

# 物性研だより

第4卷  
第3号

1964年8月

## 目 次

### 研究室だより

- 理論II ..... 武藤俊之助 ..... 1
- 神前研究室 ..... 神前熙 ..... 3

### 研究会報告

- 「結晶成長論」 ..... 中村輝太郎 ..... 7  
..... 中田一郎
- 「生体膜と人工膜の物性」 ..... 山本啓太 ..... 14

### サ ロ ン

- アメリカかけある記 ..... 塩谷敏雄 ..... 19

Technical Report of ISSP 新刊リスト ..... 25

東京大学物性研究所

## 研 究 室 だ よ り

### 理 論 II

武 藤 俊 之 助

このところ私自身内外の仕事が山積して多忙をきわめている。この原稿も余暇をみて少しづつ書いていこうと心づもりしているが、突然の訪問者により中断されてしまうとゆう場合が多く仲々すまないので、始めに考えた方針を変えて、ともかくも簡単に研究室の現状を報告することにする。

まず始めに小島英夫君がここ二三年来実施している稀薄合金の磁性に関する研究について述べよう。周知の如く Pd, Pt またはその合金 Zd 還移金属 Mn, Fe, Co 等を少量添加して稀薄合金を作ると、不純物原子の種類により局在性巨大磁気能率、不純物強磁性を生ずることが実験的に知れている。この現象の理論的考察については Anderson, Wolff, Clogston 等による先駆的仕事が有名である。しかしながら彼等の仕事は Friedel の定性的着想をある程度具体化したもので、一応非縮退エネルギー帯の場合に、単位細胞内に局在する不純物ポテンシャルの近似の限界内で局在性磁気能率が現われる可能性およびその条件を論じたものである。併し現実の結晶においては、このような簡単な事情は実現していない。したがって現実の結晶に近い模型にもとづいて彼等の理論を改良して、できうれば定量的結果を導く方向への努力が必要になる。小島君はかかる意図のもとに、まずエネルギー帯が部分的に縮退している場合について、不純物原子ポテンシャルの非局在性（少くとも隣接原子位置にまでおよぶ）を考慮して計算を実施した。部分的に重なり合う二つのエネルギー帯に対して幅の広い s 帯とせまい d 帯とを仮定すれば、せまい d 帯から生ずる real impurity level が広い s 帯に重なり virtual level となる事情が現われる。これは Band theory にもとづく一貫性を保ちつつ、Anderson 模型を改良したものに外ならない。方法としては Anderson の方法と Wolff の方法とも混合したようなものを採用することにより、かつ帯構造に対して適当な近似を行ない計算を実施できる。定性的ではあるが不純物原子の相違即ち Co, Fe と Ni, Mn について実測されている局在性巨大磁気能率の有無が説明されうるようである。その他の種々の結論を含めて秋の物理学会分科会に発表の予定で、目下結果を整理しているのが現状である。次に渡辺光邦君は半導体内 warm electron および hot electron によるホール効果と磁場による抵

抗変化の理論の確立を目指して検討中である。彼は関連諸文献を系統的に調べてその結果を毎週一回の研究室特別セミナーにおいて紹介して研究室の人々と討議してきたが、最近過去の諸理論の欠点について詳細な検討を終え、次いで新しい構想にもとづく計算を始めようとしている。また私と小林正一君、早川裕子君、佐藤大学院学生とは強磁性金属及び稀薄強磁合金のNMRの理論について、具体的結晶模型に対する計算を実施しつつある。この問題については実験的結果の量に比べて、その理論的研究は甚だ少ない。あっても着想を述べた程度の内容のものである。これは d-band electron による core electron の exchange polarization の理論的取り扱いが正面攻撃の方法による場合には非常に面倒になるためである。私達は摂動論を用いる近似的取り扱いによって一応一般論を導くことに成功したから、これにもとづいて目下具体的結晶模型についての数値計算を実施中である。今秋までには片付けたいものと考えている。元来 Knight shift または NMR in metals は私達のこと数年来の研究題目である。それは固体物性に登場する種々の相互作用の内もっとも弱いフェルミ相互作用が関与する現象であることが、採り上げた理由である。二年前に発表したアルカリ金属における Knight shift の温度依存性に関する仕事は前述フェルミ相互作用の第2次効果によるものであることを明かにしたわけで、次いで昨年発表した Li<sup>6</sup> と Li<sup>7</sup> の Knight shift の相違についての理論的考察もまた同じ事情である。前述した強磁性金属のNMRにおいて core electron の exchange-polarization を介してのフェルミ相互作用が主役を演ずるので前述の仕事の続きと見做してよい。このところ固体物性におけるもっとも弱いフェルミ相互作用が、現象面に生ずる効果の追究に明け暮れている次第である。

×                    ×                    ×

編集者へのお願い。

研究所創設時代には研究室の整備状況を一般の方々に報告する意味で「研究室だより」は意義があったと思います。また現状でも各研究室の活動状況を一般の方々に紹介することは共同利用研究所の性格に省みて意義があることと考えます。しかしこれだけにとどまっていると各研究室があたかも個々ばらばらに活動しているかの如き印象を一般に与えることを恐れます。

物性研においては、まだまだ不十分ではありますが濃淡さまざま形で各研究室間に研究上の協力が行なわれていることは事実です。このことは所外の人々のみならず、所内の一部の人々もまた十分に認識していないと思われるふしがあります。研究上の協力が、現在まださやかなものであってもやがて強力な共同研究へ成長してゆくことを念願する者として、このよう

な方面の記事(例えば研究室間の協力の実態に関するもの)を誌上に載せ、研究所全体の关心と雰囲気を盛り上げることに意を用いてくださるよう切望します。

(昭和39年7月12日)

## 神 前 研 究 室

神 前 澄

研究室の初代助手であった二宮敏行君が昨年イリノイから帰国して本郷の物理教室へ転出し後任として中沢文子さんを迎えた。研究室のスタートの時の1つのテーマであった結晶の purification の開発研究もその基本的諸問題は概ね解決した。その要点は物理学会誌(結晶成長8、19 144)をみていただくことにしたい。これに關係していくつかの仕事は一特に highest purity の結晶について一まだのこっているがこれらも含めて我々の方法で作製した各種各様の結晶に対するいわば本来の仕事が軌道にのって来たのがここ2・3年の動きといえよう。

現状についてのべてゆく前に研究室の基礎的原則といったものをふりかえってみたい。いうまでもなく講座の名称はいわば抽象的なもので研究の内容は各段階で変ってゆく。我々の原則は固体結晶として最もよく理解できるイオン結晶を主な背景として「新しい物理」を進めようということでつくられよう。これから詳しくのべる1つ1つの問題もすべてこの方向へ向っての進展という形で統合されることを考えて進めているつもりでいる。以下では主にかなり具体的に進んでいる問題にしほることにしてなるべく人心をまとわすような話は省くことにしたい。

便宜的分類としてまず「point defects の諸問題」から話をはじめる。その第1は我々が「Na Cl - Ca problems」とよんでいる問題である。この問題はかなり前からのいきさつがあつて色々な mystery が現在するのだが我々が次のような理由で今とりあげることにしたのだということで御理解いただけると思う。

