

物性研だより

第36卷
第2号
1996年7月

目 次

改組後の研究部門・附属研究施設の紹介

○ 新物質科学研究部門	1
○ 物性理論研究部門	3
○ 先端領域研究部門	5
○ 極限環境物性研究部門	7
○ 先端分光研究部門	9
○ 附属中性子散乱研究施設	11
○ 附属軌道放射物性研究施設	16
○ 附属物質設計評価施設	18

中性子散乱研究施設建設の頃	山田安定	20
---------------	------	----

物性研での4年半 —— 有機物性のひとつの転換期	田村雅史	22
--------------------------	------	----

物性研に着任して	中村典雄	28
----------	------	----

物性研に着任して	田島裕之	30
----------	------	----

物性研究所短期研究会報告

○ 「ソフトマターにおける自己組織化とダイナミックスの 中性子散乱による研究」	32
--	----

　　世話人 太田隆夫, 新村信雄, 金谷利治, 武田隆義, 松下裕秀, 藤井保彦

物性研究所談話会	69
----------	----

物性研ニュース

○ 東京大学物性研究所 助手公募	71
○ 人事異動	75
○ 物質設計評価施設運営委員会委員名簿	77
○ 物質合成・評価設備共同利用委員会委員名簿	78
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	79

編集後記

東京大学物性研究所

新物質科学研究部門

主任 石川 征 靖

本研究部門は、従来の凝縮系物性部門と新物質開発部門を核にして新たに生まれた部門であり、新しい物理概念をもたらすような興味深い新物質の探索・開発を目指し、新しい物理的・化学的現象の発見と解明を総合的に行う。本部門には現在6研究室が属し、さらに2研究室が近々加わる予定である。各研究室が自由な発想の下に独自の研究を進め、その中から新しい研究の芽を見いだしてゆくと同時に先見性を持って重点課題を適時採択し、部門の枠にとらわれることなく研究協力も進めて行く。以下に各研究室の研究内容を簡単に紹介する。

[安岡研究室]

主として核磁気共鳴法を用いて、種々な強相関電子系物質の電子物性を明らかにすることを目指している。現在のテーマは(1)高温超伝導酸化物のスピンドイナミックス、(2)酸化バナジウム系の金属・絶縁体転移、(3)重い電子系の局所電子状態と磁気励起、(4)種々の磁性体におけるスピングャップの研究、(5)強磁性人工格子の界面磁性に関する研究などで、5種類の核磁気共鳴測定装置があり、多くの外来研究者にも利用されている。

[石川研究室]

低次元磁性体や重い電子（近藤格子）系物質などで、強い電子相関等に基づく興味ある転移を示す新しいタイプの磁性体並びに広い意味での磁性超伝導体の探索・開発を行っている。希土類やウランを含む金属間化合物や酸化物を主な対象とし、合成はアーク炉、高周波炉、レーザー溶解炉等を用いて行う。物性測定はSQUID磁束計や各種比熱計等を用いて、電気抵抗、磁化率、比熱等をHeクライオスタット又は³He-⁴He希釈冷凍機中で0.03~300K、0~95kOeの温度・磁場領域で行っている。

[上田（寛）研究室]

遷移金属を含む酸化物・カルコゲン化物・ブニクタイドなどを合成し、不定比性と構造・相関係・物性との関連の研究を通して、化学結合や電子相関効果の解明及びそれを基に新奇な物性を示す無機化合物の探索・開発を行っている。不定比性の制御や評価は雰囲気制御や極端条件下での合成と（高圧ガス）TG- DTA等により行い、構造・相関係の評価や相転移・相分離現象の観察についてはX線回折や電子顕微鏡により行っている。物性評価は電気抵抗測定装置やSQUID等により行っている。

〔高木研究室〕

強相関電子系を中心としたエキゾチックな固体の物質開発とその物性測定を、単結晶を含む試料合成設備、輸送現象、比熱、光スペクトルなどの基本物性評価装置を用いて行っている。現在の研究テーマは(1)高温超伝導酸化物およびモット転移を示す遷移金属酸化物・硫化物の金属・絶縁体転移、(2)強相関半導体のキャリアードーピング効果、(3)低次元量子スピン液体の物質開発と不純物効果、(4)ホウ炭化物超伝導体の基礎物性などである。

〔加藤研究室〕

従来の伝導体には見られない新しい物性を発現させる可能性をもつ「分子」を構成成分とする新しい電気伝導体や超伝導体の開発を行っている。分子集合体の物性を合成化学的手法で制御し、新しい物質を創造することを目指している。得られた新化合物の単結晶の評価には、X線構造回析（7K～室温）や電気伝導度測定（常圧～30kbar、1.5K～室温）等の手段を用いる。また物質設計の見通しをたてるために分子軌道計算や簡単なバンド計算を用いている。

〔田島研究室〕

種々の分子性導体結晶を対象として、電子状態の解明、金属・絶縁体転移や超伝導転移等の相転移機構の研究を行っている。実験手法としては、光物性測定、磁気測定、輸送特性（電気抵抗、熱起電力、磁気抵抗等）測定を主に用いるが、低次元的で脆弱で小さいという分子性結晶の特殊性を考慮した独自の実験手法の開発も並行して行う予定である。現在の主な研究対象は、遷移金属を含む分子性導体結晶（とりわけ $M(dmit)_2$ 塩 ($M=Ni, Pd, Pt$)）である。

物性理論研究部門

主任 上田和夫

平成 8 年度予算成立とともに物性研究所の改組が実行され、旧理論部門は物性理論研究部門へと改組された。物質設計評価施設の項でも触れられているように物性研究用スーパーコンピューターを用いた計算物性物理研究及び共同利用がこの施設の物質設計部として運用される他は、これまでどおりの 9 研究室がそのまま新組織に移行したわけである。

理論関連の研究室の組織をどうすべきかは難しい問題である。研究テーマに応じて、実験の研究室と一緒に様々な部門に分散して存在するというのも一つの考え方であろう。我々が、物性理論研究部門として一つのまとまりを持つ形態を選んだのは、それが基礎研究としての物性理論に最もふさわしいと考えるからである。物理のミクロな基本法則から、自然界のマクロな現象の間を、上下運動する認識の働きそのものが物性理論ということが出来るだろう。物性理論研究部門は活発で開かれた運動体であることを目指している。

当研究部門で行われる研究のテーマは理論、実験の進展につれて当然変化していくわけであるが、当面以下のような課題が取り上げられる。

- (1) 強い電子相関と磁性
- (2) メソスコピック系の基礎理論
- (3) スピングラスなどの複雑系
- (4) 電子状態の第一原理計算と物質設計
- (5) 量子揺らぎと場の理論
- (6) 低次元系の統計力学
- (7) 高エネルギー分光理論
- (8) 超伝導
- (9) 電子・格子相互作用

近年物性理論研究において計算物理的手法は次第にその比重を増しつつある。当研究部門は、物質設計評価施設の物質設計部におかれるとともに所内外の人々と協力しつつ計算物性物理学の発展に積極的に参与していく。

当研究部門での研究が成果を挙げるには、物性研内外の理論家、実験家との相互作用が不可欠であることはいうまでもない。理論、実験を含めた活発な研究の渦形成に貢献していくことが全国共同利用研における理論部門の責務であるが、現在物性研究における研究活動は国内にとどまらず国境を越えた広がりを見せており、物性研究所の今回の改組の目的の一つも、こうした要請に答えて国際的な共同利用研究所へ脱皮することにある。全国共同利用に加え、国際的共同研究の形成、推進にも物性理論研究部門は積極的に取り組むつもりである。

- 4 -

以上、いずれをとっても全国の物性研究者のご理解とご協力なしには責任を果たすことはおぼつかない。積極的なご支援を切にお願いする。

先端領域研究部門

主任 田中 虔一

先端領域研究部門では、高度に制御された固体の表面・界面、量子液体の表面、人工低次元系、ナノスケールの物質系等を対象とした物性、反応性、構成及びこれらの系での輸送現象の研究を行っている。

〔田中研究室〕

(- Cu - O -) 鎮や (Cu)₆ ドットを Ag (110) 表面に合成する等「疑似化合物の生成と配列」の概念を実証し、さらに「STM 探針から表面へのアトムの化学輸送現象」、「アトムスケールでの選択的光反応」など、化学反応を用いたアトムスケールでの表面制御の研究を発展させている。また「溶液中で電位により制御される微粒子の構造と晶癖」、「合金表面の構造と触媒作用」、「昇温脱離や昇温反応で脱離する分子の空間分布」、「原子スケールで制御した表面の電子分光」等の研究を行っている。

〔家研究室〕

勝本研究室との協力のもとに量子輸送現象の研究を行っている。分子線エピタクシー (M B E) 装置による GaAs/AlGaAs 半導体ヘテロ構造 2 次電子系の作製で $3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (@4.2K) の高移動度を得ており、それら試料を用いて整合効果による磁気抵抗振動効果や分数量子ホール効果の実験を進めている。そのほか、希薄磁性半導体 (InMn)As, (Ga, Mn)As における磁性と絡んだ伝導現象や、強磁性体や超伝導体を含む金属多層膜や微少接合系における伝導の研究も行っている。

〔小森研究室〕

固体表面に形成される物質の電子物性に興味をもって、走査トンネル顕微鏡(STM)を主な研究手段として研究を進めている。現在のテーマは、超高真空極低温STMを用いて、主として走査トンネル分光法を用いた表面物質の構造・電子状態の研究及びレーザー光照射による表面電子励起現象の研究である。相移転、電子励起や化学反応による構造や電子状態の変化を原子サイズで観測し、表面物質の特徴を明らかにしようとしている。

〔勝本研究室〕

分子線エピタクシー(MBE)により薄膜成長を使った超構造、電子ビームや光を使ったリソグラフィーを用いて微細加工した半導体、金属における量子輸送現象・光応答を調べている。具体的なテーマとして、微小超伝導体トンネル接合での位相のゆらぎと電荷のゆらぎの関係、Josephson

効果、微少金属リングでの渦糸のマクロ量子トンネル、半導体量子ドットでの一電子帶電効果と干渉効果、磁性体－金属接合の磁気抵抗効果などの研究を行っている。

〔河野研究室〕

ヘリウムに代表される強い量子性を示す量子液体及び固体の境界面に生じる現象の解明を目指す。とりわけ、超流動He³の表面やHe³吸着膜の持つ2次元性とP波超流動の秩序パラメータの特異な対称性の競合に起因する現象を、境界面に局在した電子やイオンの伝導特性、吸着膜を伝播する音波などを主な実験手段として探究する。2次元系に特有なトポロジカルな欠陥は、量子ホール効果などに関連して電子系においてもその重要性が強調されており、本部門の他研究室と相補的に研究を進める。

極限環境物性研究部門

主任 毛利信男

本部門は旧極限物性部門の超強磁場、極限レーザー、表面物性、超低温物性、超高压のグループの中から、超強磁場、超低温、超高压の三つのグループが協力し、物性研究の格段なる進展を計る目的で改組され、多重極限物性、超強磁場制御物性、超高压制御物性、超低温制御物性の研究分野からなる。従来の研究領域のほかに新しい研究分野として多重極限物性研究を加えているのが特徴である。

物性を支配する基本的パラメータは温度、圧力、磁場であり、これまで超低温、超高压、超強磁場の各グループは日常的には実現不可能な極限環境を生成する極限技術の開発に努め、現在まで、それぞれの極限状態の最前線は「 $27\text{ }\mu\text{K}$, 200GPa , 550T 」に達し、その下での新しい物性の探索や極限技術を用いた物性研究を行ってきた。極限環境で現れる多様な物性は極限状態における物質の相転移に起因していることが明らかとなり、「すべての物質は超低温、超高压、超強磁場のもとで相転移を起こす」という普遍の真理が確立してきた。

しかしながら、近年の物性研究上の特徴は物質の多様性と同時に発現する物性の多様性にある。

例えば、超伝導を示す低次元有機伝導体では、温度、圧力、磁場を座標軸とする空間領域で、新しい性質を持った相がつぎつぎと発見され、これらの軸上の更に先の領域にどのような状態が現れるのかに興味が集まっている。また、重い電子系の物質では超伝導と反強磁性との共存や、非常に小さい磁気秩序モーメントをもつなど、多くの新奇な現象が見いだされ、その挙動が温度、圧力、磁場に極めて敏感であることから、これらの現象の解明には温度、圧力、磁場の環境を制御する、多重極限環境下での物性研究手段が不可欠なものとなっている。さらに、酸化物高温超伝導体など、未解決の課題として注目を集めて研究されている物質はいずれも電子相関の強い電子系からなり、電子間の多体効果がその物性を決めている。このような強相関電子系の物質では、種々の相互作用が拮抗しているなかで異常な現象が発現しているので、温度、圧力、磁場の外部パラメータに対する多重応答の研究が極めて有効である。

それぞれの研究分野を担当する所員は以下のとおりである。

多重極限物性研究分野	毛利、後藤、石本、三浦
超強磁場制御物性研究分野	三浦、後藤
超高压制御物性研究分野	毛利、八木
超低温制御物性分野	石本、久保田

それぞれの研究分野の研究現状及び準備状況を紹介する。

[多重極限物性研究分野]

多重極限物性研究分野では、現在、超伝導磁石による定常磁場と希釈冷凍機、クランプ式高圧容器を組み合わせた多重極限環境発生装置の開発が進められており、強相関電子系の異常な磁性や伝導性の解明に威力を発揮するものと期待されている。さらに柏移転に際して、ロングパルス強磁場発生装置の建設計画を進めている。

[超強磁場制御物性研究分野]

超強磁場制御物性研究分野では、これまでに確立した電磁濃縮法、一巻きコイル法によるメガガウス領域の超強磁場をもちいて半導体、半金属、磁性体、超伝導体など様々な物質における電子物性や磁場によって誘起される各種の相転移現象の研究を行うとともに、ロングパルス法を用いた多重極限環境の開発研究も行う。

[超高压制御物性研究分野]

超高压制御物性研究分野では、天然ダイヤモンドや焼結ダイヤモンドをアンビル材として用いた極限高圧発生装置の開発が低温から高温の広い範囲で進められ、輸送現象やX線、放射光との組み合わせで超高压下の相転移のその場観察による構造決定、状態方程式の測定が精密に行われている。超高压高温技術を用いた新物質合成や地球内部物質の研究も行っている。

[超低温制御物性研究分野]

超低温制御物性研究分野では、これまでに確立した超低温発生技術を用いて、 μK からmKにいたる領域における量子流体、量子固体、電子系などの量子凝縮相の相転移と最近開発した回転冷凍機を用いた巨視的量子効果の研究をしている。

先端分光研究部門

主任 渡部 俊太郎

先端分光研究部門では、極限的性能をもつレーザーの開発とレーザー及び放射光を用い、先端的分光手法を駆使して物質を探究することを目的としている。

レーザー分野では超短パルス（フェルト秒）、高出力（10TW）、広域波長可変（軟X線～遠赤外）などの性能をもつ先端的レーザーの開発を常時行っている。

最近ではチタンサファイアレーザーにおいて10Hzの繰り返しで13TW（26fs）の出力が得られている。また、チタンサファイア／KrFハイブリードシステムでは10Hzで1TW、1KHzで30GW（平均出力7W）の出力が得られる。チタンサファイアレーザーの高次高調波により150eVまでの波長可変コヒーレント軟X線が得られる。今後必要に応じ赤外・遠赤外においても、波長可変化を行う予定である。

高出力レーザーによって可能となる超高光電場下の物理、高次非線形現象、軟X線、X線の発生などの基礎過程の研究の他に、発生した軟X線による超短パルス分光を行いつつある。また大出力ガラスレーザーを用いたプラズマ再結合型軟X線レーザーの研究では、He様イオンでの利得を観測し、シミュレーションと比較した。

レーザー分光の分野では各種分光法を用いて固体物性の研究を行っている。希土類イオンを含む結晶やガラスにおけるホールバーニングのメカニズムとそれに対する媒質の乱れの影響を研究している。また強い可視発光を示すゲルマニウム微粒子や多孔質シリコンにおける発光機構を選択励起分光法により研究している。その結果、これらの系の発光スペクトルにおいてフォノン構造を見出し、微粒子がバルク結晶の間接遷移型半導体としての性質を保持していることを明らかにした。¹⁰⁰ フェムト秒領域での超高速のラマン分光法、時間分解発光分光法を開発し、Ge、GeSi混晶、InAsなどの半導体における光励起キャリアーの緩和現象を研究している。また最近発足したグループでは近接場分光法、遠赤外分光法を用いた半導体ナノ構造の研究を開始しつつある。

放射光を用いて、真空紫外から軟X線までのエネルギー領域で光物性の研究を行っている。高分解能光電子分光による超伝導体、低次元物質、新物質等の電子状態の研究、共鳴逆光電子分光によるセリウム化合物等の強相関系物質の電子状態の研究などである。最近では軟X線領域の蛍光・ラマン散乱分光法の開発を行い、これまで研究が出来なかったような複雑系物質、機能性物質、生体物質等の電子状態の研究を行っている。またレーザー光と放射光の同時照射による2光子励起の非線形光学を目指した研究を行っている。

また、X線・中性子の回折散乱現象に関わる基礎及び応用研究を行っている。一つは、X線回折法による結晶表面・界面構造解析の研究である。特に、データ解析に絶対反射率の尺度を用いると、表面・界面構造に寄与している原子数を正確に見積もることができるので、曖昧さの少ない結果が

得られることに着目した研究を行っている。他方、中性子については、動力学的回折効果を利用した光学系の開発、干渉計による量子力学の観測問題の関わる実験などを行っている。

附属中性子散乱研究施設

施設長 藤井 保彦

本研究所では1961年（昭和36）より日本原子力研究所（茨城県東海村）の研究用原子炉（JRR-2, JRR-3, ともに熱出力10MW）を用いた中性子散乱の全国共同利用を進めてきたが、急速に拡大する研究分野と急増する共同利用者に対応するため、1988年（昭和63）からJRR-3原子炉の改造（JRR-3M, 20MW），及び冷中性子源新設工事に合わせて原子炉々室内に2台，ガイドホールに7台，合計9台の大規模なそれぞれ特徴ある高性能中性子散乱装置を設置した。そして1993（平成5）年度にはこれらの装置群を有効に全国共同利用に供するため，従来の六本木キャンパス内にあった中性子回折物性部門を発展的に廃止・転換して，定員13名，10年の時限付き《附属中性子散乱研究施設》を東海村に開設した。さらに1994年3月には山田科学振興財団より寄贈された東海村内の土地(2,892m²)に本施設の研究・宿泊棟(1,372m², 32名宿泊定員)及びテニスコート1面を建設し，本格的な共同利用をスタートさせた。

現在，物性研9台，東北大3台，京大原子炉1台，合計13台の大学側が所有する中性子散乱装置の共同利用を当施設が一括管理しており，年間200課題以上，6,000人・日の利用者に達している（図1）。一般研究課題は一括して物性研の窓口で，原研所有の装置を利用する原研協力研究課題は原総センターの窓口で受け付けているが，審査は物性研の中性子散乱実験審査委員会にて合同審査を行い公平性を確保している。

実験テーマは高温超伝導体の超伝導性とスピニン相関，重い電子系，スピニンパイエルス転移，水素結合系の相転移とダイナミクスなどの物性のほか，高分子・コロイドの凝集形態や相転移，生体物質の高次構造と機能の研究など，ハードからソフトマテリアル，基礎から応用まで広範な研究が展開されている（図2）。

本施設は所員4名，研究助手4名（任期付），技術助手2名，技官2名，事務官1名で運営されているが，研究活動は大部門制の精神を生かして研究テーマによってグループ内の編成を換え，自由で活発な研究集団を目指している。次に各所員を中心とした研究グループの研究の現状を紹介する。

〔藤井グループ〕

中性子とX線散乱の相補的利用による構造物性研究を主テーマとし，一つはスピニンパイエルス無機化合物のスピニン-格子系の研究を行っている。対象物質は，①CuGeO₃，CuGe_{1-x}Si_xO₃，及び②最近上田寛研（物性研）で発見された第2のスピニンパイエルス無機化合物NaV₂O₅である。前者は格子系の特徴を明らかにするため，構造の圧力安定性，Siの周りの局所的な歪の解析によりスピニンパイエルス状態と反強磁性状態の共存の様式決定を目的としている。後者では，この物質が持

つ b 軸方向に 1 次元的に繋がった V^{4+} ($S=1/2$) の鎖が $T_{sp}=35K$ 以下で dimerize し, $q = (1/2, 1/2, 1/4)$ の格子変形を生じるとともに, $\Delta = 9.8$ meV ($T=7K$) のスピンギャップを形成することを明らかにした。今後大型単結晶を用いた中性子散乱実験によりスピン-格子系の特徴を明らかにし, $CuGeO_3$ 系との対比を行う予定である。

もう一つの研究テーマは分子性結晶の構造物性であり, ①フラーレン, その化合物の構造と相転移, ②ハロゲン, その化合物の圧力誘起分子解離金属化と相転移を, 主にシンクロトロン放射X線散乱を手段として研究している。前者では, C_{76} , トルエン- C_{76} , - C_{82} 等の結晶構造及びこれらに共通する構造類似性とフラーレン分子の回転に伴う逐次相転移の系統性を明らかにした。後者では常圧で絶縁体のヨウ素 I_2 , 臭素 Br_2 , SnI_4 分子などが超高圧力下で金属化するとともに分子解離し, 遂には单原子金属相(超伝導性)が実現することを明らかにした。特にヨウ素では精密強度解析により金属化過程で価電子が非局在化してゆく様子を初めて観測することに成功した。

[吉沢グループ]

①遷移金属酸化物の示す金属・絶縁体転移の研究

遷移金属酸化物の示す金属・絶縁体転移は, スピン・キャリアー・格子が密接に関係して生じる現象として, 最近大きな注目を集めている。我々は, 中性子散乱により電荷秩序や磁性及び構造相転移と電気伝導との関連を, 1電子バンド幅を様々に制御された系を取り上げて研究している。最近の主な結果は, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 系で, 低ドープ領域の正しい磁気及び構造の相図を明らかにしたこと, 磁場や圧力で誘起される絶縁体・金属転移を $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 系で詳しく測定したこと, $X=1/2$ のドープ濃度を持つ系では, いわゆるCE型の電荷秩序が期待されるが, $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ と $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ の金属・絶縁体転移を調べてみると $Nd_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ では予想どおりCE型の電荷秩序が形成されているが, 意外にも $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ の磁気構造はA型であること, 及び層状構造のA型反強磁性秩序では電荷秩序も無いか非常に弱く, 電気伝導が2重交換相互作用の異方性のため2次元的になっている可能性があることを指摘した。

②低キャリアー濃度の近藤格子の研究

Ceモノブリクタイトは低キャリアー濃度の近藤格子として知られ, その磁気的・電気的振舞いを説明するモデルとして糟谷らにより磁気ポーラロンモデルが提唱されている。我々は, このモデルの妥当性を検討するために, その磁気構造と結晶場励起を圧力下で詳しく測定してきた。昨年までの研究でCeAsとCePの圧力下の相図と結晶場励起の振舞いがほぼ明らかになったが, 粉末試料による実験であるため, 波数依存性の情報に不満足な点がある。今年度からは, この点を改善して, 磁気ポーラロンモデルの妥当性について, より明確な結論を得るために, 単結晶試料による圧力下の結晶場の測定を開始している。また, 磁気ポーラロンモデルでは, Ceの形成する格子が不純物により乱れないと, 非常に大きな影響を受ける。そこで, LaによってCeの形成する近藤格子を

意識的に乱した系の圧力下の磁気秩序が、どのようにになっているかを明らかにするために、圧力下での $Ce_{1-x}La_xP$ の磁気構造の測定を行っている。

③新しい超伝導体レアアースボロカーバイド $ReNi_2B_2C$ の磁性・フォノンスペクトル・ボルテッ クス格子の研究

新しい超伝導体 $ReNi_2B_2C$ は、超伝導を研究する上で、非常に興味深い研究対象である。しかし、大型の単結晶が出来ないことと、ホウ素を含むため中性子散乱には、大きな困難があった。ところが、最近試料作製技術に革新があり、大型の単結晶が作成されるようになったので、早速ホウ素を中性子を吸収しない同位体元素¹¹Bに置換した大型単結晶試料を作成し、非弾性散乱を行っている。最近行った YNi_2B_2C の実験では、フェルミ面のネスティングベクトルの位置で音響モードのフォノンがおおきなコーン異常を示すとともに、超伝導転移点以下で新しい散乱がギャップエネルギーの位置に出現することを見い出した。今後Ho系・Er系などの系統的な研究を行う予定である。

