

氏 名	し 清	みず 水	よし 慶	あき 昭
授 与 学 位	工	学	博	士
学位授与年月日	昭和 5 0 年 2 月 5 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 ( 博士課程 ) 電子工学専攻			
学 位 論 文 題 目	極微弱光の分光計測に関する研究			
指 導 教 官	東北大学教授 稲場 文男			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	稲場 文男	東北大学教授	吉田 重知
	東北大学教授	高橋 正	東北大学教授	松尾 正之

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 総 論

可視域を中心として紫外域から近赤外域における分光学的計測は種々の情報の抽出に極めて有用なもので、生物物理学や生化学，生物工学を始めとして究極的には生命現象を探究する生命科学の分野においても重大な貢献を果しており，この様な分光学的計測に対する学問的，技術的要求はますます広がってきている。しかしながら従来のこれらの分光学的計測はもっぱら光の強度の比較的強い場合のみを対象としており，光の強度が極めて微弱になってきた場合の分光計測法についての考察は全く払われていなかった。この様な極微弱光のスペクトル分析の要求は，最近の科学技術の様々な境界領域に亘る発展とあいまって強まってきており，その研究開発が強く望まれている。

ところで生命科学の分野に更に目をむけると，強度の微弱な光が様々な生物現象に果たす役割

や効果については未だ殆ど解明されておらず、現在急速な発展を遂げている光エレクトロニクス技術に基づき、これらの極微弱光のもたらす情報の測定を進めていくことは極めて重要な問題である。

この様な研究分野の一つとして極微弱な化学発光や生体発光現象の測定による情報検出がある。これらの発光現象の測定は現象自身の持つ特性として、発光を引き起こす反応系の有する情報を外部から何らの擾乱を加えることなく引き出すことができる極めて優れた特徴を有している。生体組織などの実験的研究では、*in vivo* で情報の検出を行うことが最も望ましく、極微弱発光現象の測定はそのような条件の下で行うことが可能であるために今後ますます貴重な情報をもたらす、その有用性が認識されるものと思われる。

本研究はこの様な観点から、近紫外域から可視域における極微弱光の分光計測法を、検出系を含めて全く新たな発想の下に電子工学的に考察、検討を試み、その結果に基づいて具体的に分光計測装置の試作研究を行い、その動作特性を明らかにしたものである。そのために現在広く利用されている回折格子型分光器との性能の定量的比較、検討をも行い、試作装置が極微弱なスペクトル分析に本質的に適していることを明確にし、その応用の一つとして  $10^{-15} \sim 10^{-16}$  W 程度の極めて微弱な発光強度を有する酵素反応に伴う発光などを含む極微弱な化学発光現象の検出およびそのスペクトル分析を新たに試み、試作装置の新規性および実用性を確かめた。

## 第 2 章 極微弱光検出方式の基本的検討

光計測の基礎となる光電子増倍管（以下 PM と略）の基本的動作状態として、PM の光陰極極面から測定系の分解時間幅内に 2 個以上の光電子が放出される確率が無視できない場合の Multi Photoelectron Event (MPE) 状態と無視できる場合の Single Photoelectron Event (SPE) 状態の二つが存在することを明らかにし、この動作原理に基づいて極微弱光検出方式がアナログ方式とデジタル方式に大別され、更に 6 種類に分類されることを示した。これらの基本的動作法と動作特性を述べ、それらの検出方式の SN 比や最小検出可能信号光電力さらに動作特性などの相互比較および検討を理論的および実験的に行い、安定性および積分時間の点ではデジタル検出方式が、また時間分解能の点ではアナログ交流方式が優れていることを示した。

## 第 3 章 極微弱光の分光計測装置に関する基本的考察

本章では極微弱光の分光計測に関する基本的な考察を行い、空間的な広がりを持つ光源でかつスペクトル分布がバンド・スペクトルであり鋭い分解能を必要としない場合の極微弱分光計測装置としては光学系をできるだけ明るくすることが最も重要であることを明らかにした。これに基づき現在広く使用されている代表的な分光計測方式も含めて検討を行い、光源からの有効な集