- 1) アルカリハライド中のアルカリ土属イオンは  $\text{OH}^-$  乃至  $\text{O}_2^-$  不純物との結合が強いためにこれら不純物についてのすべての従来のデータは  $\text{OH}^-$  乃至  $\text{O}_2^-$  のない結晶で再検討し直す必要があること。この事情は更に一般にアルカリハライド中の二価金属イオンについても成立つことであつて、このような二価イオンを含む結晶の実験結果をもとにして熱平衡点欠陥(Schottky型 vacancy)についてのすべての information が得られていることを

考えると事はかなり重大である。

2) Na Cl - Ca problems のうち mystery といえるものは二価イオン～vacancy complex の存在を否定する一連の実験事実が未だに存在することである。所がこれらの一連の研究はイオン電導度にせよ nuclear spin の relaxation time にせよ結晶中に含まれている不純物の濃度 dependence が一つの鍵となっている。所が一方分析技術的にみると従来の方法は必ずしも充分なものではないということがいえる。この点について化学分析の田村さんと共同してまた静岡の大木さんの協力を得て原子吸光法とアイソトープカウンティングという新しい且つこの場合に適当な分析法を応用できるめどがたったので我々としても踏切ってとりあげることにしたわけである。これから先は皮算用になるが一旦確実なデータが確立すればあとは結晶作製にさえ注意すればイオン電導の測定だけを目安に defects の状態を議論出来る位所までもってゆきたいと思っている。

point defects のうち第2は阿部(英)研との共同研究の皮切りで Borchrcts 君( Univ. of Michigan )の  $\text{NaCl}-\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ag}^0$  などについての一連の ESR の実験である。

trapped state の問題としての興味はこの系については「additive coloration」of electrons or holes が夫々可能であることが一つの利点であり、また格子欠陥としてみた時には ion conduction, dielectric loss, optical abs. など並用してかなりな complete story がつくれるということであろう。将来もっと ambitious な諸問題 一たとえば Ag halide 中の self-trapped hole 一をやるテストケース的な意味もある。また一方、 crystal field spectrum の問題への発展への意欲も底にひそんでいよう。

便宜的分類として次は「intrinsic 性質」に関連した諸問題がある。その第1は「アルカリハライド結晶の transport phenomena」である。アルカリハライド中の free electron の振舞は遡れば 1930 年代の Hilsch-Pohl に到る位の歴史をもっているが結晶精製と極低温実験との進歩によって我々の見る眼は全く新しいものとなりつつある。出発点の一つは F centre の higher excited states ( $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  帯に伴うもの) からの free electron production の量子効率 % の問題であった。我々より先に publish された Brown-Wild の実験では L band からの % は  $10^{-3}$  の order で ( $10^{\circ}\text{K}$ ) 一つの mystery とされているが我々の実験結果はこれと全く異なること下述の通りである。

そもそもこの研究に關係した極低温での光伝導の実験は一昨年東北大上田さん、池沢君との共同研究で出発した。その折の共同研究報告でものべたように最初の遭遇した低温での技術上

のいくつかの困難は解決され  $4^{\circ}\text{K}$  以下の光電導の field dependence が測定できるようになった。その後昨年来の中沢さんの実験によると mobility の electric field dependence が問題の一つの鍵を与える。この  $\mu(E)$  dependence を無視すると Brown-Wild のように  $\eta \approx 10^{-3}$  となるがこれはいわば saturation 効果 (Schulzweg 効果ともいう) と  $\mu(E)$  dependence を混同した為である。実際は low field では  $\mu \propto E$ , high field では  $\mu \propto E^{\frac{1}{2}}$  となり真の  $\eta$  の値は  $10^{-1}$  の order というのが真相である。真偶さんの Ag halide の場合と非常に似た現象で少くとも見かけ上「hot electron」効果と考えてよいであろう。この問題の進む一つの目標は cyclotron resonance の実験であるが現在の結晶の electron mobility は低温で  $10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  以上 (low field mobility) になり、 $5\text{ mm}$  波を使うとして  $\omega\tau \approx 4$  位になるので cyclotron resonance は大いに有望で控え目にみてもその成功はそう遠い将来とは思えない。

この分類に属する第 2 の問題は Ag halide の基礎吸収の所謂「tail」の再検討である。この問題は Gottingen での岡本さんの仕事に始まり、その後 Martienssen (1961) は tail での吸収を  $K \cdot h\nu = (h\nu - E_0)^{3/2}$  に fit させることにより Ag ion に伴う valence band max からの「direct forbidden transition」と assign した。その後 Knox (1962) の計算、Brown et al (1962) の low absorption region についての低温での実験はハロゲンに伴う valence band からの「indirect transition」を示唆している。 $4^{\circ}\text{K}$  以下の基礎吸収の全領域の再測定をスタートしたのはこの背景に於てであった。結果は tail 領域での領域での光吸収 ( $K \cdot h\nu$ ) は  $(h\nu - E)^n$  の形でまず  $n = 1/2$  から始り (之が Brown et al の領域)  $n = 3/2$  から  $n = 2$  へと連続的に変って direct exciton absorption へとつながってゆく。まず実験的にいって Martienssen の記述は  $20^{\circ}\text{K}$  以下で明瞭に不成立となってしまい、また  $h\nu$  dependence は Elliott の general analysis による「indirect allowed transition」として完全に理解できることが分った。この問題は他の結晶、特に第 1 に面白いのが TlCl, につながり、また trapped state の問題にもまた基礎吸収の別の面からの検討 (two-photon effect, etc.) につなげる予定である。

これら低温での光吸収測定には最近は透明石英ダブルデュワーを専ら使っている。波長が短い方で  $200\text{ m}\mu$  で制限される欠点はあるがサンプルを液体 He に dip してあるので温度の不安のないこと、 $4^{\circ}\text{K}$  以下の測定が可能であること、1 回の liq. He で数個 (現在 3 個) のサンプルの測定が出来るなど利点が多い。約  $0.61\text{ l}$  の liq. He で pumping しても数時間

は楽に測定できる。

この機会に  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$  線照射実験室が完成して使用を始めていることをおしらせしておきたい。線源は  $\text{Co}^{60}$  1000 C. であるが近い将来に 2000 C. に増加する予定である。現在線量は  $5 \times 10^5$  R./ $\text{h}\nu$ . (計算値) である。設計は低温での照射実験に主眼をすき、線源配置は籠型シリンドラーで上部からデュワーを挿入するのに適している。挿入スペースは max. 62mm $\Phi$  で通常の磁石用 dewar にあわせてある。