[加倉井グループ]

低次元磁性研究として非常に量子効果が顕著なシングレット基底状態を持つ反強磁性物質（スピニ・パイエルス系、ハルデーン系、スピニ・プラケット系等）のスピンドイナミックスを非弾性中性子散乱を用いて研究している。特に初めての無機物質のスピニ・パイエルス系とし注目を浴びた $CuGeO_3$ のスピンドイナミックスの分散関係、及びギャップ励起の磁場及び圧力依存性が明らかにされ、このdimerized系の持つスピンドイナミックスの理解に寄与した。スピニ・パイエルス系を静的なシングレット基底状態とすると、ハルデーン系のそれは動的なシングレット基底状態と解釈できる。 Y_2BaNiO_5 や ABX_3 系の多種のスピニ量子数Sをもつスピニ揺らぎを観測して、一次元又は擬一次元スピニ系においてハルデーン・シングレット基底状態、あるいは非線形効果がどのようにスピンドイナミックスに影響を及ぼすかを研究している。特に Y_2BaNiO_5 では一次元方向の分散関係及びギャップ励起のスピニ揺らぎの偏極性を磁気散乱選択則を用いて明らかにし、この系が今まで調べられた単結晶のハルデーン系では最も理想的な等方的、S=1一次元反強磁性物質であることを示した。（擬二次元系スピニ・プラケット系である CaV_4O_9 のスピニ励起も量子スピニ基底状態の観点から研究している。）その他に近藤効果によるシングレット基底状態をもつ系として $CeCu_6$ 及びそのCuをAu又はAgで置換した重い電子系の磁性を希釈冷凍器までの極低温領域で調べている。

中性子散乱技術の開発研究として偏極中性子を用いた散乱装置及び手法の開発及び確立を手がけている。特に熱中性子スピニ・エコー装置をフランスのラウエ・ランジェヴァン研究所、東北大学理学部との共同研究により開発し、この手法の高エネルギー分解能を駆使して初めて秩序-無秩序相転移近傍における歪みの場の動的観測に成功した。

[松下グループ]

高分子多成分系のモルフォロジー制御をテーマとして様々な角度から研究を行っている。研究対象はポリマーブレンドやブロック共重合体、グラフト共重合体等の合成高分子であり、これらの凝集構造を分子レベルで研究している。一般に高分子物質には分子量に分布があり、また共重合体の場合には組成の分布も加わるので、それらがしばしば物性分子論研究の弊害となっている。この研究室の特徴の一つは精密アニオン重合によりこれらの分布が狭いモデル試料を合成して用いることである。

物性研究は大別すると二つの分野に分けられる。一つは熱力学平衡条件下的モルフォロジーの研究、もう一つは非平衡下での高分子の自己組織化のメカニズム解明の研究である。前者は現在活発に研究を行っている課題であって、多相構造中の分子の形態や高分子／高分子界面の研究を詳細に調べている。研究手段としては透過型電子顕微鏡、X線小角散乱、中性子小角散乱、中性子反射率等がある。このようにこの研究室のもう一つの特徴は大型施設から得られる中性子を研究手段にしていることである。後者はアプローチの方法も含め、むしろ今後展開させる課題である。

主な研究テーマとしては、次のようなものがある。

- ①アニオン重合法によるモデルポリマーの合成およびキャラクラリゼーション
- ②ミクロおよびマクロな相分離構造の観察（電子顕微鏡、X線小角散乱）
- ③凝集構造中の分子形態の観察（中性子小角散乱）
- ④異種高分子界面の研究（中性子反射率）

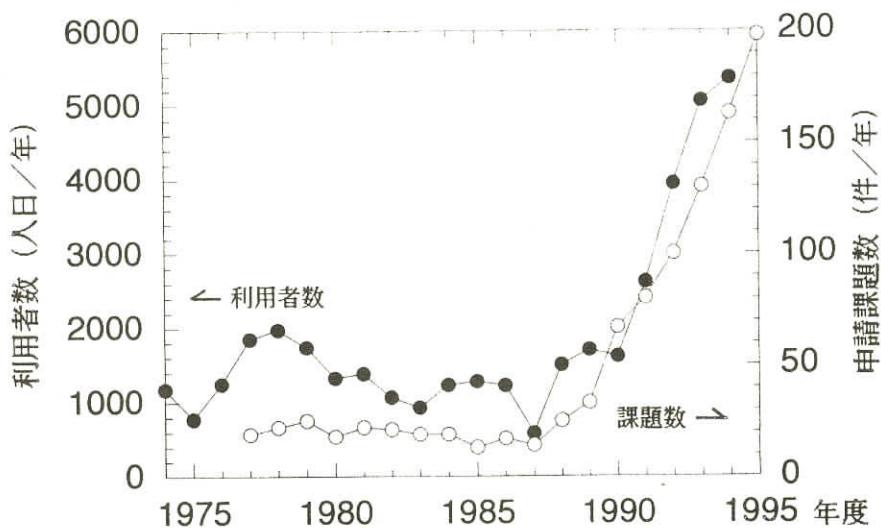


図1 年度別実験申請課題数と利用者数

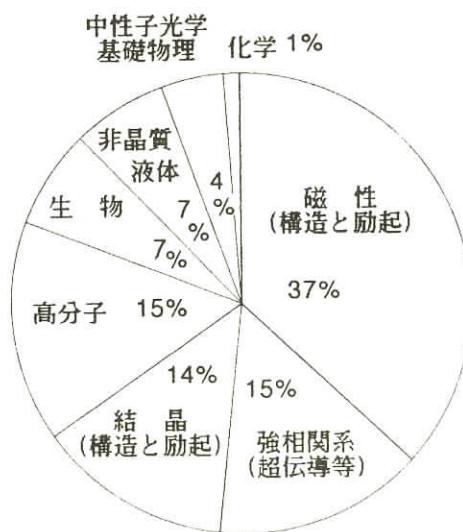


図2 平成7年度申請課題の分野別分類

附属軌道放射物性研究施設

施設長 神 谷 幸 秀

物性研改組に伴い、これまで軌道放射物性研究施設（S O R 施設）と合同で運営されていた軌道放射物性部門が廃止され、また先端分光部門に辛研究室（辛 増所員）が移換した。これにより S O R 施設の職員構成は 3 所員（神谷、柿崎、中村）、4 名の助手、3 名の技官となった。

現在、S O R 施設は、田無の原子核研究所内に 0.5GeV の放射光リング (SOR - RING) とそれに付置された 6 本のビームライン及び実験装置を有し、これらを維持・管理するとともに、全国共同利用に提供している。また、本施設は、つくばの高エネルギー物理学研究所（K E K）内に分室をもち、2.5GeV のフォトンファクトリー・リングにアンジュレータを含む 2 本のビームラインと 3 基の実験ステーションを有して、これらを K E K と共同で全国共同利用に提供している。

しかしながら、本施設の最重要課題は、世界最高レベルの性能をもつ真空紫外線（V U V）・軟 X 線用第 3 世代高輝度光源施設を柏新キャンパスに実現することである。この計画を推進するため、現在、S O R 施設を中心に全国の放射光関係者や K E K の協力を得て、設計や R & D を精力的に行っている。将来的には、全国共同利用施設として、設置が予定されている「加速器科学研究中心（仮称）」によって、管理・運営が行われることになっている。

以下に、「加速器研究グループ」（神谷、中村所員）と「固体分光研究グループ」（柿崎所員）の研究内容について簡単に紹介する。

〔加速器研究グループ〕

SOR - RING の加速器に関しては、(1)高精度位置モニタとそれを利用した軌道フィードバックシステムの開発、(2)シングルパス・モニタの開発、(3)縦方向バンチ結合型ビーム不安定性の解明と対策、(4)その他、リングの性能向上及び保守を行っている。将来計画に関しては、既に加速器の「概念設計」が終了し、現在、高周波空洞の大電力試験やビーム位置モニタの R & D が進行中である。今後は、(1)加速器各部の詳細設計や R & D、(2)ビーム安定化に関する研究、(3)光源リングのビームダイナミックス（非線型効果、ビーム不安定性等）の研究、(4)建物、放射線関係の設計等を行っていく予定である。

〔固体分光研究グループ〕

このグループは、辛研究室と協同で、SOR - RING とフォトンファクトリーにあるビームライン及び実験装置を利用して固体分光の研究を行っている。SOR - RING の実験設備には、(1)瀬谷－波岡型分光器と光吸收・反射分光実験装置 (4~40eV)、(2)変形ローランドマウント型斜入射分光器と光電子分光実験装置 (30~140eV)、(3)平面回折格子分光器と 2 次元光電子分光実験装置 (40~

200eV), (4)変形ワーズワース分光器と照射効果実験装置(10eV以下)等がある。フォトンファクターには、(1)斜入射分光器と角度分解光電子分光実験装置(15~150eV), (2)斜入射分光器とモット散乱型スピニ角度分解光電子分光実験装置(20~250eV), (3)不等刻線間隔平面回折格子分光器と軟X線固体発光実験装置及び低速電子線回折型スピニ角度分解光電子分光実験装置(10~100eV)がある。

SOR - RINGにおける最近の研究対象は、軽遷移金属の酸化物やハロゲン化物、Ni単結晶、稀土類及びU化合物、高温超伝導体、アルカリ金属などである。例えばCr不純物を添加したV₂O₃の光電子測定により、金属・絶縁体相転移に関する知見が得られている。

フォトンファクターでは、稀土類化合物、遷移金属化合物及びシリコン表面吸着金属原子超薄膜の電子状態、強磁性Ni単結晶、遷移金属カルコゲナイト遍歴磁性体及び磁性体表面吸着原子の電子スピニ状態、稀土類化合物、cBN、AlAsの光励起・緩和過程の研究などを行っている。

附属物質設計評価施設

施設長 高山 一

現代の物性物理学の目標は、諸物質の性質やそれが示す現象を解明し、更にそれらの理解を踏まえて新しい性質・機能を持つ物質を積極的に予言し作り出すことにある。後者のプロセス、すなわち、第一原理計算などの膨大な計算による新物質の理論的な設計、意図した物質の合成、および、合成した試料の基本的な物性の総合的かつ精密な評価、を統一的かつ機能的に行い、新物質の開発を目指す共同利用研究施設として今回の改組・拡充で新設されたのが本施設である。

施設の運営組織を表1、研究組織を表2に示す。表2の構成員は本年5月末日現在のもので、その時点で物質合成・評価部の教授1名、及び物質設計部、物質合成・評価部それぞれの助手1名の人事が進行中である。なお、今年度客員教授（通年）のポストが本施設に付き、青山学院大学の秋光純教授に担当していただくことになった。

今回の物性研改組計画を練る段階で、全国の計算物性物理研究者から新設が要望された「計算物理研究施設」については、本施設の物質設計部として具体化された。したがって、物質設計部の目的は、物性研究専用のスーパーコンピュータシステムの全国共同利用を推進するとともに、計算物性物理の先駆的な研究、特に、新物質設計を目標にした研究を自らが展開することにある。なお、平成7年度から開始されたスーパーコンピュータの全国共同利用については、共同利用委員会等の名称が若干変更されたが、具体的な運用は（より良い運用形態を更に追求することを含めて）前年度と変わりない。

物質合成・評価部は、物性研改組計画で「物質総合評価施設」として検討された研究体制が具体化されたものである。全国共同利用として、広く物性研究者に対して物質の合成と総合的評価の場を提供することはもとより、物質合成・評価部の目標は、さらに、新しい評価法や合成法の開発的な研究に取り組み、それらを機能的に駆使して新しい性質・機能をもつ物質を探索することにある。なお、全国共同利用については、これまで共通実験室の施設利用として実験室ごとに個別に受け入れてきたが、それらを統一的に運用すること、また、新物質開発を狙った共同研究を積極的に展開することなどをを目指した新しい共同利用体制を現在検討中である。物質合成・評価設備共同利用委員会が具体的な運用を行うこの新しい方式の共同利用は、来年度から実施の予定である。

以上、改組により新設されたばかりの施設の組織とその目標を述べてきた。表2から明らかのように本施設は構成員数からみても極めて小さいものである（電子計算機借料はかなり高額になるが）。新物質開発や計算物性物理の進展において本施設が積極的な貢献を成すことができるか、あるいは、個別的な共同利用の運用に終始するに留まるかについては、新施設のスタート時点、しかも柏キャンパスへの移転を控えたこの1、2年の活動が極めて重要であると考える。全国の物性研究者のご理解とご支援をお願いする。

表1

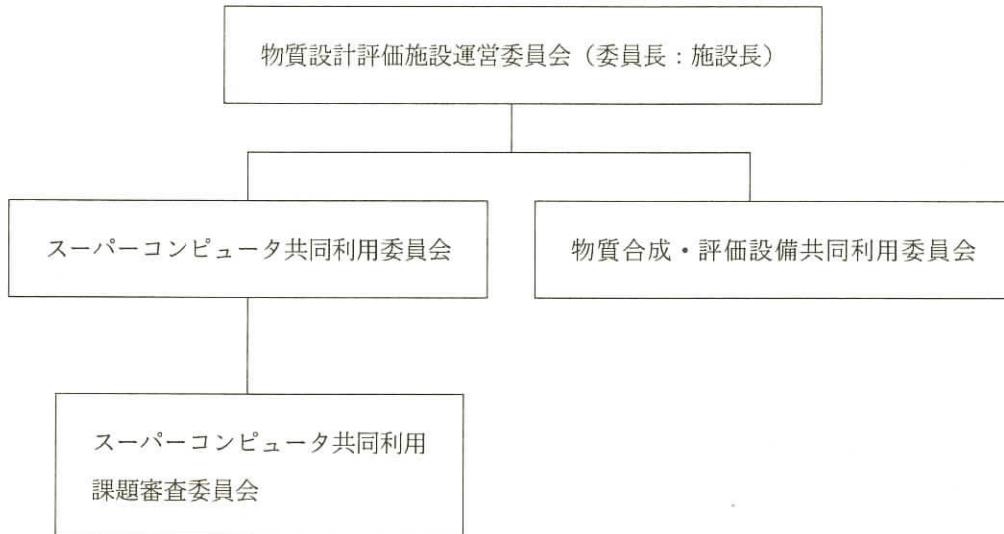


表2

	所 員	助 手	技 官
物 質 設 計 部 スーパーコンピュータ室	0 (3)	3 [1]	1
物質合成・評価部 物質合成室, 化学分析室 X線測定室, 電子顕微鏡室 電磁気測定室, 光学測定室	1 [1] (6)	4 [1]	4

(注) () は施設の研究を支援する他部門からの関連所員数。

[] は5月末日現在人事進行中の員数(内数)。

なお、技官については、その組織の再編(部門、施設の枠を取り扱うことも含めて)を研究所全体として検討中。

中性子散乱研究施設建設の頃

山田 安定

私が物性研に在職したのは、1986年から92年迄の6年間にすぎない。その間私に課せられた任務ははっきりしていて、その頃計画が進んでいた日本原子力研究所（JRR-3）のビーム実験専用炉への改造にタイミングを合わせて、これを大学の中性子散乱研究に利用するシステムを構築することであった。その任務は当然全国共同利用研究所である物性研が負うべきものであった。そこで前任の星埜先生、平川先生の推進して来られた方針を受け継いでこの機会にこの分野の飛躍的発展を図ろうということで短期間ながら物性研の一員に加えていただいた。当時の世界の情勢は、パルス中性子源としてはラザフォードアプルトン研究所、定常中性子源としてはラウェランジュバン研究所が華々しい成果を誇っており、わが国を少なくともこれらに比肩できるような研究レベルを持っていくことは、我々中性子屋の悲願であった。

新しいシステムの目玉は、物性研の施設を研究設備のある東海村に作り、ここにスタッフが常駐する体制を作ることにあった。実験研究に携わるものとして、常に装置に密着し、装置とのスキニップを保つことがどれほど重要であるか、それは単なる六本木-東海村の往復の時間的ロスのレベルで計るべきものではない、という認識があったからである。

年次の進行とともに設備費は順調といえぬ迄も何とか認められてきたが、最後に残ったハードルが施設建設用地の問題であった。このことではそれまでのいわば‘まとも’な研究行政に関わる問題とは異質の‘burocratic’なからくりに悩まされた。国有地取得のために関東財務局に出向いて必要性を説くと、「その上に建設する施設の予算の目途は？」といわれ、一方組織としての施設建設のために文部省に行くと「土地の手当はどうするのか」といわれ、これは役所にとって要求をいつまでも棚上げするための「落とし穴」に落ち込んだのではなくとカンぐりたくなる思いをしたものであった。結局この問題は、山田財團の寄付をあおいで私有地を取得するという、奇妙なウルトラC的な手品で悪循環を断ち切り、ハードルを越えることができた。ウルトラCであっただけに当時の事務部のご苦労も又、大変なもので、常套手段では片付かぬ問題に工夫をこらしてひとつずつ解決していくかれる態度には頭の下がる思いであった。

一方、研究組織の設置とは別に、それまでとは桁違いの規模に拡大した全国共同利用システムを構築する問題があった。そこでは user という不特定多数の ‘guest’ を treat する host の心構えからして勉強させられた。時には「物性研の中性子グループは何をやってる。しっかり面倒を見ろ」などと頭ごなしにやられることもあった。この過程で生まれた思いがけない副産物が host-guest 間の充分な意志疎通を図る手段としての情報誌「波紋」の創刊であった。これがきっかけとなり、今ではユーザー組織としての中性子研究連絡会が結成され、将来計画などを含めて活発な活動が行われており、per JRR-3 M 時代の頃を顧みると隔世の感がある。

ところでこのように中性子施設が隆盛に赴くとともに、私には又別に問題意識が芽生えてきた。それは物性研の規模又は性格と、その附属施設としての中性子部門との関わりの問題である。きっかけは六本木の土地問題にからみ、物性研移転の可能性が急浮上し、当時の守谷所長のもとで物性研将来計画が身近なこととして討議され始めたことにあった。当初私はかなり端的にスケールメリットを強調し、直轄研への脱皮の可能性も含めてなるべく「壮大」な物性研を夢見てそのように提案したつもりであった。しかしその後の事態の推移とともに少なくとも一つの選択肢として逆の方向を指向するのも、日本全体の研究態勢として評価できるのではないかと思うようになった。つまり‘小さな’物性研である。

物性研の役割を、「つねに物性の萌芽的研究を目指す」という点におくなれば中性子のようにいわば成熟した大分野は、物性研からスピントアウトしてそれ独自の道を歩めばよい（スピントアウト後の研究態勢はいろいろあり得るとして。）。同様のことは、放射光、表面、レーザーなどの部門についても少なくとも将来に起こり得る図式であろう。要は物性研究所は「まだ海のものとも山のものとも解らぬ萌芽の発見と育成のみを目指し、そこから育って成熟した分野を次々とスピントアウトさせて、常に小回りの利く組織として機能する」というシナリオである。

これは将来計画を策定してゆく過程で物性研を取り巻く諸情勢が変転し、当初のバラ色があせて行く中で考えた半ば捨て鉢の発想ではあったが、しかし今でも一面の真理を含んでいると思っている。特に中性子部門に関していえば、パルス関係の情勢の進展をも考え合わせて、それ程遠くない将来にあり得るシナリオではないかと思う。

短期間ではあったが、中性子散乱研究施設の立ち上げという仕事に、部門のスタッフの方々をはじめ、多くの方々の支援を受けつつ立ち向かった物性研究所での日々をなつかしく振り返っている。

物性研での4年半—有機物性のひとつの転換期

東邦大学理学部物理学科物性物理学教室 田 村 雅 史

私が木下研究室助手として着任したのはドイツが統一された90年10月で、木下實先生の退官とともに東邦大に移った95年3月はサリン騒動の只中でした。物性研を離れてから1年余り経ちましたが、振り返ってみて思うことを書かせていただく機会を与えて下さったことを感謝いたします。

物性研着任前には、理学部化学教室の黒田晴雄先生の研究室で大学院生として、偏光赤外反射分光法を使って有機伝導体結晶のFermi面の形状を評価するという研究をしていました。実は現所員の田島裕之先生からは当時助手としての多くの指導をいただき、また測定した試料の多くは当時は東邦大の小林速男先生の研究室におられた加藤礼三先生が提供して下さったもので、着任前も離所後も色々な縁が続いています。

さて有機物の伝導体というと、あまり聞いたこともないような複雑な分子からできていて、何かずいぶん奇妙な電子状態になっているだろうと想像されることも多いと思います。ところが低温の金属状態での赤外スペクトルを調べてみると、細かい点に目をつぶれば、だいたい 4×4 程度の行列固有値で表されるような簡単なバンド構造になっていることがわかつてきました。そうやって割り出したFermi面の形状を、後で磁気量子振動などを使って再評価してみると見事に合うわけです。そうなる理由は、各分子の軌道のうち結局は1つだけが伝導バンド形成に効いているからです。そういう意味ではシリコンなどより単純な系になっているとさえいえます。複雑なものを期待する立場からは少々つまらなくなってしまった反面、種々の様式をもったかなりきれいな二次元電子系が簡単に作れるので、まさに絵に描いたようなFermi面のデータがズバリと出てくるという展開になったのが90年代初頭でした。そのバブルの時代に、伝導体の研究はひとまずおいて、木下先生のもとの有機磁性体の研究に移ってきました。

世界初の有機強磁性体結晶 p -NPNNの発見は91年4月ですから、幸いにもちようどその前夜にこの研究に加われたことになります。有機物の強磁性が実際に確かめられるまでは、私自身の印象としては正直いって、伝導性に比べて磁性には不確かなことが多すぎて、きちんとしたことがいえるのはまだずっと先だと思っていました。有機結晶の磁性について少しづつはわかりつつあるものの、今ある有機強磁性などはまず眉唾の話だ、というわけです。一方で、物理法則によって有機物が強磁性を示すことが禁じられているわけでもないので、何年もかけて研究しておれば少しくらいの進展には貢献できるだろうとのんきに考えていました。そんなわけで、石川征靖先生から強磁性を示すデータが示されたときには本当に驚きました。もちろん30年来有機分子の磁性を追究してこられた木下先生と新参者の私とでは感動の度合がまるで違うものだったでしょうが。何かの間違いでなければよいが、と考えながら、石川研での低温磁性測定に使う試料のX線回折写真を撮つては眺めた日々を今懐かしく思い出します。（それでも間違いがあった話は後で述べます。）こうして

金属元素を全く含まない物質の強磁性が私たちの前にその姿を現し始めました。同時に磁性という研究分野が、新鮮な魅力をもって私を引き込んでいきました。

その後の5年ぐらいで、強磁性を示す有機結晶の数は20近くに達しています。その多くが石川先生の研究室で確認されていることは特筆に値すると思います。今では、かつて有機物の強磁性が見つかなかったのはちゃんと搜さなかったからだ、とさえいえるかもしれません。が、最初の有機強磁性体の発見は、当事者でさえ理解に苦しんだ混乱を伴いました。当初の興奮が落ち着いてデータの詳細や再現性を繰り返し調べていた91年夏ごろから、最初に強磁性体だと考えられた γ 相のp-NPNNは、試料によって振舞いが大きく異なることを、石川研の中澤君(現分子研)と白川君(現電総研)から聞きました。2番目の強磁性体だと考えた β 相ではそんな問題はないとのことでした。おかしいな、測定前に純粋な単結晶だと確認したはずなんだが、と思いながらも、繰り返し結晶をつくって4階から地階にもって降りては、今度の試料はどうですか、と尋ねることがしばらく続きました。試料の装着法を変えてもらったり、片っ端から熱分析やX線回折を調べたりして、この混乱に決着がつけられたのは秋に入った頃でした。実は γ 相は室温以下では準安定で、冷却すると安定な β 相に変わることがあり、両者ともほぼ同じ温度で磁気転移を示すが、 γ 相は反強磁性体で本物の強磁性体は β 相であることがわかりました。 γ 相試料の見せた強磁性は測定過程で結晶内に湧いてきた強磁性 β 相によるものでした。 β 相と γ 相では分子配列がまるで異なるので、低温でそれが徐々に移り変わるとは想像もしませんでした。自然とはことん裏をかくもので、まったく手の込んだ詐欺に引っかかったようなものです。後になって、スズやイオウの結晶でそういうゆっくりした一次転移が起きることとの類似にも思い到るのですが、今もって β - γ 間の一次転移の際に結晶内で何が起きているのか不思議です。ここでいっておかねばならないことは、おそらく物性研での研究だったから比較的早期に問題が解決できたであろう、ということです。石川研の方々と、最新の試料とデータを前に議論しながら進めたからこそ、アイデアをもつことができたと思います。郵便などで試料のやりとりをしての研究だったらどうなっていたことか、考えるだけうんざりするほどです。

