

物性研だより

第25卷
第3号

1985年9月

目 次

○物性研を離れて思う事.....	1
○日米協力「中性子散乱」について.....星埜 禎男, 国富 信彦, 山田 安定.....	3
物性研短期研究会報告.....	6
○生物物質の物性物理.....	6
世 話 人 伊豆山 健夫, 齊藤 信彦, 川戸 佳, 伊藤 雄而 黒田 寛人, 八田 一郎, 樺田 孝司, 池上 明	
○トポロジカルに乱れた系の構造と物性.....	58
世 話 人 二宮 敏行, 米沢 富美子, 川村 清, 北原 和夫	
○擬二次元電子の励起状態と緩和過程.....	84
世 話 人 後藤 武生, 三浦 登, 長沢 信方 張 紀久夫, 仁科 雄一郎	
物性研究所談話会.....	123
物性研ニュース	
○東京大学物性研究所 助手の公募.....	126
○1986年度 日米協力事業「中性子散乱」研究計画の公募.....	128
○人 事 異 動	129
○テクニカルレポート 新刊リスト.....	130
編 集 後 記	

東 京 大 学 物 性 研 究 所

ISSN 0385-9843

物性研を離れて思う事

分子科学研究所 佐藤正俊

物性研をはなれて最も変わった事は朝晩の通勤ラッシュから解放された事です。朝汗だけで物性研に着いてすでにひと仕事を終えたように感じる時は気を取り直すのに努力しました。ときには他人への迷惑もかえりみず電車の中で文献を読み耽りました。ラッシュとの闘いには大きなエネルギーの消耗を余儀なくされましたが今にして思えばそれが生活のリズムを決定する役割を持っていたのかもしれませんが。いわゆる遠隔地通勤ともいえるような所から通っている方々はその疲労に打ち勝つほどの熱情をもって毎日働いておられ全く敬服する思いがしました。こうした研究生活の実態が物性研において長い間全く変わっていない唯一のものではないのでしょうか。

最近の物性研における研究の環境や内容の変化は本当に大きいと思います。いわゆる「ピークを作れ」という合言葉のもとに極限物性追究のための装置の開発や導入が行われて物性研が他の研究機関を先導していくべく多大な努力が払われ、大変貌をとげてきたことは国内の物性研究者全体にとって、何はともあれ、大きなできごとのひとつです。又そこで働く人々に対しても研究の価値観の変化や各々がなう役割の変化等、少なからぬ影響をもたらした従来種々の内規にもその目指している研究体制に合致するよう改正した方が良くなったものがあると考えられるほどです。この多大な努力が今後みごとに結実していくことをお祈りする次第です。

導入された大型装置の有効利用という点では、外部からも優れたアイデアがどんどん出てくるようなヴォルテージの高まりが必要かと思いますが、最近内部で議論されている「新物質開発」研究への機運が確実に成長していく事が重要だと思います。種々異論はあるでしょうが、「物性研究における新しい対象を発見していくこと」は装置の開発とともに車の両輪を構成する重要なことになってきたように感じます。自分自身の研究の方向とも関連して、その面からの物性研の将来について特に興味深く見ていきたいと思っています。但し「新物質」というより「新対象」というぐらいに言葉に許容性をもたせてはいかがでしょうか。「新物質」という言葉はあまりにも大上段すぎてもう一つ別の研究所がいきそうですし、べつに新しく発見された物質に限らず、新しい概念をもたらしてくれる対象の発見こそが物性研究には重要なものと思われるからです。その意味で物性研に要求されるのは合成そのものにウエイトをおいた研究（又は研究者）ではなく、あくまでも「興味ある物性をもつ対象」の追究を中心に据えた研究（又は研究者）と言って良いのではないのでしょうか。そしてこの点に物性研究者の自己主張が前面に出るのは当然だと思います。

私の在任中に一度だけですが「新物質開発」についての討論会が行われました。それを傍聴した印象が強く残っています。それは今後長くこの仕事にたずさわっていかうとする比較的若い人

々の希望と現在まで十分研究を成し遂げてきた人々の意見とのくいちがいでした（もっとも必ずしも議論はかみあっていない面がありました）。前者のグループに属する人々は試料作成に要する基本的設備や基礎物性量決定のための能率的装置の欠如について憂慮しており、直ちに整備すべきものと訴えかけておられました。私などもこれと同じ意見を持っていたひとりです。「新対象」の発見が「犬も歩けば棒にあたる」という図式ではとらえられないのは当然ですが、物理的洞察力に加えて、それをうらづけるための基本的実験の能率的つみ重ねは必須の事と思うからです。ある物質のよく研究された多彩な性質を再編成しなおし新しい概念に高める事や、物質の特徴をみごとに応用して技術の提案に結びつける仕事、あるいは名人芸的な実験技術を用いて物質の新しい側面を明らかにすること等は、従来からひいでた物理屋が好み且つ得意とするところですが、多くの物質の基礎的物性量を能率的にしらべ、数少ない新物質・新対象を抽出していくことの比重は今後益々増大していくように思えてなりません。こういう土壌の育成だけで、大型装置の完全有効利用体制ができるわけでもないでしょうが、それが必須要件ではあるように思います。「新物質開発」に関する討論会は再び開催される約束で閉会になったとおぼえていますが、その後、一度も開かれなかったのは種々の理由があるとしても残念なことです。

物性研究に限って言えば、今日では物性研のようなある特定の研究所のみが、あらゆる分野を網羅して主導性を発揮するわけにはまいりません。全国的に見て尊敬すべき先生方は数多くおられます。そういう中に埋没していくような広範にレベルアップされた状況を作ることこそ設立当初の物性研の理念であったかもしれませんがこれはむしろよろこばしいことと言えましょう。しかしそれでもなお物性研が主導的立場に立っていくための最も有利な点は、幅広くしかもはずれない理論家のサポートがあることと情報の豊かさであると思います。たしかに研究会の頻度や多彩にかけて物性研は他に例を見ないほど有利でした。私などは、傍聴の取捨選択がむずかしかったほどです。又さまざまな実験について構想の段階であれ、結果の解釈の段階であれ適切なアドバイスをしてくれる理論家が必ずといっていいほどいました。問題はこういう理論家の存在に実験家全員が気づくかどうかにあると思います。理論家不要のような状況を自ら作ってしまうと損をすると感じました。逆に理論家の（悪意のない、しかしいわれのある）さげすみに耐えながら、種々の有用な指摘をもらさず正しく受けとめることができたらと自分はずつとめつつもりでいます。もっともこういう親切的な理論家達の迷惑をかえりみずときには無益な議論につきあわせてきましたことをごんげしなければいけませんし、この場を借りてあらためて感謝申し上げる次第です。

物性研をはなれた今、物性研の発展を願い、且つ新しい場所で精一杯働いていくことが、お世話になった皆様への恩返しであろうかと考えております。

日米協力「中性子散乱」について

星 埜 禎 男, 国 富 信 彦, 山 田 安 定

中性子散乱の日米科学技術協力事業を物性研が世話機関となって開始してから4年を経過した。この間に進めて来た設備計画も昨年度予算で終了した。またこの4年間に延べ35名の研究者が日本から出張して協力研究を行って来た。1983年度からは、研究課題を公募し、毎年約10件の課題が採択されて協力研究が実施された。これら協力研究の成果は、日米運営委員会（毎年1回開催）で報告され、その議事資料としてまとめられている。米国側の実施機関であるオークリッジ国立研究所とブルックヘヴン国立研究所とは、それぞれに協力研究のテーマ、実施方法に多少の相違はあるが、設備建設も完了したので、これらを用いての協力研究を進めて行くことになる。この機会に、それぞれの研究所における設備建設の現状、協力研究の進め方等につき説明し、1986年度研究課題公募に応募される参考に供することにしたい。

オークリッジ国立研究所 (ORNL)

ORNLとの協力研究は、HFIRにより主として極端条件下の中性子散乱の研究を行う目的で、

- (1) 稀釈冷凍クライオスタット
- (2) 高圧用クライオスタット
- (3) 高温炉

を日本の予算で設置し、これらの装置は昨年度で調整をほぼ終了している。

稀釈冷凍クライオスタットは単結晶試料で7 mK、粉末試料で20 mKまで到達でき、さらにこれに断熱消磁法を用いて2.5 mKまで到達した経験もある。また5 Tのunbalance型のHelmholtz磁石をもち、偏極中性子回折実験を行いうる。本装置を使用するには、利用者自身がこのクライオスタットを使いこなせる低温技術をもつか、あるいは米国側より十分の技術的支援をうける必要がある。したがって利用者は申請の際には事前に担当幹事と十分相談しておくことが望まれる。

高圧用クライオスタットは、4.2 K、2万気圧で単結晶試料での実験を行いうる状況にあり、本年度中にはさらに改良することを予定している。この装置の使用にも高圧技術を必要とするが、現在この装置の複製が日本において作られている。したがって利用者は事前にこの複製を用いて使用法を練習することができる。複製の利用を含めて事前に相談しておくことが望ましい。

高温炉は1400℃まで到達し、炉中で単結晶を育成させることが可能である。この炉の使用法は、ORNLにおかれているマニュアルを利用すれば現地で直ちに使用可能であるが、やはり事

前に使用法の know-how を含めて相談しておくことが望ましい。

ORNLにおける研究の全般的なことについては国富（阪大理），低温装置については中井（阪大理），高温炉については角田（阪大理），山口（東北大金研）が相談の窓口となる。

ブルックヘヴン国立研究所（BNL）

4年計画で製作を進めて来た「高性能偏極中性子散乱装置」が本年3月にHFBRのH-4ビームポートに設置された。この実験孔にはサブ分光器がChemistry Departmentで据付けられる予定となっているので、日米協力で建設された装置の方は、H-4M分光器と呼ぶ（Mはmainの意）。この分光器は、基本的に3軸型モード（偏極解析可能）および飛行時間分析（TOF）モードの両方が可能で、その時々要求される使用モードに応じて、tanzboden（床上昇）式駆動方式を利用して、フレキシブルな各構成要素の組みかえができるように設計されている。本年4月以降、通常の3軸型モードで試験運転を始め、現在は非偏極中性子による非弾性散乱測定に利用できるようになっており、引続き今年度内に偏極中性子測定およびTOFモードによる測定もできるように整備される予定である。

この新しい装置が完成するまでは、既存の分光器による協力研究が行われて来たわけであるが、来年度からは新装置中心で日米協力研究を推進することとなるので、その実施態様も異なってくることになる。そのため、本年3月にBNLにおいて日米研究委員会が開かれ協議した結果、次のような基本方針が確認された。

- (1) H-4M分光器の利用は、日米双方2 man-year（日本側は長期派遣研究者，短期派遣研究者それぞれ年間当り1名，すなわち常時2名が滞在）を基本ベースとし，HFBR稼動時間（32週/年）を平等に使用する。
- (2) 協力研究の実を挙げるため、これまでのように日本側から提案され，双方で認めた研究課題ばかりが行われるのではなく，なるべく研究計画そのものが共同提案の形をとることが望ましい。これによって今後はたとえば米国側のイニシアティブで計画がスタートし，日本側の研究者に共同研究を申し入れてくることもあるであろう。すなわち協力研究の態様は，より equal footing な形をとることになる。
- (3) 上記に拘らず，一方では，できるだけ広範な研究分野からの斬新なテーマの提案を encourage することも必要であり，日本側独自の研究計画も決して排除するものではない。
- (4) 計画遂行中の年度途中に，緊急に実施すべき hot subject が生じた時に，これを実施するには種々の困難はあるが，双方で適当な方策を講ずることにより，解決するよう努力する。
- (5) 以上の基本方針にもとづいて，1986年度の研究課題を公募するが，従来のように日本国内での提案のみでなく，米国側の提案も同時期に求めた上で年間計画を決めることとする。

物性研究所短期研究会報告

「生体物質の物性物理」

世話人 伊豆山 健夫, 齊藤 信彦, 川戸 佳
伊藤 雄而, 黒田 寛人, 八田 一郎
櫛田 孝司, 池上 明

この研究会は、主として物理計測により生体物質の分子レベルにおける立体構造の決定、物性の研究、さらに動力学の研究、等に成果を挙げている中堅、新進気鋭の研究者を中心とする多数の参加者により開かれた。生体膜、そのモデル系（脂質だけの系）の物性、神経軸索、DNA、筋収縮のミオシン・アクチン系、視物質や光プロトン・ポンプの動力学、光合成、膜中蛋白の運動、等の研究報告のほか、膜質蛋白の膜内における立体構造の計算機実験による予測、またデータ・ベースとして、立体構造のわかっている蛋白表面での静電ポテンシャル分布、のように、実用につながる理論の報告もあり、活発な討論ならびに意見交換が行われ、大きな成果をあげることができた。我が国の先駆的発展が多く、べん毛の分子機構についての「Loose Coupling」のproposal等はまさに欧米の「機械論」志向に対する東洋ならではの発想と言える。

本研究会のテーマはあくまで「condensed matter physics」としての生体系の論理解明であって、生理学や分子生物学そのものではなく、また理論家の趣味をみただけのものでもない。(伊豆山)

プ ロ グ ラ ム

日 時 昭和60年6月4日(火)～6月6日(木)

場 所 東京大学物性研究所旧棟1階講義室

6月4日(火) 13:30～16:55

開 会 あいさつ 齊藤 信彦(早大・理工) 10分

リン脂質膜

講演及び討論時間

伊豆山 健夫(東大・教養)	生体系の相転移	30分
八田 一郎(名大・工)	リン脂質膜の相転移	52分
猪子 洋二(阪大・基礎工)	DPPC二重層膜の水和と膜構造	52分
宮野 健次郎(東北大・電通研)	単分子膜の機械的性質	52分
重川 直輝・伊藤 雄而(物性研)	人工二重層膜の中性子散乱	20分
	休 憩	30分

神経興奮

松本 元 (電総研) 神経興奮 40分

懇親会 健保会館にて17:30より, ふるって御参加下さい。

6月5日(水) 9:00~11:45

DNA

富永靖徳 (お茶大・理) 二重らせんの集団モードと水和水 52分

西村善文 (東大・薬) 情報に依存した構造とその意味 52分

芦川育夫 (新技団) 二重らせんの運動 20分

鶴秀生・和達三樹 (東大・教養) 環状DNAの形態 20分

休憩 20分

筋肉

若林健之 (東大・理) 電顕法とX線回折法によるフィラメントの構造解析 30分

柳田敏雄 (阪大・基礎工) 顕微蛍光法を用いた収縮のメカニズム 25分

昼食 (11:45~13:15)

6月5日(水) 13:15~17:35

光生物

徳永史生 (東北大・理) 紫膜の光電変換機構 35分

神山勉 (理研) 紫膜の蛍光 20分

大谷弘之・小林孝嘉 (東大・理) 視覚初期過程 25分

十倉好紀 (東大・工) ポリエン光物性 20分

休憩 20分

榎田孝司 (阪大・理) 生体系の光物性 15分

木下修一・榎田孝司 (阪大・理) 生体に取り込ませた色素の分光 20分

黒田寛人 (物性研) レーザー分光によるがんの基礎研究 20分

豊島喜則 (広大・総合科学研) 光合成系のチラコイド膜に於る電子移動と水分解 25分

楠正美 (明大・工) 植物は赤色光を用いてどのようにして水を酸化分解しているか 20分

垣谷俊昭 (名大・理) 光誘起電子移動反応の機構 20分

武野正三 (工織大・工芸) ACN結晶に於る amide 1 vidron soliton の赤外吸収 20分

6月6日(木) 9:00~12:00

蛋白質

中村春樹(東大・工)	蛋白質の静電的性質	20分
美宅成樹(農工大・工)	微粒子としての蛋白質	20分
川戸佳(東大・教養)	へム蛋白質の運動	20分
飯塚哲太郎(慶大・医)	生体防御系のへム蛋白質	20分
	休 憩	20分
池上明(理研)	膜蛋白質の構造予測	20分
斉藤信彦(早大・理工)	膜蛋白質の構造予測	20分
<u>筋 肉</u>		
木下一彦(理研)	偏光解消法で見た筋蛋白の動的構造	20分
大沢文夫(阪大・基礎工)	Loose Coupling機構	20分
	閉 会	

研究会のはじめに

生物と物理の交流の一端

早大理工 斎藤信彦

近代の実証的科学的発展は16・17世紀頃であるが、第1表に19世紀終り頃までの生物物理に関係の深い仕事をした研究者を右側に、左側に物理学の代表者の年代を書いて比較している。

第 1 表

Kepler(1551-1630)	Harvey(1578-1657) 血液の循環
Galilei(1564-1642)	Leeuwenhoek(1632-1723)
Newton(1642-1727)	Hooke(1635-1703)
Bernoulli, D.(1700-1782)	
	Galvani(1737-1798) 動物電気
Dalton(1766-1844)	Poiseuille(1799-1869) 血液の粘性
Rumford(1753-1814)	Mayer, 1814-1878(Java)
Joule(1818-1889)	
Helmholtz(1821-1894)	運動生理, 生理光学, 音響感覚論
	Du Bois Reymand, Virchow, Brücke

Harveyは血液循環を実証したのであるが、はたして心臓をポンプと類比したのかは歴史学者によって意見の分れるところであるらしい。しかし精気(生氣)説を排して、生体を機械とみなすのは、後のDescartesと同様であるが、ずっと実証的であり、現代の生物観と一致する。Newtonの時代にはLeeuwenhoekやHookeが顕微鏡を改良して、微生物や細胞を発見する。新しい物理的方法を用いて生物研究を行うのは、現在でも生物物理の方法である。Galvaniの動

物電気の発見は筋収縮と電気刺激という生物物理の問題の端緒であると同時にVoltaの電堆や電池の発見となる。その頃Poiseuilleは血管中の血液の流れを研究し、有名なPoiseuilleの法則を導いている。医師のMayerはJavaにおいて現地人の静脈血が非常に赤いことを知り、Lavoisierの燃焼説に基づく呼吸理論とあわせて、熱力学第一法則に思いを到す。Berlin大学Helmholtzは物理学者であると同時に生理学者でもあったが、Handbuch der physiologischen Optikや、Die Lehre von den Tonempfindungenらの著書がある。また病理学者のVirchowや、生理学者のDu Bois Reymand, Brückeらと物理学を生理学、応用しようとするいわば生物物理の研究グループをつくったりしている。こうして古典物理の時代にも、物理と生物の交流があった。20世紀になって、量子論が生れ、原子説・分子説が確立し、統計力学、物性物理が発展すると面目を新たにして、この交流は枚挙にいとまがない。物性物理としては柔かい物質学、液体・高分子・液晶に接触して生体物質があり、Schrödingerの“*What is life?*”の著書以来、多くの物理学者又は物理学出身者が生体研究に魅せられて、そこですぐれた研究を行なうようになる。外国人ではDelbruck, Crick, Benzer, Szilard, Stahl, Gilbertなどという人があげられる。また、アイソトープ、分光学(紫外、可視、赤外、偏光、旋光、蛍光、光散乱)、X線・電子線・中性子線・SOR・電子顕微鏡、NMR、ESR、レーザー、クロマトグラフィー、電気泳動、遠超心法、各種高分子実験法、熱測定、磁気測定、誘電測定などの実験法が応用され、これらの機械をつかっただけでは生物物理とはいえなくなって来た。

物理学は、気体、液体、固体、分子、原子、原子核・素粒子等の研究によって、また天体、地球、海洋、化学系へと応用しさまざまなものを対象として新しい概念と、実験方法と理論を生んで来て全体として大きい物質科学をつくり、現代の先端技術をつちかしてきた。そしてこの先には、生物系であることは誰の目にも明らかである。その対象も多岐に亘っているが、DNA、蛋白質、生体膜、筋肉・神経系は現在の物性物理と紙一重の接触である。それは一つは格子系・アモルファス・スピングラスという不規則系の類にも属し、実験的方法も上にあげたように物質研究の先端機器が用いられる。物理学が対象を上げたときに、新しい概念や理論や、実験方法が生れるのは通常であって、これはすでに上にのべた。生体物質研究は歴史的必然といってよいのではないか。

物性研のような共同利用研究所がその本来のわくを少し広げて、このような研究会を認めて下さった寛容さにお礼を申し上げ、その意義を高く評価したい。

生体系の相転移

東大 教養 伊豆山 健 夫

相転移はもともと協力現象によるパターン形成⇔消滅の意であった。生体系にはこの意味での相転移は多い。生体系の特色は「開かれた系」であり、イオン・ポンプ（能動輸送）の例に見られるように、部分系内で負のエントロピー生成が常時行なわれている。しかし実質的に「閉じた系」の相転移とみなせるものも多く、生体膜の脂質二重膜の相転移、を始め、蛋白のHelix-Coil 転移、生体膜中の膜質蛋白の配列の相転移、脂質の相分離、等々の例がある。

本質的に「開放系」の相転移とみなすべき例は、いずれも非線型散逸系の問題である。具体的問題としては「神経軸索を伝播するパルスの発生」等があり、描象的問題としては、M. Eigenの意味でのHyper-cycleの始動（自己組織化）や停止（無秩序化）も相転移と見ることができ。核酸やアミノ酸等の素材中での生命の誕生や、個体の問題では癌なども、この意味で、相転移として捉えることができるだろう。

筋収縮機構は、Huxleyに始まる正統的解釈では、相転移、協力現象という視点は無用とされているが、真実はどうか。

相転移の明快な例は、脂質二重膜の主転移であり、合成膜の例では、臨界揺動の現象も見られる。(T. Izuyama and Y. Akutsu: J. Phys. Soc. Jpn., 51(1982)50; *ibid.*, 51(1982)730. T. Izuyama: Prog. Theor. Phys. Supplement No.80(1984) 210.) 細胞膜の相転移はガラス転移で、broadで、 ∞ 次の相転移になる。(T. Izuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 51(1982) 3449) 細胞は転移温度の上側、ガラス転移特有のbroadな転移領域の中だけで生きている。生体にとって、完全な秩序はむしろ死を意味し、秩序を作ろうとして作り切れぬぎりぎりの領域で生理現象が躍動しているように思われる。ただしここで言う秩序は静的なもの（磁性体、結晶、超伝導等のそれと同じく）でLimit CycleやHyper-cycleのような動的過程における自己組織化については別の観点が必要。

生理温度での細胞膜中の臨界揺動は、既報の理論では見られない。しかし膜電位や細胞内外でのイオン濃度等の変動により、臨界揺動は容易に誘起され得ると考えられる。脂質分子の親水基のもつ電気二重極能率は大きなbilayer normal方向の成分をもつが水の二重極によって遮蔽されている。電場が強くなって、水分子の配向がそれにひきずられると親水基の二重極の遮蔽が弱くなって、脂質分子は膜面の方向に押し上げられようとする力を受ける。これは膜の臨界揺動と同じゆらぎを生み出す。

細胞生理での主役が膜質蛋白であることに異論はない。しかし脂質が“臨界ゆらぎ”を通して、蛋白分子の機能発現を演出している例も多いと思われる。

開放系として、或は非線形散逸系として理解されるべき相転移の例として神経パルスの発生を

論じよう。細胞膜の両側に Na^+ や K^+ のイオン濃度差を作り出す能動輸送があって、能動輸送の力学的エネルギー源を外界として、膜だけに着目すると負のエントロピー生成がある。 K^+ のチャンネルが閉じているとき膜電位 v は $v_{\text{Na}^+} + |v_{\text{R}}|$ のとき、自由エネルギーが最低値を採るので、静止電位 v_{R} のときは自由エネルギー $f(v)$ は局所的に極小ではあるが最低ではない。しかし v_{R} 近傍のゆらぎでは、この極小の谷から $f(v)$ の山を越えて最低自由エネルギーに達することはできない。膜電位が脱分極して、しきい値を越えると、神経細胞膜の興奮が始まるが、 v のしきい値に於て $f(v)$ は山の頂上である。軸索方向を x とすると、TDGL方程式

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = -D \frac{\delta F[\{v\}]}{\delta v(x, t)}$$

がたてられ、

$$F[\{v\}] = \int dx \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + f(v) \right\}$$

となるので $(\partial v / \partial x)^2$ が或る値に達することも、自由エネルギー F の山越えの原動力になる。しかしこれだけではsoliton即ちdomain wallの伝播になる。もう一つの変数が必要。自由エネルギーが最低になる辺りから、 K^+ イオン透過のためのチャンネル蛋白の整合が進み、膜電位を v_{R} に戻す。整合は負のエントロピー生成を伴う。整合に関係した変数 η により、 $f(v)$ は $f(v, \eta)$ となって、 η の時間発展は $\partial \eta / \partial t = \epsilon \delta F / \delta \eta$ (ただし $\epsilon > 0$)となる。 η は F を大きくする方に動く。 $\epsilon > 0$ は負のエントロピー生成を意味する。以上併せて、方程式の構造はFitz-Hugh-Nagumo型になり、パルス、多重パルスの存在も保証される。

MASERの発振等で見られる自己組織化は、負の温度になって始めて可能であった。神経の発振ではこれとは逆に、もともと負のエントロピー生成があり、脱分極によって正のエントロピー生成が支配的になって始めて発振になる。

リン脂質膜の相転移

名大工 八田 一郎

ジバルミトイルホスファチジルコリン (DPPC), ジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) などでは、高温側のいわゆる液晶相 (L_{α}) と低温側のいわゆる結晶相 (L_{β}) の間にリップル相 (P_{β}) と呼ばれる畑のうねのような周期的構造があらわれる。結晶相からリップル相への転移はプレトランジションと呼ばれるのが習わしであり、リップル相から液晶相への転移はメイントランジションと呼ばれている。リップル構造はいろいろな条件下でうねの周期を変える。われわれはこれをモデュレイテッド・リップル構造と呼ぶことにする。

モデュレイテッド・リップル構造を統一的に理解するためには多くの研究を必要とするが、わ

れわれはここでは2つの場合について議論する。一つはDPPCのプレトランジションを挟んで温度ジャンプさせたときの緩和現象であり、もう一つはDPPC-コレステロールおよびDMPC-コレステロール混合系であられるモデュレイテッド・リップル構造である。

プレトランジション近傍での緩和過程の異常については従来からいろいろの研究があったが、われわれはスピンプローブとしてTEMPOを用いた電子スピン共鳴の実験を行った。温度ジャンプ後の緩和過程をTEMPOパラメータの時間依存性として測定し、この緩和過程を定量的に解析した。 $P_{\beta'} \rightarrow L_{\beta'}$ および $L_{\beta'} \rightarrow P_{\beta'}$ の両方の緩和過程で速い緩和時間 τ_1 をもつ過程と遅い緩和時間 τ_2 をもつ過程の2つから成っていることがわかった。電子スピン共鳴の実験と同じ条件でフリーズ・フラクチャ法による電子顕微鏡像を撮った。例えば、38℃ ($L_{\beta'}$ 相) に十分長く置いた試料の温度をジャンプさせ30℃ ($L_{\beta'}$ 相) にし、この温度に一定時間 (30 sec, 7 min, 15 min, 40min, 80min, 3 h) 固定した後、このときの状態を観察するために急速凍結した。38℃では約120 Åの周期をもつリップル構造があらわれるのに対し、30℃で30sec固定した試料ではその周期は消失し、見かけ周期が広がったようにみえる。さらに時間をおくとどんどんと広がり、最終的にはわずかに残っているうねの深さがあさくなり、平坦な構造になることがわかった。

生体膜中のコレステロールの役割を考えるため、リン脂質-コレステロール混合系の研究は古くから行われている。しかし、その構造に関する知見が得られるようになったのは最近のことである。われわれはDPPC-コレステロールおよびDMPC-コレステロール混合系の相転移をacカロリメトリにより研究した。それから後者の系がこれらの系の中で最も典型的な構造をとると結論した。また、この場合において従来からいわれているようなDMPC 80 mol%・コレステロール 20 mol%と純粋なDMPCの二つの状態の存在だけでなく、中間状態があることを明らかにした。純粋なDMPCにコレステロールを入れていくときの構造変化として図1に示すようなモデルを提案する。

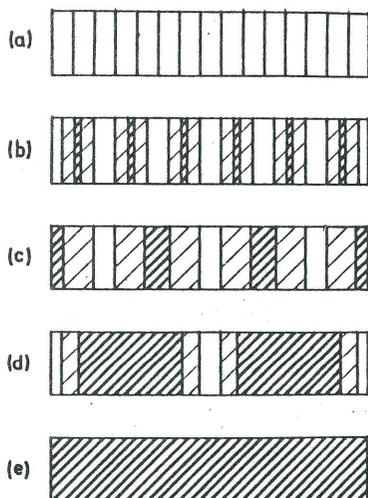


図1. DMPC-コレステロール混合系のモデュレイテッド・リップル構造のモデル。(a)純粋なDMPCのリップル繰返し周期のパターン。(b)-(d)上から下へコレステロール濃度が増加している。濃く斜線をつけた領域はDMPC 80 mol%・コレステロール 20 mol%の複合体、薄く斜線をつけた領域はコレステロールを20 mol%以下含む中間体。(e)全領域がDMPC 80 mol%・コレステロール 20 mol%の複合体より成る。

DPPC二重層膜の水和と膜構造

阪大・基礎工 猪子 洋二

ジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) - 水系は昇温に伴い約35℃と42℃で吸熱性相転移を引起す。これらはそれぞれに前駆転移 (pretransition) および主転移 (main transition) と呼ばれ、可逆的相転移であるが、いずれの相も一定の厚さの水和層と脂質二重層膜とが交互に積層したラメラ相を呈する。こうしたラメラ相の構造は、回折学的には、図1に示さ

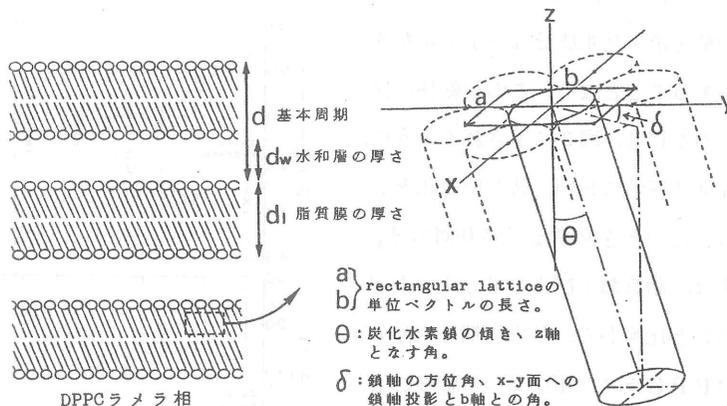


図1. DPPC-水系の示すラメラ相と脂質二重層膜中での炭化水素鎖配列の模式図。

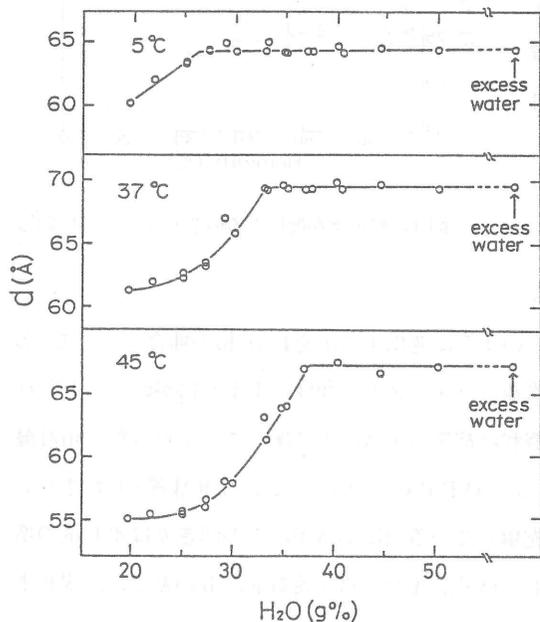


図2. 試料中の水含量によるラメラ相の基本周期の変化。

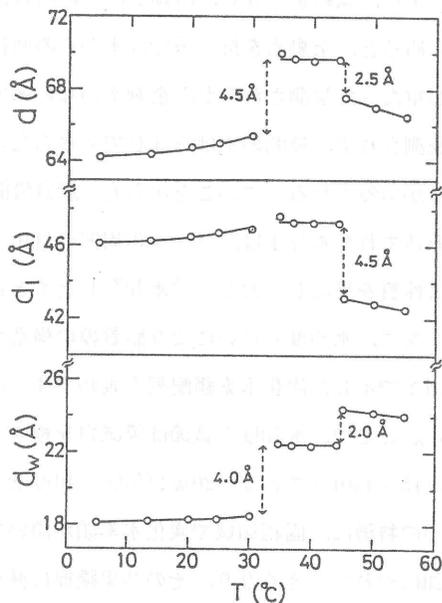


図3. 高含水試料中でのラメラ相の基本周期、膜厚、水和層の厚さの温度依存性。

れるように、脂質二重層膜相互の集合形態（長距離秩序構造）と脂質膜中での脂質分子の炭化水素鎖の配列様式（短距離秩序構造）の組合わせで便宜的に表現される。DPPCラメラ相の場合、前駆転移、主転移を境として、低温相側から順に $L_{\beta'}$ 、 $P_{\beta'}$ 、 L_{α} 相と通常略記される。

ラメラ相の基本周期は、それを構成する水和層の厚さと脂質構造の変化を反映する。このことから、ラメラ相に取込まれる水の最大量を、試料中の水含量に対する基本周期の変化から求め得る。図2から明らかなように、最大水和量は5℃ ($L_{\beta'}$ 相)、37℃ ($P_{\beta'}$ 相)、47℃ (L_{α} 相)でそれぞれラメラ相の27, 33, 38wt%を占める。最大水和量を越えた水成分は系中で余剰水相として存在することとなる。この相転移に伴う最大水和量の変化は、図3で示されるように、基本周期の温度依存性において著しい変化としても現われる。このとき膜厚 d_l と水和層の d_w の厚さの変化は、脂質および水の成分比（上記の最大水和値）と比容から、基本周期 d を配分して得た。DPPCラメラ相は2つの転移ごとに常に水和層の増大を引起こしていることが分かる。

また、試料を-5℃に冷却し、その回折像を求めると、余剰水を持つ系では氷からの回折線が重なって観測されるが、余剰水のない系では観測されず、膜間の水は-5℃でも氷らないことが示唆される。このことから、脂質膜間に取込まれた水分子は、ラメラ相周囲の自由水とは性質を異にしており、“水和”した水と言えよう。

次に、水和度の違いにより脂質膜の構造がどのように変化するかを $L_{\beta'}$ 相の場合についてみる。図1で示した炭化水素鎖配列を表わす4つの構造パラメータの水和度による変化が図4に示される。ここで、水和度の調節は膜試料を種々の飽和塩溶液の蒸気圧下に保つことで行った。相対湿度15~100%で約5~20wt%の水和度となる。DPPC分子からなる二重層膜の構造の1つの特徴は、固相領域で炭化水素鎖が傾いて充填している点にあるが、この傾き θ は水和量の増加につれて大きくなり、その結果膜厚は減少してゆく。また、格子定数 a 、 b の変化は、炭化水素鎖軸に垂直な断面への投影変化としてみたとき、炭化水素鎖は水和が進むにつれより六方最密充填に近づいてゆくことを示している。

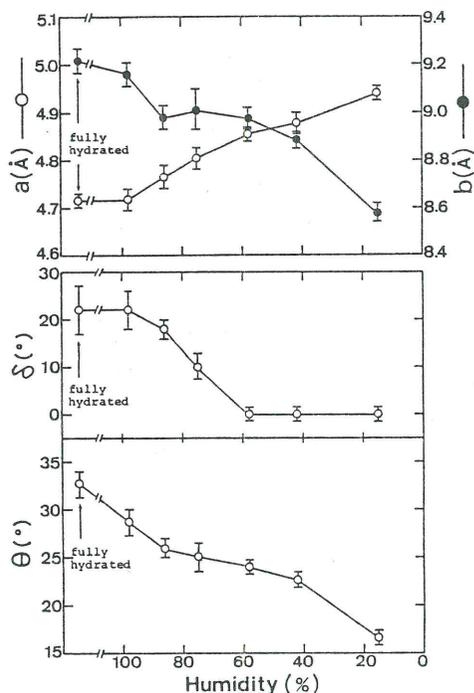


図4. 膜の水和度による構造パラメータの変化。

脂質膜の水和については、当然脂質分子頭部の構造、配列が大きく関与していると考えられるが、現状ではX線回折像からこれらの情報を得るのは難しく、問題を残す。また、 L_{β} 相同様、他相での膜構造の定量的把握が今後の課題となる。

単分子膜の機械的性質

東北大通研 宮野健次郎

単分子膜、特にリン脂質のそれは、細胞二重層膜の最も簡単なモデル系として興味を集めて来た。一様大面積な試料を用い、圧力(π) (あるいは共役変数の一分子占有面積、 A) 等容易に測定できる機械的性質を通じて相転移を調べる手がかりがあることが単分子膜を研究する上で二重層膜に無いメリットと考えられている。そこで単分子膜の相と二重層膜の相との対応関係が問題になる。例えばジバルミトイル・フォスファチジルコリン二重層膜では、42℃付近に主転移点と呼ばれる大きな潜熱をもった一次転移があることが知られているが、これが同物質の単分子膜における42℃、 $\pi = 50 \text{ dyn/cm}$ 近くの臨界点に対応するとする説(1)や面積変化がより二重層膜の場合に似かよっている25℃、 13 dyn/cm 近くであるとする説(2)などが提案されていた。これ等の議論は単分子膜の相転移がよく理解されており、かつ二重層膜のそれに同形であるという前提の上に成立しているが、これを覆す事実が解りつつある。

- (A) $\pi - A$ 曲線だけによる相転移の同定には問題が多い。特に凝縮した相では π が膜の中で一様でない場合が多く、膜が容器の壁と接する部分でのすべり・座屈などが $\pi - A$ 曲線に大きく影響する。同時に、いわゆる中間相において膜の相的不均一性が蛍光顕微鏡法により見出されており、これが圧縮と膨張に際して全く異なる振舞いをするのが知られている(3)。従って、 $\pi - A$ 曲線は真の熱平衡状態を反映しているとは言い難い。
- (B) 単分子膜は二重層膜の半分ではない。疎水基側の分子間相互作用はその雰囲気によって大きく変化する。例えば、空気・水界面での振舞いは油・水界面での振舞いと大きく異なる(4)。従って、疎水基同志が含水量に関わらず常に近接している二重層膜ではその影響が重要である。
- (C) 相転移の一つの指標とされる粘弾性は、従来の解析法に問題があり、定性的にも誤まった結果を与える場合がある(5)。

単分子膜の機械的性質に関する測定は比較的容易に行なえることから反って厳しいチェックがなされなかった面が多い。脂質膜における相転移の研究で留意すべき点である。

〔参考文献〕

- (1) Nagle and Scott : physics Today, Feb.(1978) 38.
 (2) Albrecht et al. : J. Phys (Paris) 39(1978) 301.
 (3) McConnell et al. : Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 81(1984) 3249.

- (4) 林：膜 3(1978) 322.
 (5) 宮野：固体物理 20(1985) 23.

人工二重層膜の中性子散乱

物性研 重川 直輝, 伊藤 雄而

人工脂膜二重層膜は、室温附近で秩序—無秩序型の一次転移をする事が、比熱測定¹⁾ X線回折²⁾等の実験により明らかになっている。我々は、膜内の炭素鎖の熱振動が、炭素に共有結合している水素の不規則な運動に反映されると考え、膜の構造変化がその dynamics に及ぼす影響を水素の挙動から調べる為に、中性子非弾性散乱実験を行なった。

この実験から得られる情報は、水素の二時刻自己相関関数 $G_s(\vec{r}, t)$ を Fourier 変換した量； $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ である。両者の一般形は次の通りである。

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \int d\vec{r}' \langle \delta\{\vec{r}-\vec{r}'+\hat{R}_j(0)\} \delta\{\vec{r}'-\hat{R}_j(t)\} \rangle$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\vec{r} \exp\{i(\vec{Q}\cdot\vec{r}-\omega t)\} G_s(\vec{r}, t)$$

これらの量は、一水素原子の挙動の自己相関を表わしている。

それでは、二重層膜中の水素の場合は、 $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ はどうなるだろうか？ Singwi, Sjölander は、水素が局所的振動と random jump とを繰り返しつつ拡散するとする model に基づき、以下の関数形を提案している。³⁾

$$\begin{cases} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} e^{-2w} \frac{\Gamma(\vec{Q})}{\omega^2 + \Gamma(\vec{Q})^2} \\ \Gamma(\vec{Q}) = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{e^{-2w}}{1 + D\tau Q^2} \right) \end{cases}$$

ここで w は Debye-Waller 因子、 $\frac{1}{\tau}$ は jump の頻度、 D は巨視的な拡散係数である。

最後に、原研で行なった予備実験について説明する。使用した sample は DDAB (= didodecyl-dimethyl-ammonium bromide ; $(C_{12}H_{25})_2NBr(CH_3)_2$) 二重層膜である。この場合、転移点は約 16°C である。⁴⁾ 測定は、 $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ (fixed), $T = 5^\circ\text{C}, 10^\circ\text{C}, 15^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}$ の 4 通りの条件で行なった。この実験では Q が一定故、上記の model を適用すれば、得られた spectrum から半値半巾 Γ が求まる。図 1 及び図 2 は、得られる spectrum の例 ($\tau = 15^\circ\text{C}$) 及び Γ の温度変化を示している。図 2 には相転移に対応する変化が認められる。異なる Q では未だ測定していない為、空間的な情報が得られていない。

今後は異なる Q でも測定を行ない、膜内の水素がいかなる挙動を示すか (model の検証)、そ

れが温度とともにどう変わっていくか、を時間、空間の両面から明らかにしたいと考えている。

[参考文献]

- 1) H. J. Hintz, J. M. Sturtevant; J. Biol. Chem. 247 6071(1981).
- 2) A. Kumano, T. Kajiyama, Y. Okahata, T. Kunitake, M. Takayanagi; Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 24 733 (1981).
- 3) K. S. Singwi, A. Sjölander; Phys. Rev. 119 863 (1960).
- 4) Y. Okahata, R. Ando, T. Kunitake; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 789 (1981).