おわりに現在研究室固定メンバーは中沢、木戸、雪の 3 君と私とで、他に日立中研湯本君が arc image 炉での結晶作製をつづけている。

以 上

## 研究会報告

### 「結晶成長論」

中 村 輝太郎  
中 田 一 郎

7月2日・3日の2日間にわたり、物性研「結晶成長論」研究会が開催された。昨年の丁度同じころに、「結晶成長」研究会をもつたのであるが、その時には、当時としてはもっとも関心をもたれていた、高温高圧 technique の問題とか、高分子結晶、超微粒子結晶などの問題といったトピックス的なものを中心とした現状分析的なものが多くなった。そうしたやり方は結晶成長に対する基礎的研究の関心が高まりつつある時期に、これまでの内外経過をたどって現状の分析を行ない、国内の研究者の関心を整理することができたという点で、それなりの成果は得られたのであるが、その時の宿題として、できるならば近い将来に結晶成長における根本問題である kinetics と morphology に絞った研究会をもって、十分討論したいという強い希望が出された。はからずも、前回と同じメンバーが提案者となってこの問題をとり上げることになった。よく知られているように、結晶成長という問題は、少し抽象的な表現であるかもしれないが広い学問分野にわたって、共通したものである。ある意味では、これほどの広い共通性をもちながら、この問題に対して、なぜもっとはっきりとした学問的な基礎づけができるのかということは、この問題のむづかしさを示しているものとも考えられる。たとえば、結晶形態に関しては現在、化学や鉱物の分野においては、その分類学的なデーターは非常に多くのものが蓄積しているのであるが、それを atomic に説明することができないということは歯がゆいことではあるが、それは1回や2回の研究会ではどうすることもできないものである。しかし、こうした研究会によってそうした問題が close up されて来ることは明らかである。

今回は日程を2日間として結晶形態の問題と melt よりの結晶成長の二つを主題として、計画をたてたのであるが、後者については十分な話題提供者を得ることができず提案者としては心苦しいところであったが、前者については満足すべき成果が得られたものと考えている。プログラムはつきの通りである。

7月2日

○ 結晶の形と化学構造ならびに化学組成 阪大産研 桐山良一

○ 結晶の対称と形態の関係

— とくに DONNAY-HARKER の法則について — 阪大産研 森 本 信 男

- 結晶の形態と構造 東 大 理 定 永 西 一  
○ 天然における鉱物の成長条件と結晶の形態 地質調査所 砂 川 一 郎  
○ 結晶成長と結晶の形態 地質調査所 砂 川 一 郎  
○ 人工水晶と結晶形態 山梨大工 国 富 稔

7月3日

- 溶解と ETCHING についての基本的な考方方 物 性 研 中 村 輝太郎  
○ ETCHING の電気化学 北 大 工 岡 本 剛  
○ COMMENT, 二次元 ETCHING 地質調査所 砂 川 一 郎  
○ COMMENT, DISLOCATION ETCHING 物 性 研 井 村 徹  
○ MELT よりの結晶成長 物 性 研 鈴 木 平 徹  
井 村 徹  
○ WULFF の定理について 名 大 工 加 藤 範 夫  
○ COMMENT 物 性 研 牧 島 象 二

結晶形態として問題になることは、同じ化学成分や結晶構造をもちながら条件によっていろいろな形の結晶が成長することである。もっとも、同じ条件においてもいろいろの形の結晶ができるという厄介な問題も、もちろん含まれている。現在の研究方法は 3つある。その一つは、育成条件と形態の関連性から晶相変化の原因を探ろうとするものである。その 2 は機械学的の解析によって特定面の成長の優位度を推定し、機構と結びつけようとするものであり、その 3 は成長の atomic な、 mechanism を探ろうとするものである。

桐山は第 1 の点について豊富な経験をもととして結晶形態の七不思議といった問題を提起した。だれでもが経験したことではあるが同じように作っても、同じような結晶ができない。あるときには、四面体となり、あるときは八面体となるということはよく経験されていることである。これを分類してみると、①同じ化学組成のものが、自由成長するときに一般に同じ形にならないということ。これは、温度・不純物や、生長組度による影響が著るしいということや、また溶媒効果、(溶質と溶媒の間の相互作用によるもの)が著るしいことなどによる。実際に

は、これによって晶癖のみではなく、晶相まで変化する。

②結晶構造上同形の場合、 $K_2SO_4$ 、 $K_2CrO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ などの結晶が同じ形とならない。また  $Ba(HCO_3)_2$ 、 $Sr(HCO_3)_2$ 、 $Pb(HCO_3)_2$  など、晶相・晶癖いずれも違ったものとなっている。

③不純物による晶相変化。特定面においては吸着と、結晶成長に伴う内部への吸蔵の影響がある。もっとも、 $NaClO_3$  の場合にはホウ砂やチオ硫酸ナトリウムのようなものを少量不純物として添加すると、かえって  $NaClO_3$  本来の晶相を呈するようになる例も例外的にはある。ADP における晶癖は非常によく調べられている。

④不純物による核発生の例。Flux 法による  $BaTiO_3$ 、Ferrite などの例が考えられる。以上を総合すると、結晶成長機構に関しては現在あまりよくわかっていない。ここで現象としては、一見簡単そうにみえて、案外厄介な問題として不純物の表面吸着と、溶液内の対流の問題などがある。これを、どのように制御するかということが、この分野の課題と考えなくてはならない。

森本は、結晶形態の機械的特徴を分類する有名な Bravais の法則の拡張法則である Donnay-Harker の法則を紹介した。Bravais の法則は X 線解析によって結晶構造が明らかにされる前から結晶において発達する特定面と網面の間隔の大きさとを結びつけたものである。かなりよく成り立つが、明らかに実際と喰い違う面も指摘されていたので、1936年に Donnay と Harker が、映進面や螺旋軸を導入して、さらに詳しく、有効網面間隔を定義し、Bravais の法則を拡張したものである。しかし、これらの考えは、結晶形態を単に機械的に分類したものであり、物理的に原子間の結合力という問題をとり上げていないために、複雑な物質では当てはまらなくなる。この点で、もっと物理的な基礎づけが要求される。

定永は、Donnay-Harker の経験則を補う意味で Periodic Bond Chain ( PBC ) の概念を導入して、結晶の成長速度の異方性を論じようとした。ここでは、簡単化のために 4 つの仮定を導入する。

- ① 結晶の当該面間距離の厚さをもった層を考える。
- ② その層の化学成分は結晶全体のそれと等しい。
- ③ PBC はこの層の中に含まれている。
- ④ ion 結晶においてはこの層に垂直の方向には dipole moment の成分はもってはならない。

こうして作った層について層に沿った方向の Bond の強さに比例して結晶が成長するとするものである。

この考え方には、うなづける点もあるが、一般の ion 結晶や、ダイヤモンド構造、ZnS のような有極性結晶においては、あまりにも仮定条件が単純であるために、あてはめかねるようである。しかし、雲母のような平面状に成長する結晶や、whisker などのような針状結晶ではこうした考えが、何か真実性をもっているのではないかと考えられる。

砂川は、天然産の結晶を中心にして、桐山と同様に生成結晶の形態と生成条件について豊富な資料をもとにした分類を行なった。それによれば

- ① 晶出の順序による形態の変化(磁硫鉄鉱)
- ② 溶媒の差異による変化
- ③ 粒度による変化
- ④ 化学組成による変化( Zircon )
- ⑤ 不純物の吸着による変化( PbS ( Ag ) )