光効率を大きくするために回転楕円体形反射鏡の集光系とシャープ・カット・オフ特性を有する色ガラス・フィルターの組合せからなる分光系により光学系を構成し、信号検出系としてデジタル検出方式を採用したPMを組合せた分光計測装置が最適であることを明らかにした。

#### 第4章 極微弱光の分光計測装置の設計試作

前章の結果に基づき分光計測装置の動作原理を明らかにした後、装置全体の具体的な構成についての実用上の問題点も含めて詳しく検討を加え filter spectrum analyzer と称する装置の設計試作を行った。Fig. 1 は試作した装置の全体構成を示すブロック図である。恒温槽内の試料

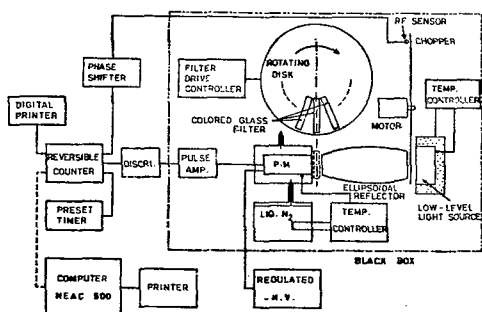


Fig. 1 分光計測装置の全体構成を示すブロック図

セル中にセットされた発光光源からの光は回転楕円体形反射鏡で有効にPM光電面上に集光される。PMは暗電流を減らし検出感度を高めるために液体窒素ガスにより冷却されている。極微弱光検出方式はSPC方式またはSSPC方式のいずれかで行われ、この選択はリバーシブル・カウンターのモード切換えにより行われる。チョッパーおよび移相器はSSPC方式の場合にのみ用いられる。回転ディスク上に設置された色ガラス・フィルター群の測定光路内への出入りはフィルター駆動制御回路により自動的に行われる。NEAC-500電子計算機によりスペクトル解析の演算が遂行される。

#### 第5章 試作した極微弱光分光計測装置の動作特性

第4章で設計、試作した filter spectrum analyzer は有効動作波長範囲が275~670 nmであり、分解能は275~450 nmでは30~50 nm、450~670 nmでは20~25 nmであることを実験的に確かめた。また透過率は動作波長範囲に亘り一様ではないが45~65%が得られ、波長位置精度は±2.5 nmであった。更にそのスペクトル分布が良く知られている低圧水銀灯およびルミノールの化学発光を $10^{-15}$ ~ $10^{-16}$  W程度に減衰させて極微弱な光源として用いて発光

スペクトルの測定をそれぞれ行い、試作装置の動作性能を検討すると共に、測定結果の信頼性および再現性を明らかにした。

Fig. 2 はルミノールの化学発光スペクトルを回折格子型分光器と試作装置で測定した結果を示す。回折格子型分光器による測定結果に対しては縦軸は同一目盛を用いていることになり、試作装置による  $10^{-15}$  W の強度の測定結果はこれらの曲線よりも遥かに低いレベルに分布しており、この強度は回折格子型分光器では測定限界以下であることが示された。

さらに  $f/3.5$  の回折格子型分光器としては比較的明るい分光装置を用いて試作装置との特性比較および集光系の効率についての実験的ならびに解析的な検討を併せて行った。

Fig. 3 は実験結果の一例を示す。集光系を持つ場合に両者について比較を行うと、同一入射光強度での S/N 比は試作装置の方が約 2 桁大きくなり、解析結果とも比較的良い一致を示した。また試作装置では集光系による S/N 比の改善は約 8 倍であった。

