日本の結晶学

――その歴史的展望――

日本結晶学会

日本の結晶学

—— その歴史的展望 ——

日本結晶学会

CRYSTALLOGRAPHY IN JAPAN

CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
OF JAPAN

1988

Editor : Tosio Sakurai

序　文

物の生まれるのにはきっかけがある。歴史を書くのは多くの場合何年目かの記念行事が多い。しばらく前に物理学，化学，鉱物学などでそれぞれ100年史が出された。日本の自然科学が明治維新から始まる欧米の影響で生まれているので，明治100年の前後にこのような企画が相次いだのは自然の成り行きである。数年前“Crystallography in North America”と言う本が出版された。アメリカ建国200年がきっかけとなったものである。ところで，今度の本はそんなきっかけ無しに始まった。始まったのはいわゆる言いだしっぺが居たからである。言いだしっぺは渡辺得之助先生である。それにはそれなりの理由があった。日本の結晶学をどこまでさかのぼれるかは人によって色々の見方があろう。しかし回折結晶学に話を限ればその源泉が西川先生にあったことは異論の無いところである。今の現役の方で西川先生に直接接した人は殆どいないであろう。しかし西川先生の直接の教え子から生き生きとした話を聞かれた人は多い。その中でも仁田勇先生はもっとも優れた語り部であった。本書を作りたいと言う話は阪大の蛋白研で行われた仁田先生の追悼セミナーの後の懇親会の席で渡辺先生から言い出された。語り部の言葉が消える時，それは文字に残されなければならない。

本書を歴史と呼ぶのは少し気が引ける。歴史であれば，一定の価値判断で材料を非情に取捨選択する必要があろう。ここではむしろなるべく多くの材料を集めることを心掛けた。結晶学と言うのは特殊な学問である。外部の人が結晶学と言う言葉から受け取る印象と，結晶学会内部で結晶学に携わる人の意識とには大きな差がある。自然科学の研究者が急速に増大し多くの学会がマンモス化する中で結晶学会が増えもせず減りもせず何年も続いているのはこの特殊性の現れであろう。価値判断は別として，こうした傾向は結晶学者の間に一種の仲間意識を育ててきた。この本はこうした仲間達の自分史に近いものかもしれない。

結晶学会員の数の少なさに較べて結晶学とはおそろしく広い分野である。従って適度の量にまとめるのにはその分野をしぼらなければならない。ここでは回折結晶学を中心に置くことにした。しかしそれでも話題の数は多い。お願いした著者の数は90人に及び，記載された人名は1500人を超えている。それでもまだ漏れている方があるかも知れない。もっと大きく扱わなければならない仕事を不当に小さく記載したかもしれない。あるいは，ある部分が不当に強調されているかもしれない。こうした不安は最後までつきまとっている。研究所の場合全国共同利用の立場にあるものに重点を置いた。このために立派な業績を挙げているところでもふれていないところが沢山ある。

結晶学会は貧乏な学会である。とても独自にこんな出版をすることは出来ない。出版の為の費用の大部分は企業からの寄付によって成り立っている。寄付をして下さった方々のお名前は最後に記してある。また執筆していただいた方の原稿料，委員の方の旅費などは一文も払っていない。昔ながらの手弁当主義で出来上がっている。原稿をお願いした方々には年齢的に定年前後の方や，学長や部局の長のような要職にあった方もある。こうした方々にはお忙しい中を大変な御無理をお願いした。また編集の最終段階で項目の補充が必要になった時には，１週間とか10日以内とかの性急な注文をお願いしたこともある。文中の写真も色々の方から送っていただいたが，そのすべてを使うことはできなかった。第III部の表題には仁田先生の著書の表題を勝手に使わせていただいた。もしお願いしたら，きっとあの温顔で「どうぞ，どうぞ」と言ってくださったに違い無いと思っている。編集委員の方々には遠いところ，忙しいところを，献身的な努力をしていただいた。中でも大崎健次さんと福代誠さんとは暑い盛りに何度も大阪と東京を往復し，また第４部

や索引をすべてまとめていただいた。このような多数の著者による本はなかなか予定どおり出版することは難しいものである。それをなんとか軌道にのせたのは，結晶学会の村川順之事務局長と青沼静枝さんである。お世話になった方々，失礼した方々，個々に御挨拶が出来ないので，まとめてお礼とお詫びとをさせていただく。

こうした多くの方々の御協力のお陰でようやくこの本も日の目をみることができた。これから先誰かがもっと立派な結晶学の歴史を書いて下さるかも知れない。しかし少なくともこの本には今の時点でなければ書くことの出来なかった記事がある。様々な立場で結晶学に関係した方々の名前がある。誰が何処で何をしたのか，時々ふりかえるのに御愛蔵いただければ幸いである。

1988年10月

桜 井 敏 雄

渡辺得之助先生に捧げる

序文にも書いたが，この本を作ったのは渡辺先生である。私達はそのお手伝いをしたに過ぎない。先生の提案があってから委員会が発足するまで1年余りかかった。やっと委員会が成立した時先生は「念願をとり上げて貰えて」と大変喜ばれた。編集委員会は東京，名古屋，長岡で，また地区委員会は大阪と東京で何回も開かれた。渡辺先生はそのすべてに出席された。募金委員長もやっていただいた。もちろん私達としては，お名前をお借りするだけのつもりだった。しかし先生は自分であちこちに連絡し，またわざわざ会社まで依頼に出かけられたこともあった。先生が提案されてから3年半，後1月で完成する段階の時に突然の訃報に接し，先生にこの本をお目にかけることが出来なくなったのが残念でたまらない。

しかし，もしかすると先生は自分でこの本を読むつもりではなかったのかもしれない。先生が望んでおられたのは後の人に読んでもらいたいということであった。最後の編集委員会は7月1日に東京で開かれた。蒸し暑い夏の日に先生はわざわざ大阪から出てこられた。この日で目次が完成し，対応する原稿も揃い，秋の出版に向けてすべての業務が軌道に乗った。多分先生は，これで後は私達だけでやれると見極めて監督の座を降りられたのに違いない。

（1988年10月7日。桜井敏雄，大崎健次，福代　誠）

編集委員名

委員長　　桜井敏雄

飯高　洋一	笠井　暢民	小村　幸友	長倉　繁麿	渡辺　伝次郎
大崎　健次	勝部　幸輝	齊藤　喜彦	福代　　誠	渡辺　得之助
岡崎　　篤	加藤　範夫	佐藤　進一	細谷　資明	
角戸　正夫	高良　和武	竹内　慶夫	森本　信男	

執筆者一覧

芦田　玉一	角戸　正夫	佐藤　進一	床次　正安	福代　　誠
飯高　洋一	笠井　暢民	桜井　敏雄	冨田　研一	藤田　広志
飯山　敏道	片山　信夫	桜井　醇児	鳥海　幸四郎	藤原　　浩
石川　昭夫	加藤　敏郎	笹田　義夫	長倉　繁麿	藤原　武夫
伊藤　貞市	加藤　範夫	定永　両一	中沢　弘基	星埜　禎男
井野　　正	加藤　誠軌	柴田　　淳	中津　和三	細谷　資明
岩崎　　博	勝部　幸輝	渋谷　　巖	西川　正治	堀内　弘之
岩崎　　準	川田　　功	清水　謙一	新関　暢一	丸茂　文幸
市ノ川　竹男	紀　　隆雄	新中　康弘	仁田　　勇	松本　崧生
植木　龍夫	菊池　正士	菅　　宏	西山　善次	三井　幸雄
植田　　夏	紀本　和男	砂川　一郎	野田　稲吉	三井　利夫
上田　良二	桐山　良一	鈴木　　皇	橋本　初次郎	美浜　和弘
大崎　健次	朽津　耕三	高木　佐知夫	橋爪　弘雄	三宅　静雄
大政　正明	國富　信彦	高木　ミヱ子	灰佐　雅夫	森本　信男
岡崎　　篤	久保　輝一郎	高木　義人	原田　仁平	八木　克道
小川　四郎	高良　和武	竹内　慶夫	原田　嘉晏	若林　克三
小川　智哉	小村　幸友	田所　宏行	平野　眞一	渡辺　伝次郎
小木曽　基弐	菰田　　孜	茶谷　陽三	平林　　真	渡辺　得之助
飼沼　芳郎	齊藤　喜彦	土井　健治	深町　共栄	

目　　次

序文……桜井敏雄
編集委員名
執筆者一覧

第Ⅰ部　結晶学の発展

第1章　初期の結晶学

1　結晶学の揺籃期とその背景……定永両一　3
2　結晶形態学……片山信夫　4
3　回折結晶学の誕生と成長……渡辺得之助・大崎健次・福代　誠　7

第2章　物質と波の関わり

1　回折現象研究の成長期……三宅静雄・上田良二　19
2　X線回折，散乱研究の発展……高木佐知夫・高良和武・小村幸友・鈴木　皇　27
3　電子回折現象研究の発展……飼沼芳郎・小木曽基弐・橋本初次郎・渡辺伝次郎　34
4　中性子回折研究の夜明け……星埜禎男　42
5　X線トポグラフィー……高木ミヱ子　46
6　気体電子回折……朽津耕三　48
7　数理結晶学……松本崧生　52

第3章　物質の姿を求めて

1　有機結晶化学の発展……笹田義夫　56
2　分子間化合物……大崎健次　59
3　天然有機化合物……飯高洋一　61
4　有機金属化合物……笠井暢民　68
5　錯体……齊藤喜彦　70
6　絶対配置……齊藤喜彦　73
7　電子密度分布の精密測定……齊藤喜彦　75
8　繊維高分子……大崎健次・茶谷陽三・田所宏行　79
9　無機化合物……森本信男　82
10　構造の形態学―原子像を観る……植田　夏　84
11　非回折結晶解折の思い出……桐山良一　86

第4章　固体物性の基盤を探る

1　金属と合金……平林　真・長倉繁麿　88
2　長周期規則合金……小川四郎・岩崎　博　91
3　金属間化合物……小村幸友　100
4　マルテンサイト変態の結晶学……西山善次・清水謙一　107
5　磁性体……藤原　浩・桜井醇児　111

6　磁気構造の研究……國富信彦　115
7　強誘電体……星埜禎男　120
8　氷……菅　宏　122

第5章　地球をつくるもの

1　鉱物結晶学―その始まりと伊藤の問題……砂川一郎・竹内慶夫　126
2　鉱物の高次構造……森本信男　130
3　地球内部構造と鉱物結晶学……堀内弘之・床次正安　133
4　鉱物結晶学と無機材料科学……丸茂文幸・加藤誠軌　135

第6章　生物をつくるもの

1　蛋白質……角戸正夫・勝部幸輝　139
2　核酸……冨田研一　143
3　生体組織と生物に関係した研究
……三井利夫・笠井暢民・三井幸雄・植木龍夫・若林克三　146

第7章　技術的発展

1　強力X線発生装置……佐藤進一　152
2　超強力X線発生装置……加藤範夫　156
3　X線検出器の発達……橋爪弘雄　158
4　電子回折装置の発達……上田良二　160
5　電子顕微鏡の発達……藤田広志　164
6　粉末X線回折……久保輝一郎・加藤誠軌　169
7　解析用X線カメラから回折計へ……大崎健次　172
8　コンピュータ以前の時代の解析技術……大崎健次　175
9　コンピュータプログラムの発展……桜井敏雄　178

第8章　結晶学の多様な発展

1　結晶成長学の発展……砂川一郎　184
2　結晶デバイス……新関暢一　189
3　超微粒子……紀本和男　200
4　薄膜成長と表面研究……八木克道　209

第9章　結晶学発展と企業

1　X線回折装置(理学電機)……柴田　淳　213
2　X線回折装置・電子顕微鏡(島津製作所)……大崎健次　217
3　電子顕微鏡(日本電子)……原田嘉晏　219
4　電子顕微鏡(日立製作所)……菰田　孜　223
5　電子顕微鏡(明石製作所)……石川昭夫　227
6　中性子回折装置に対する企業の貢献……星埜禎男　229

第II部　結晶学を育てた組織

第1章　主要大学

1　北海道大学……佐藤進一　233
2　東北大学……渡辺伝次郎　234
3　筑波大学……大政正明　235
4　東京大学……床次正安　237
5　東京工業大学……長倉繁麿　242
6　早稲田大学……市ノ川竹男　246
7　慶應義塾大学……齊藤喜彦　248
8　関東甲信越地区……齊藤喜彦・笹田義夫　248
9　名古屋大学……飼沼芳郎・原田仁平　252
10　金沢大学及び北陸地区……松本崧生　255
11　京都大学……大崎健次　256
12　大阪大学……笠井暢民・大崎健次　257
13　関西・中国地区……中津和三・福代　誠・大崎健次　264
14　岡山大学……灰佐雅夫　267
15　広島大学……小村幸友・紀　隆雄　268
16　山口大学……新中康弘・加藤敏郎　271
17　九州大学……岡崎　篤　272

第2章　主要な研究所

1　理化学研究所……岩崎　準　274
2　東北大学金属材料研究所……平林　真　276
3　東京大学物性研究所……齊藤喜彦・細谷資明・深町共栄　277
4　大阪大学蛋白質研究所……角戸正夫・勝部幸輝　280
5　無機材質研究所……中沢弘基　283
6　分子科学研究所……鳥海幸四郎　285
7　日本原子力研究所……土井健治　286
8　京都大学原子炉実験所……渋谷　巖　288
9　放射光実験施設(フォトン・ファクトリー)……高良和武　289
10　小林理学研究所と結晶学……三宅静雄　292

第3章　学会及び委員会

1　X線懇談会(1936)から日本結晶学会(1950)へ……渡辺得之助・定永両一　295
2　電子回折研究会と電子顕微鏡学会……上田良二　297
3　日本鉱物学会……森本信男　299
4　人工鉱物工学会……野田稲吉・平野眞一　301
5　日本結晶成長学会……砂川一郎　302
6　応用物理学会・結晶工学分科会……小川智哉　303
7　日本学術振興会・結晶加工と評価技術第145委員会……小川智哉　304

8　結晶学研究連絡委員会……星埜禎男　306

第4章　海外組織との交流

1　IUCr と結晶学会 ……加藤範夫　309
2　国際磁気学結晶学会議……三宅静雄　317
3　結晶学および固体物理学資料集録に関する国際会議
　略称　西宮会議……渡辺得之助　319
4　第9回国際結晶学会議……三宅静雄　320
5　第7回サガモア会議(結晶内の電荷，スピン，運動量
　分布に関する国際会議) ……齊藤喜彦　331
6　結晶学計算国際研修会……芦田玉一　332
7　JCPDS 国内協力委員会 ……竹内慶夫　333
8　戦後の国際交流のきっかけ……渡辺得之助　334

第III部　流れの中に

第1章　むかし話

1　ラウエ斑点……西川正治　339
2　電子回折事始めの頃……菊池正士　341
3　X 線結晶学むかし話……仁田　勇　347
4　新しい芽に花を咲かせ実を結ばせよう……藤原武夫　352
5　結晶学の問題……伊藤貞市　353

第2章　故人の思い出

1　坪井誠太郎(1893-1986) ……飯山敏道　355
2　向坂義太郎(1893-1969) ……三宅静雄　356
3　福島栄之助(1902-1975) ……三宅静雄　357
4　中平　光興(1911-1982) ……川田　功　358
5　柿木　二郎(1912-1986) ……井野　正　359
6　志村　義博(1916-1971) ……三宅静雄　359
7　桜井　帰一(1916-1986) ……高木義人　360
8　秦　　宏有(1917-1966) ……齊藤喜彦　361
9　本庄　五郎(1918-1987) ……美浜和弘　362
10　岩井　津一(1919-1980) ……丸茂文幸　363
11　島田　　章(1922-1973) ……齊藤喜彦　364
12　冨家勇次郎(1923-1967) ……仁田　勇　365
13　是川　正顕(1927-1985) ……森本信男　365
14　川田　　功(1935-1985) ……大政正明　366

第IV部　資料

日本結晶学会の歩み……　371

思い出の写真…… 381
著書リスト …… 390
御寄付いただいた方々 …… 394
年表…… 395
人名索引…… 402
事項索引…… 426
編集後記…… 462

第Ⅰ部　結晶学の発展

第１章　初期の結晶学

１．結晶学の揺籃期とその背景

定　永　両　一

18世紀末に R. J. Haüy が彼の結晶構造論に基づいて有理指数の法則を発見し，1808年には C. S. Weiss が晶帯の法則を提唱した。1824年に C. F. Naumann が結晶形態の記述に単斜および三斜晶系の斜交軸を初めて導入し，また1830年に J. F. C. Hessel が32晶族の存在を証明していた。1839年に W. H. Miller が“A Treatise on Crystallography”を著して，結晶記述の近代的な手法を確立した。

これらの時代には，自然科学の学問分科が現在のような形に確立されていた訳ではないが，それにしてもこれらの科学者がいずれも「鉱物学者」と呼ばれる部類に属していたことは確かである。このことは，自然に産出する鉱物を研究しようとすると，それらの結晶形態を知ることなしには一歩も先に進むことができないことの当然の帰結といえる。従って，過去において結晶の研究が少しでも詳細にわたる場合には，必ず鉱物の研究者が関与することになる。わが国においても，結晶の記述を初めて系統的に取り扱った書物は，1885年(明治18年)に出版された小藤文次郎(東京帝国大学理科大学教授，わが国の岩石学の創始者)著の「鑛物学初歩」(469頁および索引31頁)であった*。

小藤のこの書が現れた前後の欧米の状態を顧みると、まず上記の Hessel の晶族の仕事はその後60年間にわたって世に知られる機会を逸したが，この晶族決定の研究は1867年には A. Gadolin によって完成され，結晶の巨視的対称理論の基礎は完成されていた。さらに，1887年には B. Minnigerode によって32晶族における対称操作の組み合わせが，点群として群論的に取り扱われた。

結晶構造論では，既に1824年に L. A. Seeber によって，３次元的に規則正しく繰り返して配列した点よりなる結晶格子のモデルによって，結晶構造を表すことができることが提唱され，その後これらの点の位置に spheroid 状の分子(D. Brewster, 1830)や ellipsoid 状の分子(J. D. Dana, 1836～1850)を置くという，大して意味のある結論には至らない議論が盛んに行われた。しかし，19世紀の中頃には結晶格子のモデルは既に動かし難いものと見なされるようになり，この仮定から結晶の示す種々の対称性を解明しようとの試みが A. Bravais によってなされた(1849)。この後に1879年には L. Sohncke による第一種の対称操作のみからなる空間群の決定の仕事が現れた。さらに，1885年より約10年の間に，各々独立に E. S. Fedorov, A. M. Schönflies, および W. Barlow の３名の学者によって，第二種の対称操作を含めた230空間群の決定が完成されたことは，よく知られているところである。

その後，1912年には M. v. Laue によって結晶による X 線の回折の現象が発見され，この現象は直ちに結晶構造の決定に応用されたが，少し複雑な結晶構造に関しては，その中の原子位置の決定には，その構造の属する空間群の知識が必要となる。東京帝国大学理科大学物理学科を1910年に卒業した西川正治は，師の寺田寅彦より空間群論の存在を教えられて，それを結晶構造の決

---

* この時期以前にみられる，鉱物鑑定に付随しての結晶の対称性に関する言及については，Ⅰ.1.2「結晶形態学」の項を参照されたい。

定に利用することを試み(1915)，またこの方法を米国のR. W. G. Wyckoffに伝えて，その後のX線結晶学の進歩に大きく貢献したのは，わが国の結晶学がこの時代には既にその揺籃期を脱して，世界の指導的な立場に到達しつつあったことを示すものである。

2．結晶形態学

片　山　信　夫

慶長年間，林羅山によって明の李時珍の著「本草綱目」が紹介されてから，日本の石の記述は，その流れを汲んだものが大部分であった。「本草綱目」(1596)は，薬物を中心とした本草学の集大成であったが，その中に金石類の記載も161種に及んでいて，同時代のヨーロッパの類書よりは，広い範囲に及んでいたといえる。しかし，ヨーロッパでは，その後1669年，Nicolaus Stenoが，水晶の結晶面の間の角度を測って，面角一定の法則を導き，結晶形態学を開くきっかけを作ったのに対し，東洋では明治の文明開化に至るまで，そのような記録は現れなかった。

木内石亭の「雲根志」(1773～1801)は，現代科学の影響を全く受けていない。鉱物の記載に当っても，珍奇を愛翫する立場が先に立っていて，水晶・ザクロ石などの美しい結晶を愛蔵しながらついにその面角を測定することはなかった。

明治6年(1873)に当時の東京開成学校ドイツ学部で，K. Schenckがその講義の中で，鉱物の結晶のことに触れたのが，日本での結晶形態学の夜明けであった。そのときの学生が鉱物学の始祖と仰がれる和田維四郎である。結晶といわれても具体的にどんなものか，模型の一つさえなかったので，板紙でそれを作ったという。明治10年(1877)には，新設された東京大学理学部地質および採鉱冶金学科の助手となり，和田維四郎自ら編集した「金石識別表」を使って鉱物学を教えたが，その中に「晶形」の項がある。

“金石ノ外貌ニ定規，形象アルヲ晶形ト云フ”とあり，これを第一晶属から第六晶属に分けている。(現在の立方晶系から三斜晶系に相当)そして代表的な結晶形を図示している。

1884年から1885年にかけて，和田はベルリン大学に留学して，M. Websky教授について鉱物学の最新知識を学び，また日本産のトパズやオノ石に就いて，測角を行った。一方において市ノ川産のキアン鉱の結晶は，当時の世界の鉱物学者の注目をひき，E. S. Dana(1883)，J. A. Krenner(1883)らの研究によって，極めて多数の結晶面が測角報告された。今から約100年前のこの時期に日本の結晶形態学が実質的に動き始めたといえよう。

1886年東京大学は帝国大学と改称され，そこの理科大学地質学教室では，助教授菊池安が結晶鉱物を研究することとなった。同氏による三宅島のカイチョウ石結晶(1870年の噴火で放出されたもの)の研究(1888)は，世界的水準と認められたもので，例えば(010)と(001)の面角を測定して，94°8′と85°51′を得ておるし，カルルスバット式の双晶の投影図も正確に描かれている。しかし，研究生活数年にして，惜しくもこの世を去った。

その後を継いで神保小虎が鉱物学担当の教授となった。このころから，測角を実施する研究者も数を増し，比企忠，滝本鐙三，福地信世らはその主流であった。しかし当時複円測角器はなく，個々の面角を測定して同定・軸率算出などに役立てるだけであった。晶へきに関しては，綿密な

観察によって詳細な記述が行われたが，三角黄銅鉱の如きは，その特異なことを伝えるのみで，深く研究されるまでには至らなかった。

双晶に就いては，多くの実例が観察記録されているが測角により精密に研究されたものは少なかった。その中にあって，キ石の溶晶に就いては，石井八万次郎，石原初太郎，岩崎重三らの詳細な研究があり，薄片での砂時計構造なども含め，当時の高い水準を示すものとなっている。

天然蝕像に関する記述も少なくなく，特に苗木地方産のトパズに就いては，A. Hahn(1893)らの海外研究者をはじめ．比企，神保，滝本らの報告や論争があり，にぎやかであった。

明治37年(1904)，ようやく公務多忙から開放された和田維四郎は，これらの研究成果のほか，日本の鉱物に関するもろもろの情報をとりまとめて，「日本鉱物誌」(初版)を公刊した。この中には，結晶の投影図60図が載せられ．別に代表的な結晶の写真版30も収められている。また，小川琢治による英訳は，“Minerals of Japan”として，広く海外の高い評価を得た。この日本鉱物誌こそ，わが国の鉱物の結晶形態研究の黎明期の姿を集大成したものであった。

日本鉱物誌の編集中にも，次々と新しい成果が報告され，また宿題として保留された問題もいくつかあったので，和田は追加報告の必要を感じ，不定期刊行物として“Beiträge zur Mineralogie von Japan”を公刊することにした。その内容は英文で書かれ，1905年から1915年の間に5号が刊行された。このほか，大学の紀要類や学会誌に発表された報文をも統合して，大正5年(1916)には「日本鉱物誌」(改訂版)が公刊された。これは，和田先生の還暦記念に，神保小虎，瀧本鐙三，福地信世の三氏の名で奉呈した形になっている。

“Beiträge”の中の報文をはじめとして，この時期の測角は，やはり単円測角器を用いており，ダトー石やダンブリ石に多数の新面を記載した神保の仕事も，その例外ではなかった。従って，日本鉱物誌の改訂版も，鉱物の結晶形態に関する限り，初版の内容を充実・整理したものではあったが，飛躍的に改めたものとはいえなかった。

1924年，神保小虎の後を継いだ伊藤貞市は，まず複円測角器を導入すると共に，日本鉱物誌の積年の宿題を解決するために努力することとなった。これには，初版当時からの主たる協力者であった福地信世が，新しい測角器を輸入して鉱物学教室に寄付するように古河鉱業合名会社(当時)を動かしたり，日本鉱物誌改訂版刊行後，第三版の準備のために設けられた「鉱物会」(数人の私的な集まり)を運営したりして，文字通り陰となっての協力が大きかった。ところが昭和9年，同氏が急逝されたので，伊藤貞市は「福地信世，本邦鉱物之形態的研究」という副題をつけて，“Beiträge”の“Neue Folge I”を1935年に公刊することになった。その内容は和文で書かれ，副題どおり，結晶形態に焦点をしぼった報文をまとめたものである。

まず緒論として，研究方法に就いて次のように述べている。

1）複円測角器により，帯基準測角を行い，球面座標 ρ，φ により，すべての結晶面を記載するのを原則とする。(V．Goldschmidt の方法)

2）結晶形態を正確に描写するためには，国際的に慣行となっている「正規の位置」での直射平行投影を採用する。その作図法は，あらかじめ結晶に現れる晶帯の方位を計算で求めておく，Robert L. Parker の方法に従う。

1）の帯基準測角は，板状結晶やロンボヘドロン式結晶などでは，必ずしも適用し難いが，その場合は面基準測角や小円基準などが適宜用いられ，原点が ρ，φ とは異なる球面座標 ρ'，φ' で表される。これらの球面座標を，ステレオ投影で示せば，対称関係が一目で明らかになる。

本書では，随時ステレオ投影を掲げて，各結晶の対称性を明示した。また微斜面や晶帯に沿う連続反射(反射測角により観測される)も，このステレオ投影によって全体の対称性に支配されていることが明らかに示された。

同じ方針によって，さらに多くの鉱物結晶が研究されたので，1937年に“Beiträge”の“Neue

鉱物会のメンバー（昭和10年頃，桜井欽一氏宅で）
後列　石井清彦，中本明，片山信夫，桜井欽一，前列　滝本鐙三，若林弥一郎，伊藤貞市，保科正昭，貴志敏雄，杉健一，牧野孝三郎，明治，大正期の鉱物結晶に関する情報は主として「鉱物会」の席上で語りつがれた。
右上　福地信世肖像（和田英作画）。日本鉱物誌編集の中心となり「鉱物会」を主宰した。

Folge II"が刊行された。Ⅰ，Ⅱを通じて，掲載項目は128，それに関与した研究者17名であった。また，Ⅱでは犬塚英夫によるキ石族のX線粉末写真も掲げられ，来るべきX線結晶学時代の到来を告げている。

これらの項目は多岐にわたり，ここですべてを紹介することはできないが，二三の例に就いて以下に述べる。

Ⅰの59の篝沢産ケイカイ石の項では，篝沢産の結晶が三斜晶系であることを片山信夫・中本明が吟味の上決定しているが，同時に世界各地産の既知資料を整理して，それらが三斜晶系と単斜晶系の2群に分けられることを示唆した。これは後に伊藤貞市の多形の結晶構造に双晶操作を導入した研究の一部へと発展し，"Beiträge"の特別号として公刊された"X-ray Studies on Polymorphism"（1950）に"The Wollastonite Group"として発表された。

双晶に就いては，双晶に共通する晶面あるいは晶帯が特に大きく発達する傾向のあることが，多くの例で実証された。Ⅰでは，センアエン鉱のウルツ鉱まがいの双晶（小川雨田雄），ホウカイ石の扁平な双晶（須藤俊男，杉山隆二，小川雨田雄），キ石の斜方キ石まがいの双晶（豊田英義），カリチョウ石の双晶（片山信夫），Ⅱでは，イオウの双晶（片山信夫），セキエイの日本式双晶（須藤俊男）など。

日本鉱物誌の宿題も，多くは解決した。Ⅰに掲げたアラカワ石（伊藤貞市），スコロド石（志賀武

彦)などがそれである。また改訂版に「大屯硫黄」と命名し，新鉱物とされた試料は，実はβイオウ後のαイオウの仮像であることが判明した(片山信夫，1951)。これには，βイオウの双晶が〔001〕に柱状なのに，単晶は〔010〕に柱状であること，βイオウの結晶面にある一見条線と見間違える部分からの反射に，αイオウの対称性が見出されることなど，“Beiträge N. F.”での経験がその解明に役立っている。

3．回折結晶学の誕生と成長

渡辺得之助，大崎健次，福代　誠

(1) Laueの発見とEwald

M. von Laue, W. Friedrich及びP. Knippingの結晶によるX線回折の発見[1]が近代結晶学への道を拓いたことはよく知られている。然し，この研究の端緒が当時同じくMünchen大学の大学院生であったP. P. Ewaldの博士論文に関係していたことはあまり知られていないのではなかろうか。

Laueの研究が発表される2年前，Ewaldは理論物理学教授A. Sommerfeldに学位論文のテーマの指示を依頼した。教授は1ダースあまりのテーマを示し，その最後に書かれている“等方性共鳴子の異方性配列よりなる物体の光学的性質”を指して「これについては自分にも見通しがついていないが」と付け加えた。しかし，Ewaldはこのテーマに強く惹かれ，2年程かかって学位論文の大要をまとめた。然しその結論には従来の理論では理解できない点も含まれていたので，論文提出に先だって先輩のLaueの意見を求めた。この時Laueは結晶の格子構造について殆ど知識がなく，また結晶内原子間隔がどの程度かも全く知らなかったという。そして，「光よりもはるかに波長の短い波が結晶内を進む場合にはどういうことになるだろう」とつぶやいて，この疑問に沈潜していくように見えたという。Laue-Friedrich-Knippingの研究がSommerfeldによってGöttingenの物理学会で報ぜられたのはその暫く後のことであった*。

Ewaldは国際結晶学連合(International Union of Crystallography)の生みの親であるばかりでなく，“Structure Reports”の前身“Strukturbericht”(Ⅰ～Ⅶ，1913～1939)や“Acta Crystallographica”(1948)の発刊などでも主導的な役割を果たし，世界の結晶学者から慕われていた。仁田勇の恩師でもあって，Ewaldの許に滞在して結晶光学を研究し動力学的回折理論の基本を吸収したことが，仁田のX線学の背骨を形造ったと思われる。