磁性の問題に取り組んでいくにつれ、強磁性ばかりではなく分子間の反強磁性的相互作用の役割にも関心をもつようになりました。木下研での強磁性へのアプローチは、分子内の異種軌道間のスピニ分極を利用すれば、分子間化学結合の力を借りて、正味の強磁性的相互作用を作り出すことができるはずだ、というところにありました(有機伝導体では1種類の軌道のみでFermi面まで決まっていたのと対照的な事情です。)。化学結合はスピニ一重項、すなわち2電子の反強磁性的相互作用に基づいています。こうして木下先生が繰り返し強調されたことは、磁性の問題こそ化学結合論の本質であるということです。逆に反強磁性的相互作用によりスピニ一重項がつくられる問題も化学結合の観点から捉え直すことができるはずです。そういう眼で磁性のトピックスを眺めていると、色々な問題が化学者には馴染み深いものとして見えてくるし、化学結合自体の理解も深まるの

ではないかと、そんなことを考えながら、大学院生だった塩見君（現大阪市大）や細越さん（現分子研）と反強磁性的相互作用をもつ色々な有機ラジカル結晶を取り上げました。幸いにも超強場の後藤恒昭先生と香取さん（現理研）から多くの理解と協力が得られて、色々な状況で一重項となって弱く結合したスピント対をパルス強場で切る過程の測定を行うことができて、磁化の温度依存性と場依存性のコンシスティントな解釈に役立て、またスピントの量子性の役割について私どもの理解を深めることができました。

考えてみれば磁性ほど、物性物理学者と（有機物にかかる）化学者の立場が正反対に現れている分野はありません。教科書によれば物理での磁性の考え方は、古典スピントのIsingモデルのように、スピントのモーメントがまず最初にあって、強磁性なりNeel状態なりの磁気秩序の問題を経て、量子効果やスピントの揺らぎによるモーメントの縮みが取り入れられていくという筋書きに見えます。ところが特に有機分子を相手にしているような化学の立場では、電子がみんな結合に参加して、量子効果が効きすぎてモーメントがゼロになった状態が普通で、それをどうやって破って磁性に関与するスピントを作り出すかが追求されてきたわけです。この歴史的な事情から、物理ではむしろ反強磁性的相互作用をもつ系が話題になりやすいのに対し、有機物の化学では今まで珍しく挙動も派手な強磁性に注目が集まります。磁性に関するどの話題でも、物理の人と化学の人が同じことを逆の見方をするのは見ていて大変考えさせられるもので、特に物性研でそういう分野間の交流を多く経験することができました。

物性研に来て2年経った92年秋から、加藤研究室と共同で、3d電子とπ伝導電子の共存した $(DCNQI)_2Cu$ という物質の振舞いを、磁性測定によって調べる研究に着手しました。この物質は温度降下に伴い金属から絶縁体に転移しますが、重水素置換の数を制御したりごく小さな圧力の変化により、さらに低温で絶縁相がまた金属に戻るという奇妙な性質を示します。この相転移と、3d電子-π電子間相互作用との関連が注目を集めています。その研究の過程で、またもや一次相転移に騙されそうになりましたが、良質試料を選んで測定手順に注意し、過冷却効果を十分に取り除けば、伝導電子のPauli常磁性と局在スピントのCurie-Weiss磁性を往復するシャープな相転移が観測されることがわかり、低温の金属相は3d電子とπ電子が完全に混じり合ったシンプルなFermi液体になっているという結論を得ました。一方で、絶縁相が低温で示す磁気秩序は単純な反強磁性ではなく、磁化をもった弱強磁性になっていることを見つけましたが、その詳細な機構はまだ不明です。

3d局在スピントとπ伝導電子の相互作用によって近藤格子のように有効質量が増大している可能性が指摘されていた中で、ひょっとして何か変わった磁性が出てくるのではないかと期待しながら、圧力敏感な試料の扱い方を試行錯誤で工夫しつつああでもないこうでもないと測定を繰り返すうちに、不安定な測定結果の霧が晴れて、半ば突然に過冷却の取り除き方がわかって、磁化率データがその単純明快な姿を現したときの印象ははっきり記憶に残っています。これもまた、試料作成・

キャラクタリゼーションと物性測定が緊密にやっていける物性研ならではの経験だったと思います。最初調べていた系では結局、伝導性と局在スピンの磁性がはっきり分かれていて、有効質量増大の可能性は否定されました。しかしその後、ヨウ素を導入した系では金属状態を保ちながら明らかに Pauli 常磁性とは異なる強い温度依存性を示す磁化率が得られ、これは分子性物質では多分初めての型の遍歴電子磁性だと考えました。有機分子を含む系での磁性と伝導性の複合物性に向かって一步を踏み出したところではないかと思っています。

物性研での 4 年半が過ぎるのは早かったと感じます。おかげ様でかなり充実した時間を過ごすことができましたが、一方では、手を着けながら私の非力のため中途でそのままになってしまい、ご迷惑をかけてしまっていることも多く残されていて、反省の材料になっています。今離れてみると、やはり物性研はかなり恵まれた研究環境にあると思います。まず寒剤や工作や図書文献の便宜があります。それから非常に多くの物性評価・測定手段が所内にあって、しかも理論も含めて各研究手段についての物性研究への適用という点ではおそらく最高の助言を受けながらそれが利用できるということです。さらに各種研究会や多数の訪問者によって多くの新しい情報や刺激が受けられることもあります。ついでに挙げれば、夏のプールなど気分転換の施設まであって交通も便利だということもあります。こういう条件が整っているおかげで、場合によっては他所の数倍の効率で研究を進めることができます。これはそう望めることではありません。（建物の老朽化は確かに深刻で、私自身も排水・雨漏り・空調のトラブルにはずいぶん悩まされました。遠くない将来これは解消することでしょう。）最も大事なことは、物性研の雰囲気が非常に風通しのよいものであるということです。物性研にいてこの好条件を利用しない手はありません。着任早々にいわれたことのひとつに、所内の研究設備はみんな自分の研究室のものだというつもりで積極的に活用することを考えなさい、ということがありました。物性研でのことを振り返って、何か欠けていることがあるとすればそれは、助手や大学院生間の横のつながりではないかと思います。物性研には、物理・化学・地学・工学など色々な背景をもった人が次々に入ってきます。ともすればそれはそれぞれの分野ごとにまとまってしまうことになるかもしれません、それでは物性研に来ていることの利点を活かしていることにはなりません。異なる研究室・異なる部門の人と積極的に交流して刺激を受けることがもっとあってしかるべきかと思います。そのための何か組織だったやり方が必要かどうか、私には判断が付きかねますが、少なくとも現在物性研にいる人には十分に考えていただきたいことです。

物性研在任中まではずっと化学の研究室に所属していましたが、東邦大に移ってから物理学科に在籍しています。学部学生のときの無機化学の研究室に始まって、伝導性から磁性へと分野替えを経験してきましたし、物理の人との交流や物理の研究発表もたくさん経験してきたつもりでしたが、実際に物理学科の中に入つてみるとやはり勝手の違うことが多くて戸惑うことも少なくありません。特に学生諸君の気質や意識がずいぶん違います。私自身はこれまで化学に籍をおいて、物理は必要

に応じて自己流の想像や類推で学んできました。（それでもその分野については一応話が通じるところまで辿り着くことができるのが、物理のよいところだと思います。化学では多分そうはいかないのではないかと思います。）ところが学部の物理の授業を担当することになってみると、そもそも何に興味をもっているのかが違っているので、思わず苦労をすることが多々あります。学生諸君の方こそいい迷惑だと思いますが、こういえばわかり易いだろうと考えていた説明がかえって混乱させていることもあるかも知れません。

東邦大の物理に移ってからは、再び伝導性の研究にも重心を移して、面白い物性を捜しています。研究室の先任の方々の好意を得て、有機結晶の試料を合成する設備を新しく設置しました。現在、有機物性の研究は曲がり角にきているという印象をもっています。長年の目標であった有機物での超伝導や強磁性の実現は、それぞれ約15年前、5年前に達成されました。そして有機物の電子物性が精密科学の対象たりうることが多くの実例によって示され、確立されています。一方で、単に今までなかった珍しいものという以上の、有機物質独自の物性をどれだけ出せるのか、という問い合わせに対しては、まだ私自身ははっきり答えられません。有機磁性を扱った経験からおぼろげに想像してみて、分子内の複数の準位が積極的に関与するような状況で、有機分子の個性が反映された電子物性が現れてくるのではないかと考えています。周囲を見回してみると、凝縮系としての有機物の物性で、珍しさ以上の訴える力のあるものは、液晶やレーザープリンターの光伝導性色素などまだまだ数少ないと思います。そういう先駆的な材料と今後どう接点を見つけていくかも考えねばならないと思っています。物性研が今後この有機物性の分野でも大きな役割を担っていくことを期待しています。

移転計画進行中にぜひとも述べておきたいことがあります。それは実験廃棄物の問題です。在任中に環境安全委員を努めた関係で、この問題にかかわってきましたが、ときに目に余る状況を見ることがありました。物性研に限った話ではないのでしょうが、第一に危険です。そして処理に携わる人間の時間と労力、処理に要する費用を考えれば、大きなムダ使いです。私は環境安全センターで処理可能な状態にするまでの作業の助言・手伝い・代行（？）を引き受けましたが、そこまでに限っても大変なことでした。研究環境をあえて悪化させるようなこと、後継者に負担を強いいるようなことは、何であれ避けていただきたいと思います。これはモラルの問題です。最後は誰かが片付けないことには決して解決しないのです。新しい物質の研究に伴い、不用試薬や廃棄物や特殊試料は多様化するばかりで、物性研のように人の出入りが頻繁なところでは、うっかりするとついそういうものが棚の隅っこや物陰などに集積しがちです。あえて意識して最終的な廃棄処理のことまで考慮にいれて実験を考えてほしいと思いました。ついでに挙げれば、廃棄処理にかかることによって、その物質の化学的性質を非常に深く知ることができます。どうか移転後はこういう問題が二度と起きないようにされることを望みます。

最後になりましたが、物性研在任中には文中に挙げさせていただいた以外の方々にも、公私にわ

たりずいぶんとお世話になりました。この場を借りまして厚く御礼申し上げます。このあまりまとまりのない文章を最後までお読み下さった方に感謝いたします。

物性研に着任して

中村典雄

3月1日付で、高エネルギー物理学研究所から物性研の軌道放射物性部門（改組後は軌道放射物性研究施設）に着任しました。私の場合は、田無にある軌道放射物性研究施設（S O R 施設）が実質的な仕事場なので、六本木の研究室に顔を出すのは週に1～2日位です。そのためもあって、着任して1～2カ月の間は事務手続き等で一部の方々には大変御迷惑をおかけしました。まだしばらくお手数をおかけするかもしれませんが、どうかよろしくお願ひいたします。

さて、私は施設ではマシングループに属しており、専門はいわゆる加速器です。もう少し細かい言い方をすれば、放射光用の円形加速器（リング）ということになります。現在でもそうですが、学生の頃からこのような分野を専攻としている人は極めて少なく、私自身も最初は全く異なった研究をしていました。私は本郷の物理学科を卒業した後に、駒場にある宇宙科学研究所（旧東京大学宇宙航空研究所）の研究室に入り、大学院生としてX線天文学を5年間専攻しました。その当時は、われわれの研究室に居られました小田稔先生（文化勲章受賞）や田中靖郎先生（学士院恩賜賞受賞）らが、「はくちょう」、「てんま」、「ぎんが」といったX線天文衛星を次々と打ち上げ、この分野を急激に成長させていました。ただ、分野の成長と人員・講座の増加との間には少し遅れがあり、当時は優秀な諸先輩方でも何年かは定職に就けずにいました（現在は違うと思いますが）。その辺の認識不足と私の悠長な性格のため、気が付いた時には就職シーズンが過ぎてしまい、2年前に資格を得た国家公務員（官庁）関係も会社関係も求人がほとんど無い状態でした。取りあえず博士論文を完成させることに集中してなんとか博士号を取得することができましたが、私にとってこの博士課程3年の1年間はかなり厳しい年でした。しかし、その反面でいろいろな意味で勉強になった年もありました。

博士号取得の目処がたった頃であったと思いますが、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設光源研究系の公募に申し込んだところ、助手として採用していただけすることになりました。前の研究対象が宇宙の天然光源であるとすれば、新しい研究対象は地上の人工光源といえます。例えば、かに星雲からの光は強力な磁場の下での電子のシンクロトロン放射の結果ですが、これは放射光の原理そのものなわけです。しかし、そのような原理上の類似点はあるものの、実際の仕事の内容はかなり異なっていましたし、応募前の私は放射光実験施設（P F : PHOTON FACTORY）についてほとんど知らない状態でした（ただ、博士課程1年の時に、助手の人から「ぎんが」用のX線検出器の検出効率やエネルギー応答関数の測定をP Fで行うということで連名で申請を出した記憶がありますが、その時は優先度が低い課題ということで後回しにされたか却下されたかで結局は行かずじまいでした）。したがって、全く未知の世界に足を踏み入れたという感じでした。

当時P F リングでは低エミッタンス化が行なわれた直後で、低エミッタンス化の副作用として

ビームの軌道変動の増大が問題になっていました。私は光源研究系主幹であった富家和雄先生から、最初の仕事としてこのビーム変動を抑えるためのフィードバックシステムの開発を手伝うように命ぜられました。その開発メンバーの中には、現在の S O R 施設長である神谷先生も居られました。来たばかりで加速器の知識もなく無いうちに、最初はあれやこれやと諸先輩方の指示されるままに動き回っていた気がしますが、それでもその仕事が一段落する頃には、ビームを自分の意図するよう操作あるいは制御することのおもしろさを味わえるようになりました。これは、物事の観測やその解析が中心となっているこれまでの仕事にはない部分でした。入所して何年か経って、第 3 世代放射光リングという言葉をよく聞くようになりました。その頃、 E S R F (欧), A P S (米) いう 2 つの硬 X 線用の高輝度光源計画が具体化し、日本でも Spring - 8 計画が活動を始めんとしていました。一方、 V U V ・軟 X 線の第 3 世代リングとして、 A L S (米), E L E T T R A (伊), P L S (韓) などの計画も同時に進んでいました。私は 3 年前に幸いにもイタリアのトリエステに建設中の E L E T T R A に文部省在外研究員として 10 カ月滞在する機会を得ました。私が滞在している間中、 E L E T T R A ではマシンのコミッショニング (最初のビーム出し) を行っていて、私の周りの人間は大変忙しくて共同研究の打ち合わせもままならない状況でしたが、通常のユーザー運転では得られない貴重な経験をすることができました。

トリエステから帰国して 2 年後、縁あって物性研に採用していただいたわけですが、これまで大きな組織にいたせいか、 S O R 施設の家族的な雰囲気に非常に親しみを感じています。同時に、日本で初めての放射光専用リング (S O R - R I N G) を 20 年以上も前から運転し続けてきたこの施設に伝統を感じています。しかし、ここで施設としての将来を考えると、新しい先端的な光源の建設が不可欠であることはいうまでもありません。したがって、私の当面の役割は、 S O R - R I N G の運転もちろんですが、将来計画の推進にあると思っています。御存知のように、柏新キャンパス計画に伴って、東京大学の V U V ・軟 X 線用第 3 世代高輝度光源計画が、物性研・ S O R 施設を中心に進められています。既に物性研究所が柏新キャンパスに移転することは決まりましたし、高輝度光源研究施設も計画が実現されればほぼ同時期に柏に建設されることになるでしょう。近い将来、高輝度光源研究施設が物性研究所と共に新キャンパス作りの中心となり、新たな伝統を築いていくことを望んでいます。今年はその意味において重要な 1 年であり、また最後のチャンスの年であるとも感じています。高輝度光源計画を実現するために、微力ながら全力を上げて努力していきたいと思っています。

以上で着任の挨拶とさせていただきますが、何分にも若輩の身ゆえにどうか御指導のほどよろしくお願ひいたします。

物性研に着任して

田 島 裕 之

平成8年4月1日に大学院理学系研究科化学専攻から新物質科学研究部門に着任しました。本日この文章を書いている時点で、移動してからほぼ2ヶ月が過ぎているわけですが、それまでしたことといえば、研究室の整理と、本郷に残した物品の引っ越しが主で、研究の「け」の字もできません。ちょうどこの文章を書くにあたって、物性研だよりのバックナンバーに載っているいくつかの記事を読んだのですが、物性研に赴任した先輩方の「研究室だより」を参考にする限り、研究室の整備という状態がほぼ1年程度続くそうで、恐れています。夏頃にはある程度の目安をつけたいと思っているのですが……。

私の専門は分子性導体を中心とする分子性結晶の物性です。主な物性測定手法の推移はありますか、実は、このテーマ自体は私が黒田研究室（東大・理・化学）に入室したときから変わっていません。黒田研究室の学生であったときは、薬師先生（現分子研）の指導の下で、微少な単結晶の低温赤外反射スペクトルを測定するシステムを作り、それを用いて分子性導体の電子構造の研究をするということを行いました。当時私が物質系として研究対象にしていたのは、BEDT-TTF塩と呼ばれる分子性導体で、光学スペクトルに関する研究は、現在京大理学部におられる齋藤軍治先生と共同で研究を進めていました。齋藤先生が物性研に居られたときは、毎月勉強会が物性研で開かれていたのを思い出します。

博士取得直後は新技術開発事業団にお世話になり、分子性導体と異なる研究をしてましたが、幸いにして2年後に黒田研に助手として戻り、研究を再開することができました。光学測定には多大な金がかかることもあり、この時点では輸送現象の研究を中心に行うことを考えていたのですが、幸いにして小さなソレノイド型超伝導マグネット(8T)を科研費で購入することができ、良いスタートをきる事ができました。輸送現象の研究はアイデアさえあれば、(He代を除けば)お金はそれほどかからないこともあります、その意味ではやりたい放題で楽しい毎日でした。もっともこのような研究は分子性導体の研究の中で一番盛んで、その点では競争が激しいのですが、優れた装置を持った研究室はどういうわけか（私のような化学出身の人間から見ると）かなり研究が進んだ物質を研究テーマに選びたがるようです。そのため、どちらかといえばそれほど有名でない物質を研究対象にしていた私は、テーマ選びに困るという事は全くありませんでした。それに加えて、現在分子研におられる小林速男先生を始めとする共同研究者の方々が、次々と面白い試料を提供してくれたので、満足の行くデータをとる事ができました。またこの間、³He温度で磁場方向を2軸回転する試料ホルダーを作るなど、輸送現象測定のイロハを学ぶ事ができました。

さてこのような私ですが、物性研で何をしたいかといえば、分子性導体を中心とする有機物性学に貢献するという事につきます。このために、二つの、ある意味では色合いの異なる手法を取るつ

もりです。

まず一つは、種々の、ただしそれほど特殊化していない物性測定法を用いて、興味深い個性を持った分子性結晶を探し当てるという事です（必ずしも導電性物質に限りません）。実際のところ、良好な単結晶が得られる新しい系を見つけるという事自体が、実験的には分子導体の研究の最も大変なところなのです。ここに至る前には、新しいドナー（あるいはアクセプター）となる有機分子の合成を行い、それを原料として電解合成により分子性導体の単結晶を得るわけですが、原料となる有機分子の選択が適切でなければ、単結晶は得られません。しかしながらこのように苦労して合成された分子性導体結晶とて、それが過去の物質とどこが違っているのかが多少なりとも明らかになっていなければーとくに極低温まで金属的な分子性導体が昔ほど珍しくなくなった今ではースポットライトを浴びる事はありません。一方で、分子性導体結晶の合成に携わる研究者たちは、必ずしも物性測定のスペシャリストというわけではありませんので（もちろん例外はあります）、面白い物質でも闇に埋もれてしまう可能性があるのです。私はこのような化合物を拾い上げる努力をしてゆきたいと思います。

もう一つは、分子性導体の分野でなされていなかったいくつかの実験を、試してみたいと考えています。実はこのような観点で見ると、分子性導体結晶でされている実験など、ほんのわずかなのです。物性研にはそれこそ種々の測定に関して超一流の方々がいますので、是非ともと協力を仰ぎたいと思います。

物性研究は一般的に学際性が強いですが、分子性導体の分野は、そのような性格が最も強い分野の一つであるといっても過言ではないでしょう。私自身は化学出身ですが、物性測定による研究を行っていたこともあり、物理系の人が化学系の人に対して持っているイメージとは、多少異なるかもしれません。ただし歴史的に見れば、Faradayのような人もいたわけですし、こと実験についていえば、物理か化学かをあまり気にしなくてもよいのが物性研のありがたさだと思っています。未熟者ですが、物性研究所の一員として、物性研究の発展に力を尽くしたいと思いますので、今後ともご支援のほどよろしくお願ひいたします。

物性研究所短期研究会報告

開催期間：平成 8 年 3 月 4 日（月）、5 日（火）

場 所：東京大学物性研究所講義室

司会者 太田 隆夫（お茶大理）
新村 信雄（原研基礎研）
金谷 利治（京大化研）
武田 隆義（広大総合）
松下 裕秀（東大物性研）
藤井 保彦（東大物性研）

「ソフトマターにおける自己組織化と ダイナミックスの中性子散乱による研究」

ソフトマターとは液晶、高分子、界面活性剤系、コロイド分散系、ゲル、生体物質等の総称である。そこでは分子間に働く、ファンデルワールス引力、クーロン力、ステリック排除斥力、水和力等によって分子やコロイド粒子の自己組織化が実現され、種々のメソスケールの集合体が形成される。また、それら集合体の変形や拡散は興味ある動的性質を発現する。このような現象はコロイド化学の分野として古くから知られ、部分的には研究されてきたが、この10数年間に実験技術の進歩と統計力学の発展により、物理学、化学、生物学を含む境界領域の重要な研究分野となっている。

中性子散乱法はソフトマターの構造とダイナミックスを実験的に研究する有力な方法である。本短期研究会は中性子散乱を研究手段としたソフトマスターの異なる分野の研究者が、共通の問題点を討論し、交流を深めることを目的として計画された。十分討論の時間をとった活発な質疑応答により、目的はかなりの程度達成されたと確信している。

プログラム

「ソフトマターにおける自己組織化とダイナミックスの中性子散乱による研究」

3月4日

13:20 はじめに 好村滋洋（広大総合）

（座長：太田）

13:30～14:10 土井正男（名大工）

ゲルのダイナミックス

- 14:10 ~14:50 柴 山 充 弘 (京都工織大)
弱荷電熱敏感型高分子ゲルの体積相転移と相分離
- 14:50 ~15:30 松 岡 秀 樹, 山 岡 仁 史 (京大工)
中性子小角散乱法による両親媒性高分子ミセルおよびイオン性高分子の構造
解析
- 15:30 ~15:45 休 憇
(座長:松下)
- 15:45 ~16:25 武 田 隆 義 (広大総合)
中性子スピニエコー法とソフトマターのダイナミックス
- 16:25 ~17:05 片 岡 幹 雄 (阪大理)
蛋白質の非天然状態の構造および折り畳みに伴う動力学の変化
- 17:05 ~17:45 岡 林 博 文 (名工大)
オリゴペプチドの超二次構造に関する研究
- 18:00 ~ 憇 親 会

3月5日

(座長:柴山)