など、実験室におけると同様、その生成環境や条件の差異による変化を如実に物語る試料が多くあることを紹介したあと、比較的によく検討されている。黄鉄鉱・方解石について具体的な紹介を行なった。

方解石においては、産地にもよるが、一つの結晶をみると、それが長い年月のうちに、樹木の年輪のように、環境の変化について、違った晶相の結晶が重なっているのが認められる。これを成長の初期から調べてみると、結晶面の発達の程度は  $c\{0001\} \rightarrow e\{11\bar{2}0\} \rightarrow m\{10\bar{1}0\} \rightarrow + R\{h\bar{o}\bar{h}1\} \rightarrow - S\{h\bar{k}\bar{i}1\} \rightarrow + S\{h\bar{h}\bar{i}1\} \rightarrow - R\{o\bar{h}\bar{h}1\} \rightarrow a\{11\bar{2}0\}$  と変化している。このような晶相変化の一定の傾向は不純物ではなく温度条件が初期から末期へ向って変っていることによるものと考えられる。

黄鉄鉱の場合には晶相変化は方解石の場合ほど多種多様ではないが、総合的にみると、高温とか、低温のような unfavorable 条件のもとで成長したものは cubic であるが、favorable な条件のもとで成長したものは pentagon や octahedron となっている。favorable と unfavorable を成長の方からみると、積み重なりの方向にのびるか、拡がりの方向に成長するかということにかかっているようである。

不純物の効果として、黄鉄鉱の場合に As が含まれているときに、それと(111)面の発達の間に相関関係の見い出されている例があるが、これを産地によっては、必ずしも満たされて

いない。天然の結晶について、こうした問題について一般的に成立する関係を見い出すことは困難であろう。

つぎに表面層の構造と晶相の関係について砂川独特の位相差顕微鏡による観察結果について、紹介が行なわれた。一般に渦巻成長層の表面模様は内部構造あるいは結晶面の対称性に従っていることは、これまでにも非常に沢山の例があるわけである。ところがこうした段階をへて結晶が成長する場合には、多数の渦巻成長層の集合が同時に発達することによって bunching が起り、これが成長層となって行く。この場合には一般に、その成長層は結晶の対称性には支配されなくなる可能性がある。ところが、結晶全体の外形は結晶の対称性をもつことになるのでここに二次元的な成長を食いとめて、結晶本来の外形を与えるための機構を考えることが必要となる。この点については、いろいろと議論が出たのであるが、stepwise の成長の重なりを行なっていながら低指数の面のみを与えるためには、surface energy の寄与を考える必要があるというところに落ちついたようである。

話は一転して、人工結晶の問題になるが人工水晶の水熱合成に関して、長年の経験をもった国富は、人工水晶における成長形態と環境について、いろいろと興味ある話題を提供した。現在のところ、天然水晶の形態をもっているものを人工的に造ることはできないが、これは、天然と人工の場合の環境の違いによるものと判断される。このほかに、人工のものに注目した場合にも容器よりの不純物の混入とか、対流の問題などがある。極端に環境を変えたものとして、水晶ではないが Korundum を水熱合成法で育成する場合、Z 軸方向にはほとんど成長しないが、X・Y 軸方向には数倍以上の速度で成長する。これを Verneuil 法で育成すると Z 軸に対して  $60^\circ$  方向にはよく伸びる。これは温度・圧力・不純物の影響によるものと判断しなくてはならない。この分野においても、界面における吸着という問題が重要な寄与をしているものと予想されるのであるが、実験的にきめ手をとさえることはむずかしい。

最後に人工水晶のいろいろの例について、ことに成長の異方性についての説明があり、それに対して、球形の種子から結晶を育成したらどういう形になるだろうかとか、seedless で育成を行なえば天然水晶のようなものができないかとか、いろいろ実験に対する注文が出された。注文を出すことは簡単であるが、答を出すには、相当の時間がかかりそうである。

第2日目は中村の「溶解と etching についての基本的な考え方」から始まった。これは、成長の逆過程である溶解の問題であるが、ここにも形態上からみて、興味ある重要な問題が多い。ここでは溶解と etching についての基本的な考え方を次のように分類した。

1. 輸送現象が関与する現象(溶解の場合は大体これに属すると思われる)

1a 溶媒中における拡散が律速段階となる場合、この場合には、ある面の法線溶解速度は面の傾きだけの関数と考えてよく、溶解中の結晶の形状は Frank の定理によって解釈できる。

1b kink から atom が表面上に出ること、および表面拡散が律速段階となる場合、この場合には、成長 spiral の位置に、成長 spiral と逆まきの、凹状 spiral が形成される筈である。この mechanism で pit が形成されることはない。

2. 熱力学的な現象( etch pit の形成は大体これに属すると思われる)もしも  $1/r^2$  に比例する歪エネルギーがあれば歪エネルギーと表面エネルギーの和が極小になり得る。

この講演に対し、加藤は、1b に対応する条件のときは、成長のさいとちがって、結晶の edge が溶解促進中心になるから、溶解促進中心としての dislocation は不要であることを注意した。また砂川は後の講演でのべる実験結果からすると、逆まき spiral は観測されないのでないかと述べた。

岡本は電気化学の立場から etching における溶解過程を説明した。これを直接 etch figure と結びつけるには、いろいろと別の概念を導入しなくてはならない。一般に金属イオンが可溶性イオンの形で溶液にとけ込むのであるが同時に、あとに残った電子を取り去ってやらなくてはならないので、そのため酸化剤が必要となる。いわゆるアノード反応とカソード反応の組み合わせとして、すなわち、電極反応として、etching を考えることができる。こうした考え方では電解 etching の応用とも結びつくもので、合金の場合に適当な電圧をかけることによって selective な etching を行なうことができる。一方、半導体や半絶縁体物質においては、電子密層が金属とは違うために、電極反応としての扱いも特異なものとなってくる。こうした観点から slide により etch 面のいろいろ興味深い実例が示された。

砂川はつぎのような二次元 etching に関するコメントを行なった。Azores 島産の  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  の表面構造を位相差顕微鏡で観察した結果、smooth なうずまき成長層の内側に、irregular なうずまき step があること、およびその step の底が大変 flat で、その深さが  $50 \sim 60 \text{ \AA}$  でほとんど一定していることをみいだした。同様な深さの底の flat な凹みは、他の場所にも見い出され、これらの底の flat な凹みの生ずる原因として、表面には、空所や欠所の多数存在する不完全な層( unsaturated layer と呼ぶことを提案)が存在していて、鉱物が、いつか、何らかの物質によって etch されたとき、その unsaturated layer だけが

etch し去られ、あとが flat に残ったものだという考え方を述べた。この mechanism について出席者と活発な意見の交換があったが、砂川の主張するほど単純な現象ではないという意見が強かった。こうしたデリケートな問題は人工結晶による検討を必要とする。

井村は金属合金の dislocation etching について現状紹介をかねたコメントを行なった。合金ではない単体金属については、これまでに etch pit と dislocation を結びつける多くの仕事がなされているが、金属合金についてはこれからの問題ではあるが、一応、etch pit の形から screw dislocation か edge dislocation であるかを判定することについて、Ge を 1% 含んだ Cu 合金や、Li F についての実例が示された。岡本の講演とも関連するが、電圧を印加しての etching も興味ある操作となるようである。