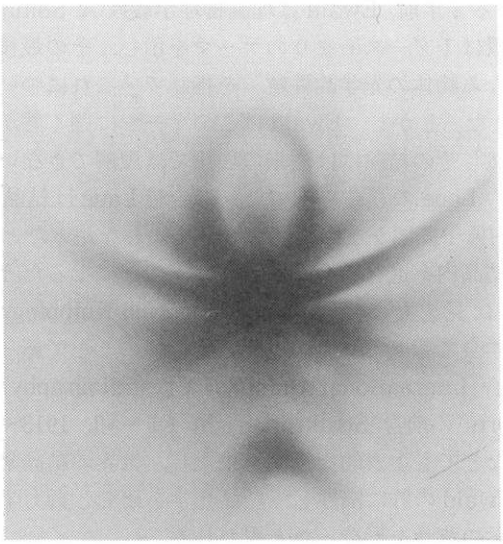
(2) 寺田と西川の研究

Laue等の発見の重要性を認め，直ちに反応したのは当時Leeds大学教授W. H. Braggとその子Cambridge大学学生W. L. Bragg及び東京大学助教授寺田寅彦であった。Bragg父子は電離箱付きのX線分光計を製作し，それを用いての実験からダイヤモンドの結晶構造を明らかにした[2]。寺田は先ずLaueの実験の追試を行なったが，回折写真は得られなかった。それでも諦めず

＊ この辺の事情については P. P. Ewald 編“Fifty Years of X-ray Diffraction”に詳しい。

にテプラーの起電機や大学病院から借用した少しは強力なX線管を用いていろいろ工夫を試みたあげく，X線を取り出す孔の径を1㎝ほどに大きくし，右手に大きな岩塩の結晶をもってX線にかざし，左手に蛍光板をもって結晶の後方においた。目が暗室の暗闇に馴れるに従って蛍光板上にいくつものぼんやりとした斑点が現われ，右手に持った結晶の回転に応じて蛍光板上の斑点が移動することを観察し，入射X線が結晶内原子網面によって反射されると解釈できることをBragg父子とは独立に明らかにした[3]。しかし，寺田は1914年に岩塩の変形に関する研究[4]と，明礬の分子構造に関する研究[5]を行なっただけで，自らは再びこの分野の研究に立ち戻ることはなかった(Ⅲ. 1. 1「ラウエ斑点」を参照)。

当時東京大学理学部物理教室の大学院学生であった西川正治は寺田の研究に啓発されて，級友小野澄之助と共同で研究を始めた。西川は寺田に「結晶体でなくてもX線を反射するものがある」と言われたのがヒントかと思われるが，西川等の選んだ研究対象は単結晶ではなく，(1)木綿，絹，石綿などの繊維状物質，(2)雲母，滑石などの薄片状物質及び(3)蛍石末，硫化亜鉛末等の微粒子の集合体であった[6]。それ等の試料に白金対陰極から得られる白色X線を小孔を通して入射し，その後方に写真乾板を置き，得られた複雑な回折写真の解析から，(1)の試料は一つの軸を共有した微小結晶の集合体，(2)の試料は一つの面に僅かずつ傾いて積み重なった微小結晶の集合体，(3)の試料は無秩序に配向した微小結晶の集合体であることを明らかにした。もし，単色X線の使用ができたとすれば，(3)は1916年発表されたP. DebyeとP. Scherrerに代ってX線粉末写真法の先駆者としての栄誉を受けたことであろう。同じ論文で，延伸した金属およびそれ等を焼戻した試料についての研究を行ない，延伸された金属の内部構造は延伸の方向を共通軸とする微小結晶の集合



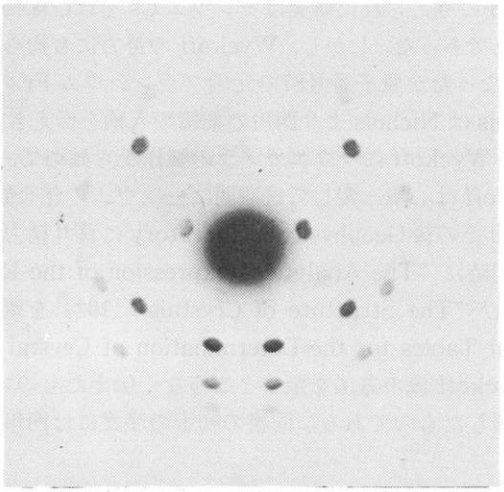
アスベスト(ファイバー軸と45°傾いたもの)
1913年9月19日
露光1時間35分

体であり，それ等を焼鈍した場合は無秩序に配向した微小結晶の集合体に変化することを明らかにした。これ等の研究は高分子学及び金相学におけるX線的研究の端緒となったものである。

西川の第二の論文は特性X線の波長測定に関するものである[7]。西川等は最初の論文で，薄片状物質は微小結晶が互いに僅かに傾いて積み重なったものであることを明らかにした。従って薄片状物質を静置したままで，その表面にスリットを通してθの角度でX線を入射させれば，単結晶をθを中心として微小角度を回転させたと同じ効果を与える筈である。硼酸の結晶を用い W. H. Bragg[8] や H. G. J. Moseley[9] によって報ぜられた特性X線及び吸収端を観測した。

続いて西川はスピネル $MgAl_2O_4$ および磁鉄鑛(マグネタイト)$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ の結晶構造を報告した[10]。

この研究は殆ど同時に W. H. Bragg によっても報告された[11]。Bragg 父子は Laue の発見直後からX線による結晶構造解析を行なった先駆者であり，その貢献によって1915年度の Nobel 物理学賞をあたえられたX線結晶学の権威であった。この二つの研究の結果は同一である。しかし，Bragg はX線分光計を用い原子配列の決定は試謬法によったが，西川はラウエ写真法を用い原子配列は世界に先駆けて空間群理論に基づく推論によって求めた。この方法はその後複雑な組成をもつ物質の結晶構造解析への道を拓いたと言う意味で極めて重要な意義をもつものである。西川の研究方法のもう1つの特徴は結晶の傾きを少し変えたラウエ写真で得た種々の面の反射強度の大小関係を巧みに利用することによって原子散乱因子の角度依存に基づく困難を回避したことで



硝酸バリウム　$Ba(NO_3)_2$
(1, 0, 0)面ニ平行ナル plate ヲ通シテ取リタルモノ，但シ，X線ガ此 plate ニ垂直ニ当ラズシテ傾キタル場合ナリ。
左右対称ノ如クニシテ，実ハ所々ニ非対称ノ現ハレ居ルハ，此結晶ガ半面体ナル故ナリ。

ある。

西川に A. Schönflies の完成した空間群理論を学ぶことを勧めたのは寺田である。西川は数学教室の図書室で誰ひとり手を付けた様子のない Schönflies の “Krystallsysteme u. Krystallstruktur”(1891)を探し出して読んだ。最初は退屈らしく思えたが，間もなくその重要性を理解した。

西川は引き続きざくろ石 $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$[12] 及び藤貫清と共著で硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$，硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 及び硝酸ストロンチウム $Sr(NO_3)_2$ の結晶構造[13] を発表したが，1917年理化学研究所の創立に当って，浅原源七と共に同研究所研究員補を命ぜられ，同年8月相携えて研究の為欧米へ派遣された。

西川は Stanford 大学に3ケ月程滞在した後，いくつかの大学を訪問した。当時は第一次世界大戦のさなかで基礎的な研究を行い得る大学は見当らなかったが，幸い Cornell 大学の物理学教授 E. L. Nichols は西川の業績を知っており研究の便宜を与えた。浅原は Columbia 大学の W. Campbell 教授の許で金相学に関する研究を始めたが，たまたま西川が当時流行した悪性のインフルエンザに侵され，幸いに全快したが，それを機会に浅原は Cornell 大学に移った。浅原は東京大学理学部化学教室の出身で，卒業後は同大学工学部俵国一教授の許で金相学に関する研究をおこなっていた。西川も前にも述べたように，金属の加工，焼鈍による微結晶の集結状態変化に関する研究をおこなっていたので，Cornell 大学では浅原と共同でこれに関して更に詳細な研究を行なった[14]。

当時 Cornell 大学の化学教室ではセシウムに関する研究が主題の一つであり，大学院課程に在学中の R. W. G. Wyckoff に与えられた研究はセシウム Cs を含む鉱物中の原子番号87の未知の元素の存否を確かめることであった。しかし，Wyckoff の努力にも拘らず成果を挙げることができなかった(後で明らかになったが原子番号87の元素フランシウム Fr の半減期は20分である)。そこで主任教授 L. M. Denis は Nichols より西川の業績や人柄を伝えきき，西川に Wyckoff の研究指導を依頼した。西川は Wyckoff にラウエカメラの製作から始めて，結晶構造解析の理論及び手法を懇切に教え，Wyckoff は心境一変して短期間にセシウムの化合物 $CsCl_2I$ の結晶構造を明らかにした[15]。Wyckoff はその後 Geophysical Laboratory に移り精力的に多数の化合物の結晶構造を明らかにしたが，同時に “The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups”(1922)及び “The Structure of Crystals”(1924)を執筆した。前者は1935年に刊行された “International Tables for the Determination of Crystal Structures” の前駆であり，後者の前半は西川-Wyckoff 流の方法を余すところなく伝えたもので，後半はそれ迄に発表された結晶構造の要約を網羅したものである。同書の初版の序文には西川に対する心からの感謝の辞が述べられている。

終戦を迎えて，1919年9月末，西川と浅原は相携えてイギリスに渡り，西川はロンドンの University College の W. H. Bragg の研究室に，浅原はロンドン郊外の Teddington の National Physical Laboratory で Rosenhain の許に過ごした。西川は空間群に関する論文の原稿を W. H. Bragg に渡し適当な雑誌に掲載方を依頼した。この原稿は，残念乍ら，それ以来どこへも発表されていない。

西川と浅原は1920年5月大陸に渡り，フランス，ドイツおよびスイスの結晶学研究室を訪問し，同年9月15日帰国した。

(3) 理研を中心にみた1933年ごろまでの研究

1922年西川は理化学研究所主任研究員を命ぜられ，同年6月には東京大学助教授に，1924年教授に就任し，この年からX線物理学および結晶学の講義を開講した。本郷の校舎には教授室と研究室とがあったが，研究の大部分は駒込上富士前町に新築された理化学研究所で行なわれた。

1923年東京大学理学部化学科を卒業した仁田勇は，大学では有機化学を専攻したが，教授片山正夫の勧めで理化学研究所に奉職し，西川の指導の許で結晶構造解析に関する研究を始めた。当時の西川研究室には向坂義太郎(浦和高校教授)，中泉正徳(東大医卒)および数元伊之助(東京物理学校在学)が研究に従事していた。その年の9月1日は関東大震災，翌年1月にも強い余震があったが理化学研究所の新築された建物には大きな被害はなく，それぞれ間もなく研究は再開された。

西川の初期の結晶構造解析は，既に述べたように，ラウエ写真法によって行なわれた。この方法は結晶の対称を知る上では優れているが，ロンドンのW. H. Braggの研究室での経験から反射強度の測定にはX線分光計が優れていることを認め，その装置を理化学研究所の工作課で作らせ，これを用いた。また，斜方晶系に属する結晶の系統的な研究を企画し，数元等を指導して研究を始めたが，別項Ⅰ・2・1「回折現象研究の成長期」に述べているように，二つの結晶アラゴナイト($CaCO_3$の一変態)及びα-水晶についてそれぞれの結晶構造解析が殆んど完了した段階でW. L. Bragg及びW. H. Braggらによって同一内容の研究結果が発表されたため，発表を中止した。それ以来西川は自身では結晶構造解析を行なっていない。しかし，これ等の研究の過程で水晶その他の結晶によるX線反射強度が結晶の熱処理または表面研磨などで著しく変化する現象を発見し，消衰効果の重要性を認め，向坂，数元，福島栄之助らの協力のもとに新たな分野を開拓する(前記Ⅰ.2.1「回折現象研究の成長期」およびⅡ.2.1「理化学研究所」参照)。

また，結晶構造と結晶物理学の両者にまたがる研究に西川が松川久司と共同で行なった結晶のX線反射における異常分散効果に関する重要な研究がある[16]。当時G. Friedelは半面像晶族に属する結晶は常にあたかも対称中心をもつ完面像晶族に等しいX線回折効果を与えると述べ，一般にFriedelの概律として認められていた。西川は，然し乍ら，入射X線の波長が結晶を構成する原子の異常分散領域にある場合には上述の概律は成り立たないことに気付き，閃亜鉛鉱を用い周到な留意のもとに実験を行い，その考えを実証した。この原理はその後錯塩及び有機化合物等における光学活性物質の絶対配置を決定する上で極めて重要な研究方法となったものである。

仁田は1928年に理化学研究所より研究の為オランダ及びドイツに派遣される迄の5ケ年の間にヨードフォルムCHI_3[17]，ペンタエリスリトル$C(CH_2OH)_4$[18]，沃化四エチルアンモニウム$N(C_2H_5)_4I$[19]，斜方蟻酸塩$M(HCOO)_2$(M=Ca, Sr, Ba, Pb)及び$Li(HCOO)H_2O$[20]，チオ尿素$SC(NH_2)_2$[21]の結晶構造について報告する。これ等の研究の中でペンタエリスリトル及びヨードフォルムについての研究は特に重要な意義をもつものである。

ペンタエリスリトルはメタンの4個の水素原子をすべて-CH_2OH基で置換した化合物である。この研究は広く容認されていた炭素原子価正四面体説を確実な実験で検討することが目的であった。仁田がこの研究に着手した頃ドイツのH. MarkとK. Weissenbergは全回転結晶写真法を用いてのX線結晶構造解析の結果，中心炭素原子に対し4個の-CH_2OH基が正四方錐的に配置しているという結論[22]を報じ，後者は更にこの考えに基づいて新しい立体有機化学を提唱する論文を発表した。仁田は注意深い実験からMark等の与えた空間群は誤りで，正しい空間群はC_4^5又はS_4^2のいづれかであり，もし後者であれば，中心炭素原子の原子価分布は正四面体型であり得ると報告[18]した。この問題については1926～1928年にわたって13の研究報告が発表され，結局仁田の結論の正しいことが認められた(注1)。なお，この結論は後になって仁田が大阪大学に赴任した後，渡辺得之助の協力により二次元フーリエ解析の方法によって確かめられた。一方ヨードフォルムCHI_3の結晶構造解析からは結晶内で分子配向の上向き下向きの区別が認められない。このような例は後になって不規則配向と呼ばれる統計的な分子配置構造の先駆的な研究である。またチオ尿素$SC(NH_2)_2$の研究からはこの化合物の骨格がほぼ平面Y字型であることを明らかにした。この研究は若いハンガリー人L. Démeny[21]を指導して行なったものである。当時の理化学研究所の国際性の一端を示すものと言えよう。

このほか西川研究室では坪井忠二が方解石 $CaCO_3$ の結晶構造に対する温度の影響[23]について，東京大学工学部冶金学教室の志村繁隆はセメンタイト Fe_3C[24]について，同大学理学部鉱物学教室の大江二郎は輝安鉱 Sb_2S_3[25]について，それぞれ西川の指導の下に結晶構造解析を行なった。

前に述べた浅原源七は帰朝後，1923年理化学研究所主任研究員を命ぜられ，また，東京大学理学部講師を委嘱され化学科学生に金相学の講義を行なった。浅原は理化学研究所では，先に Cornell 大学滞在中に西川と協同で行なった研究の延長として，X線による金属タリウムの転移温度の測定，転移機構に関する研究[26]を行ない，また種々な方法で得られた無定形炭素に関するX線的研究の結果，無定形炭素は本質的には石墨の微粉体であるとの見解を明らかにした[27]。一方，浅原の指導の下に笹原俊雄(東大化学卒)は KCl-KBr の固溶体[28]の格子定数変化および金属タリウムの結晶構造[29]を，中村素(芝浦製作所より出張)は電解析出真鍮の結晶構造[30]，渡辺得之助(東京高等工業卒)は一酸化炭素の熱分解で得られる炭素の諸性質(X線粉末法による研究[31]を含む)に関する研究を発表した。また，当時漸く固体物質の同定に対するX線粉末法の重要性が認識されたが，その器械が普及していない為，研究所の内外より各種試料のX線粉末法による試験の依頼も多く，それ等も渡辺の担当であった。また，名古屋市の東海電極株式会社は炭素の品質管理の目的で浅原の指導でX線回折装置を導入したが(1924年頃)，これは我国の企業でこの目的でこの種の装置を導入した最初のことと思われる。

浅原は1927年理化学研究所を退職し(注２)，後任には東京大学理学部化学科出身の芝彦一が就任した。芝から渡辺に与えられたテーマは諸種の電解質水溶液によるX線回折に関する研究であった。数種の塩類の濃度の異なる水溶液にフィルターを用いて単色化した Mo-Kα 線を照射し回折写真を得たが，立ち入った解析は困難で実験結果を報告するに止めた[32]。その頃の研究室合同の雑誌会で渡辺は F. M. Jaeger のウルトラマリンの結晶構造に関する報文を紹介した。この研究は，試料が等軸対称をもつ場合は可成り複雑な化学組成をもつ化合物でもX線粉末法のみで結晶構造が決定できる例を示したものである。この雑誌会の数日後，渡辺は野尻貞雄(西村研究室)から「君にうってつけのテーマがあるよ」と言われてカリフォルニヤの塩湖で発見された northupite(組成：$Na_2CO_3MgCO_3 \cdot NaCl$)および tychite($2Na_2CO_3 \cdot 2MgCO_3 \cdot Na_2SO_4$)と呼ばれる等軸晶系に属する希鉱物のあることを教えられた。文献を調べるとこれ等の鉱物は合成もされている。上記二種の鉱物を合成し，定量分析，比重の測定，偏光顕微鏡下の観察などから上に述べた二種類の鉱物と同一であることを確認した。これ等二種の鉱物にラウエ写真法及び粉末写真法を用いて，それぞれの結晶構造を決定した[33]。ちょうどその頃仁田勇は３ケ年の留学を終えて帰朝したので，渡辺は上述の研究結果の検討を依頼した。この論文は渡辺の学位論文となり，その後仁田に師事して結晶構造に関する研究を行なうことのできる機縁となったものである。

以上のほか，当時の理研では大河内正敏(所長，大河内研)らが鋳物や電解鉄に関する研究を，山口珪次(真島(正)研)が金属における加工の効果や金相学に関する研究を，平田森三(寺田研)が吸着に関するX線的研究，水飴や火山灰などのX線回折的研究を行なっていた。

(4)　大阪大学理学部を中心にみた戦後までの研究

大阪大学理学部は1933年に開学し，仁田は理学部物理化学第一講座の教授に任命された。中之島に建設中の理学部の校舎が落成する迄約一ケ年，仁田は川向いの大学病院に隣接した塩見理化学研究所の一室に助手の渡辺と雇員の平野の３名で研究を開始した。

当時結晶構造解析の基本原理は一応確立し研究の対象は次第に複雑な組成をもつ化合物に移りつつあった。実験装置の中で市販の封入型X線管は対陰極がタングステンとモリブデンのものがあったが強度が充分でなかった。仁田は Groningen 大学での経験から強力なX線が得られ，且つ対陰極を容易に取り替えることのできる Siegbahn 型X線管の設計を示して理化学研究所に製作

を依頼し，同時に同じく理化学研究所で製作したX線分光計，万能X線カメラ，ミクロフォトメータ等を購入し，7月頃にはラウエ写真や回転結晶写真が撮影できた。ただし，対陰極が高電圧だったので，冷却水は内径6㎜，長さ2mくらいのガラス管をコイル状に巻いたもの5～6本を通して水道管から送ると云う方式を用いた。真空ポンプ油，グリース，ピツエイン等はドイツのLeybold社のものを購入し，真空ポンプはガラス製のVolmer型で，水銀蒸気の逆流を防ぐためX線管とポンプの間にドライアイスで冷却するトラップを設けた。液体空気が用いられるようになったのは数年後のことである。

その後，研究試料は小さい結晶を用い，できるだけ高角度の反射を測定する必要を感じたので，理化学研究所に依頼して新型理研製X線ユニバーサルカメラと後に呼ばれたカメラを製作し，使用した(設計担当は渡辺，竹内耕造)。

先に理化学研究所で行なった研究の経験から渡辺は等軸対称をもつ結晶は組成が多少複雑でもその構造解析が成功する確率が高いことに気づき，P. Grothの集大成した“Chemische Krystallographie Ⅰ～Ⅴ”(1905～1919)から研究の対象と考えられる物質を選び出した。それ等にはスルフォハライト$2Na_2SO_4NaClNaF$，プロピオン酸バリウム・2カルシウム$BaCa_2(CH_3CH_2CO_2)_6$，$KTlBr_4\cdot 2H_2O$，$NH_4TlBr_4\cdot 2H_2O$，$CsTlBr_4$，$[TlCl_6][Co(NH_3)_6]$，$RbTlBr_4\cdot H_2O$，$Be_4O(C_2H_3O_2)_6$その他が含まれている。これ等の物質の結晶構造解析は仁田研究室の初期およびその後の業績の中に見いだすことができる。

仁田研究室で最初に発表した研究はスルフォハライトの結晶構造に関するもので(渡辺)，この研究は推論から結晶構造を導き実験によって確かめたものである。推論は(a)すべてのNa^+イオンは等軸晶系の空間群の同価の位置を占める，(b)SO_4^{2-}イオンはSを中心とするO原子の正四面体を構成すると仮定してPaulingの唱えたイオン性結晶構造の安定則(1929)を満足する結晶構造を推定した[34]。この結晶はきわめて稀な鉱物であるが，偶々U. S. National MuseumのW. F. Foshagがこの鉱物の新たな発見[35]を報じたので同氏に依頼して入手した試料を用い，ラウエ写真および振動回転写真法によって上述の予測の正しいことを実証した。なお，殆ど同時にA. Pabstによって行なわれた同鉱物についての粉末写真法による解析の結果とも一致した[36]。なお，この物質については，後に坂本義雄が詳しい解析を行ない，S-Oの結合距離や各原子の電荷を求めた[37]。

次に仁田，渡辺はプロピオン酸バリウム2カルシウム$BaCa_2(CH_3CH_2CO_2)_6$の結晶構造[38]をラウエ写真法並びに振動回転写真法で行なった。この結晶は等軸晶系に属し，$a=18.20$Å，空間群O_h^7-$Fd3m$，$Z=8$である。単位格子には8個の$BaCa_2(CH_3CH_2CO_2)_6$が含まれており，8個のBa^{2+}はダイヤモンド格子をつくり，16個のCa^{2+}はそれぞれ近接した2ケのBa^{2+}の中間に配置され，プロピオン酸基$[CH_3CH_2CO_2^{1-}]$は2回対称軸に配置し，Ba^{2+}は12個の$O^{1/2-}$に，Ca^{2+}は6個の$O^{1/2-}$に囲まれ静電的に安定な構造が導かれた。渡辺が仁田にこの結果を報告すると，仁田はうなづいて聞いていたが「面白いね，しかしプロピオン酸基が2回対称軸にあるのはおかしい」と言われ，沈思していたが，しばらくして「これはね，メチル基とメチレン基の結合軸が回転あるいは統計的分布をしている」と言われた。このようなモデルを用いて観測した60余りの反射強度を説明することができた。この複塩と密接な関係にある複塩$SrCa_2(CH_3CH_2CO_2)_6$及び$PbCa_2(CH_3CH_2CO_2)_6$については，後にその誘電的性質に関連して冨家勇次郎，小林謹三らによる構造研究が行なわれた[39]。

前に述べたように，仁田はペンタエリスリトル$C(CH_2OH)_4$の結晶構造について，H. Mark等の与えた空間群の誤りを指摘したが，1938年渡辺の協力によりこの物質の結晶構造の(001)及び(100)面への電子密度分布投影構造を明らかにした[40]。その結果，中心炭素原子の原子価分布が殆ど正四面体的であること，-OH基はそれぞれ隣接分子の-OH基とほぼ同一平面内にあって互い

に水素結合によって結ばれていることを明らかにした。この研究は殆ど同時に F. J. Llewellyn, E. G. Cox 及び T. H. Goodwin[41] らによっても Fourier 級数法による解析が行なわれたが，2つの研究結果は実験誤差の範囲で同一であった。この研究は van't Hoff の炭素原子価四面体説を実証したばかりでなく，複雑な有機化合物の結晶構造解析への出発点ともなったものである。

ペンタエリスリトルで水素結合を見いだした仁田の研究室では水素結合は1つの大きなテーマであって，これに関連した結晶構造研究ばかりでなく，関集三のグループによる熱的研究，桐山良一のグループによる誘電的および磁気共鳴による研究も多数行なわれたが，これについてはⅠ．3．1「有機結晶化学の発展」のところに紹介されている。（Ⅰ．3．11も参照されたい）。

この後幾つかの無機および有機化合物の解析が手がけられたが，戦時下という困難もあって印刷発表はされていない。1935年から1936年にかけてパターソン関数法が発表され，フーリエ級数の便利な求和法も発表されたので，仁田研究室では直ちにこれらの方法を取り入れ，その応用の1つとして以前には見送った斜方晶系の蟻酸塩を再び取り上げた。これらの中で最初に解析が成功したのは，金属原子が重原子として手ごろな原子番号をもった $Ca(HCOO)_2$ であったが，Ca の位置はきまっても蟻酸イオンの寸法が小さい為にモデル的にその位置が決めにくく，結局部分的な3次元パターソン関数を計算することによって，大崎健次[42] はすべての酸素原子の位置を決めることができた。この解析によって脂肪酸金属塩の結晶構造におけるカルボキシル基の役割が明らかになったことが，その後のいくつかの蟻酸塩の解析に有益であった。また，これらアルカリ土金属の蟻酸塩については後年渡辺得之助，松井正典によって進んだ技術を駆使しての詳細な構造解析が，それらの多形や混晶をも含めて完成し[43]，エネルギー計算によってその安定性を論ずるという展開がなされた[44]。

相転移が熱グループの主要テーマの1つであった仁田研究室では，原子位置または分子配向になんらかの乱れを含む結晶の構造研究も重要なテーマであった。NaCN[45]，ペンタエリスリトル高温相（仁田，渡辺）[46]，$Be_4O(CH_3COO)_6$（渡辺得之助，齊藤喜彦）[47]，ヘキサメチルベンゼン高温相（同前）[48] などの構造研究はその例で，中でも J. Timmermans の論文で興味が持たれた柔粘性結晶（テトラニトロメタン[49]，シクロヘキサノール[50] など）は固体中における分子間相互作用の解明，ひいては液体構造の解明への手がかりという意味もあって，小田孜，渡辺らによって取り上げられた。さらに一歩を進めて，液体四塩化炭素の構造に関する研究もおこなわれた（仁田，渡辺）。なお，これらの研究が物理学教室の永宮健夫，松原武生による理論的研究との密接な連絡の下に進められたのも，当時の阪大理学部の特色の1つと言えよう。

このほか千谷研究室との関連で取り上げられたアニリン HBr 塩のX線写真には特徴ある散漫状層線が現われ，田口稲男らは精密な温度制御を可能にするよう改造したワイセンベルグカメラを使って，その相転移に伴なう構造変化を詳しく調べた[51]。

このほか特色あるテーマとしては透電恒数と分子構造への興味から採り上げた臭化チオフォスフォリル $SPBr_3$（末永勝二）[52]，本邦産鉱物に関する研究の一例としてのスコロダイト（桐山良一・桜井帰一）[53]，強誘電体研究の一環としての燐酸二水素アンモニウム（上田隆三，桜井帰一）[54] が挙げられよう。

(5)　上記以外の研究グループ

東北大学では理化学研究所に続いて最も早くからX線的研究が行なわれ，神津俶祐を代表とする理学部岩石鉱物鉱床学のグループと本多光太郎の率いる金属材料研究所（金研）のグループとがあった。神津は物理学者の遠藤美寿と1920年以来月長石および氷長石のX線分析を始め[55]，のちには高根勝利の協力を得て，ベスブ石，硫砒銅鉱[56] ほか種々の鉱物の構造研究を行なった。一方，金研ではX線的研究は山田光雄によって導入された。1923年に山田が発表した最初の2つのX線

の論文は蛍石結晶からのX線反射[57]とパラジウム中の水素の取り込みについて[58]のノートであった。よく知られているように，本多はこの研究所において長年にわたり冶金学，金相学，磁気物理学の分野で多くの研究者を指導した。彼はまた“Zeitschrift für Kristallographie”の創刊に関与したひとりであった。X線金相学研究に従事した本多光太郎の研究室からは，上に述べた山田，遠藤のほかに，大沢与美，関戸信吉，大屋正吉，西山善次その他多数の研究者を輩出した。彼らはある特定の相の同定または確認のために，平衡状態図の決定，金属による気体の吸蔵，固溶体形成，相転移等々の研究のためにX線回折法を用いた。松山英太郎は高温カメラを改良した。枝本勇雄は振動陽極を持つX線管を作った。旅順工業大学でCu-Al合金のβ相のX線的研究を行ない，さらにKaiser-Wilhelm-Institut für MetallforschungでE. Schmid, G. WassermannとPb-Sn系の固溶性，金属単結晶の塑性変形等々を研究した大日方一司も本多学派に加わった。第2次大戦後，小川四郎はこの研究所でX線と電子回折の研究グループを指導し，平林真，渡辺伝次郎らといくつかの合金のantiphase domainの研究を行なった。この分野の発展についてはI.4.1「金属と合金」，I.4.2「長周期規則合金」，II.4.2「東北大学」を参照されたい。

東京大学では冶金学科を1923年に卒業した志村繁隆が理研西川研究室で修業した後，工学部教授に任ぜられ，X線の金属学方面への応用について指導を行なった。鉱物学科を1924年に卒業した大江二郎も西川研究室で輝安鉱の結晶構造を研究したが，のち岡山大学に移り，その後はこの方面の研究は行なっていない。

伊藤貞市は1923年東京大学理学部鉱物学科を卒業し，岩石学の研究のため京都大学に移ったが，間もなく東京大学に復帰し，1925年，ZürichのE. T. H.(工科大学)のP. Niggliに師事し，斜方晶系に属するダイヤモンド格子コンプレックスに関する研究を発表し[59]，続いてManchester大学のW. L. Braggの許でJ. Westと共同でhemimorphite[60]及びbertranditeの結晶構造[61]を発表した。

伊藤は帰国後，東京大学理学部鉱物学教授に任命され，以来X線結晶学の分野での指導者の一人として活躍した。前出の神津の研究に触発されて，造岩鉱物，特に長石族の結晶構造，双晶機構，空間群理論の拡張等の問題に長期間に渉って重要な研究を発表した。伊藤は1950年に自費で“X-ray Studies on Polymorphism”(Maruzen, Tokyo)を出版した。同書は第二次大戦中彼の研究室で行なった研究を網羅したものである。また，1949年に伊藤は粉末図形を用い低対称の結晶にも適用できる格子定数を求める一般的方法を案出した。

伊藤の学生でその後鉱物の結晶構造解析に貢献した人々には定永両一，竹内慶夫，森本信男がいる。また，同じく伊藤の研究室出身の飯高洋一は後に薬学の分野で優れた研究を発表した。この分野の発展についてはI.5.1「鉱物結晶学—その始まりと伊藤の問題」を参照されたい。

京都大学では，理学部物理学教室の吉田卯三郎を指導者として1925年ごろから活発な研究活動が展開され，化学教室や工学部にも拡がって，吉田の後継者田中憲三をはじめ，藤原武夫(のち広島大・理)，田中晋輔(のち阪大・工)，篠田軍治(のち阪大・工)，平田秀樹(のち京大・化研)，小島公平(のち阪大・産研)，島津新一(のち島津製作所)，沢田昌雄(のち阪大・理)など，多くの人材がここから育った。また吉田卯三郎・田中憲三共著の“物質の結晶構造とX線”(1935)，“X線結晶学”(1943)は類書がほとんど無かったこともあって，初学者にひろく読まれた。吉田にはまた結晶球儀や長隙スリットによるラウエ写真など技術面での貢献もあったなど，大正初期からわが国の科学・工業に機器を供給した島津製作所が京都大学の研究者と密接な連絡を保ち，その支援を受けていたことも忘れることはできないであろう。

大阪大学では，先に述べた理学部における研究のほか工学部には京都大学でX線学を修めた田中晋輔，篠田軍治が着任し，測定技術の近代化のための開発研究を行ない金属学の諸分野への応用研究を行なった。また，産業科学研究所では京大出身の小島公平が金属における応力のX線的

研究を行なったほか，東北大学金属材料研究所出身の西山善次が金属の時効硬化やマルテンサイト転移その他金相学に関する研究を行ない，また特色ある回転対陰極X線管を開発して島津製作所で製品化された。

このほか，大阪大学理学部に付属して設けられた繊維科学研究所にはK. H. Meyerのもとで研究した呉祐吉が1935年に帰朝して久保輝一郎，柿木二郎，永田三郎らと共に繊維材料の構造と強度に関する研究などを開始した。呉は戦時中に軍務に服して留守になり仁田が後見したが，久保，永田も戦後は他に転出し，柿木も大阪市大に転出したので，仁田研出身の田口稲男が茶谷陽三らと共に繊維構造に関する基礎的研究を行なった。田口の没後，同じく仁田研出身の田所宏行が，茶谷陽三の協力で繊維構造の研究を推進すると共に，小林雅通らの協力で赤外スペクトルを利用する研究方法を展開した。（Ⅰ.3.8「繊維高分子」を参照）。

広島大学では1933年に藤原武夫（京都大・物理）が着任し，金属単結晶の作成をめぐる諸問題の研究を強力に進めた。また，物理教室の田崎秀夫はX線スペクトルに関する研究の後，メタ硼酸の結晶構造および相転移に関する研究（1940）を行なったが，その後桑原茂也らと電子回折一顕微鏡の研究に移った。また，化学教室では織田三郎が$KHSO_4$の結晶構造を研究した（1939）。広島大学でのその後の発展についてはII.1.15「広島大学」を参照されたい。

九州大学では工学部の小野鑑正が早くも1921年から金属の内部歪みに関するX線的研究を発表し注目された。その後1939年には理研西川研出身の篠原健一が理学部に着任し，ここで研究を開始した高良和武が米田泰治らの協力を得て回折X線自記記録装置，回転対陰極強力X線管などの開発と液体のX線回折，電子回折などの研究を行なった（II.1.17「九州大学」を参照）。

Laueと Ewaldの出会いおよびX線回折の発見をめぐる事情については，“Fifty Years of X-ray Diffraction”（P. P. Ewald編）に Ewald自身による詳しい回想が出ている。また，日本における回折結晶学の始まりと歴史に関連しては，本書III.1.1～III.1.3に再録したもののほか，下記のものがある。

1）仁田　勇：X線回折の50年，科学，**31**，470-475（1961）.
2）三宅静雄：日本における初期のX線結晶学，化学と工業，**16**，1166-1168（1963）.
3）渡辺得之助：結晶解析装置の今昔，化学と工業，**16**，1169-1173（1963）.
4）三宅静雄：X線結晶学事始と日本，自然，8月号，48-56（1972）.