- 9:00 ~ 9:40 佐 野 洋 (食品総合研究所)
植物ウイルスの微細構造の解明
- 9:40 ~10:20 平 井 光 博 (群馬大工)
核スピニ偏極によるソフトマターの研究
- 10:20 ~10:30 休 憇
(座長:長谷川)
- 10:30 ~11:10 松 下 裕 秀 (東大物性研)
ブロック, グラフト共重合体の平衡パターンと界面
- 11:10 ~11:50 高 橋 良 彰 (名工大)
二元ブロック共重合体の秩序-無秩序転移点近傍の構造と粘弾性
- 11:50 ~13:20 昼 食
(座長:高橋)
- 13:20 ~14:00 長谷川 博 一 (京大工)
小角中性子散乱による高分子多成分系の相挙動とその圧力依存性の研究
- 14:00 ~14:40 田 中 文 彦 (農工大工)

高分子可逆ゲルのレオロジー

—組み替えネットワーク理論—

14:40 ~15:20 山田 安定 (早大理工)

マクロモレキュル系の低エネルギー励起

研究会「ソフトマターにおける自己組織化と
ダイナミックスの中性子散乱による研究」のはじめに

広島大学総合科学部 好村 滋洋

1. 「ソフトマター」の研究

「ソフトマター」は別名「ソフトマテリアル」あるいは「複合流体(complex fluids)」とも呼ばれ、液晶、高分子、界面活性剤系、コロイド分散系、ゲル、生体物質等の研究対象を指している。

物性研は過去35年の輝かしい物性研究の歴史において、固体物理学（固体電子論、磁性体、誘電体、格子欠陥、低温等）に関しては我が国のみならず世界的にも指導的な役割を果たしてきた。更にこの20年来重要なディシプリンとなってきたソフトマターに関する研究でも物性研は、固体物理学におけると同様大きな役割が期待されている。最近物性研に設けられた「中性子散乱研究施設」ではこの新しいディシプリンも研究の重要なターゲットになっている。そこでは物性物理学の枠を超えて、化学、高分子科学、生物学、薬学等との境界領域が重要となっている。[1-5]

ソフトマター研究には、固体物理学の研究以外の新しい視点や方法が必須であり、関連した研究者の討論や協力が不可欠である。本研究会は中性子散乱という手段を一つの共通項としてソフトマターへの接近を試みるものであり、極めて時宜に即した有意義なものである。1991年のde Gennes 教授、1994年のC.G.ShullとB.N.Brockhouse 教授のノーベル賞受賞はその象徴的な出来事である。しかしながらソフトマター研究の基礎となるべき概念や方法論は現在発展途上にあり、先端的な研究課題である。

2. 核散乱の特徴を活かした研究

近年のシンクロトロン放射光施設の世界的な拡充整備により、これらを用いたソフトマターのX線回折実験の研究成果には瞠目すべきものがあり、中性子散乱実験はその後塵を拝する地位に甘んぜざるを得ないおそれがある。JRR-3Mにある2台の中性子小角散乱装置は、そのフル稼働に見られる盛況にもかかわらず安閑とはしていられない。

核散乱の特徴を活かした研究としては、軽水素を重水素に置換する「コントラスト変化法」[6]、分子の中の特定部位を重水素化する「選択的重水素化法」[6]、水素原子核スピンをダイナ

ミックに偏極し、これに偏極中性子を散乱させて、悪名高い水素の非干渉性散乱を避けるばかりでなく、偏極度の変化によりコントラスト変化法を実現する「核スピン・コントラスト変化法」[7-9] 等がある。これらの有用性を追求し、中性子散乱ならではの研究を開発・利用することは、シンクロトロン放射光の追い上げをかわし、中性子散乱法が独壇場となる研究分野を拡大する重要な戦略である。

3. 中性子分光法によるダイナミックス研究

中性子散乱では飛行時間法（TOF法）や中性子スピニエコー法（NSE法）等の非弾性散乱測定法によって物質内の低エネルギー励起に関する直接の情報を得ることが出来る。[10, 11] これはシンクロトロン放射光の及ばない研究領域であるばかりでなく、それ自身ソフトマターの研究にとって極めて重要である。弾性散乱では原子、分子集団の静的な配列が研究対象となるが、非弾性散乱によって、それらの動的な振舞いに関する知見が直接得られる。このことによってソフトマターの研究は構造的なものだけでなく、ダイナミックな領域に拡張されて、ミクロ相互作用に関連する理論的な解析の重要な手がかりを得る。この分野の研究を発展させるには、中性子分光器の性能向上、装置についての知識の普及、実験で得られる知見の検討、理論家との協力が必須である。

4. 異なる研究分野の研究者の協力

上記の研究を実行し、大きな成果を挙げるためには、中性子散乱装置の開発・維持をはかる中性子散乱の専門家、ソフトマターの理論家、化学物質の扱いに習熟した化学者、高分子物質のエキスパートである高分子学者、生体物質を抽出し、重水素置換した分子を含む集合体を再構成できる生物学者等、異なる研究分野の研究者の協力が不可欠である。それぞれの専門家が専門的能力(expertise)を活かして協力することがこのような境界領域における研究の成功の鍵である。結果として、完成した論文には共著者の数が増えることは避けられないが、我が国のソフトマターの中性子散乱による研究成果を飛躍的に向上させるには是非とも必要である。このような異なる研究分野の研究者の協力をどのように組織し、現実するかは将来への重要な課題である。

文 献

- [1] P.G.de Gennes, Rev. Rev. Mod. Phys., **64**, 645 - 648(1992), entitled "Soft Matter" ノーベル賞講演
- [2] 川崎恭治, 川勝年洋, 固体物理, **28**, 569 - 577(1993), 川勝年洋, 川崎恭治, 固体物理, **29**, 111 - 121(1994) entitled "ソフトマテリアルの物性(1), (2)"
- [3] 川崎恭治, 田中文彦, 土井正男, 好村滋洋 (他 2 名), 金谷利治 (他 1 名), 橋本竹治, 木村初男, 竹添秀男 (他 1 名), 青木圭子 (他 1 名), 等の論文, 固体物理<複雑液体の物理>特集号, **29**, No.338(1994)
- [4] G.Gompper and M.Schick, "Self - Assembling Amphiphilic Systems", which

- appeared in "Phase Transition and Critical Phenomena, Vol.16." ed. by C.Domb and J.L.Lebowitz, Academic Press, London(1994)
- [5] P.Pincus, "Introduction to the physics of complex fluids" which appeared in "Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solutions." ed by S.H.Chen et al, pp.3-21, Kluwer Academic Publishers (1992)
- [6] B.Jacrot, Rep. Prog. Phys., **39**, 911 - 953(1976)
- [7] W.Knop, W.Meerwinck, G.Olah, H.-J. Schink, H.B. Stuhrmann, R.Wagner, M.Wenkow-Es-Souni, J.Zhao, O.Schaerp, K.H. Nierhous, T.O.Niinikoski and A. Rijllart, J.Appl. Cryst. **24**, 493 - 500(1991), entiled "Nuclear Spin Order and Excitation of Inner - Shell Electrons in Macromolecular Structure Research. An Application to the Large Subunit of the E. coli Ribosome"
- [8] W.Knop, M.Hirai, G.Olah, W.Meerwinck, H.-J.Schink, H.B.Stuhrmann, R.Wagner, M.Wenkow-Es-Souni, J.Zhao, O.Schaerp, P.R.Crichton, M.Krumpolc, K.H.Nierhouse, T.O.Niinikoski, and A.Rijllart, Physica. **B174**, 275 - 200(1991)
- [9] M.Koghi, M.Ishida, Y.Ishikawa, S.Ishimoto, Y.Kanno, A.Masaike, Y.Masuda, and K.Morimoto, J.Phys. Soc. Japan, **56**, 2681 - 2688(1987)
- [10] 好村滋洋, 武田隆義, 濑戸秀紀, 固体物理, **29**, 295 - 302(1994)entitled "複雑液体におけるスローダイナミックスと中性子スピニエコー法"
- [11] D.Richter, Lecture Note at the "NATO Advanced Study Institute, Physics of Biomaterials:Fluctuations, Selfassembly and Evolution, Geilo, Norway (1995), entitled "What does Neutron Spectroscopy tell on the Dynamics of Amphiphilic Layers?"

ゲルのダイナミクス

名大工 土井正男

ある種のイオン性高分子ゲルは、温度を連続的に上昇（又は、下降）させると、ある温度のところで平衡体積が不連続的に変化することが知られている。この現象は体積相転移と呼ばれている。体積の不連続的変化という点にのみ着目すると、ゲルの体積相転移は、気液相転移と類似の現象のように見えるが、両者の間には重要な違いがある。気液相転移は、液体系でおこる転移であるのに対し、ゲルの体積相転移は弾性体でおこる。気液相転移で相が共存するための自由エネルギーの増

加分は、気相と液相の界面エネルギーだけである。一方、ゲルの体積相転移では、膨潤相と収縮相が共存すると、各々の相が歪み、余分な弾性エネルギーが必要となる。この弾性エネルギーは界面エネルギーに比べればずっと大きい。実際、弾性エネルギーは、ゲルの体積に比例し、形状に依存する。したがって、ゲルの体積相転移は、膨潤相と収縮相の自由エネルギーが等しくなった点ではおこらない。相変化による自由エネルギーの減少分が、弾性エネルギーの増加分を凌駕する温度にならぬと体積相転移は開始しない。このために、膨潤相が収縮を開始する温度と、収縮相が膨潤を開始する温度は一般に異なっている。体積相転移については、これ以外、相転移がおこる時に、“潜伏期間”が存在したり、ゲルの表面や内部に様々なパターンが発生するなど様々な特徴的現象が存在することが知られている。

このような現象を調べるために、我々は、球形ゲルについて、ゲルの膨潤を記述する非線形拡散方程式を解き、体積相転移の特色を明らかにした。

半径 L_0 の球形ゲルを考える。基準状態で中心から、距離 R にあったゲル中の点が、時刻 t において中心から $r(R, t)$ の距離にあるとする。ゲルの歪みは、縦歪み $w_l = \partial r / \partial R$ と横歪み $w_t = r / R$ で与えられ、全体の自由エネルギーは次のように書ける。

$$A = \int_0^{L_0} a(w_t, w_l) 4\pi R^2 dR \quad (1)$$

ここで、 $a(w_l, w_t)$ は基準状態の単位体積あたりの自由エネルギーである。 a については、Flory の表式を用いた。

$$\begin{aligned} a(w_t, w_l) / k_B T &= v_1^{-1} (\phi_0 / \phi) [(1-\phi) 1 \ln (1-\phi) + \chi(T) \phi (1-\phi)] \\ &\quad + (v_0 / 2) [2 w_t^2 + w_l^2 - (1 + 2f) 1 \ln (\phi_0 / \phi)] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\phi = \phi_0 / w_l^2 w_t$ は高分子の体積分率、 $\chi(T)$ は高分子と溶媒の相互作用パラメータ、 v_0 は単位体積当たりの鎖の数、 f は鎖当たりのイオン基の数である。

r についての微分方程式は次のようになる。

$$\zeta \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_l(w_t, w_l)}{\partial R} + 2 \frac{\sigma_l(w_t, w_l) - \sigma_t(w_t, w_l)}{R} \quad (3)$$

ここで、 ζ はゲル中を溶媒が透過するときの単位体積当たりの摩擦係数、 $\sigma_l = \partial a / 2 \partial w_l$ 、 $\sigma_t = \partial a / \partial w_t$ はそれぞれ w_l, w_t に対する応力である。膨潤相と、収縮相が接触するところでは、 w_t は連続であるが、 w_l は不連続となる。二相共存の界面での境界条件は局所平衡の仮定より、次のようになる。

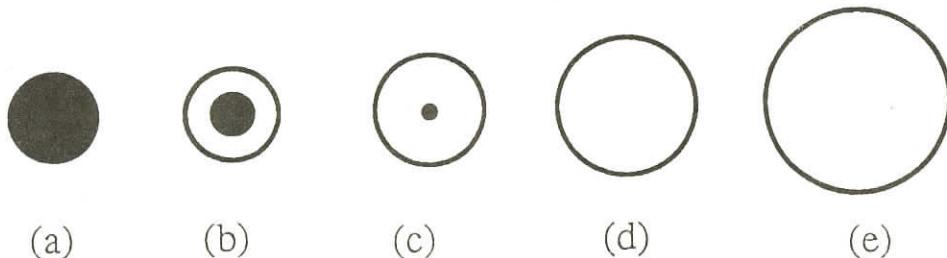
$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial a(w_t, w_l)}{\partial w_l} \right|_{w_l=w_{Ms}} &= \left. \frac{\partial a(w_t, w_l)}{\partial w_l} \right|_{w_l=w_{Mc}} \\ &= \frac{a(w_t, w_{Ms}) - a(w_t, w_{Mc})}{w_{Ms} - w_{Mc}} \end{aligned} \quad (4)$$

又、ゲルの表面には力が加わっていないので、

$$\sigma_1(w_t, w_1) = 0 \text{ at } R = L_0 \quad (5)$$

である。ゲルの膨潤または収縮は式(3)を式(4), (5)の境界条件のもとで解けばよい。

計算の結果得られた膨潤過程の様子の一例を図に示す。収縮相が膨潤するとき、膨潤相はゲル表面にあらわれ、二相の界面は次第に内側に進む。 $(a) \rightarrow (b) \rightarrow (c)$ 全体が膨潤相になっても、さらに膨潤が進行し $(d) \rightarrow (e)$ 、最終的な平衡状態になる。



文 献

- (1) T. Toamari and M. Doi, Macromolecules **28** 8334 (1995)

弱荷電高分子ゲルの体積相転移と相分離

京都工芸繊維大学繊維学部 柴山 充弘

1. 緒 言

ポリNイソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲルなどのような疎水基を持つようなゲルでは、温度上昇に伴い脱疎水和が起こり、収縮相への体積相転移を起こす。ここで、重合時にアクリル酸(AAc)などの解離性のコモノマーと架橋剤を混在させると疎水基と親水基を持つ弱荷電高分子ゲルとなり、親水基による静電相互作用およびドナン効果と疎水基による疎水相互作用の拮抗により非常に興味ある現象を示す。それらは、巨視的現象としては不連続体積相転移や相分離(マクロ相分離)であり、微視的現象としてはミクロ相分離である。そこで本講演ではソフトマターとして弱荷電高分子ゲルを対象とした小角中性子散乱(SANS)による構造研究の最近の成果を自己組織化の観点から考察した結果について報告する。

2. 体積相転移の現象論

体積相転移の現象論は古典的な膨潤平衡式[1]から説明され、弱荷電系ゲルでは架橋点間部分鎖当たりの対イオン数が大きくなると浸透圧の組成依存性が増し、不連続転移が現れる。[2]。

3. 体積相転移の微視的描像

近年まで相転移近傍での構造や濃度ゆらぎなどについての微視的描像は殆ど理解されていな

かったが、我々はNIPA/Ac共重合体ゲルおよび対応するホモポリマー（NIPA）ゲルの小角中性子散乱(SANS)を行い、様々な興味ある知見を得た。図1および図2はそれぞれほぼ等しい濃度をもつNIPAホモポリマーゲル ($\phi = 0.083$)とNIPA/Ac共重合体ゲル ($\phi = 0.107$)のSANS強度曲線を示す[3-5]。ここで q は散乱ベクトルの大きさ、 ϕ は体積分率である。温度の上昇と共にNIPAゲルの方は $q = 0$ での強度が発散していく様子がうかがえる。実際、散乱強度 $I(q)$ および相関長 ξ は

$$I(q) \sim \varepsilon^{-\gamma}, \quad \xi \sim \varepsilon^{-\nu} \quad (1)$$

の様に発散し、臨界指数は $\gamma \approx 1.2$ 、 $\xi \approx 0.6$ と求められている（3次元イジングの予想に近い）。ここで ε は換算温度 ($\varepsilon \equiv |T - T_c| / T_c$)である。これに対し、NIPA/Acゲルは温度の上昇に伴い、有限の q において散乱極大が現れる。この極大は温度がNIPAホモポリマーゲルの転移温度($T_c \approx 34.6^\circ\text{C}$)を越えたあたりから現れ始め、温度の上昇とともに著しい散乱強度の増大をしめす。これはNIPA/Acゲル中で有限の波長をもつ著しい濃度ゆらぎが形成されていることに対応する。一方、 T_c 以下では両者のゲルの散乱関数に殆ど差異はなく、 q に関する単純な減少関数となる。こうした現象を理解するには高分子性を考慮したDebye = Hückel理論が必要となる。

4. 高分子電解質のDebye = Hückel理論

弱電解質系高分子水溶液は無添加塩系において、添加塩がないために静電相互作用は遠距離に及び、静電プロブを形成する。[6]。こうした弱電解質系高分子を貧溶媒中に置くと、高分子鎖は凝集しようとするが、鎖上に存在する電荷のために偏折は抑制される。この凝集力と静電反発力が拮抗し、ミクロ相分離構造が発現することがBorue = Erukhimovichによって予言された（BE理論）[7]。散乱関数は

$$S(x) = S_0(x) \left[1 - \frac{S_0(x)}{x^2 + s + S_0(x)} \right] \quad (2)$$

と表される。ここで $S_0(x)$ は非荷電系高分子溶液の散乱関数

$$S_0(x) = \frac{1}{x^2 + t} \sim \frac{1}{1 + \xi^{-2} q^2} \quad (3)$$

で、Ornstein = Zernike型の散乱関数となる。 x 、 t 、 s 、はそれぞれ無次元化された還元散乱ベクトル、還元温度、還元荷電濃度である。この散乱関数 $S(x)$ の特徴を $S_0(x)$ と比較すると図3のようになる。良溶媒系 ($t > 0$)では $S_0(x)$ および $S(x)$ ともに x の単調減少関数となる。θ溶媒に近づくと $S_0(x)$ は発散する。しかし、弱荷電高分子溶液においては貧溶媒系 ($t < 0$)でしかも添加塩濃度が低い場合、図に示すような散乱極大が出現する。散乱極大の位置 q_m は解離度

α やポリマー濃度 ϕ , Debye 長 K^{-1} などに依存して変化する。この様な散乱は Candau らによってポリアクリル酸やポリメタクリル酸の水溶液などで実際に観測されている[8-10]。

BE 理論は弱荷電高分子の貧溶媒溶液についての理論であるが、図 2 に示したように弱荷電高分子ゲルにおいてよく適合する。この場合、図 1 が $S_0(x)$ 、図 2 が $S(x)$ に相当するのは言うまでもない。 $S_0(x)$ と $S(x)$ の関係は高分子ブレンドとブロック共重合体の散乱関数の比較に似ていて興味ぶかい[11]。また、ゲルへの BE 理論の適用の妥当性の検討については他を参照されたい[12]。

5. ミクロ相分離構造の温度, pH, 塩濃度依存性

弱荷電高分子ゲルのミクロ相分離構造は親水基の解離度やイオン雰囲気に大きく影響される。従って、ミクロ相分離構造の構造因子、例えば長周期 D は弱荷電高分子ゲルは温度のみならず、pH や塩濃度の関数となる。最近の解析によれば、 D は pH の増加、塩濃度の増加により小さくなること、またこの傾向は温度が高いほど著しいことが確認された[13]。

6. 体積相転移と相分離

ミクロ相分離構造を理解するためには、それをゲルの体積相転移やマクロ相分離（系の白濁化を伴う巨視的相分離）と関連づけて議論することが重要である。我々は動的弾性率に見られる転移[14]、DSC で観測される脱疎水水和吸熱ピーク[15]、動的光散乱の解析[16]などより、ミクロ相分離、マクロ相分離、体積相転移の関係を議論している。

7. 結語

以上、弱荷電高分子ゲルの体積相転移とミク

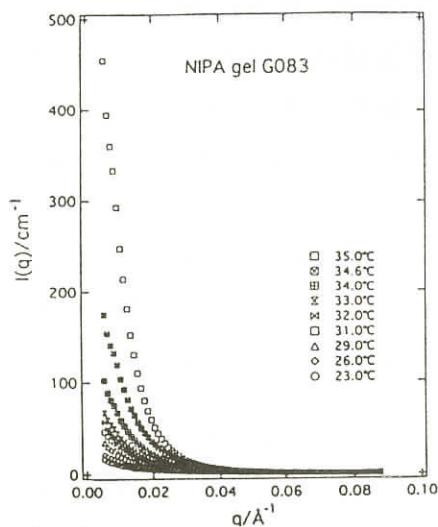


Fig.1 SANS intensity curves for NIPA homopolymer gel at different temperatures.

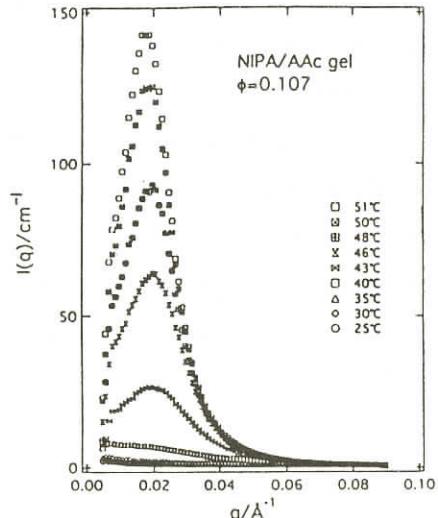


Fig.2 SANS intensity curves for NIPA/Ac homopolymer gel at different temperatures.

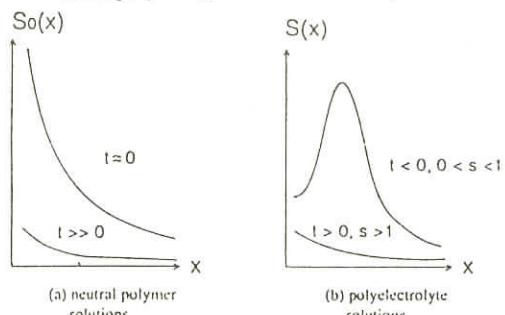


Fig.3 Schematic representation of the structure factor for (a) neutral polymer solutions and (b) polyelectrolyte solutions.

口相分離構造を小角中性子散乱の結果と、静的散乱関数についての理論を中心に述べた。強い収縮力（脱疎水水和）と強い斥力（静電反発とDonnan膜電位）の拮抗により、ナノオーダーの構造が形成され、これが解離度や温度、塩濃度などで制御できる。このことはソフトマターの自己組織化における疎水性相互作用と静電相互作用の重要性を示すもので、将来のナノストラクチャーの構築と制御に大きな指針を与えるものと考える。

参考文献

- 1) Flory, P.J. : "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, New York(1957)
- 2) S.Hirotsu, Y.Hirokawa, and T.Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1392(1987).
- 3) M.Shibayama and T.Tanaka, *Adv. Polym. Sci.*, **109**, 1(1993).
- 4) M.Shibayama, T.Tanaka, and C.C.Han, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6829(1992).
- 5) M.Shibayama, T.Tanaka, and C.C.Han, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6842(1992).
- 6) A.Khokhlov, *J.Phys. A ; Math. Gen.*, **A13**, 979(1980)
- 7) V.Borue and I.Erukhimovich, *Macromolecules*, **21**, 3240(1988).
- 8) F.Schosseler, F.Ilmain, and S.J. Candau, *Macromolecules*, **24**, 225(1991).
- 9) F.Schosseler, A.Moussaid, J.P. Munch, and S.J. Candau, *J.Phys. II France*, **1**, 1197(1991).
- 10) A.Moussaid, F.Schoesseler, J.P. Munch, and S.J. Candau, *J.Phys. II France*, **3**, 593(1993).
- 11) “高性能ポリマーアロイ”，高分子学会編，丸善(1991).
- 12) M.Shibayama and T.Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9392(1995).
- 13) M.Shibayama, F.Ikkai, S.Inamoto, and S.Nomura, C.C.Han, *J. Chem. Phys.*, in press (1996.9).
- 14) M.Shibayama, M.Morimoto, and S.Nomura, *Macromolecules*, **27**, 5060(1994).
- 15) M.Shibayama, S.Mizutani, and S.Nomura, *Macromolecules*, **29**, 2019(1996).
- 16) M.Shibayama, Y.Fujikawa, and S.Nomura, *Macromolecules*, in press.

