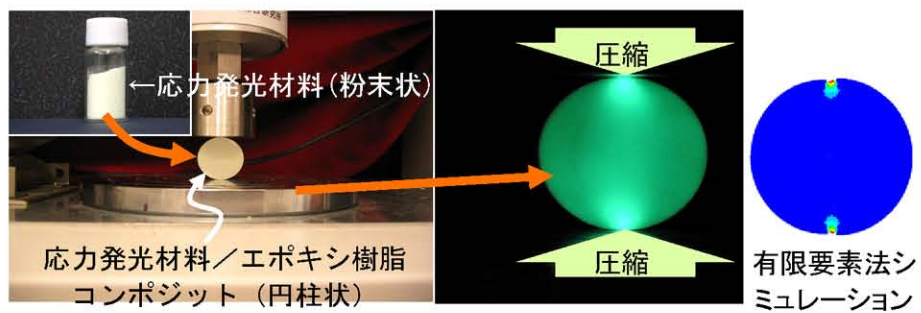


図3 SAOEの応力発光挙動。(a) 典型的な応力印加時の応答曲線。(b) 発光強度の応力依存性(歪み速度一定)。(c) 発光強度の歪み速度依存性(応力一定)。(d) ねじり変形に対する応答性。



光弾性・熱弾性効果を利用した応力分布解析や有限要素法シミュレーションの結果と良い一致を示した。

図4 応力発光材料による応力分布の可視化

PTMSTを用いた機能性塗料の特性試験

飯島 由美、坂上 博隆

宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

低温、非定常、圧力温度同時計測を可能にする機能性塗料の研究に取り組んでいる。この機能性塗料を実現するための候補の1つに、酸素透過性に優れたポリトリメチルシリルプロピン(PTMSP)同様の基本骨格をもちポリマ自体が感温性をもつポリトリメチルシリルトラン(PTMST)(図1)を取り上げた。これまで、このPTMSTを用いた機能性薄膜の分光特性(図2)および圧力温度特性(図3、4)、低温(100K)~室温までの温度特性を調べた(図5)。同様に、感圧色素にPtTFPP(感圧塗料PSP)を用いて、分光特性(図6)および圧力温度特性を調べ、圧力応答試験を行った。まず、PTMST薄膜は、温度依存性をもつが圧力依存性はほとんどないことが確認できた(図3、4)。低温では、特性が変化する温度域があるが温度感度があることがわかった(図5)。一方、PSP薄膜は、圧力と温度の波長分離が可能で、圧力・温度依存波長成分のみを検出することが確認できた(図6)。励起波長を変えることで圧力・温度反応波長の発光特性を制御することができる(図7)。感温成分は圧力依存性がほとんどないが感圧成分は温度依存性を持つ(図8~11)。また、衝撃波管(図12)を用いた応答性試験で圧力のステップ変化に応答していることがわかった(図13)。

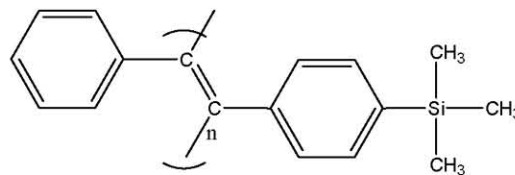


図1 ポリトリメチルシリルトラン(PTMST)