（文　献）

1）Friedrich, W., Knipping, P. u. Laue, M.,（1912）, Sitzb. math-phys. Klasse, bayer. Akad. Wiss. München, 303.
2）Bragg, W. H. and Bragg, W. L.,（1913）, Nature, **91**, 557；（1913）, Proc. Roy. Soc.（Lond）, **89A**, 277.
3）Terada, T.,（1913）, Nature, **91**, 135；（1913）, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **7**, 60.
4）Terada, T.,（1914）, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **7**, 290.
5）Terada, T.,（1914）, Proc. Math, Phys. Soc. Tokyo, **7**, 292.
6）Nishikawa, S. and Ono, S.,（1913）, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **7**, 131.
7）Nishikawa, S.,（1914）, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **7**, 296
8）Bragg, W. H. and Bragg, W. L.,（1913）, Proc. Roy. Soc., **A88**, 428.
9）Moseley, H. G. J.,（1913）, Phil. Mag., **26**, 1024
10）Nishikawa, S.,（1915）, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **8**, 199.
11）Bragg, W. H.,（1915）, Nature, **95**, 561；（1915）, Phil. Mag., **30**, 305.

12) Nishikawa, S.,(1917), Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **9**, 194.
13) Nishikawa, S. and Hudinuki, K.,(1917), Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, **9**, 197.
14) Nishikawa, S. and Asahara, G.,(1920), Phys. Rev., **15**, 38.
15) Wyckoff, R. W. G.,(1920), J. Am. Chem. Soc., **42**, 1100.
16) Nishikawa, S. and Matsukawa, K.,(1928), Proc. Imp. Acad. Japan, **4**, 96.
17) Nitta, I.,(1926), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **4**, 49.
18) Nitta, I.,(1926), Bull. Chem. Soc. Japan, **1**, 62.
19) Nitta, I.,(1928), Proc. Imp. Acad. Japan, **4**, 286.
20) Nitta, I.,(1928), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **9**, 151.
21) Dĕmeny, L. and Nitta, I.,(1928), Bull. Chem. Soc. Japan, **3**, 128.
22) Mark, H. u. Weissenberg, K.,(1923), Z. f. Phys., **17**, 301.
23) Tsuboi, C.,(1927), Proc. Imp. Acad. Japan, **3**, 17.
24) Shimura, S.,(1930), Proc. Imp. Acad. Japan, **6**, 269.
25) Ooe, Z.,(1926), 地質, **33**, 187.
26) Asahara, G.,(1922), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **1**, 23.
27) Asahara, G.,(1922), Jap. J. Chem., **1**, 35.
28) Sasahara, T.,(1924), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **2**, 277
29) Sasahara, T.,(1926), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **5**, 82.
30) Nakamura, H.,(1925), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **4**, 71.
31) 渡辺得之助, (1929), 理化学研究所彙報, **8**, 288.
32) Shiba, H. and Watanabé, T.,(1929), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **10**, 187.
33) Watanabé, T.,(1933), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **21**, 40.
34) Watanabé, T.,(1934), Proc. Imp. Acad. Japan, **10**, 575.
35) Foshag, W. F.,(1933), Am. Mineralogist, **18**, 432.
36) Pabst, A.,(1934), Z. Krist (A), **89**, 575.
37) Sakamoto, Y.,(1968), J. Sci. Hiroshima U. Ser. A, **32**, 101-108.
38) Nitta, I. and Watanabé, T.,(1935), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **25**, 164.
39) Tomiie, Y. *et al.*,(1967), J. Phys. Soc. Jpn., **23**, 899, 900.
40) Nitta, I. and Watanabé, T.,(1937), Nature **140**, 365 : (1938), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **34**, 1669.
41) Llewellyn, F. J., Cox, E. G. and Goodwin, T. H., (1937), J. Chem. Soc., **1937**, 883.
42) 仁田勇, 大崎健次, (1948), X線, **5**, 37.
43) Watanabé, T. and Matsui, M.,(1978), Acta Cryst., B**34**, 2731.
Matsui, M., Watanabé, T., Kamijo N. *et al.*,(1980), Acta Cryst., B**36**, 1081.
44) Matsui, M. and Watanabé, T.,(1981), Acta Cryst., A**37**, 728.
45) 小田孜, 仁田勇, (1941), 日化年会講演.
46) Nitta, I. and Watanabé, T.,(1938), Bull. Chem. Soc. Jpn., **13**, 28.
47) Watanabé, T. and Saito, Y.,(1949), Nature, **163**, 225.
48) Watanabé, T., Saito, Y. and Chihara, H.,(1949), Sci. Paps. Fac. Sci., Osaka Univ., **1**, 7.
49) 小田孜, 飯田種男, 仁田勇, (1943), 日化誌, **64**, 616；小田孜, 仁田勇, (1944), 日化誌, **65**, 621.
50) Nitta, I. Watanabé, T. and Oda, T.,(1948), lst Internat. Congress of Crystallography.
51) 田口稲男, (1954), 阪大繊維研年報, **8**, 45.

52）末永勝二，（1941），日化誌，**62**，107，227.
53）桐山良一，桜井帰一，（1949），X線，**5**，85.
54）上田隆三，（1948），X線，**5**，21.
55）神津俶祐，遠藤美寿，（1920），地質，**27**，365.
56）Kozu, S.,(1933), Proc. Imp. Acad. Japan, **9**, 9, 524.
57）Yamada, M.,(1923), Phil. Mag., **45**, 241.
58）Yamada, M.,(1923), Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., **11**, 447.
59）Ito, T.,(1928), Z. Krist., **67**, 341.
60）Ito, T. and West, J.,(1932), Z. Krist., **83**, 1.
61）Ito, T. and West, J.,(1932), Z. Krist., **83**, 384.

注1）Mark等がペンタエリスリトルの空間群を間違って与えたのは，Grothの“Chemische Krystallographie”に記載の晶族をそのまま採用したことによる。Grothの同書は信頼度の高い書物であるが，この誤りはたまたま溶液の表面にぶら下がって成長した結晶をもとに対称性を結論したとみられ，例外的な誤りである。

注2）浅原源七は後に日産自動車株式会社の設立に関与し，後には社長，会長としてわが国自動車産業の隆盛を築いた一人である。

第2章　物質と波の関わり

1．回折現象研究の成長期

三宅静雄，上田良二

はじめに

日本におけるX線ならびに電子線の結晶による回折現象の研究について，その成長期にあたるほぼ1920年～1955年(戦後ほぼ10年まで)の時期に照明をあてる。1910年代の寺田，西川両先生の研究や，西川先生の海外における活動などは前章に譲る。

理研西川研究室におけるX線回折の研究

理化学研究所に命ぜられて1917年来欧米に留学した西川正治は，1920年9月に帰国した。西川は東大と理研を兼任していて，理研所員としての研究は，初め東大物理教室でおこなっていたが，1923年3月から新しい理研の研究室で本格的な活動を始めた。西川の最初の研究目標は，試謬法的でない系統的手法による結晶構造解析法の開拓という野心的な構想であった。手初めに斜方晶系の結晶を対象にすることとし，この晶系に属する各種空間群に対して，特殊位置や反射消滅則のテーブルを独自に作製して研究にそなえた。X線反射強度の測定はアイオニゼーションX線分光計(電離箱を用いる分光計)によった。研究の進行は順調で，アラゴナイト(あられ石)，水晶(α相は三方晶系，β相は六方晶系であるが，いずれも斜方晶系の軸が選べる)についての構造決定はほとんど完成した。しかしこれらの研究は未発表に終っている。アラゴナイトに関してはW. L. Braggの論文(1924)と，水晶に関してはW. H. Braggらの論文(1925)と，それぞれかち合ったためであった。

西川研究室における結晶構造解析の研究は，その後西川は自分では行なわなかったが，仁田勇(1899～1984)がひきついだ。仁田は1923年に理研研究生となり，西川の指導によって有機化合物の構造解析に着手し，1933年に阪大に転じて後，さらにこの方向に研究を大きく発展させた。

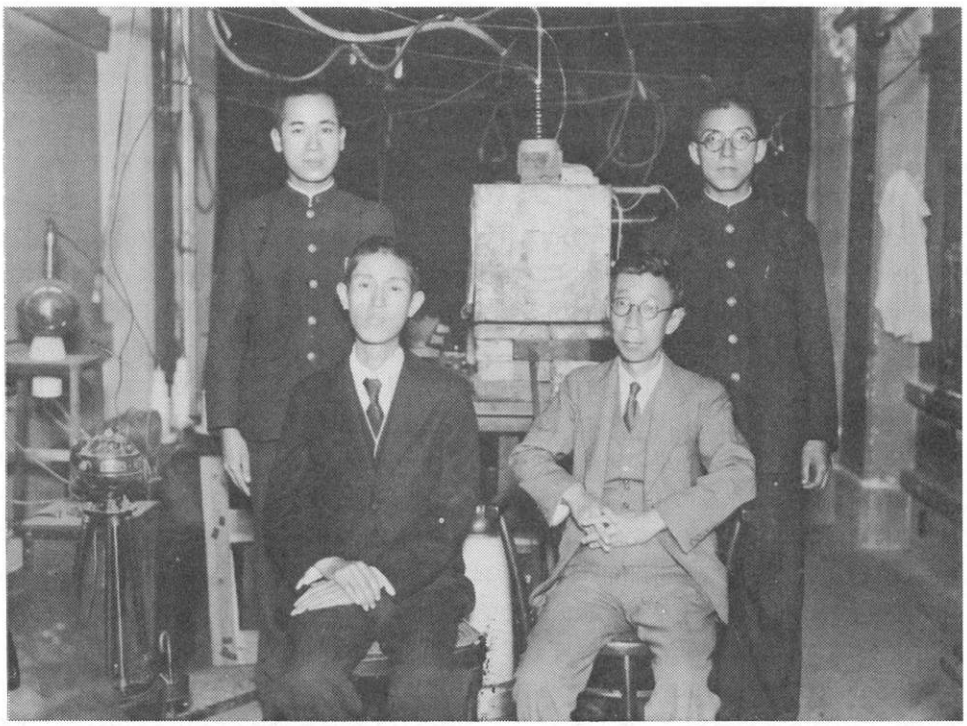
西川のつぎの関心は消衰効果であった。これは結晶が完全結晶に近づくときX線反射強度が減少する効果で，結晶の完全性ないし二次構造に関連する現象である。この効果についてはDarwinによる理論的考察が現われており(1914，1922)，また結晶構造解析に際して消衰効果の影響をとり除く必要があるので，この効果の実験的研究がW. L. Braggらによって行われていたが(1921，1922)，西川らの研究は，結晶の多様な2次構造に応じて多様な現われ方をする消衰効果の物理的特性を，より積極的に，またより多面的に追求した。向坂義太郎(1893～1969；当時浦和高等学校(旧制)教授。研究嘱託として西川研究室に参加)はダイヤモンド，水晶，岩塩などの9種類の結晶についてX線反射の反射曲線を2軸X線分光計で測定し，またこれらが試料の表面研磨によって示す変化を観察して，消衰効果の現われ方を詳しく調べ，結晶のモザイク構造がいくつかのタイプに分類できることを指摘した(1930)[1]。向坂と数元伊之助(1903～1986；1923年来の理研における西川の協力者)は水晶板試料に温度勾配を与えた場合のX線反射強度の変化を(1931)[2]，また福島栄之助(1902～1975；研究嘱託として西川研に参加。後に東京都立大学教授)は試料に外力を加えた場合のX線反射強度の変化を観察し(1933)[3]，結晶格子の微小な歪が敏感に反射強度に影響することを示した。

さらにこれらの結果に基づいて，西川，向坂，数元はX線反射強度の測定によって，水晶発振子における圧電振動のモードを確定した(1931～1934)[4]。この研究では結晶内のX線反射強度の位置的分布をX線分光計によって一次元的に測定しているが，福島はさらに，外力を加えた水晶板内の強度分布を2次元的に測定した(1935～1936)[5]。これは写真法ではないものの，実質的に後年現われた回折トポグラフィーとほとんど同等の観察である。

以上の一連の研究の流れを継ぐものに，少し後の三宅静雄，柿内賢信の研究がある。三宅は強誘電体として知られるロッシェル塩からのX線反射強度に対する温度の影響や試料に加えた電場，応力の影響などを観察し，この結晶がそれぞれ逆向きの電気分極をもつ部分からなるドメイン構造をもっていることを実験的に初めて明らかにした(1941, 1947)[6]。柿内は水晶板に強電場を長時間かけるとX線反射強度が増大する効果を調べた(1941)[7]。(これは，電極から結晶内に流れこんだ電荷分布の電場と結晶の圧電性との相互作用にもとづく格子歪に関係した現象と考えられる)。

西川は理研のほか東大物理学教室で研究指導をした。上記柿内の研究もその一つであるが，バイアス電圧がかけられるX線管を使って，振動状態にある水晶発振子からのX線反射をストロボ的に測定することを試みた兼松陽平，和田八三九の研究(1943)も，西川の下での大学の卒業研究として行われたものの一つである。

西川らによる消衰効果の研究は，わが国において後続の研究に根強い影響力をもった。消衰効果への関心は必然的に結晶中の各種の構造欠陥への興味につながる。完全結晶は消衰効果極大の結晶状態であり，この効果への興味は，われわれをDarwin(1914)，Ewald(1916, 1917)，Laue



1943年（昭和18年）頃の東大における西川研究室
左から和田八三久（後に東大教授），高橋秀俊（助手，後に東大教授），西川正治，兼松陽平（現姓，熊野）
パルスX線の発生の為に高橋が電子回路の製作の指導をした。兼松，和田の研究は日本物理学会誌（1943），28に発表

(1931)らが展開した動力学的回折理論への関心に導く。またかりに完全結晶を起点として，これに各種の格子歪や格子欠陥が導入されて2次構造がつくられると考えれば，格子歪を含む結晶にまで適用できる動力学的理論の拡張が，追求すべき課題として浮び上ってくる。

西川の他の重要なX線回折の研究に，対称中心を欠く閃亜鉛鉱(ZnS)の結晶に関して，Znの異常分散領域にあるX線を用いた場合，X線回折におけるフリーデル則が破れ，結晶の極性が判別できるということを実験的に示した研究がある(1928)[8]。(松川久司と協同。松川は1927年に西川研に入る。1932年没)。この効果はX線結晶学が関与する基本的な物理現象の一つである。しかし残念なことにこの先駆的な研究に続く研究がわが国ではしばらく現われなかった。

西川―菊池の電子回折の研究とその後

菊池正士(1902～1974)は1928年初頭に西川研究室に入り，直ちに電子回折の研究をめざした。当時すでに，Ni単結晶による低速電子回折に成功したC. J. DavissonとL. H. Germerの論文(1927)，ならびに金属多結晶薄膜による高速電子回折を観察したG. P. Thomsonの論文(1927, 1928)が出ていたが，菊池のねらいは単結晶による高速電子回折にあり，試料として雲母の薄膜を使って，早くもこの年の5月に見事な電子回折像の撮影に成功した。研究は西川の適切な指導と協力により快調に進んで，5月14日の日付でNatureに投稿した論文[9]に始まって長短6編の論文を矢継ぎばやに発表した[10]。これら西川，菊池の研究は，電子の波動性の験証という点ではDavissonやThomsonらに一歩をゆずるが，結晶による高速電子回折の特徴的な諸相を明らかにした点では一歩踏みこんだもので，とくに菊池線，菊池バンドなどよりなる菊池像の発見を含んでいる。これらは結晶内で生ずる非弾性散乱電子が，結晶によってさらに回折するために現われる像で，物質との相互作用が大きい電子線に特有の散乱像である。

以上の研究の成功に続いて，西川と菊池は方解石や閃亜鉛鉱の劈開面に電子線をすれすれに入射させることにより反射回折像を得た(1928)[11]。これは反射高速電子回折法(RHEED)の最初の適用例である。西川の当時の関心の一つは物質研究の新しい実験手段としての電子回折法の適用範囲を拡張することにあったようで，クモの巣を支持物とした結晶粉末からのデバイ環の観察(武藤俊之助，山口太三郎の研究，1929)，ガラス面にスパッターした銀の薄膜からの反射法によるデバイ環の観察(松川久司，篠原健一の研究，1930)なども試みられた。

菊池は1929年の初めに渡欧したので，電子回折の研究は暫らく松川久司，篠原健一，山口太三郎に引きつがれた。松川と篠原(1929年に西川研に入る)は雲母膜からの電子回折像，特に菊池バンドの性質を詳しく調べた(1933)[12]。菊池が初期に観察した菊池バンドは，その帯状部分の内側が黒くなる(散乱強度がより大きい)強度分布を示していたが，篠原―松川はこの研究において膜厚が厚い場合や電子エネルギーが低いとき，帯の内側が白く反転する場合があることを指摘した。ただしこの現象のたちいった理解が得られたのは遅く，1970年ころになってからのことである。なお，菊池像の成因についても，菊池によって定性的な説明が当初与えられていたが，量子論的な散乱理論にもとづく本格的な取扱いは，ようやく1955年に飼沼芳郎によって達成された[13]。

篠原は方解石，岩塩などの劈開面からの反射回折像について主として菊池像の微細構造を研究し，それらの解析に電子線に対するBetheの動力学的回折理論を適用した(1932, 1933)[14]。この理論(1928)を実際の実験的現象に適用したのは篠原が最初である。電子波は結晶内に多くのブラッグ反射を(強弱の程度はさまざまだが)同時につくり，これらの多波がさらにブラッグ反射を通じて相互に関連し合ういわゆる多波効果が，動力学的回折の特徴である。篠原は2本の菊池線の交叉点(非弾性散乱電子波が同時に2個のブラッグ反射を満足する方向に相当)付近の強度分布を，3波近似(入射波と2個のブラッグ反射を取り入れた多波問題の近似法)の理論計算によって解析した。3波近似は多波問題のいちばん簡単なケースであるが，その計算はそれほど容易でな

く，当時X線回折に関してもまだ具体的な取扱いはほとんどなされていなかった。この点でも篠原の研究は先駆的であった。

山口太三郎(1928年に東大大学院に入学，物理学教室と理研の両方で研究)は結晶面からの電子線の反射スペクトルに現われる電子線の屈折効果を解析して各種結晶の内部電位を測定し(1930, 1932)，さらに，低次の反射スペクトルが平均内部電位の値から予期される位置より系統的にずれるという異常効果を見出した(1934)[15]。後にこの異常は多波効果による現象であることが明らかにされた。

菊池は1931年に欧州より帰国し，再び理研で中川重雄とともに，閃亜鉛鉱の劈開面を使って，反射電子回折像におけるいくつかの特徴的な現象―主として多波効果―を明らかにし，とくに鏡面反射の注目すべき強度異常を発見した(1933)[16]。表面回折像には一般に入射線の鏡面反射が現われ，これはブラッグ条件で強度極大を示すのであるが，菊池―中川はこの条件以外のある特定条件で著しい強度極大が現われることを示した。ただしこの異常効果の理論的な解明は宿題として残された。

電子回折現象の発見初期には，わが国でいろいろの興味ある新事実が以上のように見出されたが，理論的には未解決のものも多かった。しかし，むしろそのような疑問点が後進に取っての刺戟となったのであって，上記篠原，山口，菊池―中川らの研究の中に含まれる多くの問題提起がわが国の後進研究者に与えた影響は大きい。

電子回折研究会の発足，終戦

幸福な発足をしてその後比較的独自の展開を示した日本における電子回折の研究は，1934年頃に一段落となる。この年菊池と山口はともに阪大に移り，篠原は海外に留学した。しかも菊池と篠原はその後原子核の研究に転じたので，たまたまこの時期に電子回折の研究に入った三宅静雄(1934年より理研飯高研究室，後に西川研究室)と上田良二(1934年より東大物理教室)がそのギャップを埋める役割をもつことになった。しかし，この時期のころから電子回折は応用研究に向いつつあった。三宅，上田もともに，最初の短期間，菊池―中川や山口の研究の落穂拾いをし，山口の異常効果などに関わったが，後にはやはり応用的な研究を手がけた。三宅は研究室主任の合金学者飯高一郎の着眼にそって，各種の金属や合金表面の初期酸化や腐食について研究した(1935～1939)。一方，結晶表面への蒸着膜や電着膜のエピタクシも電子回折が適用できる好題目であって，当時 Kirchner 一派(ドイツ)や G. P. Thomson の一派の研究が現われ始めていた。上田はこれらに刺戟されて結晶面への金属蒸着膜の研究を開始したが，単にエピタクシの型の判別だけではなく，その物理的機構の追求をめざし，またこの目的に適する多能的な電子回折装置の製作設計に努力をはらった(1940, 1942)。

ところで，1939年に G. P. Thomson and W. Cochrane : “Theory and Practice of Electron Diffraction” が出版された。これは電子回折発見後のこの研究分野の約10年の成果をほとんど洩れなくまとめた最初の著書であるが，日本の研究のウエイトはもとより大きく，すでに上記した人を含め17名の日本人研究者の名前が引用されている。その中には三輪光雄(東北大金研。金属研磨面(1935)，グラファイト(1937)などの研究)，小川四郎(同じく金研。三輪の後を受け継いで，金属や合金構造の研究に入る)，桶谷繁雄(フランスの J. J. Trillat の研究室に学ぶ。金属の再結晶などの研究，後に東工大)らの名前もある。なお，まだこの本に現われていないが，柿木二郎(阪大繊維研，セルローズ等の高分子物質の構造の研究)，田中憲三(京大理。長鎖化合物薄膜の研究)もすでに研究を開始していた。当時すでにわが国に電子回折の研究中心が適当に分布していて，さらに漸増の傾向であった。

1941年12月に太平洋戦争が勃発したが，実は日本は日米間の航行が止ったこの年の７月からす

でに鎖国状態に入っていた。しかし意外なことに，その影響を著しく学界が感ずるようになったのは，ようやく1943年の後半からであった。この年の7月には数物学会の年会も開催され，皮肉にもかなりの充実をさえ示していた。しかし，海外からの情報が入らなくなったので，国内的に刺戟源を求める必要が切実となり，鴨川浩(当時東芝研。ガラス表面の研究に従事)，上田良二(当時名大理)，三宅静雄(小林理研)が呼びかけ人となって，全国的な“電子回折研究会”が発足した。初回は1943年4月23日鉢ノ木(本郷通りのレストラント)で行われ，その後，ほとんど一月ごとに会合をもち，戦後まで続いた。当時同様の動きは他の研究分野にもいくつかおこり，例えば同じ4月には“物性論懇談会”の初回の会合が開催されている。しかし，電子回折研究会はより親密な研究会として機能した。

この頃政府はやっと研究の戦時体制が必要なことをさとって，多くの研究班や研究隣組をつくった。電子研究会の発足はこれらに無関係であったが，その枠に乗ると旅費の予算が支給されるなどの便があるので，1944年10月の第11回の研究会からは，学術研究会議第59研究班の名称をも名乗ることになった。この日の会合に用意された会員名簿によれば，会員数は21名で，西川，菊池，篠原，山口，田中，桶谷，柿木，三宅，上田，鴨川のほかに，白井俊二(二高)，菅義夫(理研)，徳光直(理研)，山口成人(理研)，蒔原仁(三菱鉱研)，高木佐知夫(東大理)，吉田進(機械試験所)，高橋昇(山梨高工)らが加わっている。またこの日，三輪光雄(文理大)，津田覺(中央航研)，田崎秀雄(広島文理大)，森野米三(名大理)，久保ミヱ子(後に高木姓，小林理研)，本庄五郎(海軍技研)を会員に加えることが提案されている。なお高良和武(九大理)，吉岡英，飼沼芳郎，加藤範夫(ともに名大理)らはすでに電子回折の研究を始めていたが，まだ特研生(給費大学院生)であったため，名簿に乗っていない。

以下研究会の内容の一例を示す(表題は多少簡略化)。

1943年7月18日(第3回。ただしこのときは特に数物学会年会(仙台)の部会に便乗)。

(i)　蒔原仁(三菱鉱研)：方鉛鉱表面酸化の研究(第2，3報)。

(ii)　白井俊二(二高)：ハロゲン・アルカリ結晶面上の銀蒸着薄膜。

(iii)　上田良二，森野米三(名大理)：気体用電子回折装置の設計。

(iv)　上田良二(名大理)：弗化物薄層の研究。

(v)　上田良二(名大理)，三宅静雄(小林理研)：フリーデル則に反する電子線干渉現象について。

(vi)　三宅静雄(小林理研)：金属薄膜の方位配列(第3，4報)。

(vii)　柿木二郎(阪大)：無定形有機膜の解析。

(viii)　鴨川浩(東芝研)：ガラス構造の研究(第7，8報)。

この例でも，(v)を唯一の例外として，すべて応用研究である。当時，全体として蒸着膜等のエピタクシに関係する研究(上田，山口(太)，白井，三宅，高木(佐)，蒔原ら)と金属表面ならびにその酸化と腐食等の研究(徳光，山口(成)，吉田，高橋，津田，本庄)が多かった。学会の開催が止まってからも研究会は続けられ，驚くことに大空襲直後の東京で1945年3月30日に第16回が開かれている。これが終戦前の最後の会合であった。(なお，このときの題目は上田良二，紀本和男(名大理)：“減圧気体中の金属の蒸着”であった。この研究は彼らの20年後の研究につながる)。

上記1943年7月の数物学会年会には，電子回折以外に，X線研究として

(i)　向坂義太郎(浦和高校)：塩化ナトリウム結晶の2次構造。

(ii)　三宅静雄(小林理研)：ロッシェル塩結晶のX線反射強度に対する機械的歪の影響。

が報告されている。結晶の2次構造に関係するX線的研究が，ほそぼそと続いていたわけであるが，これに関連するものとして，同じ年会で木村一治，橋口隆吉が報告した中性子散乱による各種物質の結晶状態の研究は注目に値する。これは中性子の散乱断面積を測定したもので，まだ回折の観察の形にはなっていないが，散乱断面積が消衰効果により大きく影響されることを，西川

一向坂らの研究を援用しつつ確認している。

終戦後の約10年

1945年8月15日の終戦後，戦災の直接の影響，物資の極度の不足，日常の混乱などのため，研究の復活はゆるやかであったが，電子回折研究会は1946年初頭にはすでに再開され，また新発足をした日本物理学会の第1回の年会も，この年4月下旬に開催された。これらで発表された電子回折の研究は，大体のところ終戦前の傾向の延長であったが，一つ新しい流れが現れてきた。すなわち電子回折に見られる各種の特異な回折現象を，動力学的回折理論にもとづいて解析し尽すことによって，電子回折の性質のより深い理解を求めようとする傾向である。以下，これらを終戦後当初の3回の物理学会年会の報告から拾ってみよう。

(i)　三宅静雄(小林理研)，上田良二(名大理)：陰極線回折におけるフリーデル則(1946年4月年会)。

(ii)　上田良二，三宅静雄：陰極線回折像の対称性(1947年5月年会)。

(iii)　篠原健一，高良和武(九大理)：劈開面からの陰極線反射(　〃　)。

(iv)　高良和武，上田良二，三宅静雄：陰極線におけるフリーデル則(II)(1948年5月年会)。

(v)　三宅静雄：電子回折動力学的理論の解法について(　〃　)。

(vi)　三宅静雄，久保ミヱ子，高良和武：結晶による電子回折の鏡面反射について(　〃　)。

以下，このような傾向の研究の主なものを問題別にまとめてのべる。

(1)　電子回折におけるフリーデル則：閃亜鉛鉱劈開面から得られる反射電子回折像中のフリーデル則に反する回折現象を，実験的，理論的に追求し，同時反射の動力学的回折効果によりフリーデル則が破れうることを示した。戦時中の1943年来，三宅，上田，高良により数次にわたって学会での発表がなされた(論文発表は1950[17]，1954[18]，1955[19])。