鈴木、井村は melt よりの成長において、固液境界面の温度勾配と、成長速度の関係を分析し、それが  $\Delta T$  に比例するか (homogeneous growth)  $\Delta T^2$  に比例するか (screw dislocation による growth)  $\exp(-A/\Delta T)$  に依存するか (二次元核の形成による成長) を調べることによって、成長において主役を演ずる factor を割り出す方法を述べ金属では、screw dislocation による成長を期待することはできないとしている。

一般に melt からの育成を行なう場合に、殊に合金の場合には問題であるが、不純物が境界面に蓄積するために、その部分の不純物濃度や融点などには bulk と差異が生じ、その結果としておこる constitutional supercooling が、成長する結晶の良否を決定することがあるが、結晶に含まれる dislocation density が成長速度にいかに依存するかについて具体例を挙げて論じた。

理論的な問題となるが、加藤は三次元の場合に拡張した Wulff の定理の証明を発表した。Wulff の定理は "表面エネルギー密度  $\sigma$  の pole 図形は、結晶外形の pedal 図形と相似である" と表現されるが、これを解析的に証明した結果を報告した。つぎに、 $\sigma$  一図形と結晶外形との関係は、結晶光学においてよく知られた、"光線速度面と法線速度面との関係" と類似であることを指摘した。(V は成長速度)。つまり、Wulff の定理と Frank の定理は全く同じ作図法になる。なお  $\sigma$  と V の関係についてはここでは考えていない。

最後に牧島は総まとめ的なコメントを行なった。それによれば、結晶成長は固体の破壊現象や、触媒現象のように、相当に複雑な高次現象である。従って、これを研究するためには、これまでのような手ぬるい方法では不十分であり、もっと特殊な条件のもとにおける成長現象を広く調査する必要がある。たとえば、非常に異方性の強い物質における成長とか、複雑な多元

物質における成長や、高分子結晶の研究が重複なのではないかということを指摘した。

つぎに、立場をかえて、モノマーからポリマーへの重合や枝分れ重合が、結晶成長、分晶の成長に対応しているので、高分子重合の制御方式を結晶成長の制御に導入することはできないか、また、結晶の自由エネルギーを計算するときのエントロピーとして情報論に現われるエントロピーを導入すべきでないかという提案が行なわれた。

以上が、今回の研究会の全貌である。物理・化学・鉱物関係の研究に従っているものが、それぞれの立場から結晶成長という共通の問題をとり上げて十分に討論することができたということは非常に有意義であった。現状を分析すると、物理的な方面よりの、ことに、atomic研究が非常に立ちおくれていることがわかる。しかし、これをさまたげているものは、実験のむずかしさにある。たとえば、界面状態の研究といったものが含まれているために早急な進歩は望むべくもないが、その辺に問題をしほって進むべきではないかということが痛感される。

## 「生体膜と人工膜の物性」

講話人 山 本 啓 太

会期 昭和39年5月18日～20日

この主題は物性研究所主催の短期研究会として異色のものであったが、また同時に生物物理学など関係分野の研究者たちにとっても、ニューフェイスの集会であった。すなわち生体膜（蛋白質膜、レシチン膜、再構成膜などを含む）の研究者と、人工膜（イオン交換膜、ガラス膜、金属腐蝕被膜などを含む）の研究者とが、一堂に会して共通の課題を討論した事はこの研究会がはじめてであろう。その意義と成果は本文の後に記すとおりである。今迄にも長い間、このような集会をやる必要があると考えられていたが、物性研究所がこの口火を切った事実は大きな影響を今後に残すと思われる。

次に研究会開催趣旨について要点を記す。生体膜の研究のうち、膜のイオンや溶媒の透過性、膜電位、興奮性と活動電位などについては、今迄にもしばしば電気性理学の方面で研究会が開かれており、生体膜の構造については電子顕微鏡学会や高分子学会などで討論されてきた。一方では、人工膜の構造や機能の研究がかなり古くからいろいろな部門で進められてきた。たとえば、硝酸や硫酸中に鉄などの金属を浸すとき、表面に生ずる薄膜は、外部電圧を印加すると

活性化(activation)、不働態化(passivation)の2態が交互に起って振動電流が流れる事、さらに、亜鉛棒の接触によって活性化することも出来てこの場合には金属線にそって活性態が伝播する。この現象は神経における活動電位の伝播と極めてよく似たものであり、金属線を網目状に組んでおくと、パターンがぐるぐる回転することが肉眼で観測できる。これは、それ自体としても極めて興味ある事実であるが、神経系における同様なリバーベレーション(Reverberation)に対応して研究することも相互に役立つと思われる。すなわち金属材料や結晶などの研究と電気化学や生理学とを結びつける共通の環境をもっているのである。数理解析の面からは両者とも極めてよく一致する微分方程式で表現され、共通のことばで論議できる。イオン交換膜・蛋白質膜、コロジョン膜などは自励振動を発生させることができるし、リバーベレーションにまで至っていないが、物性ではより一層生体膜に近い。また人工膜はその物性や機能を人為的に制御できて、しかも生体膜としての特質……自己適応性や特異選択性をもたせることも部分的に可能である。生体膜の微細構造自体に分らないことが多いといった現状では、興奮性をもつ人工膜の研究から生体膜への接近というコースは物理学や工学部若の人々に親しみやすくて有利である。このような総合的な研究の立場、すなわち個々の縦割の研究成果を横に編んで見たら、生体膜での見当のつかない部分は人工膜からかなりハッキリ推定できるし、またその反対の成果も得られるだろうという期待が、この研究会にかけられたのである。

研究会の構成は、生体膜の研究者、人工膜の研究者の外に、金属材料と神経系の設計の人々を加え、現在の境界領域の中心的課題を20分位話していたゞき、それについて討論することとした。出題項目が若干多くなった感じであるが、これはヘテロジニアスな集会の基盤からやむを得ないとお考え願いたい。

5月18日

- |                        |         |       |
|------------------------|---------|-------|
| 1. 生体膜の構造と機能           | 大 村 裕   | 大 山 浩 |
| 2. 生体膜の機能における収縮性蛋白質の役割 | 大 西 勲   |       |
| 3. 細胞膜におけるプロトン輸送の一形式   | 古 賀 正 三 |       |
| 4. 植物細胞膜の物理的特性         | 岸 本 卵一郎 |       |
| 5. レシチン膜におけるイオン交換      | 君 塚 英 夫 |       |
| 6. レシチン単分子膜の諸特性        | 表 野 篤   |       |

5月19日

- |                              |        |
|------------------------------|--------|
| 1. 神経の電気化学モデルによる解析           | 鈴木 良次  |
| 2. 腐蝕孔形成と膜の核生成               | 前田 正雄  |
| 3. 鉄における活性態と不働態の周期的变化        | 下平 三郎  |
| 4. 人工膜における興奮及び振動現象の理論        | 小畠 陽之助 |
| 5. 人工膜における速い弛張振動と遅い弛張振動の質的相違 | 山本 啓太  |
| 6. イオン選択性膜の透過性               | 妹尾 学   |
| 7. イオン交換膜の整流性と光起電力効果         | 押田 勇雄  |