中性子小角散乱法による両親媒性高分子ミセルおよびイオン性高分子の構造解析

京大・院・工・高分子 松岡秀樹

山岡仁史

疎水基と親水基がブロック状に結合した高分子は、界面活性を示し、両親媒性高分子、高分子界面活性剤などと呼ばれる。両親媒性高分子は、疎水性相互作用など分子間相互作用の結果として、水溶液中でミセル、有機溶媒中で逆ミセルを形成する。近年の高分子合成技術の進歩により厳密にブロック鎖長を制御した種々の両親媒性高分子を合成することが可能となった。形成されるミセルの大きさ、形状等は鎖長および親水部と疎水部の鎖長比に大きく依存すると期待され、これらを詳細かつ系統的に調査することは、分子間相互作用の定量的評価に大きく寄与すると期待される。ミセル粒子は均一ではなく、疎水部からなるcoreおよび親水部からなるshellのいわゆるcore-shell二重構造を有しており、X線小角散乱(SAXS)では粒子内の干渉効果により構造決定が困難な場合が多い。部分重水素化試料を用いた中性子小角散乱法(SANS)によればcontrast variation法が可能となり、core-shell構造の厳密な決定が可能となる。本研究では、種々の両親媒性高分子が形成するミセルの構造をSANSを中心とした種々の手法により解析し、その鎖長依存性等を検討した。また、イオン性高分子は、その強い静電的相互作用により、溶液の構造性、動的な性質に特異な現象が観察される。最近の研究によりこれらには、カウンターイオンの役割が大きなことがわかっている。本研究では、カウンターイオンの役割を明らかにする上で最も重要な基礎的知識である高分子イオン周りのカウンターイオンの分布状態を、SANSにより直接評価した

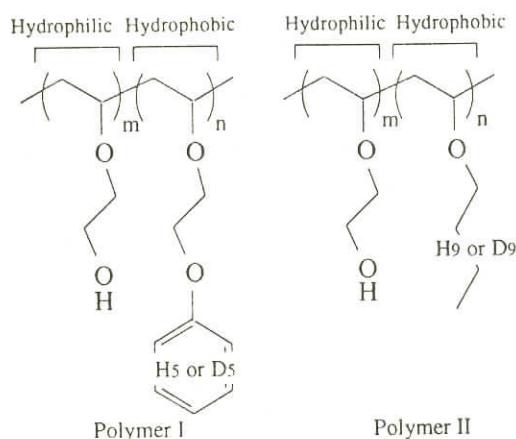


Figure 1. Examples of amphiphilic block copolymers of vinyl ethers.

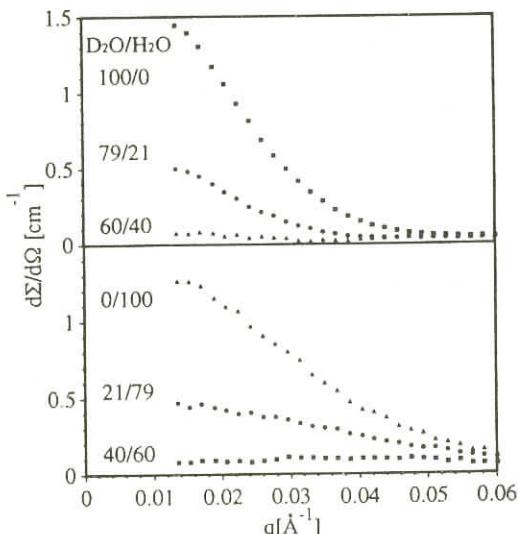


Figure 2. SANS profiles of Polymer II in different solvent systems.

結果についても述べる。

両親媒性高分子のミセル形成挙動

われわれは、種々のビニルエーテル系およびオキサゾリン系両親媒性高分子の溶液中におけるミセル形成挙動をSAXS, SANSおよび動的光散乱(DLS)により詳細に調査している。⁽¹⁾ 図1に、代表的なビニルエーテル系両親媒性高分子の例を示した。以後、親水鎖の重合度を m 、疎水鎖の重合度を n とする。

図2は、疎水鎖部分を重水素化したPolymer II, $m:n=50:7$ 水溶液のSANS曲線である。小角領域に強い散乱が見られることから、ミセル形成が示唆される。また、これは溶媒として重水と軽水の混合物を用い、その分率を変化させるcontrast variation測定を行ったものであるが、重水100%から軽水の分率が増加するにつれ、散乱強度は減少し、極小を示した後増加に転じる傾向が見られる。そして、この極小前後で散乱プロファイルが変化している。これは散乱体粒子が均一ではないことを示し、ミセルのcore - shell構造性を支持している。これらのSANS曲線をcore - shell構造モデルからの散乱曲線とのフィッティングを試みたところ、shellの散乱長密度を一定と仮定すると満足な一致が得られなかった。そこで、shell部には溶媒である水分子が一定量含まれており、shell全体の平均の散乱長密度が溶媒のD₂O/H₂O比率に対応して変化していると考えてフィッティングを行った。その結果、SANS曲線は球状のcore - shellモデルで良く再現され、最適パラメータは、core半径 : 36 Å, shell厚さ : 47 Å, shell中の水の体積分率59%などと決定された。また、このモデルは、SANS曲線からGuinier法によりもとまる見かけの回転半径Rgのコントラスト依存性も良く説明できた。

種々の高分子に対して、ミセル構造の鎖長依存性を調査したところ、現時点では、次の項目が両親媒性高分子ミセルに一般的な傾向と考えられる。(i)濃度依存性は顕著ではない、(ii)親水鎖長 m が十分なとき球状ミセルを形成し、その大きさは親水鎖長には大きく依存しない、(iii)親水鎖長 m が一定で疎水鎖長 n が大きくなると、ミセルは大きくなり、形状が球状から楕円体状に転移する。現在、これらの傾向の普遍性調査のため、さらに系統的な研究を続行中である。

イオン性高分子におけるカウンターイオン分布の直接評価

イオン性高分子は大きなディメンジョンを有する高分子イオンと反対符号の電荷を持ち小さなカウンターイオンの複合体である点および分子間(内)に強い静電的相互作用が存在することが大きな特徴であり、他には見られない特異な性質を示す。溶液中や分散液中での構造形成、特異な拡散挙動などがその例である。従来、これらの特異挙動は分子間の静電的反発力で説明できるとの立場が存在したが、最近のわれわれの研究^(2, 3)などから、カウンターイオンが重要な役割を果たしている可能性が示唆されるようになった。高分子イオン周りのカウンターイオン分布は、Poisson - Boltzmann方程式で記述されるとされるが、実験的困難さから直接的な実験データは得られていなかった。最近、われわれは、internalおよびexternal contrast variationを駆使し

たSANS法によれば、カウンターイオンからの散乱を十分検出でき、高分子イオン周りのカウンターイオン分布を直接評価できることを示した。⁽⁴⁾

図3は、dodecylsulfate球状ミセルのSANS曲線である。曲線2および3は重水中のデータであるが、カウンターイオンであるtetramethylammoniumがD体、H体と異なっており、それに基づくSANSプロファイルの違いが見て取れる。また、曲線1は溶媒のD₂O/H₂O比率をミセルのcore部にmatchさせてあり、shell部とカウンターイオンからの散乱のみをdetectしたものであり、大きくプロフィールは異なっている。図4は、これらのデータをモデルフィッティングして得られた散乱長密度分布である。ミセルの会合数、大きさ、水和数などのミセル構造パラメータに加え、カウンターイオンの分布状態が直接検出されている。

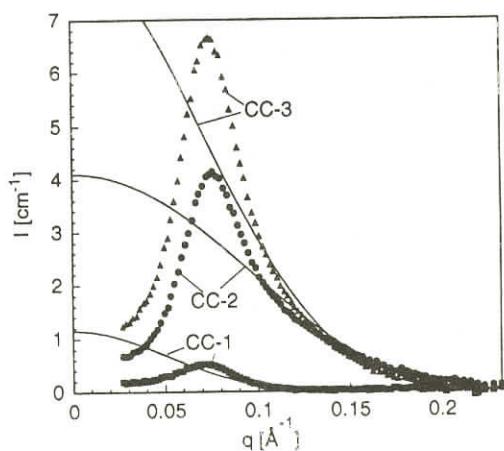


Figure 3. $I_{\text{exp}}(q)$ (■, ● and ▲) and calculated $n_p P(q)$ (solid lines) of 6vol% samples at three contrast conditions plotted against scattering vector q .

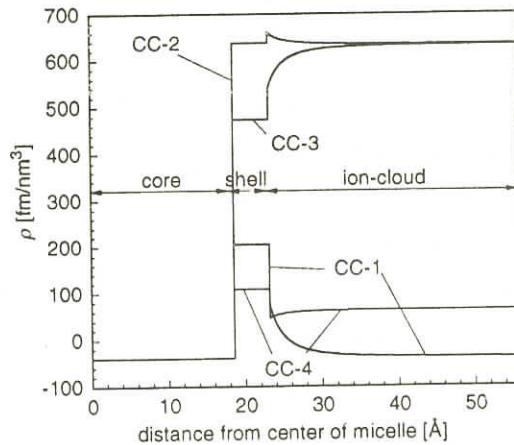


Figure 4. Calculated scattering length densities ρ of 6vol% samples as functions of the distance from the center of a micelle r at four contrast conditions.

References

- (1) H.Yamaoka, H.Matsuoka, K.Sumaru, S.Hanada, M.Imai, G.D.Wignall, *Physica B*, **213 & 214**, 700 - 702(1995).
- (2) H.Matsuoka, T.Harada, H.Yamaoka, *Langmuir*, **10**, 4423 - 4425(1994).
- (3) H.Matsuoka, H.Morikawa, H.Yamaoka, *Colloids and Surfaces, A*, **109**, 137 - 145(1996).
- (4) K.Sumaru, H.Matsuoka, H.Yamaoka, G.D.Wignall, *Phys. Rev. E*, **53**, 1744 - 1751(1996).

中性子スピニエコー法とソフトマターのダイナミックス

広島大学総合科学部 武田 隆義

1. 中性子スピニエコー法

原研JRR-3Mの冷中性子導管C2-2ポートに東大物性研の中性子スピニエコー分光器(NSE)を建設し、整備中である¹⁾。この装置のダイナミックレンジは散乱ベクトル $Q = 0.005 \sim 0.3 \text{ Å}^{-1}$ 、エネルギー $E = 10 \text{ neV} \sim 30 \mu \text{eV}$ である。空間領域 $10 \sim 10^3 \text{ Å}$ 、時間範囲 $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ s}$ にわたる物質の動的な振舞い、すなわち、原子の大きさに比べて大きい系のゆっくりしたスローダイナミックスを明らかにすることができますので、ソフトマターの研究者から大きな期待が寄せられている。

中性子スピニエコー法の原理は1972年にハンガリーのMezeiにより提唱された中性子非弾性散乱法で、試料での遷移エネルギーに関して最高の分解能をもつ²⁾。エネルギーの物差しとして、歳差磁場中の中性子スピニのラーマー歳差運動の回転の位相を用い、幅広い波長分布の中性子に対してスピニエコー収束を利用して中性子強度を落とさずに、neV程度の非常に高いエネルギー分解能で中性子非弾性散乱を測定できる。中性子スピニエコー法では散乱ベクトル Q と相関時間 t に依存した中間相関関数 $I(Q, t)$ が、

$$I(Q, t) = N^{-1} \sum_{k,l} \langle \exp[iQ \cdot r_k(t)] \exp[-iQ \cdot r_l(0)] \rangle$$

直接測定される。ここで、 $\langle \rangle$ は温度 T におけるアンサンブル平均である。ソフトマターのスローダイナミックスでは、散乱関数 $S(Q, \omega)$ より $I(Q, t)$ のほうが便利である。 $S(Q, \omega)$ は $I(Q, t)$ を時間に関してフーリエ変換したものである。粒子がブラウン運動により拡散係数 D で拡散しているような単純な系では、 $I(Q, t)$ は、

$$I(Q, t) = I(Q, 0) \exp(-\Gamma(Q)t), \quad \Gamma(Q) = DQ^2,$$

である。これはローレンツ型の散乱関数 $S(Q, \omega) = (h/2)^{-1} \Gamma / (\Gamma^2 + \omega^2)$ 、と同等である。

2. 応用例

中性子スピニエコー法は1980年頃にはフランスのグルノーブルのILLのIN11で実用化された。以来これを用いた高分子や生体物質などのソフトマテリアルでのスローダイナミックス研究において多くの貴重な成果が得られた。これらのうち代表的なものを紹介する。

1) 高分子のガラス転移のダイナミックス³⁾

モード結合理論の予言どおりエルゴート-非エルゴート転移が観測されて注目をあびている。スピニエコー法で最近最も活発に研究されている分野である。

2) 絡み合い高分子のレプテーション⁴⁾

絡み合い高分子のなかで 1 本の高分子鎖の運動が、仮想的な管の中を蛇が這い回るようなレブテーション運動であることを実験で直接的に検証することに成功した。

3) マイクロエマルジョンドロップレットの形状ゆらぎ⁵⁾

$\Gamma(Q)$ はドロップレットの並進拡散の項 DQ^2 と変形拡散項 $\Gamma_{def}(Q)$ に分離できる。 $\Gamma_{def}(Q)$ の解析からドロップレットの変形の復元力は主として、界面エネルギーによるものでなく、曲げ弾性エネルギーによるものであることが判明した。

4) 脂質膜の波状運動⁶⁾

液晶 SmA 相では $\Gamma(Q)$ は Q^2 に比例するが、自由な膜の過減衰振動の分散関係としては Q^3 に比例すると考えられる。脂質膜のラメラ相では $Q^{2.5}$ に比例する結果が得られた。界面活性剤系のラメラ相のダイナミックスとの関連も紹介する。

3. 装置の現状と将来への展望

グルノーブルのILLの中性子スピニエコー分光器IN11に続き 2 番目のフランスのサクレーのLLBの中性子スピニエコー分光器MESSも最近、成果を出し始めた⁷⁾ 3 番目となる物性研の本装置は一対の最適磁場形状をもつ歳差コイルを備えている点で画期的であり、ビームサイズ30φ mmでも磁場積分不均一性をスパイラルコイルによって補正することができ、フーリエ時間 $t = 25\text{ ns}$ に対しても NSE シグナルの振幅がほとんど減少しないという素晴らしい性能を示している。問題は中性子強度がまだ弱い点にある。C2-2 ポートは中性子導管端でないため、中性子ビームを曲げて取り出さなければならない。このため、中性子強度を 1 衍以上損失している。設計では、試料からの拡がった散乱中性子を 2 次元位置敏感検出器で取り込むことで中性子強度の増強を目指している。

昨年度、水-AOT-n-decane 系のマイクロエマルジョン・ドロップレット相について、NSE 実験により拡散係数の Q および温度依存性を求め、ドロップレットの並進および変形運動について調べ、これらの両親媒子系液体の構造の動的ゆらぎの測定が現在の強度でも可能であることが明らかになった。平成 7 年度は中性子強度を上げるため ILL(Grenoble), HMI(Berlin), KUR(熊取)との協力開発によりモノクロメータを改良し、2 次元位置敏感検出器と大面積アナライザ等の整備を行っており、平成 8 年度は現状より 1 衍以上の測定強度増大が期待出来る。最終的には現状より 2 衍の中性子強度の増強を目指している。平成 8 年度には C2-2 ポートを NSE が専用に使用できる。このためにマシンタイムの増大とともに、入れ替え、調整の労力が軽減され、NSE の整備と実験の効率が著しく改善される。これによって、ソフトマターのスローダイナミックスの研究にこの分光器が威力を發揮することが期待できる。

1) T.Takeda et al:Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **364** (1995) 186.

2) F.Mezei(ed.):Neutron Spin Echo(Springer - Verlag, Berlin, 1980).

3) 金谷利治他: 固体物理 第29巻 第4号(1994)303.

- 4) D.Richter et al: Phys. Rev. Lett. **64**(1990) 1389.
- 5) B.Farago et al: Phys. Rev. Lett. **65**(1990)3348.
- 6) W.Pfeiffer et al: Europhysics Lett. **23**(1993)457.
- 7) M.Monkenbusch et al:Physica B **213 & 214** (1995)707.

蛋白質の非天然状態の構造および折り畳みに伴う動力学の変化

大阪大学理学部宇宙地球科学科 片 岡 幹 雄

蛋白質は遺伝情報の最終産物であり、生体における機能分子である。ほとんど全ての生命現象には、その素過程を担う蛋白質分子が存在している。従って、蛋白質の理解は生命の分子的基礎を理解するために最も本質的であるといえる。遺伝子に記録されているのは、蛋白質の一次構造、即ちアミノ酸配列情報のみである。にもかかわらず、遺伝情報に規定されたアミノ酸配列を持つポリペプチドが細胞内で合成されると、自発的にその固有の立体構造に折り畳まれ、機能を発現するようになる。さらに、分子間の相互作用などによって、より高次の構造やシステムまでもが構築される。細胞内や生体で蛋白質の構造や機能、あるいは生体のシステム構築を規定するためには、アミノ酸配列情報を与えるだけでよいのである。しかし、我々は未だアミノ酸配列が立体構造を決定し固有の機能を発現する仕組み、蛋白質の設計原理、を理解していない。蛋白質の設計原理の理解は、疑いなく現代生物科学の中心課題の一つである。

蛋白質研究が他の物性研究と大きく異なる点は、蛋白質研究においては常に一分子の構造や振る舞いが問題にされるという点である。たとえ測定が多くの分子を対象に行われていても、念頭にあるのは一分子の振る舞いである。一分子で生体機能を担うからである。一方、システム構築や形態形成との関連では、蛋白質分子間の相互作用により作られる様々な状態、例えばゲル、なども研究の対象となるが、ここでも分子認識などで、蛋白質一分子の振る舞いが重要な役割を占めることは言うまでもない。

我々は、変性状態や折り畳み中間体などの非天然状態の構造に着目して、アミノ酸配列が立体構造を決定する仕組み、いわゆる蛋白質折り畳み問題に取り組んでいる。蛋白質の天然立体構造の安定性は、非天然構造との自由エネルギー差で決定され、折り畳みの経路を決定するためには中間体の同定とその構造を明らかにすることが本質的であるため、非天然構造の研究は天然構造の研究と同等の重要性を持っている。天然立体構造はX線結晶構造解析やNMR溶液構造解析により、原子レベルの分解能で決定することができる。一方、非天然状態は様々なコンフォメーションのアンサンブルであり、結晶化は望めずまたNMRの適用にも限界がある。また、非天然状態は、実験的には変性状態として実現している。一般には、変性のために、低pHや高pH(酸変性、アルカリ変性)、低温や高温(熱変性)あるいは高濃度の変性剤の添加(変性剤変性)など生理的条件から大

きくはされた溶媒条件が必要となる。我々は、二つの観点から研究を進めてきた。一つは生理的条件下で非天然構造をとり、かつ天然構造に巻き戻す能力を持ったモデル系を作ること、他は非天然構造の特徴を抽出することである。

後者について、我々は、溶液散乱法が非天然状態の構造を記述するために優れた手段であることを示してきた。我々は、X線を利用しているが、条件や試料によっては中性子が有効な場合もあり、事実フランスのグループは中性子散乱により興味深い結果を報告している。我々は、X線溶液散乱により様々な蛋白質の様々な変性状態の構造を調べてきた。コンパクトな変性状態で、球状蛋白質に共通の折り畳み中間体と考えられているモルテングロビュールについて、その構造の特徴を明らかにし、形成要因を考察した。この状態は厳密に定義された構造状態でありながら、その実体は多様であることが明らかになった。一方、酸変性や変性剤変性など高度な変性状態はこれまでランダムコイルとして一括されていたが、それぞれに異なる構造状態であり、それぞれの状態間を転移しうることが明らかとなった。熱変性状態と変性剤変性状態はCDやNMRでは識別できないが、溶液散乱ではその違いが明瞭に示される。

Staphylococcal nuclease(SNase)はAnfinsen(蛋白質折り畳み分野でのノーベル賞受賞者)以来、折り畳みのモデル蛋白質として広く利用されてきた蛋白質である。我々は、SNaseのC末より13残基を欠損したフラグメントは、生理的条件下で非天然構造をとっているが、阻害剤pdTpを加えると天然構造に巻き戻すことを見いだした。つまり、このフラグメントは生理的条件下での折り畳み研究のモデル物質とみなせる。フラグメントは実験的に実現できる変性状態よりはるかにコンパクトであり、モルテングロビュールとよく似た構造的特徴を持っている。また、その散乱関数は球状蛋白質の性質と、鎖状構造の性質を合わせ持っている。我々は疎水的コアと揺動する部分からなっていると推測している。この様な構造的特徴を持つ状態は折り畳みの極めて早い段階で形成される状態であると考えられる。

生理的条件下で非天然構造をとるモデルができたことで、動的性質の差を研究する可能性が出てきた。蛋白質の機能にとって、その動的性質が本質的であることが、理論的研究から示唆されている。郷らのBPTIの基準振動解析による研究によれば、基準振動は 4 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} の範囲に分布しているが、大部分が 200 cm^{-1} 以下に集中している。また、 α 炭素の位置の揺らぎに寄与する基準振動の解析から、アミノ酸配列依存性を示すのは 30 cm^{-1} 以下の基準振動であり、それ以上の振動数の基準振動は全ての α 炭素の揺らぎに同等に寄与することが示されている。蛋白質の機能は一定のアミノ酸配列によって決まるから、機能に関与する動的性質は 30 cm^{-1} 以下の低いエネルギーの振動モードであるといえる。この様な低エネルギーの振動モードの研究では、中性子非弾性散乱が有効である。また、低エネルギーの振動モードが機能にとって重要であるならば、折り畳まれることによって初めて獲得されるのではないかと期待される。折り畳みによる動的性質の変化の研究にとってもSNase フラグメントは有用である。

現在、野性型SNase 及びフラグメントについて中性子準弾性・非弾性散乱測定を行っている。非弾性散乱スペクトルから求めた状態密度には全長のSNaseとフラグメントで差が観測されている。100cm⁻¹以下の低エネルギーの振動モードの数は全長の蛋白質の方が多そうである。また、準弾性散乱領域のスペクトルの温度依存性を調べている。これまでのILLの研究では機能を持つ水和した状態では、いわゆるガラス転移が観測されるが、機能をもてない非水和の状態ではガラス転移が観測されないと報告されている。弾性散乱強度の角度依存性から求めた平均自乗変位の温度依存性を見ると、全長の蛋白質では200K近傍で転移が見られるが、フラグメントでは余り顕著ではない。測定にはKENSのLAM分光器を用いているが、一年に数スペクトルを得るのが限度であり、測定は未だ継続中である。また、昨秋よりILLのIN 5を用いた測定を開始している。

講演では、SNase フラグメント及び様々な蛋白質の非天然状態の構造の特徴、またSNaseを用いた中性子非弾性散乱による研究の現状を紹介したい。

オリゴペプチドの超二次構造に関する研究

名工大・工 岡林博文
平田裕人
石田真
高エネ研B S F 古坂道弘

【序】

ポリペプチドには、物理化学的に安定な二次構造として α ヘリックス型、 β シート型などが知られており、赤外吸収やラマン散乱、核磁気共鳴などの多くの方法を用いて詳細に調べられている。また蛋白質中には、超二次構造と呼ばれる、更に複雑な二次構造の会合体が存在することも明らかにされている。ポリペプチドや蛋白質の物性を研究する上で、より単純なオリゴペプチドを用いた研究は重要である。特にその希薄溶液中における会合体構造に関する研究を行うことは、高濃度領域でのより高次の会合形成の基礎的な知見を得るために重要な分野であると考えられる。我々は正確な残基数を持つN-アシリル-オリゴ

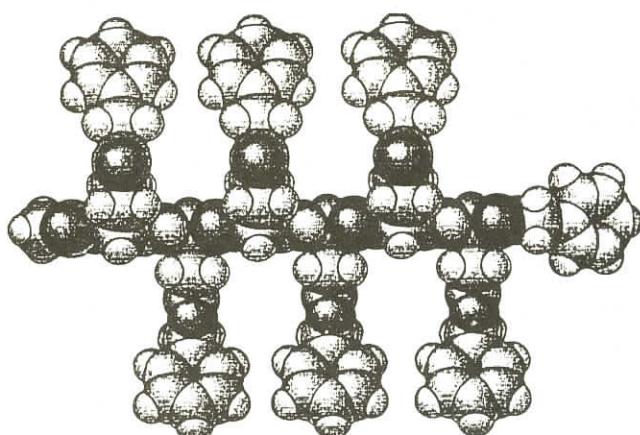


Fig.1 Structure of N-acetyl-L-glutamic acid hexamer α, γ -benzyl ester (A6Z)