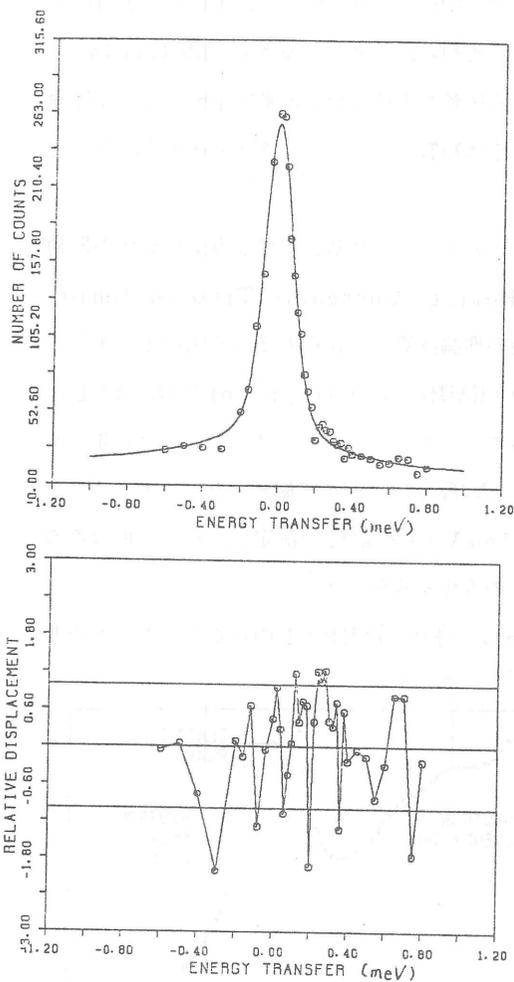


図1. DDA B二重層膜の中性子散乱スペクトル
($T = 15^\circ\text{C}$, $Q = 1.0\text{\AA}^{-1}$)

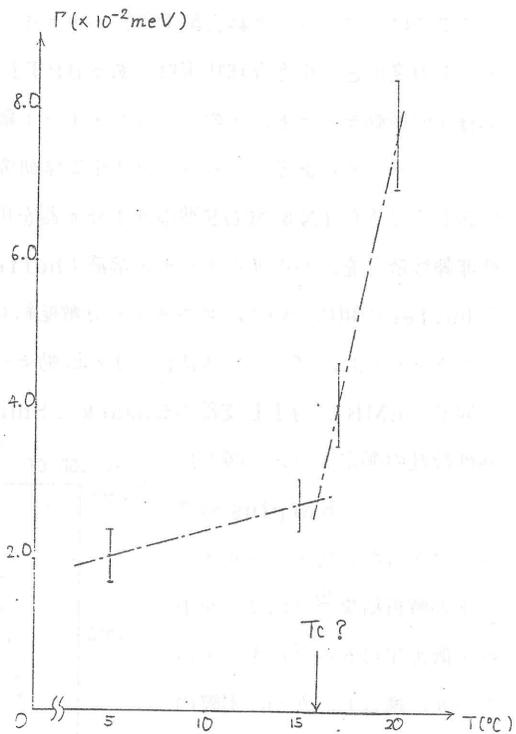


図2. 散乱スペクトルにおける半値半巾の温度依存

コメント（中性子散乱による生体高分子のダイナミックスの研究）

物性研 伊藤雄而

中性子散乱による生体高分子のダイナミックスの研究は、それが他の実験手段に比べて、 $1 \sim 1000 \text{ \AA}$ の空間領域に渡って、 $10^{-13} \sim 10^{-8}$ 秒の動きを時空同時に調べることができる特徴を持っているにもかかわらず、ほとんどその総ての仕事は、こゝ2～3年の成果といえる程新しく、また数も少ない。その理由は、先ず、生体物質からの中性子準弾性散乱、あるいは、非弾性散乱の強度が非常に弱いということと、その散乱パターンが複雑であるため、意味のある解析がむずかしいことによる。特に前者では、生体物質試料の量が少ないという問題と、中性子ビーム強度が弱いという2つの面から深刻である。しかし、こゝ数年間の中性子散乱分野、及び生体物質試料作成分野での技術的進歩により、この方面の困難が徐々に緩和されて来た。加えて、Molecular Dynamicsによる計算機シミュレーション等による複雑な生体高分子の動的挙動に関する理論的理解の進歩も足並みを揃えて来て、中性子による生体物質のダイナミックスの研究も、世界的に始動しだしたと言えよう。

ここでは、グルコース結合酵素蛋白ヘキサキナーゼのグルコース結合に伴う蛋白全体の振動モードの変化と、小さな球状蛋白であるBPTI (Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor)の振動モードと、そのノーマル・モード解析の理論計算との比較の2つの例を報告する。

グルノーブルにあるヨーロッパ分子生物学研究所 (EMBL) の支部のJacrot等は、ILLに新しくできたIN6のTOF型中性子分光器を用いて、ヘキサキナーゼのプロトンによる非干渉性非弾性散乱を、ヘキサキナーゼと溶液 (buffer) 及び、グルコースで飽和したヘキサキナーゼとbufferの組について、エネルギー分解能約 0.15 meV (1.2 cm^{-1}) で測定し、その一組の差のスペクトルから、グルコース結合による振動モードの変化を観測した。¹⁾

同じくEMBL-ILL支部のCusackとSmithは、球状蛋白BPTIの重水中での非干渉非弾性散乱の測定データ (図1)

をハーバードのKarplusのグループが行なったノーマル・モードの解析結果²⁾ (図2) を中性子散乱TOFエネルギー・スケールに換算し、かつ、実際の装置エネルギー分解能をconvoluteしたデータ (図3) と比較検討している。³⁾ 実験データと、理論計算の比較から

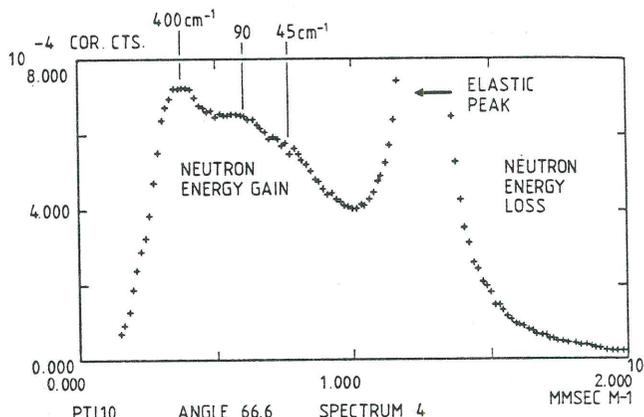


図1. ILLのIN6スペクトロメーターで測定された重水中のBPTIのTOFスペクトル

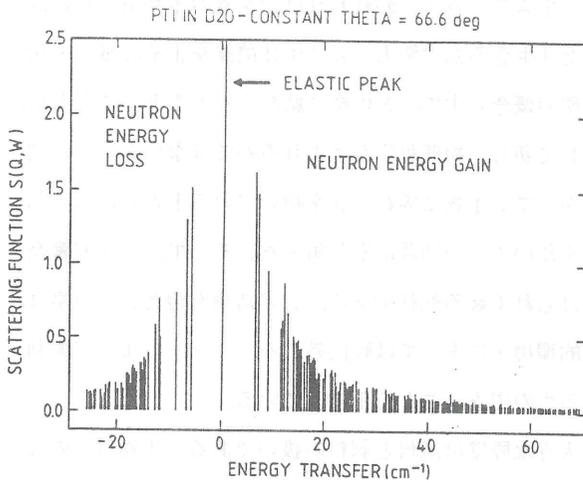


図2. Brooks and Karplus (文献2) のノーマル・モード解析から計算された BPT1 の中性子非干渉性散乱関数。それぞれの縦線は、各ノーマル・モードからの1-フォノン散乱の強度を表わす。

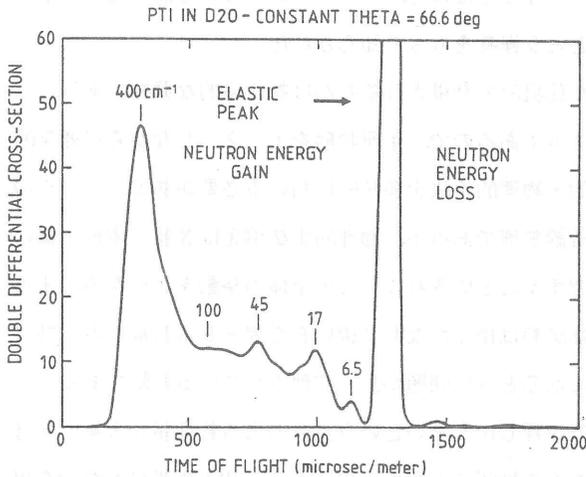


図3. 図2と同じ内容をTOFエネルギー・スケールに換算し、且つ図1と同じ実験条件での分解能関数でconvolutedしたもの。数値を示したピークは対応する振動状態密度の寄与を示す。

明らかなことは、単純なノーマル・モードの計算結果は、直接実験結果を説明するには不十分であり、特に理論的に予測された低周波ノーマル・モードは観測されていない。

我々のグループでも、生体高分子の協力的低周波モードの測定(干渉性散乱)を目指して、実験技術面⁴⁾及び生体物質試料作成の双方から準備を進めている。

[参考文献]

- 1) B. Jacrot, S. Cusack, A. J. Dianoux & D. M. Engelman, Nature (London) 300 (1982) 84.
- 2) B. Brooks and M. Karplus, Proc. Natl. Acad. Sci., USA 80 (1983) 6571.
- 3) S. Cusack and J. Smith, in EMBL Research Reports, 1983 p.145.
- 4) Y. Ito, Tech. Report ISSP, NO.1551 (1985).

神 経 興 奮

電子技術総合研究所 松本 元

物理屋がわざわざ生物の世界に足を踏み入れるそもその動機は何なのだろうか。物理屋にとっても生き物が不思議に感じられるのであれば、物理の概念の中で「生きている」というのを

どう説明するかという問題設定があろう。「生きる」為に、われわれは物を食べる空気を吸い排出するという努力を つづけている。こうした「生きる為の努力」と「生体機能を正常に維持・発現させる（生きている）」ことが直接物理の概念の中で、どの様に結びつけることができるか、このような結びつける努力の中でひょっとして新しい物理哲学が生まれるのではないかと、この期待感から物理屋の多くはまずぼんやりとであっても生物に憧れの念を抱いていると思われる。私もそうであって、ヤリイカの巨大神経線維を用いてこの問題に取り組んだ。そして、神経興奮発現が、非線形非平衡系での電流によって助けられて起る転移である、との結論を得た。この事は、神経細胞が基本的に振動子であって、生理的環境下にあっては膜内外のバッファーによって振動（興奮）が起らない、ように調節されているものであることを示唆している。

物理から生物への転向で実験面での最も大きな障壁は試料と試料の扱いである。生物科学の最も魅力的な問題は細胞レベル以上にあるので、どうしても試料（動・植物）を何らかの意味（生理学的・生化学的など）で独自に調整する必要がある。同じことは物性物理でも結晶作製があるが、転向してしばらくはとまどいがあるだろう。しかし、物理学でも生物学でも良い試料を常に手にしているということは研究遂行上極めて重要なことなので、このやっかいな問題は生物に本格的に転向したとき、ヤリイカの飼育でいやと言う程身をもって知らされた。

生体の機能が分子のレベルからどのような仕組みで発現されるのかは物性論的な興味である。この場合、解明すべきは機能発現のメカニズムであるので、生理状態をモニターしながら形態学的・生化学的・分子遺伝学的・細胞生物学的・物理的手法を多角的に用いる必要がある。これらの多くの手法を自由に一研究室で行うのは所詮無理であるが、物理的手法例えばX線や中性子線の回折・散乱などは限られた情報を深く追究することに秀れていても全体の挙動を大づかみにするのは不得手であり小回りもきかない。生体試料は穏やかな取り扱いを必要とし水溶液に取り囲まれている。この為、物理屋の出番が必要になるときは問題が良く整理されている段階である。この意味で、ドロドロした中から問題の大筋を探し出したいという意欲のある物理屋が大物に転身するには彼のもつ背景をすべて投げ打つて身を投ずる覚悟が必要である。我々も神経興奮の発現の分子レベルでの機序を解明する研究を行っているが、他の研究室との共同研究によって上記のすべての手法を採用している。私自身も細胞融合技術を教わりモノクローン抗体作りを行っている。そして、神経膜の膜裏打ち細胞骨格の生化学と形態およびその生理的役割の解明を つづけている。

最近になって、神経系の研究からバイオコンピュータ作りへとさらに展開している。脳の情報処理の妙をコンピュータ工学に生かそうというのである。ここで注意しているのは、脳の情報処理はある側面では極めてすばらしいものであっても、脳はあくまで個体の維持管理の為に作られたもので工学的にみると欠点も多い、ということである。この為、脳と似たものを作っても工学

的商品価値がない。これは鳥研究から飛行機が開発された訳ではないのと同じである。ここでは、まったくの工学研究で脳はこの為の1つの足場にすぎない。

DNA二重らせんの集団モードと水和水

お茶の水大 理 富 永 靖 徳

DNAはその二重らせん構造を安定化する為に多量の水和水をもっている。またこの水和水は、二重らせん骨格に強く結合している第1水和水と、第1水和水にゆるく結合している第2水和水の2層の構造をしている。第1水和水の層ができるとDNAはA型になり、水和水が増えて第2水和水の層ができるとDNAはB型になる。ところで、DNAにはA型B型をとわず、丁度結晶での格子振動の振動数領域に集団振動モードが存在し、これが低周波ラマンスペクトルに現われる。このうち最低周波数の集団モード (lowest-lying mode) は、DNAの conformationのみでなく、水和水の量とその状態によって著しく影響を受ける。

DNAの水和水の状態が lowest-lying mode のスペクトルプロファイルにどのように影響するかを見る為に、40 w/w % B型DNAゲル (第1および第2水和水をもつ) の低周波ラマンスペクトルを、0℃ (273K) から-140℃ (133K) まで温度を下げて測定した (図1(a))。第2水和水が凍ると思われる-20℃ (253K) 附近でスペクトル形が急激に変化し、中心成分の緩和型モードの中から振動型モードが現われてくる。また第1水和水が凍ると思われる-90℃ (183K) 附近までピーク振動数が上昇し、それ以下では、振動数がほぼ一定になる結果が得られた (図2)。このラマンスペクトルの温度変化は、以下に述べるようにDNAの最低周波集団モー

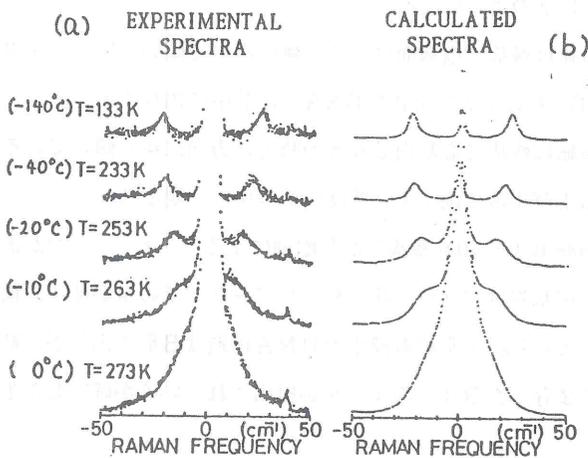


図 1

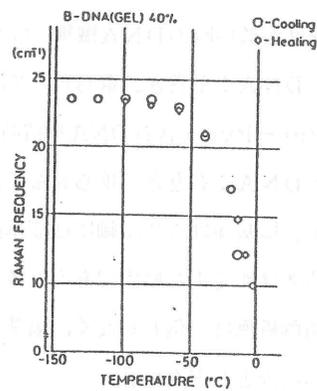


図 2

ドと第2水和水の緩和モードとの結合モデルでよく説明される。この結合モデルでの動的感受率は、

$$\chi(\omega) = \left(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma - \frac{\delta^2}{1 - i\omega\tau} \right)^{-1}$$

で与えられる。ここで、 ω_0 は固有振動数、 γ は減衰定数、 τ は緩和時間、 δ^2 は結合定数である。この感受率を用いて、ラマン散乱のスペクトル強度

$$I(\omega) = K(n(\omega) + 1)\chi''(\omega)$$

を計算したのが図1(b)である(ここで $n(\omega)$ はボーズ因子、 K は定数である)。すべての温度で測定スペクトルの特徴をよく再現している。この解析から得られた緩和時間は、 $\tau(0^\circ\text{C}) \sim 4 \times 10^{-12}\text{sec}$ 、 $\tau(-40^\circ\text{C}) \sim 3 \times 10^{-11}\text{sec}$ となり、 -20°C の前後で約1桁変化している。これは、第2水和水の凍結過程と対応していると思われる。また固有振動数 ω_0 は、 -90°C まで上昇しそれ以下ではほぼ一定になるが、これは第一水和水の凍結過程を反映しているものと思われる。このようにして、DNAの最低周波集団モードのスペクトルプロファイルより、DNAとその水和水のダイナミックを明らかにすることができる。

情報に依存したDNA構造とその意味

東京大学 薬学部 西村善文

最近のDNAのX線結晶構造解析の結果によると、DNAの構造は、その塩基配列や環境に依存して大きく変化する事が分ってきた。DNAの構造には大別して、A形、B形、Z形の三種類がある。¹⁾ その構造的特徴を要約すると以下のようになる。

A形DNA：右巻き二重らせんで、1回転11残基で塩基面はらせん軸に沿って傾いている。相対湿度が低い時のDNA繊維、およびGG/CC塩基対を含むDNA単結晶中に出現する。

Z形DNA：左巻き二重らせんで、1回転12残基で塩基面はA形の時と逆方向に少し傾いている。Pur-Pyrを含むDNA単結晶中、および非常に高イオン強度の溶液中に出現する。

B形DNA：右巻き二重らせんで、1回転10.0~10.8残基と塩基配列によるバリエーションがある。塩基面はらせん軸にほぼ垂直で、塩基対はプロペラ状にねじれており、その事が種々の構造多様性を生む原因であると考えられている。通常の溶液中のDNA構造はB形であるが、結晶解析例は一例しかなく、塩基配列に依存した数多くのモデルが提出されているが確定したものはほとんどない。

上記のような多様なDNA構造の変化を検出する手段として、ラマン分光は非常に有効である事が分ってきた。しかも、構造とラマンスペクトルの相関が、系統的に約30種類の核酸モノマーの

単結晶のラマン分光の研究から得られるようになった。^{2),3)} これらの系統的なラマン線と局所構造の相関を使う事により、溶液中の塩基配列に依存したDNAの局所構造を求める事が出来た。⁵⁾ 以下その要約を簡単に示す。

1. $(\dots GCGCGC\dots)$: 低イオン強度でGとCの局所構造が異なる交互B形構造で、リン酸部の骨格構造はGC間もCG間もほぼ同一であった。この構造を B_{GC} とする。高イオン強度ではZ形になり、しかも $(CGCGCG)_2$ のX線結晶解析と同じ局所構造をもち、リン酸部の骨格構造は結晶中の Z_I 型であった。
2. $(\dots^m CG^m CG\dots)$: 低イオン強度のGとCの局所構造は B_{GC} と同じで、リン酸部の骨格構造に若干の変化が見えた。高イオン強度下のZ形のGとCの局所構造も上の場合と同じだが、リン酸部の局所構造は Z_I 型に Z_{II} 型が混在している事が考えられる。
3. $(\dots GGGG\dots) \cdot (\dots CCCC\dots)$: 低イオン強度下のGとCの局所構造は B_{GC} と同じだが、リン酸部の骨格構造はG鎖とC鎖で異なると考えられる。高イオン強度下では、完全にA形になり、溶液中でB→A構造転移を初めて見つけた。⁷⁾
4. $(\dots GGGG\dots) \cdot (\dots^m C^m C^m C^m C\dots)$: 低イオン強度でも若干A形が混在し、Cのメチル化はA形を安定化する事が分った。
5. $(\dots ATAT\dots)$: 低イオン強度でAとTの局所構造は同じであった。しかし、リン酸部の骨格構造は二成分あり、ATの間とTAの間が異なる、 B_{GC} とは別の交互B形構造だと考えられる。これを B_{AT} とする。高イオン強度でも大きな変化はなく、若干骨格構造に変化がみられた。
6. $(\dots AAAA\dots) (\dots TTTT\dots)$: AとTの局所構造は同じであるが、リン酸骨格はA鎖とT鎖で異なる。高イオン強度にすると、Aの局所構造に若干他のコンホマーが混在したがTの局所構造はほとんど変化しない。

以上の実験の他に、オリゴDNA (GC系4種類, AT系5種類)の実験を行ない、塩基配列と構造の相関を系統的に見出しつつある。

上記、塩基配列に依存したDNA構造は、塩基特異的な蛋白質の認識において重要である事を、次の点で見出した。

1. 制限酵素の切断箇所は、DNAの特異的構造部位でおこる。^{4),6)}
2. プロモーターの特異構造をRNAポリメラーゼは認識している可能性がある。

[参考文献]

1. W. Saenger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer-Verlag, New York, (1984).

2. Y. Nishimura, M. Tsuboi, T. Nakano, S. Higuchi, T. Sato, T. Shida, S. Uesugi, E. Ohtsuka, and M. Ikehara, *Nucleic Acids Res.*, 11, 1579-1588 (1983).
3. Y. Nishimura, M. Tsuboi, and T. Sato, *Nucleic Acids Res.*, 12, 6901-6908 (1984).
4. Y. Nishimura and M. Tsuboi, *J. Biochem.*, 96, 1807-1811 (1984).
5. Y. Nishimura, C. Torigoe, M. Katahira, and M. Tsuboi, *Nucleic Acids Res. Symp. Ser. No.15*, 147-150 (1984).
6. Y. Nishimura, *Adv. Biophys.*, vol. 20, 59-74 (1985).
7. Y. Nishimura, C. Torigoe, and M. Tsuboi, *Biopolymers*, in press.

二重ラセンの動き

新技術開発事業団 芦川 育夫

2本鎖DNAの内部運動は現在までNMR, ESR, ケイ光回転緩和などの手法により研究されてきた。その結果, DNA鎖は溶液中では種々の時間領域において内部運動を起しており, きわめてflexibleな分子であることがわかってきた。筆者は, DNAにケイ光性色素であるエチジウムブロマイドを挿入させ, 色素のナノ秒領域の動きをケイ光回転緩和で測定することにより, 本体のDNAの内部運動を調べた。さらに, この手法を生体物質中のDNAに適用することにより, DNA-タンパク質相互作用やDNA-タンパク質複合体の高次構造(あるいはDNAのパッケージング)に関する情報を得ることができた。実験はDNA中に挿入された色素を偏光したパルス光で励起し, 発光するケイ光の偏光的異方性 $r(t)$ (アニソトロピー)の減衰から, 動きに関する情報を得た。

1 溶液中に単離されたDNA

溶液中のDNAにエチジウムを挿入させそのアニソトロピーを測定すると, 図1の点線のような減衰を示す。この減衰は, いくつかの証拠からDNA鎖の内部運動による減衰であると言える。この内部運動がどのようなモードのものであるかは現在確定されていないが, DNAのねじれ運動によるものである可能性が高い。

2 DNA-タンパク質相互作用(ヌクレオソームコア上のDNA)

真核生物の核内のDNAはヒストンという一群の塩基性のタンパク質と相互作用してクロマチンとして存在している。クロマチンはヌクレオソームという単位の連なりによってできてい

る。ヌクレオソーム上のDNAがヒストンとの程度強く相互作用しているかはヌクレオソーム構造の生物的役割を考える際に重要な問題である。相互作用の強さはヌクレオソーム上のDNAの内部運動のおこりやすさに反映されているはずである。ヌクレオソーム上のDNAにエチジウムを挿入し、その動きを測定したものが図1実線である。減衰はコア全体の動きとDNAの内部運動の重なりによると解釈できる。理論的解析により、ヌクレオソーム上のDNAは数点でのみヒストンと相相互作用しており、他の部分は比較的自由的な状態で存在していると結論づけられた。

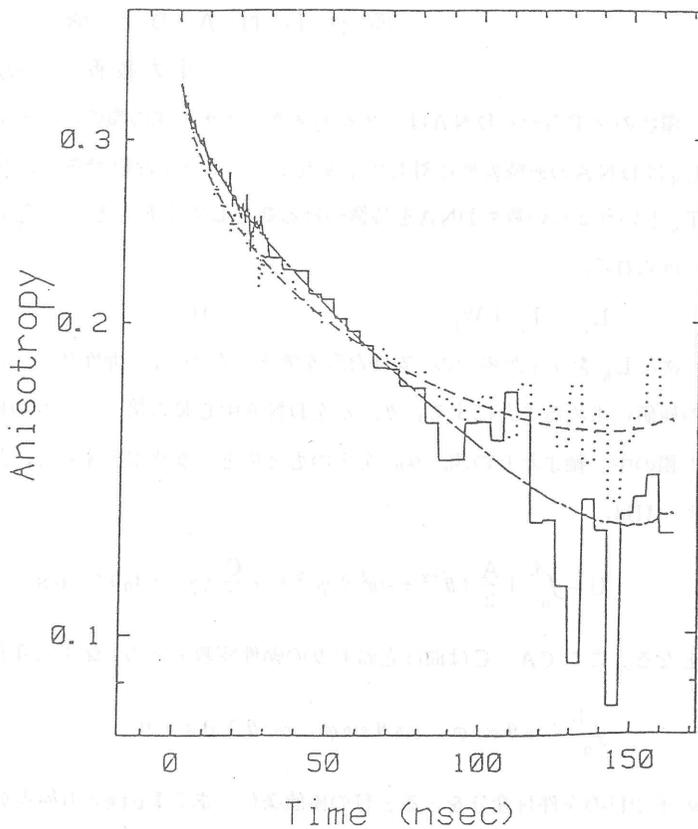


図1. ウシ胸 から抽出した遊離DNA (点線) およびヌクレオソームコア中のDNA (実線) に挿入されたエチジウムブロマイドのアニトロピー減衰曲線, 破線, 鎖線はそれぞれの減衰曲線に対する解析曲線。

3 DNA-タンパク質複合体の高次構造

クロマチン鎖は細胞核内ではラセンを巻いて(ソレノイド構造)存在している。この高次構造の安定性が細胞の種類により異なっているかは、電顕などを用いて調べられてきたが、差を見出した例はない。筆者は回転緩和法を用いて異なる種類の細胞中のクロマチン鎖のDNAの動きを調べることにより、細胞の違いがクロマチン鎖の高次構造の安定性に反映していることを見出した。また、体細胞が精子に分化していく際のDNAのパッケージングの変化も見ることができた。

環 状 D N A の 形 態

東大教養 鶴 秀生, 和達 三樹

環状の2重らせんDNAは、2本のヌクレオチド鎖の環のリンキング数 L_k で分類できる。 L_k はDNAの連続変形に対して不変なトポロジカルな数である。ライジン数 W_r 、ツイスト数 T_w という2つの数もDNAを特徴づける数として定義できる。 T_w 、 W_r は L_k と次の式で関係づけられる。

$$L_k = T_w + W_r \quad (1)$$

次に L_k を与えた場合の、安展な形を考えるために、弾性体モデルを導入し、弾性エネルギーの極値に求めることにする。 θ 、 φ をDNA中心軸の接ベクトルの極角、 φ を一つのヌクレオチド鎖の中心軸まわりの角、 α_0 をそのもともとの変化率とすると、長さ L のDNAの弾性エネルギー U は、

$$U = \int_0^L \left\{ \frac{A}{2} (\theta'^2 + \sin^2 \theta \varphi'^2) + \frac{C}{2} (\varphi' - \alpha_0)^2 \right\} ds \quad (2)$$

となる。ここで A 、 C は曲げとねじりの弾性定数である。閉じる条件

$$\int_0^L (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta) ds = 0 \quad (3)$$

の下で U の条件付変分をとると U の極値条件であるEuler方程式が得られる。

$$A (\sin \theta \cos \theta \varphi'^2 - \theta'') - \lambda \cos \theta \cos \varphi + \mu \sin \theta = 0 \quad (4)$$

$$A (\sin \theta \varphi'' + 2 \cos \theta \varphi' \theta') + \lambda \sin \varphi = 0 \quad (5)$$

$$C \varphi'' = 0 \quad (6)$$

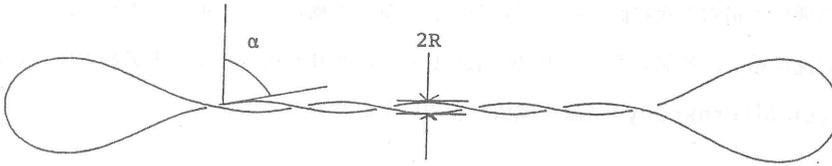
(6)よりただちに $\varphi = \alpha S$ が得られる。よってねじれのエネルギー U_+ は(1)、(2)を使って

$$U_+ = \frac{2\pi^2}{L} C (\Delta L_k - W_r)^2 \quad (7)$$

となる。ここで $\Delta L_k = L_k - \frac{L\alpha_0}{2\pi}$ である。(4)、(5)の解については、DNAが同一平面上にある場合は厳密解として、円かだ円関数で表わされる8の字形となるものがあることがわかった。それらのまげのエネルギー U_0 と W_r を使い、(7)の式を利用すると、 $|\Delta L_k| > 0.5 + 0.92 A L$ になると8の字形の弾性エネルギーが円よりも低くなり、DNAの形態の変化を弾性論的に示すことができた。また図のような形をしたときの弾性エネルギー U は、

$$U = \frac{C}{L} \left\{ r \frac{\cos^4 \alpha \xi'}{2R^{1/2}} + r \frac{16(2K(h) - \delta)^2(2h^2 - 1)}{1 - \xi'} \right\}$$

$$+ 2 \pi^2 \left(\Delta L_k + \frac{\xi' \cos \alpha \sin \alpha}{2 \pi R'} \right)^2 \} \quad (8)$$



$$R' = R/L$$

図1. Schematic representation of highly supercoiled DNA. R and α are the radius and the Pitch angle of the helical part, respectively.

で与えられる。ここで ξ' はらせん部に費やされる長さを L で割った量、 h は両端のカーブの形をきめるだ円関数の引数である。 α と δ は k によって定められるので、 U には5つの独立なパラメータがある。 R' 、 ΔL_k 、 $r = \frac{A}{C}$ はDNA固有の量なので、それらを与えたとき k 、 ξ' を変化させて、エネルギーの極小を与える形を見つけることができた。ここでも L_K の変化によってDNAの形が変化することがわかった。このような簡単なモデルとトポロジーを使って、DNAの形態の変化を説明することができた。

[参考文献]

- 1) M. Wadachi and H. Tsuru : Physica D (to appear).
- 2) H. Tsuru and M Wadachi : Preprint.

電子顕微鏡法とX線回折法による筋肉フィラメントの構造解析

東大・理 若林健之

筋肉の収縮は細いフィラメントとミオシン分子(S1)の相互作用で生じる。

そこで、その分子メカニズムを実体をとらえつつ明らかにするには、細いフィラメントとミオシン分子が相互作用している際の三次元的構造を知ることが重要な前提となる。

我々はこれまで細いフィラメントとミオシン分子(S1)の複合体の負染色法による電顕像から、その三次元構造を 15\AA の分解能で明らかにしてきた。この構造が生状態を反映していることを確かめるために、三次元的再構成像のフーリエ変換と、X線回折パターンを比較することを行い、よい一致を示すことを知った。このことは負染色法と最少電子線量法(試料 1\AA^2 当り、電子10個照射するのみで撮像する)を組合せて得られる像は生状態をよく保存していることを示している。

この複合体の三次元像と、細いフィラメントのみの三次元像とを比較し、細いフィラメントと

ミオシン分子 (S1) の相互作用の様式を知ることができた。更にアビジン・ビオチン系を用いた分子標識法により、ミオシン分子の特定部位を可視化することに成功した。

生の状態での構造を更に直接的に明らかにし、刻々の構造変化を追跡するため、試料をミリ秒以内に急速凍結し、低温ステージ上 ($\leftarrow 150^{\circ}\text{C}$) で、水和を保ったまま電顕観察する Cryo-electron Microscopy (低温電顕法) を用いた研究を進めている。

[参考文献]

- 1) Toyoshima & Wakabayashi (1985) J. Biochem. 97, 219.
- 2) Toyoshima & Wakabayashi (1985) J. Biochem. 97, 245.
- 3) Sutoh, Yamamoto & Wakabayashi (1985) J. Mol. Biol., 178, 323.
- 4) Yamamoto, Tokunaga, Sutoh, Wakabayashi & Sekine (1985) J. Mol. Biol., 183, 287.

筋収縮におけるメカノケミカルカップリング

阪大・基礎工 柳田 敏雄

筋収縮はアクチンとミオシンフィラメントの滑りによって起るが、その分子メカニズムはほとんど解っていない。これまでミオシン分子の頭部の回転運動がアクチンフィラメントをたぐり寄せることによって滑りが生ずるとする“クロスブリッジ回転説”が一般教科書に載るまでに広く信じられて来た。しかし、1984年のゴードン会議でその実験的根拠はなく、この件に関しては振出しに戻ったことが確認された。又それまでミオシンクロスブリッジ一辺倒であったが、我々が長年主張してきたアクチンの役割が注目されるようになった。

タンパク分子の構造変化とともにもう一つの重要な問題は1 ATP サイクル中にどの程度の距離の滑りが生じるのかということである。クロスブリッジ回転説によれば距離に上限があり、それが約 80 \AA と推定されてきたが、直接的実験根拠はなく、もう一度検討してみる必要がある。本研究では、1分子のATPが加水分解される間にミオシンによって引き起こされるアクチンフィラメントの滑走距離を次のようにして求めた。

カニの足のグリセリン筋より筋原線維を調製し、 Ca^{2+} -activated neutral protease (CANP) trypsin によって完全にZ帯を取り除いた単一サルコメアを得た。このようにして調製された単一サルコメアをRelaxing solnに移すと細いフィラメントは太いフィラメントから解離して、溶液中に分散した。分散したフィラメントは決して2本以上の束になっていることはなく、完全に1本のフィラメントが存在していることをレーザー蛍光顕微鏡で確認した。このことは、この単一サルコメアでは、もう細いフィラメント間を継いでいる物質はないことを

意味している。このサルコメアを用いて太いフィラメントに沿って走る1本1本の細いフィラメントの速度と、滑走中のATP分解速度を測ることができる。細いフィラメントの滑走速度はFアクチンをPhalloidin-tetramethyl-rhodamine (PDTMR)で特異的にラベルした後、倒立蛍光顕微鏡で直接測定した(図1)。カニの筋肉を用いた理由は、サルコメア長が3倍近くあり今の測定に有利であるからである。これとは別に、滑走速度を光散乱法によっても測定した。細いフィラメントの滑走速度は5℃で約5 μm/s, 15℃で20 μm/sであった(表1)。ATP分解速度は、PKとPEPをカップルさせてpyruvateの解離速度より求めた。滑走中のATP分解速度は5℃で1.0 s⁻¹, 15℃で4.1 s⁻¹であった。この分解速度は短縮が完了してしまっただけでは10分の1程度に減少した。これらの値を使って、1 ATPサイクル中の滑走距離を次のようにして求めることができた。

1本の細いフィラメント上で1秒間に起こるATP分解の回数, N_{ATP}は、

$$N_{ATP} = \left(\frac{1}{2} Nm \times V_{ATP} \right) / r = (470 \times 1.0^{-1}) / 6 = 78 s^{-1}$$

と計算される。Nm: overlap regionにある太いフィラメント1本当りのミオシン分子の数, r: 細いフィラメントと太いフィラメントの数の比。

滑走距離, Mは

$$M = V_s / N_{ATP} = 4.7 \mu m s^{-1} / 78 s^{-1} = 600 \text{ \AA}$$

と求まる。この値は前の回転説で推定される80 Åよりずっと大きな値である。このような小さな分子の運動の場合慣性力は働かない (relaxation time < ns) ので、ミオシン頭部のキックによってジャンプして移動することは不可能である。又、サルコメア内の空間はぎっしりミオシン頭部とフィラメントによって埋められているので、hydrodynamic couplingによって一本のフィラメントの運動が他の何本かのフィラメントを動かすことはありそうにない。

これらの結果は、1 ATPサイクル中にミオシン頭部はFアクチン上を600 Å又はそれ以上も滑るといふクロスブリッジ回転説では全く説明し得ない重大な結論を導く。クロスブリッジは回転しないという前の結果とこの結論に基づいて我々は図2に示したような新しい滑りメカニズムを提唱する。

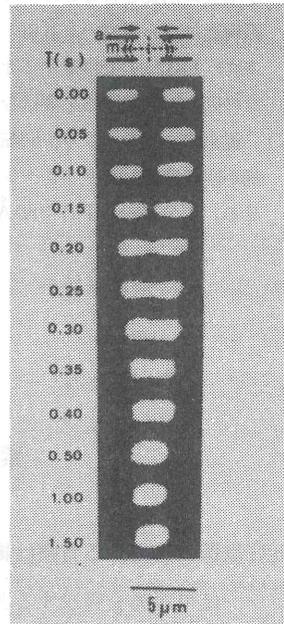


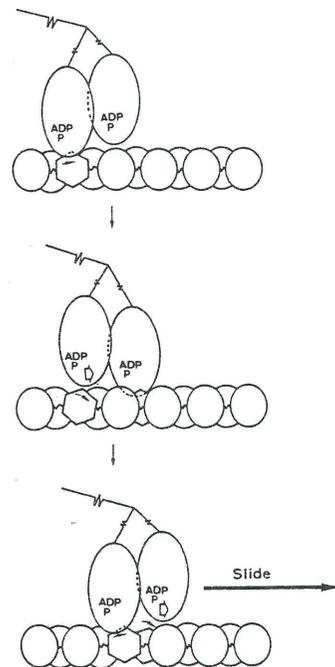
図1. 単一サルコメアTが短縮しているところの連続蛍光顕微鏡写真。PDTMRラベルした細いフィラメントのみが明るく映っている。短縮はT = 0sでATPを加えることで開始した。T = 5℃ (Yanagida, et al. Nature, 1985)

表 1.

T (°C)	Sliding velocity of thin filament, V_s ($\mu\text{m/s}$)		ATP pass rats, V_{ATP} (ADP mole/m γ asin mole/s)	Sliding distance of thin filament / 1 ATP cycle, $M(A)$	
	L. S.	O. M.		O. S.	O. M.
5	5.3 \pm 0.7	4.7 \pm 0.8	1.0 \pm 0.3	680 \pm 240	600 \pm 230
15	20 \pm 2.0		4.1 \pm 0.5	650 \pm 170	

図2. 新しい滑りメカニズム

- (a) ミオシン・ADP・P中間体の結合はアクチンモノマーに小さな回転又は変形を引き起し、この変化がFアクチンの極性に従って一方向に伝播する。この伝播に来るようにしてミオシン分子は滑って行く。ここでは一応2つの頭部が順番に結合解離を繰り返して進んで行くようにしている。1分子のATPのエネルギーはミオシンがFアクチンの約1ピッチ(720Å)又はそれ以上を滑る間に小刻みに消費されることになる。Fアクチンのラ線構造はゆらぎ易い (Egelman et. al. Nature 1982) ので滑走中ミオシン頭部がFアクチンの回りを回転する必要はない。
- (b) 従来のクロスブリッジ回転モデル・ミオシン頭部が回転運動してFアクチンを約80Åをたぐり寄せる。1分子のATPで80Åの滑りが起る。



紫膜の光電変換機構

東北大学理学部物理学教室 徳永史生

高度好塩菌の産生する紫膜は細胞膜の一部を形成し、それに含まれる唯一の蛋白質バクテリオロドプシンは可視光を吸収すると、そのエネルギーを用いて、プロトン細胞内から中へ汲み出す。すなわちバクテリオロドプシンは光エネルギーをプロトンの濃度勾配という電気化学的エネルギーに変換する一種の生体エネルギー変換器である。

生体には多くのエネルギー変換器があるが、多くの場合、数種類の蛋白質の複合体として機能している。バクテリオロドプシンは一本のペプチド鎖と補欠低分子レチナルとからなる比較的単純な系だけでエネルギー変換を行う。蛋白質の物理的性質の1つとしてこのようなエネルギー

変換機構が実現しているのであるから、バクテリオロドプシンのような単純な系でその機構を解析すれば、もっと複雑な系での現象の理解の助けになるだけでなく、蛋白質の機能発現のもとになっている物理的性質を知ることができると思われる。

バクテリオロドプシン中には7本の α -ヘリックスがあり、それらは膜を貫いて存在しており、プロトンは、 α -ヘリックスの間のアミノ酸残基側鎖の間を伝わって動いて行くと考えられる。そこで、光反応中にどのアミノ酸残基側鎖がどのように変化しているかを明らかにする必要がある。

種々のアミノ酸残基側鎖を化学修飾すると、チロシン残基の場合にバクテリオロドプシンの色が変化したので、このことからチロシン残基と発色団レチナールとが相互作用していることが明らかであり、逆にレチナールが光吸収した時に、チロシン残基に変化が誘起される可能性を示している。

そこでチロシン残基に注目し、テトラニトロメタン ($C(NO_2)_4$) によるチロシン残基のニトロ化反応を利用して解析した。遊離のチロシン残基の場合、プロトンが解離している場合にのみニトロ化される。すなわちそのプロトンの解離の pK は約10であるので、 pH 6 付近ではニトロ化されないことを意味する。バクテリオロドプシンの場合も pH が6 付近で暗中にはニトロ化反応が進まないが、光照射するとニトロ化される。この現象を解析した結果、26番目と64番目チロシン残基が光ニトロ化されることが分かった。すなわちこれらのチロシン残基は光によって pK が低下していることを示している。これらのチロシン残基は光照射により、26番目チロシンは7 付近まで、64番目チロシンは3 以下まで pK 値が低下することが分かった。

この結果から、光によってレチナールの π 電子が励起され、それがチロシン残基の電子状態を変えて pK 値を低下させる、その時チロシン残基の存在位置によって pK 値の変化が異なり、それらの pK 値の差によってプロトンが動くという1つのモデルが考えられる。

紫 膜 の 螢 光

理化学研究所 神 山 勉

紫膜は光エネルギーを電気化学エネルギー変換する機能をもつ、紫膜とは高度好塩菌中に見いだされる生体膜で、バクテリオロドプシン (bR) と呼ばれる視物質様蛋白質とわずかの脂質とから構成される。この蛋白質には一個のレチナール色素が含まれており、可視域に強い吸収帯を示す。紫膜を光照射すると bR の光化学反応サイクルが始動し、プロトンが膜を横切って能動的に輸送される。ここでは、紫膜の光エネルギー変換の初期過程、時間スケールでいえば光励起後フェムト秒ないしピコ秒の間に起こる事象を考察する。

紫膜中のレチナールは近赤外域に弱い蛍光を発する。この蛍光を調べることにより光励起直後

の反応機構を推定できる。pH 3 くらいで吸収極大のシフトを伴う酸性転移を起こし、これを境に室温で観測される蛍光の特徴が大きく変わる。中性域での蛍光量子収率は 0.00025 と一定であるが、酸性転移すると数十倍増える。中性域で観察された大きなストークス・シフトが消失し、励起状態におけるエネルギー緩和が小さくなる。また、中性域で紫膜を冷やすと、吸収スペクトルはあまり変化しないが、蛍光収率は 150 K くらいから急激に増大しはじめ、同時にストークス・シフトは小さくなる。

酸性転移はレチナールの末端（正に荷電）の近傍に存在する負電荷を帯びたアミノ酸残基の中性化によるとされている。また、b R から最初の K 中間体への過程でレチナールの異性化（トランス型から13-シス型）が起こり、その収率は 0.3 で温度に依存しないことや、励起状態にあるレチナールは大きな永久双極子モーメントを獲得するという実験結果などが報告されている。

これらを考慮すると、次のような仮説をたてることができる：レチナールを励起するとその電子密度分布が大きく変化し、レチナール近傍に存在する電荷が移動し、次いで、レチナールの異性化が起こり K 中間体が形成する。酸性域ではレチナール近傍の重要な残基が中性化されており電荷移動は起きない。電荷移動は熱的にも量子論的にも起こりうるが、熱的過程は低温で凍結する。低温では電荷移動が律速となり、蛍光のストークス・シフトが小さくなる。電荷移動の収率は低温でも 1 に近く、K 中間体の生成収率は異性化の収率で決まる。電荷移動と異性化の二つの反応がセットで、レチナール末端の正電荷とその対イオンが分離される。つまり、光エネルギーはまず静電エネルギーの形で蛋白質内に蓄えられる。

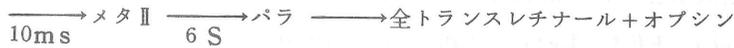
ピコ秒レーザーを用いた実験についてふれると、蛍光寿命および K 中間体の生成速度に関して混乱した値が発表された時期があった。b R の初期過程についても諸説が発表された。しかし、最近の実験技術の改善とともに上述の仮説と矛盾しない値に収束しつつあるように思われる。さらに今後フェムト秒レーザーによる精度の高い測定がなされれば、電荷移動の正体も明らかにされるものと期待している。

「視覚初期過程」

東大・理 大谷 弘之, 小林 孝嘉

視物質ロドプシンは視細胞のうち明暗視に関与する桿体細胞の中に含まれている。発色団11-シスレチナールと蛋白質オプシンから成り、分子量は約 4 万である。ロドプシンの光反応は光吸収による発色団の異性化（11-シスから全トランスへ）より始まり、下に示す一連の反応中間体を経て全トランスレチナールとオプシンに解離する。

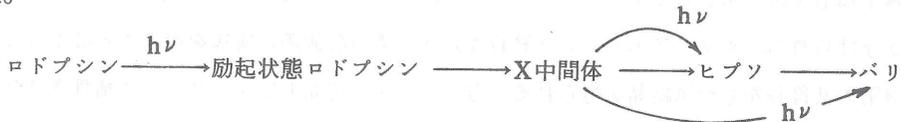




視覚の初期過程とはロドプシンの光吸収から視細胞電位の発生までをあらわす。電位発生にはメタ II が関与しており、発生機構については二つの説（サイクリック GMP 説とカルシウムイオン説）が対立している。一方、励起直後のロドプシンの挙動、すなわちバリの生成以前の反応経路についても研究者間の意見の一致が得られていない。ここでは主にバリの生成以前の過程について議論する。バリの発色団はねじれた全トランス型であることが共鳴ラマン分光より知られており、バリ以前のどの過程で異性化がおきるのか興味深い。またロドプシンの光異性化の収率は 0.67 であり溶液中の 11-シスレチナールの光異性化（約 0.2）にくらべて効率が低い選択性がいかなる発色団—蛋白質相互作用によるものかを調べるためにもロドプシンの励起直後の挙動を追跡することには意義がある。

我々は以前、京大吉澤研と共同でイカロドプシンの 347 nm 光励起によるピコ秒分光を行ないヒプソ中間体（ロドプシンより短波長に吸収極大をもち発色団は全トランス型である）の生理温度における生成（ $<20\text{ps}$ ）ならびにバリへの変化（約 50ps ）を見いだした。^{1),2)} また小林はウシロドプシンの 530 nm 光励起によるピコ秒分光を行ない、やはりバリは約 50ps の時定数でヒプソから生じることを確認し、さらにヒプソの前駆体である X 中間体の存在も確認した。^{3),4)} 一方、吉澤研では最近ウン、イカおよびタコロドプシンの 532 nm 光励起におけるピコ秒分光を行ない、その励起光強度依存性からヒプソは X 中間体（彼らはフォトと命名）の光反応によって生じる副産物であると結論した。⁵⁾

我々は札幌医大津田博士と共同でタコロドプシンの 461 nm 光励起によるピコ秒分光を行ない、X 中間体を励起しにくい条件下ではヒプソは X 中間体の光反応のみでなく熱反応によっても生じることを見いだした。励起光強度依存性の測定結果と数値計算による結果から以下の反応スキームを得た。



X 中間体はバリばかりでなくヒプソにも熱的に変化する。X 中間体はすでに全トランス型の発色団をもつと考えられ、その生成過程および減衰過程の詳細な説明はサブピコ秒分光の課題である。

〔参考文献〕

- 1) Y. Shichida, T. Yoshizawa, T. Kobayashi, H. Ohtani, and S. Nagakura, *FEBS Lett.*, **80**, 214 (1977).
- 2) Y. Shichida, T. Kobayashi, H. Ohtani, T. Yoshizawa, and S. Na-

- gakura, Photochem. Photobiol., 27, 335 (1978).
- 3) T. Kobayashi, FEBS Lett., 106, 313 (1980).
 - 4) T. Kobayashi, Photochem. Photobiol., 32, 207 (1980).
 - 5) S. Matuoka, Y. Shichida, T. Yoshizawa, Biochim. Biophys. Acta, 765, 38 (1984).
 - 6) H. Ohtani, T. Kobayashi, M. Tsuda, and S. Koshihara, Proceedings in "International Symposium on Fast Reactions in Biological Systems", p.98, Kyoto (1984).

