

分子の光吸収スペクトルにおける線巾

京大基研 垣谷俊昭

(7月22日受理)

§1. はじめに

大きな分子の光吸収スペクトルには非常に多種の形がみられる。^{1)~3)} すなわちある種の分子では巾のせまい吸収曲線をもち、又ある種の分子では巾が広く、いくつかの切れこみをもった吸収曲線を示す。筆者は分子の光吸収曲線の形が分子のどのような性質によってきまるのかに興味をもち研究を続けてきた。^{4)~8)} その結果次のことが明らかにされた。分子の光吸収曲線の形は分子内の電子-振動相互作用の性質によりきめられている。光吸収スペクトルの全体的な強度分布は電子遷移にともなう振動子の平衡点のずれの大きさでほとんどこきまる。⁸⁾ 言いかえれば、“大規模線巾”は振動子の平衡点のずれできめられる。なかでも平衡点のずれの最も大きな振動モードが最も重要な役割を果し、そのモードは分子構造からあらかじめ予見できる場合が多い。^{4), 5), 8)} 従って、光吸収スペクトルの強度分布の型と分子構造との間に一般的な対応関係があるだろうと推測されるが、まだ十分究明することができていない。

ところで、分子構造と光吸収曲線のパターンとの対応を調べるためにも、理論的に得られた吸収曲線は実験的に得られた吸収曲線に重ね合わせて比較できるようなものでなければならない。これまでの現象論にもとづかない理論的光吸収曲線は本質的に多数の線スペクトルの強度分布を求めたものであった。気体状の吸収スペクトルでは、確かに実験的にこのようなものになっている。ところが、実験的に、気体状で分子の光吸収スペクトルを求めることが困難な場合が多い。特に大きな分子では蒸気圧が低いのである。溶液状の光吸収スペクトルは一般に微細な線スペクトルの構造が失なわれ、なだらかで巾広いものになる。それでもある種の分子では顕著な構造をもった吸収曲線になる。このような溶液状の光吸収曲線を理論的に導き出すのは大変むずかしい問題ではある。それは溶質-溶媒、溶質-溶質の相互作用の取り扱い方にむずかしさがあるためである。しかしこれら相互作用を溶質分子の性質にくりこんで、光吸収曲線を計算すればどこまで実験データと矛盾なく一致させることができるのかを調べることは一つの重要な研究方法であろう。

筆者はこれまで振動子の平衡点のずれを考慮することにより、光吸収スペクトルの全体的な強度分布を求めるための便利で、大きな分子に対しても計算実行可能な方法を開発したが、⁸⁾ それは吸収スペクトルの特徴を定性的に議論する場合に有効であった。例えば、吸収曲線の全体的な巾、吸収曲線におけるいくつかの切れこみの有無、その切れこみの間隔、その切れこみによってできるいくつかの吸収ピークの強度分布等を理論的に解析し、意味付けることができた。ところが、定量的に理論曲線の全体と実験曲線の全体を重ね合わせようとすれば、非常に明確な困難が生じてきた。すなわち、上記の方法で得られた各々の吸収線に Γ の大きさの巾をもったローレンツタイプのふくらみを仮定し、それぞれの強度を加え合わせ、全体の吸収曲線を求め、実験で得られた吸収曲線に合うように Γ の大きさを調整すると $\Gamma=5\sim 10\text{ kT}$ という非常に大きな値になった。⁷⁾ もちろん、このようなやり方にはしっかりした根拠があったわけではない。だが筆者は次のような見通しを立てていたのである。非常に大きな分子の非常に複雑な光吸収曲線を計算するのに、電子と振動の相互作用の高次迄の摂動を行い、近似なしの非常に多量な数値計算の後に一つの理論曲線を出すということは、見通しが悪いばかりでなく、実際実験曲線と合わなくなったとき、何が悪かったかを調べる事が出来ない。少なくとも現在迄に光吸収曲線の強度分布の本質的な要素をおさえ、その概形を描くことができた。従ってこの概形をもとに肉付けして実験曲線に合わせたい望みをもつのは当然であろう。その肉付けの部分、すなわち“中規模線巾”をどのようにして理論的に導き出すかがこの論文の取り扱うテーマである。