ペプチドを合成し、溶液中における会合に伴う二次構造変化の残基数依存性等の研究を行ってきた。本研究の目的は、より複雑な二次構造の発現過程と残基数の相関を研究することである。

本研究では、正確な残基数を持つN-アセチル-オリゴ- γ -ベンジル-L-グルタメイト(以下AnZ, n:ペプチド残基数,A6Zについての構造をFig.1に示す)の1,4-ジオキサン(以下DOX),ベンゼン溶液中における会合構造をIR,小角中性子散乱, 小角X線散乱を用いて決定、考察する。

【実験】

AnZ(n=4~8)は逐次延長法を用いて合成した。

AnZの1,4-重ジオキサン(DOX-d8, Aldrich Chemical Company, 同位体純度98.5%)溶液の小角中性子散乱測定には、高エネルギー物理学研究所スター利用施設の小角中性子散乱装置SANを用いた。サンプルはPath 1mmの石英セルに入れ、サンプル-ディテクター間距離は3m,測定温度は23°Cとした。

AnZのベンゼン溶液の小角X線散乱測定には、高エネルギー物理学研究所の放射光利用施設の酵素回折計BL-10Cを用いた。サンプルはPath 1mmの石英セルにいれ、カメラ長はmedium, 測定温度は25°Cとした。

【結果と考察】

本文では一例としてA6Zのジオキサン溶液についての結果を示す。A6ZのDOX溶液のIR測定から(Fig.2),会合体中におけるA6Z分子は β シート構造で存在し、会合体はその β シートが一次元的に積み重なることにより形成され、さらに重なりあう β シートは互いに逆平行であることが推定された。この会合体の形状を決定するために小角中性子散乱の測定を行った。SANの測定結果をFig.3に示す。

J.N.Israelachvili⁽¹⁾は、i個のモノマーからなる会

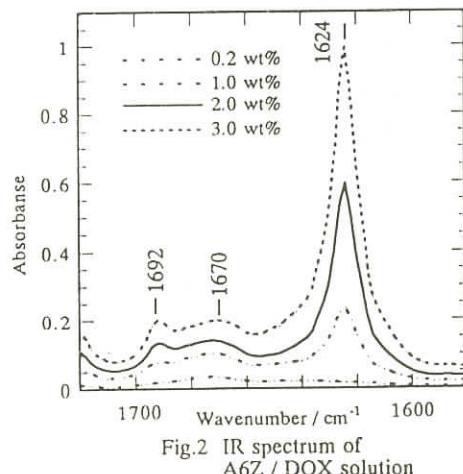


Fig.2 IR spectrum of A6Z / DOX solution

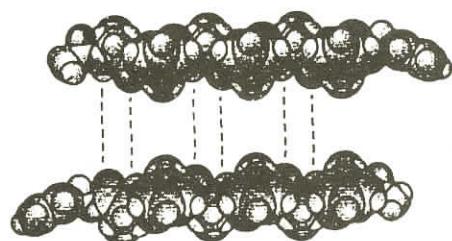


Fig.3 Antiparallel β -sheet structure

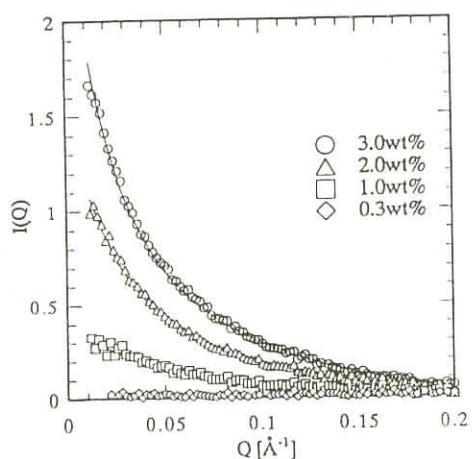


Fig.4 SAN spectrum of A6Z / DOX_{d8} solution

合体の会合数の分布関数 P_i (distribution function) が、会合体溶液中において一個のモノマーを溶媒中の会合体に結合させる自由エネルギー αkT (すなわち、会合体中におけるモノマー-モノマー結合エネルギー, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) によって式(1)のように記述できることを熱力学的に示した。

$$P_i = i \left(1 - \frac{1}{\sqrt{f} e^\alpha} \right)^i e^{-\alpha} / f \quad (1)$$

f : A6Z の溶液に対するモル分率

また、 P_i が一次元および二次元会合体では多分散性を示し、三次元会合体では平均会合数の平方根にはほぼ等しい標準偏差をもった正規分布に近い分布 (すなわち単分散性) になることを示した。以上のことから考慮して、AnZ 会合体は厚さ H の円盤型のモノマーが積み重なって形成されると仮定し、その半径 r と数平均会合数 n_n をフィッティングパラメータとして小角中性子散乱スペクトルの解析を行った。会合数 i の会合体についての形状関数 $P_i(Q)$ は式(2)のものを用いた。

A6Z/DOX-_{d8} 溶液についての結果を、Table.1 に示す。

$$P_i(Q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(Q(H_i/2) \cos \beta)}{Q^2(H_i/2)^2 \cos^2 \beta} \frac{4 J_1^2(Qr \sin \beta)}{Q^2 r^2 \sin^2 \beta} \sin \beta d\beta \quad (2)$$

$J_1(Qr \sin \beta)$: 一次の Bessel 関数

Table I A6Z/DOX-_{d8} 溶液の数平均会合数 n_n 、会合体中におけるモノマー-モノマー間結合エネルギー αkT

濃度 [wt%]	n_n	αkT [kJ/mol]
1.0	10	30
2.0	16	30
3.0	18	30

参考文献

- (1) Intermolecular and Surface Forces second edition, Jacob. N. Israelachvili, Academic Press

植物ウイルスの微細構造の解明

食品総合研究所 佐野 洋

農園芸作物の植物ウイルス病による被害は甚大であるが、系統的な防除法は確立していない。そのためには、植物ウイルス病の防除・治療を目標とした基礎的な研究が必要である¹⁾。植物ウイルスは構成する蛋白質の種類が各々のウイルスで異なるために、特定の抗ウイルス剤の開発は、エイズと同じように、難しいとされている。しかし、ウイルス感染の機構を基礎レベルから解明することは新しくて、強力な抗ウイルス剤を開発するための重要な知見を与える。植物ウイルスが感染する初期段階ではウイルス粒子と原形質膜との相互作用が非常に重要であり、その作用機構及びウイルスの溶存状態を詳細に解明することは防除法の立場から重要な課題となっている²⁾。

ウイルスは細胞より小さく、遺伝情報をもった核酸とそれを包む外被蛋白質から成る。ウイルス自身は、物質交代やエネルギー交代ができず、他の生物の細胞内でのみ増殖する。ウイルスは寄生できる細胞に附着すると感染し、細胞の働きを自身の核酸と外被蛋白質の合成に切り換えて増殖する。生育したウイルスは細胞から外に出てくる。ウイルスの増殖のしくみを解明することは生合成の神秘を解くことであり、今日の生命工学における中心的課題の一つである。

従来の遺伝子操作法では化学的構造分野の手法が一般に用いられ、測定が破壊的で、生体中の生理条件とは異なる手法が多くかった。また、結晶構造解析や電子顕微鏡などによる物理的構造解析法では、生理条件下の構造特性とは非常に異なる構造を観察している場合が多い。生命現象を解明する上で、複合高分子の内部構造を非破壊的に、生体中と同じ状態のまま分子レベルから解明する一つの方法として散乱法が適している。そこで、我々は散乱法を用いて植物ウイルスの微細構造の解明を行っている。

1) タバコモザイクウイルス (TMV) 核酸分子の内部構造

TMVはウイルスの内部にラセン構造をした一本の核酸分子があって、そのまわりを外被蛋白質がとりかこんだ、半径9nm、長さ300nmの棒状ウイルスである。核酸分子は半径2nmの中心にラセン状構造を取っていると考えられているが詳細な構造は解明されていない。核酸分子が外被蛋白質と接する境界領域部分で、蛋白質分子が高次の構築構造をとっている所にできる、いわゆる「みぞ」構造部分の中にラセンをまいているという結晶構造よりの知見（知見と言うよりもむしろ推測）があるだけである。

しかし、蛋白質分子と核酸分子とが再構成する初期の核形成反応段階でできる二重円板状ディスク（外被蛋白質分子34個が会合して、一枚の円板状に17個会合した二重円板状構造のもの）の溶液構造ではその様な構造をとっていない⁴⁾。ウイルス再構成の伸長反応段階ではこれらの核形成の円板状ディスク粒子がさらに伸長するだけの反応である。生理学的条件と同じ溶液中では結晶構造から推定される構造をとっているのか、あるいは溶液中では結晶という空気中とは異なる

特異な構造性をとっているのかどうかの構造特性については解明されていない。我々はこの TMV の再構成機構を中性子と X 線の小角散乱測定によって経時的に追跡した。ただ、 TMV の形成速度は数十分のオーダーであるので、直接粒子形成過程の追跡は困難である。TMV の粒子形成は 0.1M リン酸緩衝液(pH 7.2) 中、20°C では進行するが、5°C では進行が完全に抑えられることが判っているので、5°C における低温ケンチング法によって TMV 粒子形成の経時変化を追跡した。X 線溶液散乱法(SAXS) の散乱曲線より求めた回転半径の増加は 20°C が最も急激で、TMV 再構成に必要な二重ディスクはこの温度で最も存在比が高く、25°Cになると二重ディスクが更に会合するため二重ディスクの存在比が低くなることに対応した結果を示した³⁾。中性子散乱は日本原子力研究所東大物性研の SANS-U を用いた。実験では、100% D₂O 中での測定しか行っていながら、慣性半径の時間依存にともない増大する傾向は SAXS 同様の結果が得られた。目下、核酸分子だけの溶液物性についても検討している所である。

2) サザンビーンモザイクウイルスの内部構造

サザンビーンモザイクウイルス (SBMV) は米国南部諸州に分布するのでこの名前がある。SBMV は純化が容易な球形ウイルスで、分子量は 6.6×10^6 で、約 79% の蛋白質と 21% の核酸よりなる。SBMV は緩衝液の種類に依存してコンパクトな状態と膨潤した状態をとることができる。今回は、まず始めての試みとしてコンパクトな状態での SBMV の内部構造について検討した。

レーザー光散乱法、および溶液 X 線小角散乱法による通常の条件下では、SBMV は生理状態と同じ溶媒の条件下ではコンパクトな球形分子で、その直径は 27.9 nm であった。しかし、分子全体としては等方性ではなく、蛋白質と核酸分子の配列の仕方でおこる屈折率の光学異方性構造をしていることが解明されている⁵⁾。

中性子散乱法による測定は、D₂O/H₂O = 100%, 80%, 60%, 0% 下での実験を行った。球形分子特有の周期的なピークが 3 次まで観測された。また、コントラスト変調法で若干異なる散乱曲線が得られたことは、表面にある蛋白質分子と、内部にある核酸分子との境界領域では両者が入り乱れた構造をしていることを反映している。詳細な解析については当日報告する。

- 1) 佐野洋 : Macromol. Symp. **99**:239 - 242(1995)
- 2) 佐野洋 : 蛋白質・核酸・酵素, **29**:2121 - 2129(1994)
- 3) 佐野洋他 : Biophys. Chem. **55**:239 - 245(1995)
- 4) 佐野洋他 : J. Biochem. **115**:1058 - 1063(1994)
- 5) 佐野洋 : Biopolymers **33**:69 - 74(1993)

「核スピン偏極によるソフトマターの研究」

-生体超分子系への応用（最近の展開）-

群馬大学工学部 平井光博

中性子弹性・非弹性散乱の有用性はソフトマターの研究においても広く知られていますが、生体系の研究では多数の構成成分（分子）間の相互作用の結果現われる生理的機能の研究に関心と重点が置かれているため、強力なプローブである中性子を十分に生かしているとは言い難いように思われます。1970年代から1980年始めにかけて、中性子弹性散乱によるヌクレオソーム（真核生物染色質繰り返し構造単位）やリボソール30Sサブユニット（タンパク質合成複合体）の構造解析と言う生物学的にも極めて重要な仕事が行われ、また、中性子非弹性散乱を用いたヘキソキナーゼ（ATP 酸化触媒酵素）の熱振動に関する先駆的な実験も行われました。その後、放射光X線の利用の一般化、多次元NMR、電子顕微鏡技術の進歩、AFMなどのマイクロプローブ走査顕微鏡の開発等により、構造生物学の研究者の研究手法も生体構成成分と同様に多岐に渡っています。特に、第三世代の放射光ESRF(仏), APS(米), SPing-8を含め各地で光源が続々建設・稼働をはじめています。こうしたなかで、幸い日本では、新たな強力中性子源として高エネルギー研の次期計画(JHP)及び原研の計画（オメガ計画）が実施される可能性が高いと聞いておりますので、ソフトマターの中性子利用研究における従来からの主張、「中性子では水素の位置と動きが見える」と言う視点をどのように実現・展開していくのか、研究協力体制も含め十分検討する必要性があるようと思われます。「動き」に関しては中性子非弹性散乱が大変有効で、NSE（中性子スピンエコー）の利用等によりこれからも大いに発展すると期待されます。ここでは従来から用いられてきた中性子小角（弹性）散乱の各種の手法について、特に生体高分子系の応用について簡略に比較・検討し、動的核スピン偏極法と偏極冷中性子小角散乱法を組み合わせた所謂スピンコントラスト変化法について述べさせていただきます。¹⁾

小角散乱では、低分解能と言うことにより、生体高分子・超分子中のドメイン・サブユニット構造などの高次構造の決定に適しており、着目する散乱体（或いは散乱体の一部分）とマトリックス（溶媒など）の散乱密度との差「コントラスト」が構造に関する情報をもたらします。生体系の主要な成分（蛋白質、核酸、脂質、糖など）の平均散乱密度はすべて軽水(H₂O)と重水(D₂O)の平均散乱密度の間に位置するため、軽水と重水の比率を変えるだけで容易に目的の散乱体の構造が浮かび上がるようコントラストを調整できます（溶媒コントラスト変化法：solvent contrast variation）。このとき散乱関数 I は、散乱体内的散乱密度の平均値からの揺らぎに依存する項、形状による項、両者の干渉項にそれぞれ由来する基本散乱関数 I_u, I_v, I_{uv} 及びコントラスト $\bar{\rho}$ で与えれ、

$$I(q) = I_u(q) + 2\bar{\rho}I_{uv}(q) + \bar{\rho}^2I_v(q) \quad (1)$$

3種類以上のコントラストで測定すればそれぞれの基本散乱関数を分離して求められることが分か

ります。この手法はいまでも中性子小角散乱の基本であると同時に、最も汎用されています。また、X線結晶構造解析の重原子修飾法と同様に、散乱体の一部分の水素を重水素（或いは軽水素）に置換する方法も可能で、一部分を選択的に重水素化した散乱体を二組づつ等比で混合した2種類の試料の散乱の差から成分間の距離相関を求め、順次別の組み合わせについて測定して巨大蛋白質複合体の多数の構成成分の空間配置と個々の慣性半径を求める方法（label triangulation）もその一つです。リボソーム30Sサブユニットの構造解析に用いられました。より積極的に散乱体の重水素置換率を変化させてコントラストを変える方法（逆コントラスト変化法：inverse contrast variation or label contrast variation）も可能です。

$$I(q) = I_u(q) + 2\Delta\rho I_{uv}(q) + (\Delta\rho)^2 I_v(q) \quad (2)$$

I_u は着目する部位以外の散乱関数で式1のIに相当し、 I_v および $\Delta\rho$ は着目する構造部分の散乱関数とその重（軽）水素置換による平均散乱密度の変化を表しています。この場合も重（軽）水素置換率の異なる3種類以上の測定すればそれぞれの散乱関数を分離して求められることが分かります。さらに、着目する部位以外を溶媒の散乱密度に一致するように巧妙に重水素化すると、第3項が直接求まります。求めたい部位以外の重水素置換率を重水溶媒の散乱密度に一致させれば、溶媒中の軽水素からの非干渉性散乱によるデータの統計精度の著しい低下を避けて I_v が測定可能となるため、label triangulation法と組み合わせた方法も利用されました（transparent method）。しかしながら、原理的に上記の重水素置換法では、特定の散乱部位を浮き上がらせるることはできません。このような重水素置換法の問題点を克服する三重同形置換法（triple isotopic substitution）と呼ばれる方法も考案されました。着目する散乱体の3通りの重水素置換率（ $\alpha < \beta < \gamma$ ）が異なる散乱体（それぞれの構造因子を A_α , A_β , A_γ ）を区別し、 α 及び γ 重水素置換率のものをそれぞれ $(1-\delta) : \delta$ ($\delta = (\alpha - \beta)/(\alpha - \gamma)$) の比率で含む試料と β 重水素置換率のものを含む試料からの散乱の差を求めるとき、

$$\Delta I(q) \propto \delta(1-\delta) \langle |A_\alpha - A_\gamma|^2 \rangle \quad (3)$$

これは複合体中の各成分の構造を *in situ* で直接求められる大変有力な方法で、重水溶媒の散乱密度に一致させる様な特殊な重水素化は必要なくなります。

ところで、通常生体物質は磁性原子を含まないために、生体物質構成原子と中性子との相互作用を表す散乱振幅オペレータAは、 $A = b + BI \cdot S$ （中性子スピンS, 原子核スピンI）と与えられます。前述の方法では核スピンに依存しない第一項のみを利用していたわけですが、偏極中性子（偏極率 P_n ）と偏極核（偏極率 P_I ）を用いることが出来れば第二項によって散乱振幅自身を変化させることができます。上述のコントラスト変化法とは区別してスピンコントラスト変化法（spin contrast variation）と呼んでいます。Stuhrmannらによって動的核スピン偏極法と偏極冷中性子小角散乱法を組み合わせることで実現されました。^{2), 3)} 生体物質にスピンコントラストを

応用する場合の偏極核は水素核及び重水素核に限られます。核スピン偏極は極低温、高磁場(0.5K, 2.5tesla)で実現できますので、溶媒には重水と重水素化グリセロールの1/1の混合溶液を用います。散乱関数はやはり3種類の基本散乱関数の和で与えられます。

$$I(q) = I_u(q) + 2P_n PI_{uv}(q) + P^2 I_v(q) \quad (4)$$

I_u は式1の I に相当し、水素核以外の核種を含めた散乱密度分布 ($\sum b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$) に対応します。 I_v は核偏極に依存する項、すなわち水素核及び重水素核の分布 ($\sum B_i I_i P_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$) に対応します。 I_{uv} は両者の干渉項を表します。3通り以上の水素核偏極率で測定すればそれぞれの散乱関数を求めることができます。 P_n の符号はスピンフリッパーで即座に反転できますので、実際には $P_n P_H, -P_n P_H$ 及び $P_n P_H = 0$ (非偏極) の場合について測定します。この手法を用いた本格的な実験は、GKSS研究センター(独)研究用原子炉(FRG-1, 5MW)に建設された中性子散乱実験施設の専用ビームラインに建設された装置により、1989年末より冷中性子源の稼働とともに開始されました。⁴⁾⁻⁶⁾ 冷中性子線強度はガイド出口で $10^8 / \text{cm}^2/\text{s}$ 、速度選別器、スパーミラー偏極子、コリメーター通過後の偏極冷中性子線強度(波長0.85nm、コリメーター2m)は試料位置で $1.0 \times 10^5 / \text{cm}^2/\text{s}$ となっています。希釈冷凍機はCERNのグループにより開発されたものを使用しています。試料には有機常磁性錯体が加えられ、常磁性電子スピンと水素(陽子)核スピンの双極子相互作用による準位混合(両スピンの同時反転遷移の許容)と電子スピンと核スピンの緩和時間が大きく異なる($\tau_c \sim 10^{-3} \text{ sec}, \tau_H \sim 10^4 \text{ sec}$)とを利用して、電子の高い偏極率を核に移すことが可能になります(動的核スピン偏極法)。また、熱平衡過程で水素核と同時に偏極される重水素核のどちらか一方を脱偏極することも可能ですが(selective nuclear spin depolarization)。この手法の特長をまとめますと、(1)单一試料でコントラストを変えて干渉性散乱を増強(~一桁)、(2)水素、重水素の干渉性散乱の選択的増強(主に重水素核の選択的脱偏極)により、ラベル(全体を重水素化した中に軽水素成分を導入する)した部位の構造を抽出可能、(3)特定分子あるいは分子内の特定部分以外からの分子内、分子間相関散乱の消去。これらの特長により散乱実験に必要な試料の作製(数量)が減り、バックグラウンドの補正が極めて容易になると同時に、特定の分子或いは部位のin situ構造の決定が可能となります。最近、Stuhrmannらにより、リボゾーム70S(分子量230万)の活性部位にmRNA断片とtRNAを結合させた状態での、解析結果が報告されています。⁷⁾

ここ1~2年の間に、分子量20~30万という巨大蛋白質複合体のX線結晶構造解析の結果が相次いで報告され活況を呈しておりますが、中性子小角散乱は、分子量数百万に及ぶ超分子複合体の内部構造を映しだすのに今尚十分有力であり、中でもスピンコントラスト変化法は、動的核スピン偏極、偏極中性子とNMRを組み合わせた装置を必要としますが、中性子の特長を最大限利用した、中性子小角散乱法の謂わば究極的な方法と考えられます。1985年にはKENS-PENの神木、増田、石田らにより動的陽子核スピン偏極法を用いた熱外中性子の偏極に成功していますので、技術的には日本でも十分実現可能であり、生体及び合成高分子の構造研究におけるスピンコントラスト変化

法の有用性についての御理解を期待して止みません。

- 1) 平井光博, 生物物理, 1991, **31**, 72.
- 2) W.Knop, H.B.Stuhrmann, et al., *Helv. Phys. Acta*, 1986, **50**, 741.
- 3) W.Knop, H.B.Stuhrmann, et al., *J. Appl. Cryst.*, 1989, **22**, 352.
- 4) M.Hirai, W.Knop, et al., *Proce. ICANS - XI*, 1991, 1135.
- 5) W.Knop, M.Hirai, et al., *Physica B*, 1991, **174**, 275.
- 6) W.Knop, M.Hirai, et al., *J. Appl. Cryst.*, 1992, **25**, 155.
- 7) H.B.Stuhrmann, et al., *Nucl. Instr. Meth. A*, 1995, **356**, 124.