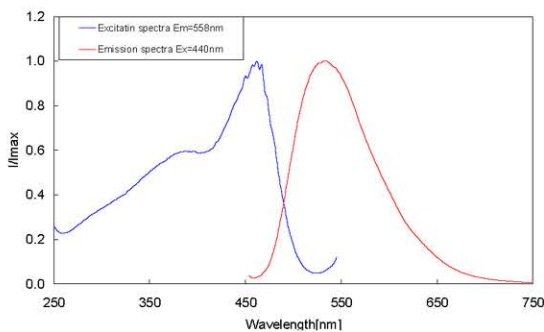


図2 PTMST薄膜の励起・蛍光スペクトル

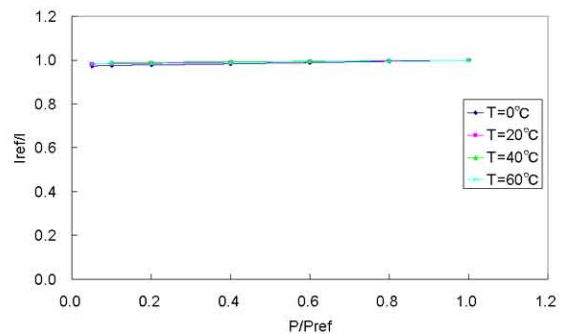


図3 PTMST圧力特性

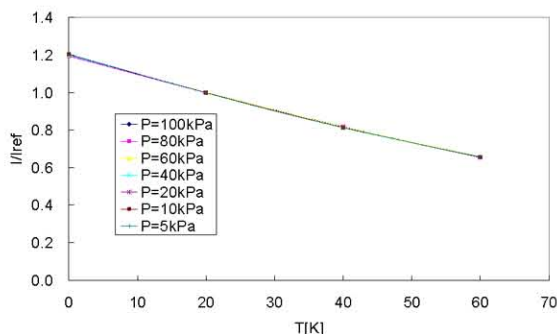


図4 PTMST温度特性

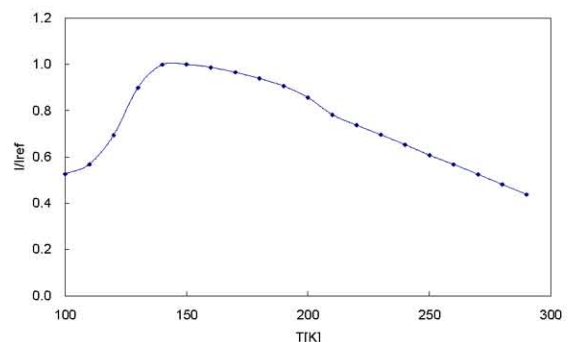


図5 PTMST薄膜低温特性

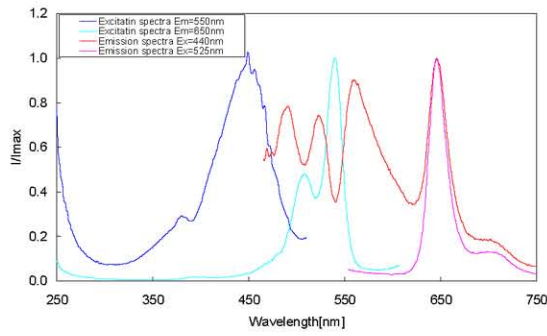


図6 PSP薄膜の励起・蛍光スペクトル

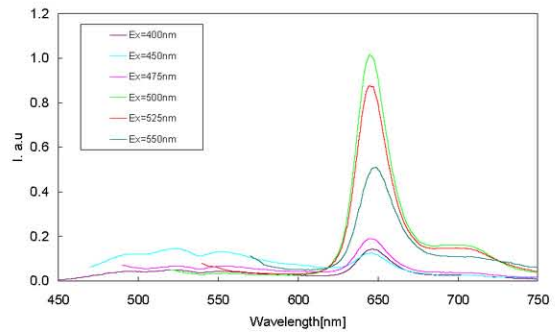


図7 PSP薄膜の励起光と蛍光スペクトルの関係

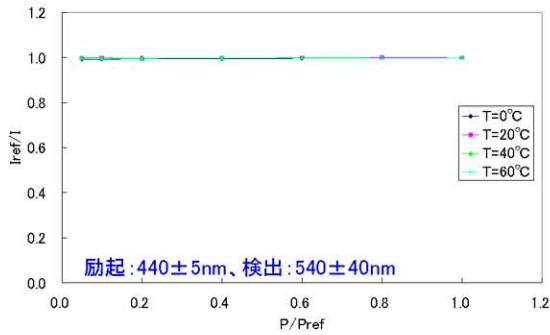