5月20日

- |                          |       |
|--------------------------|-------|
| 1. 生体膜の電子過程              | 小谷 正雄 |
| 2. 再構成の方法による生体膜の研究       | 和田 昭允 |
| 3. 生体膜の透過性               | 渡辺 昭  |
| 4. 興えられた動作特性をもつ神經回路の設計理論 | 福留 秀雄 |
| 5. 神經軸索の数学モデル            | 南雲 仁一 |

総合討論（出席者 50名）

懇親会（出席者 長倉、押田、大村、大山、岸本、小畠、和田、須藤、表野、辻、山本）

上に掲げた題目はその殆んどのものが、現在の膜研究の先端を構成するものといってよく、長倉三郎氏が“あいさつ”に述べたように、これからのがんばりの我国における膜研究の方向づけを意味するものとなろう。毎日、いろいろな部門の方々から熱心な質問と応答があり、そのすべてをこゝに書くことができないので、集約的にこの研究会の焦点になった所をあげると、

- a 膜の構造と負性抵抗特性
- b イオン過程と電子過程
- c 膜に関する数理解析の評価

であろう。ホジキンハックスレーの理論は今日では生体膜の興奮現象を説明する“公理”として信奉されており、われわれもまた、実験（電気生理学実験）によくあり実験公式として勉強している。また、テオレル（T. Teorell）のガラスフィルターによる周期30分位のゆっく

りした弛張振動の実験と微分方程式による解も著名である。あえて異を唱えるわけではないが、この研究には如何にも納得のいかない、しかも基本的な問題が横わっていることに気がついている人は多いのである。それはこれらの理論が、膜（生体膜にせよ人工膜にせよ）の構造、イオンの分布、溶液の構造などに無関係に作られているという事実である。この研究会では、膜の内部の荷電分布や溶液の動きに極めて忠実な人工膜の研究が2つ出された。1つは非可逆熱力学を毛細管でつながれた溶液系に適用して（小畠）、基礎方程式の形で膜の flip-flop 現象を説明し、さらに entropy 生成速度と膜電位差との関係が van der Waals 気体の自由エネルギーと圧力との関係に酷似していることをあげ、流動系の転移現象に関する一般原理を展開するよう強調した。もう1つは、イオン交換膜を使って直流電界と水圧を加えるとき、または、単一のガラス毛細管に同様な駆動力を與えたとき、どちらの方法によっても、溶液の重心運動に依存する弛張発振を励記することができる実験と数理解析（山本）である。この実験では、負性抵抗特性が確実に可逆的に trace できる。また、細管中の荷電流体について、静流および熱力学の諸則から電流、水流と電圧、水圧との間の負性抵抗曲線を表す方程式と非直線型微分方程式が得られ、電子計算機による解を示した。これらの関係式には電位と水位との交叉項が現われ、かつ、電気量と機械量との微分方程式は全く同じ形になる。この実験では電位と水位を共に制御している。また、弛張波はくづれることなく持続する。生体膜における実験では、水位または水圧の制御を行っていない。これが両者の大きな差で、生体膜では理論でも実験でも一過性の負性抵抗しか得られず、人工膜のように time-independent を負性抵抗を trace できない原因であると指摘された。これはさらに生体膜部門の実験的裏付けが必要であるが、物性と機能と2つの面の決定的ポイントになるかも知れない。やゝ抽象的かもしれないが機能の上では、前述のように電気量と機械量との交叉の効果を問題にすることが大切で、のこと自体が膜の特質でもあり、また、物性としては、交叉の効果を最大にもたらすような膜の構造を検討する必要がありといえよう。このことは、金属表面の腐蝕膜についても同じように討論された。次に膜におけるイオン過程と電子過程であるが、この方面的研究は意外に少い。生体膜における興奮関係などの研究者にも無関心な人がいるようである。この研究会では、蛋白質との関連において豊富な資料と明快な学説を展開（大西）し、レシチン膜の特異なイオン交換について、有望な提案（君塚）があり、光起電力（押田）とクロロフィルなどにおける励起状態（小谷）のお話しがあった。この最後の2つは、光のエネルギーの電気量への変換が、半導体装置で実現できない発振の機作（自己適応性）を伴って起るかも知れないと予

測されている。電解質溶液では熱力過程(重心運動)にもとづく弛張波と、量子過程(イオン間の荷電移動反応)に依存する弛張波と、いづれも同一の膜装置で励起することができる(山本)。前者はゆっくりした低い周波数で  $a$  にのべるところであるが、後者は高い周波数のもので、プロトンの速い交換反応に関係すると考えられる。この 2 つの弛張波は生体内部では独立のものではなく、それぞれが情報の担手として活動することであろう。次に膜に関する数理解析のことであるが、生体膜はいよいよ人工膜でも実験式や実験曲線の規準化になかなか問題が多い。これは電位差だけについてもやって見ればすぐ気つくことである。そこで数学的モデルか、非常に安定な実験を基準に数理解析を示強変数によって行ない、個々の場合に係数などを決めるこことによって資料の違いを消去し、膜の物性を比較することができるのである。実際に膜のインピーダンスを実用単位で出して合せることが出来る。数理解析のもう一つの価値は、未来の膜のもつべき物性の予測(というのが言いすぎであれば、膜の設計)である。この点も大いに討論したい所であったが、残念ながら参加者の大方にこの方の心の準備が出来ていなかったようであり、他日に期することとした。

以上の外注目すべき課題は、植物膜の物性研究(岸本)の今後で、動物膜に対し、制御しやすいという利点が出て来そうである。再構成膜(和田)という新型の膜も登場して、膜研究は多彩な中にも“ある方向づけ”を要請されているように感じられる。

生物物理学が化学物理学や天体物理学のような学問上の位置を占めると仮定して、膜という生命の衣をとりあげようという方にも、人工膜の応用物性に重心をのせている研究者にも、あるいは基礎理論に関心をもつ人々にも、この研究会が、強い求心性をもちつつ回転する羅針盤のような役を果せたというのが主催者ならびに提案者の確信である。この研究会をきっかけに新しい膜研究の機運が起っていることは嬉しい。

おわりに、くり返して、このような新奇な研究会に暖い手を差しのべられた共同利用施設専門委員ならびに所員各位の英断に謝意を表したい。

## サ ロン 記

### アメリカかけある記

物性研 塩 谷 繁 雄

去る4月末から5月末まで約1ヶ月間、アメリカ、カナダへ行って来たら、斎藤図書委員長から物性研だよりのサロンに何か帰朝談めいたものを書け、との御嚴命である。小学校の時から綴方には弱かったからサロンのような所はカンペーンして下さい。と頭を下げてもどうしてもカンペーンして頂けない。図書委員長の立場も分らないわけではないので(といって委員長に恩をさせようというわけではないが)、致し方なく何か書く次第である。