§2. 中規模線巾とは何か

中規模線巾という耳なれない言葉を使わなければならないのは一に我々の計算方法のためである。すなわち、例えて言えば、大規模線巾でいうところの建物の骨組みが完成した後、今度は建物の壁や天井、床はりの工事をしなければならない。このような第2段階の工事を中規模線巾の導入に対応させようというわけである。この中規模線巾は電子と振動の相互作用の二次摂動から大部分得られるはずである。このとき励起状態において振動子の周波数シフトと基準座標の再構成がおこる。これらの吸収強度分布の全体的な形に及ぼす影響は普通、平衡点のずれのそれに比べて非常に小さい。しかし、もう少しこまかく見た場合、二次摂動を考慮したとき、各々の強度はあまり変化しないが、吸収線の現われる位置が少し変化したり、一つの吸収線がスプリットしたりする。この変化の大きさは振動モードの種類でちがうが、一般的に言えば振動周波数の $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{5}$ で

あることが多い。一つの吸収線がスプリットする場合もその大きさは振動周波数の $\frac{1}{N}$ $\sim$ $\frac{1}{N}$ であることが多い。何種類かのモードの間でこのようなことがおこれば、相乗効果として大きな線巾を産むことになる。その経由を次にもう少し詳しく述べてゆく。

§3. 中規模線巾の主な起源

中規模線巾を形成する最も大きな原因は小さな振動周波数をもった振動モード群であると推測される。この小さな振動周波数という意味は温度 kT に比べて同程度か又はそれより小さいということである。小さな分子では一般に振動周波数は温度に比べてずっと大きなものばかりであるが、分子が大きくなると、振動のモードの数が増し、振動の周波数の最小のものは $\sim 1/N$ (N は原子の数) に比例して小さくなってゆく。また振動の中でもライブラクション (libration) によるものは周波数の小さいのが普通である。このような事情から大きな分子では温度 kT かそれより小さな周波数をもつモードがかなり多く存在する。またこれらのモードに於ても電子遷移にともなう平衡点の変化と周波数シフトがおこる。この低周波数の振動モード群は他のモードと非常に異った性質をもつ。それはその周波数が小さいため基底状態でいくつかの振動量子をもつ確率が大きいことである。基底状態の振動量子が 0 でないとき、たとえ平衡点のずれや周波数シフトがあまり小さくなくても、基底状態とはちがった振動量子をもった励起状態への遷移の確率が増してくる。それは零点振動の波動関数は割合せまい範囲にとじこめられているのに対し、1 又は 1 以上の量子をもった波動関数ははるかに広がって分布しており、広い範囲の異った振動量子をもった励起状態へ遷移する可能性が与えられるのである。それは波動関数の節の数によってきめられた遷移の選択則が、1 以上の量子をもつ場合には割合小さな平衡点のずれや小さな周波数シフトによって、大きく破られることによっている。低周波数の振動モード群にはもう一つの特徴がある。それは、これらのモードの数が多いので、一つのモードで小さな遷移確率しかもたなかった吸収線も、多数重なることにより大きな吸収線になることができる。これらのことを少し具体的に計算してみよう。今簡単のため N 本の低周波数振動子が皆同じ挙動を示すとする。それらのモードのずれと周波数シフトの大きさを表わす量を $\Delta z = 0.5$, $\xi = 0.9$ とする。ここで ξ は基底状態と励起状態の振動の周波数をそれぞれ E_0 , $E_0 - \epsilon$ としたとき $\xi = \sqrt{(E_0 - \epsilon)/E_0}$ で定義される。今簡単のため $E_0 = 200 \text{ cm}^{-1}$ とする。(常温では $kT = 200 \text{ cm}^{-1}$)。そのとき、一つのモードに対するボルツマン定数及び遷移確率は表 I のようになる。振動の量子 i の基底状態から量子 j の励起状態への遷移の確率 (mode