ポリエンの光物性

東大・工 十 倉 好 紀

$(-CH=CH)_N$ の構造を有するポリエンでは、 π 電子の非局在性と電子相関が共存・競合しており、その光物性は多くの興味ある問題を含んでいる。多くのポリエン分子は、可視域に強い $\pi-\pi^*$ 遷移 (1B_u) を有しており、これの結合数 N に対する依存性については、古くより実験的・理論的に検討されてきた。しかし、 $N \geq 4$ の分子ではこの 1B_u 遷移の更に低エネルギー側に、二電子励起配置を含む 1A_g 励起状態があり、これが光起励の緩和状態、あるいは光異性化における中間状態として重要であると考えられている。ポリエンの $N \rightarrow \infty$ の極限に相当するのが、よく知られたポリアセチレン $(CH)_x$ であり、この系については近年固体物性的手法による集中的な研究が加えられている。 $(CH)_x$ では上述の非局在性と電子相関の問題に加えて、一次元系に特有な電子—格子相互作用が重要となる。光励起状態およびソリトン生成を含む励起緩和過程についてその一部が明らかにされつつあるが、尚多くの未解決の問題が残されている。

純粋なポリエンではないが、同様の π 電子構造を持つ系としてポリエンではないが、同様の π 電子構造を持つ系としてポリジアセチレン (A型 $\langle C=C-C \equiv C \rangle_x$, B型 $\langle C=C=C=C \rangle_x$) が挙げられる。ポリジアセチレン (PDA) は、適当な側鎖置換基を選ぶことによって、実質上無限の共役長をもつ単結晶が得られる一方、モノマー結晶中にマトリックス稀釈された種々の共役長のオリゴマーも得られる。また基着膜、カースト膜、溶液等多様な形態の試料が作製可能で、基礎的・応用的関心が最近とみに高い。講演では、側鎖基に長鎖アルキル基あるいはアミド結合をもつ PDA が、温度、光、圧力、溶媒等の刺激により A 型—B 型間の主鎖構造の転移を示す例を挙げた。この A—B 転移によって PDA の電子構造 (励起子構造) が変化し、顕著な色調変化が観測される。特にアミド結合を側鎖基にもつ PDA では、主鎖方向に平行な一元的な分子内水素結合が存在し、この結合の on-off が直接にポリマー主鎖構造の変化、ひいては強いて二色性の原因となっている。これは水素結合を有する生体物質の非線形格子の問題とも関連して興味深い。

生 体 系 の 光 物 性

阪大理 榎 田 孝 司

生体物質を物性研究の対象とする場合、それが単なる物質ではなく、機能を有する物質であるという観点を欠かすことはできない。また、生体機能の素過程をマイクロな構造と物性に基づいて解明する研究は今後ますます重要になるものと考えられる。そのような観点から見ると、光を手段として用いることは系を乱すことが少なく、生きた系をも直接に研究の対象とすることができると大変に優れている。さらに色々の分光学的な手法があつて得られる情報が多く、しかもそれが実時間で得られる。感度が高い、エネルギー的、空間的、また時間的に分解能が高いといった特徴もある。特に、時間分解能は 10^{-13} 秒以下にも及び、超高速の過渡現象をも時間的に分けて追跡できる点は著しい特徴である。また分光学的な手段を用いれば、空間的な分解能は光の波長によっては制限を受けず、はるかに細かい所に関しても詳しい情報を得ることが可能である。

我々は、この上なく高感度な光検出法である単一光子計数法とCWモード同期レーザーを組合せたシステムを開発し、10 ps程度の蛍光の減衰時間や蛍光偏光解消の時間特性の測定を行なったほか、30 psの時間ゲートを設けてラマン散乱の測定を行うことにも成功した。このようなシステムを用いれば光でトリガーした反応を 10^{-11} 秒の時間スケールでラマン散乱などの手法により高い感度で追うことができる。例えばヘモグロビンのアロステリック効果の追跡などにも利用することを考えていた。

生きた系が特殊な性質を示すのは明らかであるが、マイクロな素過程に於いて特別な振舞いが見られるかどうかは興味深い。我々は生きたクロレラ中の分子の振動準位の分布がボルツマン分布からずれているという研究を追試したが、それは共鳴ラマン散乱の実験から分布を求める手続きに誤りがあるためで、実際にはそのようなずれは見出されないことが知られた。しかし、細胞の増殖速度が特定振動数の弱いマイクロ波の照射により影響されることは方々で確認されており、これは物性研究の対象となりうるかもしれない。

生体物質の光物性は、これまで秩序構造に関連して大きな成功を収めているが、今後は周期構造をもたぬ系の光物性の研究も重要であろう。それは非周期的な構造の所にこそ生体機能の鍵が秘められている場合が多いからである。いずれにしても、結晶の物性は物理、分子の物性は化学の分野というように分かれるのは望ましくない。特に物性物理サイドから分子の研究を行うことが必要で、それが生体物質を理解する基礎を作ることになるものと思われる。また、新しい情報をもたらす手段の開発も重要であり、例えば光スペクトルの解析や種々の緩和時間測定といった方法により、微量な生体物質の動的構造などに関する詳しい知見を抽出するといった試みももっとなされるべきであろう。

生体にとりこませた色素の分光

阪大・理 木下 修一, 櫛田 孝司

生きたリンパ球にフルオレッセイン色素をとりこませ、抗原やマイトーゲンで刺激すると、リンパ球が活性化させる初期に蛍光の偏光度が変化することが知られている。特に癌患者の末梢血リンパ球では健常人のそれと変化が異なることから、この現象は癌の診断にも用いることができる。

我々はリンパ球中のフルオレッセイン色素の蛍光の偏光度が細胞内にどのような物理量と結びついているかを明らかにするため、ラットやマウスの胸腺リンパ球を試料として実験を行なった。まず、CWモード同期Arレーザーと時間相関単一光子計数法を組み合わせるシステムを用いて、偏光解消の時間依存性を測定した。その結果、溶液中の色素の回転ブラウン運動による偏光解消と異なり、偏光度は初め～360 psの速い速度で減少した後、ほぼ一定になることがわかった。¹⁾ このことから、細胞中の色素は自由な回転ブラウン運動が阻害された状態にあることが推定される。更に偏光度の波長依存性や発光スペクトルのピークシフトなどから、細胞中での色素は蛋白質溶液中と同じように振舞い、色素の一部は蛋白質など細胞内構造に吸着し、大きな偏光度と発光スペクトルの長波長シフトを起こし、他の一部は溶液中と同じように自由な状態にあることがわかった。このことは、二つの偏光成分についての時間分解スペクトルや吸収端励起の発光スペクトル及び二成分モデルを仮定して計算した吸着成分のみの発光スペクトルがそれぞれ一致することからも確かめられる。

このように二成分モデルが成り立つ時には偏光度はその二成分の存在比、励起効率の比、及び全体の偏光度に対する寄与の大きな吸着成分の偏光度により決定される。更に、二成分の存在比は吸着サイトの濃度や結合の強さ、またフルオレッセイン色素のとりこみ速度や洩れ速度などにより決まる。これらの量は吸着サイトの性質を反映し細胞内の構造に関係した量と、細胞の活性に関係した量と言えるので、結局、細胞内の色素の偏光度は構造と活性に結びついていると結論できる。²⁾ このように細胞内のフルオレッセイン色素の分光学的測定から生きた細胞の特徴を推定できるとが確かめられたので、リンパ系の癌細胞と正常胸腺リンパ球について調べてみた。その結果、細胞の構造に関係する量については余り大きな差が見られなかったが、癌細胞では色素のとりこみ速度が極めて速く、洩れ速度が遅いこと、また、細胞内色素濃度に別の機溝による飽和効果が現れることなどがわかった。こうした差が何によるものか、また、リンパ球の活性化初期にどのような物理量に変化するのかという問題については、目下実験を準備中である。

〔参考文献〕

- 1) S. Kinoshita et al., J. Phys Soc. Japan 51 (1982) 598.
- 2) S. Kinoshita et al., J. Luminescence 31/32 (1984) 902.

レーザー分光によるがんの基礎研究

黒田 寛人

レーザーによる生体医学の研究は、大きな期待をもたれているが、実験と理論の対比が十分ではなく、ある意味では、混沌とした、物理、化学、生物、医学の未開拓の境界領域であるといえる。

本研究会で、レーザーによるがんの基礎研究として、1)がん部位よりの蛍光は、がん特異性があるか、又、その機能は何か、及び、2)がん親和性色素を投与したのち、レーザー励起光化学反応により、殺細胞効果を生じせしめる、いわゆる光化学治療の機能とダイナミックスについてを、我々の実験と理論的考察をまじえ、現在の物理面よりの理解を、総合的に述べた。

がんのレーザー励起による発光は、一、二の報告はあるが、がん部位よりの発光が、がん特異性があるかどうか、又、その起因に関しては、全くわかっていなかった。筆者達は、がん移植モードマウスや、担がんラットでの動物実験において、波長可変色素レーザー (450 nm~600 nm) 励起により、がん部位が 630 nm にピークをもつ。特異的な赤色発光をもつことを見出した。この発光は、強い励起波長依存性を示し、その励起スペクトルや蛍光寿命 (10 ns) の解析により、ヘマトポルフィリン等の生体ポルフィリン類であることが結論された。このポルフィリン類は、他よりの投与によるものではなく、自然に蓄積したものであり、アセトンにより抽出できた。この発光の様子は、マウスの種類や、がん種を大幅に変化させても共通に見られ、臨床データとも一致した。

光化学治療として、ヘマトポルフィリンを投与し、その後レーザー光により、活性酸素を生成する機構が考えられ、殺細胞効果と治療に関して、臨床データは多い。しかし、その鍵となるヘマトポルフィンの一重項励起状態から三重項励起状態への *Inter system crossing*、及び、三重項励起状態から、三重項分子状酸素へのエネルギー伝達と、一重項酸素生成に関しては、 $^1\text{O}_2$ に関与するごく少数の生化学的データを除いては、仮説の段階であり、分光学的な実験は、これまでにない。

私達は、ピコ秒レーザー分光法に基き、主として一重項の蛍光寿命、三重項の寿命の溶媒効果、一重項酸素の発光の位相遅延を実験的に調べ、ピコ秒からマイクロ秒域の動的過程を研究した。

理論解析ともあわせ、一重項酸素 $^1\text{O}_2$ の生成濃度は、通常仮定されているよりも、3ケタ程度低い事、その起因は、三重項寿命が、OHを含む溶媒では極めて短くなることによる事を確かめた。いずれにしても、生体では、高濃度の $^1\text{O}_2$ は、期待できず、他の活性酸素 (スーパーオキサイドアニオン ラジカル) との総合的検討が必要と考えている。

光合成膜における電子移動と水分解複合体

広島大・総合科学 豊島喜則

生体内でのエネルギー変換に関与する酸化還元反応は、数多くの酸化還元種が機能的に直列につながった電子伝達鎖によって行われているが、膜はこれら酸化還元体の配列を制御し、初発分子から最終分子への電子移動の効率を上げると同時に、電子の流れにベクトル性を与えている。この電子の流れに共役して、プロトンの移動が膜を介して起り、その結果生じる μH^+ の変化が膜系のエネルギーとして蓄えられる。

ここでは葉緑体チラコイド膜における電子伝達鎖について、その末端に存在する水分解酵素複合体を中心に概説する。

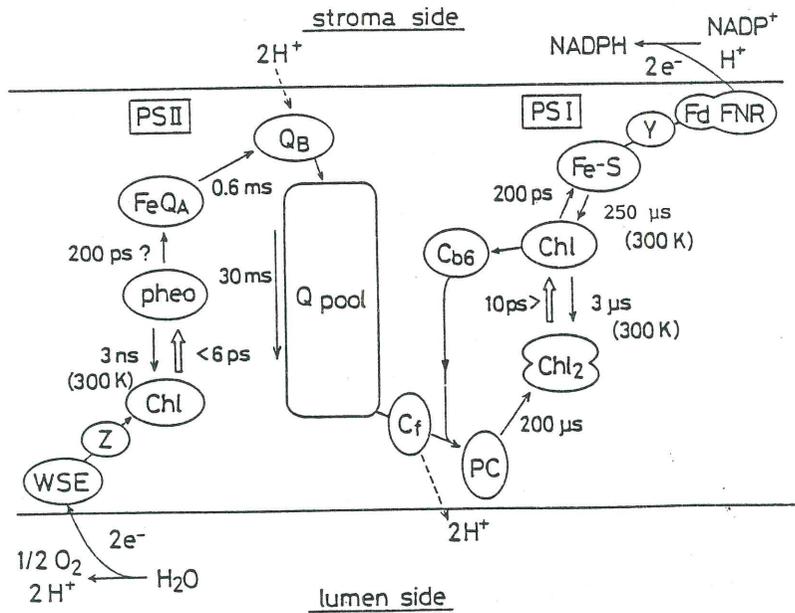


図1. チラコイド膜における電子とプロトンの流れと各過程の所要時間

図1はチラコイド膜における電子の流れを示したものである。この膜系には光電荷分離を行なう2つの光化学反応中心があり、その吸収ピークから P_{700} および P_{680} と呼ばれている。この2つの光化学反応中心と、近傍の電子伝達体を合せて、それぞれ光化学系I (PSI) および光化学系II (PSII) と呼ばれている。水分解複合体 (図1中のWSE) はPSIIの末端に存残する酵素系でチラコイド膜の内側に位置しており、 P_{680} の光酸化により生じた P_{680}^+ ラジカルが水分子を酸化する反応を触媒する。PSIIと P_{680} の数は1対1であり、かつ P_{680}^+ とWSEとの間の電子伝達体は1電子移動の伝達である。一方水分子の酸化は2分子の水が4電子酸化され、1分子の分子状酸素が生成される反応である。このためWSEは何らかの形での4正電荷蓄積機能を持ってい

る。この事は閃光照射の実験からK o kによって見出され、酸化状態を異にする各状態は S_i ($i = 0 \sim 4$) と名付けられている。図2にPS IIを構成する蛋白群を模型的に示した。それぞれに記されている数字はSDS電気泳動法によって求められた分子量であるが、DNA sequenceから得られた分子量とは幾分異なる。分子量47 kDaの蛋白が光化学反応中心 P_{680} を含むもので、その上にpheophytina, 第1安定電子受容体 $FeQA$

(鉄-プラストキノンA複合体)が存在する。

Q_B は第2電子受容体(プラストキノン)で分子量32 kDa蛋白質上に存在し、これを通して電子はキノンプールへと移動する。分子量29および43 kDaの蛋白質は集光および反応中心へのエネルギー移動に携わる成分を結合している。

分子量34 kDaとチトクロート b_{559} を結合している10 kDaの蛋白質の役割については明確ではない。膜のlumen面に存在する分子量18, 23, 33 kDaの3種の蛋白質はWSEのサブユニットであり、この内33 kDaは水分解酵素系の反応中心であるMnの安定化に寄与すると同時に水分解能の機能発現に必須である。

17, 23 kDa蛋白質は機能発現に必要な $C\ell^-$ イオンの反応中心への安定化に関与する成分で、これらの成分を欠く系では水分解のためには高濃度の $C\ell^-$ を要求する。反応中心Mnを結合している蛋白質は

今のところ同定されていず、この酵素系の中心金属イオンの存在状態は他の金属イオン酵素とは可成り異った様式の可能性が強い。He温度近傍でのEPRスペクトルにWSEの S_2 状態に対応するシグナル(2600~4000 Gに亘るmultiline signal)が現われることから、WSE反応中心は2ないし4個のMnから成る複核錯体であることが示唆されている。最近WSEの分子構築および反応の分子機作に関して、再構成法を中心とした生化学的手段とEPRやナノ秒~ミリ秒領域のflash photolysisなどの物理化学的手段を組合せた研究が非常に活発に行われており、近い将来、その全貌が明らかになると期待される。

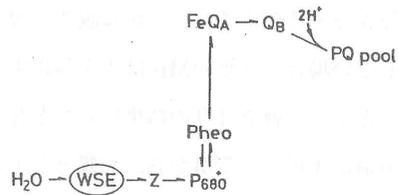
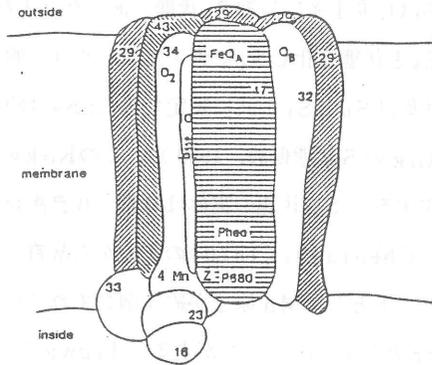


図2. PS IIの構成 白群と分子量

植物は赤色光を用いてどのようにして水を酸化分解しているか？

明大・工 楠 正 美

植物の葉緑体シラコイド膜には光化学系Ⅱと呼ばれる光合成単位粒子が貫通しており、その機能は光を吸収して水を酸化分解し膜の内外に H^+ と電子の電荷分離を実現してATP合成に必要な化学浸透圧を生成することとされている。その基本過程である水分解反応の分子機構を探る手懸りは、水分解が4電子移動を一周期として段階的に起こることの発見である(Joliotら, 1969)。即ち、 O_2 発生系は最初 S_0 状態にあったとすれば、逐次4電子酸化に伴って $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4$ と状態変化し S_4 に到って発エルゴンの O_2 を発生して S_0 に戻るのだが、何故か S_4 以前の状態は S_0 と S_1 が共に安定で S_2 と S_3 は約1~2分の長寿命を持ち S_1 へ逆遷移するのである(KokのS状態仮説, 1970)。このKokの現象論は O_2 発生系をめぐる多くの振動現象をよく説明する。 S_i 状態の実体は酵素-基質複合体の反応中間体であると考えるのが最も自然であるが、Cheniaeら(1970)の実験から基質としての水を吸着する酵素の補欠分子族には正電荷蓄積サイトとしてMn原子が約4個含まれていると考えられる。Mn以外に O_2 発生に必須のcofactorとして Cl^- イオンがある(Izawaら, 1969)。問題は水とMnの相互作用様式とそれに対する Cl^- イオンの関与の有無である。これには種々の可能性が考えられるが、前述のKokの仮説を分子及び電子レベルから説明し得るモデルは極限される。水とMnの間に架橋配位子が存在しない場合、3個のMnは水を酸化するには不十分でも分解する(H^+ を引抜く)には十分であることが分子軌道計算の結果明らかとなった。この事と、わずか4つの S_i 状態のみが安定又は長寿命に実現されることから、触媒としてのMn原子の数は丁度2分子の水を吸着し得る数、即ち2であろうと推定される。更に有害な遊離の活性酸素を発生させないでこれら2分子の水を完全酸化し得るような3つの活性部位モデル、即ち、1)Microsurface model, 2)A pair of separated sites model及び、3)Micropocket modelが考えられた。第2及び第3のモデルは共に約 3.6 \AA のMn原子間距離を持ち、それぞれ $[(bip)_2 H_2 O Ru(III) - O - Ru(III) OH_2 (bip)_2]^{4+}$ 及びcyt C oxidaseの酸化還元中心 $[Fe - (OH_2)_2 - Cu]$ にその例を見出すことが出来る点は興味深い。植物は第1のモデルを採用しているというのが楠の説である。これは2個のMn原子が例えば $di-\mu-oxo$ bridge等によって約 2.7 \AA の距離を保ちつつミクロな触媒界面を形成しその上に水のダイマー分子が吸着され酸化分解されるというモデルである。

このモデルでは各 S_i 状態は2核Mnの電子状態とこれに吸着した $(H_2O)_2$ の酸化・分解中間体により区別される。脱プロトン反応の断熱ポテンシャルの計算には非経験的分子軌道法のプログラムIMSPACKを用い、少くとも第3溶媒殻の水まで考慮する必要があった(水の触媒作用)。特に配位子価は高原子価のMn(IV)を実現するため、界面に垂直な3つのd軌道(d_{xz} , d_{yz} ,

d_z^2) が常に占有されるように選ばなければならない。 $S_0 \equiv [Mn_2 (II, III) : (OH_2)_2]$ を仮定し逐次 4 電子酸化を行うと $S_1 \equiv [Mn_2 (III, III) : (HOHOH)^-]$, $S_2 \equiv [Mn_2 (III, IV) : (HOHOH)^-]^+$, $S_3 \equiv [Mn_2 (III, IV) : (HO-OH)^-]^+$, 及び $S_4 \equiv [Mn_2 (III, III) : O_2^-] \rightarrow S_0 + O_2 - 2H_2O$ を経て S_0 に戻り得る。この分子機構のモデルは、低温の S_2 状態においてのみ観測された ESR 超微細構造スペクトル (Dismukes ら, 1981), 蛍光 EXAFS, XANES 法による Mn 蛋白の局所構造解析 (Klein ら, 1981-5), S_i 状態の相対電荷量の測定 (Witt ら, 1984) 等をほぼ満足に説明できる。今後は、蛋白質部分を含めてモデルを拡張し、オリゴマー-ホロエンザイムの作用機作を明らかにしなければならない。

[参考文献]

- 1) M. Kusunoki, K. Kitaura, K. Morokuma and C. Nagata; FEBS Letters 117, 179-182 (1980).
- 2) M. Kusunoki, In Oxygen Evolving System of Photostythesis (Y. Inoue et al., eds.), pp.165-174, Academic Press, 1983.
- 3) M. Kusunoki, In Advances in Photosynthesis Research (C. Sybesma, ed.), pp.275-278, Martinus Nijhoff/Dr W.Junk Publishers, 1984.

光誘起電子移動反応の機構

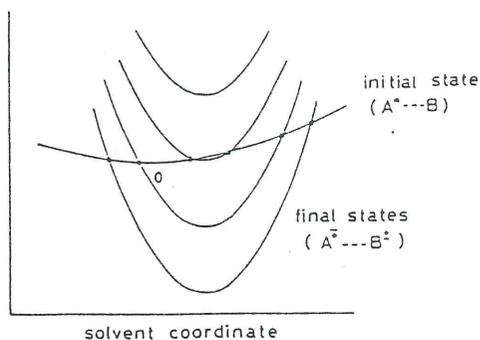
名大・理 垣谷 俊 昭

分子間電子移動は光合成系の反応中心やミトコンドリアの呼吸鎖等で行なわれる最も重要な素反応である。生体外でも、ドナー分子を励起して、アクセプター分子に電子移動をおこさせることが出来る(光誘起電子移動)。このような反応は、通常、極性溶媒中で容易になる。それは、電子移動した状態、すなわち、プラスイオンとマイナスイオンがそれぞれまわりの極性溶媒分子を配向させ、溶媒和エネルギーを獲得するためである。この溶媒和エネルギーの大きさは、ドナーやアクセプター分子の種類にあまり依らない。ドナー分子とアクセプター分子の組み合わせを種々に変化させると、光励起された初期状態と、電荷分離し溶媒和エネルギーを獲得した終状態との間のエネルギー差(エネルギー・ギャップ)が変る。電子移動速度定数をこのエネルギー・ギャップ則と呼ばれる)。その性質は一般に、エネルギー・ギャップが負のとき(昇り勾配)、速度定数は指数函数的に減少し、エネルギー・ギャップが正のとき(下り勾配)、速度定数は最大の値を維持したまま、エネルギー・ギャップが大きくなってもあまり変らない。これに対して、電荷分離にした両種イオンの再結合速度定数は次の性質をもつ。エネルギー・ギャップが正のときは、光誘起電子移動の場合と同様であるが、エネルギー・ギャップが負の大きな値になると、急激に再結合速度定数が減少する。

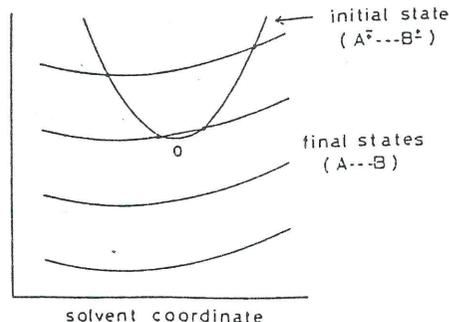
我々は、上の顕著な性質は、極性溶媒の配向に関する特異的な性質から出ていると考えた。すなわち、中性溶媒分子のまわりの極性溶媒分子はランダムな配向を取っているが、荷電イオン分子のまわりの極性溶媒分子は配向に対して強い制約を受けている。従って、光誘起電荷分離と再結合反応のポテンシャル面は図のごと

くなる。すなわち、電荷分離のときは、終状態のエネルギーがどのように低くても、小さな活性化エネルギーによって、ポテンシャル面の交差点（遷移状態）に到達できる。これに対して、再結合反応では、終状態のエネルギー面が、初期状態のエネルギーの面の底を切るごくせまいエネルギー域でしか比較的活性化エネルギーの低い遷移状態が実現しない。以上によって、定性的に上の二つの実験データを矛盾なく説明できる。溶媒分子に対しては古典的に取り扱い分子内振動に対しては量子論的に取り扱い定式化を行った。数値計算によって定量的にも上の実験結果を矛盾なく説明することが出来た。

(a) charge separation reaction



(b) charge recombination reaction



ACN結晶における amide I vibron soliton の赤外吸収

京工織大 工芸 武野正三

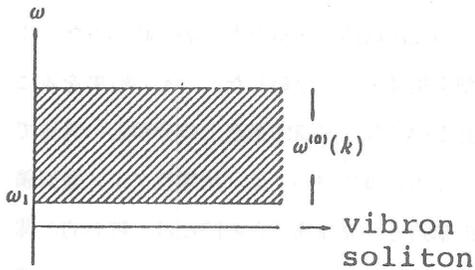
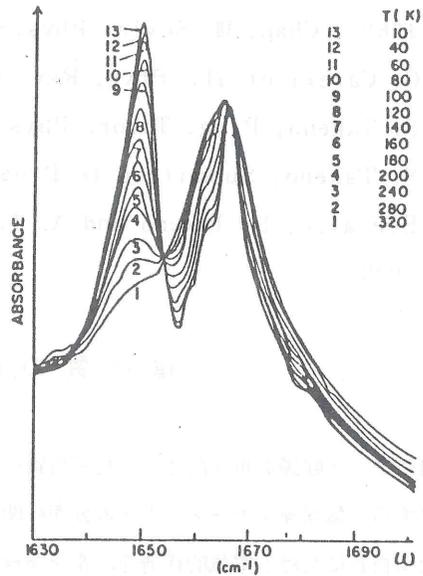
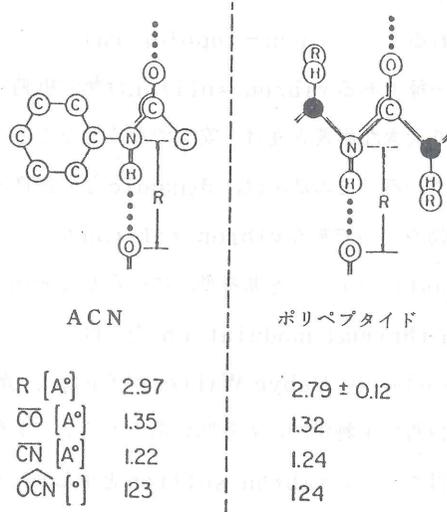
§ 1. はじめに

1973年にA.S.Davydovは α -ヘリクス蛋白にソリトンが存在し得ること、そして、このソリトンがATPの加水分解により生成され、これにより、筋肉の収縮の機構が理解できることを示した。¹⁾ 現在のところ、 α -ヘリクス蛋白、およびその他の蛋白に、Darydovの機構によるソリトン(Darydov soliton)が存在することを直接的或は間接的に示す実験結果は存在しないと云ってよい。然しながら、近年、 α -ヘリクス蛋白と類似のポリペプチド構造をもつ acetanilide 或はACN $(\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5)_x$ と呼ばれる有機結晶でこの種のソリトンによる赤外吸収の実験結果が報告されている。²⁾ この結果はソリトンの存在を示す間接的なものであ

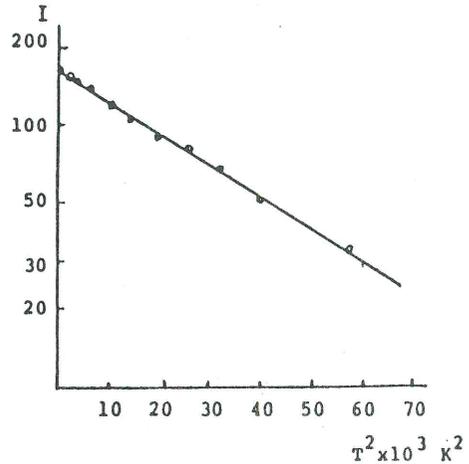
るが、このことは、現実の蛋白質にも、類似の（式は別種の）ソリトンが存在し得ることを暗示している。ここでは、この実験結果が、vibron soliton³⁾として理解できることを示す。⁴⁾

§ 2. 実験結果と理論解析による結論

ACNとポリペプチドの構造の類似性は右図に示す如くである。amide I 振動は主としてC=Oの伸縮振動であるが、C=O unit 間の双極子相互作用により、この振動モードは結晶内を波動として伝播する。これがvibronである。このvibronがACN結晶内を走る二本の水素結合の鎖の中の光学的フォノンと非線型的に結合し、その結果、図に示すように、vibronの振動バンド $\omega^{(0)}(k)$ の下端 ω_1 より下方のgap regionに局在振動モードが出現する。これは、vibronがopticフォノンと相互作用をして自分自身の穴を掘り trap されるものと云ってもよい。これがvibron solitonで、それは波の分散と頁の非線型項が釣合って生ずる所謂非トロポジカルソリトンである。右図の赤外吸収スペクトルに於て、 1665 cm^{-1} が ω_1 に相当し、 15 cm^{-1} red-shiftした 1650 cm^{-1} の吸収がvibron solitonによるものとして理解することができる。⁴⁾ ソリトンの吸収線は、amide Iの吸収線と比べて温度



に著しく依存しているが分かる。ソリトン吸収線の吸収強度 I を温度 T の関数として描いたものが右図である。明らかに、 I は $\exp(-\beta T^2)$ (β : 定数) の形をしている。この結果は、予測されるように、non-topologicalソリトン的一种である vibron soliton は熱的摂動により大きな影響を受け、安定でなくなることを示している。この結果は、dynamic な局在格子振動の一つである vibron soliton が、acoustic フォノンと非線型的に結合して random thermal modulation を受け、ソリ



トンの吸収線に Debye Waller 因子 $\exp(-\beta T^2)$ が現われることで理解できる。^{4),5)}

蛋白質に生物学的にも意味のあるソリトンが存在するとすれば、それは Davydov soliton 或いはここでの vibron soliton と少し異ったより安定なソリトンであろう。

[参考文献]

- 1) A. S. Davydov, *Biology and Quantum Mechanics* (Pergamon Press, 1982), Chap. III; *Soviet Phys.-Usp.* 25(1982), 899.
- 2) G. Careri et al., *Phys. Rev.* B30(1984), 4689.
- 3) S. Takeno, *Prog. Theor. Phys.* 73(1985), 853.
- 4) S. Takeno, Submitted to *Prog. Theor. Phys.*
- 5) See also, S. Takeno and A. J. Sievers, *Phys. Rev. Lett.* 15(1965), 1020.

蛋白質の静電的性質

東大工 中村春木

複雑にアミノ酸鎖が折りたたまれた蛋白質中で、解離性アミノ酸側鎖の電荷と、ペプチド結合に由来する電気双極子モーメントとの分布に関し統一的な法則性があるかどうかを調べるために、様々な蛋白質における電氣的構造を、電気多極子の型を指標として分類した。¹⁾ その結果を表にして示す。この分類結果において興味深い点は、構造上の分類と電氣的構造上の分類との関連である。表1に示されるように、単一ドメイン構造をもつ蛋白質においては、解離性アミノ酸側鎖を解離させず主にペプチドの双極子に由来する電氣的構造と、立体構造との間には、特長な関連性が見出される。すなわち、全てが α -らせん構造あるいは β -構造のみで構築されている蛋

[表 1] 球状蛋白質の電氣的構造の分類
(D ; 双極子型、 Q ; 四極子型、 O ; 八極子型)

a) 単一ドメイン構造の蛋白質

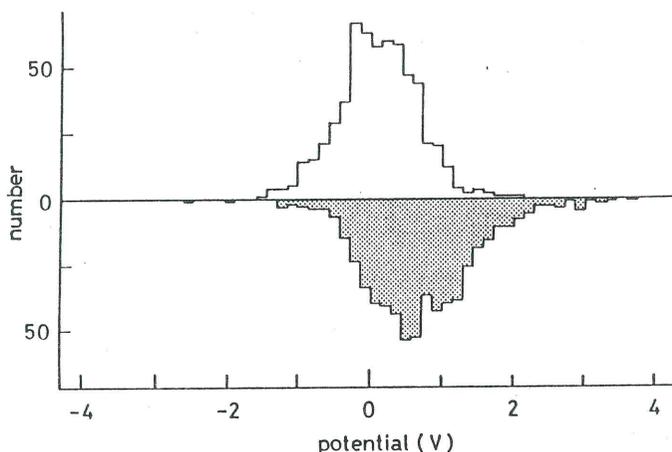
蛋白質	立体構造上の分類	電氣的構造上の分類	
		非解離状態 ¹⁾	解離状態 ²⁾
ミオグロビン レグヘモグロビン シトクローム C バルブアルブミン シトクローム C'	α 型	O O D(Q) ⁽³⁾ O Q(D)	D O D D O(Q)
ブラストシアニン スーパーオキシドジスミクターゼ コンカナバリン A	β 型	Q Q O(Q)	D D Q(O)
リゾチーム クランピン 高電位鉄-硫黄蛋白質 パバイン リボヌクレアーゼ A トリプシン・インヒビター	α + β 型	D D O D Q Q(O)	O(Q) D Q(D) O(Q) D D
フラボドキシニン トリオースリン酸イソメラーゼ アデニレートキナーゼ カルボキシペプチダーゼ A スプテリシン ジヒドロ葉酸還元酵素	α / β 型	D D D D D Q	D D D Q(D) D O

b) 2つのドメイン構造を持つ蛋白質

蛋白質	構造上の分類	電氣的構造上の分類	
		非解離状態	解離状態
グリセルアルデヒド3リン酸- 脱水素酵素	α/β 型, α/β 型	D	O(D)
ホスホグリセリン酸キナーゼ	α/β 型, α/β 型	D	O
ロダネーゼ	α/β 型, α/β 型	Q	D(O)
サーモリシン	α 型, α/β 型	D	D
アルコール脱水素酵素	β 型, α/β 型	D(Q)	D
乳酸脱水素酵素	α+β 型, α/β 型	D	O(D)

正と負それぞれの解離性アミノ酸側鎖のイオン性電荷位置における、非解離状態の場合の電位のヒストグラム。●は正の電荷の位置、○は負の電荷の位置における電位であり、表1に示した26種類の蛋白質中の1202ヶの電荷に対して計算した。(誘電率は1として計算してある。)

蛋白質は、四極子以上の多極子型が多い。一方、α-らせんとβ構造とが繰り返されているα/β型の蛋白質では、ほとんど全てが双極子型である。唯一の例外である、ジヒドロ葉酸還元酵素はα/β型ではあるが、他のα/β型の蛋白質が平行なα-らせん構造を持つのに対し、反平行なα-らせん構造を持っていることがその理由となっている。ところで、解離性アミノ酸側鎖を解離させた状態の電氣的構造には、立体構造との間に明瞭な相関が見られなかった。全体的に双極子型が多く、解離性側鎖はランダムな分布でなく、むしろ広い範囲でのクラスター的な分布をしていることがわかる。また、表には示していないが、それぞれの蛋白質の非解離状態と解離状態における多極子テンソル間の内積を計算したところ、主要な電気多極子における内積はほとんど常に大きな負の値となった。このことは、各蛋白質中における解離性アミノ酸側鎖は、ペプチドの双極子に主に由来する静電場を安定化する方向に分布していることを示している。このことは、図の



- (1) 解離性アミノ酸側鎖が全て非解離の場合。
- (2) 解離性アミノ酸側鎖を全て解離させた状態でのイオン性電荷のみの寄与による分類。非解離状態に比べ、モーメントの値は3～5倍ほど大きいため、トータルとしての分類もほぼ同じ分類となる。
- (3) () のついている電気多極子の寄与が、ついていない多極子の寄与と大差がないことを示す。

ようなヒストグラムからも示される。²⁾ ここでは、正と負とに荷電した解離性アミノ酸側鎖が、ペプチドの双極子に主に由来するどのような場が存在する傾向があるかを統計的に調べている。正に荷電したアミノ酸側鎖ではあまり顕著ではないが、負に荷電したアミノ酸側鎖は、正のポテンシャル場中存在しやすいことが明らかに示されている。

〔参考文献〕

- 1) H. Nakamura and A. Wada, J. Phys. Soc. Jpn (1985) in press.
- 2) A. Wada, H. Nakamura and T. Sakamoto, submitted.

微粒子としてのタンパク質

東京農工大学工学部 美宅成樹

タンパク質にはいくつかの形態が見られる。水溶性球状タンパク質、膜タンパク質、繊維状タンパク質などがそれである。そしてこれらのタンパク質全体の形態の差も20種類のアミノ酸の配列で決まっているはずである。そういう問題意識で我々はタンパク質の一次構造と形態の関係を整理することを試みた。

図1に示したようにタンパク質中のある小部分を考える。そしてその部分を比較的非極性の環境から水と接触する極性の高い環境へ移動させる。その時の自由エネルギー差を $\Delta G_{N \rightarrow W}$ としよう。もし $\Delta G_{N \rightarrow W} < 0$ ならばその部分はタンパク質の表面に出て来て水と接触するし、 $\Delta G_{N \rightarrow W} > 0$ ならばタンパク質内部などの非極性環境内で安定化することになるだろう。実際にこのような

機構がタンパク質の形態形成に働いているかどうかを調べるため、現在までに構造が知られているタンパク質の中のヘリックスを小部分として用いた。ヘリックスがタンパク質の内部にある場合は平均として疎水性が高くなるし、表面にある場合はヘリックスは両親媒性になるため一次構造上では非常に疎水性になるため一次構造上では非常に疎水性の周期性が高くなるであろう。各アミノ酸の疎水性としてはKyteらのインデックスを用いた。また、その周期性は最大エントロピー法によるパワースペクトル計算を用いた。計算はヘリックス含量の高いタンパク質を選び、水溶性球状タンパク質はヘモグロビン他19例、膜タンパク質に対してはバクテリオロドプシンとロドプシン、繊維状タンパク質では α -トロポミオシン、ミオシン尾部などを用いた。計算の結果は次のとおりであった。(1)膜タンパク質は膜の非極性環境に対応して、膜を横切るヘリックスは一律に疎水性である。(2)タンパク質全体が表面である繊維状タンパク質はヘリックス周期が非常に顕著である。(3)水溶性球状タンパク質は、平均の疎水性も周期性も上記の膜タンパク質と繊維状タンパク質の間であったが、この種類のものでは表面のヘリックスも内部のヘリックスもあるので妥当な結果と言える。

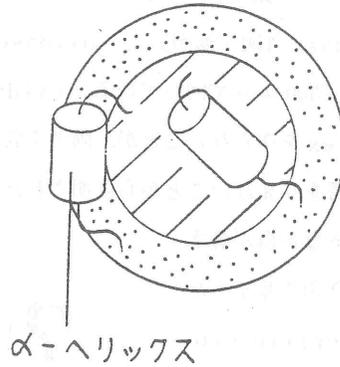


図 1.