(2)　結晶面による電子線鏡面反射の強度異常(表面共鳴反射)：閃亜鉛鉱劈開面からの電子線鏡面反射について1934年に菊池—中川によって指摘された前述の強度異常[16]の理論的解明を試みた。これは1943年における電子回折研究会での三宅による報告以後，三宅，高良，高木(ミヱ子)によって1947～1953年に数次にわたり学会で報告された(論文は1954)[20]，その後，高良はFritz-Haber研究所(Max-Planck Ges., 西ベルリン)のK. Molièreの研究室でこの現象について詳細な実験を行い，異常の起る条件を究明し(1955～56)，帰国後，多波(4波)の回折現象として，中野滋(東大教養)の協力を得て，始まったばかりの電子計算機を用い数値計算を行い，現象の定量的説明を試みた(1962)[21]。この異常効果は1970年頃に“表面共鳴反射”として再び注目をよんだ。

(3)　電子線の熱散乱：結晶内における動力学的な回折を考慮した熱散乱の理論。高木佐知夫(東大理)により1949～1953年の間に3回にわたって発表された(論文は1958)[22]。

(4)　有限結晶による電子回折：電子線が結晶の稜角を通るときの回折像に複屈折の効果が現われることは，当時すでに知られ，ある程度の理論的説明もSturkeyらによって与えられていたが(1948)，加藤範夫(名大理)は境界条件を正しくとり入れて理論を厳密化し(1949)[23]，さらにこれを拡張して，稜角のりんかくで囲まれた小多面体結晶による電子線のフランホーファー回折像(複屈折を含む)，ならびにフレネル回折像を，動力学的回折理論に基づいて詳しく取り扱った(論文は1951，1952，1953)[24]。これらに並行して，本庄五郎，美浜和弘(東工大)らはMgOの煙粒子などによる回折像中の複屈折斑点の出かたを細かく理論と比較し，同時にこれら斑点の特徴的な強度分布に注目して，電子回折における異常透過(および異常吸収)の効果の存在を初めて指摘した(報告は1950年以降数次，論文は1953，1954[25])。

(5)　菊池像の理論：前述。飼沼芳郎(名大理)による[13]。1950，1953年に報告，論文は1955年。

(6)　同時反射の解析：神戸恭三郎，三宅静雄(東工大)は入射電子が結晶の二つの格子面によっ

て同時にブラッグ反射を起す場合に対する取扱いを通じて，この場合構造因子の位相の影響が回折強度に現われることを示した。報告は1953年，論文は1954年[26]。さらに，神戸は実験事実を加えてこの効果を詳述した(1957)[27]。

(7)　電子線の吸収：吉岡英(名大理)は，結晶内における電子線の非弾性散乱を通じて電子回折に現われる吸収効果を，動力学回折理論の中に取り入れる定式化を達成し，回折理論体系の拡張をもたらした。(報告は1953，1956。論文は1957[28])。

これら一連のわが国の研究は，他国をリードするものであった。一方，これらにほぼ並行して電子回折と電子顕微鏡の関係が深まっていった。Boersch によって1936年に原理的な実験が行われていた制限視野回折の手法は，1950年にはすでに実用化に入った。また電顕像中のフレネル回折縞は Boersch(1943)によって，等傾縞は Heidenreich(1942)によって，等厚縞は Kinder(1943)によってそれぞれ発見された。日本では戦争前の1939年に瀬藤委員会が発足して電子顕微鏡の開発が始められていたが(別項，上田良二：「電子回折研究会と電子顕微鏡学会」を参照)，これらの現象は全く知らずにいた。したがって，戦後これらがわが国に伝えられたとき，電子回折屋にはかなりの刺戟であった。加藤範夫が小多面体結晶に対する動力学的回折理論をフレネル回折の場合についても定式化したのも(前述[24]，1953)，日比忠俊(東北大計測研)，神戸恭三郎，本庄五郎(東工大)が MgO 結晶像における等厚縞の徹底した解析を行なったのも(1955)[29]，このときの刺戟によっている。日本の研究は最初やや立ち遅れた。しかしすでにかなり早い時期に光石知国，長崎博男(日立中研)，上田良二(名大理)らによる結晶薄片中のモアレ縞の他に先んずる発見がなされている(1951)[30]。この現象は現在では巨視的なモアレ模様と同様に説明されているが，当時は回折理論を通じてこれを理解した。

さて，1950年代におけるこの分野での最大の寄与は Menter による格子像の観察(1956)と，Hirsch らによる転位像の観察(1957)だった。これらの発見はともに結晶学に対する深い理解を背景として達成されたといえる。実は転位像は彼ら以前に日比忠俊などによって撮影されていたが，わが国ではそれを転位像と解釈することができなかった[31]。その原因は結晶学全般に対する視野が狭かったためと言うのが正しいであろう。しかし，日本でも橋本初次郎(京都工繊大)と上田良二は転位像がモアレ像中に拡大されて現われることを観察し(1957)[32]，また小川四郎(東北大金研)らは銅金規則合金の長周期格子像の撮影に成功した(1958)[33]。つまり上述の二大発見は逃したが，日本でもこの分野の基礎はじゅうぶん固まりつつあったから，1960年代に入ると上記の発見に続く二つの流れの中に，日本人研究者の業績が目立つようになってきたのである。

むすび

さて，ここで1955年前後の時期におけるわが国に目をとめて見るとき，当時電子線の動力学的回折現象は集中的に研究されたが，X線回折に関するこの方向の研究は，福島栄之助(都立大理)，加藤範夫(小林理研)らによるわずかの例外を除けば，ほとんどなかった。加藤は完全結晶によるX線反射の積分反射強度式を導き(1955)[34]，また福島は水晶表面の研磨面とその一部を腐食して研磨の影響を除いた部分との境界でX線反射強度が異常に増大する効果を報告し(1954)，加藤はこの興味ある効果をさらに詳しく追求した(1956)[35]。しかしいずれにせよ，加藤範夫，高木佐知夫，高良和武らがX線の動力学的回折現象に関し，とくに格子歪をもつ結晶内での回折現象について，理論的ならびに実験的に密度の高い重要な寄与をするようになったのは，少し後のだいたい1960年以降のことである。ただし，これらの研究者のポテンシャルは，電子回折研究にそれぞれ従事していた時期に蓄えられたものと見てよい。さらにさかのぼっていえば，わが国の多くの研究者は西川—向坂の消衰効果の研究に触発されて，一貫して動力学的回折理論に関わる問題に魅力を感じて来たのであり，そのような関心がまず電子回折の分野を賑わし，ついでX線回折の分野で

開花したのである。

最後に，電子回折研究会のその後に触れておきたい。この研究会は終戦後もしげく開かれ，会員数も増えて，第30回(終戦後の14回目)の会合があった1947年12月には40名に達していた。このころから会の開催は次第に間遠になり，断発的に1952年ころまで続いて，その後自然消滅となった。しかしこの間，この研究会は1950年の春，日本結晶学会が創立される際，その成立母体の一つとしての役割を果した。

(文　献)

1) Sakisaka, Y., (1930), Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **12**, 189.
2) Sakisaka, Y. and Sumoto, I., (1931), Proc. Phys.-Soc. Japan,**13**, 211.
3) Fukushima, E., (1933), J. Sci. Hiroshima Univ., **3**, 211.
4) Nishikawa, S., Sakisaka, Y. and Sumoto, I., (1931), Phys. Rev., **38**, 1078 ; (1933), *ibid*., **43**, 363 ; (1934), Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **25**, 20.
5) 福島栄之助, (1935), 理化学研究所彙報, **14**, 1105, 1199 ; (1936), 同誌, **15**, 1.
6) Miyake, S., (1941), Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **23**, 377, 810 ; (1947), J. Phys. Soc. Japan, **2**, 98.
7) Kakiuchi, Y., (1941), Proc. Phy.-Math. Soc. Japan, **23**, 637.
8) Nishikawa, S. and Matsukawa, K., (1928), Proc. Imp. Acad. Japan, **4**, 96.
9) Nishikawa, S. and Kikuchi, S., (1928), Nature, **121**, 1019.
10) Kikuchi, S., (1928), Proc. Imp. Acad. Japan, **4**, 271, 275, 354, 471 ; (1928), Jap. Jour. Phys., **5**, 83.
11) Nishikawa, S. and Kikuchi, S., (1928), Proc. Imp. Acad. Japan, **4**, 475.
12) Shinohara, K. and Matsukawa, K., (1933), Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **21**, 21.
13) Kainuma, Y., (1955), Acta Cryst., **8**, 247.
14) Shinohara, K., (1932), Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **18**, 223 ; (1933), *ibid*.,**20**, 39.
15) Yamaguti, T., (1934), Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **16**, 95.
16) Kikuchi, S. and Nakagawa, S., (1933), Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **21**, 80, 256.
17) Miyake, S. and Uyeda, R., (1950), Acta Cryst., **3**, 314 ; Kohra, K., Uyeda, R. and Miyake, S., (1950), Acta Cryst., **3**, 479.
18) Kohra, K., (1954), J. Phys. Soc. Japan, **9**, 690.
19) Miyake, S. and Uyeda, R., (1955), Acta Cryst., **8**, 335.
20) Miyake, S., Kohra, K. and Takagi, M., (1954), Acta Cryst., **7**, 393.
21) Kohra, K., Moliere, K., Nakano, S. and Ariyama, M., (1962), J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B II,**17**, 82.
22) Takagi, S., (1958), J. Phys. Soc. Japan **13**, 278.
23) Kato, N., (1949), Proc. Jap. Acad., **25**, 41.
24) Kato, N. and Uyeda, R., (1951), Acta Cryst., **4**, 227 ; Kato, N., (1952), J. Phys. Soc. Japan, **7**, 397, 406 ; *ibid*.,(1953), **8**, 350.
25) Honjo, G., (1953), J. Phys. Soc. Japan, **8**, 776 ; Honjo, G. and Mihama, K., (1954), J. Phys. Soc. Japan, **9**, 184.
26) Kambe, K. and Miyake, S., (1954), Acta Cryst., **7**, 218 ; Miyake, S. and Kambe, K., (1954), Acta Cryst., **7**, 220.
27) Kambe, K., (1957), J. Phys. Soc. Japan, **12**, 13, 25.

28) Yoshioka, H., (1957), J. Phys. Soc. Japan, **12**, 618.
29) Hibi, T., Kambe, K. and Honjo, G., (1955), J. Phys. Soc. Japan, **10**, 35.
30) Mitsuishi, T. Nagasaki, H. and Uyeda, R., (1951), Proc. Jap. Acad. **27**, 86.
31) Hibi, T., "Fifty Years of Electron Diffraction" (ed. by. P. Goodman) (1981, Reidel Publishing Co.) 144 ; Uyeda, R., (1955), J. Phys. Soc. Japan, **10**, 256.
32) Hashimoto, H. and Uyeda, R., (1957), Acta Cryst., **10**, 143.
33) Ogawa, S., Watanabe, D., Watanabe, H. and Komoda, T., (1958), Acta Cryst., **11**, 872.
34) Kato, N., (1955), J. Phys. Soc. Japan, **10**, 46.
35) Fukushima, E., (1954), Acta Cryst., **7**, 459 ; Kato, N., (1956), J. Phys. Soc. Japan, **11**, 748.

2．X線回折，散乱研究の発展

高木佐知夫，高良和武，小村幸友，鈴木　皇

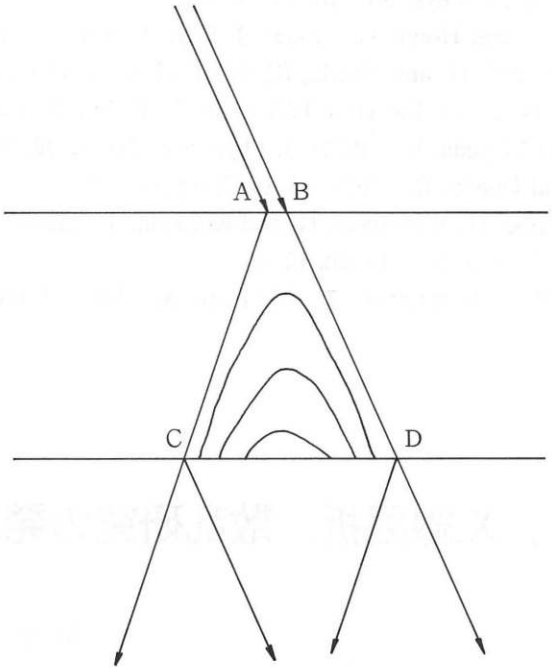
(1)　動力学的回折理論

X線回折の動力学的理論はC. G. Darwin[1]およびP. P. Ewald[2]によって創始され，とくに後者によってほぼ完全な形を与えられ，さらにM. v. Laue[3]によって数学的に取扱い易い形に書き改められた。これらの理論はいずれも完全結晶のみに適用できるもので，入射波は平面波としている。その限りにおいて，この理論はほぼ完全な形をすでにとっていた。しかし実際の測定との比較となると，小さい結晶にしか適用できない筈の運動学的回折理論の方がよく積分強度を説明する場合が多く，その事実から多くの結晶はドメイン構造をもっていて，個々のドメインは後者が成立つ程度の小ささであることが明らかになったことは良く知られている。その後，Ewald-Laue理論にも多くの改良・発展がなされた。

半導体工業の進歩によって純粋なSi, Geなどの大きな人工結晶が作られるようになると，それらを用いたX線回折の実験結果の説明にはどうしても動力学的理論が必要になる。その際直ぐ問題になるのは入射波の形である。それまでのほとんどの理論が平面波をとって来たが，平面波近似はモザイク結晶についても決して安心できる近似ではない。例えばSiの完全な単結晶にMoKα_1線を入射させ，表面に垂直な(220)面でBragg反射を起させるとき，線源が結晶から50cm離れていても表面上でBragg条件が満足されるのは巾約5 μmのストリップ状の部分に過ぎない(第1図参照)。

このことを如実に示したのが加藤範夫[4]とA. R. Lang[4),5]によって始められたsection topographである。第1図に示すように単結晶の一つの格子面に関してBraggの条件を満足するように単色X線を入射させると，入射表面上ではABの間でのみBragg条件を満たし，図のABの間に入射したX線はABCDの間にほぼ三角形の部分を充たすように進みCDから入射方向および反射方向に射出される。この三角形はBorrmannの扇(Borrmann fan)と呼ばれることもあるが，この内部で透過波および反射波の強度分布は図に示すように双曲像状の縞模様を示す(図に示したのは反射波の場合)。

加藤[4),6]はこれらの現象は線源から発した入射波が球面波として入射するために起るものと考



第　1　図

え，球面波を入射点の付近でフーリエ展開することによって平面波の重ね合わせとして表わし，個々の平面波について在来の動力学的理論を適用することによってこの現象をほぼ完全に説明した。なおこれより前に加藤は結晶内で成立する Bloch 波(結晶内入射波の一つとそれがひき起す一つあるいは多くの Bragg 反射波を一体として考えた波)の進行方向を示すポインティング・ベクトルは Bloch 波の分散面につねに垂直であることを示したが[7]，この事実が上記の理論で十分に活用された。この球面波理論は後に吸収のある結晶の場合にも拡張された[8]。

Lang 法の section topograph と projection topograph にはしばしば結晶の欠陥の像が現われる。これらの像の解釈は欠陥の構造の研究に本質的重要性をもつ。それには欠陥を含む結晶にも適用できる動力学的理論が必要になる。トポグラフのコントラストに影響を与えるのは欠陥そのものより，その周囲に欠陥がもたらすひずみである場合が多い。加藤[9]は結晶を表面に平行な薄層に分け，各層の中ではひずみは一定，したがって一層の中は完全結晶で各層は相互にずれている場合に適用できる強度式を導いた。この取扱いは電子回折における Howie-Whelan の理論[10]と同様であるが，彼等の場合は Bragg 角が非常に小さいので柱近似(column approximation)が適用できるために，一般のひずみに適用できるが，X 線の場合は適用範囲が限られてしまううらみがある。

さらに加藤[11]は任意の小さいひずみをもった結晶に適用できる動力学的理論を展開した。結晶の小さい部分は近似的に完全であって，そこに成立する波は完全結晶の場合と同じ Bloch 波であるとする。完全結晶の場合は入射波によって生じた Bloch 波はその状態を保って結晶内を通過するが，ひずみがあると状態が変化する。Bloch 波の状態は分散面上の発散点(波点ともいう)によって代表される。入射表面の内側に成立した Bloch 波の発散点は完全結晶の場合は不動であるが，

ひずみがあると分散面上を動く。加藤はその運動を光学における Eikonal 理論を Bloch 波に適用することによって求め，反射強度の式を導き，さらにその結果を一様に湾曲した結晶に適用した[12]。同種の理論はオランダの P. Penning と D. Polder[13]によって導かれていたが，彼等は結果的に見てもっともではあるが物理的根拠のはっきりしない仮定を用いており，また吸収の大きい場合を考えて分散面の二葉の分岐のうち一方のみを考慮していた。これに比べると加藤の理論は物理的に厳格な根拠に立ち，より一般的な適用性をもつものである。ただ，この理論はひずみの変化があまり急激である場合には適用できない。一応の規準は消衰距離(通常の X 線回折実験条件では数 μm～数十 μm)の間で，ひずみがほぼ一定ということであろう。

高木佐知夫[14]はもう少し大きなひずみ，具体的にいうと消衰距離tと波長λの幾何平均 $\sqrt{\lambda t}$(X 線の場合数百 Å)の間でほぼ一定のひずみのある結晶にも適用できる理論を導いた。結晶内の入射波および Bragg 反射波をそれぞれ，振幅および位相――両者をまとめて複素振幅――が場所的に変調を受ける平面波として表わすと，結晶内におけるマクスウエル方程式から，複素振幅の間に成立つ偏微分方程式がえられる。この方程式は Takagi equations と呼ばれ，二波近似の場合には入射波と一つの反射波の複素振幅の間に成り立つ双曲線型といわれる連立偏微分方程式となり，リーマンの方法によって原理的に解くことができる[14]。ただし解析的に表現できる解がえられるのは，今までのところ完全結晶の場合[15]と一様に湾曲した結晶の場合で，後者の解は片川武と加藤範夫[16]および Chukowski[17]によってそれぞれ独立に与えられた。前者は在来の Ewald-Laue 理論の結果と，また後者は上述加藤の Eikonal 理論の結果と一致する。

もっと複雑なひずみについては Takagi equations の数値解法が必要になるが，すでに内外で多くの計算が行われ，X 線トポグラフ欠陥像をよく説明する結果がえられている。初期の研究はパリの A. Authier の研究室で行われ[18]，日本では例えば石田興太郎ら[19]の研究がある。

浦上沢之[20]は高木の理論を Bragg case を含むいろいろな場合に拡張し，実験を説明する有用な結果をえた。

高木の理論の重要な帰結の一つは積分強度の計算には入射線の形が影響を与えないこと，換言すれば平面波入射でも球面波入射でも積分強度は同じことであること[14]で，これは完全・不完全を問わず一般の結晶について言えることである。Lang 法の projection topograph の各点の強度は積分強度に相当し，通常の X 線回折実験でも Bragg 反射強度としては積分強度を測っている場合が多い。この様な場合にはどんな入射波を用いた場合でも，平面波入射として説明がついてしまう。これが入射波を球面波として認識する必要性が永い間看過された理由であろう。

加藤[21]はさらにこの方程式を基礎とし，統計的考察を導入して secondary extinction の新しい理論を発展させた。この重要な問題に関する新しい取扱いとして進展が期待される。

結晶の動力学的回折現象に関する理論的研究として，大槻義彦(東大工)たちは量子力学による一般的取扱いを行った。大槻[22]はとくに異常吸収係数を，その主な原因としての光電吸収について[22]，後に協同研究者[23]とともに温度散乱，コンプトン散乱を考慮して[23]，量子力学的に厳密に計算した。さらに大槻と柳川禎章は，場の量子論の Green 関数の手法を用いて，電子線回折[24]，X 線[25]の動力学的理論を一般的に取扱った。相対論的な超高速電子回折の動力学的理論では，彼らの方法が計算プロセスを極めて簡素化し，有効であることが示された。この手法は，その後，メスバウァ核干渉性散乱の研究へと発展する。

(文　献)

1) Darwin, C. G.,(1914), Phil. Mag., **27**, 315, 675.
2) Ewald, P. P.,(1917), Ann. d. Physik, **54**, 519 ;(1920),Z. Physik, **2**, 332 ;(1924), *ibid*., **30**, 1 ;(1925), Physik, Z., **26**, 29.

3) Laue, M. v.,(1931), Ergebn. exakt. Naturwiss, **10**, 133.
4) Kato, N. and Lang, A. R.,(1959), Acta Cryst., **12**, 787.
5) Lang, A. R.,(1958), J. Appl. Phys., **29**, 597 ;(1959), Acta Cryst., **12**, 249.
6) Kato, N.,(1960), Z.Naturforsch. , **15a**, 369 ;(1961), Acta Cryst., **14**, 526, 627.
7) Kato, N.,(1958), Acta Cryst., **11**, 885.
8) Kato, N.,(1968), J. Appl. Phys., **39**, 2225, 2231.
9) Kato, N.,(1963), Acta Cryst., **16**, 276, 282.
10) Howie,H. and Whelan, M. J.,(1961), Proc. Roy. Soc., **A**263, 217 ;(1962), *ibid*., **A**267, 206.
11) Kato, N.,(1963), J. Phys. Soc. Japan, **18**, 1785 ;(1964), *ibid*., **19**, 67.
12) Kato, N.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 971.
13) Penning, P. and Polder, D.,(1961), Philips Res. Repts., **16**, 419.
14) Takagi, S.,(1962), Acta Cryst., **15**, 1311 ;(1969), J. Phys. Soc. Japan, **26**, 1239.
15) 例えば高木佐知夫, (1971), 日本結晶学会誌, **13**, 248.
16) Katagawa, T. and Kato, N.,(1974), Acta Cryst., **A30**, 830.
17) Chukowski,(1974), Soviet Phys. Cryst., **19**, 301.
18) 例えば Balibar, F. and Authier, A.,(1967), Phys. Stat. Sol. B, **21**, 413.
19) Ishida, K., Ootuka, A. and Takagi, S., (1981), Phil. Mag., **43**, 934.
20) Uragami, T.,(1969), J. Phys. Soc. Japan, **27**, 149 ;(1970), *ibid*., **28**, 1503 ;(1971), *ibid*., **31**, 1141.
21) Kato, N.,(1976), Acta Cryst., **A32**, 453, 458 ;(1976), *ibid*.,**A35**, 9 ;(1980), *ibid*.,**A36**, 171.
22) Ohtsuki, Y. H., (1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 2285.
23) Sano, H., Ohtaka, K. and Ohtsuki, Y. H., (1969), J. Phys. Soc. Japan, **24**, 1254.
24) Ohtsuki, Y. H. and Yanagawa, S., (1966), J. Phys. Soc. Japan, **21**, 326.
25) Ohtsuki, Y. H. and Yanagawa, S., (1966), J. Phys. Soc. Japan, **21**, 506.

（高　木　佐知夫）

(2) 平面波による研究

Darwin, Ewald, Laue などの動力学的回折理論では，入射線は平面波（角度および波長の広がりがゼロ）と仮定されており，回折の起こる角度範囲は10^{-5}ラジアン（数秒角）以下である。これに対し，普通の実験条件（微小焦点やスリットによるコリメーション）では，入射線の角度発散は10^{-4}ラジアン以上である。このような条件で観測される回折現象を説明するために，入射線を球面波とした新しい動力学的理論が加藤や高木らによって展開されたことは，(1)で述べられている通りである。

一方，入射線を実質的に平面波と見なすことができるように，入射線の角度発散を回折の角度範囲に比べて充分に狭くして，動力学的回折現象の角度依存性を直接研究するという立場がある。高良和武たちは長年にわたって，この線に沿って研究を行った。高良はマックスプランク協会のフリッツ・ハーバー研究所（西ベルリン）の G. Borrmann の研究室で（1956～57），方解石の単結晶で，ボルマンの扇，および異常透過の効果を使って10^{-6}ラジアン程度の平行度の極めて高い（あるいは平面波に極めて近い）X 線ビームを実現し，これを平行位置の 2 結晶回折計に用いて，方解石の回折強度の固有曲線に極めて近い曲線を測定することに成功した。高良は帰国後，東大教養の物理教室で，準平面波による動力学的回折現象の研究を始め，このため超微小角測定用の超精密ゴニオメータを設計製作した。またブラッグ・ケースの非対称回折により，準平面波が得られることを見出し，この効果を使って Ge 単結晶の220反射について固有曲線に近い曲線の測定を行っ

た[1]。ブラッグ・ケースの非対称回折の方法は，準平面波のX線を得る方法として，ラウエ・ケースのボルマンの扇や異常透過の方法に比べ，平行性の高いビームが容易に得られるので，その後，広く使用されるようになった。安中正一(東京商船大)，菊田惺志と高良は[2]，非対称回折による平行性の高い入射ビームを用いて，ブラッグ反射が起こっているときのコンプトン散乱と熱散乱の強度変化を，SiとGe結晶について測定し，蛍光X線の強度変化と比較した。両者の違いは，ブラッグ反射の際，結晶内部の表面付近に生ずる定在波と相互作用を起こす核外電子が，コンプトン散乱では外側，熱散乱では全体，蛍光X線では内側と異なるためであるとして，半定量的説明を行った。定在波法は，その後，結晶の表面付近，あるいは表面薄層との界面付近の原子配列の研究に利用され，とくに放射光の出現により盛んに使われるようになった。

その後，高良は東大工学部の物理工学教室に移り，菊田たちと超精密X線実験室の整備を行った。菊田と高良は非対称反射を2回あるいは3回，繰返すことにより，線束の発散角をさらに狭くすることを試み，シリコン単結晶(220)を用い0.1秒あるいは0.01秒の CuKα のビームを得た[3]。高良の研究室では，菊田，橋爪弘雄，中山貫，安藤正海，松下正らが続いて参加して，0.01秒以下の精度をもった超精密角度測定の技術を確立した[4]。これを用い平面波による，いろいろな動力学的回折現象の基礎及び応用の研究が行われた[5]。ゴニオメトリーを用いた研究としてGe, GaAsの回折曲線の角度巾からの構造因子の決定(中山，松下)などがある[6]。また結晶をアナライザーとして用いることにより，試料から出てくる波の角度分布の超高分解能測定を可能にして，透過波(0-波)の解析による，中性子照射を受けた試料の密度ゆらぎの研究(鈴木カルロス，土井健治)[7]，回折波の動力学的な部分と運動学的部分との分離による研磨面の解析(飯田厚夫)[8]，全反射の測定による面の粗さの研究(石川哲也，松下)[9]などが行われた。平面波によるトポグラフィーに関する研究として，転位像のビーム・セオリーおよびウェーブ・セオリーによる解析(石田秀信，宮本直興，石川)[10]，楔形結晶からの等厚干渉稿の特異点の解析による転位のバーガス・ベクトルの符号のみならず大きさの決定(石田)[11]などが行われた。また転位像の平面トポグラフの結晶アナライザーによる解析(石川ら)[12]も行われた。

(文　献)

1) Kohra, K., (1962), J. Phys. Soc. Japan, **17**, 589.
2) Annaka, S., Kikuta, S. and Kohra, K., (1960), J. Phys. Soc. Japan, **20**, 2093 ; **21**, 1966.
3) Kohra, K. and Kikuta, S., (1968), Acta Cryst., A**24**, 200.
4) 中山貫，安藤正海，松下正，(1978)，精密機械，**44**, 582.
5) Matsushita, T. and Hashizume, H., (1983), Handbook on Synchrotron Radiation, vol.1, ed. by E. E. Koch, (North Holland), 261～314.
6) Matsushita, T. and Kohra, K., (1974), Phys. Stat. Sol.(a), **24**, 531.
7) Suzuki, C. K., Doi, K. and Kohra, K., (1980), Jap. J. Appl. Phys., **19**, 205.
8) Iida, A. and Kohra, K., (1979), Phys. Stat. Sol., **57**, 533.
9) Matsushita, T., Ishikawa, I. and Kohra, K., (1983), J. Appl, Cryst.
10) Ishida, H., Miyamoto, N., (1982), Z.Naturforsch., **37a**, 650.
11) Ishida, H., (1980), J. Appl. Cryst., 13, 58～64.
12) Ishikawa, T., Kikuta, S., and Kohra, K., (1985), Jap. J. Appl. Phys., **24**, L559.

(高　良　和　武)

(3) 積層欠陥

積層欠陥を含む結晶からのX線回折強度を計算する試みは既に第2次大戦中に行われていた

が，我が国では，終戦後，欧米諸国の文献を調べることが出来るようになってはじめて判ってきた。Hendricks-Teller[1]とWilson[2]の論文はその嚆矢であり，中でもHendricks-Tellerの論文は数学的アプローチの見事さに加えて，論文の難解さの故に多くの我が国結晶学者に大きなインパクトを与えた。

大阪市大柿木二郎もこの論文に刺激されて，小村幸友と共同で検討をはじめた。そして行列を用いる方法でHendricks-Tellerの取扱いを一般化し，層形成の影響度(Reichweite)が0，1にとどまらず，2以上の一般の場合にも通用する強度式を導き，これを最密詰め込み構造における積層不整の場合に応用した[3]。

X線回折による積層欠陥の解析はこの頃から金属，合金の加工歪の問題に関連し，また積層欠陥エネルギー算出のための有力な情報として注目され，Warrenスクール[4]の精力的な研究が行われた。柿木はその解析法に誤りのあることを指摘し[5]，また解析の一般式をより実用的で使い易い形にまとめた[6]。その後，柿木らの導いた解析法は，ラーベス相合金中に生ずる積層欠陥[7]や，マルテンサイト変態による積層欠陥[8]，その他多くの問題の解析に広く用いられるようになった。

(文　献)

1) Hendricks, S. and Teller, E., (1942), J. Chem. Phys., **10**, 147.
2) Wilson, A. J. C.,(1942), Proc. Roy. Soc., **A180**, 277.
3) Kakinoki, J. and Komura, Y.,(1952), J. Phys. Soc. Jpn., **7**, 30 ; Kakinoki, J. and Komura, Y.,(1954), *ibid*., **9**, 169, 177.
4) Warren, B. E.,(1959), Progr. Metal Phys., **8**, 147.
5) 柿木, (1965), 日本結晶学会誌, **7**, 66；柿木, (1966), *ibid*., **8**, 15.
6) Kakinoki, J. and Komura,Y.,(1965), Acta Cryst., **19**, 137 ; Kakinoki, J., (1967), *ibid*., **23**, 875. Kakinoki, J., (1983), *ibid*., **A39**, 171.
7) Komura, Y.,(1962), Acta Cryst., **15**, 770.
8) Nishiyama, Z., Kakinoki, J. and Kajiwara, S.,(1965), J. Phys. Soc. Jpn., **20**, 1192.