さて、今回の渡米・加は5月4~7日Torontoで開かれたElectrochem. Soc. の Luminescence Symposium と Optical Maser Symposium に出し話をすることが目的でついでに各地の大学や研究所をかけ足でまわって来た。小生の目的はII-VI化合物と rare earth の luminescence や spectroscopic な問題(あるいは laser materials の問題といつてもよい)で、訪問先はこういうことをやっている所に限られている。

かけある記という題名をつけてしまったから、かけあるいた順序に勝手なことを書いた方が図書委員長への義理を果すには楽であろう。4月26日夜のNorthwestで出かけることにしていたが、カゼをひいてしまい熱があってどうにも出かけられない。止むなく延期することにしたが、28日の3時からNew York Univ., Phys. Dept. の Kallmann 研究室の Seminar で話をする約束になっているので、27日夜にはどうしても出かけねばならない。どうやらカゼは快方に向って來たので、無理をして出かける。Northwest は東京-N.Y.間乗換なしで16 hr. で、実に早く便利である。Commercial air line を利用される場合、小生のようにハワイで遊びまとお金のない方には是非おすすめしたい。

カレンダーの上では28日の午前1時頃、John F. Kennedy Air Port と名前を変えたN.Y.国際空港に着く。例の Hotel Paris で一寸寝た後、N.Y.U.に出来、ZnS の発光中心の話を1時間ちょっとしゃべる。日本から飛んで來たばかりで疲れてはいるし、いささか楽ではなかったが、どうやらまず最初の義務を予定通り果してホッとした。

さて Kallmann 研は小生が1957年秋から2年間ほど御厄介になった所で、今は東大化学生教室赤松研の佐野君が来ておられる。Kallmann 先生は今年でもう68才だが、まだ文字

通りカクシャクとしておられる。この年令で、肉体的にこれだけ元気な人は今ではさして珍しくないが、頭脳がこれだけはっきりしていて、いささかの衰えも見せず、今なお研究の第一線にいる人は珍らしい。ことに記憶力がよいことは驚嘆に値する。大勢の研究室員が報告する結果は、メモもとらずに大てい數値まで覚えこんでいる。記憶力のよいことは自分でも御自慢で、若い graduate student などは、「そんな bad memory しか持ちあわせなくて、scientist として飯を食って行けるか！」などとドヤしつけられている。小生も以前にこゝで研究していた頃、「君は確かに前にこう云ったはずだ。」「いゝえ、そんなことを云った覚えはありません。」「Yes, I swear you said !」「No, I swear I didn't say !」などと、ケンカまがいの（と云ってもお互いでニヤニヤしながらではあるが）discussion をした覚えが 2・3 度ある。

さて Kallmann 研には 4 日ほど滞在したが、その間、まる 1 日半ほど Kallmann 達と共に通のテーマである ZnS の問題について discuss した。我々が最近やっている luminescence の polarization や decay の測定結果やその解析結果について、根掘り葉掘り聞かれ、ツツつかれ、いささかグロッキー気味になったが、しかしお蔭で我々の最近の研究成果は大いに認識させることができ、また評価して貰えた。

Kallmann 研は boss 以下 40～50 人の大世帯である。小生が居た頃は 20 人足らずで、外国人も小生だけだったが、何時の間にか倍増し、今は日・独・仏・ポーランドなどの外国人もまざって国際色豊である。やり方は典型的な German system、あるいは大ピラミッド主義といったものである。boss の次に、日本で云えば助教授、助手クラスの post doctorate が 10 人近くおり、次いで graduate student が居る。それも時には卒業間近い D.C. のものと入ったばかりの M.C. のものとがコンビをつくっている。Naval Research Lab. の Klick (Color center や luminescence の方で著名) に云われると、Kallmann はドイツからやって来てアメリカに German school をつくり上げた、ということになる。Kallmann は戦後間もなく Berlin からアメリカに移った人である。Klick は German system は大きすぎる。アメリカのやり方は professor 1 人に graduate student 2～3 人の小さい研究室（日本の大学のような助手はふつうは居ない）が多くてよくない、日本はその中間で理想的であると、お世辞かもしないが云っていた。これが封建的と悪口を云われる形態に落に入る恐れのある講座制のことでなければ幸いである。

Electrochem. Soc. の開かれた Toronto の街はアメリカでは見られないような落着があ

って感じよく、物価は New Yorkあたりと比べると、2~3割安い(カナダドルが7%安いことを計算に入れて)感じである。Electrochem. Soc. は電気化学のためにつくられた学会であろうが、電気化学という学問分野が斜陽化するにしたがい、学会の斜陽化を防ぐためか、それとは余り関係のなさそうな分野にまで積極的に手を抜けている。Luminescence Symposium もその一つで、何時頃から始まったのかは知らないが、現在ではアメリカの luminescence に関する中心的学会になっている。Semiconductor の分科も中々盛んだそうである。レーザーがはやり出すと、直ぐに Optical Maser という分科をつくる所など、中々抜目もない。この分科は laser materials やそれに関連した spectroscopy が対象で、出席していて中々面白かった。

この学会の特徴かどうかはよく知らないが、late paper のための時間があらかじめプログラムに組んであって、その場でも paper 受付けてくれる。小生も余裕があって、かつ元気があったら、しゃべってやろうと思いつライドだけ用意して行ったが、直ぐ受付けてくれたので、もともと予定した講演の他に、late paper を3件しゃべった。おかげでホテルでは毎晩原稿づくりに追われ、楽ではなかった。発表したのは、ZnS の発光のパルス法による減衰特性、ZnS の各種発光の偏より、ZnS の発光の圧力効果、 $Tb^{3+}$  の発光の増感である。

late paper というシステムは日本の学会でも入れることを考える価値があるのではないかと思う。これをやったら、申込期日までに申込む人が居なくなつて、学会は late paper ばかりになつてしまつただろう。という意見もあるが、案外逆のよい結果を生むのではないかとも考えられる。late paper として発表する以上、その内容に相当の自信を持っていなければ申込はできないだろう。そうすれば山カンで申込をやり、泥縄式にデッヂ上げようとしてうまく行かず、単なる終過報告に終つてしまつような講演があるという弊害(そういうお前はナンダ! と叱られそうだが)はうまく行けばなくなる可能性がある。

Electrochem. Soc. が終つて直ぐ Cleveland に飛び、GE に Addamiano を訪問する。この前の物性研だよりの研究室紹介に書いたように、1961年に彼を訪問した際に溶融法でつくった ZnS 単結晶を貰つたが、これは以後の我々の発光中心の研究に非常に役に立つた。単結晶は Addamiano から貰つたということを書いたペーパーをいくつか発表したので、彼は大へん喜んでいて大歓迎をしてくれる。彼は ZnS の結晶作りはやめてしまつて、今は SiC の結晶を一生懸命つくついているが、ZnS のつくり方について彼の以前の経験を又いろいろくわしく聞くことができて、訪問はやはり有効だった。

Addamiano は斎藤さんの滞米時代の親友だそうだが、中々面白い男である。しかし彼のくせの強い Italian English には全く頭が痛い。夜彼の家を訪問する。奥さんはアメリカ人で、頼みもしないのに Addamiano との恋物語を聞かしてくれる。Oxford で知り合い、相方の両親の大反対を説得して結婚したんだそうである。