以上の結果はタンパク質の形態を決める主要な原因の一つが水に対する親和性の配列であることを強く示唆した。

生体膜中でのヘム蛋白質の運動

東大・教養・物理 川戸 佳

生体膜の上で営まれているヘム蛋白の関与する重要な機能の多くは、何種類もの蛋白質が流れ作業的に機能を分担していて、全体として一つのまとまった生理反応を行なっていることが多い。従って生体膜上で各蛋白分子がどのように分布し相互作用し合っているかを解析することが重要である。膜蛋白質の回転運動は蛋白質の大きさに極めて敏感な為、蛋白質間の相互作用の判定に有用である。

生体のエネルギー源ATPを合成するミトコンドリアの呼吸鎖(電子伝達系)の cytochrome oxidase や肝ミクロゾームの薬物代謝系(電子伝達系)の cytochrome P-450 は酸素を利用して機能しているヘム蛋白質で、一酸化炭素COと反応する。このヘム・CO complexをバ

ルスレーザー光で光解離して出現する還元型ヘムの吸収偏光解消の時間経過から回転運動を測定する方法は、何百もの異なる蛋白分子が混在する複雑な生体膜系で、対象とする oxidase や P-450 のみの運動情報を得ることが出来る非常に優れた方法である。

oxidase (図1参照) — oxidase は再構成脂質二層膜中で膜面の法線の回りに回転緩和時間 $\phi \sim 500 \mu\text{sec}$ で回っている。oxidase に電子を供給する cytochrome bC_1 と oxidase complex を作らないことが、両者を含む再構成膜において bC_1 の存在の有無が oxidase の回転に影響を与えないことから証明された。intact なミトコンドリア内膜では、蛋白濃度が高い

為に色々な蛋白が疎水

性相互作用で集まった

nonspecific pro-

tein aggregates

が存在しており、約60

%の oxidase はこの

nonspecific pro-

tein microaggre-

gates 中であって電

子伝達の時間領域では

静止している ($\phi \geq 20$

msec), 残り約40%が自由に

速く回転している ($\phi \sim 400$

μsec) ことがわかった。従っ

て呼吸鎖では①自由に速く

diffusion している成分蛋

白間の衝突による電子伝達,

②自由に diffusion してい

る成分と静止している成分間

の衝突による電子伝達, ③ nonspecific protein microaggregates 中での電子伝達の

三種類の電子伝達機構がある。

P-450 (図2参照) — P-450 も膜面の法線の回りに $\phi \sim 50 \mu\text{sec}$ で回転している。P-

450 に電子を供給する NADPH-cytochrome P-450 reductase(reductase)と睡眠薬

phenobarbital で誘導される P-450_{PB} は安定な 1:1 complex を作っている。これは両

者を含む再構成膜に reductase の抗体を加えた時 P-450_{PB} の回転運動が止まることなどから

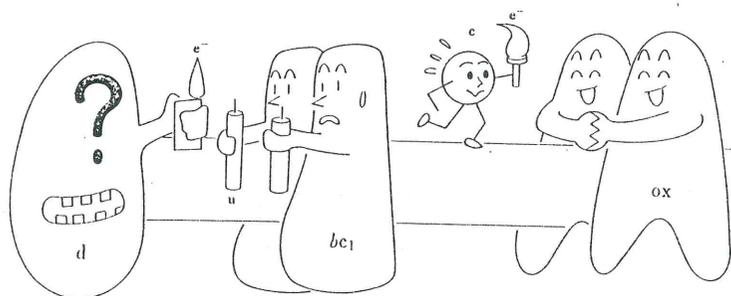


図1. ミトコンドリア吸鎖での dehydrogenase (d), ubiquinone (u), cytochrome bC_1 (bC_1), cytochrome C (C), cytochrome oxidase (OX) 間の電子伝達の聖火リレー。

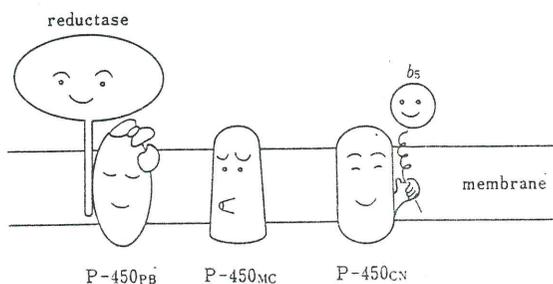


図2. 肝ミクロゾーム中の各種 P-450 (P-450_{PB}, P-450_{MC}, P-450_{CN}) と reductase, cytochrome b_5 などの相互作用の模式図。

証明された。しかし intactな肝ミクロゾーム中では20種類以上もの異なったP-450分子種が存在し、これ等違う分子種は異なった蛋白—蛋白相互作用をしている可能性がある。他のグループの報告によれば化学発ガン物質methylcholanthreneで誘導されるP-450_{MC}と reductaseは complexを作らず、シアン感受性P-450_{CN}は cytochrome_{b5}と complexを作っていることも、この可能性を支持する。

生体防御系のヘム蛋白質

慶大医 飯塚 哲太郎

ヘモグロビンは活性中心ヘム(図1)の鉄が二価の場合に分子状酸素を結合しこれを運搬・貯蔵する。酸素がヘム鉄に結合した状態、すなわち「酸素化型」は、ヘモグロビンに限らず他のヘム酵素でも重要な反応中間体である。

生体に侵入した低分子異物(薬・毒物)のうち水に溶けにくい物の大部分は肝臓のミクロゾーム分画に存在するチトクロムP450(以下P450)という膜結合性ヘム酵素の働きで代謝・除去される。P450の活性中心はヘモグロビンと同じヘム(図1)であり、静止状態では三価(Fe³⁺)の状態にある。ここに脂溶性低分子異物(基質)が結合すると蛋白質部分の構造変化を通じてヘム鉄が還元され易くなり、電子伝達系から電子を一個受け取りヘム鉄が二価になる。すると上記ヘモグロビンと同様に分子状酸素を結合して酸素化型となる。P450の場合酸素化型は余り安定でなく、特殊な方法で捕捉する必要がある。酸素O₂の代りにCOを用いると安定性が格段に向上するので基質効果などを種々の物理的手段で調べることが可能となる。例えばヘム鉄に結合したCOは光照射により容易に解離する事が知られているが、緑膿菌のP450でその量子収率Φを調べると、基質非存在下にΦ=0.02、基質結合によりΦ=1であった。吸収スペクトルは基質有無により殆ど差がないにもかかわらず、基質結合によりΦが50倍以上も上昇する。この事実はヘム鉄に結合したCOが基質非存在下にヘム面を垂直に、基質存在下に斜めに結合している事を示唆する。斜めに結合した状態ではヘム鉄のdπ電子が配位子のPπ*軌道へ流入(back donation)する傾向が強いと考えられる。この考え方をO₂よりもむしろFe³⁺-O₂に近い電子状態になっている事を予想させる。結合酸素についてさらに深い知見を得るために現在高速赤外分光法を開発中である。

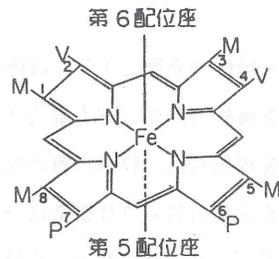


図1. ヘム (Protoheme IX)
M, V, Pはそれぞれメチル基, ビニル基, プロピオン酸基を示す。

さて上記のP450酸素化型にさらに一電子が供給されると、ヘム鉄に結合した酸素分子はより不安定な状態 ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}_2^-$) になりO-Oのボンドが切れ、型式上 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ と書かれる鉄オキセノイドが生じ鉄上のOが基質に導入され、P450はもとの三価鉄の状態に戻ると考えられている。反応機構上酸素の運命については、未だ不明の点が多く、特に酸素化以後に多くの疑問点が残されている。

一方 O_2 を利用するマクロの生体防衛系として白血球の食菌・殺菌作用が知られている。白血球の主成分である好中球の細胞膜にはNADPH (生体内還元剤) を利用して O_2 を O_2^- (スーパーオキシドラジカル) に変換する電子伝達系があり、ここではb型チトクロムが重大な役割を担っている。 O_2^- 自身は殺菌力が弱い、これより産生される H_2O_2 , OHラジカル, $^1\text{O}_2$, $\text{HC}\ell\text{O}$ などは強力な殺菌剤となり侵入したバクテリアを殺すことが出来る。この系もヘム蛋白質が直接関与する生体防衛系であり、刺激伝達との関連も含めて今後の発展が予想される。

膜蛋白質の構造予測

理研 池上 明

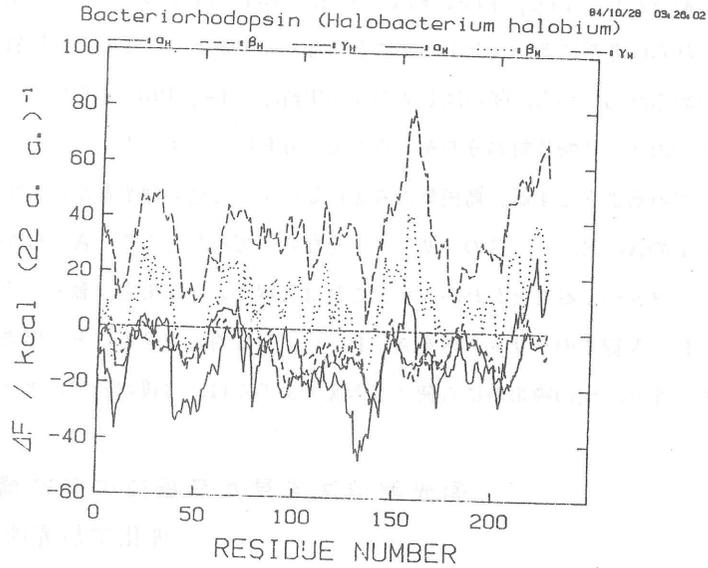
遺伝子操作の発展により、機能性膜蛋白質の一次構造 (アミノ酸配列) が続々と決定され、突然変異と機能の関係なども議論されている。しかし機能を理解する上で不可欠な立体構造の精度の高いX線解析は、膜蛋白質の場合、抽出、精製、結晶化が困難なためほとんど成功していない。

もともと蛋白質の立体構造は一次構造と環境条件から自由エネルギー最少の原理で決められているはずである。蛋白質の一次構造から立体構造を予測する方法は数多く提出されているが、その多くは結晶構造既知の水溶性の蛋白質をもとに確率的に推定するもので、膜蛋白質のように全く違った環境条件には適用できない。

我々は生体膜を、水中に約 33\AA 厚さで二次元的に広がる液晶的な疎水溶媒 (膜溶媒) と見なし、この中で膜蛋白質がいかなる構造をとるかを予測する。方法は22個のアミノ酸からなる α -helix や β -form の長さが約 33\AA であることに注目し、膜蛋白質の一次構造中の連続した22個のアミノ酸が、それぞれ水溶媒 (H), 膜溶媒 (M) 中で α -helix (α), β -form (β), random coil (r) の構造をとったときの各自由エネルギーを計算し比較することである。自由エネルギーには主鎖の水素結合とエントロピー, 主鎖及び側鎖の疎水基の効果 (表面積から計算), 親水基や電離基の効果, 疎水基間及び親水基間の相互作用, 膜表面やプロリンの効果などを考慮した。計算に必要な数値はすべて物理的に算出又は測定できる量を利用しており確率的なものではない。

種々の水溶性蛋白質と膜蛋白質についてこの方法で解析すると、膜蛋白質では α_M (膜溶媒中の α -helix) が安定な部分が多く、水溶性の蛋白質と区別することができる。図に紫膜のバク

テリオドロプシンについて
 の解析結果を示す。図
 には residue number
 (N末端から数えたア
 ミノ酸の順番)に続く22
 個のアミノ酸の組につい
 て、 α_H , β_H …… τ_M
 の6つの状態について計
 算した自由エネルギーが
 示してある。全体として
 α_M が安定で、特に7ヶ
 所に比較的鋭い α_M のピ
 ークが見られる。すなわち
 これらのピークに続く



22個のアミノ酸が膜内で α -helixを形成していることが予測される。事実この蛋白は電子線回折の解析から7本の α -helixが膜面にほぼ垂直に並んでいることが知られている。Chon-Fasman法など水溶性蛋白質を基礎とした確率的予測法では α -helixと β -formがほぼ同じ確率となる。Kyte-Doolittleは疎水性指標を用いて膜内部分を推定しているが、その長さや、 α , β の同定に困難がある。

我々の方法で多くの蛋白質を予測した結果をまとめると、膜蛋白では α_M が安定な部分が多く、 β_M の安定な部分はほとんどない。特にイオンチャンネルやイオンポンプといわれる膜蛋白質では何本かの α -helixが集まって高次構造を形成していると思われる。

さらにこの予測法では、 α_M , β_M などのピークの間隔や順序、深さなどから、立体構造ばかりでなく、その形成過程も議論できる特徴がある。

膜蛋白質の構造予測

早大理工 齋藤信彦

バクテリオドロプシン (bR) は膜蛋白質としては可成りよくわかっているものであるが、膜蛋白質の折れた λ みのメカニズムを知るには、例が少ないために不十分である。しかし、ここで一つの考えをのべたい。膜蛋白が折れた λ むのは、ポリペプチドが生合成され、まわりに磷脂質をとりこんで、生体膜を形成しながらであると考ええる。脂質の二重層が出来てからポリペプチドが入りこんで、折れた λ まれるというのは考えにくい。するとまわりには脂質が沢山あるとしてよ

いだろう。水溶性蛋白質では、二次構造が出来たのち、それらを折りたゝむには、疎水基が重要であるとし、Trp, Ile, Phe, Leu, Val, Met の6つを取り上げた。しかし膜蛋白質では、これらは非常に多い（だから水にとけないのである）。まわりの脂質は、一般に疎水相互作用を弱めるだろうから、強いはじめの3つTrp, Ile, Phe が重要であるとしよう。こうしてこの3つのアミノ酸基対の分布をしらべて、bRにある7つのヘリックスA, B, ..., Gを折りたゝんでみることにする。島模型の考えにしたがって近い疎水基が結合するように、モデルをつくって上のA, B, ..., Gのヘリックスをならべてみたところ、AとGがふたたび接近し全体としてループをつくることがわかった。これはX線などの結果と一致し、そのほかの実験事実とあうように、X線でのヘリックスをA, B, ..., Hに対応させることが出来る。これが正しい構造か否か、また、他の膜蛋白にも使える考えであるかは、今後の研究にまたなければならない。

偏光解消法で見た筋蛋白の動的構造

理化学研究所 木 下 一 彦

偏光解消法を使うと、分子の回転ブラウン運動を見ることが出来る。偏光したパルス光を試料に照射すると、特定の方向を向いた分子のみが励起されるため、試料からの光信号（蛍・燐光、過渡吸収など）は異方性を示す。熱運動により分子の向きがバラバラになるとこの異方性は解消されるから、異方性の時間変化を測定すれば回転運動が「見えた」ことになる。

異方性解消の経過（すなわち熱運動）の解析からは、二つの独立な構造情報が得られる。一つは異方性減衰の速さ（～回転拡散定数）で、これは回転体の大きさ（半径の3乗）に反比例する。もう一つ、生体試料などにおいては、異方性が完全に減衰し切らずに一定値にとどまることが多い。これは、まわりの構造が分子のとり得る向きを制限しているからで、回転に抗するポテンシャルの巾がわかることになる。

偏光解消法を筋肉に応用して、以下の結果が得られた。筋肉内ではミオシン線維とアクチン線維が互に平行にならんでいて、これらが互の上を滑り合うことにより収縮がおきる。

ミオシン線維は双葉状のミオシン分子が束になったもので、双葉の部分（ミオシン頭部）が線維から突き出ている。ミオシン頭部に色素エオシンをしっかりと結合させて偏光解消測定を行なった結果、図1のような動的構造が明らかになった（二つの頭部のうち一方のみ示してある）。頭部は長さ（ L_1 ）約16 nmの回転楕円体で近似でき、その付け根を中心に時定数0.2 マイクロ秒程度で半角（ θ_1 ）35°位の揺動をする。さらに付け根から実効長（ L_2 ）14 nm程度にわたりいわゆるロッド部が揺動し、その時定数は2 マイクロ秒、半角は48°位である。ミオシン頭部は筋収縮中にアクチン線維と結合・解離を繰り返すが、解離状態ではこれだけ激しい熱運動をしている。

一方、アクチン線維のほうは球状のアクチン分子が二重らせん状に会合したものである。線維

構造の内部運動としては曲げとねじれが考えられるが、ふつうねじれの方がずっと速い（媒質からの抵抗が小さい）ので、偏光解消法にはねじれ運動がかかる。アクチンにエオシンを結合させて測定した結果は、アクチン線維は非常にねじれやすいというものだった。他の方法で見積られている曲げのかたさに対し、ねじれのほうは一桁小さい。

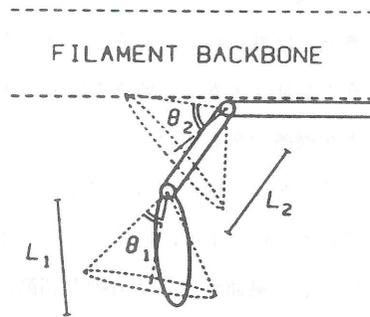


図1. 偏光解消法で見たミオシンフィラメントの動的構造

筋収縮の主役、ミオシン線維とアクチン線維は、いずれも大変「柔かい」ことがわかった。問題は両線維がどうやって引張り合うかだが、アクチン線維にミオシン頭部をほんの少し（モル比で数%）吸着させるとアクチン線維のねじれ運動が止まるように見えた。この辺に鍵があるのかもしれない。

〔参考文献〕

- 1) 「偏光解消法と膜内分子の運動」, 木下一彦, 日本物理学会誌, 27, 479-484(1982).
- 2) "Submicrosecond and Microsecond Rotational Motions of Myosin Head in Solution and in Myosin Synthetic Filaments As Revealed by Optical Anisotropy Decay Measurements", Kinoshita, K., Jr., Ishiwata, S., Yoshimura, H., & Ikegami, A., Biochemistry, 23, 5963-5975(1984).
- 3) "Torsional Motion of Eosin-Labeled F-Actin As Detected in the Time-Resolved Anisotropy Decay of the Probe in the Sub-Millisecond Time Range", Yoshimura H., Mihashi, K., Nishio, T., Kinoshita, K., Jr., & Ikegami, A., J. Mol. Biol., 179, 453-467(1984).

生物分子機械のルースカップリング機構

阪大基礎工・名大理 大沢文夫

自らのもつ遺伝子DNA分子上の一次元情報によって作られる生物は、おそらくは必然的に“1機能：1分子”（One Function-One molecule）を基本とする分子機械回路として成立した。細胞一ケのもつ各要素の機能はそれぞれ特定の分子機械によって完璧にうけもたれ、それらは加算的に回路を作る。このような分子機械回路をもつ細胞がさらに高次の回路を構築して、多細胞生物を形成する。SchrödingerはWhat is Lifeの中で、生物の機能はつきつめ

ればこれらの分子機械の力学的法則に従う動きの現われである、という意味のことを述べている。

ところで、機械とは外からの信号あるいは入力に応じて、一定の動作を行い、一定の結果を与えるものというのが通念である。機械とは元来固いものであり、決定論的に動くものである。生物は分子でできた機械であるといったとき、Schrödinger はそれを生きものについての実感といかに調和させるか思い悩んだように見える。

生物は機械であるといっても、固くはない、やわらかいということはしばしば強調されてきた。そこには状況に応じて融通がきき、微妙な調節ができる、必ずしも一定の動作はせず、あるときは自ら考え、創造さえできるという意味がこめられている。生物のもつ分子機械はいままでで作られてきた人工の機械とどのように似ており、どのようにちがうか。われわれが直感する生物の“やわらかさ”の実体は何であるか。

生物の分子機械の自由エネルギー変換の機構はルースカップリング (Loose Coupling) 型ではなかろうか。生物のやわらかさのとは、分子機械における入力出力あるいは流入 (influx) 流出 (ejflux) 関係のルースさにあるのではなかろうか。純粹に力学的な仕掛や、純粹に化学的な反応はタイトカップリング型機構となる。生物の分子機械は環境から孤立せず、内部にゆらぎをもち、力学と流体力学の適当な組合わせで動く。そして入力と出力の広い範囲で効率的に自由エネルギー変換する。入力の小さいときはそれを貯えながら大きな出力を出し、入力の大きいときはそれを小出しにすることができる。

分子機構の例として、バクテリアべん毛モーター、筋肉、プロトンATP_{ase}をあげると、その入力、出力、influx、ejfluxは次の表の通りである。

べん毛モーター		
プロトンの電気化学ポテンシャル	$\Delta \mu_{H^+}$	モーターのトルク T
プロトンの流入数	n_{H^+}	モーター回転角 θ
筋 肉		
ATP分解の化学エネルギー	$\Delta \mu_{ATP}$	収縮 (すべり) 力 K
ATP分解量	n_{ATP}	収縮 (すべり) 距離 l
プロトンATP _{ase}		
プロトンの電気化学ポテンシャル	$\Delta \mu_{H^+}$	ATP合成の化学エネルギー $\Delta \mu_{ATP}$
プロトン流入数	n_{H^+}	ATP合成数 n_{ATP}

バクテリアべん毛モーターがプロトンの流れによって回転することが1977年発見されて以来、その回転機構についていくつかのモデルが提出された。そのいずれもタイトカップリング型である。すなわちプロトン1ケの流入当りモーターの回転角は一定である。それに対して、プロトン

の自由エネルギーが kT のオーダーでもモーターがスムーズにまわることから、われわれはルースカップリング型モデルを提出した。^{1),2)} このモデルは現在までの実験事実をよく説明するが、直接の証拠はない。タイトカールスかを知るにはプロトンの流入量を測定しなければならないが、それができていない。

機構がタイトカップリング型かルースカップリング型かの問題はプロトン ATP_{ase} の場合その意味がはっきりする。これはプロトンの流入によって ATP を合成し、また逆に ATP の分解によってプロトンをくみ出す分子機械である。Mitchel によるその発見当初はプロトン2ケで ATP 1分子が合成されるといわれていたが、最近ではプロトン3ケで ATP 1分子といわれる。プロトンが直接 ATP 合成反応にくみ込まれるスキームを考えると、 ATP 1分子当りのプロトンの数はどうしても整数になる。しかし、実際の実験データは決して ATP 1分子当りのプロトンの数が整数にはなっていない。その数 2.8 とか 3.4 とかさまたままでである。タイトカップリングを想定して、実験値にもっとも近い整数を採用したり、またプロトンが2ケの場合と3ケの場合とが混っているとしたり、プロトンのもれがあると考えている。

これに対して、ルースカップリングを想定すると、 ATP 1分子当りのプロトンの数は非整数でありえて、しかもそれは条件によって大幅に変わりうる。その具体的モデルとしてわれわれが提案したのは、べん毛モーターのモデルと筋肉すべり機構のモデルを組合せたものである。プロトンの電気化学ポテンシャルエネルギーから ATP の化学エネルギーへの変換が2段階でおこる。第1段ではべん毛モーターと同じ機構が働き、分子機構内部に蛋白分子の回転運動がおこり、第2段でその回転運動によって ATP が合成される。第2段に筋肉におけるエネルギー変換の逆反応に対応する。^{3),4)} プロトン ATP_{ase} の機構がタイトカールスかは全くわかっていない。ルースである可能性を考えながら実験すること、あるいは実験を見直すことが必要である。

筋肉収縮は筋肉細胞内のミオシンフィラメントとアクチンフィラメントとのすべりによっておこる。すべり力は ATP 分解を介してのミオシンアクチン間相互作用によっておこる。現在までの通説は、ミオシンの頭がアクチンに結合しながら首をふるというのであった。ミオシンの頭に結合した ATP 1分子の分解によって一回首をふる。それゆえ、 ATP 1分子当り一定距離のすべりがおこるといってタイトカップリング型の説である。

首のねもとにバネを想定し、ミオシンとアクチンが ATP 分解とともに結合解離のサイクルを行うとすると、 ATP 分解に伴って、両フィラメントがすべる距離は荷主に依存して変わりうる。その意味で出入関係はある程度ルースになるが、それにしても荷主のないときは、 ATP 1分子当りのすべりの距離に首の振り幅によって決まる上限がある。それは約 80 \AA とされていた。

ところが、最近の柳田による実験は、荷主のないとき、 ATP 1分子当りのすべりの距離は少くとも 600 \AA であることを示した。これは首振り説に代表されるような物理的構造変化サイクル

とATP分解という化学反応との間をタイトカップリングとする考えによっては全く説明できない。^{5,6)}

筋肉におけるミオシンアクチン両フィラメント間のすべり機構は基本的にルースカップリング型である。基本的なという意味はそこでは物理的变化と化学的变化は1対1対応していないということである。一分子のATPの分解は条件によって種々の量の運動に変換される。

このルースカップリング型機構ではアクチンフィラメントのやわらかさが主要な役割をもつはずである。アクチンフィラメントはやわらかく、すべりをおこす条件では一層やわらかくゆらいている。このはげしいゆらぎ特に曲げゆらぎの運動がルースカップリング型すべりのもとであると考えられる。しかし、その具体的機構について全くわからない。

筋肉のすべり説はA. Huxley及びH. HuxleyとJ. Hansonによって1954年に提出された。その機構についてタイトかルースかの基本にせまる実験が行われたのは1984年である。30年を経てやっと純粋にした単一分子機械についての入出関係の直接測定ができたわけである。生物分子機械のメカニズムの研究はまだまだこれからである。第一に単一分子機械の入出関係の徹底した現象論的解析を行うこと、第二に単一分子機械の動作の顕微鏡レベル（光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線顕微鏡等々）の直接観察を行うこと、がもっとも重要である。

〔参考文献〕

- 1) F. Oosawa & J. Masai ; J. Phys Soc. Jap. 51 (1982) 631.
- 2) F. Oosawa & S. Hayashi ; J. Phys Soc. Jap. 52 (1983) 4019.
- 3) F. Oosawa & S. Hayashi ; J. Phys Soc. Jap. 53 (1984) 1575.
- 4) S. Hayashi & F. Oosawa ; Proc. Jap. Acad., 60(B) (1984) 161.
- 5) T. Yanagida, M. Nakase, K. Nishiyama & Oosawa ; Nature 307 (1984) 58.
- 6) T. Yanagida, T. Arata & F. Oosawa ; Nature (1985) in press.

ま と め

伊豆山 健 夫

生体系は開放系であり、化学的エネルギーが消費されて負のエントロピー生成を生み出す仕事に使われる。こうした仕事を外界と考えると、生体系内には常に負のエントロピー生成が（ベースとして）存在しているので、生体系特有の強い非線型性が、ありふれたプロセス（正のエントロピー生成を伴う）を捕えて自己組織化といった、めざましい非線型現象をくり広げている。こうした開放系の物理を、単なるお題としてでなく、確固とした物理計測に裏付けられた物性物理学の土俵の上に乗せるべき時代が到来したと思われる。

我が国で伝統のある筋収縮の分野では、ミオシン・フィラメント中にアクチンをばらまいて、ATPを加えたときのアクチンの運動が実際に映像で捉えられ、ATPの加水分解とアクチンの運動飛距離が定量的に調べられ、本研究会で熱心に調べられ、本研究会で熱心に議論された。またミオシン-アクチン・フィラメントの立体構造の実像が明らかにされ、参加者を魅了した。古典的なHuxleyのモデルから脱却しなければならないことは、いよいよ明らかになった。こうした物理計測の結果を踏まえて、いよいよ筋収縮の機構説明が切迫してきた。本研究会でも一、二のスペキュレーションが述べられ討議された。細胞膜の動的研究で成果をあげてきた偏光解消法がこゝでも興味ある情報を提供している。

ピコ秒分光が軌道に乗って、視物質や、光プロトン・ポンプをつかさどる蛋白等の光物性の測定に、目覚ましい進展があった。

研究会では（報告にはないが）生理学的素過程の時間スケール＝[ミリ秒]の由来をめぐって生体高分子は、stochasticな運動をくり返しているうちに、たまたま目的を遂げる機会に恵まれているのか、決まったPathを辿って、時間はかゝるが、始めから目標めがけて決まった運動を経て目的を果しているのか、につき活発な討論があった。研究会の最後に報告されたLoose Coupling説は、直接はべん毛の運動の分子モデルではあるが、上記のポレミックにとっては中間の立場になると言えよう。

アクチン-ミオシン間の滑走中、まさつ運動に費されるエネルギーはATPの加水分解から供給される分だけでは不足で、熱的ゆらぎのエネルギーまで利用されている、という説が出されたが、そのようなことも、非平衡系でなければあり得ないことである。どんな非平衡状態が、何によって（どのようなpumpingで）作り出されているのか（溶液中でさえ！）、の説明が次の緊急課題である。

筋肉の問題一つをとっても、関与している蛋白を、立体構造に到るまで把握しないと、議論が空廻りしてしまう。高度に入り組んだ系の立体構造の説明には、高度の物理計測が必要になる。

蛋白の生理機能のメカニズムも、高度の物理計測によらなければ、スペキュレーションの段階に留まるかもしれない。

この研究会において、今まさにこうした物理計測の時代が到来したことが実証された。

生体物理を着実に説明すれば、自らを組織化し、しかも進化する高度機能性高分子集団が作られるようになろうし、自ら進化するコンピュータも可能になる筈で、そのためには、開放系、非線型性、ネグントロピー等と言った、いわば「当然の御題目」の他に、本質的な原理の発見が必要になるだろう。個々の生体高分子の機能だけに着目していると、樹を見て森を見ず、の世界観に陥る嫌いがあるが、まずは樹を見ないことには、森の認識が上滑りになってしまう。当分は樹をじっくり見ることが着実な進み方であろう。

物性研短期研究会報告

トポロジカルに乱れた系の構造と物性

世話人 東大理 二宮 敏行
慶大理工 米沢 富美子
広大理 川村 清
東工大理 北原 和夫

アモルファス固体に代表される原子のつながり方の乱れ(固体中のトポロジカルな乱れ)についての考え方は、この数年、種々の新しい見方、記述を開発し、急速に進展しつつある。特に、最近、quasi-crystal(準結晶)の発見により、固体のトポロジカルな非周期構造への関心は、さらに広がっている。

本研究会は、6月13日から15日まで開かれ、トポロジカルな乱れの構造的特徴、乱れの動力学、電子状態などが議論された。大域的に接続性の乱れた系の理論的取扱いは、結晶の周期性にもとづいた手法を用いることを許さないため、本研究の議論は、一方では、新しい息吹きを読み取ると共に、他方では、われわれはまだまだ初歩的な段階にいることを痛感させ、これからも、繰り返し研究会を開くことの必要性和期待を感じさせた。

プ ロ グ ラ ム

6月13日(木)

13:30~17:00(座長 北原 和夫)

アモルファス構造(トポロジカルな乱れ)

二宮 敏行(東大理)

5回対称性についてのスペキュレーション

鈴木 勝久(阪大理)

準結晶の構造

小川 泰(筑波大物理工学)

準結晶に関する二・三の実験

竹内伸, 木村薫(物性研)

6月14日(金)

9:30~12:30(座長 二宮 敏行)

カルコゲナイドガラスの相転移

邑瀬 和生(阪大理)

二成分系のガラス転移

樋渡 保秋(金沢大理)

分子動力学法による融解・結晶化・ガラス転移

能勢修一・米沢富美子(慶大理工)

Voronoi多面体による構造の最適化

堀 素夫(東工大理)

13:45~17:15(座長 川村 清)

表面およびdislocationのconfiguration entropyと相転移

山本隆夫・伊豆山健夫(東大教養)

トポロジカルな欠陥の運動と統計	川崎 恭治 (九大理工)
トポロジカルに乱れた系の輸送	北原 和夫 (東工大理)
アモルファス反強磁性体の相転移	川村 光 (阪大教養)

6月15日(土)

9:30~13:00 (座長 鈴木 勝久)

Covalent bond networkのトポロジカルな乱れと電子状態

川村 清 (広大理)

Se, Teの vector charge density wave モデル

福留 秀雄 (京大理)

2次元非周期構造とそのスペクトル構造

新上 和正 (物性研)

佐々田良平 (相模工大)

アモルファス半導体の蛍光減衰とフラクタル

村山 和郎 (東大理)

アモルファス構造 (トポロジカルな乱れ)

二宮 敏行 (東大理)

アモルファス構造 (トポロジカルな乱れ)

東大理 二宮 敏行

アモルファス固体の構造は、理想的にはいたるところ短距離秩序をみたしているが、長距離秩序のない構造である。短距離秩序が化学的なものであるのに対して、アモルファス構造を特徴づける中距離秩序は、全空間充填という幾何学的要請から来るものである。

アモルファス金属構造のモデルとして、球の最密不規則充填の場合を考えると、短距離秩序は、4つの球の中心がつくる正四面体(T)、6つの球の中心がつくる正八面体(O)によって与えられる。TとOのつながりを示すネットワークは、次の特徴を持つ。

- ネットワーク中の非晶的リングを貫く2種類の線構造(線欠陥)が存在する。これは、性質としては、dispiration (disclination と dislocation の性格をあわせ持ったもの)に対応する。
- 線欠陥の密度は、TとOの数の比と、平均空間曲率の関数として与えられる。
- 計算機シミュレーションのポロノイ解析によれば、TとOの数の比は約9:1である。
(面心立方, 稠密六方格子では2:1)
- 平らな空間では、 $T:O=2:1$ の場合を除き、線の長さを零にすることは出来ない。これは、アモルファス構造における線欠陥の存在の必然性を示している。
- 平らな空間では、 $T:O=2:1$ の場合を除き、線欠陥の密度は無理数になる。これは、アモルファス構造が必然的に非周期構造であることを示している。計算機シミュレーションでは、しばしば、周期的境界条件が使われるが、この強制された境界条件がどのように結果に影響しているかは、十分に注意せねばならない。

5 回対称性についてのスペキュレーション

阪大理 鈴木勝久

Dan Shechtman等は、1984年11月12日号のPhys.Rev.Lett. 5回対称性をもつ電子線回折像を発表して結晶学に衝撃をあたえた。回折像は約6:1原子比のアルミニウム・マンガン合金を特定の方法で急冷した2 μ 程度の微結晶によるもので、マンガンを鉄またはクロムでおきかえても同様な像が得られる。NBS, Johns Hopkins Univ., Univ. of Penna. の研究グループは、その後、X線、電子顕微鏡、フィールド・イオン顕微鏡などの手段でも5回対称の存在をみとめた。今度の研究会で知ったことだが、わが国でも東北大金研の平賀賢二氏等(Sci. Rep. RITU, March 1985) および東大物性研の竹内伸氏等(当研究会の講演)が同様または、より詳細な結果を得ている。

5回対称の像は双晶や超微粒子で観察された例があるが、今回のものは、単結晶に匹敵するシャープなスポットで構成されており、これは、19世紀来の結晶学で禁じられている長距離の5回対称秩序の存在を示唆するものである。もしこれが事実ならば、(1)結晶学の定理は成立たないか、(2)なぜ特定の金属の特定の成分比のときだけこの像が出現するか、などの疑問が当然生ずる。

(1)に関しては、Oxfordの数学者Roger Penroseが1974年考案した平面および空間の充填法が目される。すなわち、平面を正五角形で埋めることはできないが36度の整数倍の頂角をもつ2種の四辺形で覆うことはでき、空間を正十二面体または正二十面体で満たすことはできないが両多面体と密接な関係にある2種の菱面体で充填することはできる、いずれの場合も並進対称性はないが辺の方向には完全な長距離の秩序があり、局所的に5回対称が出現する、というものである。これに相当する原子配列を液体・ガラスと結晶の中間とみなして準結晶と称し、それが、観測される回折像を与えるとする説がDov Levine と Paul Steinhardt によって提出されている。

(2)については、まったく白紙というべきだが、Landau流の現象論で質量密度波の安定性を調べる論文が3つ発表されている(Phys.Rev.Lett., 8 April 1985)。特別な対称性をもった波数ベクトルの密度波が重ね合わされるといふもの、転位の特別な配置が起こるといふもの、2成分原子の濃淡模様が自発するといふものである。

等方的結合をしやすい原子が凝集した系では正多面体的原子配置が好まれるであろう。ところで、正多面体には、5種類しかなく、それらに現われる回転対称は、2, 3, 4, 5回しかない。一方、四次元および五次元空間結晶の空間群が近年コンピューターをつかって研究されているが、その結果によれば、二次元および三次元では許されない5回回転が四、五次元では結晶の対称操作に含まれる。これらの事実は、上記実験結果を理解する上で何らかの手がかりを与えるのではないかという見地から若干のスペキュレーションを行った。

準 結 晶 の 構 造 ^{*)}

筑波大学物理工学系 小 川 泰

基本的には前世紀に完成したと考えられてきた結晶学の骨組みは、ShechtmanらがAlMn系で20面体群に属する電子線回折像を発見して以来、修正を要している。並進対称が結晶的長距離秩序の根幹であると考えて来たのに対して、並進対称をもたない長距離の配位秩序の存在が、可能性としてのみでなく、準安定とはいえ現実の物質で実現したのである。準結晶と呼ばれているこのような配置をも含めた結晶的秩序の体系化が必要である。

k空間での構造である回折像に見合う実空間での構造がいろいろと模索されている。その雛型として2次元のPenroseタイル貼りを基にして考えられているが、現在までのところ、3次元のPenroseタイル貼りと呼べるものはなかったようである。2次元版を基にした異方的なものや、3次元の断片であったりして、Penroseタイル貼りの最大特徴である入れ子構造をもたせる3次元版の変換を見いださなければ、均質等方な3次元理想準結晶の概念は架空のものである。

最近私は、この条件を満たす3次元版Penrose変換を発見したので報告する。基本タイル要素は2つの平行六面体 A_6 と O_6 である。これらは、何れの面も単位黄金菱形である。黄金菱形とはその二つの対角線の長さの比が黄金比 τ であるような菱形である。但し、 $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2 \sim 2.618$: $\tau^2 = \tau + 1$ である。3つの菱形面の鋭角頂点のみが1つの頂点に会した平行六面体が A_6 、鈍角頂点のみが1つの頂点に会した平行六面体が O_6 である。これらの平行六面体の二面角、立体角はいずれも $\pi/5$ を単位とした角のみであるので、 A_6 と O_6 のみによる空間の埋め尽しが可能である。2次元Penroseタイル貼りのように、本質的に非周期的な構造を得るには、 A_6 と O_6 のそれぞれに対して、共通の縮小比による小型の A_6 と O_6 のみによって構造を与える事ができれば、その構造に更に同様の構造を持たせることによって、Penrose論理を適用できる。このように構造をもたせることをPenrose変換と呼ぶことができよう。私が発見した3次元Penrose変換の相似比は $\tau^3 = \sqrt{5} + 2 \sim 4.236$ 、体積比は $\tau^9 \sim 76$ であり、縮小した A_6 、 O_6 を A_6' 、 O_6' と書くならば、変換の数量的関係は、

$$\begin{aligned} A_6 &\rightarrow 55A_6' + 34O_6' \\ O_6 &\rightarrow 34A_6' + 21O_6' \end{aligned} \quad \dots\dots(1)$$

である。21, 34, 55はFibonacci数列 f_n ($=1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, \dots$: $f_{n+1} = f_n + f_{n-1}$, $f_1 = f_2 = 1$) の8~10項目であり、これらに相当する数は、2次元では(1, 1, 2), Mackayが示唆している3次元版では(1, 2, 3)と、いずれもFibonacci数列と関係しているが、ずっと若い項である。

$$\begin{pmatrix} f_{n+1} & f_n \\ f_n & f_{n-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau \\ 1 \end{pmatrix} = \tau^n \begin{pmatrix} \tau \\ 1 \end{pmatrix} \quad \dots\dots(2)$$

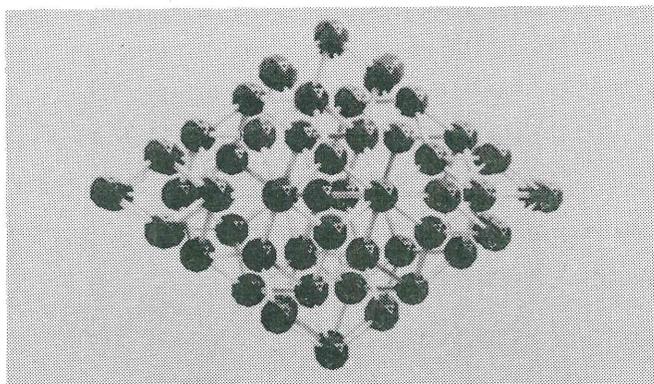
であることに注意しておく。

Penrose 変換の具体的構造を求めることは、一種の 3 次元 puzzle を解く事であるが、幸いこの解を見付けることができた。puzzle の問題として表現するならば、「単位稜の A_6 と O_6 のみ (複数) を隙間なく配置して、それらの頂点のうち何れかの 8 点の位置関係が、稜が τ^3 の A_6 を形成するようにせよ。また同様に、稜が τ^3 の O_6 を形成するようにせよ。」ということになる。

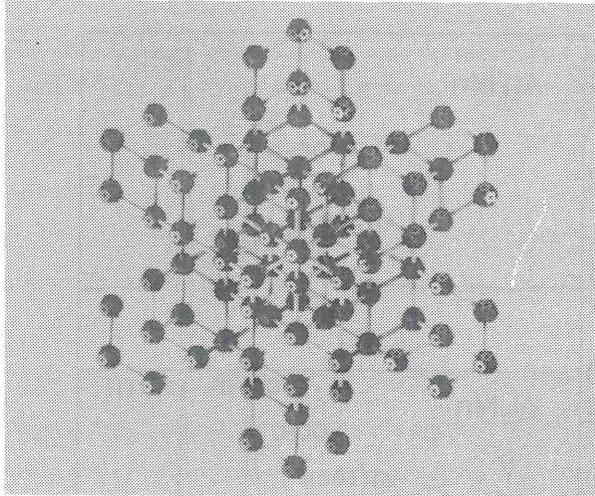
解の特徴について列挙すると、

1. A_6 および O_6 の基本骨格のみ一義的に決定できるが、それ以外の部分の構造は複数可能であり、任意性が残る。
 2. 基本骨格について、各面は同一の構造をもつ。(2次元の場合、菱形の辺には2種類ある)
 3. A_6 と O_6 からなる任意の配置が変換可能である。(2次元の場合、変換可能な配位置と、不可能な配置とがある)
 4. 基本的には、Penrose 論理を適用でき、一種の自己相似性をもつ。
 5. A_6 の基本骨格には、黄金 30 面体部分 (面が黄金菱形で、正 20 面体的対称性をもつ) がある。また A_6 及び O_6 の各稜の中央部には、その 2 面角に応じて黄金 20 面体を 5 回軸を通る面で切り取った部分がある。空間配置全体を変換したさいには、黄金 20 面体が完成する。これらの黄金 20 面体・黄金 30 面体は、それぞれ A_6 と O_6 を 5 ケずつ及び 10 ケずつで構成できるが、2次元の場合と異なり、立体異性的に複数の構成方法がある。また、外形の対称性に比べて、内部構成の対称性が劣るので、内部構成を保ちながら向きをかえると別の配置になる。このような意味での配置の多様性は、 A_6 では $164^2 \cdot 10^3$ 、 O_6 では 10^3 に及ぶ。
- 現実に存在する Al-Mn 系との関係は明らかでないが、平賀氏らの電顕写真はこの構造の射影と酷似している。また、 A_6 と O_6 で構成される配置は、液体中の分子運動と構造の時間変化等をはじめさまざまな問題の理論的モデルを提供している。

*) T.Ogawa : to be published in J.Phys.Soc.Jpn.