表 I 一つのモードに於けるいろいろな振動量子をもった状態間の遷移に関するボルツマン factor と Frank Condon factor と遷移エネルギー。 n' , n'' はそれぞれ基底状態と励起状態における振動の量子を表わす。

n'	n''	ボルツマン factor	一つのモードの Frank Condon factor	遷移エネルギー
0	0	1	$a_{00} = 0.877$	0
0	1	1	$a_{01} = 0.115$	$E_0 - \epsilon$
0	2	1	$a_{02} = 0.005$	$2(E_0 - \epsilon)$
0	3	1	$a_{03} = 0.000$	$3(E_0 - \epsilon)$
0	4	1	$a_{04} = 0.000$	$4(E_0 - \epsilon)$
1	0	e^{-1}	$a_{10} = 0.109$	$-E_0$
1	1	e^{-1}	$a_{11} = 0.666$	$-\epsilon$
1	2	e^{-1}	$a_{12} = 0.208$	$E_0 - 2\epsilon$
1	3	e^{-1}	$a_{13} = 0.014$	$2E_0 - 3\epsilon$
1	4	e^{-1}	$a_{14} = 0.000$	$3E_0 - 4\epsilon$
2	0	e^{-2}	$a_{20} = 0.010$	$-2E_0$
2	1	e^{-2}	$a_{21} = 0.186$	$-E_0 - \epsilon$
2	2	e^{-2}	$a_{22} = 0.494$	-2ϵ
2	3	e^{-2}	$a_{23} = 0.279$	$E_0 - 3\epsilon$
2	4	e^{-2}	$a_{24} = 0.027$	$2E_0 - 4\epsilon$
3	0	e^{-2}	$a_{30} = 0.008$	$-3E_0$
3	1	e^{-2}	$a_{31} = 0.027$	$-2E_0 - \epsilon$
3	2	e^{-2}	$a_{32} = 0.236$	$-E_0 - 2\epsilon$
3	3	e^{-2}	$a_{33} = 0.357$	-3ϵ
3	4	e^{-2}	$a_{34} = 0.333$	$E_0 - 4\epsilon$

Frank Condon factor) を a_{ij} とする。これから、一つのモードについて基底状態で m コの振動量子のある状態から励起状態で n コの振動量子のある状態へ遷移するエネルギーとその確率は

$$\begin{aligned}\Delta E_{m \rightarrow n} &= (n - m) E_0 - n \epsilon \\ P_{m \rightarrow n} &= a_{mn} e^{-m}\end{aligned}\quad (1)$$

と書ける。次に N コの同等のモードをもった場合を考える。基底状態で $m_1, m_2, \dots, m_N$ の振動の量子をもった状態から励起状態で $n_1, n_2, \dots, n_N$ の振動の量子をもった状態への遷移の確率 (total Franck Condon factor) を $(m_1, m_2, \dots, m_N; n_1, n_2, \dots, n_N)$ と書けば

$$\begin{aligned}(0, \dots, 0; 1, 0, \dots, 0) &= (0, \dots, 0; 0, 1, 0, \dots, 0) \\ &= \dots = (0, \dots, 0; 0, \dots, 0, 1)\end{aligned}\quad (2a)$$

$$\begin{aligned}(1, 0, \dots, 0; 1, 0, \dots, 0) &= (0, 1, \dots, 0; 0, 1, \dots, 0) \\ &= \dots = (0, \dots, 0, 1; 0, \dots, 0, 1)\end{aligned}\quad (2b)$$

$$\begin{aligned}(1, 1, 0, \dots, 0; 1, 0, \dots, 0) &= (1, 1, 0, \dots, 0; 0, 1, 0, \dots, 0) \\ &= (1, 0, 1, 0, \dots, 0; 1, 0, \dots, 0) = (1, 0, 1, 0, \dots, 0; 0, 1, 0, \dots, 0) \\ &= \dots = (0, \dots, 0, 1, 1; 0, \dots, 0, 1)\end{aligned}\quad (2c)$$