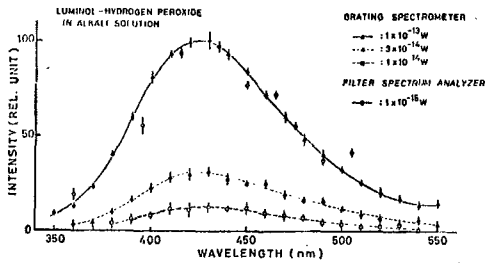


Fig. 2 ルミノールの化学発生スペクトル分析特性

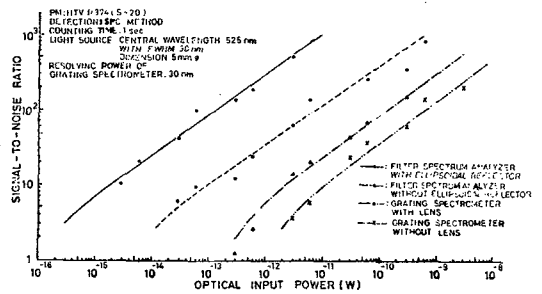


Fig. 3 回折格子型分光器と試作した分光計測装置のそれぞれ集光系を使用した場合と使用しない場合の入射光強度対 S/N 比特性の比較

## 第 6 章 試作した分光計測装置による極微弱化学発光スペクトルの測定

試作分光計測装置の新しい応用の一つとして、酵素反応を含む種々の化学反応に伴う極微弱な化学発光スペクトルの測定を行った。本研究で取りあげた化学反応系が引き起こす化学発光は、いずれも全強度が  $10^{-15} \sim 10^{-16}$  W 程度の極めて微弱なものであり、試作した分光計測装置を用いて始めてこれらの試料からの化学発光スペクトル分布が測定できたものである。これらの結果より、試作分光計測装置は極微弱化学発光スペクトル分析に十分な有用性ならびに実用性を持つことが明らかになった。

測定結果の一例として、過酸化水素の分解に伴う化学発光スペクトルおよびリノール酸ナトリ

ウムーリポキシターゼ酵素反応系に伴う化学発光スペクトルの測定結果をそれぞれ Fig.4 および Fig.5 に示す。これらの発光種はいずれも一重項励起状態の酸素分子対であることが検討の結果示された。

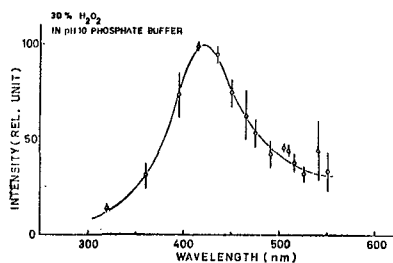


Fig.4 過酸化水素の分解に伴う化学発光スペクトルの測定結果

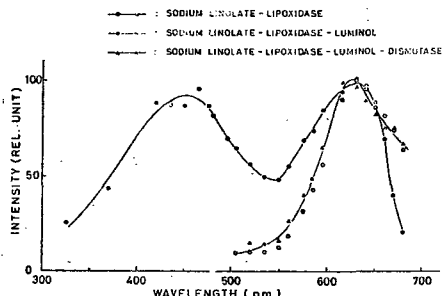


Fig.5 リノール酸ナトリウムーリポキシターゼ系の化学発光スペクトルの測定結果

## 第7章 結 論

本研究ではまず極微弱光の分光計測の基礎となる6種類の極微弱光検出方式について相互の比較、検討を行い、デジタル検出方式が検出感度および動作の安定性に優れていることを示した。

続いて現在用いられている主な分光計測方式を含めて極微弱光の分光計測法に対する検討を行い、光学系をできるだけ明るくすることが極微弱光の分光計測法の最も重要な条件であることを明らかにした。それに基づいて集光系として回転楕円体形反射鏡を備えたシャープ・カット・オフ特性を有する色ガラス・フィルター群と信号検出系としてデジタル検出方式を採用したPMを組合せた分光計測法が最適であることを示し、具体的にその設計、試作を行い filter spectrum analyzer と称することにした。特に実用上重要な役割を果たすような改善を図るなど、電子工学的に最適のシステム設計を試みた。