第 1 図 一つの 5 回転軸に沿っての A_6 骨格の射影



第2図 一つの3回転軸に沿っての O_6 骨格の射影

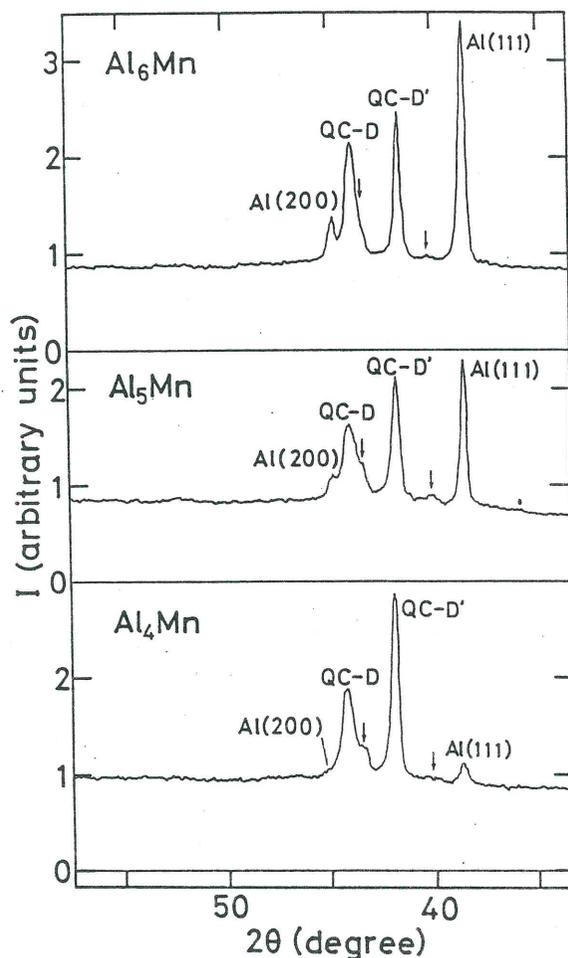
準結晶に関する二・三の実験

東大物性研 竹内 伸, 木村 薫

昨年秋 Shechtman¹⁾らが, $Al-10\sim 14\text{ at}\%Mn, Fe$ または Cr の液体急冷合金に関する電子回折実験において, これらが5回対称軸を持つ正20面体の対称性を有する構造であることを発見した。5回対称性が並進対称性と共存しえないことは良く知られたことであり, これらの物質は並進対称性はないが局所的には特定の単位胞から構成されていて, 長距離の bond orientational order²⁾ がある構造を持っていると考えられる。この種の構造を Levine らは準結晶 (quasicrystal) と名づけた。

我々は, Al_6Mn, Al_5Mn, Al_4Mn を液体急冷することによって準結晶を得た。急冷法は単ロール法であり, ロール直径 25 cm , 回転数 $2500\sim 7000\text{ rpm}$ である。これにより巾 $2\sim 3\text{ mm}$ 厚さ $20\sim 50\ \mu\text{m}$ のリボン状の試料が得られた。電子顕微鏡観察の結果, 粒径は $1\sim 2\ \mu\text{m}$ で, 電子回折によって正確な5回対称軸 (回折パターンは10回対称) を持つ20面体の対称性をもつことが確かめられた。図は粉末X線回折パターンの一部である。図中の $QC-D, QC-D'$ と記したピークは電子線回折パターンの最も強いスポットに対応したものである。 Al_6Mn ではこれら準結晶のピークのほかに fcc の Al のピークがかなり大きく出しており2相が共存している。この Al のピークは Al_5Mn, Al_4Mn となるにつれて減少している。このピークの高さと Mn 濃度との関係から, $Al-Mn$ 準結晶の化学量論組成は $Al-20.5\text{ at}\%Mn$ 付近と考えられる。なお, Al_4Mn では冷却速度が遅くなると図中の矢印の部分のピークが大きくなり, 別の中間相が出現している可能性がある。

準結晶相の安定性に関しては, 電子顕微鏡内の Al_6Mn についてのその場観察では 350°C 以



下では安定だが $450^\circ C$ では 10 分ぐらいで結晶化した。DSC 測定における発熱ピークもこの付近に出るが、 Al_4Mn ではピークは大きさが小さくなる。また $350^\circ C$ 以下の温度で超高压電子顕微鏡中で 1 MV の電子線を長時間照射しても全く変化は見られず、準結晶は照射に強いと思われる。

電気抵抗、NMR、帯磁率に関する予備的測定結果は以下のようである。電気抵抗の 2 K ~ 300 K での温度係数はアモルファス合金と同様に約 $10^{-4} K^{-1}$ と小さく、その絶対値もアモルファス合金と同程度である。帯磁率は低温ではキュリー・ワイス則に従って増加し、その大きさは結晶 Al_6Mn 、準結晶 Al_6Mn 、準結晶 Al_4Mn の順に約 1 桁ずつ大きくなっている。NMR では Al 核のブロードなピークが観測され、広い内部磁場の分布を示唆している。

なお共同研究者は以下の通りである。試料作成その他全般について橋本辰男氏、急冷実験、DSC については井野博満、永山勝久両氏（東大生研）、電子顕微鏡観察は鈴木邦夫、市原正樹両

氏, NMR, 帯磁率については安岡弘志, 西原弘訓両氏である。

〔参考文献〕

- 1) D. Shechtman, J. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: Phys. Rev. Lett. 53(1984) 1951.
- 2) D. Levine and P. J. Steinhardt: Phys. Rev. Lett. 53(1984)2477.

カルコゲナイド・ガラスの相転移

阪大理 邑瀬和生

ガラス形成傾向およびネットワーク・ガラスのパーコレーション転移に関するトポロジカル理論について述べ、実験で観測された臨界組成およびトポロジカル相転移との関係を論じた。¹⁾

Phillips がガラス転移温度 T_g におけるエントロピーおよび歪を平均配位数 $\langle r \rangle$ と関係づけようとしたのに対し、Thorpe は低い温度 ($T \leq T_D < T_g$) のネットワークをエネルギーの代償なしに連続的に変形できる道筋の数を問題にした。これはネットワークのゼロ振動数モードの数を問うのと同等である。一般に非晶質は R と F の 2 つの領域から成っている。R (rigid, 硬い) 域は有限振動数モードのみから成る。F (floppy, 締りのない) 域ではゼロ振動数モードが存在する。 $\langle r \rangle < 2.4$ では F 域が優勢で高分子的であるが、 $\langle r \rangle \sim 2.4$ で R 域がパーコレートし、 $\langle r \rangle > 2.4$ で R 域が全体に優勢となりアモルファス固体となる。一般に臨界配位数 r_p は F と R によるゆらぎと、ネットワーク内の 5 辺以下のリング補正を考慮する必要がある。この 2 つは相殺するように働き多くの場合 $r_p \sim 2.4$ である。g-Ge_{1-x}Se_x のラマン散乱で、GeSe_{4/2}⁻A₁ スペクトル位置の組成依存性は $x_c = 4/5$ (このとき $\langle r \rangle = 2.4$) を境に、 $x < 4/5$ ($\langle r \rangle > 2.4$) で非線型的に増える。赤外スペクトルで F₂ の LO-TO 分離も x_c で様相を変える。Sn を含むガラス g-(Ge_{1-y}Sn_y)_{1-x}Se_x 内の自己主張型 SnSe_{4/2}-F₂ モードの y による LO-TO 分離の割合にも x_c での臨界的振舞が見られる。また、ガラス形成限界組成 y_b は臨界組成 x_c 以下 ($\langle r \rangle > 2.4$) で狭くなる。以上の振舞は $\langle r \rangle > 2.4$ における歪の増大、硬直性の増加と関係づけられる。歪が著しく大きくなると、化学的秩序の変化や化学的結合の不安定性が生じうる。このとき束縛数が変わり、トポロジカル相転移を引き起す。Sn を含む化学定比ガラスの組成依存性と、g-GeSe₂ の圧力依存性にトポロジカル相転移の例を見ることができる。

Phillips の束縛理論とガラス形成の議論、および Thorpe のボンド・パーコレーションの理論は統合され新しい展開がなされつつある。パーコレーションの効果が最も著しく顕われると期待されるのは弾性定数である。¹⁾ 束縛理論の応用は超微粒子のマジック・ナンバーにまで及び、非晶質の物理的理解に大きな力を発揮している。パーコレーション理論は金属ガラス (自由体積のパーコレーション) とネットワーク・ガラス (リジディティ・パーコレーション) で当を得た

ものであることが認識されてきた。この2つは全く異なる現象に見えるが将来、統一見解が得られる可能性があることがPhillips と Thorpeによって示唆されている。

[参考文献]

- 1) 邑瀬 和生, 固体物理 20(1985)。

二成分系のガラス転移

金沢大理 樋渡保秋

いくつかの合金はガラス化出来るが、純金属(一成分系)はガラス化が困難である。分子動力学を用いた計算機実験でも、単純液体(例えばレナルド・ジョーンズ, ソフト・コア系等)のガラス状態は液体を急冷して得られるが、緩和現象が強く現われる場合があり、時には結晶化を起してしまう事もあつた。そこで我々は簡単な二成分系のガラスを分子動力学法を用いて考察した。

我々の用いたモデル(分子間相互作用)は大小二種類のコアサイズをもったソフトコアの混合である。分子間ポテンシャルを $V_{\alpha\beta}$ (α, β は二種類を区別する添字)とすると,

$$V_{\alpha\beta} = \epsilon \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} : \sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})/2$$

である。簡単な単 ϵ は二種類に共通でコアサイズ $\sigma_{\alpha\beta}$ には相加則を用いた。この二成分系について、濃度 $X_1 = (N/N_1) = 0.9, 0.75, 0.5, 0.25$, 質量比 $m_2/m_1 = 2, 4$, 粒子数 $N = 500, 4000$ で計算(分子動力学)を行った。

得られた結果の内、主なものを列挙すると,

- (1) 状態方程式は“有効媒質理論”(有効一成分理論)でよく近似される。尚、有効直径 σ_{eff} は

$$\sigma_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3$$

で定義される。

- (2) 二体分布関数の三成分($g_{11}(r), g_{12}(r), g_{22}(r)$)ともガラス状態では第二ピークの分裂が生じ、一成分系の場合と同じ結果であるが、二成分系の場合は、過冷液体で既にこのピークの分裂がハッキリと見られるのが一成分系との違いである。

- (3) $g_{\alpha\beta}(r)$ のフーリエ変換から $S_{NN}(k)$ (濃度-濃度構造因子)を計算した。濃度 $X_1 = 0.5$ のとき、 $S_{NN}(k)$ のスペクトルが中間の波数($k\sigma_1 \simeq 20$)で振動が一たん消失し、より大きな波数で再び振動が回復する現象が見られる。これは液体状態にも若干残っており、 $X_1 = 0.5$ でのみ見られる。

- (4) 拡散係数 D_{α} ($\alpha = 1, 2$)の値は $\Gamma_{\text{eff}} \simeq 1.5$ 附近で計算精度以下の値になり、ほぼ零となる。これは濃度の違いによらない。尚、 $\Gamma_{\text{eff}} = \Gamma(\sigma_{\text{eff}}/\sigma_1)^3 := \rho^*(T^*)^{-1/4}$;

$\rho^* = N \sigma_1^3 / V$ で、有効一成分理論を用いた場合の有効還元密度である。

- (5) 配位数 $\nu_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2$) を計算すると、 $X_1 = 0.5$ では $\nu_{11} = 4.8$, $\nu_{12} = 6.2$, $\nu_{21} = 6.2$, $\nu_{22} = 8.5$; $X_1 = 0.75$ では、 $\nu_{11} = 8.5$, $\nu_{12} = 3.5$, $\nu_{21} = 10.6$, $\nu_{22} = 5.0$ となった。 $X_1 = 0.5$ の配位数は NaCl, CsCl 型のような Cubic シンメトリーのものとは異なっているのが注目される。 $X_1 = 0.75$ では FCC の各頂点に $\alpha = 2$, 面の中央に $\alpha = 1$ の原子を置いた時の配位数とほぼ同じ値になる。二成分系の可能な結晶構造を求める問題については、今後考慮しなければならない。

紙面の都合で他の結果については触れられないので、次の論文を参照して頂ければ幸いである。

[参考文献]

B. Bernn, Y. Hiwatari and J. P. Hansen, J. Phys. C (印刷中)

分子動力学法による融解・結晶化・ガラス転移

慶応義塾大学理工学部 能勢 修一, 米沢 富美子

目的：融解，結晶化，ガラス転移に関する分子動力学法 (Molecular Dynamics の方法—以下 MD と略す) によるシミュレーションを行ない，これらの相変化の機構や系のミクロな振舞いについての知見を得ることがわれわれの目的である。従来の MD 法では，あるサイズと粒子数を持つ孤立系を扱うことが多かった（これが最も簡単であったため）。これは，エネルギー E ，体積 V ，粒子数 N が一定に保たれた (E, V, N) のミクロカノニカルなアンサンブルに相当するが，実際の実験データと比較検討するためには，定圧，定温下の MD がより望ましい。標記の，融解，結晶化，ガラス転移等の研究はその顕著な例である。MD 法は最近，圧力一定，温度一定などの条件下でも行なえるように拡張された。われわれのグループでは以前，試行的な手段で定圧下でのガラス転移の MD を実行し，幾つかの結果を出したが，今回は，圧力 P については Andersen の方法，温度 T については能勢の方法を採用した (T, P, N) アンサンブルでのシミュレーションの結果を報告した。

モデル：粒子間の相互作用が対ポテンシャルの和であらわされるとし，対ポテンシャルとしては，(12-6) の Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いた。粒子数は $N = 864$ と取り，周期境界条件を置き，積分は 5 次の予測子-修正子法で解いた。希ガス，特にアルゴンに対しては，LJ の対ポテンシャルによる記述が良い近似になっていることが知られている。これを念頭に置いて，われわれの結果をアルゴンの場合と比較して議論する。

加熱と融解：40 K の fcc 構造から出発して，系の温度を上げていくと，体積は 105 K まで連続的に増加した。アルゴンの融点は 84 K であるが，この温度以下での体積増加率は実験値と良い一致を示している。84 K 以上は過熱結晶と考えられるが，実際これは粒子位置の投影図

や、時間平均された粒子位置に対する対相関関数からも確かめられる。温度を110 Kにすると、体積は急速に増加する(約14%程度)。アルゴンの融解の際の体積のとび(約16%)と比較して興味ある結果である。又、体積増加後の構造が不規則になっていることは、各層内の粒子の軌跡からも確かめられ、この点で融解が起こったことは間違いないと結論出来る。105 Kはアルゴンの過熱領域の上限と考えられる。

冷却と結晶化：次に、溶けた(液体の)LJ系を冷却すると60 Kまでは、冷却速度の如何によらず同じ状態が再現可能であり、系が平衡状態にあることを示唆している。60 K以下では、冷却速度によって異なる状態が作られる。まず、冷却速度が適当に遅い場合には、大体、60 Kと50 Kとの間で体積の大幅な減少が起る(この場合にも融解の際の体積変化のほぼ同程度の変化が計算機の中で観測される)。具体的に体積減少の起る温度やその他の詳細は冷却速度やアニール時間等に依存して、微妙に異なるが、これらの各々について、理論的な解釈を与えることが出来る。体積減少後の原子構造は、先ず粒子位置の投影図から層状構造を成していることが確認される。次に各層内の原子配置を描きだすことによって、最稠密な三角格子を見事に形成していることが見られる。MDセル内の層の数が必ずしも3の倍数でないことから、得られた構造はfcc構造とは限らず、最稠密な二次元層のランダムなスタッキングになっていることが分かる。絶対零度でのLJ系のポテンシャル・エネルギーがhcpランダム・スタッキング、fccの順に低く、しかもその差は0.01%以下であることを考慮すれば、上記の結果は不思議ではない。

ガラス転移：冷却速度が十分速い場合には、LJ液体は結晶の形に固化せず、いわゆるガラス転移を経てガラスになる。ガラス転移温度は冷却速度によって変わるが、その依存の程度は余り大きくない。むしろ、得られたガラスのマイクロな構造の様子や安定性の、冷却速度依存性はかなり顕著で、ガラスの諸性質に対して示唆深い点が多い。この点に関するいくつかの議論も併せて報告した。

マイクロな構造解析：計算機シミュレーションの利点のひとつは、マイクロな原子配置に関する全ての情報が得られることである。この利点を最大限に生かして、歪みパラメタ、ボンドの向きを記述するパラメタ、ボロノイ多面体に関する諸パラメタの解析を行なった。5回対称の問題、自由体積理論、結晶の核形成の問題等との関連で、多くの興味ある議論を展開することが出来る。詳細については、物理学会誌の解説(11月号掲載予定)や、レター、本論文として、執筆中である。

Voronoi 多面体による構造の最適化

東工大理応物 堀 素 夫

準安定状態としてのアモルファス構造の決定問題は、Voronoi 分割における一種の最適化問題と考えることができる。Voronoi 分割に関連した最適化問題にはいろいろなタイプがあるが、粒子系の平衡を扱う場合には、最適化の対象となる物理量は、粒子間距離の最小値または粒子間距離のある関数の平均値である。統計的決定問題にならって、それぞれミニマックス型の最適化、またはベイズ型の最適化と呼ぼう。

ミニマックス型最適化問題の原型は粒子間距離の最小値を最大にすることであり、便宜上距離の逆二乗の形に表して、

$$\text{minimize}_{x_1, \dots, x_N} \max_i \max_j \|x_j - x_i\|^{-2} \quad \dots\dots(1)$$

とかける。ここに、 $\{x_1, \dots, x_N\}$ は粒子の位置を表す。Voronoi 分割の概念を使って

$$\text{minimize}_{x_1, \dots, x_N} \max_i \max_k \|z_{ik} - x_i\|^{-2} \quad \dots\dots(2)$$

としてもよい。ただし、 Z_{ik} は粒子 x_i からその k 番目の Voronoi 面におろした垂線の足である。

ミニマックス型最適化問題(2)に対応するベイズ型最適化問題は、最大値を関数 f についての平均値(和)でおきかえれば、

$$\text{minimize}_{x_1, \dots, x_N} \sum_i f(\|Z_{ik} - x_i\|^{-2}) \quad \dots\dots(3)$$

となる。これは、 f を粒子間ポテンシャルとみなせば、粒子系の平衡条件に相当している。

ミニマックス問題(2)の解は、粒子の位置をその Voronoi 領域の内心(領域の内部にある最大の球の中心)に移す操作をくり返して得られる。すなわち、 n 回の操作の後の粒子の位置を $\{x_i^{(n)}\}$ 、それらの Voronoi 領域を $\{V_i^{(n)}\}$ とすれば、 $\{\lim_{n \rightarrow \infty} x_i^{(n)}\}$ が解を与える。したがって、(2)の解は粒子が Voronoi 多面体の内心と一致するような配置である。しかし、これらの極限解は初期配置によって必ずしも同一でないので、local minimum と考えるべきものである。たとえば、2次元の無限領域では多数の local minimum が存在するが、三角格子配列(正六角形分割)が global minimum を与える。

ベイズ問題(3)の解は一般に f の形に依存する。しかし、 f が単調増加凸関数(斥力ポテンシャルの場合に当たる)ならば、(2)と同様な一般的な解析が可能となり、local minimum の存在が証明される。3次元無限領域の場合には、最密充填格子(FCC, HCP)が global minimum を与えるが、ほかに多数の local minimum が存在しうることになる。なお、Voronoi の意味で

の縮退がある場合、すなわち Delaunay 多面体が四面体でない場合には、構造が微小変位に対して不安定になるため注意を要する。

表面および Dislocation の Configuration Entropy と相転移

東大教養 山本 隆夫 伊豆山 健夫

ひも状の Excitation が附和雷同的に多数出現することによって生じる相転移の統計力学を、統一的に記述する。この際、重要なものは、ひもの出現を制御する Global な規制で、これは、トポロジカルに決められている。また、3次元空間では、ひものからみ合いも自動的に取り入れて、ひもの Configurational Entropy を算出することが主眼である。

また、このような Excitation の統計力学は、 d 次元である系に対して、Transfer Matrix の方法を用いることによって、 $d-1$ 次元 Fermion 又は Boson 系の最大固有値を求める問題に帰着する。ひもは互いに重なり合わないことを反映して、これらの Fermion 又は Boson 系には、何らかの意味で Hard Core 条件を付与しなければならない。その時の Transfer Matrix の形は、トポロジーによって決められる。これによれば、従来の電子系や He などの多体問題ではみられなかった新しいタイプの多体問題の理論になる。

以下①吸着系における Commensurate - Incommensurate (C-I C) 転移、②結晶表面での Roughening 転移、③Dislocation Theory of Melting、の3種類について、⑦何がひも状の Excitation か、⑧Global な制限は何か、⑨Transfer Matrix (T) の形、⑩熱的性質、についての統一的観点を簡単にのべる。

① C-I C 転移 ($d=2$)^{1),2)}

⑦ひもは、Domain Wall (D.W.) である。Fig. 1 に基底状態を示し、Fig. 2 に励起状態を示す。黒丸は吸着原子で、波線が D.W.。⑧Commensurability P の系では、 P 本の D.W. が同時にまとまって生成又は消滅（このまとまりを、K.T. Dislocation とよび、Fig. 3 では \times 印で表される。）し、それ以外に D.W. は切れることはない。というのが、Global な制限。⑨ $T = e^H$, $H = H_0 + H_{K.T.}$, $H_0 = \sum_k E(k) b_k^+ b_k$, $H_{K.T.} = g \sum_x b_x b_{x+1} \cdots b_{x+P-1} + h.c.$: b は Fermion の消滅演算子。⑩ K.T.D. が存在しないと時、D.W. は系の端から端まで走るものだけになる。Fig. 4 の () で示す相図が得られる。低温相では D.W. は存在しない。高温相では、D.W. が出現する。K.T.D. が存在する時、まず、 $P=2$ の場合も、相図は Fig. 4 で表される。ここで、F は Fluid Phase を示す。 $P=4$ の場合の相図は Fig. 5。相図及び臨界現象は、トポロジカルな制限、すなわち、K.T.D. を許すかどうか、及び P の値、で大きく変わる。

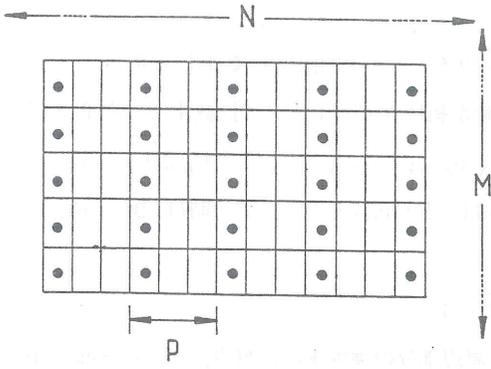


图 1

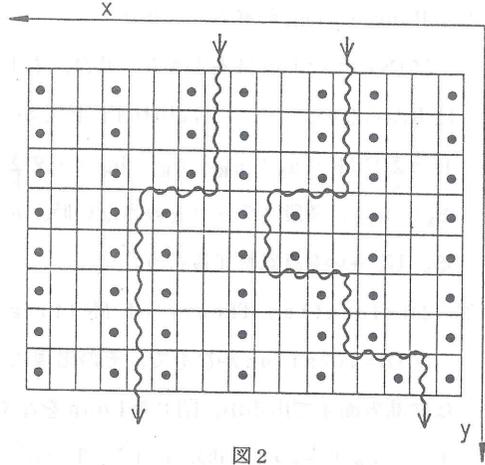


图 2

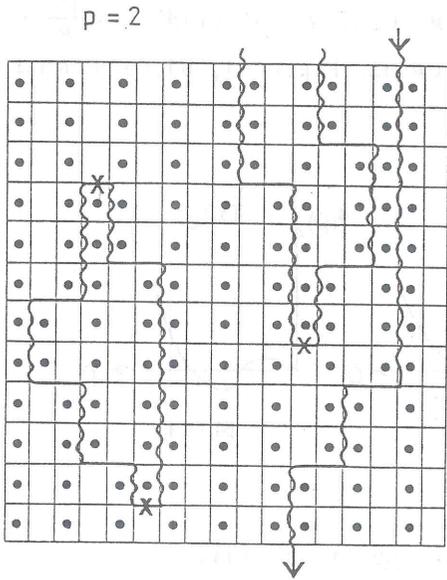


图 3

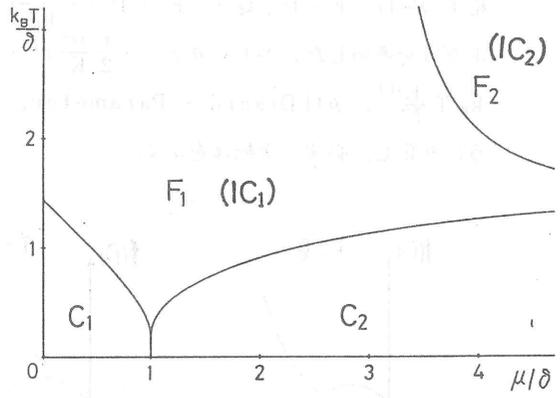


图 4

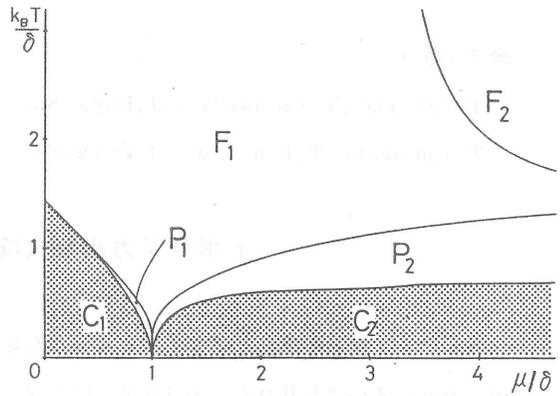


图 5

② Roughening 転移 (d = 2)

⑦ Excitation は右上がり, 及び, 右下がりのステップ④制限としては, 二種のステップは重ならない。ステップは切れずに続くか, 二種が組になって生成又は消滅する。⑧ $T = e^H$, $H = \sum_x E(K)(a_K^+ a_K + b_K^+ b_K) + g \sum_k [a_x b_{x+1} + b_{x+1} a_x^+] - U_0 \sum_x a_x^+ a_x b_x^+ b_x$ 。多段ステップを許さない時, a, b は, Fermion とし, 許す時は, Boson とする。 $U_0 \rightarrow \infty$ を計算終了後行う。

③ Dislocation Theory of Melting (d = 3)

⑦ Dislocation がひもで, その出現による周辺部分の弾性歪みは無視。④ Dislocation は結晶表面まで出るか, 閉じた Loop をなす。⑧ Free Energy $f = -k_B T \frac{1}{N^3} \ln \int dQ \text{Tr } T^N$, $T = e^H$, $H = \sum_P E(P, Q) a_P^+ a_P + g \sum_{r,u} (a_r a_{r+u} + a_r^+ a_{r+u}^+) - \frac{1}{2} U_0 \sum_r a_r^+ a_r + a_r a_r - \frac{1}{2} N^2 K Q^2$ 。 a_P は Boson で Q は, 格子の変位。 $E(P, Q) = E_0(P) + \frac{\alpha}{k_B T} Q$ 。ここでは, 格子の Dilatation のモードだけを考慮した。⑨ $f(\rho) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{K} \gamma^2 + B \rho - C_3(T) \rho^2 + C_1(T) \rho^2 / \ln[\frac{C_2}{\rho}] - k_B T \frac{\tilde{E}^{(0)}}{N^2}$ 。 ρ は Disorder Parameter。 $f(\rho)$ は, Fig. 6(a), (b), (c) に示すように変化し, 必ず一次転移を示す。

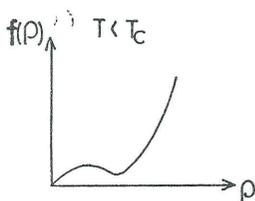


図 6 (a)

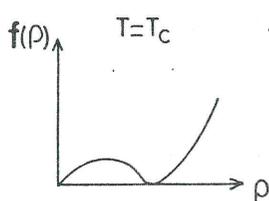


図 6 (b)

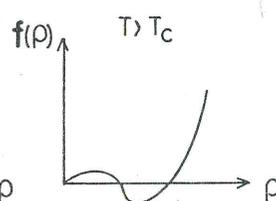


図 6 (c)

[参考文献]

- 1) T. Izuyama, T. Yamamoto : J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 4034.
- 2) T. Yamamoto, T. Izuyama : J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 3732.

トポロジカルな欠陥の運動と統計

九大理 川崎 恭治

アモルファス構造や準結晶等でトポロジカルな乱れの役割りが色々問題にされているようであるが, 今回はその様な乱れが目で見える, 即ち実験的に直接観測され, 且つその運動が議論されている 2 つの実例について話をした。即ちアスペクト比が大きいレーレーベナール熱対流のロールパターンの乱れと不整合相における discommensuration (DC) や DC パターンの転

位 (DL) のダイナミクスである。熱対流をおこすに必要な温度差のしきい値附近では真直ぐなロールができていものと考えられるが温度差が増すにつれてロール構造がゆらぎ始め、転位や回位 (DC, disclination) や粒界 (grain boundary) ができてくる。これらの乱れは長時間存続し、果して時間無限大で乱れない状態に落ちつくのかまだわかっていない。¹⁾ ガラス等の乱れとの類似を指摘する人もいる。転位や回位等トポロジカルな乱れがない場合にはロールの変形のダイナミクスは位相力学 (phase dynamics) の理論でよく記述される。²⁾ しかしトポロジカルな欠陥がある時にはこれだけでは不十分で欠陥の運動をも含めた欠陥位相力学 (defect-phase dynamics) を作らなければならない。³⁾ 転位のみがある時のこのような一つの試みについて話した。⁴⁾ 次に不整合相における最近の興味ある話題は、McMillan によって予言されていた DC が 2H-TaSe_2 において直接電顕観察によって見られた事である。更に C 相から IC 相に転位する際に DC 構造の芽が現れそれらが互いに衝突しながら平衡な IC 相に移る様をあらわすフィルム⁵⁾ の駒が発表されている。平衡 IC 相の近くでは僅かに乱れた DC の同期的パターンが現れる。それらの時間発展はレーレーベナール対流の場合と同じように欠陥位相力学で記述される事を示した。しかし変化の初期の、より乱れた状態では個々の DC 或はその転位の運動を直接問題にしなければならない。我々は以前その様な運動方程式を提出しそれに基づいてパターンの時間発展を議論したが、⁶⁾ 実際に解かれた方程式は元の式をかなり簡単化したものであった。最近、元の方程式をそのまま数値的に解く事が大学院生山中によって試みられたのでその予備的な結果について話した。実験的に見出されたパターンの時間発展のいくつかの過程を再現できそうである。⁷⁾

[参考文献]

- 1) Cellular Structures in Instabilities (eds. J.E. Wesfreid and S. Zaleski) Lecture Notes in Physics NO. 210 (Springer, 1984)
- 2) Y. Kuramoto, Progr. Theor. Phys. 71 (1984) 1182
- 3) H.R. Brand and K. Kawascki J. of Phys. A17 (1984), L905
K. Kawasaki, Progr. Theor. Phys. Suppl. NO. 79 (1984) 161
- 4) K. Kawasaki, Progr. Theor. Phys. Suppl. NO. 80 (1984) 123.
- 5) S. McKernan, J.W. Steeds and J.A. Wilson, Physica Scripta T1 (1982) 74
- 6) K. Kawasaki and S. Iwamoto, Physica B (in press)
- 7) これらの研究の一部は、IMF-6 (Kobe, 1985) で発表予定

トポロジカルに乱れた系の輸送

東工大理 北原和夫

転位や回位を含む媒質におけるランダムウォークを考えてみる。局所的な座標軸 $e_i(x)$ は歪んでいて、デカルト座標の軸 \hat{u}_j と、 $\hat{e}_i = e_i^j(x) \hat{u}_j$ という関係にある。回位がある場合、 $e_i^j(x)$ は空間の位置 x の一意的な関数でなく、 $e_i^j(x) = (U^{-1})_{jk} R_{ki}$ とあらわされる。 U_{jk} は対称行列で局所的な座標軸の伸び縮みをあらわし、 x の一意的な関数である。一方、 R_{ik} は直交行列で局所的な座標軸の回転をあらわすもので、 x の多価関数である。その変化は、 $dR_{ik} = dx^j K_{jin}(x) R_{nk}$ で与えられるものとする。 $K_{jin}(x)$ は x の一価関数である。拡散粒子の変位を $d\vec{x}$ とすると、局所座標系およびデカルト座標系において、 $d\vec{x} = d\xi^i \hat{e}_i = dx^i \hat{u}_i$ の如くあらわされるが、局所座標系からみて、粒子は等方的なブラウン運動をしているとすれば、白色雑音 $R_i(t)$ [$\langle R_i(t) R_j(t') \rangle = 2D \delta_{ij} \delta(t-t')$] を用いて、 $d\xi^i/dt = R_i(t)$ となる。デカルト座標であらわすと、

$$dx^i/dt = e_j^i(t) R_j(t) \quad \dots\dots(1)$$

となる。一方、座標軸の変換の行列 $e_j^i(t)$ は

$$de_j^i/dt = -\Gamma_{mk}^i(x(t)) e_j^k(t) dx^m/dt \quad \dots\dots(2)$$

に従って変化する。ここで、

$$\Gamma_{mk}^i(x) = U_{nk}(x) K_{mnp}(x) U_{pi}^{-1}(x) + \partial U_{nk} / \partial x^m U_{ni}^{-1}(x)$$

である。この二つの微分方程式に対して、Stratonovich calculus を適用すると、粒子が x に存在する確率密度 $P(x, t)$ に対して Fokker-Planck 方程式

$$\partial P(x, t) / \partial t = D [\partial / \partial x^i \cdot \Gamma_{mk}^i(x) \mathcal{G}^{km}(x) + \partial^2 / \partial x^i \partial x^j \cdot \mathcal{G}^{ij}(x)] P(x, t)$$

が得られる。

回位が一本 Z 軸に沿って存在する媒質は、 $K_{xxy} = (\phi/2\pi)(-y/r^2)$ 、 $K_{yyx} = (\phi/2\pi)x/r^2$ [$r^2 = x^2 + y^2$] によって表現される。 ϕ は回位を一周したときの座標軸の回転をあらわす。このとき、Fokker-Planck 方程式は、

$$\partial P(x, t) / \partial t = D \vec{\nabla} [(\vec{\nabla} U) + \vec{\nabla}] P(x, t)$$

$$U = -(\phi/2\pi) \log r$$

という形になり、変位の二乗平均は、

$$\langle r^2 \rangle = 4D(1 + \phi/4\pi)t$$

となる。拡散係数が変化する。たとえば、 $\phi > 0$ のとき、粒子は等方的に拡散しているつもりでも、回位の存在によって、實際上、回位の中心から外側に押出されていることになる。

次に、転位などトポロジカルな乱れ(特異点、線、面)の運動における拘束条件の問題についてコメントしたい。原子の運動を転位の運動とフォノンとに分けると、この2つの運動の形態は

独立ではなく、拘束条件によって結びつけられている。このような問題については、Dirac 括弧の方法が便利である。今、一次元のFrenkel-Kontrova の模型を考える。ある原子の変位を U_n , また、転位が X にあるときの最低エネルギー状態における変位が $W_n(x)$ とする。 $U_n = W_n(x) + q_n$ によって、原子の変位 U_n を転位の運動 X とフォノンの運動 q_n とに分離する。一斉に一方方向に動くような運動は q_n の中に含まない、ということで、拘束条件 $\Theta_1 \equiv \sum_n W_n'(x) q_n = 0$ が得られる。さらに、 X と q_n を用いてラグランジアンを表わし、 X と q_n に共役な運動量をそれぞれ P , P_n とすると、第二の拘束条件 $\Theta_2 \equiv \sum_n W_n'(x) P_n - P = 0$ が得られる。通常のポアソン括弧 $\{A, B\}$ の代りに、

$$\{A, B\}^* = \{A, B\} - \{A, \Theta_i\} M_{ij} \{\Theta_j, B\}$$

を用いると〔ただし、 M_{ij} は $\{\Theta_i, \Theta_j\}$ の逆行列〕、任意の力学量 G の時間発展は $\dot{G} = \{G, H\}^*$ で与えられ、2つの拘束条件は自動的に満たされるのである。つまり、 X, q_n を独立な自由度として扱えるのである。実際、転位の運動に対して、

$$\dot{X} = \{X, H\}^* = P/m\Gamma,$$

$\Gamma = \sum_n [W_n'(x)]^2 - \sum_n W_n''(x) q_n, \dots$ などが得られ、 $m\Gamma$ が転位の固有質量である、という描像が自動的に得られる。また、 $\{A, B\}^* \rightarrow [A, B]/i\hbar$ という読みかえをすると、転位の運動の量子論も可能である。

アモルファス反強磁性体の相転移

阪大・教養 川村 光

近年ランダム磁性体の問題は特に所謂スピングラスを中心として関心を集め活発に研究されている。スピングラスでは強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用が共存する為フラストレーションが誘起されランダムネスとからんで多くの問題が生じる。アモルファス反強磁性体と呼ばれる一連の物質では相互作用は全て反強磁性的でも磁性イオンの配置が乱れており、必然的にフラストレーションが誘起されスピングラスとよく似た状況が生じる。他方相互作用がすべて反強磁性的である為、一様磁場に対する応答や磁場中での挙動についてはスピングラスと相当異なる事も予想され、その性質を明らかにする事は興味深い問題である。筆者は、1) 実験データの解釈、2) トポロジカルに乱れた媒質上でいかなるタイプのオーダーが可能か等を明らかにする目的で、ある種のモデル系に対して一連のモンテカルロシミュレーションを行なった¹⁾⁻³⁾。モデルとしては、二次元の“triangularsquare lattice”——平面を正三角形と正方形でバックして得られるアモルファス格子⁴⁾⁵⁾——上のイジング(容易軸的)、XY(容易面的)及びハイゼンベルク(等方的)モデルを使った。実際には特に考える構造モデルの詳細により系の示す性質が大きく左右される場合もあるであろうが、⁶⁾上記のモデル系については以下の様な結論が得られた。1) 零

磁場下でのイジングモデルはスピングラスのモデルと同様のスピン凍結現象（多分非平衡効果に由来する）を示すが帯磁率にはカuspが現われない。②適当な大きさの磁場を印加すると系はフェリのオーダーを持ち磁化曲線にプラトーが現われる。③XYモデルではカイラリティのオーダーに対応する相移が観測された。④ハイゼンベルクモデルでは静的・動的双方を含め相転移の現象は観測されなかった。

これらの結果を現実の系について適用するにはより広汎な構造モデルに対し解析を進める必要があるであろうが、トポロジカルに乱れた媒質上での秩序という問題はそれ自体なかなか興味深いものではなかろうか。

〔参考文献〕

- 1) H. Kawamura : Prog.Theor.Phys. 70(1983) 697.
- 2) H. Kawamura : Prog.Theor.Phys. 70(1983) 1197.
- 3) H. Kawamura : Prog.Theor.Phys. 73(1985) 311.
- 4) H. Kawamura : Prog.Theor.Phys. 61(1979) 1584.
- 5) H. Kawamura : Prog.Theor.Phys. 70(1983) 352.
- 6) H. Kawamura and M. Tanemura : in preparation.

Covalent Bond Network のトポロジカルな乱れと電子状態

広大理 川村 清

転位中の共有結合手のネットワークの大域的トポロジーと局所トポロジーは、tight-binding 電子系に対し、異なる効果をもっている。

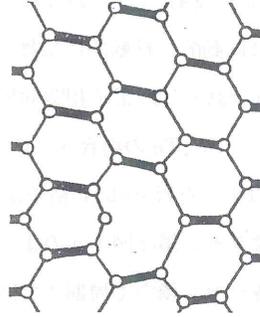
大域的トポロジーは、Aharonov-Bohm理論におけるゲージ場と同じような役割をもつ。実際、筆者は、スクリュ-型転位中の電子の有効質量近似でのSchrödinger方程式がAharonov-Bohm方程式になることを示した。これについては、文献1に総合報告があるので、これを見ていただきたいが、 $A = be\theta / 2\pi r$ のときの方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (P - eA)^2 + v(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r) \quad \dots\dots(1)$$

の解が、孤立準位をもたないなど、2次元ポテンシャル問題と本質的に異なる解をもつことを指摘しておく。²⁾

局所的トポロジーというのは、dangling bond のことである。トポロジーの立場からすれば、大域的トポロジーと局所的トポロジーとはどちらが原因でどちらが結果であるか区別はつかない。しかし、dangling bond state は後者によるものであり、固体内素励起に対する両者の役割は、両者で異なる。

dangling bond state を扱うための最も簡単なモデルは、図に示したような六角形のネットワーク中の刃状転位である。太い線と細い線はそれぞれ transfer matrix T_1 と T_2 を表し、 $T_1 > 2 T_2$ なら完全結晶中の電子状態は禁止帯をもち、Aの原子を中心とする束縛状態の準位がギャップ内にできる。³⁾



ここで、「最も簡単なモデル」と書いたのは、もっと簡単な正方格子では、ギャップ内準位が出来ないからである。六角形のネットワークでは、単位胞は2個の原子からなり、そのために、完全格子中では禁止帯をもつ準位ができ、エッジ点は一単位胞一原子であるために、そこに局在する電子状態はギャップ内に出るのである。

文献3では、局所的トロポジーのほか、エッジ点近傍の原子間距離の伸縮の影響もしらべてある。それによると、原子間距離が伸びることにより、dangling bond stateとは別のタイプのギャップ内準位が出来ることも示されている。

[参考文献]

- 1) K.Kawamura, 'Dislocations in Solids, ed. by H.Suzuki, et al. (University of Tokyo Press) p 91
- 2) Y.Zempo, J.Phys.Soc. Japan 54(1985), 1023.
- 3) K.Imura and K.Kawamura, J.Phys.Soc. Japan 54(1985), No. 8

Se, Te の vector charge density wave モデル

京大理 福留秀雄

酸素族の元素 Se, Te は特異な amorphous 半導体となる。Amorphous (a-) Se, Te の特異な物性の多くが valence alternation pairs (VAP) という2種(対イオンのおよび対ラジカル的)の欠陥を考えることによりうまく説明出来ることが知られている。VAPは強い電子-格子相互作用により生成されると考えられている。このことは、a-Se, Te の乱れた構造は単なる統計的乱れではなく、電子-格子系の非線型力学により生成される soliton 的欠陥をもとに生起している、という可能性を示唆している。ポリアセチレンの理論を手本に考えると、ソリトンの欠陥をもとにした(準)乱れ構造の生成機構は以下の論理的ステップから成ると考えられる。

a) 高い対称性の prototype 構造 → b) 電子-格子, 電子-電子相互作用による自発的対称性の破れ, その結果としての低対称性の縮退した電子-格子基底状態。この状態はいくつかのことなる

位相が可能な一様な order parameters を持つ。→C) soliton 的, polaron 的, bipolaron 的等の低エネルギー非線型励起の生成。これらの非線型励起においては order parameters が局所的に変化する。→d) 多数の非線型励起の生成, soliton gas soliton-polaron 混合 gas 等。この段階では soliton 分布等に統計的要素が入って来る。order parameters は振動的, 揺動的に振舞い, 一見 random に見える。

Se, Te においては, 電子相関効果を取り入れることによりこのような論理構造の理論を作ることが出来る。Se, Te の場合 a) の prototype 構造は cubic 格子である。Se, Te の trigonal 結晶は少しだけ cubic 格子から変形している。Se, Te は周期3のラセン鎖を作るが, cubic 格子中ではラセン鎖は図 1 a) のように並んでいる。電子相関効果を取り入れると, 図 1 b) に示すように, 各ラセン鎖内で周期3で回転する p 軌道の lone pairs が生ずる。その結果 3 次元格

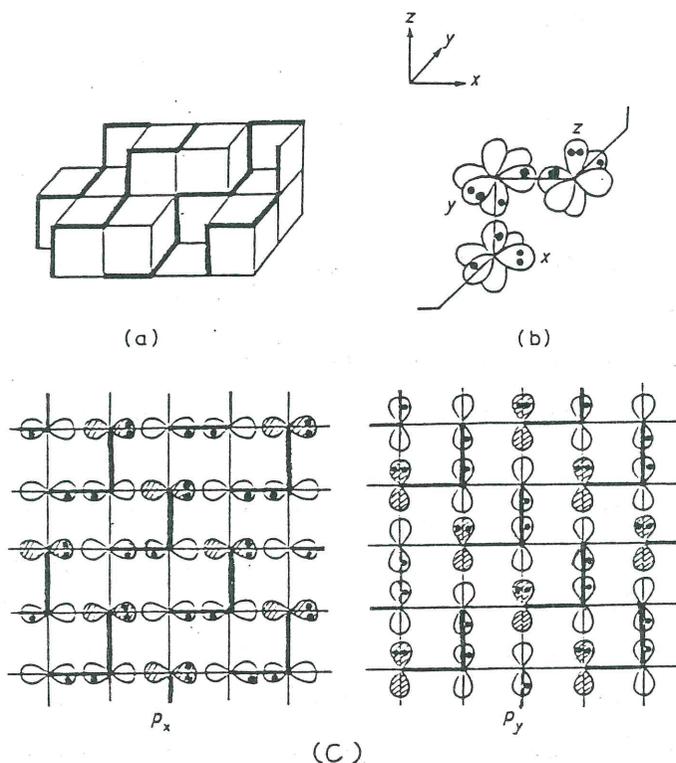


図 1

子には, 図 1 c) に示すように cube の対角線方向に向う周期3の charge density wave (C DW) が生ずる。この C DW は vector 的な p 軌道の各成分上に生ずるので vector C DW (V CDW) とよぶ。全体として格子の各原子が中性になるため, VCDW の 3 成分の位相は 1 ずつずれている。VCDW が生じると σ 結合が出来ている bond が短縮し cubic 格子は自発的に trigonal 格子に変形する。図 2 に, 対角線方向から見た cubic 格子を示す。この図からわかるよ

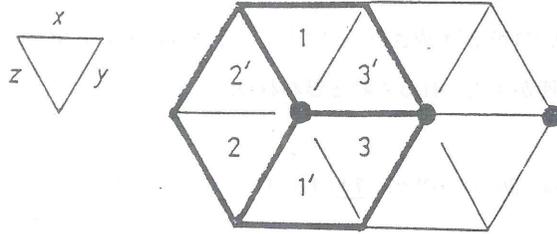


図2

うに、ラセン鎖の出来ることなる位置が6ヶ所ある。又対角線方向は4つある。したがって $6 \times 4 = 24$ 通りのことなる縮退したVCDWが可能であり、それに対応して24通りの縮退した trigonal 基底状態がある。このVCDWの最も簡単な phase defects としてVAPが生成されることを定性的に示すことが出来る。

INDO型の hamiltonian を用い、HF 近似においてVCDW の定式化を行なうことが出来る。この理論で重要なことは、原子内の有効Coulomb相互作用がnegative Uの形になることである。これは3つのp軌道に4つの電子を均等に配分するよりも、1つの lone pairを作る方がCoulomb反撥が少ないことに由来する。この correlationによりVCDWが安定化される。

図3に cubic p band のx対y-z面におけるFermi面a)とy対z面での等エネルギー曲線b)を示す。この図からわかるように cubic p band のFermi面は4つの良く nestingした面対から成る。この nestingによりVCDWが生成されるが、重要なことは nesting mom-

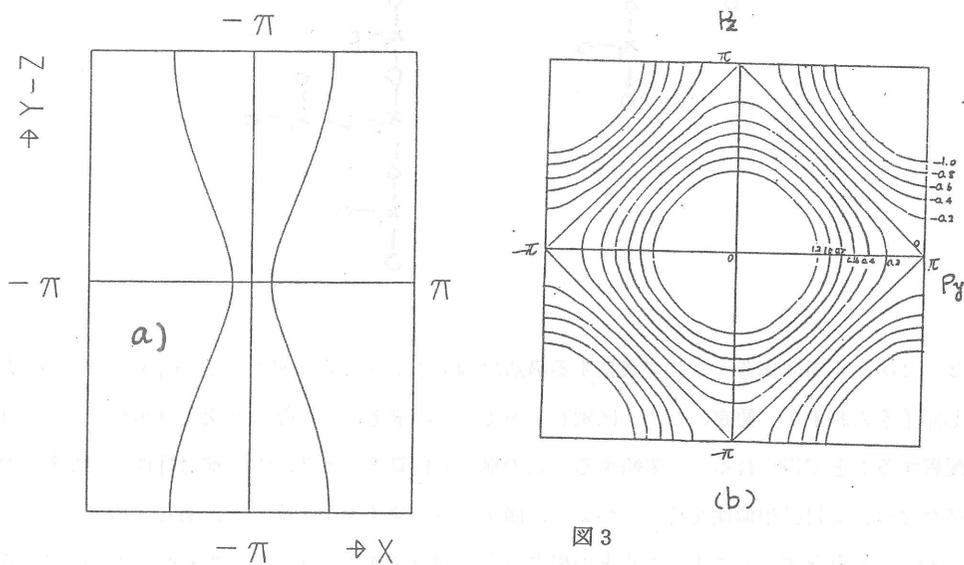


図3

entumが周期3から少しずれていることである。しかしポリアセチレンの場合と同様に、このため incommensurate VCDWが生成されるのではなく、commensurate VCDWに soliton 的 defects が混った状態が生成されるものと思われる。

〔参考文献〕

H.Fukutome, Prog.Theor.Phys. 71(1984), 1.