等が成り立つ。遷移 (2b) の遷移エネルギー ΔE は $-\epsilon$ であるので、 $\Delta E = -\epsilon$ になる相対確率は

$$\{ C_1^N a_{00}^{N-1} a_{11} + (N-1) C_1^N a_{00}^{N-2} a_{01} a_{10} \} e^{-1} \quad (3a)$$

になる。同様に

$\Delta E = -2\epsilon$ になる相対確率は

$$\begin{aligned}& \{ C_1^N a_{00}^{N-1} a_{22} + (N-1) C_1^N a_{00}^{N-2} (a_{20} a_{02} + a_{12} a_{10}) \\ & + (N-1)(N-2) C_1^N a_{00}^{N-3} a_{10}^2 a_{02} + 2 C_2^N a_{00}^{N-2} a_{21} a_{01} \\ & + (N-2) C_2^N a_{00}^{N-3} a_{20} a_{01}^2 + C_2^N a_{00}^{N-2} a_{11}^2 + 2(N-2) C_2^N a_{00}^{N-3} a_{10} a_{11} a_{01} \\ & + (N-2)(N-3) C_2^N a_{00}^{N-4} a_{10}^2 a_{01}^2 \} e^{-2} \\ & \vdots\end{aligned}\quad (3b)$$

$\Delta E = E_0 - \epsilon$ になる相対確率は

$$C_1^N a_{00}^{N-1} a_{01}$$

$\Delta E = E_0 - 2\epsilon$ になる相対確率は

$$\{ C_1^N a_{00}^{N-1} a_{12} + (N-1) C_1^N a_{00}^{N-2} a_{10} a_{02} + 2 C_2^N a_{00}^{N-2} a_{11} a_{01} \\ + (N-2) C_2^N a_{00}^{N-3} a_{10} a_{01}^2 \} e^{-1} \quad (3c)$$

⋮

$\Delta E = -3E_0$ になる相対確率は

$$\{ C_1^N a_{00}^{N-1} a_{30} + 2 C_2^N a_{00}^{N-2} a_{10} a_{20} + C_3^N a_{00}^{N-3} a_{10}^3 \} e^{-3} \quad (3d)$$

$\Delta E = 3E_0 - 3\epsilon$ になる相対確率は

$$\{ C_1^N a_{00}^{N-1} a_{03} + 2 C_2^N a_{00}^{N-2} a_{01} a_{02} + C_3^N a_{00}^{N-3} a_{01}^3 \} \quad (3e)$$

⋮

等の式を得る。ここで $C_k^N = N(N-1)\cdots(N-k+1)/k!$ である。もちろん $\Delta E = 0$ の遷移相対確率は a_{00}^N である。このようにして計算した結果を表Ⅱにのせる。その強度分布を図1に示す。これから N が大きくなると分布の巾が広がってゆくことがわかる。我々はここでは $E_0 = kT$ としたが、実際には kT より小さな振動モードもいくつかあり、そのときにはもっと巾が広がると予想される。図1(b)は非対称な分布を示すが、それは計算の都合上 n' 及び n'' をそれぞれ3と4で止めたからである。 n' と n'' のもっと大きな値まで計算してゆくと図の矢印の位置に遷移の確率が出るはずである。以上見たごとく、この低周波数振動の多くのモードによる線巾は kT の数倍にもなることが可能で、又温度と共に増減するという性質をもっている。

他方振動数の高いモードにおいても中規模線巾を作ることがある。それは励起状態において偶然縮退かそれに近いことがおこり、かつそれらのモードで電子遷移にともなう平衡点のずれが割合大きいときである。次にこのことをみてゆく。今励起状態で二つのほとんど縮退したモードの断熱ポテンシャルを次のように書く。

$$V(2) = \frac{1}{2} (\omega_1^2 + \Omega_{11}) (Q_1 - \Delta Q_1)^2 + \frac{1}{2} (\omega_2^2 + \Omega_{22}) (Q_2 - \Delta Q_2)^2 \\ + \Omega_{12} (Q_1 - \Delta Q_1) (Q_2 - \Delta Q_2) \quad (4)$$