(小　村　幸　友)

(4)　弾性散乱および非弾性散乱の研究[1]

弾性散乱：結晶による干渉，散乱の素過程は原子による弾性散乱で，その散乱振幅f(原子散乱因子または原子構造因子と呼ばれる)は，結晶による干渉・回折現象を通して測定される。このことは古くから知られていたが，固体内の電子状態に関する詳しい知識が要求されるようになり，そのために，弾性散乱強度の精密測定によるfの研究の重要性が改めて認識された。

三宅静雄は早くから電子分布の精密測定に関心をもっていた。たまたまde MarcoとWeiss(1957)はFeの回折強度の測定から，原子に局在している3d電子の数が，従来考えられていたよりも，はるかに少ないというショッキングな結果を報告した。その後，小村幸友，故冨家勇次郎(阪大理，化学)，Nathans[2]により，また海外でも追試が行われ，de Marcoたちの結果は間違っていたことが分かったが，この種の研究の一つの楔機になったことは否めない。冨家勇次郎[3]らは化学結合に関連して，また三宅静雄(東大物性研)[4]らはイオン結晶の電子分布の検討のため，fの測定を行った。鈴木皇(東大教養，現上智大)[5]は銅酸化物への興味からfの精密測定を行い，またO^{2-}のfを初代の電子計算機PC-1を用いて計算した[6]。また鈴木の原子構造因子に関する解説はこの方面の研究に啓蒙的役割を果した[7]。その後，fについての研究は$\Delta f'$，$\Delta f''$など吸収の問題も含めて拡大深化された[8]。この方面の研究として加藤範夫(名大)たちの球面波によるペンデル縞，佐藤進一(北大)たちの白色X線によるペンデル縞からの精密測定がある。

非弾性散乱：弾性散乱に関するfの測定から得られる情報は全電子の総和に関するので，個々の電子に関する情報は得られない。一方，コンプトン，プラズモン，ラマンなどの非弾性散乱からは，それぞれ特有の電子の状態に関する情報が得られる。コンプトン散乱では主として電子の運動量分布がわかる。イギリスのMarch(理論)，Cooper(実験)のLiについての研究は固体内電子に関する情報を与えるものとして，コンプトン散乱の研究にリバイバルを起こした。わが国では金沢秀夫(東大教養)がこの問題を指摘，鈴木[9]が実験を開始した。続いて東大物性研のグループが一連の研究を行った。細谷資明，深町共栄たち[10]はプロファイルの測定に初めてエネルギー分散型固体検出器，Si(Li)を用い，山下次郎，和光信也たち[11]は理論的研究を行った。

金沢は金属の価電子のプラズモンが電子のみならずX線によっても励起されることを指摘，大村能弘，松平升[12]が理論的計算を行い，鈴木たち[13]が実験を行った。

また鈴木[14]はラマン散乱を見出し，水野幸夫，大村能弘(東大教養)[15]は理論的解析を行った。この方面の研究は放射光の出現により，最近大きく発展しつつある。

なお非弾性散乱については，コンプトン，ラマン，プラズモン散乱などを統一的に扱う，いわゆる動的構造因子(dynamical structure factor)S(q, ω)〔q：運動量，ω：エネルギー〕に関する理論的及び実験的研究がそれぞれ水野ら[16]，鈴木ら[17]によってLi金属について行われ，外国では放射光を用い，SchulkeとNagaswa(独)およびLoupias(佛)らにより実験が行われている。

(文　献)

1) 深町共栄，細谷資明，(1976)，日本結晶学会誌，**18**, 132.
2) Komura, Y., Tomiie, Y. and Nathans, R., (1959), Phys. Rev. Letters, **3**, 268 ; (1960), Phys. Soc. Jpn., **15**, 1434 ; 鈴木皇，(1963)，日本物理学会誌，**15**, 266.
3) Tomiie, Y. and Stam, C. H., (1958), Acta Cryst., **11**, 126.
4) Miyake, S., Togawa, S. and Hosoya, S., (1964), Acta Cryst., **17**, 1083.
5) Suzuki, T., (1961), J. Phys. Soc. Japan, **16**, 501.
6) Suzuki, T., (1960), Acta Cryst., **13**, 2018.
7) 鈴木皇，(1958)，日本物理学会誌，**13**, 793.
8) 細谷資明，(1974)，科学**44**, 629 ; 田中信夫，(1975)，日本結晶学会誌，**17**, 209.
9) 鈴木皇，(1968)，日本物理学会誌，**23**, 1.
10) Terasaki, O., Fukamachi, T., Hosoya, T. and Watanabe, D.,(1973), Phys. Letters, **43A**, 123 ; Ohara, S., Fukamachi, T., Hosoya, S., Takeda. T. and Terasaki, O.,(1974), *ibid*., **49A**, 337.
11) Wakoh, S., Fukamachi, T., Hosoya, S. and Yamashita, J.,(1975), J. Phys. Soc. Japan, **38**, 1601 ; Wakoh, S., Kubo, Y. and Yamashita, J.,(1976), J. Phys. Soc. Japan.
12) Ohmura, Y. and Matsudaira, N.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1355.
13) Tanokura, A., Hirota, N. and Suzuki, T., (1970), **28**, 1382. Suzuki, T. and Tanokura, A., (1971), *ibid*., **30**, 892.
14) Suzuki, T.,(1966), J. Phys. Soc. Japan, **21**, 2087 ;(1967),*ibid*., **29**, 730.
15) Mizuno, Y. and Ohmura, Y.,(1967),J. Phys. Soc. Japan, **22**, 445.
16) Arimitsu, N., Kobayashi, Y. and Mizuno, Y., (1987), J. Phys. Soc. Japan, **56**, 2940.
17) Suzuki, T. and Nagazawa, H., (1981), J. Phys. C., **14**, 783 ; Suzuki, T., Tanokura, A. and Arimitsu, N., (1988), J. Phys. M., **21**, submitted.

(鈴　木　　皇)

3．電子回折現象研究の発展

飼沼芳郎，小木曽基弐，橋本初次郎，渡辺伝次郎

1927年に電子回折の実験が最初に行われてから60年を経過した。この間に，我が国では回折現象に関して理論の面でも実験の面でも数多くの優れた研究がなされ，常に世界をリードしてきたといってよいだろう。特に第二次世界大戦以降の研究には，実験技術および方法の急速な進歩につれて，その内容にも著しい進歩の跡がみられる。本項では，戦後の我が国における電子回折理論の発展と回折現象の実験的研究について記す。

(1)　電子回折理論に関する我が国の研究

1．　動力学的回折理論の発展と応用

ベーテ(1928)は結晶による多重散乱を扱う電子回折の動力学的理論をうちたてた。この理論は結晶内における電子のブロッホ波を平面波で展開し，各平面波の振幅比と波動ベクトルとを決定する連立方程式—基礎方程式を導く。これによってきまる波動ベクトルは分散面をつくる。結晶表面における境界条件は，真空中の入射波・回折波と結晶内の各平面波を接続する。ここではベーテ理論の我が国における戦後の発展と応用について記す。

加藤範夫[1]は二波近似の動力学的理論を多面体結晶に適用する方法を展開し，Sturkey・Frevel(1945)，Hillier・Baker(1945)，Cowley・Rees(1946)，本庄(1947)が高分解能回折法で観察したMgO, CdO 等による回折斑点の分裂と拡がりを説明した。加藤[1]は更に多面体結晶の電子顕微鏡像に現れる等厚干渉縞を論じた。この理論は日比・神戸・本庄(1955)の観察によって裏付けられた。

三宅静雄・上田良二(1950)は，閃亜鉛鉱劈開面による反射電子回折斑点 $31\bar{1}$, 311 の強度が異なり，これがフリーデル則に背反することを実験的に見出した。彼等は高良和武の協力を得て，上記の二つの回折波に入射波を加えた三波の動力学的理論の計算を行い，実験と一致する結果を得た(高良・上田・三宅(1950)，高良[2])。また三宅・上田[3]は動力学的理論の一般論を展開し，多波の回折効果によってフリーデル則が破れることを明らかにした。

三宅・高良・高木ミヱ子[4]は，単結晶劈開面によって生ずる電子の鏡面反射について動力学的理論を用いて論じた。結晶内に生ずる多くの回折波によって，このような鏡面反射がおき，特に回折波が結晶表面で全反射される場合には強い鏡面反射が観察されることを説明した。

神戸恭三郎[5]は，同時反射における三波の動力学的理論によって，回折強度の結晶方位依存性から構造因子の位相を決定することが可能なことを示し，黒鉛薄片の収斂電子回折像に適用した。

2．　多波回折の理論

加速電圧の高い超高圧電子顕微鏡の開発によって波長の短い電子波が広く用いられるようになり，更に電子計算機の普及にともなって，多波電子回折の研究が盛んになった。

藤本文範[6]は行列形式の多波動力学的理論を定式化し，散乱行列を用いて平面板結晶でのラウエの場合について，フリーデル則からの背反，禁制反射の出現，弱い波の影響などを論じた。

藤原邦男[7]は，結晶内での電子波の多重散乱を高次ボルン近似で扱い，Cowley・Moodie[8]のマルチ・スライス法による結果を量子力学的に導いた。

また，石塚和夫・植田夏[9]は Cowley・Moodie の方法をさらに直接的に導出した。

一宮彪彦[10]は，高速電子が単結晶表面で反射される強度を導出するためにマルチ・スライス法を用いて多波動力学的理論をつくり，電子計算機で評価した。

小木曽基弐・飼沼芳郎[11]は行列形式の多波動力学的理論に射影行列の方法を導入して，回折波の振幅を成分とするベクトルが入射波の振幅ベクトルの射影であることを示した。彼等の結果は菊池バンドの中央に現れる線の強度計算(飼沼・小木曽(1968))に用いられた。

大槻義彦・柳川禎章[12]は，場の量子論における多体問題のグリーン関数の方法を電子回折の問題に適用して従来の結果を導いた。

福原明[13]は，ブロッホ波が高度の対称性をもつ場合には，これを利用すると多波回折の場合にも動力学的理論の基礎方程式を解析的に解くことが出来ることを多くの例について示した。小木曽・高橋秀夫[14]は，この問題に群論的方法を応用して基礎方程式の簡約を組織的に行い，簡約形を求める方法を与えた。

神戸・Lehmpfuhl・藤本[15]は電子チャネリングと多波電子回折との関連について論じた。二次元の強く束縛された電子の方法を用いて，電子チャネリングの古典的な描像と原子列に束縛されながら結晶を透過する電子の状態とを結びつけて解釈した。

3．　相対論的効果・臨界電圧効果

超高圧電子回折では，上述の多波回折の他に，相対論的効果が研究され，また臨界電圧効果が見出された。

藤原[16]は，場の量子論における摂動論によってディラック方程式に基づく電子回折の動力学的理論をつくった。高速電子回折では波長の相対論的補正の他に，電子の質量に対する相対論的補正を行えば，正しい結果が得られることが明らかにされた。

また，渡辺伝次郎・上田・小木曽[17]は，強い1次の反射に対する2次の指数をもつ菊池線の強度が加速電圧によって変化し，ある電圧でその菊池線が消滅する現象を見出した。これは臨界電圧効果と呼ばれ，動力学的な多波効果に藤原の相対論的効果をとり入れて説明された。

4．　非弾性散乱・菊池像・吸収

菊池(1928)が西川の指導下に電子回折の斑点とともに菊池線・菊池バンドを初めて観察したのは周知のことである。菊池像は，非弾性散乱をした電子波が結晶格子面によって反射され干渉して生ずる。菊池像の実際的な応用が比較的に少なかったためか，菊池像についての研究は後年まであまりなされなかった。

飼沼[18]は，定常状態の摂動論を用い，光学における相反定理を利用したラウエ(1935)の理論を一般化して，電子状態の励起をともなう非弾性散乱電子の回折理論をつくり，菊池線・菊池バンドの強度分布を与えた。

高木佐知夫[19]は，電子と結晶格子振動との相互作用に状態遷移の摂動論を適用して，電子の熱散漫散乱について論じた。この場合にも菊池線・菊池バンドが現れる。

岡本浩一・市ノ川竹男・大槻[20]は，非弾性散乱の種々の素過程について菊池像の強度を計算した。

吉岡英[21]は，電子の非弾性散乱が弾性散乱におよぼす効果を，結晶ポテンシャルのフーリエ成分に複素ポテンシャルのフーリエ成分とみなされる項を付加することによって理論的に基礎づけた。この理論は，本庄・美浜和弘(1954)による MgO, CdO の分裂回折斑点対の強度が異なるという実験事実を説明し，さらに平均内部電位の実測値と反磁性磁化率からの計算値(三宅[22])の差を補正する。吉岡の理論は結晶の電子状態の励起をともなう非弾性散乱について計算したものであるが，熱散漫散乱にともなう同様な効果については，吉岡・飼沼[23]に記されている。

石田興太郎[24]は，結晶の厚さの変化にともなう電子の非弾性散乱の強度変化などを電子の多重非弾性散乱を考慮して半経験的に論じた。結晶による電子の多重非弾性散乱は山本敏行[25]によっ

ても論じられている。

(2)　電子回折現象の実験的研究

回折現象の研究の発展は装置の進歩に負うところが大きい。電子回折装置，電子顕微鏡の発達については別に記述されるので(第7章Ⅰ・7・4，Ⅰ・7・5)，ここではその詳細にふれないが，1943年頃から三段レンズ系電子顕微鏡が普及する1950年代までの間に，名大の上田を中心とするグループ，京大の田中・橋本のグループ等が，戦中戦後の物資や研究費の不足していた中で，高分解能電子回折装置の開発に努めた。それらの装置は戦後の回折現象の研究の発展に大きな役割を果した。

1．　電子回折図形の微細構造

本庄五郎が，晶癖をもつMgO等の煙粒子の電子回折図形において，複屈折に起因するデバイ・シエラー環の分裂および個々の粒子からの回折斑点の分裂を観察したのが1947年であるが，その後MgO, CdOの煙について更に詳しい観察と考察を行った[26]。特に，分裂斑点対の強度異常を観察し，これが電子の吸収の差によるものと推論したが，これは後に吉岡[21]によって説明された。日比忠俊・神戸・本庄[27]がMgOの楔型結晶の電子顕微鏡像に現れる等厚干渉縞を詳細に観察し，同時反射が起るときにこの縞に異常が生じることを見出し，理論的な説明を加えたのもこの頃である。

一方，この頃に高分解能電子回折装置を用いて湾曲した薄膜結晶の回折図形に副極大が発見されている。上田・市ノ川・深野泰茂[28]はMoS_2膜で，橋本初次郎[29]はMoO_3膜で観察した。何れも，動力学的理論による考察により試料の厚さと内部電位を求めた。

2．　回折コントラスト，モワレ模様，格子像と転位像

橋本[29]はMoO_3膜の電子顕微鏡像に波形の線状模様のコントラストを観察し，これを結晶のboundary lineと呼んだ。しかし，この種のコントラストは1952年に日比によって得られていたのである。日比は雲母薄片の像にV字形の線状コントラストを観察した。その像は電子顕微鏡の像形成を論じた上田の論文[30]に引用され，「V字形の線は結晶の欠陥によるものである」と説明された。しかし，これら線状のコントラストは，1956年にHirschらによって指摘されたように，明らかに転位の像であったのである。その頃，上田の主唱で「転位は見えるか」という討論会が転位論の専門家も招いて開かれたが，「観察不能」という結論が出たのは日本人の慎重さの故だっただろうか。転位の周りの歪量，ブラッグ角からの外れ，これによる強度変化を計算しての定量的な議論は4年後運動学的理論により，またそれより2年後動力学的理論によりHirschらによってなされたので，むずかしい問題であったことは間違いないが，回折の王国を自負する日本人としては残念なことであった。

しかし，結晶モワレおよびそれによる転位の観察に先鞭をつけたのは日本であった。1951年に日立中研の光石知国・長崎博男がグラファイト薄片の電子顕微鏡像に，間隔100Å以上の平行な線からなる模様を観察していた。上田は薄い結晶片が2枚，僅かに傾いて重なっているとしてこの模様を説明し，3人の連名で発表した[31]。その後1956年に東京で開かれたアジア大洋州地区国際電子顕微鏡学会において橋本・田中憲三はCuS薄膜に現れたモワレ模様の中に転位があることを発表し，橋本・上田[32]はこれが2枚重なったうちの1枚の結晶中に転位があるためであることを，スライドにしたモデルで示した。これは1957年に論文として発表されたが，Menterの格子像による転位の発見も1956年で，転位はこの年三つの異なる方式で電子顕微鏡像として明瞭な姿を現したのである。

1956年のMenterによる結晶格子縞の撮影は世界の結晶学者，電子顕微鏡学者に強い印象を与えた。運動学的理論による像の説明が彼によってなされたが，原子位置と格子縞の位置関係は明

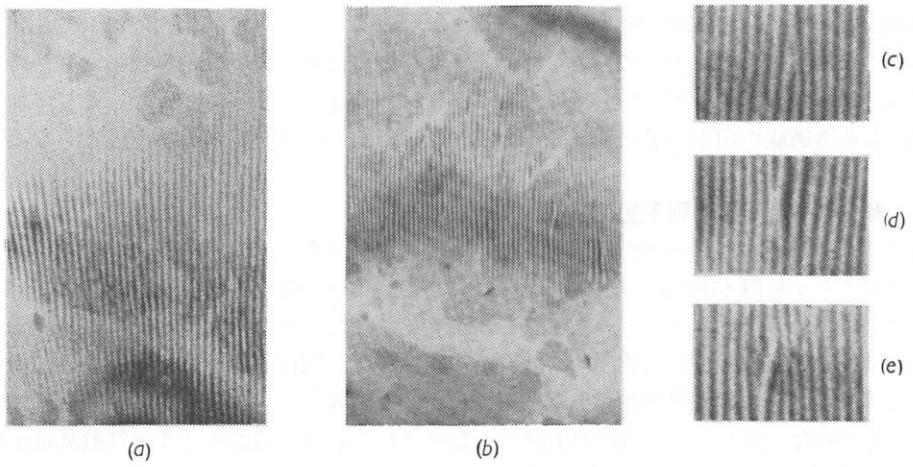


Fig. 1. Electron micrographs of moiré patterns on cupric sulphide crystals.
(*a*) Nearly perfect region. ×120,000.
(*b*) Region with several dislocations. ×85,000.
(*c*), (*d*), (*e*). Single and coupled dislocations. ×220,000.
〔Hashimoto, H. and Uyeda, R., Acta Cryst. **10**, 143 (1957)〕

瞭でなかった。橋本・内貴俊夫・万波通彦[33]は二波近似理論を用いて格子像とモワレ模様のコントラストを説明し，膜厚の変化，ブラッグ条件からの外れにより縞は必ずしも原子位置に現れず，また，縞模様にステップ構造が現れることなどを指摘した。また，橋本・渡辺宏(1960)は，結晶の端の像には試料の存在しない外側にも格子像が現れることを観察し，橋本・万波[34]はこれがブラッグ反射波と結晶の外側を通る波の干渉によって生じることを，モデルと光による実験と動力学的理論で示した。さらに，三宅・藤原・床次正安・藤本[35]は格子縞の強度分布に及ぼす多波の効果について考察した。

3．　異常吸収コントラストと吸収係数測定

1959年ケンブリッジに滞在中の橋本は，Al 薄片の電子顕微鏡像に現れる筈形の bend contour の明視野像のコントラストが，ブラッグ条件を満足する部分の左右で異なり，これが膜厚の増加と共に顕著になることを観察した。そしてこれを電子の非弾性散乱に基づく吸収の効果によるものと推定し，吉岡[21]の吸収を考慮した動力学的理論を用いて説明した。また，暗視野像は単に明視野像と相補的なコントラストを示すのではなく，ブラッグ条件を満たす部分の両側で同じになることを計算と実験で示した。さらに，ステンレス鋼や Cu-Al 合金中の積層欠陥像のコントラスト異常を，電子波動場の詳細な計算と実験により示し，これより欠陥が intrinsic なものか extrinsic なものか，その特性を決定できることを指摘した。また，結晶内を流れる二つのブロッホ波がそれぞれ原子列の上とその間を流れ，前者が異常吸収，後者が異常透過を与えることを示した。これらの結果は橋本・Howie・Whelan[36]の連名で1960年と1962年に発表された。

一方，この時期，吸収係数を測定する試みが国内でなされている。渡辺宏・福原・高良[37]は楔型結晶の電子顕微鏡像に現れる等厚干渉縞の強度分布を厚さに対して測定し，平均及び異常吸収係数を求める方法を提案し，MgO 結晶について測定を行った。彼らの測定では非弾性散乱電子の影響や弱い反射による多波の効果などが考慮されていなかったが，これらの問題については神谷芳弘(1963)，上田・野々山実(1965)，一宮(1969)らが詳細な研究を行った。

吸収係数の逆数が電子波の物質透過能の目安を与えることから，加速電圧による透過能の変化を考えるには吸収係数の電圧依存性を調べることが必要となる。橋本(1964)は50～300kV の範囲で加速電圧を変化させて楔型 Al 薄片の bend contour の間隔と強度の変化を解析し，上田・野々

山(1965)はMgOの等厚干渉縞の強度を500kVの電圧まで測定して吸収係数を求め，藤原[16]の相対論的理論による推論とほぼ一致する結果を得た。

以上のように，複屈折によって分裂した回折斑点の強度異常の発見に端を発した電子の異常吸収効果は，電子顕微鏡像を用いて広範に，より精密に測定されるようになった。そして加速電圧の上昇による透過能の向上が予測され，超高圧電子顕微鏡の時代を生み出す一因ともなったといえよう。

4．　非弾性散乱電子と電子顕微鏡像

細いスリットを通った電子回折図形を用いてエネルギー分析を行い，非弾性散乱電子のエネルギー・スペクトルを得る実験が，上田の示唆により1954年頃から渡辺宏によりなされ，有名な，パラボラ状に現れるプラズマロス・スペクトルが発見された。その論文は1956年に発表されている[38]。同じ時期にやはり上田の示唆により橋本(1956)は，電子回折図形全体を細かい目の金網にうけ，これに逆電位をかけて非弾性散乱電子をはねかえす実験を行い，菊池線に弾性散乱波が存在することを認めた。同じことは渡辺の実験でも観察されており，菊池線は非弾性散乱電子のみよりなるというBoersch(1953)の観察は否定された。

電子顕微鏡像の結像に非弾性散乱電子も寄与することを，1961年に神谷・上田[39]が報告した。対物絞りを透過波あるいは回折斑点以外の場所におくと，絞りを通る電子は非弾性散乱電子のみとなる。この方法を湾曲楔型Al結晶に適用し，透過波付近の非弾性散乱電子は明視野像に似た，そして回折斑点近くの非弾性散乱電子は暗視野像に似たbend contourを作ることを示した。また，神谷・中井靖男[40]は菊池バンドに沿って散乱された非弾性散乱電子が作る積層欠陥像では，bend contourの場合と異なって散乱角が大きくてもコントラストが生ずることを示し，非弾性散乱のコントラスト効果を波動場の理論を用いて論じた。また，1966年に橋本は，厚い膜の内部構造を観察する場合，膜下面近くの構造が鋭く見えるのに対して，膜上面近くの構造が多重散乱のためにぼけて見えにくくなることを指摘した。Top-bottom効果と呼ばれるこの現象についてはその後，欠陥の種類と大きさ，ビームのひろがり，対物絞りの大きさ，ブラッグ条件からの外れの影響など，多くの研究がなされたが，野々山・中井・神谷[41]は非弾性散乱の寄与の面から動力学的に論じた。

5．　結晶構造像

Menter(1956)によるフタロシャニンの格子像観察以来，我が国でも結晶格子像の研究が進展した。菰田孜(1966)は二つまたは三つの格子面が同時にブラッグ条件を満たすように入射電子を電子顕微鏡の光軸に対し傾斜させ，透過波を含めた三波または四波の干渉で二次元的な結晶格子像を得た。電子顕微鏡の分解能は年々向上し，1970年には対称入射の方法で面間隔0.8Åの格子縞が矢田慶治によって撮影された。また，比較的大きい単位胞をもつ結晶で，単位胞中の原子配列に対応する像が得られるようになった。植田夏のグループ[42]は銅フタロシャニンを試料として結晶内分子の形を写し出すことに成功した。また，当時米国に滞在していた飯島澄男[43]は，いわゆるブロック構造と呼ばれる複雑な構造の酸化物$Ti_2Nb_{10}O_{29}$を用いて，そのブロック構造と単位胞内の金属原子の配列に対応する像を撮ることに成功した。これらの像は入射電子方向の結晶ポテンシャルの投影に対応する。

結晶構造像と呼ばれるこの種の像のコントラストは，オーストラリアのO' Keefe, Sandersたち(1973～1975)により，Cowley･Moodieの理論を用いて詳細に計算され，観察の結果と比較された。飯島の成功後国内においても複雑な構造をもつ各種の遷移金属酸化物等の結晶構造像の観察と計算が行われ，未知の構造の解析，結晶欠陥の原子レベルでの観察が現在でも盛んになされている。

一方，小川四郎，渡辺(伝)，渡辺(宏)・菰田(1958)はCuAu II規則合金に現れる間隔20Åの周期的逆位相境界の像を撮影することに成功し，規則合金の研究にも格子像の方法が有用であるこ

とを示した。その後，平賀賢二・進藤大輔・平林真[44]は結晶構造像と類似の方法を二元規則合金に適用し，規則構造像と呼ばれる像の撮影に成功した。その方法は対物絞りの大きさを選ぶことによって透過波と規則格子反射のみで結像させ，合金の少数原子柱の配列を写し出すものであり，Au_3Cd, Au-20.7%Mn 合金の Cd あるいは Mn 原子の規則配列の像を撮影した。彼らは更に寺崎治・渡辺(伝)とも協力して Au-Mn, Au-Mg, Au-Zn など Au をベースにした多くの合金系において，回折法のみでは決定できなかった複雑な原子配列をもつ構造，あるいは規則配列の局所的な乱れや構造欠陥を原子レベルで解明した。

6．　単原子を「見る」試み

1970年に Crewe が発表した Th, U などの原子クラスターの走査電子顕微鏡像に刺激され，より高い分解能をもつ透過型電子顕微鏡によって個々の原子を〝見る〟試みがなされた。橋本ら(1971)はグラファイト単結晶薄片を支持膜とし，その上に長鎖高分子中に Th 原子を含む試料を載せて暗視野像を撮影し，3 Åの大きさの点状に並ぶ白点を観察した。これを原子の像であると主張する橋本とその結論は早計であるとする上田の論争が日本物理学会誌(28巻(1973), 378, 385)上でなされた。また，美浜・田中信夫(1976)は BeO 膜に埋めこまれた Au 微粒子の中に点状のコントラストを観察し，それが多分単原子の像であろうと報告した。上田-橋本の誌上討論から約10年後に，美浜は〝単原子をみることについての誌上討論〟を日本結晶学会誌(26巻(1984)，138)に発表している。

7．　結晶構造因子の精密測定

1960年代以降導入された超高圧電子顕微鏡は吸収係数の測定，結晶構造像の観察のほか，結晶学，材料科学の分野で幅広く活用され，多くの成果が得られている。臨界電圧効果[17]もその一つであるが，渡辺(伝)・上田・福原[45]は臨界電圧の測定値から原子散乱因子(あるいは結晶構造因子)を極めて精密に決定できることを明らかにした。この方法は多くの金属，合金，化合物に適用され，結晶構造因子のみならず，結晶の温度因子や合金の規則度などの測定がなされている。

臨界電圧法の開発に伴い，電子線による結晶構造因子の測定法が改めて見直された。渡辺・寺崎(1974～1979)は Gjφnnes ら(1971)によって提唱された菊池線交差法に臨界電圧の測定を併用して，V-酸化物，Si 及び GaAs の結晶構造因子を求めた。楔型結晶の等厚干渉縞の間隔を測定する方法は一宮ら(1973～1977)によって工夫が加えられ，MgO, CdS に適用された。また，田中通義(1975)は収束電子回折法を臨界電圧法と併用して Ge の原子散乱因子の精密測定を行った。

8．　収束電子回折

収束電子回折の回折ディスクに現れる強度分布の対称性から結晶の点群，空間群が決定できることに注目した田中は，この方法の開発に精力的に取組んだ。試料上のプローブ径50～100 Åϕ で試料汚染のトラブルなしに安定的に回折図形が観察できる装置を開発し，また，大角度収束電子回折法，ホローコーンビーム法など新しい技術を開発した。結晶の対称性を調べた研究の中では，2_1らせん軸または映進面の存在によって生じる動力学的消滅が回折ディスクの中で Gjφnnes-Moodie line と呼ばれる強度ゼロの暗線として現れることを利用して，185の空間群を判別できることを示した田中・関井宏・長沢正[46]の論文は多くの注目を集めた。収束電子回折法は，X 線法では決定できない点群，空間群の決定のために，結晶学はもちろん材料科学の分野でも今後広く用いられるであろう。

9．　低速電子回折(LEED)および反射高速電子回折(RHEED)

1960年に Germer らが後段加速法を採り入れて LEED パターンを蛍光板上で直接観察することに成功して以来，我が国でも単結晶表面からの LEED の研究が活発になり，同時に RHEED による回折現象の研究も改めて見直されるようになった。

1966年，物性研の三宅研究室では，回折現象の基本的な問題を研究する目的で，Germer 型とは

若干異なって，結晶に対する視射角，方位角を自由に変え，散乱角を0°から約140°まで変化して円筒状の蛍光板上でLEEDパターンが観察できる装置を作った。この装置により，三宅・早川和延[47]は閃亜鉛鉱，岩塩等の劈開面のLEEDパターンを観察し，かつ，同じ試料表面からのRHEEDパターンと対比しつつ，LEEDパターンに現れる強度の異常効果のほとんどは動力学的な効果によることを指摘した。

1933年，菊池・中川が閃亜鉛鉱のRHEEDパターン上に観察した第二種異常（鏡面反射強度の著しい増大）の原因について，1954年に三宅ら[4]は表面に平行な回折波（表面波）の存在を指摘して理論的説明を与えたが，その後，高良・Moliere・中野滋・有山正孝[48]は表面波を含む四波近似による計算を進め，この異常の特徴をかなりよく説明した。一方，LEEDにおいてはMcRae(1966)により，結晶表面に平行に，あるいはそれに近い方向に回折波が励起される条件では，〝共鳴効果〟とよばれる回折強度の異常が観察されたが，三宅・早川[47]は閃亜鉛鉱，MgOの劈開面についてLEEDとRHEEDの実験を行い，RHEEDにおける菊池・中川の異常とLEEDにおける共鳴効果とは本質的に同じ性質のものであることを示した。今日，これは表面波共鳴の現象と呼ばれている。また，三宅・早川・川村隆明・大槻[49]は，RHEEDパターンにおいてシャドー・エッジに平行な菊池線がその中央部分でexcessな強度をもつが，その延長線上でしばしば強度が反転してdeficientになること，および，菊池線自身がそれに直角な方向に非対称な強度分布をもつことを見出し，これに対して理論的説明を加えた。