2次元非周期構造とそのスペクトル構造

物性研, 新上 和正 相模工大, 佐々田 友平

非周期構造を2次元空間内に構成する。自己相似性の性質を利用してこの系の電子・格子振動の性質を調べる。周期構造系と比べ、異常なスペクトル構造を持つことを示す。

1. 序 並進又は回転対称性を持つ規則系のスペクトル構造は、これらの対称性を利用して系の多数の自由度をほんの少数の自由度に減少させることによって調べることができる。固体のスペクトルのバンド描像は、このようにして得られた。それでは、周期性を持たない系のスペクトル構造はどの様であるか？ 非周期系のスペクトルの一般的描像も計算方法も、現在期待することはできない。しかし、これらの系で、格子(原子配置)の乱れ、又、周期性の乱れなどに、何んらかの自己相似性があることがしばしば見いだされる。ここでは、この自己相似性の性質を用いることによってスペクトル構造が理解される一例を与える。

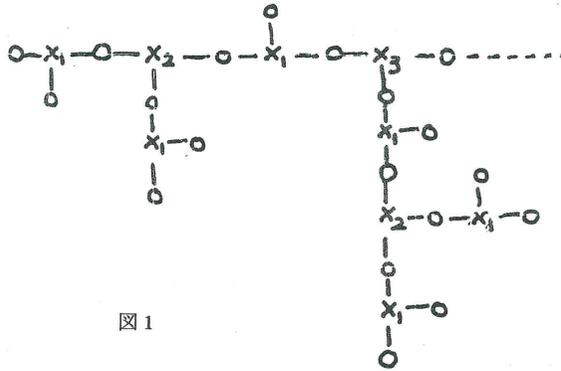


図1

2. 2次元非周期構造 ここで議論する構造は図1に示される。図で \circ , $x_1, x_2, \dots, x_\infty$ は同じ原子を表わすが、便宜のため、区別してある。この構造は、実際は2次元三角格子上に原子を配置することで得られる。(省略する)この構造の性質を挙げる。(1)並進対称性・回転対称性を持たない。(2)自己相似性を持つ。つまり、図1で \circ の原子を全て除くと、あらためて $x_1 \rightarrow \circ$, $x_2 \rightarrow x_1 \dots$ とみなすことによってもとの構造と全く同一である。(3)フラクタル次元(d)=2. 証

明を略す。この意味で、上の構造を怪物曲線と呼ぶことができる。以上の中で、性質(2)が最も重要である。

3. スペクトル構造 電子・格子振動に対して、構造の自己相似性を利用して繰り込み方程式を導く。電子に対して tight-binding 近似を仮定すると、Schrodinger 方程式は、

$$(\epsilon - \epsilon_i) \phi_i = t \sum_j' \phi_j \quad (3-1)$$

ここで、 ϕ_i は i 原子の状態振幅、 ϵ は固有値、 ϵ_i は、 i 原子の軌道準位 (以下、 $\epsilon_i = 0$ とする)、 t は遷移行列要素 (以下、 $t = 1$ とする)。格子振動に対しては、格子変位を、図1で紙面に垂直方向のみ考える。変位を r_i とすると、調和振動近似内で、 $m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -K \sum_j' (r_i - r_j)$ を得る。 m と K は、各々、原子質量とバネ定数。 $r_i = U_i e^{-i\omega t}$ とおくと、

$$(N_i - \alpha) U_i = \sum_j' U_j \quad (3-2)$$

ここで、 $\alpha = \omega^2 / \omega_0^2$ ($\omega_0^2 \equiv K/m$)、 N_i は i 電子とバネで結ばれる原子数 (配位数) で、図1より 1, 2, 3 のいずれかの整数値をとる。(3-1) と (3-2) を比べると、類似点があることに気づく。 ϵ_i に対応する量は N_i である。 ϵ_i は恒等的に 0 であるのに、 N_i は配位数に応じて変化する。これは、電子状態より格子振動は局在化し易いことを意味する。

図1で、 \circ で表わされる原子を除くとき、(3-1)、(3-2) はどのように変化するかを調べる。電子系に対して、容易に $\epsilon_1 \phi_i = \sum_j' \phi_j$ ($\epsilon_1 = \epsilon^2 - 3$) を得る。ただし、 ϕ_i は、 $x_1, x_2, \dots, x_\infty$ の原子の振幅である。この式と (3-1) を比べると、エネルギーが、 ϵ から $\epsilon_1 = \epsilon^2 - 3$ に変化したと解釈される。この手続きを繰り返すと、一般に、

$$\epsilon_n \phi_i = \sum_j' \phi_j, \quad (3-3)$$

$$\epsilon_n = \epsilon_{n-1}^2 - 3 \quad (3-4)$$

ただし、 $\epsilon_0 = \epsilon$ 同様に格子振動に対して

$$f_{n+1} = g_n h_n - 1 - \frac{2g_n}{f_n} \quad (3-5)$$

$$g_{n+1} = g_n h_n - 2 - \frac{g_n}{f_n}$$

$$h_{n+1} = g_n h_n - 3$$

ただし、 $f_0 = 1 - \alpha$, $g_0 = 2 - \alpha$, $h_0 = 3 - \alpha$ 。

電子・格子振動に対する固有値は、詳しい議論を省略するが、

$$\text{電子では、} \epsilon_n = 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3-6)$$

$$\text{格子では、} f_n = 0 \text{ 又は、} f_n h_n = 3 \quad (n = 0, 1, \dots, \infty) \quad (3-7)$$

によって計算される。格子振動に対して一般解を求めるのは難しいが、電子系に対しては容易である。結果は、 $\epsilon_0 = 0$ とし、

$$\epsilon_n = \pm \sqrt{3 + \epsilon_{n-1}}, \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3-8)$$

となる。例えば、 $n=0$ で $\epsilon=0$ 、 $n=1$ で $\epsilon = \pm\sqrt{3}$ 、 $n=2$ で、 $\epsilon = \pm\sqrt{3 \pm \sqrt{3}}$ となる。

又、固有値 ϵ_n ($n = 0, 1, \dots, \infty$) の状態は縮退しており、

$$\rho(\epsilon_n) = \left(\frac{1}{3}\right)^{n+1} \quad (3-9)$$

で与えられる。又、詳しい議論を省略するが、 ϵ_n で与えられる波動関数は、系全体に広がる状態ではなく $(\sqrt{3})^n$ 程度の広がりをもつ。従って電子状態について、(1)全ての固有値は、孤立し、又、強く縮退している。(2)波動関数の局在長は $\sqrt{3}$ を単位として全てのオーダーのものが存在する。これは、固体のスペクトルと非常に異なる。これらの特徴は、格子振動に対しても同様である。

以上、示したように、非周期系のスペクトル構造は、周期系で期待されるものと非常に異なったものが現われる場合がある。

非周期系でしばしばみられる自己相似性の性質を利用してスペクトル構造を調べた。この一例を示した。

アモルファス半導体の蛍光減衰とフラクタル

東大理学部物理 村山和郎

a) 蛍光寿命の分布関数

アモルファス半導体の蛍光減衰は経験的に二つの型に分けることができる。まず第一は拡張された指数関数

$$f_1(t) = -\frac{d}{dt} e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} = \frac{\tau_0^{-\beta}}{t^{1-\beta}} e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (1)$$

に従う蛍光減衰である。これは、50 K以下の温度で観測される。第二は、長時間領域で時間のべき乗

$$f_2(t) \sim t^{-\gamma}, \quad t \rightarrow \infty \quad (2)$$

に従って蛍光強度が変化する場合である。これに従う蛍光減衰は $a - A s_2 S_3$, $a \cdot S : H$ について50 K以上で観測される。

我々は、蛍光減衰は $\frac{1}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ の重ね合せ

$$f(t) = \sum_i \frac{1}{\tau_i} e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} = \int_0^\infty d\nu \nu g(\nu) e^{-\nu t}, \quad \nu = \frac{1}{\tau}$$

の効果によると考え、分布関数 $g(\nu)$ について研究した。その結果、分布関数として

$$g(\nu) = \left(\frac{1}{\nu \tau_0}\right)^{1+\frac{\alpha}{2}} e^{-\left(\frac{1}{\nu \tau_0}\right)^\alpha}$$

を用いると、 α の正負によって、 $f_1(t)$, $f_2(t)$ に近い減衰関数が得られることがわかった。

b) 減衰関数 $f_2(t)$ とフラクタル構造

蛍光の減衰関数 $f_2(t)$ は電子と正孔が再結合する前に、ホッピング運動すると仮定すること

によって理解することができる。この場合：再結合過程は拡散方程式

$$\frac{dn}{dt} = DV^2 n - \frac{n}{\tau}$$

を用いて記述できる。ここで右辺の第一項はホッピングによる電子の拡散を、第二項は電子と正孔の再結合を表わす。この方程式を解くと発光強度は、長時間領域で、

$$I_{PL}(t) = t^{-\frac{d}{2}}$$

で与えられることが導かれる。ここでdは次元である。直観的な議論により、dはフラクタル次元まで拡張されることがわかった。50 K以上で、 $a-As_2S_3$ は発光強度は長時間領域で、 $t^{-1.5}$ で減衰することが観測された。このことは、3次元空間でホッピングによる拡散が起っていることを示している。一方、 $a-Si:H$ では、 $t^{-1.25}$ で減衰する。これは2.5次元のフラクタル構造中（ポテンシャル揺動によって生じたフラクタル構造中）を電子がホッピングによって拡散していることを示している。

「擬二次元電子の励起状態と緩和過程」

世話人 東北大理・後藤 武生, 物性研・三浦 登
東大理・長沢 信方, 阪大基礎工・張 紀久夫
東北大金研・仁科 雄一郎

プ ロ グ ラ ム

日 時 昭和60年7月15日(月)・16日(火)
場 所 東京大学物性研究所旧棟1階講義室

7月15日(月)

はじめに 東北大理 後藤 武生

薄膜Ⅰ (励起子ポラリトン)

- 11:05 結晶薄片中のポラリトン: ABC問題, ポンピング効果およびパルス応答
阪大・基礎工 張 紀久夫, 藤井 卓也
- 11:35 $\text{CuC}\ell$ 励起子共鳴領域における反射光の非線形位相変化の検出
東大・理 桑田 真, 長沢 信方
- 12:05 PbI_2 薄結晶の発光と干渉スペクトル
京大・教養 林 啓介, 大島 トキ子, 越野 茂美

薄膜Ⅱ

- 13:35 KI , RbI 薄結晶の光スペクトル
京都教育大 橋本 哲, 信州大・工 伊藤 稔
- 14:05 ファンデアワールス・エピタキシーによる超薄膜結晶の作製と
電子分光による物性評価 筑波大・物質工 小間 篤
- 14:35 有機薄膜の光物性 — ポリジアセチレン薄膜を中心に —
東大・工 金武 達郎, 十倉 好紀, 西川 智志, 石川 謙, 国府田 隆夫

界 面

- 15:20 固体 — 色素界面における光電子移動 京大・工 羽田 宏
- 16:00 半導体 — 色素界面の光物性
東北大・教養 須藤 彰三, 東北大・理 八島 正孝

層状物質

- 16:30 層状物質の積層欠陥と励起子スペクトル
東北大・金研 佐々木 芳郎, 粕谷 厚生, 仁科 雄一郎
- 17:00 BiI_3 の積層欠陥での励起子 阪市大・理 海部 要三, 小松 晃雄, 唐沢 力

- 17:30 PbI_2 の超強磁場下励起子スペクトル 東大・物性研 嶽山 正二郎
東理大・理 永宗 靖, 東大・物性研 三浦 登, 後藤 恒昭
東理大・理 三須 明

7月16日(火)

超格子(理論)

- 9:30 超格子の電子帯構造 東大・理 上村 洸
10:00 量子井戸の励起子 山口大・工 松浦 満
10:30 量子井戸励起子ポラリトン 九大・教養 中山 正敏

超格子(III-V族)

- 11:10 GaAs-ALAs および $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-ALAs}$ 超格子における強磁場下
励起子スペクトル 東大・物性研 岩佐 義宏, 三浦 登
武蔵野通研 樽茶 清悟, 岡本 紘

- 11:40 半導体量子井戸中の励起子の二次元的収縮とピコ秒緩和過程
東大・物性研 舛本 泰章

超格子(発光)

- 13:10 Theory of Photoluminescence
Spectrum in Modulation-Doped Quantum Wells
東大・物性研 G・E・W・Bauer, 安藤 恒也

- 13:40 量子井戸からのルミネッセンスと界面の平坦性
東大・生研 榑 裕之, 田中 雅明, 吉野 淳二

- 14:00 ピコ秒レーザー励起による超格子ルミネッセンス
東大・理 打木 久雄, 小林 孝嘉, 東大・生研 荒川 泰彦, 榑 裕之

超格子・量子井戸

- 14:40 ZnS, Se, Te 系II-V族 静岡大・工 藤安 洋
半導体超格子の製造と光物性 静岡大・工短 桑原 弘

- 15:10 NaCl 中の CuCl 微粒子の励起子 東北大・理 伊藤 正

- 15:40 まとめ 阪大・基礎工 張 紀久夫

は じ め に

東北大・理 後藤武生

固体中の擬二次元電子の励起状態、及び、その緩和過程についての研究は層状半導体中の積層欠陥、人工結晶である超格子、薄膜、界面等において最近種々の国際会議でも注目を集め、専門雑誌においても関連ある論文が増加の一途をたどっている。そこで我国の研究者が上記分野の情報を提供し、質疑応答を通じてこの方面の研究を活性化することを目的として、7月15、16日本研究会を開催した。出席者数は50名程度と見積っていたが、実際には100名前後となり、この分野に関心を寄せている研究者が予想以上に多いことに驚いた。

研究会では物質により分類し、薄膜、界面、層状物質、超格子のセッションでは、桑田（東大・理）、林（京大・教養）、橋本（京都教育大）の各グループによって、 CuCl 、 PbI_2 、アルカリハライド単結晶薄膜における励起子の吸収、反射、発光スペクトルに現われる干渉効果や励起光強度依存等が取り上げられ、理論面では、張、藤井（阪大基礎工）がABCやポラリトンを考慮した干渉スペクトルの解析の他、ポンピング効果、時間応答についても言及し、実験結果との適合性について活発な議論が交わされた。又遷移金属カルコゲナイドの超薄膜の製造とその物性評価を、小間（筑波大・物質）が報告し、注目を集めた。有機薄膜については、国府田（東大・工）がLB膜と蒸着膜の製造法と光物性についての最近の話題を提供し関心を集めた。

界面のセッションでは、有機色素と半導体界面の電子移動に関する物理化学的側面を羽田（京大・工）が、光物性的側面から須藤（東北大・教養）が報告した。

層状物質の分野では、粕谷等（東北大・金研）が GaSe の励起子スペクトルと結晶構造解析を同時に行ない、積層欠陥により結晶ポテンシャルの乱れが生じた励起子がAnderson的局在を起こすことを提案した。又、海部（阪市大・理）のグループでは BiI_3 の積層欠陥に捕獲された励起子が、層内でのみ並進運動することを報告し、注目された。更に、嶽山（東大・物性研）等は PbI_2 の励起子吸収スペクトルを強磁場下で測定し、換算質量とg値の正確な値を求め報告した。

2日目は超格子構造の人工結晶を中心とした話題が提供され、出席者の関心も高く、質疑応答も非常に活発に行われた。午前の前半は理論研究が報告され、まず上村（東大・理）等が格子定数の2-3倍という非常に薄い量子井戸の電子帯構造を計算し、伝導帯が大きな影響を受けることを報告した。次に松浦（山口大・工）によって量子井戸内の励起子の結合エネルギー、振動子強度、次元性等について実験と直接比較できる理論値が導出された。中山（九大・教養）は励起子ポラリトンの層内モードと積層方向のモードについて解析を行った。

$\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 超格子は最も良質であることが知らされているが、田中（東大・生研）等はMBE法で極めて平坦な界面をもつ多重量子井戸の製作に成功している。物性測定の面

では、岩佐（東大・物性研）等の強磁場における励起子スペクトル、舛本（東大・物性研）は界面のゆらぎによる励起子エネルギーの緩和を提唱している。

Ⅱ - VI族半導体超格子については物性研究にとって未だ十分良質とはいえないが、藤安（静岡大・工）等は、ホットウォールエビタキシー法にFlip-Flop法を適用して比較的膜厚の均一なZnSe-ZnS系超格子の製造に成功している。最後に伊藤（東北大・理）はNaCl中のCuCl微結晶中に生ずる励起子が量子井戸を考えることにより説明できることを報告している。

更に、詳細な内容については以下の講演者の報告を参照されたい。

以上擬二次元励起子の研究は $\text{GaAs} - \text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 超格子や層状物質で盛んに行われ、かなりの知見が得られている。しかし、超薄膜、界面、結晶表面、Ⅱ - VI族半導体超格子については未だ萌芽期にあって今後の研究が待たれているように思える。

結晶薄片中のポラリトン：ABC問題，ポンピング効果およびパルス応答

阪大・基礎工 張 紀久夫，藤井 卓也

CuClのように、上・下分枝のポラリトン (UP, LP) と励起子分子をもつ物質の薄膜は、その干渉スペクトルやそれに対する選択的ポンピングの効果など、線型および非線型の領域で、興味ある性質を示す。これについて、これまでに我々のグループで行なった理論的考察を、副題の3つのテーマに分けて述べる。

ABC (付加的環境条件) 問題

ABCを仮定するのではなく、第一原理から導出する、という立場で、D'Andrea-Del Sole¹⁾の理論を薄膜の場合に拡張した。励起子の並進運動が薄膜中で量子化される効果をもたらわに考慮したが、減衰波成分の減衰定数Pと膜厚dが $Pd \gg 1$ を満すとき、ABCの形は半無限系の場合と同形になる。これを用いてCuClの干渉スペクトル²⁾ ($d \cong 1500 \text{ \AA}$) を解析すると、 $\frac{1}{P} \cong 0$ (PekarのABCと同等)が実験を良く再現することが判った。また、励起子準位の寿命にエネルギー依存性が必要なことも判明した。^{3),4)}

ポンピング効果

励起子を励起子分子に励起するようなポンプ光を照射しながら、上述の干渉実験を行うと、ポンプ光とプローブ光の周波数の適当な組合せのところで、プローブ光の反射や透過の強度に著しい変化が生じる。²⁾ この変化は、数年来物議をかもしている(もっと厚い膜の)ポンピング効果⁵⁾と関係がはるはずで、最終的には統一的に説明されるべきものであるが、後者ほどの注目は集めてこなかったようである。我々はこの問題を「誘電関数の非線型な変化」という観

点でどこまで解決できるか考察してみた。励起子分子への2光子吸収効果をくり込み項として含むHaugら⁶⁾の誘電関数を用い、ABCとして3成分ポラリトンの場合に拡張したPekar型のものを用いると、あるプローブ光周波数(ω)での透過強度のポンプ光周波数(ω_p)依存性 $T(\omega_p)$ が計算できる。 $T(\omega_p)$ はUP, LPの各々の励起に対応した ω_p の位置にピークや凹みを持ち、更にその形状は ω をどこに選ぶかに応じて特徴的な変化をするが、計算したスペクトルは、それらの形状の詳細を、その変化の大きさの程度まで含めて、実によく再現する。試みに、もっと厚い試料の反射スペクトル(干渉はみられない)の ω_p 依存性も解析してみると、UPによる構造はかなり良く再現されるが、LPによる構造は全く出てこない。^{3),7)}

パルス応答

上述の系に短いプローブ光パルスを入れた場合の応答を考察した。膜が厚くなると、群速度で伝播する遅れを伴ったパルスが出てくるが、薄い膜でも、みかけ上、遅れや進みを伴ったパルス応答が得られる。これを簡単に解釈する考え方や、この効果を励起子分子の寿命の測定に利用する可能性などについて述べる。

また、ポンプ光を急にあてたり、切ったりした場合の干渉スペクトルの変化がどのような時間スケールで追隨するかも考察した。これは、ポンプ光による変化が、適当な ω と ω_p のところで90%以上にも達し得る可能性と組み合わせると、プローブ光の反射や透過に対する立上りの速い(~ 10 p 秒)シャッター作用、という意味で興味がもたれる。

[参考文献]

- 1) A. D'Andrea and R. Del Sole: Phys. Rev. **B25** (1982) 3714.
- 2) T. Mita and N. Nagasawa: Solid State Commun. **44** (1982) 1003.
- 3) K. Cho: "Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces" ed. A. Yoshimori and M. Tsukada (Springer Verlag, 1985), p.124,
- 4) K. Cho and M. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn 投稿中。
- 5) M. Kuwata and N. Nagasawa: Solid State Commun. **45** (1983) 937.
- 6) H. Haug, R. März and S. Schmitt-Rink: Phys. Letters **A77** (1980) 287.
- 7) K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn 投稿中。

CuCl 励起子共鳴領域における反射光の非線形位相変化の検出

東大・理 桑田 真, 長澤 信方

CuClは直接遷移型の半導体であり, 最低エネルギー励起子 (Z_3 励起子) 共鳴領域の光学的性質はポラリトンを用いてきわめて良く説明できることが知られている。励起子ポラリトン系では, 励起子の有限質量に起因する, 2次の空間分散効果により, 縦波励起子エネルギー (Ω_L) より高エネルギー側では, 上枝ポラリトンと下枝ポラリトンの2つのモードが存在する。従って $\Omega > \Omega_L$ なる光がサンプルに入射する場合に, 表面で, 反射光, 上枝及び下枝ポラリトンの3つの波が生じる。我々は既に, 2光子偏光分光法を用いて, サンプル内部に生じた2つのモードのポラリトンを定量的に探知できることを示した。¹⁾ そこで, 2光子偏光分光信号により上・下枝ポラリトンをモニターした上で, 強いポンプ光によりどちらか一方のポラリトンを選択的に励起子分子準位に汲み上げることを試みた。²⁾ その結果一方のモードをポンプすると他方のモードのポラリトンも同時に減少することを見出した。また, この際に, 反射光強度の減少も観測され, ポラリトンの両モード間及び反射光間に何らかの“相関”が存在することがわかった。

相関の起源として, 第一に考えられる事は, サンプル内でのポラリトンの多重反射効果である。例えば, 上枝ポラリトンが内面反射する場合には, 上枝ポラリトンだけでなく下枝ポラリトンも生じる。従ってポラリトンがサンプル内部を何回も往復できるような情況のもとでは, 上・下枝ポラリトン及び反射光間に相関が生じる。この考えに基き, Haug 等による非線形誘電関数を用いて偏光分光信号及び反射光のポンピングスペクトルの計算を行った。その結果, $\Omega > \Omega_L$ では, 反射光に対するポンピング効果は張による結果³⁾と同様, 分散型となる他, 偏光分光信号に対しても実験結果を説明することはできなかった。この場合, ポンピングの効果としては, サンプル界面での効果が重要である。そこで, ここで見られた食い違いの原因を明らかにする為には, サンプル界面における反射時のポンプ光の作用を詳細に調べる必要があると考え, 次の様な実験を行った。

励起子共鳴近傍のエネルギーを有する直線偏光ビーム (Ω_1) と円偏光ポンプ光 (Ω_2) を同時にサンプルに入射させ, Ω_1 -光の反射光を直交検光子を通じてその強度を Ω_2 の関数として測定する。 Ω_1 と Ω_2 の和が励起子分子のエネルギーに等しくなると, Ω_1 -光の左・右円偏光成分のうち, 励起子分子の対称性による偏光選択則により, ポンプ光と逆回りの成分のみが非線形な変化を受ける。その結果, 反射光の両円偏光成分のうち一方だけが非線形位相変化を受け, 反射光の偏光面が回転する。従って上記の信号から, ポンピングによる位相変化を知ることができる。CuClにおいて実際に測定を行った所, この位相変化を感度よく検出できることがわかった。 $\Omega_1 < \Omega_L$ では, 上枝モードの evanescent 波の寄与が大きく, 表面近傍で evanescent 波の実在が確認できた。また2光子共鳴以外にも $\Omega_1 = \Omega_2$ の場合に信号が生じるが見い出された (Ra-

yleigh型共鳴)。2光子共鳴に対する信号を前述のモデルに基き計算した所、 $\Omega_1 < \Omega_L$ では定性的に一致したが、 $\Omega_1 > \Omega_L$ では明らかな食い違いが見い出された。この事実によりポラリトンモード間及び反射光間における相関を説明する為には、サンプル界面におけるポンプ効果を、試料の表面構造も含めて再検討する必要があると考えられる。また、ここで用いた、反射光の非線形偏光回転を利用する方法は、他の様々な系に対しても適用可能であり、表面における非線形光学現象を検出する手段として有効であろう。

〔参考文献〕

- 1) M. Kuwata ; J. P. S. J. 53 (1984), 4456.
- 2) M. Kuwata and N. Nagasawa ; Solid State Commun. 45 (1983), 937.
- 3) K. Cho ; 7-th Taniguchi Symposium, Springer (1984), 124.

PbI₂ 薄結晶の発光と干渉スペクトル

京大教養 林 啓介, 大島 トキ子, 越野 茂美

薄い結晶の透過や反射スペクトルに現われる。Fabry-Perot typeの干渉スペクトルは、特に励起子吸収帯域付近では励起子状態の分散の様子を直接反映するが、反射や透過スペクトルの場合のみならず、ルミネッセンスにおいても干渉スペクトルが観測される場合があり、励起子ポラリトンの挙動に関する興味ある情報を提供してくれる。

気相法で得た薄いPbI₂単結晶(0.5~10 μ)を基礎吸収域で光励起し、低温でのルミネッセンスを調べたところ、試料の厚さで決まる干渉構造をもつ発光スペクトルが観測された。干渉スペクトルは $n = 1$ 励起子共鳴エネルギー(E_T)から低エネルギー側に広くひろがり、発光の各ピークは同じ方向で観測した反射スペクトルの干渉の谷(透過の山)に一致している。ピーク位置は試料の厚さや観測角度によって連続的に変化する。吸収係数の低いTail域で光照射し、結晶の厚みにわたって一様に励起した場合でもその低エネルギー側には同じ干渉発光スペクトルが観測される。干渉発光の各lineの幅には試料依存性があり、また温度上昇によって幅はひろがる。これらのことからこの発光はKliewer, Fuchs (Phys. Rev. 150 (1966) 573)が名づけたVirtual Polariton modeの発光であると考えられる。試料の厚みによって決まる各干渉モード(Size-Quantization)に分布した励起子ポラリトンの結晶表面からのradiative decayである。干渉構造の強度分布は、試料が厚い程より低エネルギー域まで一様に分布するようになる。各モードのポラリトンがフォノン放出によって低い状態に緩和する過程と表面から光放出される過程とが競合していて、これがスペクトルの強度分布を支配していると考えられる。

試料が十分に薄い場合には E_T より高エネルギー側の弱い発光スペクトルにも干渉構造がみら

れる。また縦波励起子エネルギー (E_L)より高エネルギー側での透過スペクトルにも微細な干渉スペクトルを観測した。これらの領域の干渉スペクトルはポラリトンの空間分散やポラリトン分枝間の干渉効果を反映する (張, 藤井: 今研究会講演)。PekarのABCを用いてこの領域での透過スペクトルを計算し測定したスペクトルとの比較を試みてみた。干渉パターンは, 主に空間分散を決める励起子の有効質量 M^* に左右されるが, この場合 $M^* = 1.0$ 程度としたとき実験結果をほぼ再現する結果が得られた。2H-PbI₂の場合には共鳴ブリュアン散乱の実験から $M^* = 2.3$ という値が得られている (Goto: J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 3)。ここで用いた試料は4Hタイプであり, M^* の値のちがいはポリタイプの相異によっているのかもしれない。

KI, RbI 薄結晶の光スペクトル

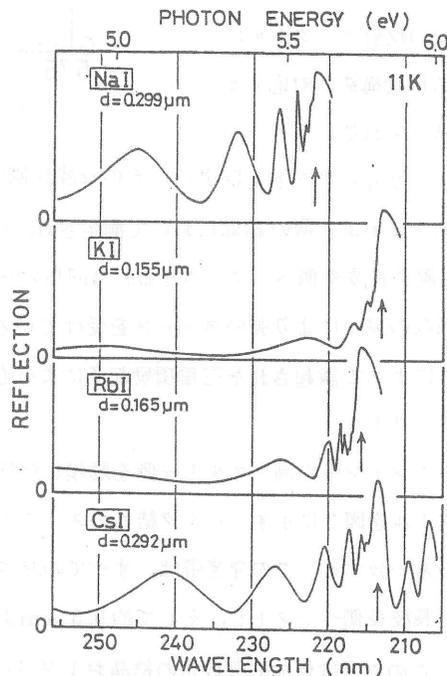
京教大 橋本 哲, 信州大・工 伊藤 稔

従来のアルカリハライドの光学的性質の研究は真空蒸着法による薄膜やバルク結晶を用いて行なわれてきた。われわれは, 2枚の石英板で作ったセルを用いて, 0.1~30 μm の厚さのアルカリイオダイドを融液から育成し, その反射, 吸収, 発光スペクトルを測定した。

(1) 反射スペクトル

11KにおけるNaI, KI, PbIおよびCsIの反射スペクトルを図1に示す。可視から紫外光領域の屈折率を用い,

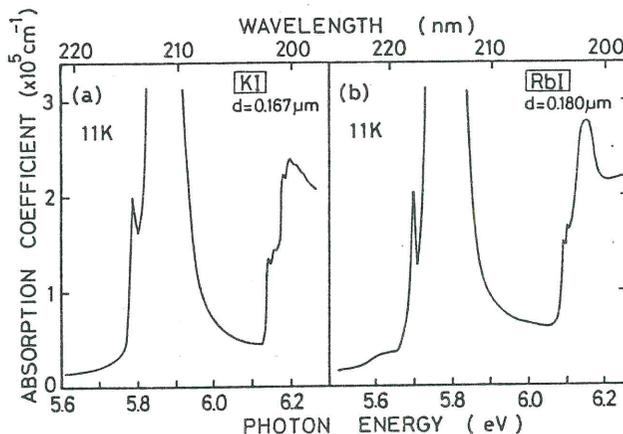
干渉条件にもとずき, 厚さと干渉の次数を決め, エキシトン近傍の干渉縞が見えるかぎりの屈折率を求める。この屈折率を誘電率の理論式と比べることにより背景誘電率, 横エキシトンのエネルギーおよび縦横エキシトンの分離エネルギーなどのエキシトンパラメータを得ることができる。さらにこれらのパラメータを用いてアルカリイオダイドのポラリトン形成に関する臨



界定数 Γ_C をみつもり、エキシトン吸収帯の形状から得られた減衰定数 Γ と比べると、 $\Gamma < \Gamma_C$ であることがわかった。これはアルカリイオダイドにおいてもポラリトン描像が成立することを意味している。

(2) 吸収スペクトル

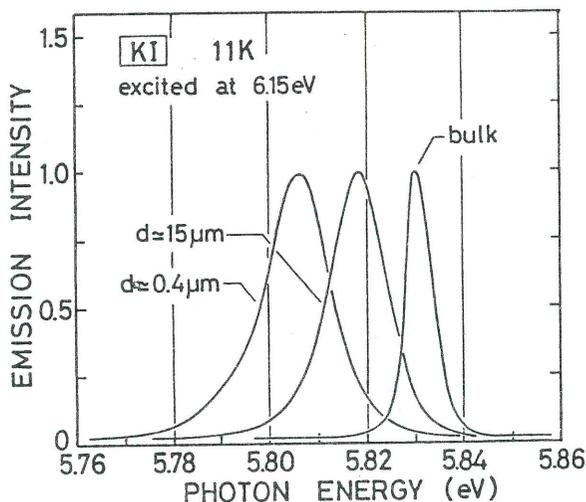
図2に、11KにおけるKI (0.167 μm)、RbI (0.180 μm) の吸収スペクトルを示す。蒸着膜の吸収スペクトルでは測定できないいくつかの微細構造がある。一つは、2sエキシトン帯の振動構造 (RbIでは不明確) であり、これは、バルク結晶の2sエキシトンの反射スペクトルに現われる振動構造に対応するものと考えられる。もう一つ



は、1s、2sエキシトン帯共に、その長波長側にあらわれる付加的吸収帯である。これらは、約0.5 μm より薄い結晶において測定され、厚さを薄くすると吸収係数を増加させ、そのピーク位置を長波長側へシフトさせる。今回用いた薄結晶は、石英板にはさまれているため、熱膨張係数の違いにより強いストレスを受けているもので、この付加的吸収帯の起源は、このストレスによって誘起された三重項励起子によるものではないかと考えられる。

(3) 発光スペクトル

1sエキシトン帯の高エネルギー側を励起した時の11KでのKIおよびRbIの吸収端発光のスペクトルを図3に示す。バルク結晶のスペクトルも測定したが、これは以前に報告されているものと一致する。この発光帯は、すべての厚さにわたって現われ、ピーク位置は厚さを薄くすると長波長側へシフトし、そして約0.5 μm より薄い場合には、付加的吸収帯の位置と一致する。このことは付加的吸収帯の結晶およびバルク結晶の自由励起子発光の起源とが密接に



関連していることを意味している。

ファンデワールスエピタキシーによる超薄結晶 の作製と電子分光による物性評価

筑波大学物質工学系 小 間 篤

原子レベルの厚みを持つ超薄膜ヘテロ構造の作製の成功は、分数量子ホール効果等の新物性の発見に寄与しつつあり、良質の超薄膜ヘテロ構造を金属、半導体、絶縁体を自由に組み合わせて作製することが出来れば、新物性、新現象の発見に大きく寄与できるものと期待される。しかしながら従来良質の超薄膜ヘテロ構造の作製はGaAsとAlAsの場合のように格子整合条件を十分良く満たす、ごく限られた組み合わせの物質でしか実現できなかった。それは、通常の固体の清浄表面上にはdangling bondが存在し、これが格子整合条件を満たさない物質間のヘテロ成長を、著しく妨げるためである。本研究では、その表面にdangling bondが存在しないような物質を選び、格子整合条件の制約を離れて、自由な組み合わせでヘテロ構造を作成する、ファンデワールスエピタキシー法と名付けた全く新しい方法の開発を試み、種々の超薄膜ヘテロ構造の作製に成功した。

ファンデワールスエピタキシーに最も適した物質は遷移金属ダイカルコゲナイド物質である。これらは層状の結晶構造を持ち、層内の原子は強い共有結合で結ばれているが、層と層の間は弱いファンデワールス力によってのみ結合しているため、層に沿って容易に劈開することができ、劈開面上には、dangling bondが現れない特徴を持つ。従ってこの劈開面上に、他の遷移金属ダイカルコゲナイド物質をヘテロ成長させる場合には、ファンデワールス力のみを介して成長が進み、格子整合条件は大幅に緩和される。これに加えて遷移金属ダイカルコゲナイド物質には、 MoS_2 のような半導体物質や、 HfSe_2 のような絶縁物質、更には NbSe_2 のような超伝導金属物質など、多岐に亘る物質が含まれているので、これらを自由に組み合わせることにより、多様な超薄膜ヘテロ構造を作製する道が拓かれると期待される。

まず我々は 2H-MoS_2 単結晶劈開面上に、分子線エピタキシーにより NbSe_2 の超薄膜のヘテロ成長を行ない、種々の電子分光手法によりin situ評価を行なった。反射高速電子線回折により、これらの物質間には約9%の大きな格子不整合が存在するにも拘わらず、単結晶超薄膜が成長し、その格子常数は、界面の第一層から、基板のそれではなく自分自身の値になっていることが判明した。またオージェ電子分光から、成長した超薄膜の組成はバルクの NbSe_2 と一致することを確かめた。更に厚み0.6nmの超薄膜のエネルギー損失分光スペクトルは、バルクの NbSe_2 のそれに完全に一致し、十分良質の単結晶超薄膜が作製できることが示され、また NbSe_2 のような層状物質では、電子構造はほとんど層内相互作用により決まっていることが、明らかに

なった。2H-MoS₂劈開面上にMoSe₂を成長させたときにも、同様に良質の超薄膜が得られ、ファンデワールスエビタキシー法の有効性が確立された。

Bardeenらは、厚み1.5 nm程度の金属膜を半導体物質上に成長させた超薄膜金属—半導体ヘテロ構造において、励起子機構に基づく高温超伝導が実現し得ると提唱しているが、本研究で開発したMoS₂上のNbSe₂超薄膜は、この目的に最も適した系と思われ、現在その超伝導特性の解明が進められつつある。

有機薄膜の光物性 — ポリジアセチレン薄膜を中心に —

東大工 金武 達郎, 十倉 好紀, 西川 智志
石川 謙, 国府田 隆夫

有機物質での特徴的な二次元電子系としては、アントラセンやテトラセンなどの芳香族分子結晶で観測されている表面励起子、金属や半導体の結晶表面に吸着された有機分子層、Langmuir-Blodgett (LB) 法や真空蒸着法で作られた有機薄膜などがある。これらの中で表面励起子を除けば、吸着分子層や有機薄膜での電子励起は、基本的には個々の分子内に局在した過程であり、その意味で無機結晶での非局在的な二次元電子系とは事情がかなり異なっている。いままで主として応用上の関心から、基板上に規則的な分子配列構造をもった累積分子膜を作る技術が確立されつつあるが、二次元的な分子配列構造の特徴が直接に反映された現象はまだほとんど知られていない。したがって有機物質での二次元電子系に関する光物性の研究は、吸着層や薄膜内の有機分子が個別的に基板物質と相互作用する過程（たとえば表面増強ラマン散乱や、有機分子と基板物質の間での電子移動など）や、種々な機能性（非線形光学特性や光導波特性など）をもった有機薄膜の特性評価に光物性的な手段（たとえば電場変調分光や時間分解分光など）を適用する試みなどに重点が置かれている。

特定の機能性を有する分子を合成して、LB法や真空蒸着法によって適当な配向性をもった薄膜を作製すれば、個々の分子の機能を二次元的に集積化することができる。このような観点から、種々な有機色素や共役系高分子の薄膜が興味を集めている。ここではポリジアセチレン薄膜を例として、それがどんな特徴的な性質をもっているか、その特性がポリジアセチレン分子の電子励起状態とどう関係しているのか、今後どのような発展が期待できるかなどを、光物性研究の観点から取り上げる。

ポリジアセチレンは、ジアセチレン単量体分子 $RC\equiv C-CR'$ の固相重合によって得られる直鎖状共役分子で、 $\{RC-C\equiv C-CR'\}_n$ または $\{RC=C=C-CR'\}_n$ で表わされる二種類の結合交替構造をとると考えられている。

ここで、R, R' は側鎖置換基で、その種類を変えることによって高分子としての物理化学的

な性質を大幅に変化させることができるのがポリジアセチレンの特徴である。このことを利用して、良質な単結晶を作るもの、特定の有機溶媒に可溶なもの、水面上に単分子膜として展開できてLB法により累積単分子膜を形成できるものなど、各種のポリジアセチレンが合成されている。しかし可視域でのこれらのポリジアセチレンの光学特性は分子の凝集状態や側鎖基の影響をあまり受けず、主鎖上の一次元的な $\pi-\pi^*$ 電子遷移による共通した特性を示す。

このことを端的に示す事実は、ポリジアセチレン薄膜の色相変化である。紫外線照射や加熱処理によって生じるポリジアセチレン薄膜の青色相、赤色相のスペクトルは、単結晶や溶液で見られる二種類のスペクトルと酷似している。このことから、ポリジアセチレンには結晶、溶液、薄膜に共通して二種類の安定な主鎖電子状態が存在することがわかる。その安定化には側鎖基と主鎖上の π 電子系との結合が関係していると思われる。したがって前述の色相変化のメカニズムを知るためには、側鎖基の配置と結合した共役主鎖 π 電子状態とその励起緩和機構を明らかにする必要がある。

ポリジアセチレン薄膜には、この色相変化のほかに大きな三次非線形分極率をもった非線形光学素子としての可能性が期待されている。この問題については、最近、十倉らによるポリジアセチレン単結晶での電場変調分光の測定によって、ポリジアセチレンでの三次非線形光学過程の特徴がかなり明らかとなった。今後の方向としては、非線形分極上の大きなポリジアセチレン分子を設計・合成することと同時に、良質な薄膜作製技術を確立することが考えられる。その際に、薄膜の微視的構造を精密に評価・解析することが必要で、そのための光物性的な手法を開発することも重要な課題である。