図8 PSP薄膜感温成分圧力特性

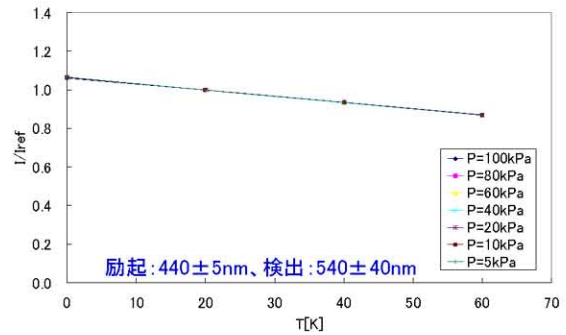


図9 PSP薄膜感温成分温度特性

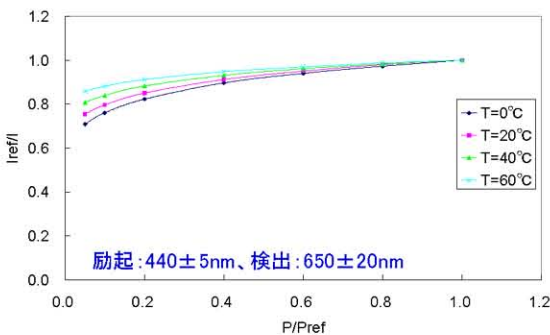


図10 PSP薄膜感圧成分圧力特性

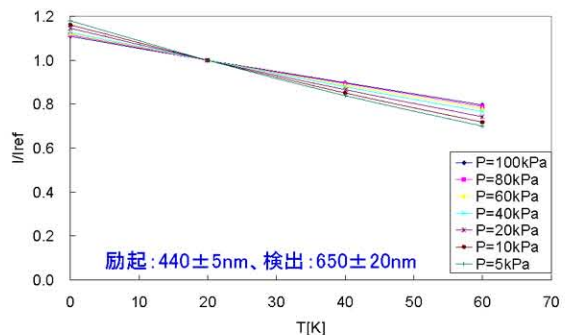


図11 PSP薄膜感圧成分温度特性

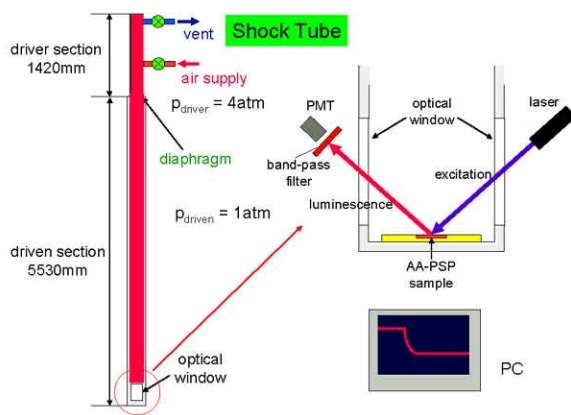


図12 衝撃波管

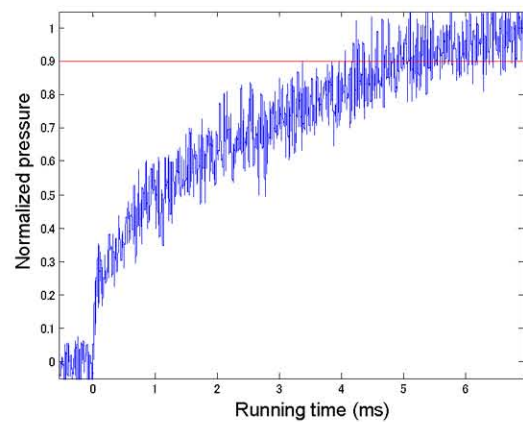


図13 応答性試験結果

謝辞:

本研究の遂行にあたり、ポリマに関しては日本油脂株式会社の天谷直之博士の協力を得た。応答性の実験においては富山県立大学の坂村研究室の協力を得た。ここに記して感謝の意を表する。