この時期，LEEDによる超高真空下での表面構造の研究は活発に行われており，その回折強度の解析のための動力学的理論の研究も行われた。現在，LEEDの理論としてはPendry[50]のものが標準的なテキストとなっているようであるが，1968年に神戸[51]は部分波展開による多重散乱の方法，平林莞爾[52]はpseudopotentialの方法，大槻[53]はOPW法を用いたLEED理論を展開した。

LEEDによる表面構造の研究はいくつかのグループでなされたが，その中で表面波共鳴を用いたものとして，村田好正・村上俊一[54]のMgO(001)面からの菊池線の研究がある。共鳴条件下で菊池線のコントラストは顕著になるが，一度試料を450K以上に加熱すると，それ以後は室温に下げても顕著なコントラストは観測されなくなる。この変化は表面のMgイオンと酸素イオンの小さな凸凹（ランプリング）によるものと推測されたが，これはRHEEDによる観察からも確かめられた。

早川・並河一道・三宅(1971)は反強磁性体NiO(100)面のLEEDパターンを種々の回折条件で調べ，結晶内の磁性電子と入射電子の交換相互作用に起因する規則格子反射を観察した。その強度は元来弱いものであるが，強い(004)反射が同時にブラッグ条件をみたすときにはやはり動力学的な効果によって強められる。並河[55]はさらに，共鳴条件とそうでないときの反射強度の温度依存性から，格子磁化の温度依存性を求めた。

従来，超高真空下での表面構造研究の主役はLEEDであり，RHEEDはどちらかというとLEEDに対する補足的なものとして認識されていたようであるが，井野正三[56]は超高真空下で作動し，かつ，平行度の高い電子ビーム，球面状蛍光板を用いるRHEED装置を開発し，LEEDで行われてきた表面構造の研究がRHEEDでも全く同様に実行できるばかりでなく，多くの点でRHEEDの方がLEEDよりもすぐれていることを示した。井野，市川禎宏，後藤芳彦(1977～)はこの方法によって，Si, Ge表面，およびその上に種々の物質を蒸着して現れる表面構造を調べ，また，温度による表面構造相変態の動的観察など，広範な研究を行った。

井野によって開発された超高真空RHEEDの方法は，今やLEEDとともに表面研究には不可欠のものとなっており，両者の併用，あるいは，オージエ電子分光，X線分光などの方法を併用することによってますます発展しつつある。

LEEDおよびRHEEDなどによる表面研究の最近の動向については，日本結晶学会誌〔20巻

(1978), 29巻(1987)〕に特集記事が掲載されているので参照されたい。

(文　献)

1) Kato, N., (1952), J. Phys. Soc. Jpn., **7**, 397, 406 ;(1953), *ibid.*, **8**, 350.
2) Kohra, K., (1954), J. Phys. Soc. Jpn., **9**, 690.
3) Miyake, S. and Uyeda, R., (1955), Acta Cryst., **8**, 335.
4) Miyake, S., Kohra, K. and Takagi, M., (1954), Acta Cryst., **7**, 393.
5) Kambe, K., (1957), J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 13, 25.
6) Fujimoto, F., (1959), J. Phys. Soc. Jpn., **14**, 1558 ;(1960), *ibid.*, **15**, 859, 1022.
7) Fujiwara, K., (1959), J. Phys. Soc. Jpn., **14**, 1513.
8) Cowley, J. M. and Moodie, A. F., (1957), Acta Cryst., **10**, 609 ;(1958), Proc. Phys. Soc. London **71**, 533.
9) Ishizuka, K. and Uyeda, N., (1977), Acta Cryst., A **33**, 740.
10) Ichimiya, A., (1983), Jpn. J. Appl. Phys., **22**, 176.
11) Kogiso, M. and Kainuma, Y., (1968), J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 498.
12) Ohtsuki, Y. H. and Yanagawa, S., (1966), J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 326.
13) Fukuhara, A., (1966), J. Phys. Soc. Jpn., **21**, 2645.
14) Kogiso, M. and Takahashi, H., (1977), J. Phys. Soc. Jpn., **42**, 223.
15) Kambe, K., Lehmpfuhl, G. and Fujimoto, F., (1974), Z. Naturforsch., **29a**, 1034.
16) Fujiwara, K., (1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 2226.
17) Watanabe, D., Uyeda, R. and Kogiso, M., (1968), Acta Cryst., A**24**, 249.
18) Kainuma, Y., (1955), Acta Cryst., **8**, 247.
19) Takagi, S., (1958), J. Phys. Soc. Jpn., **13**, 278, 287.
20) Okamoto, K., Ichinokawa, T. and Ohtsuki, Y. H., (1971), J. Phys. Soc. Jpn., **30**, 1690.
21) Yoshioka, H., (1957), J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 618.
22) Miyake, S., (1940), Proc. Physico-Math. Soc. Jpn., **22**, 666.
23) Yoshioka, H. and Kainuma, Y., (1962), J. Phys. Soc. Jpn., **17**, Supplement B-II, 134.
24) Ishida, K., (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, 450 ;(1971), *ibid.*, **30**, 1439.
25) Yamamoto, T., (1980), Acta Cryst., A**36**, **126**.
26) Honjo, G. and Mihama, K., (1954), J. Phys. Soc. Jpn., **9**, 184.
27) Hibi, T., Kambe, K. and Honjo. G., (1955), J. Phys. Soc. Jpn., **10**, 35.
28) Uyeda, R., Ichinokawa, T. and Fukano, Y., (1954), Acta Cryst., **7**, 216.
29) Hashimoto. H., (1954), J. Phys. Soc. Jpn., **9**, 150.
30) Uyeda, R., (1955), J. Phys. Soc. Jpn., **10**, 256.
31) Mitsuishi, T., Nagasaki, H. and Uyeda, R., (1951), Proc. Japan Acad., **27**, 86.
32) Hashimoto, H. and Uyeda, R., (1957), Acta Cryst., **10**, 143.
33) Hashimoto, H., Naiki, T. and Mannami, M., (1958), Proc. 4th Int. Congr. on Electron Microscopy, Berlin, vol. 1, 331 ;(1961), Phil. Trans. Roy. Soc. London, A**253**, 459.
34) Hashimoto, H. and Mannami, M., (1962), J. Phys. Soc. Jpn., **17**, 520.
35) Miyake, S., Fujiwara, K., Tokonami, M. and Fujimoto, F., (1964), Jpn. J. Appl. Phys., **3**, 276.
36) Hashimoto, H., Howie, A. and Whelan, M. J., (1960), Phil. Mag., **5**, 967 ;(1962), Proc. Roy. Soc. A**269**, 80.

37) Watanabe, H., Fukuhara, A. and Kohra, K., (1962), J. Phys. Soc. Jpn., **17** suppl. B-II, 195.
38) Watanabe, H., (1956), J. Phys. Soc. Jpn., **11**, 112.
39) Kamiya, Y. and Uyeda, R., (1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 1361.
40) Kamiya, Y. and Nakai, Y., (1971), J. Phys. Soc. Jpn., **31**, 195.
41) Nonoyama. M., Nakai, Y. and Kamiya, Y., (1973), J. Electr. Micros., **22**, 231.
42) Uyeda, N., Kobayashi, T., Suito, E. and Harada, Y., (1970), microscopie électronique 1970, Grenoble, vol **1**, 23.
43) Iijima, S., (1971), J. Appl. Phys., **49**, 5891.
44) Hiraga, K., Shindo, D. and Hirabayashi, M., (1980), Electron Microscopy 1980, vol. 4, 170.
45) Watanabe, D., Uyeda, R. and Fukuhara, A., (1968), Acta Cryst., A**24**, 580 ;(1969), *ibid.*, A**25**, 138.
46) Tanaka, M., Sekii, H. and Nagasawa, T., (1983), Acta Cryst., A**39**, 825.
47) Miyake, S. and Hayakawa, K., (1966), J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 363 ;(1970) Acta Cryst., A**26**, 60.
48) Kohra, K., Molière, K., Nakano, S. and Ariyama, M., (1962), J. Phys. Soc. Jpn., **17**, Suppl. B-II, 82.
49) Miyake, S., Hayakawa, K., Kawamura, T. and Ohtsuki, Y. H., (1975), Acta Cryst., A**31**, 32.
50) Pendry, J. B., (1974), "Low-Energy Electron Diffraction" (Academic Press).
51) Kambe, K., (1968), Z. Naturforsch., 23a, 1280.
52) Hirabayashi, K., (1968), J. Phys. Soc. Jpn., **24**, 846.
53) Ohtsuki, Y. H., (1968), J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 481.
54) Murata, Y. and Murakami, S., (1978), "Electron Diffraction 1927～1977", Inst. Phys. Conf. Ser. No. 41, ed. by P. J. Dobson, J. B. Pendry and C. J. Humphreys, pp. 218.
55) Namikawa, K., (1978), J. Phys. Soc. Jpn., **44**, 165.
56) Ino, S., (1977), Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 891.

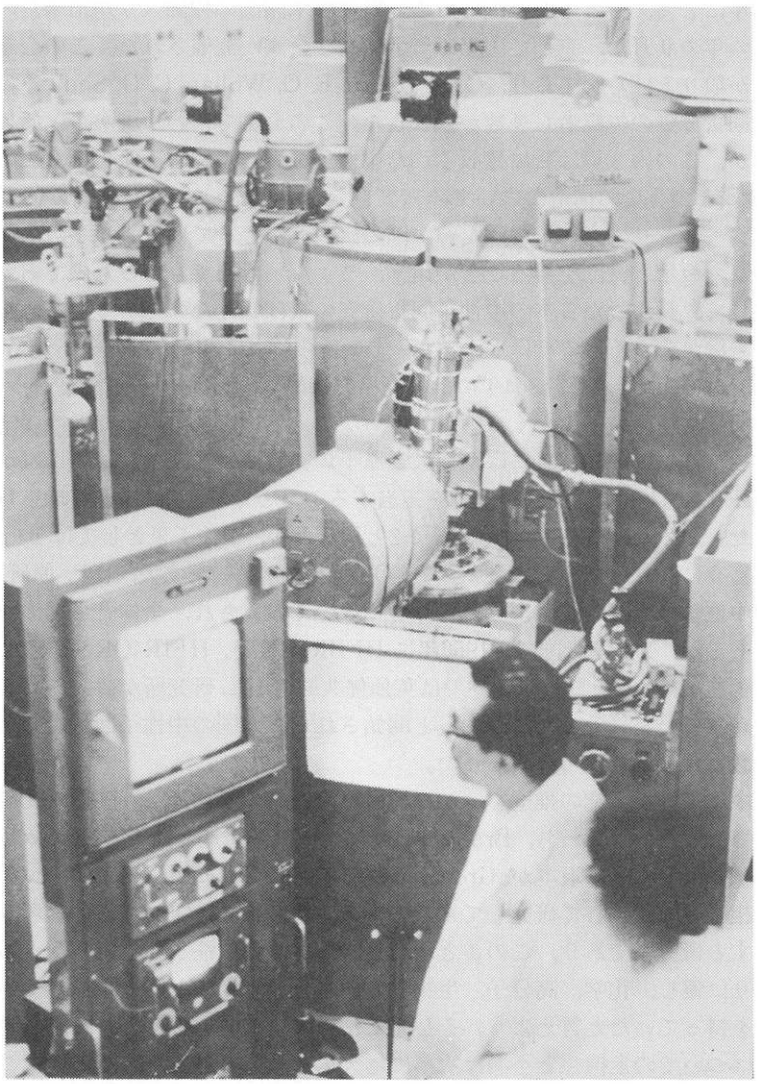
4．中性子回折研究の夜明け

星　埜　禎　男

中性子回折法が物質構造の研究に応用され始めたのは，1945年に米国で始めて中性子分光器が原子炉内に設置されて以後のことである。この年は，第２次世界大戦の終った年であり，わが国はその後10年以上，原子力に関係した研究を行うことが出来なかった。このことは，当時中性子回折の実験に必須であった研究用原子炉を持つことが出来なかった事を意味するもので，この分野の実験研究は，欧米諸国に比べて著しくおくれをとることとなった。結晶学や磁性物理学の分野では，わが国は優れた伝統と実績を持っていたが，これらの研究に有力な手段である中性子回折の実験を行うことが出来なかったので，関連研究者は焦燥感にかられていた。そこで，原子力

研究三原則が確立され，1955年に日本原子力研究所（原研）が設立され，本格的なCP-5型の研究用原子炉JRR-2を建設することになったことは，結晶学の研究者にとっても大きな朗報であったのである。

1957年に，日本学術会議に結晶学研究連絡委員会と物理学研究連絡委員会の合同小委員会として中性子回折委員会が設けられ，わが国における中性子回折研究の推進につき審議が行われ，原子力研究所など関係各方面への要望等がなされた。この委員会の委員は，茅誠司，柿内賢信，定永両一，田中憲三，永宮健夫，広根徳太郎，藤原武夫，三宅静雄，渡辺得之助であった。この年には，全国共同利用研究所である東京大学物性研究所が設立され，大学における中性子回折研究は，まずこの新設研究機関で取り上げられることになった。大学以外では，原研の固体物理研究室と，当時の日本電電公社電気通信研究所（通研）茨城支所で装置を作って研究を行う計画がなさ



1962年頃の中性子回折実験（原研JRR-2内）
正面の分光器は東大物性研のND—I号機，モノクロメータ・ケーブは左側にある通研分光器と共用している。左後方に見えるモノクロメータ・ケーブは原研固体物理研究室の設備である。いずれも三菱電機㈱製。

れた。JRR-2の水平実験孔には，種々の設備の計画があったため，中性子回折用には結局2本が提供されることになり，そのうち1本を原研で使用し，他の1本を通研と物性研で共用することになり，3者で協議しながらそれぞれの装置の設計が始められたのである。これらの全体計画の推進には，物性研の三宅静雄，原研の高木豊が努力し，その実行の責任者は国富信彦(原研)，鈴木和郎(通研)，星埜禎男(物性研)であった。そして建設と初期の研究開始に協力した主な研究者は，浜口由和(原研)，坂本正誠(原研)，桂木久雄(通研)，石川義和(物性研)，渋谷巖(物性研)らであった。

JRR-2は1960年に20%濃縮燃料で臨界に達し，翌1961年より2～3 MWの出力での試験運転を始めた。それまでに，先ず原研の粉末用回折装置が設置され，次いで通研の中性子偏極装置付二軸分光器と物性研の三軸型分光器がモノクロメーターケーブを共用して設置されて，原子炉の試験運転時を利用して，わが国で始めての中性子回折実験が可能となったのである。欧米におくれること約15年にして，やっとわが国もこの分野で欧米諸国の仲間入りが出来たのがこの1961年であった。この年の9月に，京都で国際磁気学結晶学会議が開催された。この会議では中性子回折関係の分科が取り上げられており，G. E. Bacon, E. O. Wollan, C. G. Shull を始めとし，欧米諸国の中性子回折分野の先駆者ら多数が来日した。この会議で，わが国からは始めて3篇の論文が発表されたが，この内2篇は新に建設された中性子分光器に関する報告で，この外原研からはVと3d遷移金属との合金の構造についての発表もなされた。そして正にこれから経験乏しい分野での研究をスタートさせようとしていたわが国の研究者にとっては，上記多数の先達研究者の来日により，多くの教示と激励を得ることが出来，こよない機会でもあったのである。

このようにして，長かった日本の中性子回折研究の夜は明けたのであったが，その後の研究の発展は必ずしも満足のゆくものではなかった。すなわち，JRR-2は始め1～3 MW運転であったものが，次第に出力を上昇させ，1964年には最高出力10MWでの利用が可能となったのであるが，運転日数は年間通じて極めて少なく，国内で待ちかまえていた多数の研究者の要望を満すには程遠いものであった。この間1963年には京都大学原子炉実験所が設立され，物性研から渋谷が移って，京大炉KURにおける中性子回折分野を担当することとなり，主に構造解析を目的とする分光器が建設された。また，原研では出力はJRR-2と同じだが，中性子束としては1桁小さいJRR-3が利用できるようになり，1965年以降原研のTOF分光器の外，東北大，阪大，原研共用の分光器，物性研の偏極中性子分光器と四軸型分光器等が相次いで設置され，全体としてのマシンタイムは増加したのであるが，この頃米国では1966年にHFBR(BNL)，HFIR(ORNL)の2基の高中性子束原子炉が稼動を始め，またヨーロッパでは英独佛共同のILL研究所が設立されて高中性子束炉の建設が始められていた。そのため，やっと開始されたわが国の中性子回折研究も，依然として欧米に対するおくれは大きなものがあった。

1960年代に中性子回折研究の推進をはかっていた研究者の多くは，外国の研究機関で経験を積んで来た人達であった。すなわち，Brookhavenには国富，星埜が，英国Harwellには平川金四郎，岡崎篤が，Chalk Riverに坂本が，Grenobleに石川が，MITに山田安定が，そして，Oak Ridgeには浜口が，相ついで留学して研究して来たのであるが，彼らはすべて固体物理あるいは物性物理学を専門とする研究者であり，このことは，日本における中性子回折研究が，磁性，誘電体物性など物理寄りに偏し，化学，高分子，生物学方面の研究者はほとんど参加していなかったという一つの特徴を持っていたと言えよう。そしてこれらの研究者を中心として，欧米の情勢に対する日本の状態についての危機感と不満は次第に増大する一方であった。そこで，これらの研究者が集って，1966年に中性子回折分野で始めての総合研究班が組織され，文部省科学研究費による共同研究が始まった。この研究班の目的は，わが国の中性子回折分野の将来計画を策定することにあった。3年間の共同研究と，真剣な論議の後，次の3項目の将来計画の推進が決議され，報

告書がまとめられるとともに，各方面への働きかけを開始した。

(1)　10^{15} n/cm² sec の高中性子束炉の建設

(2)　加速器利用のパルス中性子源の開発

(3)　既存原子炉の有効利用と，国際協力の促進

以上のように，1960年代は，わが国における中性子回折研究の草創期であったと同時に，関連研究者にとってはなお焦燥期であったとも言えよう。この時代に行われた研究は，主に弾性散乱の測定による結晶構造，磁気構造等の研究で，JRR-2, JRR-3, KUR の3基の原子炉を利用するものであった。この期間中に，国富は原研から阪大理に移り，またこの期の終り近くには，石川が物性研から東北大理に移ったことにより，阪大理と東北大理はともにその後の研究の主要拠点となり，研究の発展と若手研究者の育成に大きく資することとなった。

1970年には物性研究所に中性子回折部門が新設され，平川(九大)と伊藤雄而(米国エームス)が就任し，新しい研究体制が整備された。またこの年には石川により東北大理の新しい分光器がJRR-2に設置され，また翌1971年には渡辺浩，山口泰男らにより東北大金研の偏極中性子分光器がJRR-3に設置された。通研はこの頃から研究を中止し設備の徹去，一部設備の物性研への移管が行われた。このようにして，原子炉を利用する中性子回折研究体制は，1970年を境にして，ある程度の変化とともに整備発展することになったが，これは前述の将来計画の第3項目にある既存原子炉の有効利用の要望に沿うものであった。この項目にある国際協力の捉進についても，1970年代に，日本学術振興会の日米協力事業の一環として，まず星埜が代表者となって Brookhaven と，ついで国富が代表者となって Oak Ridge との間で協力研究が行われたが，これは1980年代になって開始された日米科学技術協力事業による本格的な日米協力研究「中性子散乱」の基礎となる協力事業であったと言えよう。将来計画の第一に挙げられた高中性子束炉は，京大原子炉実験所の第2号炉として建設することが1975年に政府の承認を得，一部予算化されたのであるが，地元住民の了解が得られず，結局頓坐することとなったが，第2項目のパルス中性子源については，次に述べるように順調に進んで成功裡に開発が行われたのである。

1966年東北大学理学部に原子核理学研究施設(核理研)が新設されたが，木村一治は非常な熱意をもって，ここの300MeV 電子ライナックを利用するスパレーション中性子源の開発を推進し，1968年には，世界に先駆けてパルス中性子源による中性子回折実験が開始された。翌年東北大に移った石川は，渡辺昇らとともに木村に協力し，パルス中性子利用研究の基礎を固めた。その実績の上に立って，1970年代の終りには，文部省高エネルギー物理学研究所のブースター利用施設に，本格的な中性子回折設備群が建設され，1980年度からは，物性物理のみならず広い分野の研究者による共同利用研究が開始されることになった。

1970年代には，上記の他にも，原子炉に新しい分光器が設置されるなど，ある意味では1980年代からの国内，国際両方にわたる活発な研究発展に向けての準備がなされた期間でもあり，わが国の中性子回折研究にとって第二の夜明けであったとも言えよう。1980年代になると，前述の高エ研施設での本格的な共同利用研究の開始に加えて，日米協力事業も順調に発展して，新しい設備を米国の高中性子束炉内に設置し，さらに1986年からはパルス中性子回折についての日英協力事業も始まった。国内に高中性子束炉を建設する計画は駄目になったが，原研では JRR-3を改造して，JRR-2より性能の高い研究用原子炉が建設中であり，京大炉でも冷中性子源，ガイド管の開発が行われるなど堅実な計画が進行中である。

この項では，紙数の都合もあり，設備を中心としたわが国における中性子回折研究の歴史をふり返って見た。従って個々の研究内容についての紹介は一切行わなかった。また，1970年代以降に第一線で活躍しておられる多くの研究者の名前も挙げることが出来なかったが，これらいわば第2世代の研究者達によって，新しい将来計画の推進とともに各分野における優れた研究業績が

積み上げられていることを述べておきたい。

5．X線トポグラフィー

高　木　ミエ子

X線トポグラフ法として早くから用いられた方法にベルクバレット法があるが，X線トポグラフ法が汎用性のある方法として広く用いられるようになったのはA. R. Langによるラング法が開発された1958年以降である。その頃，水晶やダイヤモンド等の天然結晶に加えてシリコンやゲルマニウム等の完全結晶に近い人工結晶が育成されるようになるにつれて，これら人工結晶中の欠陥のX線トポグラフ法による観察が重要な研究手段として注目されるようになった。良い解像度をもつラングカメラの設計と製作および実験技術の改良を非常な熱意をもって推進していたLangの共同研究者としてすぐれた回折理論家である加藤範夫が居たことが，X線トポグラフィーの実験と理論の調和のとれた発展をもたらした。またこのことが後でのべるように，我が国におけるこの分野の発展の上に大きな影響を及ぼした。

ハーバード大学に居たLangのもとに研究に行った加藤は日本から単結晶用ゴニオメータを持参した。Langはこれにトラバース台を取りつけて最初のラングカメラを作った。加藤とLangはこの装置によって撮ったX線トポグラフの中にはじめて等厚干渉縞を観察した[1](1959)。等厚干渉縞は1917年にEwaldが予言し，1953年以降電子顕微鏡像の中では観察されていた。この加藤らの観察は動力学的回折理論に従うX線強度分布が，完全結晶のトポグラフ上に実現していることを示した画期的な業績である。Langと共に英国ブリストル大学に移った後，加藤は1961年に帰国し名古屋大学工学部において引きつづき完全結晶及び歪のある結晶のX線トポグラフ像に観察される強度分布を，球面波動力学的回折理論によって解明する論文を次々に発表した[2]。これにより完全結晶のX線トポグラフ像のコントラストを理解する為の基本的な事項がほぼ確立した。

加藤に引きつづきブリストル大学のラング研究室には次々と日本からの研究者が訪れることとなった。高木佐知夫は1960年から2年間の滞在の間に完全結晶中の欠陥による回折X線強度分布の数値計算に適用可能な“高木方程式”を発表した[3]。高木ミエ子は1961年から1年余滞在し，ダイヤモンド結晶中の窒素の板状欠陥に起因する散漫散乱X線トポグラフをはじめて撮ることにより，この欠陥の解明に大きく寄与した[4]。Lang研究室には引き続き名古屋大学から神谷芳弘，東京工業大学から鈴木茂雄が滞在し，ダイヤモンドの研究を行なった。またLang研究室には世界各国からトポグラフィーを学ぶ人々が次々に訪れた。その中の1人であるA. Authierはその後パリ大学でトポグラフ研究の大きなグループの中心となって日本の研究者と多くの交流をもつようになった。

この頃，国内でも高良・吉松による積層欠陥をはじめてシリコン単結晶中に観察した報告[5](1962)などをはじめとして研究が行われるようになった。ラングカメラとその線源である微小焦点X線発生装置は1960年代の早い頃から理学電機㈱で吉松満が中心となって開発し，また島津製作所㈱はLangの設計によるラングカメラと，高木・鈴木・長倉(東京大)らの指導による超高真空微焦点X線発生装置を市販したので，1970年代には国内の多くの研究機関はトポグラフ用装置を

備え，トポグラフ像のコントラストに関する基礎的な研究に加えて半導体，強磁性体，強誘電体，金属あるいは氷などの結晶を用いての物性研究や結晶成長の研究などがひろく行なわれるようになった。そのあらわれの一つは，1972年の第9回国際結晶学会(京都)における日本のトポグラフ関係の研究者の活躍であり，あるいは1975年開催の“International Summer School on X-ray Dynamical Theory and Topography”(佛国リモージュ)において，日本から招かれた講師が中心的役割を担ったことである。

X線トポグラフによる研究は動力学的理論による回折コントラストに関する基礎的研究から，様々な結晶への応用まで多方面にわたり，そのすべてをここに紹介することはできないので，1970年代の中頃までの研究のうちの一部を以下に紹介する。

X線トポグラフ法をいち早く反強磁性体結晶 NiO と CoO の磁区の観察に適用して成功したのは下村，中東，山田らの大阪府大グループである[6]。細谷と安藤はクロムの反強磁性磁区の観察をX線及び中性子線トポグラフによって行ない磁区密度が理論的予測と甚だしく異なることを指摘している[7]。

強誘電体結晶への初期の応用には $BaTiO_3$ の90°分域境界の格子歪に起因するコントラストを観察した Caslavsky と Polcarova(1964)の報告がある。これに対し180°分域は格子歪を伴わないため分域壁の観察は期待できないが，新関と長谷川[8]は異常分散効果による正負両分域間のコントラストをはじめて観察した。高木，鈴木，高橋ら東工大グループは一連の強誘電結晶 $BaTiO_3$，$NaNO_2$，TGS 等のトポグラフによる研究により分域壁の構造や分極反転時の芽の発生とその成長などを明らかにした。この際，完全結晶からはほど遠い $NaNO_2$ 結晶のトポグラフ像の中に運動学的回折強度の差による分域壁像を観察し，そのコントラストの反射依存性から180°分域壁の構造を解明したことは，かなり多くの不完全結晶がトポグラフ法の対象となり得ることを示唆している点でも重要である[9]。

千川らの NHK 技研グループは，早い時期からトポグラフ法による CdS の結晶成長に関する研究を行っているが，その中で格子定数の僅かに異なる層の成長によるモアレ縞を観察している[10]。またトポグラフ像を直接目で見ようとする方法のうち，最も成功したのは千川・藤本のX線用ビヂコン撮像管を用いた方法である[11]。これを用いた千川のグループによるシリコン結晶中の転位の運動や融点近傍における結晶成長の状況のその場観察は見事である。

結晶成長のトポグラフ法による研究も多く行なわれている。その中でも東ら北大グループは氷の結晶成長のトポグラフ法による研究により興味ある結果を報告している[12]。長倉，入戸野，近浦らのグループ(東工大・工)は金属のひげ結晶中の格子欠陥と結晶成長との関係，鉄ひげ結晶中の磁区とそれに伴う歪場の解明などを行なっている[13]。

ゆるやかに変化する歪場の決定や格子定数の微小変化の検出に二結晶法の有効性を実証したのは，ゲルマニウム結晶表面の転位出口近傍の歪場を解析した Bonse らの研究(1958)や，シリコン結晶の格子定数の 10^7 分の1程度の変動を検出した Hart の研究(1968)である。この方法に着目した高良，菊田，橋爪，松下ら(東大工)のグループは二結晶法や三結晶法におけるセッティングの詳細な検討を行ない，またブラッグ反射幅からの結晶構造因子の決定などの一連の精密測定を行なっている[14),15]。

高木方程式を用いての転位近傍の歪場の解析はラング法によるセクショントポグラフを用いて Authier, Balibar らが行なっているが，高木，石田らは平面波を用いたトポグラフからより詳細な歪場の解析を行なっている[16]。

多くの理論や実験は Laue case についてであるが浦上は Bragg case でペンデル縞を観察し，高木理論を Bragg case に拡張した[17]。

通常のX線源によってはX線トポグラフを得るのに長時間を要するのが難点である。1974年に

英国 Daresbury の電子シンクロトロンからの放射X線により，露出時間が秒程度でX線トポグラフが得られることが報告されて以来，X線トポグラフによる研究の状況は大きく変わった。我国でも高良を中心としたフォトンファクトリー計画が進み，1982年に高エネルギー研に完成した放射光実験施設の利用がはじまり，トポグラフを用いての研究は量的にも質的にも大きく変わった。

(文　献)
1) Kato, N. and Lang, A. R.,(1959), Acta Cryst., **12**, 787.
2) 本稿「X線回折散乱研究の発展」参照.
3) Takagi, S.,(1962), Acta Cryst., **15**, 1311.
4) Takagi, M. and Lang, A. R.,(1964), Proc. Roy. Soc., **A281**, 310.
5) Kohra, K. and Yoshimatsu, M.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17**, 1041.
6) Yamada, T., Saito, S. and Shimomura, Y.,(1966), J. Phy. Soc. Japan, **21**, 672.
7) Hosoya, S. and Ando, M.,(1971), Phys. Rev. Lett., **26**, 321.
8) Niizeki, N. and Hasegawa, M.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 550.
9) Suzuki, S. and Takagi, M.,(1972), J. Phys. Soc. Japan, **32**, 1302.
10) Chikawa, J-I.,(1967), J. Phys. Chem. Solids,, **28**, Suppl., 1, 817.
11) Chikawa, J-I. and Fujimoto, I., (1968), Appl. Phys. Lett., **13**, 387.
12) Higashi, A.,(1974), J. Crystal Growth, **24/25**, 102.
13) 入戸野修，長倉繁麿，(1971)，日本金属学会会報，**10**，804.
14) Kikuta, S.,(1971), phys. stat. sol. (b)**45**, 333.
15) Matsushita, T. and Kohra, K.,(1974), phys. stat. sol. (2)**24**, 531.
16) Ishida, K., Ootsuka, A. and Takagi, S., (1981), Phil. Mag. A **43**, 935.
17) Uragami, T. S.,(1970), J. Phys. Soc. Japan, **28**, 1508.