固体 — 色素界面における光電子移動

京大工 羽 田 宏

固体と色素の界面における光電子移動の問題は、写真の色素増感と関連して、イオン結晶(AgBrなど)の光分解を促進する色素の働きとして、また太陽光エネルギーの有効利用の問題と関連して、半導体(ZnO, TiO₂など)の光伝導や光触作用を促進する色素の作用として、固気界面で、また固液界面で勢力的に進められてきた(有機光化学の新展開, 化学総説 μ 33, 1982, pp.269)。これらの系はまた植物の光合成にみられる色素分子集合体(凝集体)の光物理的、光化学的作用とも酷似しており、後者のモデル系としての意義も有している。ただ、植物の光合成系においては、色素は分子集合系をなしており、その過程は、色素による光の捕集、分子集合体を通しての反応中心へのエネルギー移動、電荷分離、電子と正孔の反応などよりなるとされている。

本研究においては、分子集合体として、いわゆるJ-凝集体(励起子吸収を示す)を形成し、かつ系統的に分子構造を異にする4種のシアニン色素を用い(第1図)、半導体として、マグネ

トロンスパタリング法によりネサ膜上に析出した膜厚 $3 \mu\text{m}$, ドナー密度 $10^{17} \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のC軸配向 ZnO 薄膜を使用して, 一つの電気化学セルを組立て, この系に対して色素の励起子吸収光による光電流を測定することにより, 色素凝集体 — 半導体界面における光電子移動の挙動とその機構を電子移動の立場から検討した。

第1表にそれらの結果をまとめた。Dye I は大きなアノード光電流 (色素から半導体への電子移動) を示し, 逆に Dye IV は大きな

カソード光電流 (半導体から色素への電子移動) を示す。超増感剤と酸素の効果もみとめられる。第2表は4種の色素の分光特性などの測定値を示した。これらは機構の解明に必要な基礎データを与える。第2図はシアン色素 J-凝集体から ZnO 型半導体への光電子移動 (アノード光電流の場合) の模式図を示したものであり, 色素凝集体によって捕集された光のエネルギー (自由励起子) が分子振動による緩和をまぬがれて, 励起子バンドをすみやかに移動し超増感剤から電子を受けとってやや寿命の長いアニオンラジカルを形成し, ついで振動緩和ののち, 半導体内に電子が移動する有様を示したものである。第3図は, Dye I と Dye IV の示す先述の光電流効

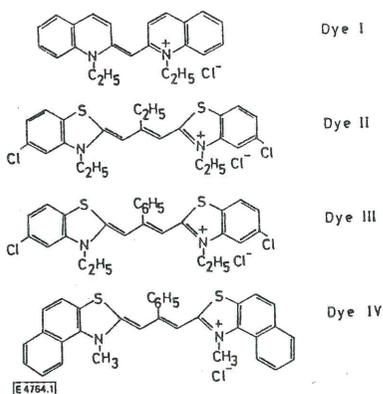


図1. Structure formulas of the dyes (Aggregate)

表1. J-バンドに対するアノードおよびカソード光電流量子収率と諸効果

色素		Dye I	Dye II	Dye III	Dye IV
効果	アノード光電流の量子収率 (+0.6V)	0.6 ± 0.4 1.0 (S.S.)	0.12 ± 0.08 0.9 (S.S.)	0.04 ± 0.02	0.002
	カソード光電流の量子収率	$0.01 (-0.5V)$ 0.03 (O ₂)	0.14 ± 0.08 (-0.4V)	0.12 ± 0.08 (-0.3V)	0.6 ± 0.4 (-0.6V)
超増感剤の効果	アノード光電流	増大 (大)	増大 (中)	増大 (小)	増大認めず
	カソード光電流	減少認めず	減少 (小)	減少 (大)	減少 (大)
O ₂ の効果	アノード光電流	認めず	認めず	認めず	認めず
	カソード光電流	増大大	増大	増大	増大
開回路電圧		-0.077V	—	—	+0.128V

Supersensitizer

2-(p-dimethyl-aminostyryl)-benzothiazolinium(SS)
hydroquinone (HQ)

表 2. 色素および色素凝集体の分光特性と酸化還元電位

色素		Dye I	Dye II	Dye III	Dye IV	ZnO
吸収波長 (nm)	溶液中	574 (J) 525, 493	645 (J), 623 (J) 523	672 (J)	690 (J) 645	<400
	吸着状態	575 (J) 545, 510	623 (J) 545	663 (J) 583	693 (J) 645	
J-バンドの中	溶液中	0.028 eV (233 cm ⁻¹)	0.065 eV (542 cm ⁻¹)	0.066 eV (550 cm ⁻¹)	1.165 eV (9707 cm ⁻¹)	
	吸着状態	約0.06 eV (約500 cm ⁻¹)	約0.03 eV (約250 cm ⁻¹)	約0.04 eV (約334 cm ⁻¹)	約0.04 eV (約334 cm ⁻¹)	
J-バンドに対する共鳴蛍光		あり	あり	あり	あり	
酸化電位 (vs. Ag/AgCl)		+1.01 V	+0.88 V	約+0.87 V	約+0.64 V	+3.05 V
酸化電位 (vs. Ag/AgCl)		-1.36 V	-1.27 V	約-1.33 V	約-1.44 V	-0.15 V
エネルギー準位図 (溶液中の孤立分子)						伝導帯 価電子帯

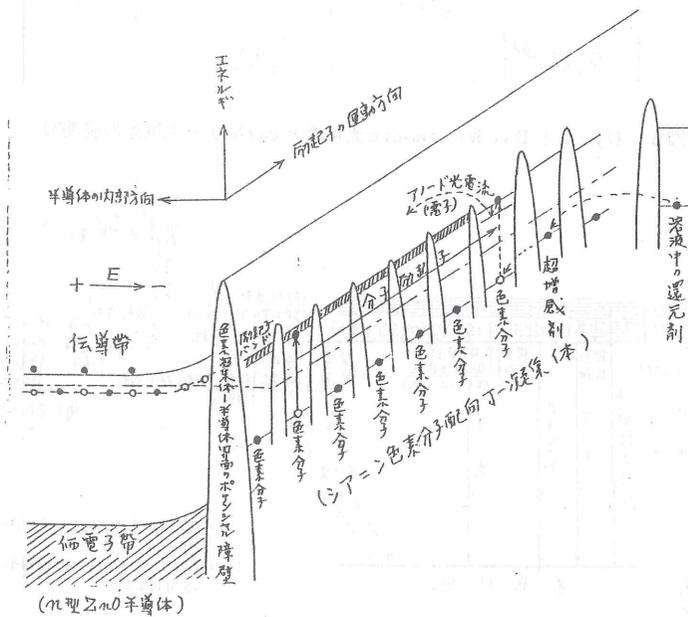


図 2. シアン色素 J-凝集体から ZnO 半導体への光電子移動の模式図

半導体 — 色素界面の光物性

東北大 教養・理* 須藤 彰三, 八島 正孝*

内田 和喜男, 後藤 武生*

半導体表面に色素を吸着させた場合, 半導体の帯間エネルギーより低いエネルギーの光の色素が吸収しても, 半導体中で光電流が観測される。この現象は色素増感作用と呼ばれ, 主に光電気化学の分野で電極反応を用いて研究が進められてきた。近年, 光から電気へのエネルギー変換の研究(高効率太陽電池の開発)との関連から注目を浴びている。半導体中での電子の生成機構としては, 色素からの電子移動機構とエネルギー移動機構(Förster機構)¹⁾が提案されてきたが, ミクロな立場からの研究は, 殆ど行なわれていない。

本研究では, 色素増感電流の測定されている系として, 半導体は SnO_2 , 色素はテトラフェニルポルフィリン(H_2TPP)を用いた。²⁾ 良質の界面を得るために, 色素を高真空中($\sim 1 \times 10^{-6}$ Pa)で, 低温(100 K)の SnO_2 基盤に蒸着し, 色素の吸収・発光スペクトル, 及び発光効率を測定した。我々は, 特に SnO_2 の電気伝導度に着目し, 石英基盤上に電子ビームで蒸着した SnO_2 を酸素雰囲気中でアニールする事により, 低抵抗(比抵抗 $P = 1.3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, 含 In_2S_3 0.5%), 高抵抗 $P = 2.2 \times 10^2 \Omega\text{cm}$)及びその中間の抵抗の SnO_2 を製作し測定に用いた。

初めに, 吸着時の H_2TPP の電子状態を知る目的で, 吸収スペクトルを測定した。測定は, 台形プリズムを用いた内部多重反射法で行った。その結果, 平均膜厚 1 \AA から吸収スペクトルの測定が可能になり, この膜厚でのピーク位置は, ベンゼン溶液中での H_2TPP の吸収帯と一致する。 H_2TPP は, 波長 $500 \sim 650 \text{ nm}$ の領域に2本の $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収帯 Q_x, Q_y があり, 各々フォノンサイドバンドが1個ずつ観測されている。³⁾ 膜厚 40 \AA まで, それら4個のピーク位置は殆んど変化しない。

次に, SnO_2 上の H_2TPP の発光スペクトルと発光効率の測定を行った。 H_2TPP のベンゼン溶液中の発光スペクトルでは, 最低励起状態 Q_x 帯とそのフォノンサイドバンドが, それぞれ 647 nm と 712 nm に観測される。平均膜厚 1 \AA の時は, 発光ピーク位置がベンゼン溶液中の値に等しい。この事は, 吸収スペクトルの測定結果と併せて考えると, 平均膜厚 1 \AA では, H_2TPP が分子状に吸着している事を示す。膜厚を増すにつれて, Q_x 帯の吸収ピーク位置は一定のままで, Q_x 帯の発光ピーク位置及びそのフォノンサイドバンドの位置が 500 cm^{-1} のストークスシフトを示す。この結果は, H_2TPP が固体化する事によって, 電子格子相互作用のために, Q_x 励起子が格子振動によって緩和していると考えられる。

発光効率は, 石英(SiO_2)基盤と SnO_2 基盤を2つ並べて H_2TPP を蒸着し, その発光強度比で議論した。 $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{TPP}$ 界面では色素増感作用は起らないので, SnO_2 上の H_2TPP の発光の減少の割合が, 色素増感に関与していると考えられる。測定結果を図1, 2に示す。低

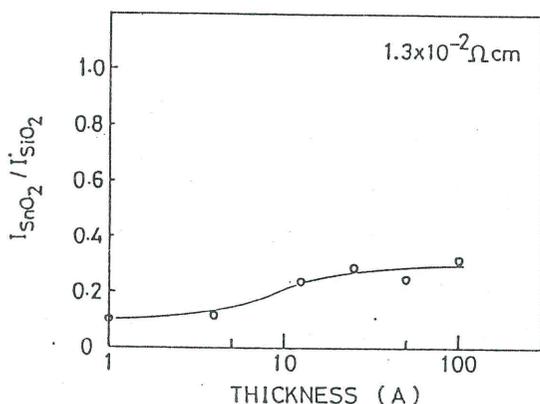


図1. 低抵抗 SnO₂ 基盤に蒸着した H₂ TPP の発光強度比。

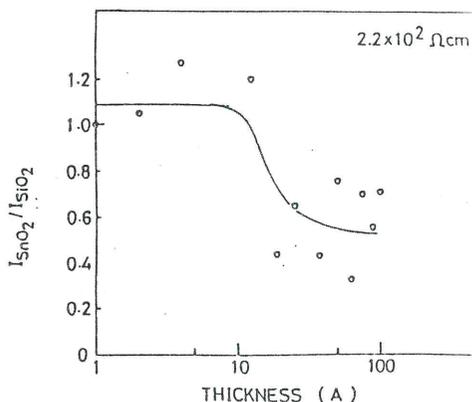


図2. 高抵抗 SnO₂ 基盤に蒸着した H₂ TPP の発光強度比。

抵抗 SnO₂ 基盤では、膜厚 1 Å の所で $\frac{1}{10}$ に発光強度が減少するが、膜厚の増加に伴い $\frac{1}{3}$ の値に変化していく。高抵抗の基盤では、膜厚の薄い所で強度比は 1 と変化がないのに、厚い所では $\frac{1}{2}$ に減少している。中抵抗の場合は $\frac{2}{5}$ の値で膜厚を変えても変化しない。この結果は、膜厚 10 Å 以下 H₂ TPP が分子状に吸着している場合と、膜厚 10 Å 以上で固体に吸着している場合とに別けて考えられる事を示す H₂ TPP が分子状で吸着した場合は、SnO₂ の抵抗値で強度比が変化している事から、界面でのドナー数にだけ依存するエネルギー移動機構は考えにくい。また、抵抗が異なっても SnO₂ のエネルギー準位には変化がないので、色素と半導体の価電子帯と伝導帯の位置関係で決定される単純な電子移動機構でも説明がつかない。そこで、我々は、SnO₂ 表面に吸着した OH 等によるイオン化ドナーが、SnO₂ 中の電子を引き寄せ界面に強い電場を形成し、この電場が色素の励起状態にある電子を SnO₂ 中に移すのではないかと考えている。

膜厚 10 Å 以上の場合、抵抗によらず一定の発光強度の減少を示している。この事は、固体色素 — 半導体界面の問題として考えられる Ox 励起子が拡散中に不純物によって散乱され、伝導電子ができ、界面で SnO₂ 中へ移る可能性がある。

この研究は始まったばかりで、推測の多い報告になっているが、今後の展開によってマイクロな立場から、反応機構の解析が可能になる事を期待している。

〔参考文献〕

- 1) 羽田宏、米沢義明 化学総説 4633 (1982) 269.
- 2) K. Tanimura, T. Kawai and T. Sakata : J. Phys. Chem 83 (1979) 2639.
- 3) M. Gouterman : J. Mol. Spec. 6 (1961) 138.

層状物質の積層欠陥と励起子スペクトル

東北大金研 佐々木 芳朗, 粕谷 厚生
仁科 雄一郎

層状構造を持つ半導体では、積層欠陥による結晶の乱れが電子や正孔の束縛中心として働き、光学的性質や電気的特性が変化する。GaSe結晶では、発光スペクトルに見られる自由励起子ピークの分裂がこの積層欠陥により生じていると考えられている。実験的には発光スペクトルの温度変化¹⁾あるいは最近行なわれたピコ秒変調分光²⁾測定により励起子が局在する事実を確かめることができたが、欠陥の密度や分布状態等の定量的測定は行なわれておらず、局在化の詳細は不明である。

そこでブリッジマン法で作られたε型GaSe結晶につきX線回折と発光スペクトルとの組み合わせ測定を行ない、積層欠陥の密度と励起子準位との関係を明らかにし、励起子が局在化する機構について考察した。

X線測定は振動写真法を用いて行ない、回折斑点の形状及び線幅を調べた。測定の分解能を向上させるため、線源はS_i結晶により単色化したCuK_β線を用い、スリット幅0.2%, 試料と写真フィルムの間隔を150~200%とした。結晶の振動軸をa*にとり、00・h₃及び10・h₃反射点のh₃方向の強度分布を測定した。その結果00・h₃反射はどの試料(合計12個の結晶片につき測定)も同等に鋭く、その線幅は測定系の分解能で決まる値と同程度であった。一方10・h₃反射の線幅は試料により著しく異なり、いずれの場合もほぼLorentz型の分布を示した(図1参照)。以上の測定により結晶に含まれる構造欠陥は、試料内にランダムに分布する積層不整が支配的であることがわかった。欠陥の密度を求めたところ、不整を多く含む試料でも15層(基本層間隔~7.9Å)に1層と見積もられた。

同一試料につき、4.2KにおいてArイオンレーザー励起による発光スペクトル(E_⊥C配置)を測定した。その結果、自由励起子ピークの分裂が顕著である試料ほどX線による10・h₃反射の線幅も広いことがわかり、励起子準位の分裂が積層不整によるものであることを直接示すことができた(図1, 2参照)

以上の実験結果は、以下の2点に要約される。①発光スペクトルにおける自由励起子ピークは、1本として観測されるか分裂するかはどちらかである。強い1本のピークの裾に弱く分裂したピークが重なって観測されることはない。また1Sピークが分裂する試料では2Sピークにも分裂が見られ、1Sが1本のときは2Sも1本として観測される。従って励起子は結晶全体で自由な非局在状態にあるか、または局在状態にあるかの一方のみとして存在する。

②積層欠陥を多く含む試料でもその密度は15層(~120Å)に1層程度であり、隣接する欠陥の平均間隔は励起子のBohr半径(~30Å)の4倍位となる。

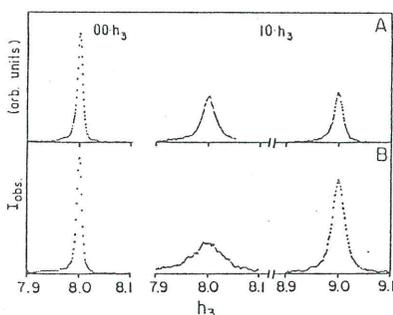


図1. X線強度分布

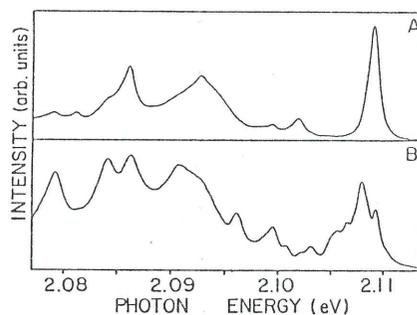


図2. 発光スペクトル

A : 欠陥密度の低い試料
 B : 欠陥密度の高い試料

このような低濃度の欠陥で結晶内に作られるすべての励起子が局在するという事は、各積層欠陥が単独では束縛中心として働かないことを示している。もし通常の束縛励起子のように各欠陥に励起子が局在するとすれば、低欠陥濃度の場合結晶内に自由励起子も独立に共存するはずであり、①が説明できない。むしろランダムに分布する積層欠陥により結晶ポテンシャルに乱れが生じ、このため励起子がAnderson 的局在を起こすと考えると①②が無理なく説明できる。即ち励起子は1枚ではなく複数枚の積層欠陥により散乱を受けることで局在化する。Forney等³⁾は高欠陥密度を仮定し、励起子がBohr 半径程度の距離における積層不整によりその内部状態が変化し、準位が分裂すると考えた。このモデルは①②いずれの実験事実とも矛盾する。

この実験は東北大金研岩崎研究室の援助により行なわれたことを付記します。

〔参考文献〕

- 1) Y. Sasaki and Y. Nishina, *Physica* **105B** (1981) 45.
- 2) X.-C. Zhang, M. Gal and V. Nurmikko, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 6214.
- 3) J. J. Forney, K. Maschke and E. Mooser, *J. Phys. C* **10** (1977) 1887.

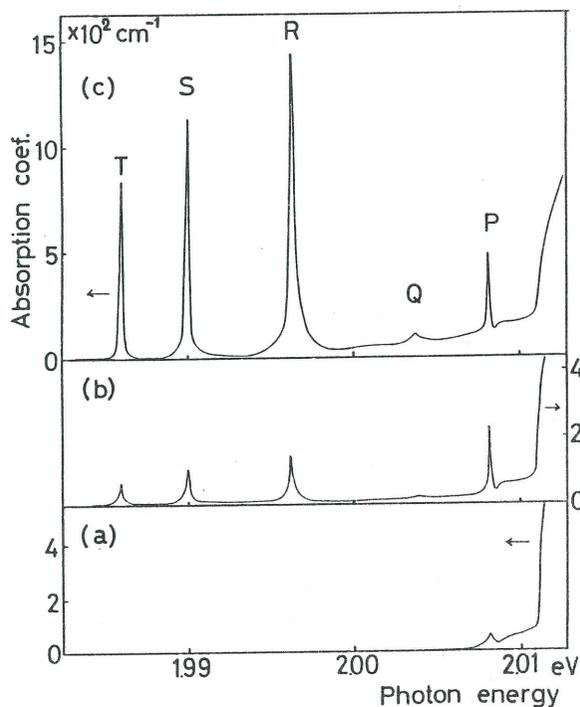
BiI_3 の積層欠陥での励起子

大阪市立大・理 海部 要三, 小松 晃雄, 唐沢 力

二次元的な積層欠陥が励起子スペクトルに微細構造を与えることがいくつかの層状結晶で知られている。 BiI_3 結晶では間接励起子吸収端に近接して、極めて尖鋭で特徴的な強度分布を持った吸収線群が試料に依存して現われる(図1)。これらは同一の起源ではなく、間接励起子位置にほぼ重なって現われる吸収線Pは、ポリタイプにより許容となった直接励起子遷移と解釈で

きる。¹⁾ 一方常にほぼ一定の強度比 (4 : 2 : 1) で現われる3本の吸収線 (R, S, Tと呼ぶ) に対して、構造解析との対応及び、吸収強度が積層面内では一定で積層方向には不連続分布する等の特徴から、積層欠陥に起因して起こる遷移であることを既に示した。²⁾ ここでは積層欠陥の構造的二次元性が、この状態の光スペクトルにどのような特徴を与えるかを焦点に調べた結果を報告した。主な内容を並記する。

- 劈開極薄結晶で観測されたR, S, T線の積層欠陥あたりの遷移強度の見積りから、この状態は非常に大きい振動子強度を持つと見られる。³⁾
- 発光スペクトルには、R, S, T吸収線の共鳴発光と母体 phonon による side band が現われる。side band の形状は高エネルギー側に裾を引く Maxwell Boltzmann 型で、格子温度に対応する拡がりを示す。又吸収線形状は LHeT で 1 Å 以下の幅で尖鋭であるが、温度上昇と共に半値幅が増大し高エネルギー側に広がる非対称形となる。幅や形状の変化から 30 K 以下で見積られる有効 phonon のエネルギーは、音響 phonon 程度である。以上の特徴はこれらの遷移がバンド内運動を行う励起子遷移であり、音響 phonon 散乱をうけて格子と熱平衡にあると解釈できる。
- 高分解の phonon side band の形状には、main peak の高エネルギー側に、hump が観測される。この構造の peak からのエネルギー差は母体 phonon の P-Z 方向の分散に等しい。発光過程に於て積層方向 (P-Z) に対応する 1 K ベクトルの保存則を要請せずに、状態密度の大きい Γ 点と Z 点の phonon の寄与が phonon side band に反映したものとすると、スペクトル形状の特異構造とその温度依存性が良く説明できる。即ちこの励起子系の並進運動は積層方向に禁止され層内方向だけ許された二次元的特徴を持つと考えられる。
- R, S, T 共鳴発光線は、Stokes Shift を殆ど示さず非常に尖鋭で、幅は吸収線と同程度である。これらが Stokes Shift を示さないことは、人工層状結晶の量子井戸での励起子発光スペクトルとは対照的である。量子井戸で見られる線幅や Stokes Shift は界面の乱れに由来すると考えられているので発光線での特徴は、自然結晶の内部積層欠陥では、人工界面に比較してかなり理想的界面が実現していることを示している。
- R, S, T 状態をレーザー光で強励起すると、吸収線の broadening と高エネルギー側への peak shift が顕著に現われるが、格子温度の上昇はないことが分かった。この強励起効果は、母体の励起子に比べてかなり低励起強度から始まることから二次元層に局在した励起子の高密度効果とみられる。R, S, T 状態の強励起効果は互いに強く関連して起こり、励起子-励起子相互作用を通じての励起子の self energy の renormalization 効果と見られる。⁴⁾



〔参考文献〕

- 1) Karasawa et al : Solid State Commun. 44 (1982) 323.
- 2) Kaifu et al : J. Phys. Soc. Jpn 40 (1976) 1377, Nuovo Cimento 38 (1977) 449.
- 3) Komatsu et al : Physica 99B (1980) 318.
- 4) Tatsumi et al : Solid State Commun. 54 (1985) 587.

Pbl₂ の超強磁場下励起子スペクトル

東大物性研 嶽山 正二郎, 三浦 登, 後藤 恒昭
 東京理科大 永宗 靖, 三須 明

Pbl₂のバンド端の励起子は, 1955年 S. Nikitine 等が始めて観測して以来, バンド構造の議論と共に未だに未解決の問題を残したままである。ワニヤ型励起子であるにもかかわらず, n = 1 の吸収スペクトルの位置が n = 2, 3 から予想される位置より高エネルギー側にずれている。1971年 Boldini 等は異なる2系列による解釈をしたが, これには様々な反証がその後の実験で提示された。次に, Harbeke 等は1976年, 励起子の陽極性から反発的 central cell 修正によって, これを説明しようとした。

この問題の解決等を含めて磁気光学測定を試みが1976年以来、Vance等やSkolnick等によってなされてきたが、20T前後の磁場では反磁性シフトも分光器の分解能ぎりぎりでは決定的データが得られていない。物性研では従来から超強磁場下の励起子スペクトルの研究を行ってきた。

我々は PbI_2 を気相成長により透過測定可能な薄膜単結晶 ($\sim 2000 \text{ \AA}$ 以下) 作成に成功した。更に、ゾーン精製した後、Travelling Zone法で得られた単結晶を高真空中で表1のように蒸着条件及び蒸着時真空度を変えて種々の蒸着膜を作成した。励起子スペクトルは図1のように蒸着条件によって大きく

表 1.

変わる。高真空で、かつ蒸着速度が遅いものが鋭い吸収スペクトルを与え、蒸着膜にもかかわらず単結晶に近くなっている。	A	480 \AA	0.28 $\text{\AA}/\text{SEC}$	3×10^{-8} TORR
	B	700 \AA	0.29 $\text{\AA}/\text{SEC}$	1×10^{-7} TORR
	C	800 \AA	4.44 $\text{\AA}/\text{SEC}$	2×10^{-8} TORR

$n = 1$ の位置も蒸着条件で少しシフトしている。

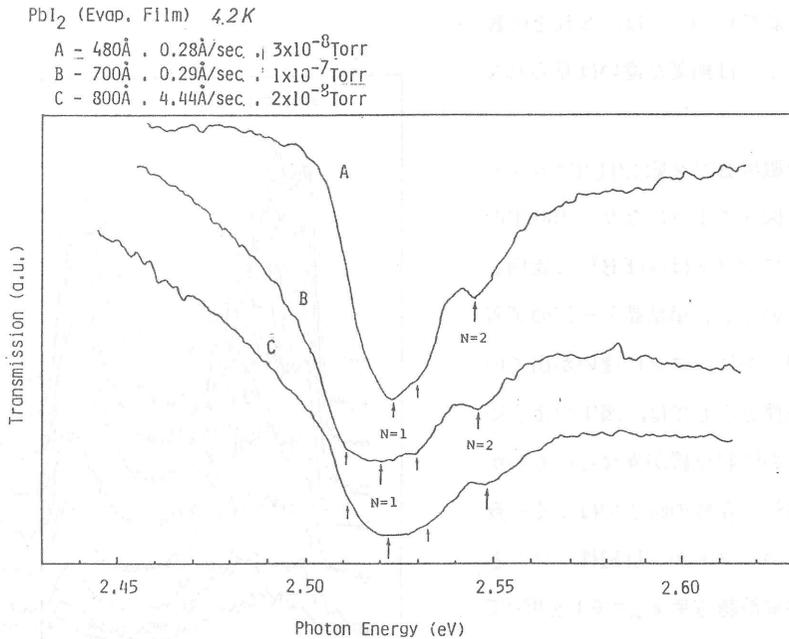


図1. 零磁場での PbI_2 蒸着膜の励起子透過スペクトル

このようにして得られた単結晶及び蒸着膜を 100KJ, 40kV の超高速バンクを用いた一巻コイル法により超強磁場 (150T) を発注し, その下で 8 K ~ 60K の温度範囲でのストリーク分光により励起子 $n = 1$ の透過測定を行なった。実験ダイアグラム及び用いたクライオスタットを図 2 に示す。

図 3(a) のように, 得られたストリーク写真は Digitizer (図 2) にとらえた磁場と対応させて, CCD カメラにより処理して図 3 のように透過スペクトルに変換する。

前記の種々の試料について図 4 のように磁場による異なるシフトが得られた。同一試料については, 8 K と 60K ではシフトには顕著な違いは見られなかった。

図 4 を磁場 B の 2 乗に対してプロットすると, 図 5 のようになり, 150 T の強磁場までシフトはほぼ B^2 に比例しているといえる。単結晶と一連の蒸着膜では明らかにシフトに違いが出ている。蒸着膜どうしても, 図 1 のように零磁場での吸収位置が異なるにもかかわらず B^2 依存性の傾きではよく一致する。このシフトから反磁性シフトとして, 高周波誘電率 $\epsilon_{\infty} = 6.1$ を用いて励起子換算質量を計算すると, 単結晶では $\mu_1 = 0.17 m_0$, 蒸着膜では $0.19 m_0$ と異なる値が得られた。同時に有効 Rydberg 定数 R^* も決めることができ,

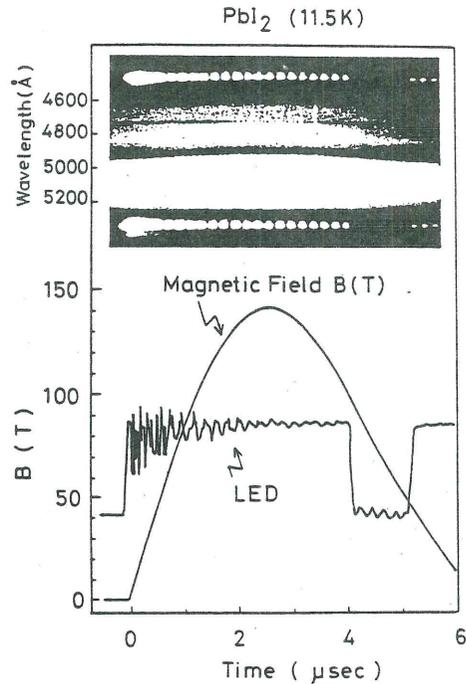


図 2. ストリーク分光写真と磁場波形, タイミング用 LED 信号。

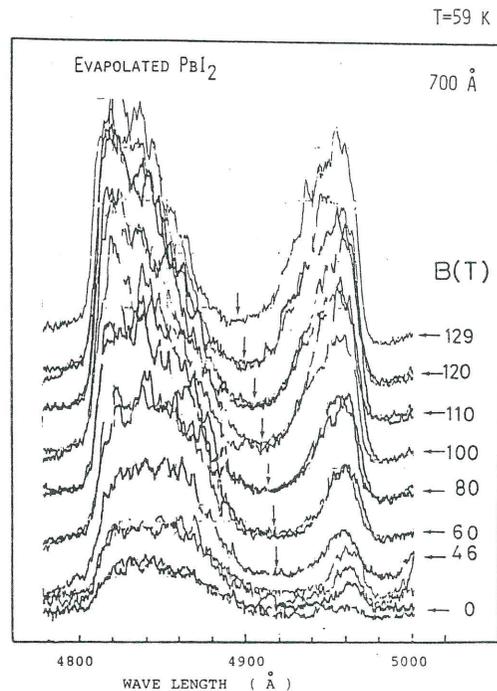


図 3. 分光写真の CCD カメラ処理波形

表Ⅱのように過去のデータと比較してまとめた。不思議にも Baldini 等らの異なる2系列による解釈によって得られた質量と一致する。Skolnick 等による magneto-luminescence から得られる $R^* \lesssim 70\text{meV}$ は単結晶で得られる値と一致する。ちなみに、単結晶と蒸着膜は各々、零磁場での励起子吸収位置から判断すると $2H$ と $4H$ と思われる。

更に、今回図1の試料Aのように半値幅の狭いものが得られたために、強磁場にてはじめてスピン分裂が観測された(図6)。今までは、半値幅がもともと大きくて、この分裂が150 Tで

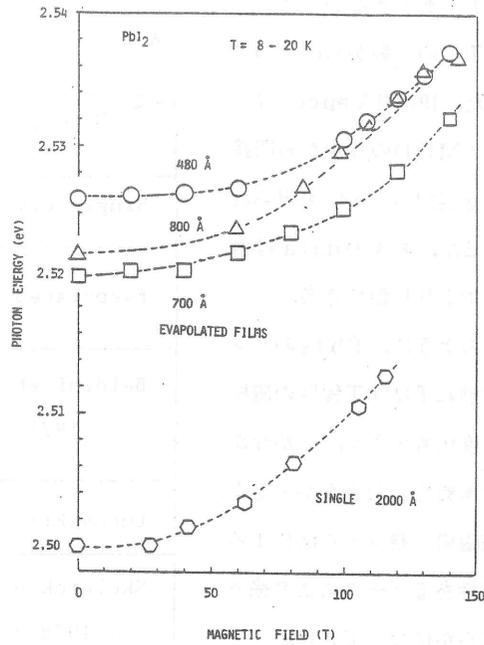


図4. PbI_2 励起子 $n=1$ 吸収線の磁場による変化

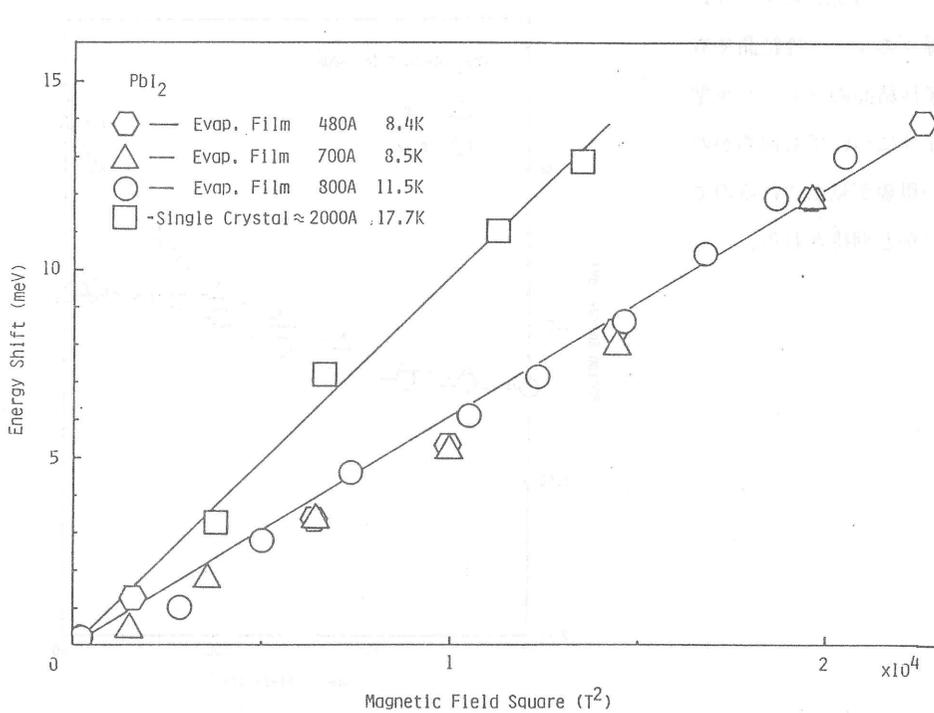


図5. $n=1$ 吸収線の反磁性シフト

さえも分解できなかった。

150 Tでの分裂から $g_{\perp} = 1.3$ を得た。1976年Vance 等によってMCDの測定から間接的に $g_{\perp} \cong 1.5 \pm 0.4$ を得られているが、我々のdataは直接的でより信頼できる。

このように、 PbI_2 のバンド端励起子は20T程度の磁場では変化も小さく、なかなかその本質も表わさなかったが、超強磁場一巻コイル法による再現性あるデータにより徐々に明らかになってきた。

ここで用いた超強磁場下のストリーク分光法によって、他の種々のイオン性結晶や有機分子性結晶のフレネル型励起子等についても何らかの新しい現象が見出されるのではないかと期待される。

表 2.

	μ_{\perp}	R^* (meV)
Single Crystal (2H)	0.17	60
Evaplated Films (4H)	$0.19^{+0.01}$	84
Baldini et. al. (1971)	0.16 ? 0.17	
Lucovski (1976)	0.52	
Skolnick et.al. (1978)		<70

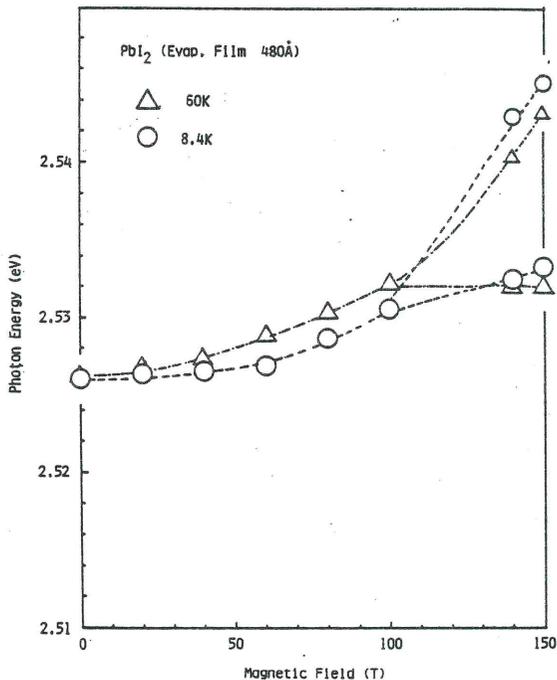


図6. PbI_2 励起子 ($n=1$) のスピン分裂

半導体超格子のバンド構造

東大理 中山 隆史, 上村 洸

この講演では、極めて薄い層構造をもった半導体超格子 (GaAs)_n / (AlAs)_n について、 $n = 1, 2, 3, 4$ の場合に局所密度汎関数 (LDF) で計算したバンド構造とその特徴を紹介した。¹⁾

(1) 計算方法

Al³⁺, Ga³⁺, As⁵⁺ イオン殻のポテンシャルとしては、経験的な擬ポテンシャルを用いる。Exchange-Correlation ポテンシャルに対しては X α 法を用いる。価電子については self-consistent に解く。

(2) LDF法における自己エネルギー効果の取扱い

LDF法による半導体のバンド構造の計算では、自己エネルギー効果を取入れていないため、金属の場合に通常とられる α の値 $\frac{2}{3}$ を用いると、バルクの半導体のエネルギー・ギャップ値は、通常実験値に比べてかなり小さくなる。本講演では LDF法のこの欠点を指摘し、これを是正する一つの簡易的な方法として、 α をパラメータとしてバンドギャップの実験値に合わせることを提案した。GaAs, AlAs の場合 $\alpha = 1.15$ の共通な値をとることによって、両方のバンドギャップ値が再現できる。

(3) (GaAs)_n / (AlAs)_n のバンド構造と電荷分布

$\alpha = 1.15$ を用いて計算した (GaAs)_n / (AlAs)_n のバンド構造 ($n = 1, 2, 3, 4$) を示し、価電子帯と伝導帯の特徴を考察した。価電子帯については、 $n = 1, 2, 3, 4$ のいずれの場合も、GaAs, AlAs のバルク半導体の価電子帯を、超格子の方向に沿って (GaAs)_n / (AlAs)_n のブリルアン域に折り返したものとほぼ同じ形状をもち、価電子帯トップの状態に対応する電荷分布は、界面を除いた GaAs, AlAs 層で Ga と As および Al と As 間に共有結合的なボンドができて示す。これは価電子帯に対して、Kronig-Penny 型のポテンシャルモデルがよい近似であることを示している。

他方伝導帯については、バルクの GaAs, AlAs の X 点 (超格子方向) の伝導帯が Γ 点に折り返された結果、比較的エネルギーの近い処に多くの伝導帯が現れ、状態間の混合が強くなって、バルクの伝導帯を折り返したものと、バンド構造の形状が著しく異なる。また Γ 点の最低の伝導帯に対応する電荷分布は GaAs 層に偏っているが、バルクの GaAs の電荷分布とは著しく異なる。

(4) $n = 1, 2, 3, 4$ に対するエネルギー・ギャップの性格と値

(GaAs)_n / (AlAs)_n の伝導帯の Γ , L, X 点 (L, X 点はブリルアン域で超格子方向に垂直面内での対称点) の値と価電子帯頂上 (Γ 点) の値のエネルギー差を求め、 $n = 1, 2, 3, 4$ に対してその値をプロットした結果を示した。計算結果は、 $n = 2, 3, 4$ についてはエネルギー・ギャップが direct で、 n が増すにつれて減少すること、 $n = 1$ についてはギャップは in-

direct (伝導帯の底はL点)で、ギャップの値は $n=2, 3, 4$ の場合よりも小さい。この結果をMOCVD法で作成した $(\text{GaAs})_n / (\text{AlAs})_n$ に対する発光スペクトルより求めた石橋ら²⁾の実験値と比較し、バンドギャップの性格および $n=2, 3, 4$ のバンドギャップ値については、実験結果とよく一致することを示した。 $n=1$ についてはギャップはindirectであるが、 $n=2$ の場合より更に大きくなって理論の傾向と異なる。この実験値はバルクのGaAs/AlAsの混晶のエネルギー・ギャップ値に近い処から、 $n=1$ の場合に結晶ができていないのか、非晶質になっているのか試料をチェックすることも必要のように考えられる。

[参考文献]

- 1) T. Nakayama and H. Kamimura: Band Structure of Semiconductor Superlattice with Ultrathin Layers $(\text{GaAs})_n / (\text{AlAs})_n$ with $n=1, 2, 3, 4$ (投稿中)
- 2) A. Ishibashi, Y. Mori, M. Itabashi and Watanabe: Optical Properties of $(\text{AlAs})_n(\text{GaAs})_n$ superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition, to be published in J. Appl. Phys (September 15 issue of 1985).