表 II N コのモードの relative total transition probability

$\Delta E \quad (\text{cm}^{-1})$	P (N=1)	P (N=5)
0	0.877	0.518
$E_0 - \epsilon = 162$	0.115	0.340
$2(E_0 - \epsilon) = 324$	0.005	0.104
$3(E_0 - \epsilon) = 486$	0.000	0.079
$4(E_0 - \epsilon) = 648$	0.000	0.002
$-E_0 = -200$	0.040	0.119
$-\epsilon = -38$	0.245	0.786
$E_0 - 2\epsilon = 124$	0.077	0.409
$2E_0 - 3\epsilon = 286$	0.005	0.226
$3E_0 - 4\epsilon = 448$	0.000	0.060
$-2E_0 = -400$	0.001	0.015
$-E_0 - \epsilon = -238$	0.025	0.146
$-2\epsilon = -76$	0.067	0.721
$E_0 - 3\epsilon = 86$	0.038	0.506
$2E_0 - 4\epsilon = 248$	0.004	0.291
$-3E_0 = -600$	0.000	0.001
$-2E_0 - \epsilon = -438$	0.001	0.032
$-E_0 - 2\epsilon = -276$	0.012	0.237
$-3\epsilon = -114$	0.018	0.485
$E_0 - 4\epsilon = 48$	0.017	0.343