6．気体電子回折

朽　津　耕　三

1940年代

気体電子回折は，1930年の初頭に Mark と Wierl による CCl_4 の構造解析の論文とともにスタートした。電子回折の発見から3年後，Debye らによる気体X線回折の最初の論文から1年後のことであった[1),2)]。日本人による最初の研究は，大幸甫によるフルオロベンゼンと *o*-ジフルオロベンゼンの構造解析である。彼は1935～37年に University College (London) の de Laszlo 研究室で装置を組立てて実験し，帰国後に東京文理大で解析を続けたのち発表した[3)]。この研究の経緯および1942年までのこの分野の研究状況は，総説[4)]に詳しく記されている。日本での最初の実験は，森野米三・山口成人らによって理研で行われた。森野は東大理学部で水島三一郎の共同研究者としてエタン誘導体の内部回転をおもにラマン分光により研究し，1, 2-ジクロロエタンが液相および気相でトランス形とゴーシュ形の混合物であることを発見した。彼はゴーシュ形分子の構造を

気体電子回折により研究できると考え，山口が表面の研究に用いていた装置にガラス製のノズルを装着して実験した。視察法による解析の結果，回折強度の一部に現れる弱い肩がゴーシュ形(トランス形から約120°の二面角)のCl-Cl間隔に相当することから，この回転異性体が存在すると結論した[5]。(この結論は，1952年にKarleらのセクター法による再実験によって確認された。)さらにCl_3CCCl_3, Cl_3CCHCl_2, Cl_3CCH_2Clの安定構造がいずれも重なり形でなくねじれ形であることも結論された[6]。水島研究室における回転異性の研究は，後の構造化学の発展に著しい影響を与えた。

森野は1943年に名大理学部に赴任し，上田良二の多大な支援と協力のもとに気体電子回折の研究を発展させた。第1号の装置(縦型)は同年中に製作され，1953年ごろセクター装置が完成して使用されるまで活躍した。上田の報告[7]は製作の経緯と当時の技術を詳細に伝えている。特に，この装置には固体電子回折の技術が十分に生かされていた。森野は木村雅男，山羽真士夫，岩崎万千雄，横井政時らとともにこの装置を用いてメタンおよびエタンのハロゲン置換体などの構造を研究した。1948年に森野は東大理学部に転任し，それを契機に第2号の装置を製作して東大に移した。この装置(縦型)は第1号の改良型で，ウィルソンシールを用いて手札の乾板2枚を真空中で移動できる機構を備えていた。この時期の研究状況は，森野の総説[8]に記されている。

1950〜60年代，実験装置

1950年ごろ，世界の主要な研究室でセクター装置が製作された。日本での第1号は，名大の上田研究室で井野正らによって作られた[9]。さらにそのデザインを発展させて，気体専用のセクター装置(横型)2台が森野・木村・岩崎らにより1953年ごろ製作された。1台は名大理学部の久保昌二研究室において木村，岩崎，柴田周三，木村克美らによって，他の1台は東大理学部の森野研究室において朽津耕三，広田栄治，飯島孝夫，村田好正らによって，いずれも10年あまりにわたって使用された。1950年代の日本の気体電子回折のグループとしては，東京文理大(のちに東京教育大)の小寺明研究室でも山羽真士夫，五十嵐真澄，宇梶剛らが活発に研究を行っていた。

セクター法により回折強度が定量的に測定できるようになったために，日本のグループが基本的な分子の構造解析に関して果たした役割は大きかった。例えば，森野研究室でなされた内部回転を持つ分子の構造(特に回転障壁と回転異性)，XY_4, XY_3, XY_2型分子の構造と分子内力場の研究，久保研究室でなされたジメチルエーテル，トロポン，金属錯体などの構造に関する研究などは注目を集めた。1956年ごろまで，62年ごろまで，65年ごろまでの研究状況は，それぞれ文献10)，11)，12)に記されている。

気体用セクター装置を再び製作する計画が上田の勧奨によって1961年ごろから森野を中心として進められ，朽津と村田が木村と協力して設計と製作に当たった。特に村田は名古屋に長期滞在し，名大理学部金工室の高橋重敏らの協力を得て3年あまりの努力を傾けて2台の装置を完成させた[13]。この装置は縦型で本体はアルミの鋳物で作られ，回折強度の測定精度を確保し使いやすくするための細心の配慮がなされていた。1台は東大の森野研究室に，1台は木村の北大理学部への赴任に伴って札幌に設置され，いずれも現在までほとんど故障なく有効に使われ続けた。

1950〜60年代，解析

1953年ごろまで，解析計算は数表とそろばんまたは卓上計算器により行われていた。森野研究室では，厚生省統計調査部にあった人口動態調査用のレミントン社製の加算機を借用してパンチカードによる演算を可能とし，1958年まで使用した[14]。この機械は気体の回折データのみでなく，他研究室の固体・液体試料のデータに関する計算にもしばしば利用された。1958年に東大理学部の高橋秀俊研究室でパラメトロン計算機PC1が動きはじめると，森野研究室は最初のユーザーグ

ループに加わり，まもなくPC2を経て大型計算機に移った[15]。

森野らの研究の特色は，分子分光学の理論的方法を解析に導入することにあった。特に分子振動の効果を振動スペクトルの情報に基づいて厳密に計算する方法を与え，原子間隔の平均二乗振幅に関する情報を活用する道を開いた。また縮み効果(直線形分子で非結合原子間距離の実測値が加成値よりみかけ上短くなる現象)の本質も明らかになった。さらに，分光法の測定結果と回折法の測定結果がそれぞれどんな平均構造を与えるか，それらから平衡構造を求めるにはどうすればよいかも解明された。これら一連の研究は，その後の気体電子回折の研究法の基礎を築くとともに，構造化学の方法論の発展にも寄与した[1]。Landolt-Börnstein, New Seriesの一部をなしている気相の多原子分子の構造データ(2巻)[16]は，この方法論を基本に置いて評価集録されたものである。

森野米三博士
(東京大学名誉教授，相模中央化学研究所)

1963年ごろから，大阪市大理学部の柿木二郎，井野，片田鉄也らと森野らとの間に，気体電子回折で測定された分子構造データの信頼性をめぐって討論が続けられた。柿木らの批判は，実験誤差の推定値が過小評価ではないかとの疑問であり，安易な統計処理のみに頼ることなく適切な誤差の評価と表示をなすべきであるとの警告であった。森野らは回折強度の測定に伴う系統誤差および偶然誤差を詳しく検討するとともに，最小二乗法解析の方法についても考察を加えた。特にデータ相関を考慮した非対角形の重み行列を用いて，データ測定の適当なs間隔を評価する方法を与えた[17]。この方法は後に世界の多くの研究室で利用された。後日に，再実験あるいは分光法などで得られたデータと比較検討された範囲では，日本の各グループが発表したデータは大筋において誤りのないものであった[16]。

1970年代以降

森野は1969年に東大を停年退官し，気体電子回折の研究は朽津に引継がれた。朽津は福山力らとともに回折法と分光法を併用する構造解析法を非調和ポテンシャル，分子内大振幅振動の研究などに応用した[18),19]。北大では木村，飯島，小中重弘らのグループが多数の有機・無機化合物の構造解析を進めるとともに，小散乱角の強度を精密に測定することによって分子内電子分布につい

て定量的情報を求める方法を発展させた[19]。静岡大理学部では，柴田，飯島欣哉らが独自の装置を駆使して分子錯体などの構造解析および電子分布の研究[12),19)]を活発に進めた。電子分布の研究は電子波動関数に関する実験的情報として重要であり，それぞれのグループが量子化学計算に関する理論グループとの密接な協力のもとに研究を進めた。飯島孝夫は1977年に学習院大理学部に移り，内部回転を持つ分子の構造解析を回折-分光の併用により行う方法をさらに発展させるとともに，気体X線回折の研究[19]において新分野を開拓した。また，大阪市大理学部の井野らは，高温ノズルと高温用乾板を用いて不揮発性の無機化合物の構造解析を行った。

おわりに

日本における気体電子回折の研究活動は，長年にわたって世界で重要な役割を果たし続けてきた。その最大の理由は，分子分光学の方法論を最大限に取り入れて信頼性の高い構造定数を求める方法を開発し，それを実行できたことであろう。この点で，分子分光学を専門とした森野の指導力が十分に発揮された。また，日本の伝統である固体電子回折の実験技術および解析方法が直接間接に十分に生かされたことも重要な点であった。これは，前述の上田の指導と支援，および高橋を中心とする名大金工室メンバーの献身的な協力による所が大きい。

(文　献)

1) Fifty Years of Electron Diffraction, Goodman, P.(ed), D. Reidel, Dordrecht(1981). 特に森野米三(II. 12)および上田良二(II. 11)の回想記に，日本における気体電子回折に関する重要な記述がみられる。朽津の総説(III. 3)もある。
2) 朽津耕三，(1974)，化学の原典3，構造化学I，日本化学会編，学会出版センター，第9章.
3) Oosaka, H., (1940), Bull. Chem. Soc. Jpn., **15**, 31.
4) 大幸甫，(1943)，化学実験学第1部，物理化学V，河出書房，p. 323.
5) Yamaguchi, S., Morino, Y., Watanabe, I. and Mizushima, S., (1943), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research(Tokyo), **40**, 417.
6) Morino, Y., Yamaguchi, S. and Mizushima, S., (1944), Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research(Tokyo), **42**, 5.
7) 上田良二，(1944)，応用物理，**13**，155.
8) 森野米三，(1949)，理論化学の進歩，第1集，共立，146.
9) Ino, T., (1953), J. Phys. Soc. Jpn., **8**, 92.
10) 森野米三，朽津耕三，広田栄治，(1957)，実験化学講座第3巻，丸善，p. 241.
11) 朽津耕三，(1963)，日本結晶学会誌，**5**，1.
12) 柴田周三，(1965)，実験化学講座，続6，丸善，p. 318.
13) Murata, Y., Kuchitsu, K. and Kimura, M., (1970), Japan. J. Appl. Phys., **9**, 591.
14) 森野米三，朽津耕三，(1954)，X線，**8**，37.
15) 森野米三，朽津耕三，飯島孝夫，村田好正，(1962)，日化誌，**83**，803；村田好正，伊藤徹三，朽津耕三(1964)，物性，**5**，91.
16) Callomon, J. H., Hirota, E., Kuchitsu, K., Lafferty, W. J., and Maki, A., (1976), Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Landolt-Börnstein, New Series, II/7, Springer Verlag, Berlin ; Callomon, J. H., Hirota, E., Iijima, T., Kuchitsu, K., and Lafferty, W. J., (1987), Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Landolt-Börnstein, New Series, II/15, Springer Verlag, Berlin.
17) Murata, Y. and Morino, Y., (1966), Acta Cryst., **20**, 606.

18) Kuchitsu, K., (1972), MTP International Review of Science, Phys. Chem. Ser. I, Vol. 2, Allen, G., (ed.) Chap. 6, p. 203, Medical and Technical Publ. Co., Oxford.

19) Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, (1988), Hargittai, I., Hargittai, M.(ed.), VCH Publishers, Inc., New York. 日本から柴田周三・広田文彦，飯島孝夫・西川恵子・三橋利行，小中重弘，朽津耕三・中田宗隆・山本智が気体電子(またはX線)回折に関する総説を寄稿している。

7．数理結晶学

松　本　崧　生

(1)　空間群論の導入

前世紀の末に，Schönflies, Barlow および Fedorov によって，230の空間群が独立に導かれた。その空間群理論が結晶構造解析に適用され，一般的に重要な手段として確立されたのは，1920年以降である。所が，それ以前に，東京大学の西川正治先生は，結晶によるX線回折像に，その空間群に基いて出現する特徴を見出され，それを活用された。当時，世界中の研究者に先んじて，空間群を活用したのは，X線結晶学史上，特筆すべき先駆的業績である。西川先生の業績，空間群導入に関しては，「西川正治先生　人と業績」[1]に詳しく紹介されている。

西川先生は，寺田寅彦先生(東京大学)に薦められて，Schönflies の“*Kristallsysteme und Kristallstruktur*”(1891)を独学で学ばれたとのことである。

西川は，セイロン産のスピネル($MgAl_2O_4$)と，九州肥前大串(長崎県)の緑泥石片岩中の磁鉄鉱($Fe^{+2}Fe_2^{+3}O_4$)八面体結晶の Pt X線ラウエ写真から，両結晶が立方晶系完面像対称であることを見出し，$\sin\theta/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}=n\lambda/2a$ と，黒化度の相対強度より，単位胞内の原子配列を求めた。ここで，*hkl* の組合わせで分類し，反射次数による強度を検討し，特定の指数の組合せの反射は，両結晶で観測されないこと，いわゆる消滅則を見出した。そして，両者が共通の構造を持ち，空間群は，前記 Schönflies の書物548頁の $O_h^7(Fd3m)$ に属することを示し，更に，反射強度より両者の結晶構造を決定した。この成果は，1914年に口頭発表され，翌1915年出版された[2]。

この研究は，結晶内の原子配列が空間群によって記述されること，空間群が実験で求められること，結晶構造決定に空間群が有効であること，即ち，空間群の重要性を，世界に先駆け示したものである。

西川先生の教えを受けた Wyckoff の空間群の研究は，現在，Wyckoff position として使われているのは衆知のことである。

(2)　双晶空間群

東京大学鉱物学講座を担当していた伊藤貞市は，1935年，「斜方輝石の対称」[3]，次いで1938年，双晶の一般構造論[4]を試みる論文を発表した。いわゆる“双晶空間群”研究の幕開けの仕事である。(Ⅰ.5.1—鉱物結晶学の項参照)

結晶の双晶は，しばしば観察される現象で，その規模は肉眼的なものから，顕微鏡的なものに

至るまで種々の段階がある。その単結晶の幅が更に小さくなり，単位格子オーダーの繰返し双晶(Ito twin)したものは，通常の空間群の対称を示すだけでなく，回折現象でも巨視的双晶とは異なる様相を示すこともある。そして集片双晶に由来する多形現象を生ずることになる。

伊藤と伊藤の共同研究者は，双晶空間群の体系を作り，この現象の実例が多く存在することを示した。そして，それまでの成果は，"*X-ray Studies on Polymorphism*"と題する単行本として，1950年丸善より出版された[5]。

伊藤，そして，定永両一，竹内慶夫，森本信男，高野幸雄，森博等，伊藤スクールの成果は目をみはるもので，後日，アメリカのM. J. Buergerをして，「伊藤スクールに追いつけ」と言わしめたものである。単位胞集片双晶による多形現象は，輝石のみならず，角閃石，ユウレン石と緑レン石，珪灰石(単斜，三斜相)，ボレ石，TNT等多数の実例が見出され，それらの結晶構造が決定された。

双晶空間群の代数的構造は，定永両一により明らかにされた[6),7)]。双晶空間群は，一般的には，空間群に局部対称(構造中のある限られた領域にのみ適用範囲をもつ対称)を附加したものと言える。ただし，これは一回回転軸以外の局部対称とする。通常の空間群に現われる対称は，局部対称と異なり，構造全域にわたって有効な対称，即ち，全域対称である。双晶空間群のすべての対称操作の集合は，群とならず，亜群(groupoid)となる。これは，群を拡張した集合の一つであり，Dornberger-Schiffは，この種のものに，空間亜群(Space groupoid)と名づけた。

単位胞集片双晶構造のX線回折図形は，次の二つの著しい特徴を示す。

1)*hkl*のあるものをとりだすと，対称が上昇する。即ち，回折図形で部分対称(partial symmetry)が存在する。

2)通常の空間群の消滅則以外に，余分の消滅則があらわれる。即ち，超過消滅則が存在する。

以上の特徴は，常に二つの関係が共に観測されるとは限らず，いづれか一方のみの場合，又，両者共に観測されない場合もある。この場合は，構造解析が完了して，集片双晶の存在がわかる。例えば，ユウレン石は，緑レン石($P2_1/m$)を(100)に平行に集片n－映進面双晶したものに相当し，空間群はPnmaとなる。

(3) 伊藤の方法(Ito's method)

X線粉末回折線の指数配当に関して，1950年に，伊藤貞市は，Runge(1917)の考えを発展させて，晶系によらず，一般的に格子定数を導く方法を考案した[5]。それまでの粉末像の指数づけには，高い対称をもつ結晶に対する図形的方法，或いは斜方晶系以上の対称をもつ結晶に対する解析的方法が提案されていた。伊藤の方法は，逆格子ベクトルの長さの二乗の値，即ちQ値間で，$2\{Q_1+Q_2\}=Q_3+Q_4$〔$\mathbf{h}$を逆格子ベクトルとすると，$2\{Q(\mathbf{h}_1)+Q(\mathbf{h}_2)\}=Q(\mathbf{h}_1+\mathbf{h}_2)+Q(\mathbf{h}_1-\mathbf{h}_2)$〕(伊藤の式)をみたすものは，平面格子を作る可能性があることを利用したものである。Q値間の関係が得られれば，逆格子，そして，Delaunayの格子既約で格子定数も求められる。その後，Q値間の関係は，Wolffの式等が，導かれたが，伊藤の式が最も重要な関係式であることに，現在でも変りはない。Azaroffの粉末法のテキストでも，大半は，伊藤の方法の紹介である。伊藤の式は，格子幾何学の基本関係を述べたものと言える。

(4) 回折対称の上昇

"X線の結晶による回折図形の対称，回折対称は，異常分散効果が生じない場合，その結晶の巨視的対称，点群に反転対称を加えたものである。"というフリーデル則は，半世紀以上にわたって真理であると信じられてきた。所が，伊藤スクールの双晶空間群の研究で，*hkl*のある指数群の回折対称は，部分的に上昇することが示された。更に，1951年，RamsdellとKohnは，炭化珪素

のポリタイプの一つである10H 型結晶の回折対称は，六方晶系 $6/mmm$ であるにも拘らず，その結晶構造の点群は三方晶系$3m$ に違いないことを明らかにした[8]。15年後に Ross, 武田弘等は，雲母のポリタイプ，$10Tc_3$ の構造を決定してみると，その結晶の点群は三斜晶系であるのに，その回折対称は，単斜晶系であることを報告した[9]。両者とも他のポリタイプの研究により，層自体の構造がわかっているので，それらの積層順序，つまり，その結晶構造を決定することができ，上述の断定ができた。回折対称は，前者では三方晶系より六方晶系へ，後者では三斜晶系(格子定数は単斜晶系)より単斜晶系へ，フリーデル則を越えて，回折図形全域にわたって上昇している。この現象の重要性を認識した定永両一は，結晶の回折対称がフリーデル則の枠を越えて高くなることを，“回折対称の上昇”とよび，それについての研究が開始された[10]。1968年以降，回折対象の上昇を起すのは，何故であるか，どの様な条件を満たせば上昇を起すのかというこの現象の研究が，主として我国の研究者によって大きく発展させられた(岩崎準[11])。

東京大学鉱物学教室の定永両一，大隅一政，武田弘，谷克彦，東京大学物性研究所の丸茂文幸，齊藤喜彦，理化学研究所の岩崎準，金沢大学地学教室の松本崧生，木原国昭，等の回折対称の研究に対する貢献は大きい。回折対称上昇の積層条件，岩崎によるタイプの分類，そして各タイプの上昇条件，更に他の条件，多重回折対称の上昇，黒白群の利用等，キャッチボールの如く，次々と新たな条件，アイディアが発表された。

1979年，定永と大隅は[12]，構造の点集合，基本セットの対称，点群と，それによって作られるベクトルセットの対称(パタソン図形の対称)，即ちベクトル対称の関係を調べ，回折対称は，フリーデル則が成立する場合，結晶のベクトル対称と同型であるという重要な関係を得た。従って，回折対称の上昇問題は，回折対称の代りにベクトル対称と，その結晶の点群関係を考察すればよい事になった。ベクトル対称は，結晶の点群に反転対称を加えたものであるが，それ以上に対称が上昇すれば，回折現象では回折対称の上昇が生じることになる。ホモメトリー関係を利用して，ベクトル対称の上昇モデルも導かれている(定永両一[13])。

(5)　結晶軌道

空間群の内部構造として，結晶軌道の研究が進展してきた。空間群の対称操作のもとで，一点 X_0 と同価な無限個の点集合を，その空間群の結晶軌道と言う。この結晶軌道の対称は，それを生成した空間群と同一と考えがちであるが，しばしば，対称は上昇し，生成空間群の超群の対称を示す。これを，Non-characteristic orbit(NCO)と言い，全空間群の NCO を導くことが半世紀以前からの課題であった。生成群と同一晶系内での NCO は，ドイツの H. Wondratschek, G. Steinmamn，スイスの P. Engel そして日本の松本崧生の三ケ国，四名の共同研究で，10年以上の歳月をかけて導かれ，1984年，そのリスト[14]が完成した(松本崧生[15])。

尚，lattice complex に関しては，広島大学の坂本義雄の研究がある。

(文　献)

1) 西川先生記念会，(1982)，西川正治先生　人と業績，例えば，篠原健一，三宅静雄，渡辺得之助著の部.
2) Nishikawa, S., (1915), Proc. Tokyo Math-Phys. Soc. II, 8, 199.
3) Ito, T., (1935), Z. Krist., **90**, 151.
4) 伊藤貞市，(1938)，日本岩石鉱物鉱床学雑誌，**20**，185.
5) Ito, T., (1950), *X-ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo.
6) 定永両一，(1959)，鉱物学雑誌，**4**，1.
7) 定永両一，(1963)，日本結晶学会誌，**5**，2，10.

8）Ramsdell, L. S. and Kohn, J. A., (1951), Acta Cryst., **4**, 111.
9）Ross, M., Takeda, H. and Wones, D. R., (1966), Science, **151**, 191.
10）Sadanaga, R. and Takeda H., (1968), Acta Cryst., B**24**, 144.
11）岩崎準, (1974), 日本結晶学会誌, **16**, 115.
12）Sadanaga, R. and Ohsumi, K., (1979), Acta Cryst., A**35**, 115.
13）定永両一, (1986), 結晶学序説, 岩波書店.
14）Engel. P., Matsumoto, T., Steinmann, G. and Wondratschek, H., (1984), *The Non-characteristic Orbits of the Space Groups*, Oldenbourg, München.
15）松本崧生, (1985), 日本結晶学会誌, **27**, 303.

第3章　物質の姿を求めて

1．有機結晶化学の発展

笹　田　義　夫

分子概念の確立，すなわち物理的実在としての分子の像の形成に決定的な役割を演じたことから見れば，化学に対するX線結晶学の寄与のうち一つの大きな分野は，有機化学の基礎的な分子の立体構造の解明，およびこれら分子の間の相互作用の様式の研究である。

もっとも基本的な有機分子のメタンとかベンゼンは室温で気体あるいは液体であるから，X線解析の揺籃期には精密な構造決定には困難な対象であった。そこでこれらの構造の特徴を保ちながら結晶になる誘導体を選ぶことが研究の出発点となる。回折法の性格から，副次的な置換基の構造，さらに分子の密集によって生じる分子間相互作用も同時に見えてくるので，分光学的手法などのように焦点を絞ることが難かしく，逆にいえばそれだけ多くの情報が同時に得られることになる。わが国におけるこの方面の研究は仁田勇に始まるが，その展開は上に述べた特徴を明らかに示している。自伝"流れの中に"[1]によれば，1923年東大理学部化学を終えて理研に入った仁田は，物理学者の西川正治にX線回折を学んで，これを有機化合物へ適用することを勧められた。具体的な問題の選択を一任された仁田は，炭素の四面体構造を確立するため，メタンの誘導体であるペンタエリスリトルを取り上げたが，これがのちに水素結合，結晶内の分子の乱れなど，予想もしなかった多くの方向へ発展したのである。1933年，大阪大学の理学部化学教室に本格的な回折結晶学に基礎をおく構造化学の研究室を創設した仁田は，渡辺得之助と協力してわが国で最初にフーリエ級数を利用した構造解析によってペンタエリスリトルにおける炭素の正四面体構造を直接的に証明し，同時に結晶内で分子がOH---Oの水素結合によって層状構造をつくっていることを見いだした。これはわが国における水素結合の実験的研究の最初であった(1937－8)[2]。ペンタエリスリトルは180℃付近で正方結晶から等軸結晶に転移するが，高温相の粉末の解析から，転移点以上では水素結合が切れて分子全体の回転および結合軸の廻りの回転が励起されていることが明らかになった(1938)[3]。この構造的研究と関連して関集三，桐山良一らによる熱的(1950)，誘電的性質の測定(1954)がなされ，高温相がいわゆる柔粘性結晶であることが結論された。さらにテトラニトロメタンやシクロヘキサノールなどの結晶が同様な挙動を示すことが見いだされ(1943，1944)，永宮健夫，松原武生の理論的取扱と密接に連携しながら小田孜らは部分的な乱れを含む結晶からのX線散漫散乱に関する一連の研究を行った(1945，1949，1950)[4]。戦後，研究活動が徐々に正常に戻ったころ仁田研究室で取り上げられた水素結合関連の結晶はヒドラジン塩(桜井帰一，冨家勇次郎，1951，1952)，ジホルモヒドラジドなどヒドラジン誘導体(冨家，具延会，1958；新谷隆一，1957)，炭酸水素カリウム(具，冨家，1952)，スルファミン酸(大崎健次，田所宏行，1955)，アニリン臭化水素化物(田口稲男，渡辺，1948)，α-アミノイソブチル酸(広川作太郎ら，1952)，ナフタザリン(渡瀬秀夫，大崎，1957)，キンヒドロン(松田春雄，大崎，1958)などがある。なおこの中のいくつかは，分子間化合物，電子密度精密測定の項目に取り上げられている。

以上は有機結晶化学のさまざまな基礎的問題の研究であるが，その時代の化学の最先端の問題に直接かかわったものとしては，トロポロン誘導体の解析があった。1935年ごろからタイワンヒ

ノキの酸性成分ヒノキチオールの研究をはじめた野副鉄男はこれが平面七員環骨格を持っているという結論に達していたが，戦後国際交流が始まると，この構造は理論化学者 Dewar が予言していた新しい型の母核であったため大きな反響を呼び起こした。1948年台湾から引き揚げた野副は東北大学で1950年母核のトロポロンの合成に成功したが，この新しい系の研究には物理的方法も含めた総合的な取組が必要であると考え，次々と合成したトロポロン誘導体の試料を代表的な物理化学の研究室に配布した。仁田研究室ではトロポロンの銅錯体などを大崎らが調べはじめたが，構造がある程度明らかになった時点で英国の研究者の報告が出たりしたため中絶のやむなきに至った。笹田義夫はトロポロンが両性物質で安定な塩酸塩とナトリウム塩をつくることから，プロトンの段階的な附加による構造の変化をしらべることができるのに着目して，これらの共役塩の構造を直接法によって解いた(1954, 1956)。塩酸塩では炭素の平面七員環部が 6π 電子系の特徴を示し，正の電荷が環全体に分布することが結合距離や負の塩素イオンとの相対配置から結論されるのに対し，ナトリウム塩では2個の環外酸素を含めて 10π 電子系として記述される構造をとっている。のちに島内浩喬と笹田は中性のトロポロンの構造解析を行い(1970)，これら三つの構造を詳細に比較して，非ベンゼン系化合物の芳香族化合物の示す複雑微妙な性質を構造の面から明らかにした。またD合成法によって水素原子の位置を確認したが，これはわが国ではもっとも早い例であった(1956, 1957)。塩酸塩では OH---Cl^- の水素結合が2種類存在し，これによって塩素イオン2個を含めた一種の2量体が生成していること，また中性のトロポロン結晶中では OH---O 水素結合による二量体があるが，水素の位置のくわしい検討から水酸基の水素原子は分子間の水素結合と同時に分岐水素結合によって同一分子内のカルボニル基とも相互作用していることを明らかにし，これらの水素結合はまたトロポロン母核の双極イオン構造の安定化にあづかっていることを示した。笹田は仁田研究室で七員環と五員環の縮環化合物であるアズレン誘導体の構造解析を行い，東京工業大学に移ってからも非ベンゼン系芳香族化合物の系統的研究を続け，これらの分子における電子的効果と結合角の歪み，置換基間の立体効果などの競合による構造の多様な変化を，一連のベンゾトロポン誘導体，ヘプタフルバレン誘導体について解明し(衣幡晃一，甲千寿子，島内，笹田，1965－77)，またシクロプロペノン誘導体結晶における水素結合の数と三員環の結合交替およびカルボニル基の C-O 距離に表れる双極イオン構造の寄与との相関から，このものの異なる溶媒中における反応の多様性を説明した(塚田治道，島内，笹田，1973－74)[5]。

大阪市立大学の島田章らは，カルボン酸などの水素結合について系統的に研究して水素結合距離の変化を理論的に検討した(島田，樋口泰一，広津建ら，1969－1982)[6]。東大物性研の齊藤喜彦，岩崎不二子によるシユウ酸二水和物の多形の研究は水素結合の水素原子位置を中性子回折によって決めた初期の例である(1964)[7]。大阪大学蛋白質研究所におけるいくつかのアミノ酸の構造(勝部幸輝，芦田玉一，笹田，角戸正夫ら，1966－67)，東大薬学部の飯高洋一らのグリシンの新しい β および γ-変態の構造などの研究(1958—61)[8]もこの頃行われた。水素結合のかかり方の違いによる結晶多形については，ピラジナミドの4種の変態の構造解析(高木義人，田村千尋，笹田ら，1960)があり，その後大阪学芸大学で各種の酸アミドのさまざまな水素結合と多形が一次元積層不整と関連させて調べられた(1963－74)[9]。

DNA の二重らせん構造に関連した核酸塩基対における水素結合を調べた MIT の Rich の研究室に参加していた冨田研一は，帰国後阪大薬学部でこの線の仕事を発展させ，例えばトリプトファンとフラビンなどの間の芳香環相互作用を複合体結晶の解析によって検討している(冨田，石田寿昌ら，1978－)[10]。三共研究所の田村千尋らは1971年ころから核酸塩基と有機酸，酸アミド，ラクタムなど多くの物質との複合体形成を粉末回折法によって組織的に調べ，複合体結晶が得られたもののうち典型的な10数種の単結晶解析を行って，種々な水素結合様式を明らかにした。とくに

N-アシル-アミノ酸が核酸塩基と良好な複合体結晶をつくることの発見は注目すべき成果である(1971－78)。1974年から東工大の竹中章郎らは，核酸－蛋白質相互作用の原子的機構を解明するためアミノ酸側鎖と核酸塩基とが共存するモデル結晶を作成して，結晶内でのアミノ酸部分と核酸塩基部分との接近の仕方を調べ，5種の核酸塩基と水酸基，カルバモイル基，カルボキシル基，イミダゾリル基，インドリル基との素子的水素結合を明らかにした(竹中，上村みどり，藤田茂雄，笹田ら，1974－87)[11]。

また赤外スペクトルの研究から新しい型の水素結合としてOH--πが存在すると推定されている2,6-ジフェニルフェノールおよびその4-置換体2種の結晶の研究が，関西学院大学の中津和三らによって行われ(1978－83)，これらの分子に共通な分子内のOHとベンゼン環内のC-C結合との接近を見いだしている。この分子内OH---π水素結合に加えて，4-ニトロ置換体では分子間にも弱いOH---π相互作用が存在することを明らかにした。

分子内の相互作用について基本的な問題の一つとしてベンゼンを短い炭素鎖でつないであらわれる大きな分子歪みを調べるため，阪大産業科学研究所の三角壮一らはいろいろな型のパラおよびメタシクロファン誘導体を合成し，阪大産研の森本信男ら，阪大工学部の笠井暢民，甲斐泰らが協力して構造解析を行った(1972－)[12]。

芳香族化合物の求核置換反応による中間体としてよく知られているMeisenheimer錯体の構造決定は，名大理学部の田仲二朗らによって1968年報告されている[13]。反応の構造化学的研究については，金属錯体の関与するものが多く，わが国におけるこの方面の研究は"I. 3. 4 有機金属化合物"で扱われている。