量子井戸中の励起子

山口大・工 松 浦 満

量子井戸(QW)中の励起子について理論的な立場から議論する。

(1) 光振動子強度の選択則について

励起子状態 n の光振動子強度 f_n の選択則については、Dingleのサブバンドについての選択則 $\Delta l = l_e - l_h = 0$ が有名である。2-バンドモデルで選択則が一般にどうなるのかを考えてみると以下の様な結果になる。

- ① 許容型遷移の場合は、S型励起子のみが許され、サブバンド選択則については「①無限ポテンシャル障壁モデル(IPB)では $\Delta l = 0$, ②有限ポテンシャル障壁モデル(FPB)では $|\Delta l| = 0$ 及び偶数」を得る。 $|\Delta l| = \text{偶数}$ の f_n は電子、正孔のサブバンド状態の井戸から外へのくみ出し効果が反映され、 $\Delta l = 0$ の選択則は電子、正孔の両方がほとんど井戸内に閉じこめられている時に成立する。実際にGaAs-Ga_{0.7}Al_{0.3}Asで $L=80(\text{\AA})$ で計算してみると、 $(l_e, l_h) = (1, 3)$ の f_{1s} は $(1, 1)$ の f_{1s} の18%程度になっており無視出来ない大きさになっている。
- ② 禁制型遷移の場合にはPA及びS型の2つの励起子が許される。サブバンド選択則としてはP型励起子に対し「①IPBに対し $\Delta l = 0$, ②FPBに対し $|\Delta l| = 0$ 及び偶数」が得ら

れ、又S型励起子に対しては「 $|Δℓ| = \text{奇数}$ 」を得る。バルクではS型励起子は禁止されているが、QWでは $|Δℓ| = \text{奇数}$ ではサブバンドよりP対称を得る事が出来るのでS型励起子も許される事になる。IPBを用いてオーダーを当てみると、 $f_{1s} / (f_{2px} + f_{2py})$ が $L/a_B = 1$ 及び 0.5 について 6 及び 29 であり、QWでは禁制型の物質でもS型励起子が光スペクトラムで大きな役割を果たしていそうである。

(2) 鏡像力ポテンシャル効果

量子井戸系は2つの物質の組み合わせで出来ている。2つの物質の電媒定数が異なる場合は鏡像力ポテンシャルが働き、電子、正孔の各々のポテンシャルとして働くだけでなく、電子—正孔間のクーロン引力を変化させる。このようなポテンシャルは電子、正孔が井戸内に完全に閉じ込められている時も働く。この鏡像力ポテンシャル効果の表式を導き、 $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ で計算を行なった。この効果は束縛エネルギーや振動子強度を大きくし、 $x = 1$ ではもちろん、 $x = 0.3$ でもかなりの効果になっている。 $(x = 0.3$ は束縛エネルギーはFPBの効果で小さくなる効果を鏡像力ポテンシャルの効果が打ち消し、結果的にIPBで鏡像力を入れない簡単な計算の結果にほぼ等しくなっている。) このような鏡像力ポテンシャルの効果は薄膜でも重要なはずである。

(3) 多次元井戸の励起子

井戸が2及び3次元の場合の励起子の束縛エネルギー E_{1s}^B 振動子強度 f_{1s} をIPBを用いて計算し、1次元井戸の場合と比較した。井戸の幅 L が $1(a_B)$ 程度より小さくなるにつれ、井戸の次元性の効果は非常に大きく E_{1s}^B 及び f_{1s} の両方が2及び3次元井戸に比較し大きくなっている。 $L \rightarrow 0$ の極限では、2次元井戸に対しては1次元の、3次元井戸に対しては0次元の電子—正孔クーロン引力が働くので、 E_{1s}^B 及び f_{1s} が無限に大きくなってゆく。この点は1次元井戸では $L \rightarrow 0$ で2次元励起子の値に近づいていくのと対照的である。

(4) 吸収スペクトル構造

$\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の吸収スペクトルの最低エネルギー附近はheavy-hole, light-holeとelectronによる励起子の束縛状態と連続状態で形成されている。1s, 2s状態は2次元と3次元の中間的な性格を持った励起子であり、理論計算を行ない、又3s以上の準連続状態及び連続状態は2次元励起子で近似出来るとする。こうするとheavy-hole→electronの光遷移要素を1つパラメータにして(その他吸収線門のパラメータをheavy, lightに対し1個ずつ含む)、heavy及びlight励起子附近の吸収スペクトルが計算出来る。 $\text{GaAs}-\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ の $L = 58 (\text{Å})$ の実験データをかなりよく再現出来る。

量子井戸励起子ポラリトン

九大教養 中山正敏

半導体中に作られた量子井戸励起子と電磁波との混成モードであるポラリトンを考える。このモードの電気分極は量子井戸に束縛されていることは勿論であるが、電磁場成分も井戸の近傍に局在している。一方、層に沿っては一定の波数で自由に伝播する電子 — 電磁場系の基準モードである。

モードは、量子井戸励起子による非局所分極を電磁場と *self-consistent* に解いて求められる。井戸が鏡映対称を持てば、モードは分極の方向によって分れる。以下、長波長近似の場合についてその特徴を述べる。x 軸は層に沿って波の伝播方向、y 軸は層に沿ってのもう一つの方向、z 軸は層に垂直な方向である。

1. Yモード。 分散は、非局所分極率を積分して得られる2次元分極率を用いて表される。分散曲線は、光分散と励起子分散の混成下枝的である。
2. Xモード。 分散は、同じく2次元分極率を用いて表される。静電近似では、励起子分散から波数に比例した2次元プラズマ変移した分散となる。遅延効果も考慮すると、分散曲線は光分散と励起子との交点から出発し、波数が大きくなると静電近似へ近づく。
3. Zモード。 反電場効果のために、2次元系のこの配置に特有の波数によらない大きなプラズマ変移がある。変移は、井戸の幅に反比例する。静電近似では、これに波数に1次の負の分散が付け加わる。遅延効果も考慮すると、光分散から静電近似への乗移りが起る。

モードの特徴は、上記の偏光による異方性と、振動子強度がバルク励起子に比べて増加することの効果である。後者は、GaAs 井戸の場合10倍以上に達する。また、GaAs では井戸量子効果による重い正孔と軽い正孔準位分裂の効果が、振動子強度の異方性も含めて、スペクトルに反映される。これらの効果は、GaAs 井戸では幅に隠れてすべては観測できないかも知れない。しかし、バルク振動子強度のより大きな物質を選べば、十分観測可能である。その際には、バルクポラリトンや表面ポラリトンの解析に用いられた手法が役立つであろう。また、光散乱やルミネッセンスの解釈にも、ポラリトン描像が役立つであろう。

〔参考文献〕

- 1) M. Nakayama, *Solid State Commun.*, to be published.
- 2) M. Nakayama and M. Matsuura, 第6回2次元電子物性国際会議 報告予定.

GaAs-AlAs および $Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs 超格子における強磁場下励起子スペクトル

物性研 岩佐 義宏, 三浦 登

武蔵野通研 樽茶 清悟, 岡本 紘

AlAs のバリヤにサンドイッチされた GaAs の量子井戸中で見られる励起子は強い 2 次元性をもっている。井戸の幅 L_z を小さくすることによる励起子の閉じ込めの様子を、強磁場中の吸収スペクトルを測定することにより調べた。

磁場中の 1 s 励起子は軌道角運動量が 0 のために 1 次のゼーマン効果はなく、 H^2 に比例する特徴的な反磁性シフトを示す。また高磁場中ではランダウ準位間の遷移が数多く観測された。ランダウ準位間の遷移エネルギーは、磁場 H に比例する。これをゼロ磁場に外挿することにより、励起子の束縛エネルギーを直接求めた。また励起子の反磁性シフトから、励起子の 2 次元面内の広がり程度を見積った。井戸幅 L_z を狭くすることにより、励起子は z 方向に圧縮されたクーロン引力を強く受けるようになり x y 方向にも縮んでゆく。それに伴い、束縛エネルギーが増大し、純粋な 2 次元励起子に近づいてゆくさまが明らかになった。この様子を、無限井戸中の 2 帯モデルで定性的に解析した。その結果、価電子帯を最も単純に考えた時に比べて、励起子の換算質量は重くなることがわかった。量子井戸中の 2 次元ホールのシュブニコフドハース振動の温度依存性より求められたホールの有効質量を用い、さらにサブバンド形成に伴う有効質量の増加を考慮すると、実験と比較的よい一致が得られた。さらに定量的に理解するためには複雑な価電子帯の効果を正しく取り込むことが必要である。

振動の温度依存性より求められたホールの有効質量を用い、さらにサブバンド形成に伴う有効質量の増加を考慮すると、実験と比較的よい一致が得られた。さらに定量的に理解するためには複雑な価電子帯の効果を正しく取り込むことが必要である。

$Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs 超格子は、MQWレーザーの短波長化のための重要な物質である。この系でみられる励起子が GaAs 井戸同様、2 次元性を保っているか、また、 $\Gamma-X$ 、 $\Gamma-L$ のバンド交叉の問題などに興味をもたれる。

GaAs 井戸の場合と同様、反磁性シフトなどの解析により、混晶井戸中の励起子も無限井戸モデルでほぼ記述できる振舞をしており、少なくとも $0 \leq x \leq 0.51$ では励起子の 2 次元性は失なわれていないことがわかった。また x を増加させると、 Γ 点での遷移より低エネルギー側に吸収のテイルがあらわれる。30 T 以上の強磁場中でも、このテイルに変化はあらわれなかった。テイルの起源については未だ明らかになっていないが、いくつかの可能性、特にバンド交叉との関連について検討中である。

半導体量子井戸中の励起子の二次元的収縮とピコ秒緩和過程

東大物性研 舛本 泰章

半導体量子井戸中の励起子は、顕著な二次元性と界面のゆらぎに基づく不均一性の二つの特質をもっていると考えられる。これらの特質は、励起子の静的な吸収、あるいは動的なピコ秒緩和の実験結果にも著しい影響を与える。

励起子の二次元的収縮

GaAs-AlAsの量子井戸中の励起子の振動子強度を、井戸厚 L_z を変えて、光吸収により調べた。振動子強度は、電子と正孔の波動関数の重なりに直接比例しており、励起子の波動関数のマイクロなプローブとなるからである。最低エネルギーのheavy励起子の吸収面積(\propto 振動子強度)は、 L_z が小さくなると、 $1/L_z$ 依存性よりも大きく増大するが、連続吸収状態の吸収係数は $1/L_z$ 依存性で増大する。この事は、連続吸収状態の電子と正孔間は広がっていて、 L_z の減少と共に、井戸層方向に L_z に比例して縮むが、最低基底励起子状態は、井戸層方向に L_z に比例して縮むのに比べて、井戸層面内方向でも縮む事を反映している。(二次元的収縮)

励起子のピコ秒緩和

量子井戸中の励起子のエネルギー緩和過程は、運動エネルギーの緩和速度よりは遅く、平均エネルギーは非指数関数的な減少を示し、通常の結晶では観測できない特異なものである。この緩和の様子を、GaAs-AlAs量子井戸および、 $Al_xGa_{1-x}As$ -AlAs量子井戸について調べた。結果は、緩和速度は試料に依存しているが、井戸厚 L_z に直接、依存しているのではなく、励起子の吸収線幅に依存している事が明らかになった。量子井戸内の界面のゆらぎに局在した励起子間の移動により、この特異なエネルギー緩和の大筋は理解できるようであるが、完全に理解する為には、緩和の素過程をも明らかにする様な実験が必要である。

Perturbation theory of the photoluminescence spectrum of modulation-doped quantum wells

Institute for Solid State Physics

University of Tokyo

Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106.

Gerrit E. W. Bauer and Tsuneya Ando

The photoluminescence spectrum of modulation-doped GaAs-Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As quantum wells is investigated by perturbation theory. many-body and impurity effects are considered separately and a comparison is carried out with recent experiments.

Many-body effects are shown to induce a red-shift of the emission frequencies with is equal to the sum of the self-energies of electrons and holes, i. e. a narrowing of the fundamental band gap. The self-energies are calculated by employing the plasmon-pole approximation to the dielectric function and variationally determined Gaussian model wave functions normal to the interface. Energy levels are also calculated by local density-functional theory. The results of both methods agree well with each other and with the experiments.

The line shape of the luminescence spectrum is examined within the self-consistent Born approximation. A remarkable dependence of the broadening of the spectrum on the nature of the scatterers has been found. While neutral scatterers like surface roughening or alloy disorder induce a narrowing of the line-shape, charged scatterers broaden the spectrum strongly. The broadening calculated for charged scatterers with a short-range potential is roughly consistent with available experimental data. Characteristic effects of a strong magnetic field on the luminescence line shape are found. The predicted dependence of the line shape on the nature of the scatterers and the magnetic field might be useful in identifying the dominant scattering processes in a given sample.

量子井戸からのルミネッセンスと界面の平坦性

東京大 生産技術研究所 榑 裕之, 田中 雅明, 吉野 淳二

量子井戸やトンネルバリアなど、電子のドブロイ波長と同程度の厚みをもつ半導体ヘテロ構造の物性とデバイス応用に関する研究は、近年の分子線エピタキシー (MBE) や有機金属気相成長法 (MOCVD) の発達と共に非常に盛んに行われるようになってきている。その様な超薄膜ヘテロ構造において、原子層レベルで平坦な界面を得ることは極めて重要である。膜厚の制御性が最もすぐれているといわれるMBE法で作製したGaAs-AlAs量子井戸の界面には、1原子層程度の凹凸が存在することが、量子井戸からのフォトルミネッセンスの半値幅が、ウェル幅 L_z が狭くなるにつれて $4L_z/L_z^3$ に比例して広がるという事実から明らかにされている。一方では最近MBE成長中に反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) の強度の振動現象を観察することにより原子層レベルでの膜厚の制御性の実現が期待されている。我々はこの現象を実用上重要

であると思われる十数原子層程度以上の L_z をもつ GaAs-AlAs 多重量子井戸 (MQW) の成長に応用し、界面の平坦性を 77K および 4.2 K における フォトルミネッセンス半値幅を測定することによって調べた。

その結果、以下に述べる事が明らかになった。GaAs または AlAs を 10 原子層程度以上連続的に成長させると RHEED 振動の強度は減衰するが、この状態では振動の位相にかかわらず成長表面は 1 原子層程度の step が多数存在する。しかし、10 s - 100 s 程度成長を中断すると RHEED の強度が回復すると共に表面は平坦化し、従って原子層レベルで平坦なヘテロ界面が実現される。その結果、QW からの フォトルミネッセンスの半値幅は、特に $L_z \leq 70 \text{ \AA}$ の場合に著しく狭くなり、例えば 77K で $L_z = 45 \text{ \AA}$ の時、半値幅は 5 meV ~ 6 meV となり、界面の凹凸が 1 原子層程度ある場合に観測される半値幅 22 meV と比べると、はるかに改善される。またサンプルの別の場所ではウェル幅 L_z の 1 原子層の違いに相当する、フォトルミネッセンスピークの分離がみられ、発光に参与する 2 次元エキシトンの広がり以上の大きな step の存在を示唆している。

以上より、MBE 成長においてヘテロ界面を平坦化するためには、界面形成の際に成長を中断することが必要であり、原子層レベルでみた界面の状態は、低温における フォトルミネッセンスに顕著に反映され、平坦な界面をもつ量子井戸からのルミネッセンス半値幅はきわめてシャープになることが明らかとなった。

〔参考文献〕

H. Sakaki, M. Tanaka and J. Yoshino; Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L417.

ピコ秒レーザー励起による超格子ルミネッセンス

東大理 打木 久雄, 小林 孝嘉

東大生研 荒川 泰彦, 榊 裕之

表 1 に示す 3 種の GaAs-Al_xGa_{1-x}As MQW 半導体を 532 nm, 30 ps, 50 μJ のレーザー

表 1. GaAs-Al_xGa_{1-x}As MQW SEMICONDUCTOR

sample	x	L_w (Å)	L_b (Å)	Number of Periods	E(n=1e-hh) (eV)	
					observed	calculated
R3	0.3	78	97	50	1.57	1.568
R21	1	103	72	75	1.55	1.555
R86	0.3	200	200	20	1.51	1.521

パルスで励起し試料からの発光を OMA II 及びストリークカメラ (HTV) を用いて観測した。試料温度は 77°K, 励起光のスポットサイズは 2 mm φ。図 1 に OMA を用いて測定した時間積分発光スペクトルの励起光強度依存性を示す。励起光強度 50 μJ (p = 1 とする) のとき量子数 2 の電子—正孔準位間の遷移に対応する発光が見られた。2次元ストリークカメラ (HTV) を用いて、この高エネルギー発光成分の時間的挙動を調べた。(図 2) スペクトル

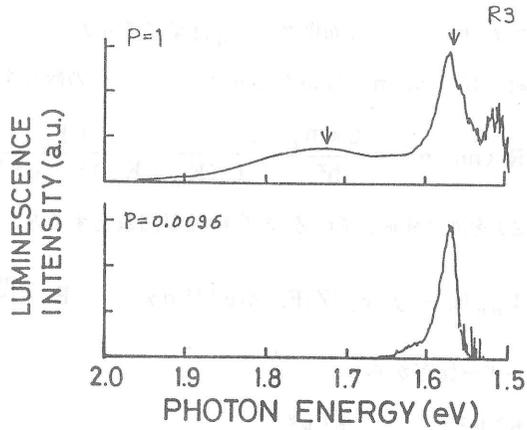


図 1.

感度を補正した OMA によるデータ (図 1) と図 2 を用いて時間分解発光スペクトルを求めた。

(図 3 の実線) 点線は非 K 選択則での自由電子・正孔系の発光スペクトルの表式を用いキャリア温度とフェルミレベルを実線と合うように fit した発光スペクトルを示す。これからキャリアエネルギーの時間変化を求めると図 4 のようになる。無限大のバリア高をもつ単一量子井戸について LO フォノン放出によるエネルギー損失率を求めると、

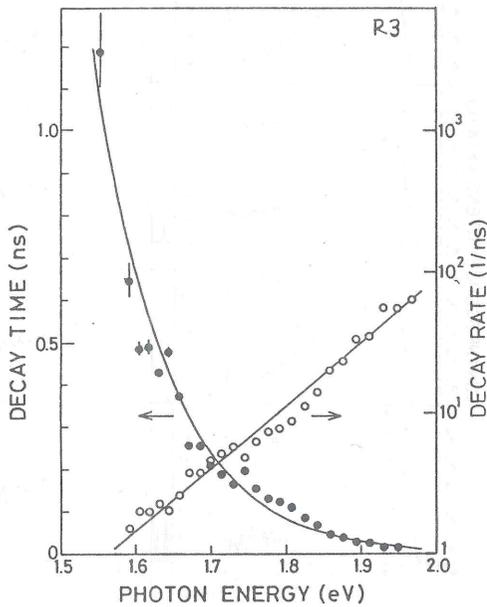


図 2.

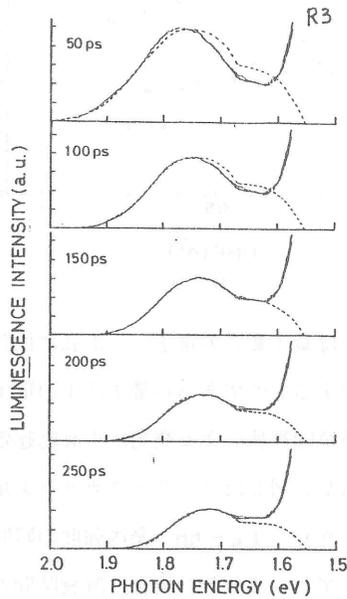


図 3.

$$\frac{1}{n} \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \frac{\hbar e E_0 \hbar \omega_\ell}{2\pi m e} \frac{\sum_{m,n} \int R(m,n) f(E_m) [1 - f(E_m - \hbar \omega_\ell)] dE_m}{\sum_n \int f(E) dE} \quad (1)$$

ここで f はフェルミ分布関数、 E_n は量子数 n のサブバンドエネルギー、 ω_ℓ は LO フォノン角周波数。 $R(m, n)$ は m から n サブバンドへの散乱率であり、

$$R(m, n) = \frac{2\pi m_\ell}{\hbar^2} \int \frac{|I_{mn}(q)|^2 dq}{[(K_m + K_n)^2 + q^2]^{1/2} [(K_m - K_n)^2 + q^2]^{1/2}}$$

$F_n(Z)$ を面に垂直方向 (Z) の振幅波動関数とすると、

$$I_{mn}(q) = \int F_m(Z) F_n(Z) e^{iqz} dz. \quad E_0 = \frac{m e e \hbar \omega_\ell}{h^2} \left(\frac{1}{K_{ts}} - \frac{1}{K_0} \right).$$

エネルギー保存から

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2me} = E_m + \frac{\hbar^2 k_m^2}{2me} - E_n - \hbar \omega_\ell.$$

図4の白丸は(1)式を用いて求めたエネルギー損失率を示す。これらの値はGobelらが求めた3次元バルクGaAs結晶の電子正孔プラズマのエネルギー損失率より1桁ほど小さくなっており次元性の低下がエネルギー損失率を低下させることが分ったが実験値は計算値より更に小さく、スクリーニング等の効果を考慮する必要がある。

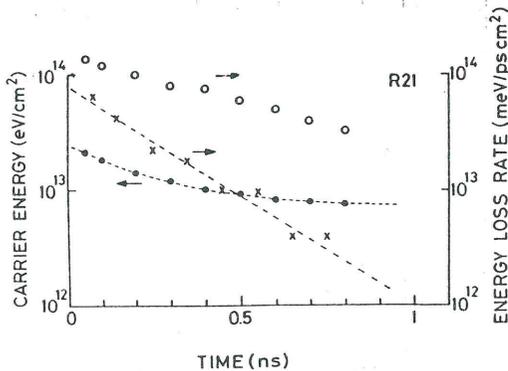


図 4.

以上は量子数2の電子 — 正孔準位間の遷移に関するものであるが量子数1の電子 — 正孔準位間遷移による発光にも高励起効果が見られた。図5はストリークカメラを用いて測定した $n = 1$ e-hh 発光強度の時間変化を示しており高励起の場合、減衰時間の異なる新しいステージが励起直後から始まること

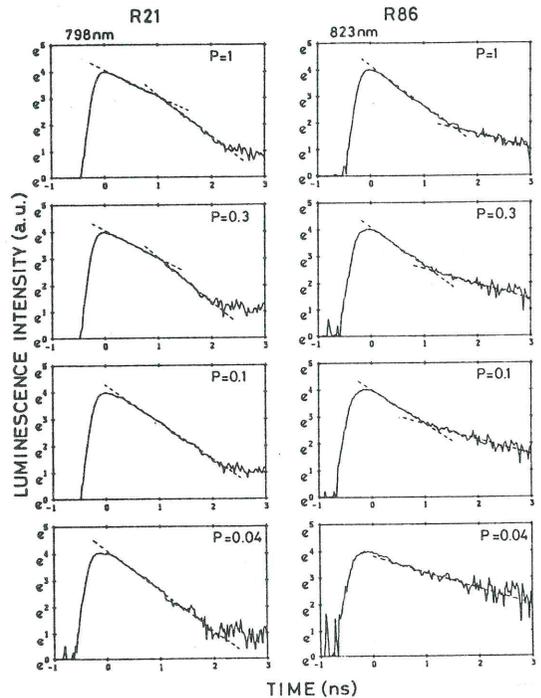


図 5.

が見出された。弱励起の場合とほぼ同じ減衰時間をもつ第2のステージは、エキシトン発光と考えられるが、第1のステージについては未だ不明である。

ZnS, Se, Te系II-VI族半導体超格子の製造と光物性

静岡大・工 藤 安 洋

静岡大・工短 桑 原 弘

【はじめに】 ZnS, ZnSe及びZnTe II-VI族化合物はエネルギーギャップは比較的大きく、イオン性も強い半導体である。これらは一部エレクトロルミネッセンス材料として用いられ商品化されている素子もあるが、多色表示素子又は発光ダイオード材料としては今1歩の感がある。その原因としては深い不純物単位欠陥や浅い不純物単位添加によるp-n制御の困難さがあげられる。私共はこれらの超格子(Superlattice; SL)がこれらの障壁をくぐりぬけるのではないかと期待してそのSLの研究を行っている。すなわちこれらのエネルギーギャップ値、電子親和力、格子定数を考慮すると、ZnSe-ZnS SLは歪タイプISL、ZnTe-ZnSe及びZnSは歪タイプII(又はI)SLとなることが予想される。エネルギーギャップ値が小さい物質の格子定数がより大きいので、このものの膜厚が小さいSLは、その層が圧縮歪みをうけ、格子欠陥の発生を抑えたり、又その歪によりボンド結合が強くなり、ひいてはp-n制御¹⁾が容易になるのではないかと期待している。

【製造】 これらの薄膜の作製にはホットウォールエビタキシン(HWE)法を用いている。その理由はこれらの物質の分子又は原子の蒸気圧は高く、基板への付着係数は小さい。よってこれらの薄膜製作にはこの分子ガス圧が高い中で行うのが望ましく、又材料の損失、真空装置内への付着を考えると、ガスを何らかの方法で閉じ込めることがよい。ホットウォールはその意味で有効であるが、ウォールより発する熱線が成長基板表面を熱し、基板表面温度を上昇させ、付着原子のより安定なエネルギー状態をもつものだけを固定化しているように思われる。高いガス圧で成長さすので、余分の原子がとりにこまれる可能性があるが、私共はFlip-Flop法(例えば10Å程度膜を成長し、次に5sec程その成長表面を真空中にさらし、余分の不安定な原子を再蒸発さす)により膜厚が比較的均一で平坦な薄膜を得ることができた。

【結晶評価】 高エネルギー電子線回折によりこれら単薄膜及びSLの各層の厚さがどちらか20Å以下のSLに関して、Kikuchiバンドあるいはストリーク状の像を観測している。又SLに関してはX線($\theta-2\theta$)回折によりサテライト構造を観測し、これらの間かくや成長率より各層の厚さを算出している。

【フォトルミネッセンス(PL)とSLのバンド構造について】 歪超格子の特徴は、まず、一軸性歪のためこれら半導体の価電子帯(T_{25})の縮退がとけて、有効質量は軽くなる。更に接合

面内格子間かくが一致すると、これらの各層は圧縮又は伸張歪が生じ、バンドギャップ値は伝導帯及び価電子帯の dilatational 歪ポテンシャル及び $J = \frac{3}{2}$ バンドの sheer 歪ポテンシャルの大小関係で決る値だけ変化する。更に接合界面ではボンド長の変化によって電子の移動が生じ、バンドオフセット ΔE_c を変えることになる。次に各 SL の結果を示す。

【ZnSe-ZnSSL】²⁾ これは格子不整合が5%であるので歪タイプ I SL である。ZnS 厚 (障壁層) を一定 (50 Å) にして ZnSe 厚を 10~100 Å と異った SL を作り、PL のフォトンエネルギー変化を観測し、解析した結果クローニッヒベニーモデルでよく説明できる。 ΔE_c に関しては Harrison の $-E_v$ より求めたものがよい。ZnSe の厚が薄くなると深い不純物中心に関係した PL の発光強度は弱まる。これは圧縮歪みにより欠陥の発生を押えたことによると思われる。〔ZnTe-ZnSe SL〕これは格子歪整合7%の歪タイプ II SL となる。ZnTe 原を一定にし、ZnSe 厚と増していくと DL のフォトンエネルギーは高エネルギー側に移動し、この逆では、逆の低エネルギー側への移動が観測された。これは歪により ZnTe のギャップ値が変り又バンドオフセットも歪と共に小さくなることにより一応説明される。PL が非常に強いが、この場合も歪により格子欠陥等の発生が押えられたことと思われる。 ΔE_c は Harrison³⁾ の値がよい。

〔ZnTe-ZnSSL〕 格子不整合は13%である歪 SL となる。X線回折からサテライト構造が観測され又 PL は 77K で 2.6 eV, 300K で 2.8 eV 付近に幅は広いが強い発光を示している。

〔参考文献〕

- 1) H. Fujiyasu and K. Mochizuki, J. Appl. Phys. 57 2690 (1985).
- 2) H. Fujiyasu, H. Takahashi, H. Shimizu, A. Sasaki and H. Kuwabara, Proceedings of the 17th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, San Francisco, USA, edited J. D. Chadi and W. A. Harrison p.539.
- 3) W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, p.218, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

NaCl 中の CuCl 微粒子の励起子

東北大・理 伊藤 正

Cu⁺ を多量にドーブしたアルカリハライドでは、透明領域に銅ハライドの励起子によるものと類似した吸収、発光が観測される。これは、Cu⁺凝集効果により、銅ハライドの微結晶がアルカリハライドマトリックス中に析出する為である。¹⁾⁻⁴⁾

KCl, NaCl 中に CuCl を 1 mol% 程度ドーブした試料では、この吸収、発光帯は CuCl 単結晶の場合に比べて、広い線幅とピークの高エネルギーシフトを伴った形で現われる。試料のア

ニリング温度と時間を制御すると、観測される線幅とピークエネルギー位置が規則的に変化する。^{4),5)} 励起子エネルギーの変化の原因としては、CuCl₂ 微粒子の成長程度の違いによる微結晶の量子サイズ効果^{3),4),6)}と、熱膨張係数の差によりマトリックスが微粒子に与える圧力効果⁵⁾等が考えられる。我々は、77KにおいてNaCl中のCuCl₂微粒子の励起子(価電子帯 $\Gamma_{7,8}$ と伝導帯 Γ_6 から成る Z_3 , $Z_{1,2}$ 励起子)吸収帯をXeアーク光を分光した単色光で選択励起する事によって、幅広い発光帯中に励起エネルギーに依存して位置が変化する線幅の狭い構造が多数現われる事を見出した。この事から吸収や発光の線幅の広がり、不均一幅である事、励起子状態は多数のサブバンド状態に分裂している事が確かめられた。この現象は、サイズに関して広い分布を持った多数の微粒子の集合による量子サイズ効果として、次の様に説明される。

(1)77KのCuCl₂単結晶では束縛励起子発光は主要ではないので、観測された微粒子の発光も各サイズの微粒子中で各々最も低いエネルギーを持った Z_3 自由励起子状態からの発光の集まりと考えられる。粒子サイズの減少に伴って、 Z_3 励起子エネルギーは0.1eV以上も高エネルギーシフトする事が分る。微粒子に対して厚さLの平板状の形状を仮定し、一次元量子井戸中の閉じ込め量子数 $n=1$ の励起子エネルギーの変分計算⁷⁾を使うと、Lは数十Å程度と推定される。

(2)励起スペクトルに現われる構造は、観測しているエネルギーでの Z_3 励起子発光を与える特定サイズの微粒子中で実現されている種々の励起子準位構造を表わす。モデル計算との比較により Z_3 励起子の閉じ込め量子数 $n=2, 3$ に相当する二準位と、 $Z_{1,2}$ 励起子の $n=1$ に対して励起子質量の軽・重と波数線形項をとりこんだ三準位について各々同定を試みた。(3)この結果、励起子の束縛エネルギー Ry^* (CuCl₂単結晶では約210meV)のL依存性が重要である事と、 $Z_{1,2}$ 励起子の重心質量は $0.8m_0$ (軽)と $1.9m_0$ (重)、波数線形項係数は 1×10^{-9} eV·cm程度と求まった。尚以上の数値は(111)方向の波数に対して有効なもので、波数線形項の大きさは、CuBrの値に近い。⁸⁾

微粒子の存在とサイズを知る目的で高エネルギー回折計GでX線小角散乱を試みた結果、微粒子特有の散乱が観測された。サイズは板状の場合平均50-80Å程度の厚さと求まり、光学的予想に近い。尚、NaClマトリックスがCuCl₂微粒子に与える圧力は最大でも約1GPaと見積られ、CuCl₂蒸着膜の励起子エネルギーの圧力依存性(11meV/GPa⁹⁾)からはエネルギーシフト量がたかだか10meVと求まり圧力効果は重要でないと考えられる。

[参考文献]

- 1) E. F. Gross and A. A. Kaplyanskii ; Qpt. & Spektrosk. 2(1957) 204.
- 2) M. Ueta, M. Ikezawa and S. Nagasaka ; J. Phys. Soc. Jpn. 20(1965)1724.
- 3) H. Kishishita ; Phys. Status. Solidi b55 (1973) 399.
- 4) T. Tsuboi ; J. Chem. Phys. 72 (1980) 5343.

- 5) C. Zaldo and F. Jaque: *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 689.
- 6) T. Itoh and T. Kirihara: *J. Luminescence* 31 & 32 (1984) 120.
- 7) G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang and L. Esaki: *Phys. Rev.* B 26 (1982) 863.
- 8) Y. Nozue: *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982) 1840.
- 9) A. Blacha, & Ves and M. Cardona: *Phys. Rev.* B 27 (1983) 6346.

物性研究所談話会

日 時 1985年6月17日(月)午後4時～5時

場 所 物性研究所旧棟1階 講義室

講 師 飯 島 澄 男 氏

(所属) (新技術開発事業団)

題 目 金属超微粒子の動的挙動の研究

— 電顕による結晶構造, 形態, 表面の観察 —

要 旨:

金属超微粒子の結晶構造, 形態, 表面原子配列等を調べる実時間TV-VTR付きの高分解能電子顕微鏡を開発した。この装置により粒径 $10 \sim 50 \text{ \AA}$ の FCC 金属粒子を観察した。粒子は観察中の電子線照射により, 結晶構造, 形態が単結晶, 双晶, 多重双晶等に随時変形することが認められた。以上のほかに超微粒子の融合過程, 表面原子の運動等のビデオ映画を紹介する。

日 時 1985年6月24日(月)午後4時～5時

場 所 物性研究所旧棟1階 講義室

講 師 安 藤 恒 也 氏

(所属) (物性研)

題 目 強磁場下の電子局在と量子ホール効果

要 旨:

強磁場下の2次元系では電子の軌道運動が完全に量子化され, 状態密度が離散的となる。そのためこの系での電気伝導現象には種々の量子効果が現れることが知られている。特に, ホール伝導度は $-e^2/h$ の整数倍に量子化される。量子ホール効果と呼ばれるこの現象は自然定数 e^2/h の精密測定や抵抗標準としての応用上大変注目されている。量子ホール効果は不規則性に由来するアンダーソン局在の問題と密接に関係しており, 物理的にも興味ある多くの問題を提供している。この講演では, このような強磁場下の局在問題と量子ホール効果に関する最近の研究の概要についてお話したい。

日 時 1985年7月1日(月)午後4時～4時30分

場 所 物性研究所旧棟1階 講義室

講 師 平 川 金 四 郎 氏

(所属) (物性研 中性子回折物性部門)

題 目 $S = \frac{1}{2}$ の三角格子反強磁性体

要 旨 :

$S = \frac{1}{2}$ の三角格子反強磁性体の基底状態は所謂 Néel 状態ではなく、スピンは singlet pair を作って動き回る量子液体のごときのものであろうと言い出したのは Anderson (1973) である。最近、このことを彷彿させるような物質が見つかった。NaTiO (ハイゼンベルグ型) と LiNiO (Ising 型に近い) である。いずれも類を見ない特異な磁性を示す。

日 時 1985 年 7 月 1 日 (月) 午後 4 時 30 分 ~ 5 時

場 所 物性研究所旧棟 1 階 講義室

講 師 中 尾 公 一 氏

(所属) (物性研超強磁場)

題 目 超強磁場下の希土類鉄ガーネットの磁気相転移

要 旨 :

一連の鉄ガーネットは初め 3 副格子フェリ磁性体の典型例と見られていた。しかし鉄と希土類イオンとの交換相互作用は実は極めて異方的であって、単純なフェリ磁性のモデルが適用できないことがわかってきた。その異方性の具体的な形を決定するための努力は、これまでのところ成功しているとは言えない。

ところで、異方的交換相互作用は、それと拮抗する強磁場の下で特に顕著な現われを見せる。最近得られた超強磁場下の測定結果を従来のデータとあわせて、交換相互作用の異方性の決定を試みる。

日 時 1985 年 7 月 8 日 (月) 午後 4 時 ~ 5 時

場 所 物性研究所旧棟 1 階 講義室

講 師 相 原 正 樹 氏

(所属) (物性研客員部門, 山口大学教養部)

題 目 超短パルス光による凝縮系の光励起と緩和現象

要 旨 :

光で物質を共鳴励起すると、エネルギー緩和、位相緩和、運動量緩和、角運動量緩和およびそれらが相互に関連した種々の緩和現象が一般に生ずるが、それらは入射光子と放出 (散乱) 光子のエネルギー相関あるいは偏光相関に反映される。この共鳴光学過程の問題は、光物性、量子光学、非平衡系統計力学などの境界領域に属するが、本講演では、最近の超短パルスレーザ技術の進歩により可能になった時間領域での共鳴光散乱および非線形光学過程について、その理論的基

礎と凝縮系におけるいくつかの適用例について述べる。従来の定常的光励起では間接的にしか分からなかった凝縮相での超高速緩和現象が、実時間でいかに直接的にとらえられるかに重点を置いて話をする予定である。

日 時 1985年7月22日(月)午前4時～5時

場 所 物性研究所旧棟1階 講義室

講 師 柿 崎 明 人 氏

(所属) (物性研軌道放射物性部門)

題 目 液体金属と超微粒子の光物性(シンクロトロン放射を利用して)

要 旨:

シンクロトロン放射が誰にでも気軽に使える真空紫外光源となり、様々な物性研究に利用されている。ここでは、液体金属及び超微粒子の光物性への応用についてお話しする。

日 時 1985年8月9日(金)午前11時～12時

場 所 物性研究所旧棟1階 講義室

講 師 Professor H. Fröhlich

(所属) (Univ. of Liverpool)

題 目 EVIDENCE FOR COHERENT EXCITATIONS IN BIOLOGICAL SYSTEMS

要 旨:

From theoretical considerations three types of coherent excitations of biological systems have been suggested:

- (i) vibrations of membranes and of macromolecules with frequencies above 10^9 Hz;
- (ii) nearly static excitations of a highly polar state;
- (iii) low frequency periodic enzyme reactions.

Experimental evidence in various systems will be discussed.

物性研ニュース

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦，希望者の応募をお願いいたします。

(1) 研究室名及び公募人員数

中性子回折物性部門 助手1名

(2) 内 容

本部門では，主として原研2号炉に設置してある中性子散乱・回折装置を用いて物性研究を行なっている。また，原研3号炉改造計画に合わせて，新装置群建設と，研究施設の新設を計画している。

今回公募する助手には，吉沢所員と協力して中性子散乱による物性研究を推進するとともに，上記将来計画の遂行の一翼を担うことが期待される。

なお新設備計画がスタートした際には，原則として東海村に常駐することになる。

(3) 資 格

修士課程修了，又はこれと同等以上の能力を持つ人。

(4) 任 期

5年以内を原則とする。

(5) 公募締切

昭和60年10月31日(木)(必着)

(6) 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

(7) 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推 薦 書 (健康に関する所見を含む)
- 履 歴 書 (略歴で可)
- 主要業績リスト (必ずタイプすること)，できれば主な論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履 歴 書 (学位名・単位取得のみ・論文提出中等を明示のこと)
- 業績リスト (必ずタイプすること)，及び主な論文の別刷
- 所属の長又は指導教授等の本人についての意見書 (宛先へ直送のこと)
- 健康診断書

(8) 宛 先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号
東京大学物性研究所 総務課人事掛
電話 03(478)6811 内線5004, 5022

(9) 注意事項

中性子回折物性部門助手応募書類在中, 又は意見書在中の旨を表記し, 書留で郵送のこと。

(10) 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし, 適任者のない場合は, 決定を保留いたします。

東京大学物性研究所長

豊 沢 豊

東京大学物性研究所の助手公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦, 希望者の応募をお願いいたします。

(1) 研究室名及び公募人員数

理論部門 斯波研究室 助手1名

(2) 研究分野

物性理論

(3) 資 格

応募資格としては修士課程修了, 又はこれと同等以上の能力を持つ人。

(4) 任 期

5年以内を原則とする。

(5) 公募締切

昭和60年10月31日(木)(必着)

(6) 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望しますが, 昭和61年4月1日でもかまいません。

(7) 提出書類

(イ) 推薦の場合

- 推 薦 書 (健康に関する所見を含む)
- 履 歴 書 (略歴で結構ですが, 学位名・単位取得のみ・論文提出中等を明示のこと)

◦ 主要業績リスト（必ずタイプすること）、ほかに主な論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書（学位名・単位取得のみ・論文提出中等を明示のこと）
- 業績リスト（必ずタイプすること）、及び主な論文の別刷
- 所属の長又は指導教授等の本人についての意見書（宛先へ直送のこと）
- 健康診断書

(8) 宛 先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号
東京大学物性研究所 総務課人事掛
電話 03(478)6811 内線5004, 5022

(9) 注意事項

理論部門 斯波研究室助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を表記し、書留で郵送のこと。

(10) 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

東京大学物性研究所長

豊 沢 豊

1986年度日米協力事業「中性子散乱」研究計画の公募

標記の研究計画を、下記の要領で公募します。応募された研究計画は、研究計画委員会において審議の上、日米合同研究委員会で協議し決定されます。採否の決定は1986年1月以降になる見込みです。なお今回から本協力研究の実施態様がこれまでと多少異なります。これについては、本号の3頁に説明されていますので、参照して下さい。またこの協力研究は、米国の高中性子束炉を利用するもので、国内の施設（原研原子炉、京大原子炉、高工研ブースター利用施設等）の利用で行いうる研究は除きますので御留意下さい。

記

1. 応募資格：

全国国公立大学、研究所所属の研究者（含大学院生）

2. 提案様式：

所定の提案書（書式は提出先に請求して下さい）とコピー2部

3. 提案書送付先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 星 埜 禎 男

4. 応募締切

1985年11月9日(土)

5. 参考説明

(i) 採択された研究計画で派遣される人数は、オークリッジ国立研究所3~4名、ブルックヘヴン国立研究所6~8名程度となる見込みです。派遣期間は1~3ヶ月程度です。

(ii) この協力研究について不明の点は、研究委員会委員長、各担当幹事、最寄りの委員にお問い合わせ下さい。また各設備に関しては、本誌の説明にある担当者にもお問い合わせ下さい。

(iii) 研究計画委員会の本年度の委員は次の9名です。

星埜禎男(物性研・委員長)、国富信彦(阪大理・ORNL担当幹事)、山田安定(阪大基礎工・BNL担当幹事)、飯泉 仁(原研)、石川義和(東北大理)、平川金四郎(物性研)、平林 真(東北大金研)、守谷 亨(物性研)、渋谷 巖(京大原子炉)。

日米協力事業「中性子散乱」

研究計画委員会

委員長 星 埜 禎 男

人 事 異 動

発令年月日	氏 名	異 動 事 項	現(旧) 官 職
60.6.30	濱 田 典 昭	辞 職	(理論部門助手)
60.7.1	高 田 康 民	理論部門助教授に採用	(米、カリフォルニア大 サンタバーバラ校 理論物理学研究所客員研究助手)
60.7.1	渡 邊 保	総務課庶務掛事務官に配置換	(工学部電気工学科事務官)
60.7.31	栗 原 紀 子	辞 職	凝縮系物性部門教務職員
60.8.31	大道寺 英 弘	辞 職	共通実験室化学分析室教務職員
60.9.1	家 泰 弘	凝縮系物性部門助教授に採用	米、IBMトマスワトソン研究所 ワールドトレードポストドクトラル 研究員

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 1542 A Unified Picture of Magnetism. by Toru Moriya.
- No. 1543 A Study of G. P. Zones in Al-Cu Alloys by Atom-Probe FIM. by Kazuhiro Hono, Tomihiro Hashizumi, Yukio Hasegawa, Kenichi Hirano & Toshio Sakurai.
- No. 1544 On Some Problems of the Peierls Mechanism in BCC Metals. by Shin Takeuchi and Eiichi Kuramoto.
- No. 1545 Ultraviolet Photoemission Spectroscopy of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. by Eiichi Sato, Kazuo Ohtake, Ryoichi Yamamoto, Masao Doyama, Tamiko Mori, Kazuo Soda, Shigemasa Suga and Kazuhiro Endo.
- No. 1546 Surface Tension of Liquid ^4He Near Tr. by Masaru Suzuki, Masaaki Iino and Akira J. Ikushima.
- No. 1547 Anderson Localization and Spin Fluctuations. by Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1548 Megagauss Magnetic Fields -- Generation and Application to Magnetism. by Noboru Miura, Tsuneaki Goto, Koichi Nakao, Shojiro Takeyama, Toshiro Sakakibara and Fritz Herlach.
- No. 1549 Tunable Picosecond Pulses from a Short-Cavity Dye Laser under Ultra-High Pressure using Diamond-Anvil Cell. by Yuzo Ishida, Noriko Iwasaki, Katsuyuki Asaumi, Tatsuo Yajima and Yusei Maruyama.
- No. 1550 Anisotropy of Ultrasonic Attenuation Coefficient in Strong Magnetic Fields. by Yoshiyuki Ono and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1551 Frontiers of Neutron Scattering in Japan. by Yuji Ito.
- No. 1552 Sound Attenuation in ^3He - ^4He Liquid Mixtures Under Pressure. by Itsuhiro Fujii, Akira J. Ikushima, Masafumi Fukuhara, Kazuyuki Kaneko and Masaru Suzuki.
- No. 1553 Coexistence of Trions and Biholes in the Photoemission Final State in Cuprous Halides. by Takehiko Ishii, Masaki Taniguchi, Akito Kakizaki, Kenzou Naito, Hidenao Sugawara and Ichiro Nagakura.
- No. 1554 Vacuum Ultraviolet Reflectance Spectra of RDP and RDA. by Setsuko Matsumoto, Masami Fujisawa, Hirofumi Namatame and Shigemasa Suga.

編集後記

お盆が過ぎて、物性研でも昼下がりにミンミンゼミ、夕暮れにはツクツクボーシの声が聞かれる様になりました。今年の八月は国際会議等で“忙しい夏”でした。にもかかわらず、大勢の方々から原稿を頂き、お蔭様で無事発行の運びになりました。編集の仕事を初めてお手伝いさせて頂き、“怖き、憎き、羨ましき編集者”というこれまでの考えは必ずしも当たっていないことがわかりました。「物性研だより」がもっと面白くなる様心掛けるつもりです。今後とも皆様の積極的な御支援をお願い致します。次号の〆切は10月10日です。

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

石川 征 靖

斯波 弘 行