Addamiano はローマの mayor の息子で中々毛並みのよい家柄の出だそうである（彼から直接聞いた話ではない）。彼の両親にしてみれば、大事な息子のお嫁さんがヤンキー娘とは何事だ、ということだったらしい。しかし今では 2 人とも相方の両親と至極うまく行っているとのことである。

さて、この奥さんは Los Angeles で小学校の先生をしていた人だそうだが、話している中に熱烈な Goldwater ファンであることが分り、Goldwater をぞ有害無益な右翼のボスと思っていた小生はいささか驚かされた。昨今の新聞は Goldwater が圧倒的支持で、共和党の大統領候補指名を獲得したことなどを報じている。まさか彼が Johnson に勝つことはあるまいが、日本の新聞が伝えているのよりももっと幅広い支持層を持っているのではないかという気がする。

その後、Corning や、GE ( Schenectady ) 、Bell Tel. Lab., RCA ( Princeton ) など型通りのコースを通って、Univ. of Delaware & Williams を訪問した。彼は約 3 年前に GE を飛び出してこゝへ移り、Phys. Dept. の chairman として新たにつくられた graduate school の建設に専念している。やっていることは依然として ZnS の luminescence やそれの理論が主である。

こゝでも話を頼まれたので、Kallmann 研で話したのと同じことを繰返したが、その後の discussion は中々大変だった。小生等は最近 ZnS の self-activated luminescence の偏よりを測定し、これから中心の対称性を求め、結果が 1956 年に Prener と Williams が提出したモデルで説明されることを明らかにした。このモデルは主に中心の atomic structure に関するもので、中心は  $Zn^{2+}$  vacancy と halogen ion とが最近接位置に associate したものであるとしている。小生等は偏よりの結果とその他の多くの実験的事実から、発光遷移は、halogen ion の進位から  $Zn^{2+}$  vacancy の準位への遷移であると結論した。これに対し Williams は発光遷移の state upper には conduction bond を考へた方がよいと思うと云って、小生等の結論に中々賛成しない。発光の偏よりのみを説明するためには、s-like の upper state を考えればよいかから、conduction band を考えても差支えない。

しかし、発光スペクトルの半値幅の温度変化やその他の事実は、upper state が localized level であることを明らかに示している。こう云った事実を並べたてて、Williams に我々の結論を認めさせるには大分骨が折れた。

以上物性研究とはあまり縁のないことばかり書いてしまったので、以下少し縁のあることも書くことにしよう。

II-VI 化合物の研究は派手ではないが、着実な進歩を続けているように感じられた。GE グループは band structure, transport phenomena や defect について、半導体的な研究手段を忠実、かつ徹底的に実行するといったオーソドックスな方法で着々と成果をあげている。彼らは CdTe については半導体のみの、つまり Si, Ge や III-V 化合物と同じ位の精度と信頼度とをもった知識が得られるようになったと云っていた。defect については、Aerospace Res. Lab. の Kulp の低温で電子線照射でいろいろな型の defect をつくる研究がますます発展していて面白い結果が出ている。最近 ZnSe で ESR sensitive な発光中心ができるを見出し、その正体をつきとめることに夢中になっていた。

発光中心に関しては、GE の Aven は ZnSe に Al や Cu を拡散で導入し、発光特性と電気的特性とを同時測定して中心の identification について着実なデータを提供している。

Kallmann グループは ZnS 中の Cr<sup>+</sup> が photosensitive ESR を示し、かつ深い trap になることに眼をつけ、glow curve や IR quenching と ESR とを結びつけた研究を大がかりに始めている。Kallmann は ZnS の trap の問題がもとから好きで、この方法で話を分るようにしたいと張切っていた。ESR と云えば Texas Instrument の Holton & Toronto の学会で会い、ZnS : Cu の ESR の preprint をもらった。現象は非常に複雑で中々解析できないらしいが、ZnS の発光中心や trap に対する ESR の研究も漸く活発になって来たと云えよう。

rare earth の spectroscopy に関しては、励起状態の安定性やそれに関連した dynamical process の問題、energy transfer の問題などが盛んになって来つつある。Bell の Peterson は time resolved spectroscopy のテクニックを使って、Na<sup>3+</sup> から Yb<sup>3+</sup> へ energy transfer がおこる様子を鮮やかに描き出している。rare earth の大御所の Dieke の所でも丁度この装置の組立てを終った所で、若い graduate student がこれから全部の rare earth についてやる予定と張切っていた。

レーザー材料という立場から見ると、rare earth を dope した結晶については Bell や

RCA ( RCAは専ら 2 倍の rare earth に集中している ) で、ガラスについては Corning と Amer. Opt. Comp. で、 rare earth のキレート化合物については General Tel. で、 どこでも 広汎な徹底的な研究をやっている。日本とのギャップは正直な所、当分の間、 せばめることすら難しそうな感じがする。

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A

- No. 113 Masaki Shinada: Optical Rotatory Dispersion of Dihefral Metal Complexes.
- No. 114 Akira Misu, Kiyoshi Aoyagi, Goro Kuwabara and Satoru Sugano: Absorption Edge of CdS in a Strong Magnetic Field.
- No. 115 Katsumi Kimura, Hiroshi Tsubomura and Saburo Nagakura: Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra of Aniline and Some of Its N-deribatives.
- No. 116 Shinya Wakoh and Jiro Yamashita: Fermi Surface of Ni.
- No. 117 Takao Koda and Shigeo Shionoya: Nature of the Self-Activated Blue Luminescence Center in Cubic ZnS:Cl Single Crystals.
- No. 118 Ichiroh Nakada, Kozo Ariga and Ayahiko Ichimiya: The Electrical Conductivity of Anthracene.
- No. 119 Yutaka Toyozawa: The Urbach Rule and the Exciton-Lattice Interaction.
- No. 120 Shigeo Shionoya, Koh Era and Hirohiko Katayama: Decay Characteristics of Luminescence in ZnS Phosphors by Pulse Light Excitation.
- No. 121 Haruo Hosoya\*\* and Saburo Nagakura: Electronic Structures of the Protonated Benzoic Acid and the Related Ions\*.
- No. 122 Masayasu Tokonami and Sukeaki Hosoya: A Systematic Method for Unravelling a Periodic Vector Set.
- No. 123 Tadao Kasuya: S-d and S-f Interaction.
- No. 124 Toshinosuke Muto and Syoiti Kobayasi: On Indirect Knight Shift and NMR in Ferromagnetic Metals.  
Part I: General Formulation and Qualitative Discussions.

## 編 集 後 記

- Letters の投稿を募ります。400字詰原稿用紙2枚以内、2・3行の簡単な御意見でも結構です。横書、所属機関を明記して下さい。
- 原稿送り先 御連絡先は次の通りです。

東京都港区麻布新龍土町10

東京大学物性研究所 図書委員長 斎藤 喜彦

- 投稿原稿の〆切 奇数月10日
- 発行予定 偶数月20日