ブロック, グラフト共重合体の平衡パターンと界面

東大物性研 松下裕秀

ブロック, グラフト共重合体は凝集状態では分子内相分離によるミクロ相分離構造を呈する。それらの平衡構造を種々の幾何学的に異なる一次構造を持つ分子について分子レベルで解明するのが本研究の目的である。対象とする共重合体はA B型二成分二元及びB A B型二成分三元ブロック共重合体, A B B型グラフト共重合体, そしてA B C型三成分三元共重合体である。研究は大別すると三つの部分に分けられる。第一は試料の合成及びキャラクタリゼーション, 第二是試料フィルムのモルフォロジー観察(TEMとX線小角散乱(SAXS)の併用), 第三是構造中の分子の形態と異種高分子が作る界面の観察(中性子散乱法)である。第二, 第三の研究からは相補的な成果が得られる。

試料はいずれも高真空中のアニオン重合法によって得た。高分子成分は, A成分にポリスチレン(S), B成分にポリ-2-ビニルピリジン(P), そしてC成分にポリイソブレンを選んだ。モルフォロジーの詳細な研究のため, どの分子構造のものも組成の異なる試料を多数用意した。TEM, SAXSを用いる構造観察用のフィルムは溶媒キャストにより得た。分子形態の観察には中性子小角散乱法(small-angle neutron scattering, SANS)を用いた。この測定には通常のH体分子と観察部分をDラベルしたD体分子のブレンド物からのフィルムを用意した。また, 薄膜中の異種高分子界面の観察は中性子反射率法(Neutron Reflectivity, NR)によったが, この試料はシリコンウェファー上にDラベル試料をスピンドルコートして得た。

S P二元, P S P三元ブロック共重合体の組成に伴うモルフォロジー変化を比較すると, 球状, 柱状, ラメラ状の3種類の平衡構造が現れる組成領域は細部を除けばよく類似している。しかし, 柱状とラメラ状の中間の狭い範囲にみられる相互連続(bicontinuous)構造の領域は両者で異なっている。¹⁾ またこれらとS P Pグラフト共重合体の間では構造転移の挙動にかなり大きな差がみられ, S P Pの方がモルフォロジー転移の組成がS鎖の体積分率が大きな方向にずれている。²⁾

これはSPPではP鎖が結合点で二本に分かれているために現れた特徴である。すなわち、SPP分子中のP鎖の界面に沿う方向の拡がりは同じ鎖長のSPのP鎖に比べて大きいため、界面をPドメイン側に凸にする効果を持つ。また、ISP三成分三元ブロック共重合体では両端ブロックI、Pの長さが等しい場合、IとPが等価（幾何学的に互換）なミクロドメイン構造、すなわち超格子構造を作る。その中でも特に特徴があるのは中央のS鎖が約1/2から2/3の広い組成範囲内で現われる構造で、I, S, P三相共に三次元的に連続なネットワーク構造(Ordered - Tricontinuous Double Diamond, OTDD構造)であることが見い出されている。³⁾

4種類の平衡構造のうち、最も幾何学的に単純なラメラ構造についてミクロドメインの大きさを測定した。まだSP二元では、ドメイン恒等周期(D)が試料の分子量(M)と $D = kM^{0.64}$ の関係にあることが示された。この分子量依存性はHelfand - Wasserman, Semenov, Ohta - Kawasakiらの平衡理論の予測($D = kM^{2/3}$)とよく一致している。⁴⁾ところが、PSP三元の場合には分子の半分の長さM/2を単位として考えるとSPとよく一致することが確かめられた。また、SPPでは弱い組成依存性は示すもののやはり $D = kM^{2/3}$ の関係をほぼ満たすことも判っている。但し、この分子の場合にはPが二本に分かれている効果がここにも現われ、Dの大きさ（絶対値）は同じ分子量のSP二元ブロック共重合体に比べ定量的に小さくなっている。⁵⁾

一方、ラメラ構造中のブロック鎖をSP, PSP, ISP中のS分子について求めたところ、いずれもポリスチレン鎖はラメラ界面と垂直方向に伸び、平行方向には縮んでいることが確かめられた。しかし、それらの歪みの様式を詳しく調べてみると、三種の分子では幾何学構造の違いに応じて歪みの程度に違いはあるものの、SP, PSP, ISPいずれの場合もポリスチレンブロック鎖は自身の体積を非摂動鎖ものと変えないように変形していることが判った。⁶⁾

NR測定ではやはりラメラ構造を形成しているS/P界面の状態を観察した。⁷⁾ DP型(SP二元分子のスチレン部を重水素ラベルしたもの), PDP型(同様にPSPのラベル物)共に界面のセグメント密度の分布は誤差関数でよく表わされ、そのFWHMは約4 nmであることが調べられた。ここで界面の厚みをこの関数の変曲点(ポリスチレンの体積分率が1/2の位置)での微分係数の逆数と定義すると、FWHM 4 nmは界面厚では約2 nmとなる。この値も平衡理論の予測と良い一致を示す。また、ポリスチレン鎖のうち、結合点付近及び、鎖の端の一部を重水素ラベルした試料のNRも測定し、いずれもラベルセグメントは界面付近とミクロドメイン中央に局在しているが、前者のほうが局在の程度はずっと強いことも明らかにされている。

- 1) Y.Matsushita *J.Phys. Soc. Jpn.*, in press.
- 2) Y.Matsushita et al. *Polymer* **37**, 321, 1996.
- 3) Y.Mogi et al. *Macromolecules* **27**, 6755, 1994.
- 4) Y.Matsushita et al. *Macromolecules* **23**, 4313, 1990.
- 5) Y.Matsushita et al. *Polymer*, in press.

- 6) Y.Matsushita et al. *Macromolecules* **28**, 6007, 1995.
 7) N.Torikai et al. *Physica B* **213 & 214**, 694, 1995.

二元ブロック共重合体の秩序—無秩序転移点近傍の構造と粘弾性

名古屋大学工学部 高橋良彰

1. はじめに

ブロック共重合体は、異種の高分子鎖を共有結合させたもので、温度、重合度、組成比、高分子濃度などの因子により分子レベルで均一な無秩序状態とミクロ相分離構造を有する秩序状態間で転移を起こす事が知られている。そのためブロック共重合体の粘弾性を理解するためには無秩序状態と秩序状態に分け、特に後者では構造との関連で議論する必要がある。このうちラメラ構造を呈するブロック共重合体については、小振幅の振動ずり流動による構造由来の応力の解析や、大振幅の流動による構造変化に関する研究が行われており、ある程度の定性的理解はなされているが¹⁾、定常ずり流動下の粘弾性や流動による構造変化の研究はほとんどなされていない。ここでは、ラメラを形成する二元ブロック共重合体の定常ずり流動下の構造と粘弾性について報告する。

2. 実験

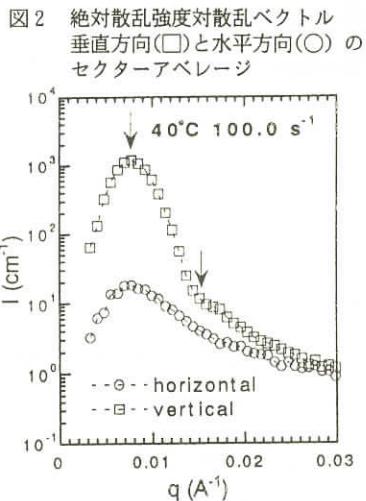
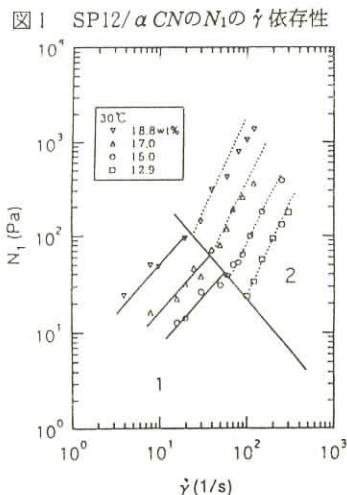
二元ブロック共重合体には、構成成分鎖の諸物性が類似しているスチレンと2ビニルピリジンの共重合体(SP, 表1参照)を用いた。ポリスチレン(PS)鎖の体積分率は、ほぼ0.5であり全てのサンプルが秩序状態においてラメラを形成する。希釈試料には、両ブロック鎖に共通良溶媒のαクロロナフタレン(αCN)を用いた。系の状態は、PS鎖を重水素化したサンプル(DP)を用いた中性子小角散乱(SANS)の結果及び微小歪みによる振動実験をもとに決定し、各状態で定常ずり流動下の粘弾性測定とSANS測定を行った。

3. 結果及び考察

ラメラ構造を有するブロック共重合体の粘弾性応答は、その構造由来の長い緩和時間の存在により、通常見られる均一高分子の粘弾性とは大きく異なる。微小歪みによる振動実験の低周波数領域においては、貯蔵弾性率G', 損失弾性率G"共に周波数の0.5乗に近い依存性を示す¹⁾。この依存性は川崎と小貫²⁾による理論的解釈もなされており、今回用いた試料に関してもこのような傾向が見られた。

表1. SPのキャラクタリゼーション

sample	Mw (x10 ⁻⁴)	Mw/Mn	φ s
S P 23	1 0 9	1.03	0.53
S P 12	42.2	1.03	0.52
D P 19	20.0	1.05	0.52
D P 20	36.0	1.08	0.53
S P 22	3.84	1.01	0.52
S P 29	1.65	1.12	0.50
D P 17	1.20	1.05	0.50
S P 26	1.12	1.12	0.52



このような構造を持ったサンプルの定常ずり流動場に対する粘弾性応答の典型的な結果を図1に示す。これはSP12/αCN系の応力のずり速度依存性で、ずり応力は、全領域でほぼ1乗の依存性を示すが、第一法線応力差のずり速度依存性は、低ずり速度側での1乗の依存性から2乗への依存性へと変化している。ずり応力、第一法線応力差が1乗の依存性を示す領域は、非相溶高分子混合系で我々が報告しているような取り扱いで理解できると考えられる³⁾。また第一法線応力差のこのような変化は、定常流動停止後に微小歪みによる振動実験を行うと、定常流動のずり速度の増加に伴い、振動実験の長時間緩和が徐々に消失し、最終的には典型的な均一高分子系の終端域が観測されるという結果も含めて考えると、構造由来の粘弾性応答の消失によると考えられる。実際、その状態で求めた零ずり粘度、定常状態コンプライアンスは、静止状態において相溶である試料のデータと矛盾しない。

上記の応力のずり速度による変化が構造の喪失、すなわち流動誘起相溶化なのか、著しい配向によるのかを明らかにするために、DP試料溶液を用いて同様な応力の変化がみられる条件で流動下のSANS測定を、二重円筒セルを用いて流動に垂直な方向と平行な方向の二方向より行った。いずれの場合にも低ずり速度では二次元ディテクター上の散乱強度には異方性がほとんど存在しなかった。しかしづり速度の増加とともに流動に対して垂直方向に異方性が現れ、さらに高ずり速度では二次ピークに相当する位置の散乱強度に肩が現れた。その方向の散乱強度Iと散乱ベクトルqのプロットを図2に示した。この結果から定常流動によりミクロ相分離構造の配向が起こり、構造由来の応答が消失して粘弾性挙動の変化が起きたと考えられる。

文 献

- (1) Bates, et. al., *Macromolecules* 1990, **23**, 2329.
- (2) Kawasaki, K. Onuki, A. *Phys. Rev. A* 1990, **42**, 3664
- (3) Takahashi, et. al., *Macromolecules* 1994, **27**, 6476; *Polym. J.*, 1994, **26**, 1206

小角中性子散乱による高分子多成分系の相挙動とその圧力依存性の研究

京都大学工学研究科 長谷川 博一

坂本直紀

武野宏之

陣内浩司

橋本竹治

東京大学物性研究所 今井正幸

IFF Forschungszentrum Jülich Dietmar Schwahn • Stefan Janßen • Henrich Frielinghaus
Risø National Laboratory Kell Mortensen

1. はじめに

小角中性子散乱(SANS)法は、一方の高分子成分を重水素化することにより、一相状態においても十分なコントラストが得られるため、一相状態にある高分子混合系やブロック共重合体などの高分子多成分系の相溶性を評価したり相分離のダイナミックスを研究するための重要な研究手段となっている。我々は、高分子混合系の相分離やブロック共重合体の秩序－無秩序転移をSANSにより研究しているが、ここではブロック共重合体研究についての最近の成果を報告する。

2. 重水素化ポリスチレン-ポリイソプレンジブック共重合体の秩序-無秩序転移

重水素化ポリスチレン-ポリイソプレン(DPS-HPI)ジブロック共重合体はUCST型の相図を持ち、低温ではDPSとHPIがそれぞれの相に凝集し、それらの相が繰り返し構造を形成する秩序状態を、高温では両成分が互いに相溶しあう一相混合状態(無秩序状態)をとる。このような相転移を秩序-無秩序転移(Order-Disorder Transition, ODT)と呼び、その転移が起こる温度を秩序-無秩序転移温度(T_{ODT})と呼ぶ。これまで小角X線散乱(SAXS)測定により、 T_{ODT} においては散乱ピーク強度 I_m やピークの半値半幅 σ が急激に変化することが確かめられている。また、秩序構造は核形成生長機構により成長するらしいことが示唆されている。

ここではDPS-HPI試料として数平均分子量 $M_n = 2.0 \times 10^4$ 、DPSの体積分率 $\phi_{ps} = 0.49$ の DPS-HPI ブロック共重合体(DSI-2)を用い、SANS測定は日本原子力研究所東海研究所の研究用原子炉JRR-3M(出力20MW)に備え付けられた東大物性研附属の中性子小角散乱装置SANS-Uにより、波長7.0 Å、2次元検出器と試料間の距離(SDD)4m、ビームスリット径3mmで行なった。厚さ2mmの石英ガラス製窓を備えた試料セルに試料を装填し、真空容器付き電気炉と温度制御装置TEMCONを用いて温度プログラムによる昇温および降温過程の自動測定を行なった。2次元データを円環平均して得たSANSプロファイルはブロック共重合体に特徴的なピークを示し、この散乱ピークに関して温度依存性を解析した。

3Kステップの昇温過程では、ODTに近づくにつれ散乱ピークより小角側にグレイン構造を示唆する散乱の増大が見られ、これはODTを超えて無秩序状態に入ると消失した。0.1Kステップの降温過程では T_{ODT} を 424.0 ± 0.1 Kと精度よく決定することができた。また、この試料はラメラ状ミクロドメインを形成するが、ODT近傍の秩序領域では3回対称を示唆する散乱パターンが観察され、ODT付近では異なるミクロドメイン形態をとることが示唆された。

3. 重水素化ポリブタジエン-ポリイソプレンジブロック共重合体の相挙動とその圧力依存性

我々は重水素化ポリブタジエン(DPB)とポリイソプレン(HPI)の2成分ホモポリマー混合系は、両成分とも1,4-型結合に富むミクロ構造を有する場合、低温では一相、高温で二相に相分離するLCST型の相挙動を示すことを既に報告しているが(H.Hasegawa et al., Macromolecules, 24, 1813, 1991),これらを共有結合で連結したDPB-HPIジブロック共重合体も同様に低温では無秩序状態、高温でミクロ相分離するLCST型の挙動を示すことが予想される。

シクロヘキサン中 s-BuLi を開始剤とする逐次リビングアニオン重合法により、2種類のほぼ対称組成のDPB-HPIジブロックコポリマー、B-11(PS換算, $M_n = 4.9 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.1$)およびB-12($M_n = 1.2 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.2$)を合成した。B-11はDPB, HPIとも1,4型結合が90%以上を占めるのに対し、B-12はミクロ構造制御用添加剤としてTMEDを用いているため両成分ともビニル結合に富むミクロ構造となっている。

SANS測定はSANS-Uにより、波長7.0 Å, SDDおよびビームスリット径はB-11については8m, 3mmφ, B-12については4m, 5mmφで行なった。DSI-2同様、昇温および降温過程の自動測定を行なった。B-11で5min, B-12で10minの測定時間で十分な散乱強度が得られた。円環平均して得たSANSプロフィールに関して温度依存性を解析した。

B-11は低温においてはDPBとHPIが混合した無秩序状態にあると考えられるが、温度上昇と共にLCST型の特徴を示すピーク強度の増大が観測され、330K付近よりミクロ相分離を示唆する2次ピークが出現した。試料が高分子量であるため、1次ピークから求めたBraggスペーシングDの温度依存性には昇温過程と降温過程でヒステリシスが見られるが、330K付近でDの温度依存性に急激な変化が見られることから、330K付近に T_{ODT} が存在するものと思われる。また、LCST型では温度上昇するほど斥力的相互作用が増加し、Dが増加するという、UCST型のDPS-HPIとは逆の現象が見られた。

一方、B-12のSANSプロフィールはB-11と比較してほとんど温度依存性を示さないが、無秩序状態にあると思われる散乱のピーク強度が温度の上昇に伴い僅かに低下する傾向が見られることからUCST型が示唆される。このようなミクロ構造の変化によるLCST型からUCST型への転移はDPB/HPB混合系で見つかっているが(H.Jinnai et al., Macromolecules, 25, 6078, 1992), DPB-HPIブロック共重合体でも見られたことは興味深い。

さて、良質のサファイア製窓が入手可能になったことから、高圧下におけるSANS測定ができるようになった。そこでLCST型のDPB-HPIジブロック共重合体について、その無秩序状態におけるSANSプロファイルの圧力依存性を測定した。

試料はB-11と同様に合成したDPB-HPIジブロック共重合体B-9を用いた。GPCにより、 $M_n = 4.53 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.24$ という値が得られている。 ^{13}C -NMRによるマイクロストラクチャーの分析値はDPBの1,4結合が92%, ビニル結合が7%, HPIの1,4結合が96%, ビニル結合が4%であり、DPB/HPI組成比は30.7/69.3であった。SANSによるODTの測定はJRR-3 M SANS-Uを用い、SDD 12m, 波長7.0 Å, 測定温度範囲31-200°Cで行なった。SANSプロファイルの圧力依存性の測定は、ドイツJülich研究所のグループが作製した圧力装置を用い、デンマークのRisø National Laboratory研究用原子炉附属SANS装置を用い、SDD 6 m, 波長10.0および9.5 Å, 測定温度範囲-18~130°C, 圧力範囲1-1000barで行なった。

各温度および圧力で測定したB-9の散乱プロファイルについて、散乱ピーク強度 I_m を求める、その逆数 I_m^{-1} を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットした。 I_m^{-1} の T^{-1} 依存性に大きな変化が見られることから T_{ODT} は135°C付近にあると考えられる。圧力試験はすべて無秩序状態の温度域で行ったが、 $I_m^{-1} \sim T^{-1}$ に従う領域よりこの直線関係を $I_m^{-1} = 0$ に外挿して求めたスピノーダル温度 T_s によって系の安定性限界を評価することができる。圧力は T_s を高温側へシフトする傾向が見られるが、これまでのJanßen et al. によるDPS/PVMEブレンドおよびDPS/PPMSブレンドの結果(Macromolecules, 26, 5587, 1993)と比較して、DPB-HPIブロック共重合体は異常に大きな圧力依存性を示すことが明らかとなった。

高分子可逆ゲルのレオロジー —組み替えネットワーク理論—

東京農工大学工学部応用物理 田中文彦

ゲルの機能性はネットワークの部分鎖領域と架橋領域が適切な強度で結合していることにより発現される。ここで扱う可逆ゲルのユニークな物性は、架橋領域の複雑さ、柔軟さ、運動性に由来するものである。まず、可逆ゲルの基本的性質をあげておくと：

- ゲル化は溶液中で高分子がたがいに架橋されてネットワーク状になり、それが3次元巨視的構造物まで成長したときに起こる。正確には会合クラスターの重量平均分子量が発散する点 ($\bar{M}_w = \infty$) で定義され、本来幾何学的連結性に関する転移現象である。しかし、可逆ゲルの場合には巨視的クラスターが並進エントロピーを失うことにより熱力学量に特異性が現れ、Ehrenfestのいう意味での熱力学的相転移になるのである。
- 架橋領域では高分子の熱運動により結合 \leftrightarrow 非結合の状態間の遷移が頻繁におこり、熱平衡状

態が実現される。この架橋領域の運動性によりゲル点を越えてもネットワークは流動性を保つ。このような意味で、熱可逆性ゲルは“架橋点が生成消滅するような高分子ネットワーク”と考えてよい。

さて、ここまで架橋領域を特徴づける構造パラメータである“多重度”と“架橋長”については学会、研究会等で度々発表してきたので、この講演では運動性パラメータである架橋点の“寿命”と、複素弾性率の絶対値を支配するネットワーク中の“有効鎖”を中心に話をする。架橋点の寿命 τ_x は

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F / k_B T) \quad (1)$$

で与えられる。ここで ΔF は、結合状態と非結合状態のあいだをへだてる自由エネルギーの障壁の高さである。 τ_0 はミクロな時間スケールで 10 ns くらいである。レオロジー的には、損失弾性率のピーク位置の振動数から見積もることができる。一方、ネットワーク中の有効鎖の数 ν_{eff} は、貯蔵弾性率の高振動数極限値から

$$G'(\omega \rightarrow \infty) \approx \nu_{eff} k_B T$$

の関係式により評価することができる。定常粘性率 $\eta = G'(\infty) \tau_x$ である。

これらについての実測値[1]を説明するために、架橋領域の再変成を実際に見ることができるように簡単なモデルを導入しよう。分子量のそろった高分子の両末端についた会合基で架橋されたネットワークを考える。telechelic ionomerはこの例である。また、ポリエチレンオキシドの両端末を短いアルキル鎖でキャップしたHEURとよばれる水溶性高分子は、thickener（せん断速度とともに粘性を増加させるような高分子のこと）として用いられている。体系の中には、ネットワークの母体に両端でつながっているような鎖（有効鎖という）のほかに、一端がはなれているもの（末端鎖）や、ネットワークとは離れて浮遊しているゾルの鎖がある。変形によるストレスは伸長

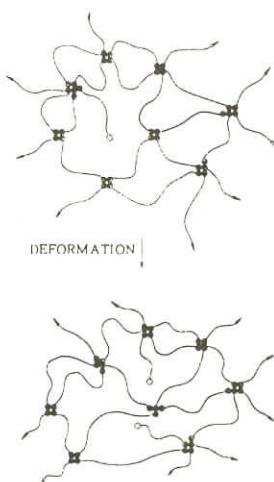


図1. 変形による熱可逆性ゲル中の鎖の組み替え

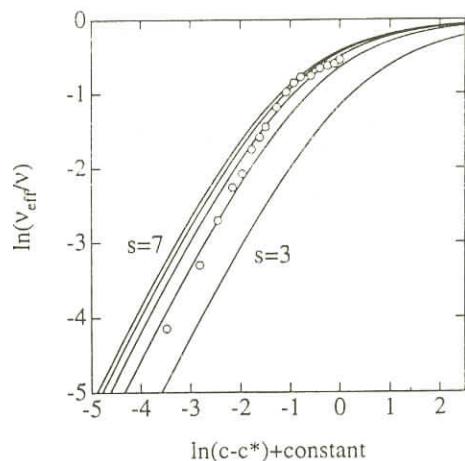


図2. 弾性的に有効な鎖の数の濃度依存性

した有効鎖に蓄えられているはずである（図1）。時間に依存する任意の巨視的な変形 $\hat{\lambda}(t)$ が試料にかけられると、たまたま張力が集中した有効鎖の一端が架橋点からはがされ末端鎖になる。このとき鎖に蓄えられていた自由エネルギー（実質的にはエントロピー）が媒質中に散逸し、粘性に寄与する。このように有効鎖と末端鎖とのあいだの変換を考えて変形と応力との関係を導く理論を「組み替えネットワーク理論」という[2]。1本の高分子鎖に注目すると、ネットワークとの結合点の生成・消滅を繰り返しながら体系全体に拡散することができる。

分子量が絡まり合い分子量より小さいときは、レオロジー的なタイムスケールは架橋結合の強さに支配される。しかし、複雑なネットワーク構造の中で、有効鎖と非有効鎖とはどのような判断で区別すればよいのだろう。この研究ではScanlanとCaseによって導入された有効鎖の概念を多重架橋可逆ゲルに応用して、有効鎖、有効架橋点、自由末端、分岐点などの数を、温度と濃度の関数として導出し、実験と比較するのが目的である。図2には弾性率の濃度依存性に関する実験と理論との比較を示す。

引用文献

- [1] T.Annable, R.Buscall, R.Ettelaie and D.Whittlestone, J.Rheology 37 (1993) 695.
- [2] F.Tanaka and S.F.Edwards, Macromolecules 25(1992) 1516; F.Tanaka and S.F.Edwards, J.Non - Newtonian Fluid Mech. 43(1992) 247; 273; 289.