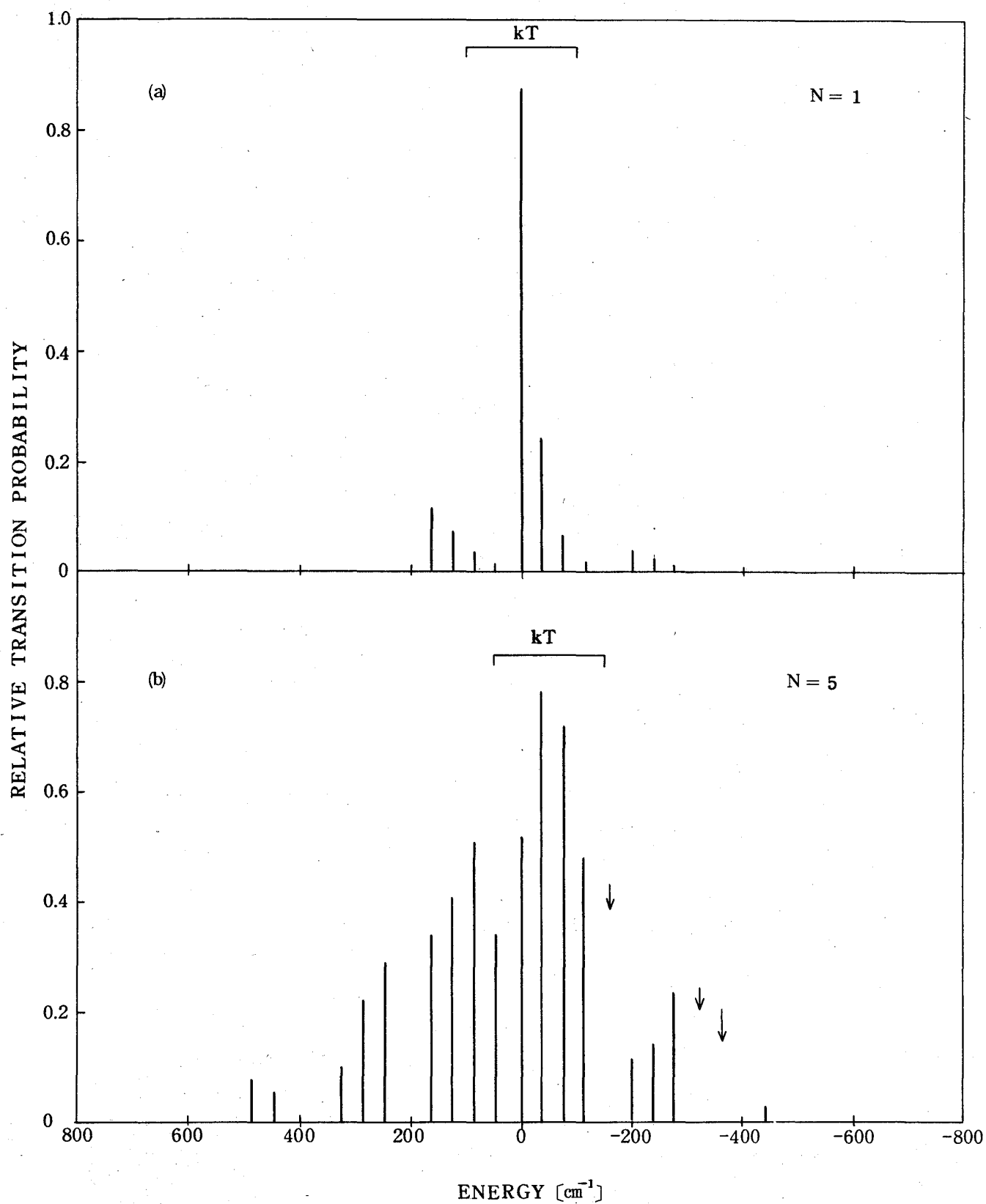


図1 低周波数振動モードによる相対的遷移確率の分布図 図(b)は中規模線巾を示している。

ここで $Q_1, Q_2, \omega_1, \omega_2$ はそれぞれ基底状態における二つの基準座標と振動周波数である。 $\Omega_{11}, \Omega_{22}, \Omega_{12}$ は電子-振動相互作用を摂動にとり二次近似で得られる周波数シフトに関係した量で、特に Ω_{12} は二つのモードの基準座標のまざりの大きさに関係している。 $\Delta Q_1, \Delta Q_2$ は励起状態における振動子の平衡点のずれを表わす。(4)式から励起状態における振動を解くと

$$Q_+ = Q_1 \cos \alpha + Q_2 \sin \alpha \quad (5a)$$

$$Q_- = -Q_1 \sin \alpha + Q_2 \cos \alpha \quad (5b)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\Omega_{12}}{\omega_1^2 + \Omega_{11} - \omega_2^2 - \Omega_{22}} \right) \quad (5c)$$

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{4} \left\{ \omega_1^2 + \Omega_{11} + \omega_2^2 + \Omega_{22} \pm \sqrt{(\omega_1^2 + \Omega_{11} - \omega_2^2 - \Omega_{22})^2 + 4\Omega_{12}^2} \right\} \quad (5d)$$

となる。上式で α は二つのモードのまざりの程度をあらわし $\omega_1^2 + \Omega_{11} = \omega_2^2 - \Omega_{22}$ のときまざりが最大になる。式 (5a) ~ (5d) を使って二つのモードに対する Franck Condon factor を解析的に求めることができる。その結果から定性的に次のことが言える。 $\Delta Q_1, \Delta Q_2, \Omega_{11}, \Omega_{22}$ 等が非常に大きくなる場合をのぞいて、モード間のまざりが Franck Condon factor の大きさの分布に及ぼす効果は小さい。むしろ励起状態で二つのモードのエネルギーがほぼ $\sqrt{|\Omega_{12}|}$ スプリットし、これが吸収曲線において中規模線巾に寄与することに注目すべきである。図2に一つの例を示す。この場合の特徴は次の二つである。まず、吸収線のスプリットは遷移エネルギーが大きくなるにつれて多くなっていることである。従って吸収曲線の高エネルギー側で線巾は広くなる。この性質は実際いくつかの実験的に得られた吸収曲線でみられる。この線巾は温度に依存しないことも留意すべきであろう。

我々はこれまで線巾のみを取り出して考えてきた。このような考え方の正しさはどの程度保証されるであろうか？ 表Ⅲにこれまでのまとめをした。ここには第3段階としての小規模線巾も載せている。これは分子同士の衝突により分子の内部エネルギーが約 kT の巾でゆらいでいて、遷移エネルギーにもその程度のゆらぎが現われると考えられるためである。第1段階で、我々は平衡点のずれを最も大きくもつようなモードを使う。実際2~3コのモードでほとんど大規模線巾はきまる。このようなモー