さらに試作装置の動作特性を実験的に明らかにすると共に  $f/3.5$  の比較的明るい回折格子型分光器と定量的な比較、検討などを行い、本装置が極微弱光の分光計測装置として優れた性能を備え、かつ十分な有用性を有することを実験的ならびに解析的に明らかにした。

試作装置の応用の一つとして  $10^{-15} \sim 10^{-16}$  W 程度の極めて微弱な化学発光スペクトル分析に始めて成功し、試作装置の有用性および実用性を明らかにすると共に、種々の酵素反応を含む生体代謝機構の研究に対して化学発光現象の測定という新たな局面からのアプローチの方法を開拓した。

最後に本研究に対し終始御理解ある指導および御鞭撻を賜った稲場文男教授、また有益な御啓示を賜った吉田重知教授、高橋正教授、松尾正之教授に深く感謝致します。

## 審査結果の要旨

可視域を中心として紫外から赤外部にわたる光波を利用するエレクトロニクスは、近年急速に研究開発が組織化され、実用化が進められている。この間レーザーをはじめ、各種の新しい装置や応用分野が開拓されたが、強度が極めて微弱な光の分光計測やスペクトル情報の抽出に関する研究は、従来全く行われていなかったといえる。

本研究はこのような課題に新たにとりくんだもので、著者は光電子増倍管を用いる極微弱光の分光計測法を統一的観点より分類、検討して、これまでに実現されていなかった分光計測装置の設計、試作を行うと共に、実験によって全強度が  $10^{-15}$  W 程度以下の極微弱光のスペクトル情報分析が実際に可能であることを明らかにした。本論文はこれらの研究成果をとりまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は総論である。第2章では、光電子増倍管を用いる極微弱光の電力検出方式がアナログおよびデジタル動作にもとづいて全体で、6種類に分類できることを示し、それらの基本的動作ならびに動作特性を解明、比較している。その結果、デジタル方式としての光電子計数法が安定性ならびに高感度性において実用上すぐれていることを具体的に明らかにしている。

第3章では、極微弱光の分光計測法に関する基本的考察を行い、スペクトル分布が広がっていて余り鋭い分解能を必要としないような極微弱光源に対する分光計測装置として、シャープ・カット・オフ特性を有する一連の色ガラス・フィルターの組合せと効率の良い反射集光鏡を用いる損失の少ない明るい分光系と、第2章で明らかにしたデジタル方式を用いる検出系とを採用することが最適であることを明確にしている。

第4章では、前章の結果にもとづいて極微弱分光計測装置の設計、試作を行っており、まずその動作原理を確立した後、装置全体の具体的構成を実用上の問題点を含めて詳しく検討して、Filter spectrum analyzer と称する新しい装置を試作した結果について述べている。

第5章では、試作した分光計測装置の動作特性を既知のスペクトル分布の各種光源を用いて明らかにすると共に、現在広く実用されている回折格子型分光器との定量的な比較、検討を行って、本装置が極微弱光スペクトル情報の測定にすぐれた性能と、十分な実用性を備えていることを実験的ならびに解析的に実証している。これらは重要な成果といえる。

第6章は、さらに試作計測装置の新しい応用分野の開拓にとり組んだもので、その一つとして、酵素反応を含む種々の化学反応に伴う  $10^{-14} \sim 10^{-16}$  W 程度の極めて微弱な化学発光スペクトルの測定結果をまとめたものである。これらは本装置を駆動してはじめてもたらされた独自の成果であり、応用上極めて有意義な資料を提供している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、極微弱光に含まれるスペクトル情報検出のために欠くことの出来ない基本的諸問題を解明して、新たな分光計測装置の設計試作に成功して、すぐれた知見を加えたもので、電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。