マクロモレキュール系の低エネルギー励起

早大理工総研 山田 安定

1. 物質科学における中性子プローブの位置づけ

熱中性子波から見たマクロ系の有効物質密度を次のように定義する。

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (1)$$

ここで、 b_i は i 番目の粒子の中性子散乱長、 $\vec{r}_i(t)$ はその粒子の時刻 t における位置座標である。散乱振幅 b_i のために、有効密度は通常の物質密度とはかなりちがったコントラストをもつことは中性子で物質を見る上で留意すべき点である。

中性子散乱関数 $S(\vec{K}, \omega)$ は $\rho(\vec{r}, t)$ の時空相関関数のFourier変換の形で与えられる：

$$S(\vec{K}, \omega) = \int d\vec{r}' dt' < \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}', t') > \exp \left[i \vec{K}(\vec{r} - \vec{r}') - i \omega(t - t') \right] \quad (2)$$

ここで、 $\rho(\vec{r}, t)$ を次のように平均密度分布とそれからのゆらぎにわけて

$$\rho(\vec{r}, t) = \bar{\rho}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}, t) \quad (3)$$

とかくと、

$$S(\vec{K}, \omega) = \delta(\omega) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp [i\vec{K}(\vec{r}-\vec{r}')] + \int d\vec{r}' dt' < \delta\rho(\vec{r}, t) \delta\rho(\vec{r}', t') > \exp [i\vec{K}(\vec{r}-\vec{r}') - i\omega(t-t')] \quad (4)$$

となる。第1項は弾性散乱成分であり、これが物質の平均「構造」に関する情報を与えるとは言うまでもない。第2項は非弾性散乱成分を与えるがこれについては次の点を注意しておく。

線形応答理論によれば物質量のゆらぎの相関はその物質量に関する一般化感受率に結びつけられる。従って、第2項を分析すると、種々の外力に対する物質の感受率（たとえば粘弾性率、誘電率、帶磁率など）を (\vec{K}, ω) の関数として求めることができる。ところで感受率とは物質の外力に対する応答の仕方を記述する量であり、物質のもつ「機能」とは、ある意味で物質の外力に対する応答そのものである。（たとえば“光センサー機能”は特定物質の特定周波数領域における電場に対する応答を利用している）ことに注目すれば、第2項は物質のもつ「機能」に関する情報を与えてくれるということができよう。

結局、中性子散乱の物質科学における役割とは端的に言えば、対象とする物質の「構造」と「機能」に関する詳細な情報を提供することであるということができる。

従って、ソフトマターを中性子散乱で研究するには、ソフトマターの「構造」と「機能」を特徴づける空間・時間スケールになるべく近い波長と周波数をもつ中性子をプローブとする必要がある。

2. ソフトマターの構造の問題

高分子構造を記述するのに、最も大ざっぱにその全体の大きさを R_g で特徴づける段階から、完全にミクロ構造を原子位置で指定する段階迄の間には、その高次構造に応じて種々の粗視化のレベルがあり、これに対応する特性パラメータがあるはずである。（たとえば、“ランダム分子鎖”的場合は、その単位となるモノマーの長さや隣接分子の分子軸方向の空間変化の度合いなどで特徴づけられよう。）原理的には中性子弹性散乱 $S(\vec{K}, 0)$ の \vec{K} - 依存性の解析からこのような特性パラメータを、ミクロなレベルに向かって逐次求められる筈である。このような方向への $S(\vec{K}, 0)$ の解析法を体系化する可能性を探るのは今後の課題として面白いのではないかと思われる。

3. ソフトマターの「ゆらぎ」の問題

ソフトマターのダイナミックスの一般的特徴を最も端的に示しているのは比熱の温度依存性に見られる 1 K 以下の異常である（図 1 (a) 参照）。これに対応して、振動数分布 $G(\omega/\omega^2)$ または、 $\int S(\vec{K}, \omega) d\vec{K}$ にも同様に低エネルギー側にピークがあらわれる（図 1 (b) 参照）。特に、ソフトマターに関して重要な機能（粘弾性的、誘電的など）は、この $\omega \sim 0$ 周辺の低エネルギー領域の応答にあると思われる。

この低エネルギーのゆらぎの性質を知るために完全に規則的な（並進回転対称をもつ）固体から出発し、これにわずかなランダムネスを導入してそれから $S(\vec{K}, \omega)$ に与える影響をしらべ、本来、結晶固体に比べて遙かに‘ランダム’なマクロモレキュール系の $S(\vec{K}, \omega)$ をその延長上に位置づけることを試みる。

完全に規則的な個体中の原子ゆらぎは調和振動子の集合と考えられ、そのときの $S(\vec{K}, \omega)$ は逆空間で一定の並進周期をもつフォノン分散関係であらわされる（図2(a)）。これに最も単純なランダムネスを導入するために、一つの原子に対する局所ポテンシャルが2極小型（double minimum potential）であるときを考える。このときの原子のゆらぎ $u(t)$ は

(i) 原子が2極小のどちらにtrapされているかを指定する変数

(ii) その周辺での調和振動の振幅

で与えられるが、(ii)が普通の力学変数であるのに対して(i)は本質的に“確率変数”である点が重要である。このため $u(t)$ をきめる基礎方程式は古典的あるいは量子的な力学方程式ではなく、ランダム力の項をふくむランジュバン方程式となる¹¹。 $u(t)$ に関するランジュバン方程式から求められた $S(\vec{K}, \omega)$ の特徴を図2(b)に示した。フォノン分散曲線がばけると同時に広い \vec{K} 空間で準弾性散乱があらわれ、その幅 Γ は確率変数の緩和定数、および確率変数と振動モードの結合定数できる。注目すべきことは、 $K = 0$ では緩和モードのかわりに非常にソフト化した励起モード（ソフトフォノンモード）があらわれることである。

さて、以上の延長としてソフトマターの $S(\vec{K}, \omega)$ を考える。最も本質的な差は並進対称性の欠如のため、逆空間での対称性が消失することであるから、定的には図2(c)のようなスペクトルが期待される。これを K 空間で積分して、図1(b)の振動数スペクトルの特徴が大ざっぱに再現されたものと見てよいであろう。

つまり、高分子系に特徴的な低エネルギーにあらわれるスペクトル強度の増大は、主としてランダムなマクロ系に必然的にふくまれる粒子の確率的な運動成分に起因すると考えてよい。具体的にこのようなモードとしては、たとえば隣接する分子鎖間の reptation mode、鎖内の分子の cis-trans 変換モードなどが考えられよう。なお、長波長極限ではソフト化した振動励起が生き残っていると考えられ、このようなモードはマクロ系の自己組織化に関連して重要な励起モードであるかも知れない。このような点に関するより詳しい立ち入った研究が必要であろう。

4. まとめ

中性子をプローブとするソフトマターの研究の方向として

(i) 「構造」に関しては、散乱関数 $S(\vec{K}, 0)$ から粗視化のレベルに応じた特性パラメータを systematic に求める方法論の必要性

(ii) 「機能」に関しては、 μeV 以下の低エネルギー励起（緩和モードおよびソフト化した励起をふくむ）のもっと詳細な解析の必要性

について論じた。

1) この問題については

Y.Yamada: J.Phys. Soc. Japan

を参照

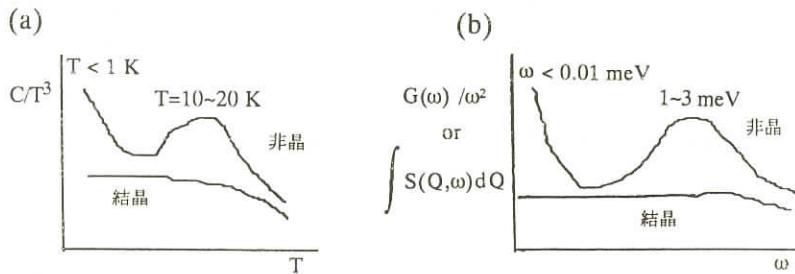


図 1

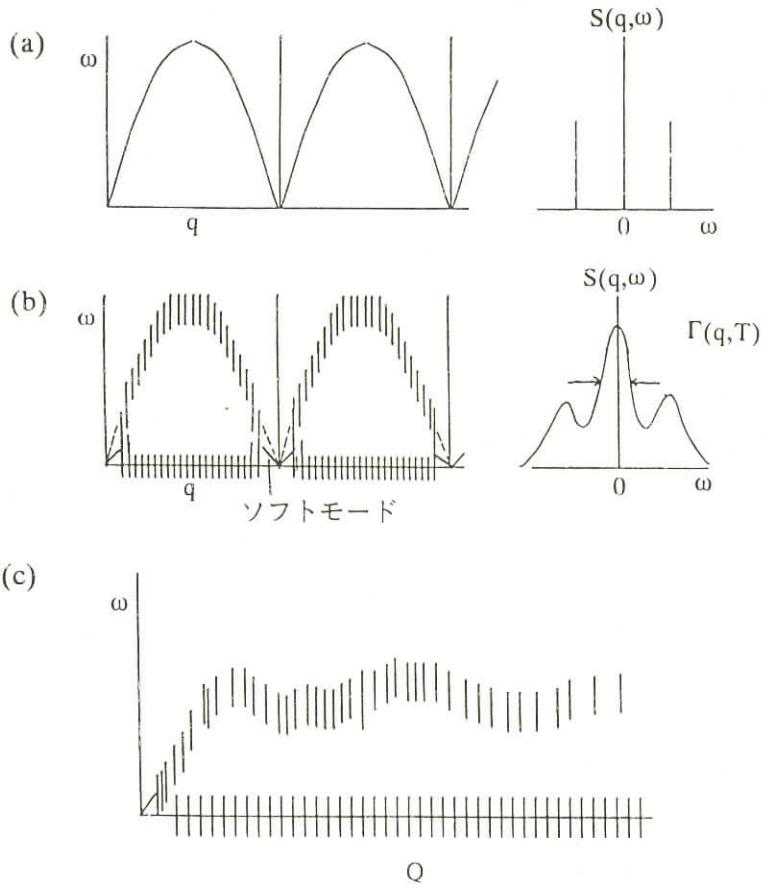


図 2

物性研究所談話会

日 時 1996年5月13日（月）午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 安 藤 恒 也

(所属) (東京大学物性研究所)

題 目 カーボン・ナノチューブ

要 旨

カーボン・ナノチューブは、フラーレン分子の製造過程でNECの飯島により偶然に発見された半径ナノメートル程度の黒鉛の極微細管である。透過電子顕微鏡による詳細な観察の結果、ナノチューブは、中心部分が空洞で2次元グラファイト面を丸めて得られる円筒状をしていることが明らかになった。長さは $1\text{ }\mu\text{m}$ と非常に長く、それぞれの円筒上では炭素の6員環が管の軸方向に螺旋状に配置しており、その螺旋のピッチも様々である。最近では1枚のグラファイト面からなるナノチューブも作られるようになった。

ナノチューブは半導体ヘテロ構造で人工的に作られた量子細線とは非常に異なっている。それは、ナノチューブが通常の量子細線とはトポロジカルに異なっていることと、2次元グラファイト上で電子が自由電子とは非常に異なった運動をすることに起因する。実際、ナノチューブはその構造により金属や半導体に変化する。また、磁場中ではバンドギャップに大きなアハラノフボーム効果などが現れることも予言されている。このようなカーボン・ナノチューブの電子状態について最近の実験結果を含め簡単な解説を試みたい。

日 時 1996年5月22日（水）午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 Prof. Per Nordblad

(所属) Department of Technology, Uppsala University

題 目 Dynamics of a Re-entrant Ferromagnet

要 旨

Low field ac-susceptibility and dc-magnetisation measurements on the reentrant ferromagnet $(\text{Fe}_{2}\text{Ni}_{8})_{75}\text{P}_{16}\text{B}_{6}\text{Al}_3$ are discussed. The sample experiences a transition to a ferromagnetic phase at $T_c=92\text{ K}$ and apparently enters a reentrant spin glass phase at temperatures below 14.7 K . Empirical indications that this is a 'true' spin glass phase are presented. A recent finding that the ferromagnetic phase has a chaotic nature (exhibits

magnetic ageing and is fragile to temperature fluctuations) much in similar to a spin glass phase is also discussed.

日 時 1996年5月31日（金）午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 Prof. Yasumasa Takano

(所属) (Department of Physics, University of Florida, U.S.A.)

題 目 Superfluid ^4He in Extremely Narrow Pores

要 旨

There has been much debate over the last decade on the relevance of the two-dimensional Kosterlitz-Thouless transition to the superfluidity of ^4He films adsorbed in highly interconnected pores. We have addressed this issue by studying ^4He adsorbed in 25 Å diameter pores of silica using a torsion-pendulum technique. The experiment shows that the superfluid density is entirely phonon excitation at least near the full pore coverage, with Kosterlitz-Thouless transition playing no role.

日 時 1996年6月10日（月）午後1時30分～2時30分

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 田島 裕之

(所属) (東京大学物性研究所)

題 目 分子性伝導体における次元性と物性との相関

要 旨

分子性伝導体はきわめて多様な分子配列をとるため、その電子構造を単純なモデルではあらわしにくい。この事が、分子性伝導体に対する理解を難しくしている原因の一つと思われる。分子配列の問題は、極言すれば二量体化の程度と異方性の程度に集約されるが、ここでは特に後者に着目し定的な分類を試み、このような分類のもとで一次元伝導体に分類される一連の物質系の異常な挙動について述べる。ついで、新しいタイプの物理現象が期待される系として、一次元伝導面が三次元的に結合した。“交差型カラム構造”をもつ物質系 ((1) $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ & (2) α -EDT-TTF $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$) の物性研究に関する現状について報告し、これらの物質系における超伝導とSDWの共存(1)、Spin-Peierls相と超伝導相の競合(2)の可能性について述べる。

東京大学物性研究所助手公募の通知

本研究所は平成8年度から改組し、新体制のもとに下記のとおり教官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. 研究部門名等及び公募人員数

新物質科学研究部門 田島研究室 助手1名

2. 研究内容

導電性有機物、電荷移動錯体等の有機結晶を用いた物性研究に強い興味を持ち、当該分野における物性測定手法の改良、開発にも意欲を持つ研究者を希望。経験の有無はあえて問わない。

3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4. 任期

5年以内を原則とする。

5. 公募締切

平成8年8月12日(月)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（略歴で良い）
- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文別刷
- 所属の長又は指導教官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(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注 意 事 項

新物質科学研究部門田島研究室助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、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。

平成 8 年 4 月 25 日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

東京大学物性研究所助手公募の通知

本研究所は平成8年度から改組し、新体制のもとに下記のとおり教官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. 研究部門名等及び公募人員数

物質設計評価施設 助手1名

2. 研究 内 容

主としてX線による結晶構造研究の立場から、有機物、無機物を問わず広範な物質を対象に、所内外の研究者と協力して新しい物性科学を開拓する意欲的な研究者。また、X線測定室の維持・管理を担当する。経験はあえて問わない。

3. 応 募 資 格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力をもつ人。

4. 任 期

5年以内を原則とする。

5. 公 募 締 切

平成8年8月23日（金）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（略歴で良い）
- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文の別刷

(ロ) 応 募 の 場 合

- 履歴書
- 業績リスト（必ずタイプすること）
- 主要論文別刷
- 所属の長又は指導教官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(3478)6811 内線 5022, 5004

9. 注 意 事 項

物質設計評価施設助手応募書類在中、又は意見書在中の旨を朱書し、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。

平成 8 年 4 月 25 日

東京大学物性研究所長

安 岡 弘 志

人 事 異 動

1. 研究部

(転入等)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
先端分光部門	助教授 秋山英文	8. 6. 1	先端科学技術研究センター助手 から

(配置換)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
軌道放射物性部門	教授 神谷幸秀	8. 5. 11	附属軌道放射物性研究施設へ
"	助教授 中村典雄	"	"
"	助教授 柿崎明人	"	"
附属軌道放射物性 研究施設	助教授 辛埴	"	先端分光部門へ
軌道放射物性部門	助手 高木宏之	"	附属軌道放射物性研究施設へ
新物質開発部門	助手 坂井富美子	"	附属物質設計評価施設へ
"	助手 古賀珪一	"	"
"	助手 小黒勇	"	"
"	助手 鈴木邦夫	"	"
理論部門	助手 荻津格	"	"

所 属	職・氏名	発令日	備 考
電子計算機室	助手 石田 晏穂	8. 5.11	附属物質設計評価施設へ
新物質開発部門	技官 北澤 恒男	"	"
"	技官 磯部 正彦	"	"
"	技官 市原 正樹	"	"
"	技官 武内 節子	"	"
電子計算機室	技官 矢田 裕行	"	"

(併任等)

所 属	職・氏名	発令日	備 考
附属物質設計評価施設	施設長 高山 一	8. 5.11	物性理論研究部門教授 (11.3.31まで)
(客員部門) 先端領域研究部門	助教授 金谷 利治	"	本務：京都大学化学研究所助教授 (9.3.31まで)
"	非常勤講師 西尾 豊	"	本務：東邦大学理学部助教授 (8.9.30まで)
(客員部門) 先端分光部門	非常勤講師 秋光 純	8. 6. 1	本務：青山学院大学理工学部教授 (9.3.31まで)
"	非常勤講師 鹿又 武	"	本務：東北学院大学工学部教授 (8.10.31まで)

※旧部門から新部門への配置換は省略する。

平成 8 年度 物質設計評価施設運営委員会委員名簿

役 名	所 属	職 名	氏 名	任 期	備 考
委員長	物性研究所	教 授	高山 一	8.7.1~9.3.31	
委 員	"	"	毛利信男	8.7.1~10.3.31	
"	"	"	石川征靖	"	
"	"	"	家泰弘	"	
"	"	助教授	上田 寛	"	
"	"	"	加藤礼三	"	
"	"	"	今田正俊	"	
"	"	"	常行真司	"	
"	"	"	高木英典	"	
"	東大(理)	教 授	塚田捷	"	
"	"(工)	"	北澤宏一	"	
"	都立大(理)	"	岡部豊	"	
"	京大(理)	"	石黒武彦	"	
"	青学大(理工)	"	秋光純	"	
"	名大(理)	"	佐藤正俊	"	
"	分子科学研究所	"	小林速男	"	
"	産業技術融合 領域研究所	首席 研究官	寺倉清之	"	

平成8年度 物質合成・評価設備共同利用委員会委員名簿

役名	所 属	職 名	氏 名	任 期	備 考
委員長	物性研究所	助教授	上田 寛	8.7.1~10.3.31	
委 員	"	教 授	家 泰 弘	"	
"	"	助教授	加藤 礼三	"	
"	"	"	高木 英典	"	
"	"	"	八木 健彦	"	
"	"	"	小森 文夫	"	
"	"	"	田島 裕之	"	
"	"	助 手	小黒 勇	"	
"	東 大(総合)	教 授	鹿児島 誠一	"	
"	" (総合)	"	小島 憲道	"	
"	" (工)	助教授	為ヶ井 強	"	
"	" (理)	"	藤森 淳	"	
"	広島大 (理)	教 授	高畠 敏郎	"	
"	青学大 (理工)	"	秋光 純	"	
"	千葉大 (理)	助教授	澤 博	"	

TECHNICAL REPORT of ISSP 新刊リスト

Ser. A

- No. 3125 Dynamical Localization-Delocalization Transition in the Infinite-Dimensional Hubbard-Holstein Model, by Takashi Hotta and Yasutami Takada.
- No. 3126 New Universality Class in the One-Dimensional Localization Problem, by Masanori Yamanaka, Yshai Avishai and Mahito Kohmoto.
- No. 3127 Effects of Electron-Electron Interactions on Spin-Split Cyclotron Resonance, by Kenichi Asano and Tsuneya Ando.
- No. 3128 New Valence Bond Crystal Phase of a Frustrated Spin-1/2 Square Lattice Antiferromagnet, by M. E. Zhitomirsky and Kazuo Ueda.
- No. 3129 Optical Absorption Spectra of Acceptor-Doped SrZrO_3 and SrTiO_3 Perovskite-Type Proton Conductors, by Noriko Sata, Mareo Ishigame and Shik Shin.
- No. 3130 Effect of Quantum Fluctuations on Magnetic Ordering in CaV_3O_7 , by Hiroshi Kontani, M. E. Zhitomirsky and Kazuo Ueda.
- No. 3131 Sliding Wigner Solid on Liquid ^4He , by Keiya Shirahama and Kimitoshi Kono.
- No. 3132 Calorimetric Study of Several Cuprates with Restricted Dimensionality, by M. Yamaguchi, T. Furuta and M. Ishikawa.
- No. 3133 Hidden Massive Spectators in Effective Field Theory for Integral Quantum Hall Transitions, by Yasuhiro Hatsugai, Mahito Kohmoto and Yong-Shi Wu.
- No. 3134 Two-Dimensional Electrons in Random Magnetic Fields: Physical Realization of a New Universality Class of Random Matrices, by Yshai

- Avishai and Mahito Kohmoto.
- No. 3135 Observation of Spin Gap in CaV_2O_5 by NMR, by Hideo Iwase, Masahiko Isobe, Yutaka Ueda and Hiroshi Yasuoka.
- No. 3136 Superconductivity in the Half-Filled Hubbard-Holstein Model in the Antiadiabatic Region, by Yasutami Takada.
- No. 3137 Exact Results on the Excitonic Phase, by Y. Morita, Y. Hatsugai and M. Kohmoto.
- No. 3138 Long-Ranged Interacting $S=1$ Spin Chain with the Exact Valence-Bond-Solid State, by Hiroki Nakano and Minoru Takahashi.
- No. 3139 Macroscopic Quantum Tunneling of a Fluxon in a Long Josephson Junction, by Tekeo Kato and Masatoshi Imada.
- No. 3140 Multicritical Point in Structurally Incommensurate $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot 2\text{CuCl}_4$ under Pressure, by S. Shimomura, H. Terauchi, N. Hamaya and Y. Fujii.
- No. 3141 Intensity Interference of Ultrashort Pulsed Fluorescence, by Motoyoshi Baba, Ying Li and Masahito Matsuoka.
- No. 3142 Plaquette Resonating-Valence-Bond Ground State of CaV_4O_9 , by Hiroshi Kontani, M. Troyer, Kazuo Ueda, M. Sigrist and P. A. Lee.
- No. 3143 Theory of Magnetic Circular X-Ray Dichroism at the Fe K -Edge in Rare-Earth Iron Garnet, by Isao Harada, Tomoaki Suzuki and Akio Kotani.
- No. 3144 Theoretical and Experimental Studies on the Electronic Structure of M_2O_3 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) Compounds by Systematic Analysis of High-Energy Spectroscopy, by T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner, Y. Tezuka and S. Shin.

- No. 3145 Friedel Oscillations in the One-Dimensional Kondo Lattice Model, by Naokazu Shibata, Kazuo Ueda, Tomotoshi Nishino and Chikara Ishii.
- No. 3146 Complete Wiener-Hopf Solution of the X-Ray Edge Problem, by V. Janis.
- No. 3147 Space-resolved Observation of False Gain in Soft X-Ray Lasers, by Tsuneyuki Ozaki and Hiroto Kuroda.
- No. 3148 Observation of Resonant Hole Tunnelling through a (110) Oriented AlAs/GaAs/AlAs Quantum Well, by Robin Kenneth Hayden, Tadashi Takamasu, Noboru Miura, Mohamed Henini, Laurence Eaves and Geoff Hill.
- No. 3149 Critical Exponent of the Metal-Insulator Transition in the Two-Dimensional Hubbard Model, by Nobuo Furukawa, Fakher F. Assaad and Masatoshi Imada.
- No. 3150 Impurity Effect on Spin Ladder System, by Yukitoshi Motome, Nobuyuki Katoh, Nobuo Furukawa and Masatoshi Imada.
- No. 3151 Switching of the Gapped Singlet Spin Liquid State to an Antiferromagnetically Ordered State in $\text{Sr}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_3$, by M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, T. Ishida, K. Okuda, M. Nohara and H. Takagi.
- No. 3152 Theory of X-Ray Photoemission and X-Ray Emission Spectra in Mn Compounds, by Munetaka Taguchi, Takayuki Uozumi and Akio Kotani.
- No. 3153 Theory of Resonant X-Ray Emission Spectra in Ce Compounds, by Makoto Nakazawa, Satoshi Tanaka, Takayuki Uozumi and Akio Kotani.
- No. 3154 Anderson Transition in Three-Dimensional Disordered Systems with Symplectic Symmetry, by Tohru Kawarabayashi, Tomi Ohtsuki, Keith Slevin and Yoshiyuki Ono.

- No. 3155 Low Dimensional Systems in Ultrahigh Magnetic Fields--Magnetic Field-Induced Type I-Type II Transition in Short Period Semiconductor Superlattices, by Noboru Miura, Yasuhiro Shimamoto, Yasutaka Imanaka, Hideo Arimoto, Hiroyuki Nojiri, Hiroshi Kunitatsu, Kazuhito Uchida, Takeshi Fukuda, Kazuhiko Yamanaka, Hideki Momose, Nobuya Mori and Chihiro Hamaguchi.

編 集 後 記

物性研だよりの7月号をお届けします。本号には今年度から改組された各部門の研究内容の概要を紹介しました。第3世代の物性研として一日も早く脱皮するよう努力しています。皆様のご協力をお願い申し上げます。

なお、次号の原稿締切りは8月9日です。

所属又は住所変更の場合等は事務部共同利用掛まで連絡願います。

毛 利 信 男
上 田 和 夫