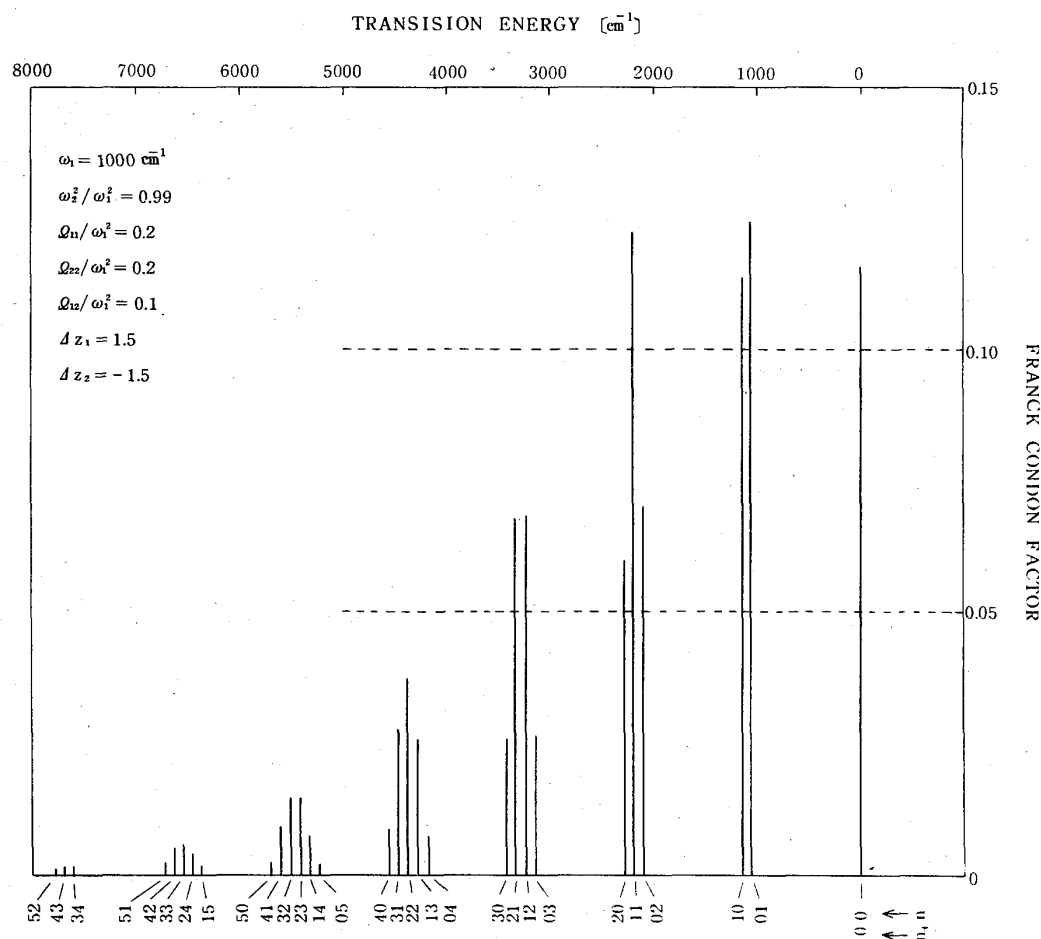


図2 偶然縮退した二つのモードに対する Franck Condon factor の分布。基底状態で二つのモードの振動量子は0にとっている。横軸は遷移エネルギーで00 → 00 遷移を原点にとっている。n₊, n₋は励起状態における二つのモードの振動量子である。

ドは筆者の経験では、最大の周波数をもったモードであることが多い。第2段階で効いているモードは大部分低周波数振動モードである。従って大きな周波数をもったモードと小さな周波数をもったモードがそれぞれちがった段階で重要な役割を果していることがわかる。故に段階毎にスペクトルの形を求めていくという方法は正当であることになる。ただし、割合大きな周波数を持ち、割合大きな平衡点のズレを示し、その周波数が縮退しているかそれに近いモードは2つの段階に関係している。この場合は特別な事情をもった分子であるから、やはりこれらのモードについては特別に考えるべきであろう。以上から計算の手法としての高い振動周波数と低い振動周波数のモードの役割を

分けるやり方はある程度裏付けのあることがわかってる。

表 III 光吸収曲線を理論的に求める手順のマトメ

	振動モードの種類	線巾の 大きさ	線巾の性質
(第1段階) 大規模線巾 吸収曲線の骨組み	最も大きな平衡点のズレを示す モード $\left\{ \begin{array}{l} \text{最大の周波数をもったモード} \\ \text{(top mode)であることが多い} \end{array} \right\}$	$\gg kT$	温度依存性なし
(第2段階) 中規模線巾 吸収曲線の肉付け	低周波数をもったモード群 高周波数の偶然縮退したもので 平衡点のずれの割合大きなモード	数 kT	温度依存性あり 温度依存性なし、遷移エネルギーの大きさにより線巾が変る
(第3段階) 小規模線巾 吸収曲線をなめらかなものに仕上げる	振動は使わない 分子間の衝突による	$\sim kT$	温度依存性あり

§4. 溶媒の効果

今までの議論で、溶媒の影響については明確にはふれてこなかった。一口に溶媒といっても解離しやすいものや、炭化水素のような有機溶媒があり、その性質も異っている。我々は溶媒と溶質の相互作用の小さな炭化水素の溶媒をまず考えよう。このとき、主な分子間相互作用は双極子-双極子相互作用や Van der Waals 相互作用であろう。光吸収曲線に溶媒が影響を与えるのは、溶質の基底状態と励起状態で溶媒との相互作用の様子がちがうことによる。一般的に溶質分子が励起されると反応性が増し、相互作用をしやすくなり、溶質分子の内部性質が変化しやすくなる。これは多分に、励起状態においては、更に上の励起状態が接近してきており、内部性質において非常に流動性のある特性を内包していることによる。我々が溶媒との相互作用についてまず考えることは、励起状態において各モードの平衡点のずれが大きく変化するだろうということである。

第一次近似としてはこのことが最も大きく効いていると思われる。この場合中規模線巾を作るのは低周波数モードだけではなくて、高い周波数をもったモードがその平衡点の割合大きなずれによって多数の吸収線を作り、それら吸収線が密集することにより中規模吸収線がおのずと形成されるであろう。いずれにしても溶媒との相互作用によって分子は固有の性質を多少とも乱され、光吸収曲線はなだらかになるかぼんやりと丸まったものになるだろう。一方化学反応性との関連でこのことをとらえてみるのも興味深いと思われる。

§5. 終りに

我々がここで記述した方法はどの範囲の分子に応用可能であろうか？ 筆者は少なくとも分子量100～200ぐらいの分子には応用できるであろうという予想である。そして更に可能なら、蛋白質を含む生体高分子に応用してみたいのである。いやもっと緊急に調べたいのは β -carotene や retinal やフラビンなどの π 電子をいくつかもった割合大きな分子の光吸収曲線を解析し、それが蛋白質のいろんな環境におかれたとき光吸収曲線がどのように変えるのかということである。現在、生化学その他の分野において、光吸収スペクトルを精密に測定し利用することは特に重要な研究手段の一つになっている。得られたスペクトルの構造及びその変化を経験的に使うだけではなく、その形成される筋道を一刻も早く明らかにしなければならないと思うのが現在の心境である。

参 考 文 献

- 1) L.Zechmeister, Cis-Trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A, and Arylpolyenes (Springer-Verlag, Wien, 1962).
- 2) L.Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated systems (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966).
- 3) G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (D.Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York, London, 1950, 1945, 1966), vol. I, II, III.
- 4) T.Kakitani, J.Phys. Soc. Japan, 29 (1970) 1562.
- 5) 垣谷俊昭, 物性研究 15 (1971) 351.
- 6) 垣谷俊昭, 物性研究 17 (1972) 392.
- 7) 垣谷俊昭, 物性研究 18 (1972) A16.
- 8) T.Kakitani, Prog. Theor. Phys. に投稿中