硫黄原子は結合に当ってd軌道が関与する可能性をもつため，有機硫黄化合物では立体構造，化学的性質，反応性に多様性が見られるが，三共研究所の田村らは1968年頃からチアベンゼンやスルフェニル，スルフィニル，スルホニル基を含む種々の化合物の構造研究を行った[14]。電気通信大の岩崎不二子らは1975年頃から，三配位スルホキシドに対する附加反応の高い立体選択性に関連して，いろいろな生成物の構造を系統的に解析して反応の機構を推定した。また硫黄の原子価拡張を示すX-S-X′(X, X′=S, O, N)型の部分構造をもつ多くの分子の構造を研究して，直線的な配置で二つのS-X距離が等しいものから非対称的で距離が異なっていても長い方の原子対になんらかの結合的な相互作用があるものまでさまざまな例を見いだした[15]。

環状炭化水素の立体配座は立体化学の基礎として多くの研究がなされているが，理化学研究所の坪山セイ，桜井敏雄らは1978年頃から含窒素12員環化合物の種々のコンホメーションについて組織的研究を展開した。これらは4個のアジリジン誘導体から合成されるが，不整炭素をもつとき，いろいろな絶対配置の配列が可能で，これに伴って環のコンホメーションが変わり，さらに銅錯体では別の形態が現れることを見いだし，エネルギー計算の結果と対応させている[16]。

包接化合物のうち，構造がもっとも広範に調べられているシクロデキストリン系では，繊維高分子研究所の原田一明の研究(1976－)，阪大薬学部の藤原隆二，冨田らの研究(1980－)があり，構造からシクロデキストリンの触媒作用の機構が論じられている[17]。

ベンゼンなどの芳香環がメチレン基などで架橋された大環状シクロファンは，その内孔に種々の有機分子を包接する。N, N′, N″, N‴-テトラメチル-2-11-20-29-テトラアザ[3.3.3.3]パラシクロファン包接体については大阪市立大の広津，樋口らの研究(1984－)，1,6,20,25-テトラアザ[6.1.6.1]パラシクロファン包接体については東大薬学部の板井昭子，飯高らの研究(1980－)がある[18]。

クラウンエーテル系大環状化合物であるテトラナクシン(1974)及びそのアルカリ金属塩，アンモニウム塩の構造研究が縄田喜治，飯高らによって行われ(1972—75)，この抗生物質のイオン選択性が論じられた[19]。関西学院大学の中津，吉岡寛らは写真用色素として用いられるシアニン色

素，スチリル色素，およびその7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン塩など33種の結晶構造を決めて，結晶内における分子の積み重なりの4つの型を明らかにした(1969－81)。これらの三次元構造の知見から分光増感作用に関係する色素のハロゲン化銀の表面における低次元凝集体のモデルと分子構造の相関を考察している[20]。

岡山大学の灰佐雅夫，柏野節夫らは，対称の見地から基本的な有機化合物の結晶構造の系統化を試みている(1970－)[21]。

(文　献)
1）仁田勇，(1973)，「流れの中に　一科学者の回想」，東京化学同人．
2）Nitta, I. and Watanabe, T.,(1937), Nature, **140**, 365.
3）Nitta, I. and Watanabe, T.,(1938), Bull. Chem. Soc. Jpn., **13**, 28.
4）小田孜，(1949)，X線，**5**(3, 4)，95.
5）笹田義夫，島内浩喬，(1975)，日本結晶学会誌，**17**, 110.
6）Takusagawa, F., Hirotsu, K. and Shimada, A.,(1969), Bull. Chem. Soc. Jpn., **42**, 3368.
7）Fukushima, F., Iwsaki, H. and Saito, Y.,(1964), Acta Cryst., **17**, 1472.
8）Iitaka, Y.,(1959), Nature, **183**, 390.
9）高木義人，加藤好博，桜井帰一，(1974)，日本結晶学会誌，**16**，180.
10）石田寿昌，(1983)，日本結晶学会誌，**25**，157.
11）Sasada, Y. and Takenaka, A.,(1988), Adv. Biophys., **24**, 57.
12）甲斐泰，(1976)，日本結晶学会誌，**18**，269.
13）Ueda, H., Sakabe, N., Tanaka, J. and Furusaki, A., (1968), Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 2866.
14）田村千尋，(1971)，有機合成化学協会誌，**29**，977.
15）岩崎不二子，(1982)，日本結晶学会誌，**24**，18.
16）桜井敏雄，坪山薫，坪山セイ，小林公子，(1983)，日本結晶学会誌，**25**，299.
17）藤原隆二，(1982)，日本結晶学会誌，**24**，54.
18）広津建，樋口泰一，(1986)，日本結晶学会誌，**28**，261.
19）縄田喜治，(1975)，日本結晶学会誌，**17**，314.
20）中津和三，吉岡寛，西垣敏(1983)，日本写真学会誌，**46**，89.
21）Haisa, M.,(1978), Acta Cryst., A**34**, 753.

2．分子間化合物

大　崎　健　次

(発端)　キンヒドロンという物質は，キノンとハイドロキノンとが1：1の割合で結合して出来た分子間化合物であるが，黄色のキノンと無色のハイドロキノンとが結合しただけで，どうして黒緑色の結晶になるのかという疑問のほかに，どちらも電荷をもたない中性の分子なのに，どん

な力がこれらの間に働いて安定な結晶を作っているのかということも，すべて謎であった。この問題を仁田勇先生のところに持ち込まれたのは赤堀四郎先生(後の蛋白質研究所初代所長，大阪大学総長)であるが，当時赤堀研究室に物理学科の伏見康治先生のところを出た村上英夫さんがおられ，キンヒドロンにおけるキノン分子とハイドロキノン分子との相互作用について量子力学的な計算をして居られた。仁田先生はこの問題に大変興味を持たれ，当時学生だった松田春雄(故人)と私にこの結晶の解析を指示せられた。

キンヒドロンの色については，同じ阪大理学部の槌田研究室を出た中本一男が，単結晶の顕微吸収スペクトルをもとに，両成分分子のどちらにも見られない深色の吸収が結晶の針状軸にそって生じていることを示していた[1]。またX線解析では，イギリスのAndersonがキンヒドロンを含む数種の分子間化合物について，針状軸の回転写真に弱い奇数次の層線を見出し，この軸の方向に成分分子の交互の堆み重ねがあることを予言していた[2]。松田らの解析は，針状軸の赤道線(0kl)と第1，第3層線(1kl)，(3kl)および第2軸の赤道線(h01)の振動写真データのみを使い，今からみれば不充分なものであったが，それでも針状軸方向にキノンとハイドロキノンの2種の分子が交互に堆み重なって柱を作っていることを確認し，この柱の中での成分分子の間には通常のファンデルワールス距離に比してはるかに短いC…C≒3.21Åがみられることを示した[3]。このことは，この結晶では針状軸方向になんらかの強い分子間相互作用が存在することを暗示するものである。同じ仁田研究室の鈴木啓介(後の関西学院大学教授)は，Mullikenの電荷移動理論を周期構造に拡張し，キンヒドロンにおいてはハイドロキノンの最高被占軌道からキノン分子の最低空軌道への電荷移動が生じているという，理論的な裏付けを与えた[4]。キンヒドロンの色と結合の成立についての謎は，これで一応解決した。

1965年になって，桜井敏雄は写真法で求めた完全な3次元回折データを用い，新たに見出した三斜相のキンヒドロンについて3次元電子密度の精密決定を行ない，成分分子のそれぞれに属する電子密度分布の求和から，Mullikenの理論における電荷移動の量を，分子対あたり0.21e以下と見積った[5]。齊藤喜彦およびその共同研究者はこのころから分子間化合物の電子密度分布について詳細かつ広汎な研究をおこない，とくに電荷移動量の誤差を小さくしやすい結晶として両成分分子のもつ電子の数の等しいテトラメチル・パラフェニレンジアミンとテトラシアノベンゼンとの1：1錯体を選び，注意深い測定の結果，電荷移動量として0.24eを得た[6]。

その後，この関連の研究は黒田晴雄，小林速男らによってテトラシアノキノジメタン(TCNQ)などの電子受容体を含む種々の有機錯体(ラジカル塩を含む)の研究へと発展させられ，電気伝導性有機錯体の発見の契機となった[7),8)]。

分子間化合物としては，このほかにフェノール類や尿素などのつくる包接化合物も研究者の興味を惹き，尿素アダクツのトンネル内に並んだモノマーを放射線で重合させて規則性の高い高分子を合成するとか[9]，シクロデキストリンによる包接現象を不安定な医薬品分子の保護に利用するなど，数々の応用研究に発展した[10]。

(文　献)

1) Nakamoto, K.,(1952), J. Am. Chem. Soc., **74**, 1739.
2) Anderson, J. S.,(1937), Nature, **140**, 583.
3) Matsuda, H., Osaki, K. and Nitta, I.,(1958), Bull. Chem. Soc. Jpn., **31**, 611.
4) Suzuki, K.,(1956), Busseironkenkyu, No. 102, p. 5.
5) Sakurai, T.,(1965), Acta Cryst., **19**, 320.
6) Ohashi, Y., Iwasaki, H. and Saito, Y.,(1967), Bull. Chem. Soc. Jpn., **40**, 1789.

7）小林速男ら，(1985)，日本結晶学会誌，**27**，314.
8）井口洋夫，(1988)，日本結晶学会誌，**30**，9.
9）茶谷陽三，(1975)，日本結晶学会誌，**17**，72.
10）藤原隆二，(1982)，日本結晶学会誌，**24**，54.

3．天然有機化合物

飯　高　洋　一

有機化合物は，かつて生物によって作られ生物を構成する炭素化合物であると考えられていたほどに，天然に産するものが研究の主要な対象とされてきた。どのような構造のものが，どこで，どのような過程を経て合成され，その生物体にとってどのような役割を果し，どのような過程を経て代謝されてゆくのか，また，生物種によってその過程や化合物はどのように異り，他の生物種に対してどのような活性を示すのか，といった生化学的な興味のほかに，その化合物についての構造上の，反応性の，あるいは物性に関する純粋な化学的興味で，夥しい数の研究が行われてきた。歴史的な慣習で，蛋白質や核酸などの高分子物質は天然有機化合物には含めないが，テルペン，アルカロイド，ステロイドをはじめ，フェノール性化合物などを含み，生理活性の強いビタミン，ホルモンのほか微生物の産する各種各様の構造をもつ有機化合物を含めて，それらを取扱う天然物有機化学は，有機化学の一つの主要な分野を形成している。

多くの化合物の構造は過去の研究から類型的な構造に分類できることが多いが，天然物特にそれを抗菌性に着目して系統的に探索して得られる抗生物質では，全く類型のない新規な構造型のものが現れ，化学者を戸惑わすことがある。それはこのようなものの研究には類型化合物の経験が役立たず，経験則をもとに組立てられた研究方法では解釈が難しいからである。このような理由で，X線回折による解析が古くからこの分野で注目されてきた。歴史的な必然性から，英国においていち早くこの方面の研究がはじまった。1932年のJ. D. Bernalの一連のステロイド(calciferol, ergosterol, cholesterol)の結晶の研究，1945年のC. H. Carlisle, D. Crowfootによるcholesteryl iodide，1948年のD. CrowfootとJ. D. Dunitzによるcalciferyl-4-iodo-5-nitrobenzoate，1949年のD. Crowfootらによるpenicillin誘導体，J. M. BijvoetらおよびJ. H. Robertsonらによるstrychnine塩，さらに1961年のD. C. Hodgkinらによるcephalosporin Cやvitamin B12の解析の完成が時代を画する主要な成果と考えられている。これらの業績で1964年度のノーベル化学賞がD. C. Hodgkinに贈られている[1]。

1970年頃までの我国の状況についてはいくつかの総説[2)~4)]に詳しい。その中で，1965年までの先駆的な仕事についてみると，年間2～3件の報告があるが，中でも1954年から1959年にかけ，阪大理学部仁田研究室における笹田らによるtropolone hydrochloride[5),6)]，sodium tropolonate[7)]，渡瀬らによるzinc kainate dihydrate[8)]，allokainic acid[9)]，kainic acid monohydrate[10)]，高木，田村，笹田らによる2-aminoazulene[11)]，2-chloro-1-aza-azulene[12)]，1-oxa-azulen-2-one[13),14)]がこの分野の最も初期のものである。1960年には東京大学に薬学部が創設され翌年には物理化学の教室が誕生した(坪井正道教授，飯高洋一助教授)。1964年にはそこから最初の天然物の解析結果の

論文が出された。対象はacetyl-bromoacetyl-dihydroenmein[15]であった。1965年になるとmonobromoduclauxin[16], ophiobolin methoxybromide[17], lucidusculine hydriodide[18]などが発表された。一方，仁田研関係(関西学院大理学部および阪大仁田研出身者)ではその後1963年に田村らによるbromoemimycin[19], 1964年に古川らによるbromo-tropone[20], 1965年には西川らによるeupteleogenin　iodoacetate[21], 坂部らによるbromonoranisatinone[22], 城らよるsecurinine hydrobromide dihydrate[23]のほか，ちょうどこの頃にtetrodotoxinに関する報告が出されている。Tetrodotoxinに関しては，冨家らによるbromoanhydrotetrodoic lactone hydrobromide[24]の1963年の報文をはじめ，津田，田村らによるtetrodonic acid hydrobromide[25], diacetylanhydrotetrodotoxin hydriodide[26]が発表された。1965～6年を境にしてわが国における天然有機化合物の解析例は急激に増加し，それに携わる研究者の数も増した。1970年仁田先生の挙げられた当時の研究者の名前は次の通りである(ABC順)[4]。芦田玉一(阪大蛋白研，のち名大工)，古崎昭雄(関学理，のち北大理)，飯高洋一(東大薬)，角戸正夫(阪大蛋白研)，神谷和秀(武田)，小山裕三(シオノギ)，松田春雄(阪大理)，真崎規夫(京大薬)，西川正夫(関学理，のち武田)，大崎健次(京大薬)，齊藤喜彦(東大物性研)，坂部知平(名大理)，笹田義夫(阪大蛋白研，のち東工大理)，城始勇(田辺，のちシオノギ)，田村千尋(三共)，冨家勇次郎(関学理)，冨田研一(阪大薬)，渡辺得之助(阪大薬，のち関学理)。

このようにして，もともとそれだけの素地があった我国の天然物有機化学の分野はX線結晶学の導入により，またそれとほぼ時期を合わせて発達した抽出精製ならびに各種機器分析技術に支えられて急速な発展を遂げた。最近に至るまでの経過を見ると，特筆すべき研究が非常に多いが，前掲の総説にも詳述されているので，特に身近なもので気のついたものを挙げ，最近の傾向もあわせて述べてみたい。

1965年頃までに行われた仕事はそれ以前から長年にわたって懸案であったものが多かったためもあって，注目を集めたものが多い。トロポロンおよびアズレンについては，その特異な環構造(非ベンゼノイド芳香環)にもとづく共役系の解明が重要な成果であり，トロポロンについては特に両極端の塩を使って当時としては極めて精密な解析が行われた。テトロドトキシンは極めて強い毒性を示す「ふぐ毒」の本体として古くから注目され，津田，平田，Woodwardらによる化学的研究が行われていたが，3グループともX線による解析で最終的な結論に到達した。エンメインやルシドスクリンに関しても新しい複雑な骨格構造を見出した。オフィオボリンやセファロン酸[27]の研究からは新しくゼスターテルペン族の存在が示された(従来知られていたC_{10}, C_{15}, C_{20}, C_{30}のテルペンで抜けていたC_{25}テルペンが見出された)が，やがて全く異なる材料からもceroplastol I[28], retigeranic acid[29], stellatic acid[30]が見出され，我国におけるそれらの解析によって骨格構造の異なるゼスターテルペン類がいくつか示されることになった。Formycinの解析からはC-Cグリコシド結合をもつヌクレオシドの構造が見出された[31]が，この結合の内部回転角はいわゆるsynで，当時としてはあまり例がなく，その後の核酸の構造の議論に屢々引用されている。Dihydroteleocidin Bはインドール核およびアミド基を含む特異な9員環を形成していることが示された[32]が，最近teleocidin Bと共に，発癌プロモーターの作用が著しいことで注目されている。このように天然有機化合物は有機化学的な興味だけでなく，その生物学的活性に興味が持たれて深く研究されるようになってきている。解析された構造をもとに，その生物活性の由来を探る努力が払われるのである。抗生物質は著しい活性を持つのが常であるから，特にそのようなことが多く，構造確定後夥しい数の化学的，生物学的な研究が行われる。例えば癌の治療に使われているブレオマイシンについてみると，その本体は結晶化されていないが，いくつかの断片の解析から部分的な構造が判明し，1978年にはそれの生合成中間体[33]が単離され結晶が得られたのを機に，やがて全構造が確定した。それと共に分子の各部分が活性の発現に果たす役割が研究さ

れ，改良を期して人工的な合成研究が進められている。イオノホア抗生物質については，物理化学的な取扱いが比較的容易な物質として，各種イオンに対する親和性と構造との関係や，イオン取込みの機構に関する系統的な研究も行われている[34]。生理活性となると単純に物理化学的な現象として取扱う訳には行かないが，近年はいろいろな生体高分子の構造や，それらと他物質との複合体の構造もX線で解析され，例えば酵素と基質あるいは酵素と阻害剤との複合体の構造の解析から酵素の作用機構やそれの阻害機構が解明される時代となっているので，生理活性物質についても活性発現の原因となる特定な標的分子(通常高分子)を考えることにより，その作用を類推することが行われるようになった。標的分子の実体が明らかにされると，このような研究方法は俄然現実味を帯びてくるが，そうでなくても多くの類似化合物の構造と活性の比較から作業仮説としての標的分子を組み立てて研究を進めることができる。このような議論は，すべて分子の三次元的な構造を基礎にしなければならないので，結晶学的研究は一層その重みを増してきている[35]。

次にこれらの発展の底辺を支えた技術面の問題について，簡単に触れて置きたい。

我国で粉末回折計が輸入されたのは1950年になってからであるが，世界を見ても単結晶試料の積分強度測定に計数管を使い出したのは1950年来のことである。ワイセンベルグカメラを改造したEvansの試作になるものが1953年に発表され，我国での3軸回折計の試作が1958年に発表されている[36]。しかし，欧米では計算機制御のものが1950年代の終り頃から試作され，数年後には市場に出された。我国でも1965年を過ぎる頃から4軸回折計を輸入したり国産のものが市場に出回ったりして情勢が変った。

計算手段の変遷を見ると，1960年以前はほとんど手計算であったと思われる。リレー計算機を使う試みが1957年頃から始められたが，まだ本格的な利用とは言えず，手計算の補助程度の役割であった。やがてパラメトロン計算機PC-1*1[37]が使えるようになり，1958年にはフーリエ合成や結晶構造因子の計算が可能になった。1959年に発表されたβ-グリシンの解析には，早速使われた。三次元の最小2乗法(もちろん対角マトリックス近似)も，既にその当時試みられており，1961年に発表されたγ-グリシンの最終段階の計算は，それによる精密化の結果である。天然物の解析にはPC-1では容量が足りず，PC-2*2が使われた。

一方，1960年を過ぎると我国でもIBM650，704，709，7090を設置する企業が出て来て，経費を調達しさえすれば使用可能となった。大学共同利用の大型計算機センターが設置され，東大でHITAC 5020が使用可能になったのは，1966年1月である。このようにして，我国では1965年頃を契機として天然物の解析の質，量ともに急速に改善された。量の面では，1966年に10件を越え，67年には十数件，それ以後は毎年20件を越えるに至っている。

最後に回折結晶学独自の問題として絶対構造の決定と位相問題解決法の変遷を振返ってみたい。絶対配置は，化学的に導くこと以外は多かれ少なかれ経験則に基づいているため，X線回折で決めることに絶対の信頼が置かれ，繁用されている。これについては，本章の中で別に詳しい記述があるので(I. 3. 6「絶対配置」)，ここでは我国の天然物有機化学の分野における適用の変遷を見てみたい。いうまでもなく，この分野で絶対構造を決めることは，生物活性との関係で極めて重要なことであり，X線回折の方法に大きな期待がかけられている。重原子法によるときには，普通は多少の追加測定によって容易に決めることができるが，近年直接法が普及してからは，炭素と酸素原子など軽原子間の異常分散の差を利用しなければならなくなって，困難を生じている。

＊1　PC-1　　固定小数点演算のみ可能，コアメモリ(36ビット)256語，加減0.4ms，乗4.4ms，除16ms

＊2　PC-2　　コアメモリ(長語)　1024語
固定小数点加減0.04ms，乗0.34ms，除1.6ms

歴史的に見ると，重原子によるものは既に1950年に前述の strychnine hydrobromide の解析で用いられて居り，その後1954年頃までの間に D-酒石酸 Na，Rb 塩，ephedrine hydrochloride，D-isoleucine hydrobromide monohydrate に適用された。我国においても前述の(15-18)，(23)，(24)など，重原子法によるものは，多くの場合，同時に絶対配置も決められている。1950年はじめのものを除き，I，Br，Cl などの重原子に対する Cu Kα または Mo Kα 線の異常分散を使ったものが多い。軽原子のみのものに対しては1969年 Hoppe らにより酒石酸，Sims らにより cellobiose の絶対配置が決められたが，それを皮切りに世界各所でいろいろな方法が試みられ，中には間違った結果を導いたものもあった。

1972年に Engel は吸収の影響を避け，確実な結論を導くための注意と方法を提出し，7種の天然物に適用した例を示した。古崎[38]はさらに実例を加え，これを解説している。互いに対掌体の2種の tetra-O-methyldehydrodicaffeic acid dilactone を使って異常分散による Friedel 対の強度変化を実測した例は，文献39)を参照されたい。

位相問題に関しては，重原子法一点ばりの時代から直接法の時代に変ったのが，1970年代である。Sayre の等式法が発表されたのが1952年，Karle の記号和の方法が提出されたのが1954年頃である。天然物に対しては，対称心のある rubrofusarin($C_{15}H_{12}O_5$，$P2_1/c$，$Z=4$)，jamine($C_{21}H_{35}N_3$，$P\bar{1}$，$Z=2$)などの解析が初期の成功例であり，対称中心のないものでは L-arginine dihydrate ($C_6H_{14}O_2N_4\cdot 2H_2O$，$P2_12_12_1$，$Z=4$)での成功がわれわれを勇気づけた。我国ではその初期における仁田研[40]の活動が著しく，幾多の報告がある[41]が，対称心のない複雑な構造の天然物に対しては，多賀ら[42]による coriose($C_7H_{14}O_7$，D-altro-3-heptulose，$P2_12_12_1$，$Z=4$)，松崎ら[43]による acetyl-L-proline-N-methylamide($C_8H_{14}N_2O_2$，$P2_12_12_1$，$Z=4$)が実用の嚆矢を放ったものと思われる。その後1970年の後半になると MULTAN などの強力な計算機プログラムが出現して，現在では天然有機化合物の構造の解明には重原子誘導体を作ることなしに直接法をまず試みるのが常套となっている。

(文　献)

1) Hodgkin, D. C., (1965), Science, **150**, 979.
2) 飯高洋一，(1963)，薬学雑誌，**83**(10)，907～916.
3) 飯高洋一，(1966)，天然有機化合物，有機結晶化学，化学増刊，**25**，化学同人(京都).
4) Nitta, I., (1970), X-ray Analysis of Natural Products, Profiles of Japanese Science and Scientists, Kodansha Ltd.
5) Sasada. Y., Osaki, K. and Nitta, I., (1954), Acta Cryst., **7**, 113.
6) Sasada. Y. and Nitta, I.,(1957), Bull. Chem. Soc. Jpn., **30**, 62.
7) Sasada. Y. and Nitta, I.,(1956), Acta Cryst., **9**, 205.
8) Watase, H. and Nitta, I.,(1957), Bull. Chem. Soc. Jpn., **30**, 889.
9) Watase, H.,(1958), Bull. Chem. Soc. Jpn., **31**, 932.
10) Watase, H. and Tomiie, Y. and Nitta, I.,(1958), Bull. Chem. Soc. Jpn., **31**, 714.
11) Takaki, Y., Sasada. Y. and Nitta, I.,(1959), J. Phys. Soc. Jpn., **14**, 771.
12) Tamura, C., Sasada. Y. and Nitta, I.,(1959), Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 458.
13) Sasada. Y.,(1959), Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 165.
14) Sasada. Y.,(1959), Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 171.
15) Iitaka, Y. and Natsume, M.,(1964), Tetrahedron Lett., 1257 ;(1966), Acta Cryst., **20**, 197.
16) Ogihara, Y., Iitaka, Y. and Shibata, S.,(1965), Tetrahedron Lett., 1289 ;(1968), Acta

Cryst., B**24**, 1037.

17) Nozoe, S., Morisaki, M., Tsuda, K., Iitaka, Y., Takahashi, N., Tamura, S., Ishibashi, K. and Shirasaka, M.,(1965), J. Am. Chem. Soc., **87**, 4968 ; Morisaki, M., Nozoe, S. and Iitaka, Y.,(1968), Acta Cryst., B**24**, 1293.

18) Okamoto, T., Natsume, M., Iitaka, Y., Yoshino, A. and Amiya, T.,(1965), Chem. Pharm. Bull. Tokyo, **13**, 1270 : Yoshino, A. and Iitaka, Y.,(1966), Acta Cryst., **21**, 57.

19) Tamura. C.,(1963), Bull. Chem. Soc. Jpn., **36**, 1187.

20) Furukawa, K., Sasada. Y., Shimada, A. and Watanabe, T.,(1964). Bull. Chem. Soc. Jpn., **37**, 1871.

21) Nishikawa, M., Kamiya, K., Murata, T., Tomiie, Y. and Nitta, I.,(1965), Tetrahedron Letters, 3223.

22) Sakabe, N., Hirata, Y., Furusaki, A., Tomiie, Y. and Nitta, I.,(1965), Tetrahedron Letters, 4795.

23) Imada, S., Shiro, M. and Horii, Z.,(1965), Chem. Pharm. Bull. Jpn., **13**, 643.

24) Tomiie, Y., Furusaki, A., Kasami, K., Yasuoka, N., Miyake, K., Haisa, M. and Nitta, I., (1963), Tetrahedron Lett., 2101.

25) Tsuda, K., Tamura, C., Tachikawa, R., Sakai, K., Amakasu, O., Kawamura, M. and Ikuma, S.,(1963), Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 11, 1473.

26) Tsuda, K., Ikuma, S., Kawamura, M., Tachikawa, R., Sakai, K., Tamura, C. and Akamatsu, O.,(1964), Chem. Pharm. Bull. Tokyo, **12**, 1357 ; Tamura, C., Akamatsu, O., Sasada. Y. and Tsuda, K.,(1966), Acta Cryst., **21**, 226.

27) Itai, A., Nozoe, S., Tsuda, K., Okuda, S., Iitaka, Y. and Nakayama, Y.,(1967), Tetrahedron Lett., 4111 ; Itai, A., Nozoe, S., Okuda, S. and Iitaka, Y.,(1969), Acta Cryst., B**25**, 872.

28) Iitaka, Y., Watanabe, I., Harrison, I. T. and Harrison, S.,(1968), J. Am. Chem. Soc., **90**, 1092 ;(1969), Acta Cryst., B**25**, 1299.

29) Kaneda, M., Takahashi, R., Iitaka, Y. and Shibata, S.,(1972), Tetrahedron Lett., 4609 ; Kaneda, M. Iitaka, Y. and Shibata, S.,(1974), Acta Cryst., B**30**, 358.

30) Qureshi, I. H., Husain, S. A., Noorani, R., Murtaza, N., Iitaka, Y., Iwasaki, S. and Okuda, S.,(1980), Tetrahedron Lett., 1961.

31) Koyama, G., Maeda, K., Umezawa, H. and Iitaka, Y.,(1966), Tetrahedron Lett., 597 ; Koyama, G., Umezawa, H. and Iitaka, Y.,(1974), Acta Cryst., B**30**, 1511 ; Koyama, G., Nakamura, H., Umezawa, H. and Iitaka, Y.,(1976), Acta Cryst., B**32**, 813.

32) Sakabe, N., Harada, H., Hirata, Y., Tomiie, Y. and Nitta, I.,(1966), Tetrahedron Lett., 2523 ; (1966), Bull. Chem. Soc. Jpn., **39**, 1773.

33) Iitaka, Y., Nakamura, H., Nakatani, T., Muraoka, Y., Fujii, A., Takita, T. and Umezawa, H.,(1978), J. Antibiotics, **31**, 1070 ; Takita, T., Muraoka, Y., Nakatani, T., Fujii, A., Iitaka, Y. and Umezawa, H.,(1978), *ibid*., **31**, 1073.

34) Nawata, Y., Ando, K. and Iitaka, Y.,(1985), "Metal Ions in Biological Systems", Vol. **19**, Sigel, H. (ed.), Chap. 8, Marcel Dekker Inc.

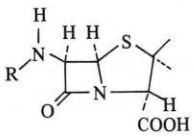
35) Proceedings of Symposium on "Three-Dimensional Structures and Drug Action", Tokyo, Sep.(1986), Iitaka, Y. and Itai, A.(eds.), Univ. of Tokyo Press.

36) 飯高洋一, (1957), 鉱物学雑誌, **3**, 244 ; Iitaka, Y.,(1958), Mineral. J., **2**, 283.

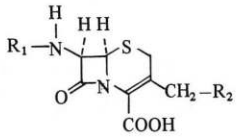
37) 飯高洋一，桜井敏雄，(1959)，鉱物学雑誌，**4**, 198 ;(1960)，*ibid*., **4**, 409.
38) 古崎昭雄，(1974)，日本結晶学会誌，**16**, 189.
39) Nakamura, H., Iitaka, Y., Kumada, Y., Takeuchi, T. and Umezawa, H.,(1977), Acta Cryst., B**33**, 1260.
40) 例えば Okaya, Y., Nitta, I.,(1952), Acta Cryst., **5**, 687.
41) 例えば Sakurai, K.,(1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 1205.
42) Taga, T., Osaki, K. and Okuda, T.,(1970), Acta Cryst., B**26**, 991.
43) Matsuzaki, T. and Iitaka, Y.,(1971), Acta Cryst., B**27**, 507.

本文中にあらわれた化合物の構造式。括弧内は文献番号

penicillin (1)



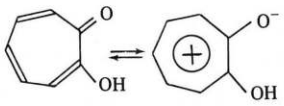
cephalosporin C (1)



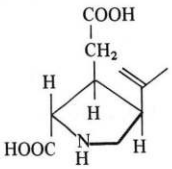
$R_1 = -CO(CH_2)_3CH(NH_3)^+COO^-$
$R_2 = -OCOCH_3$

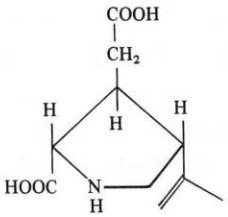
allokainic acid (9)

tropolone (5–7)

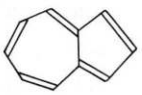


L-α-kainic acid (8, 10)

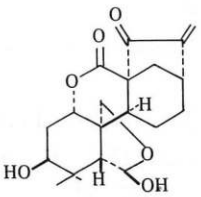




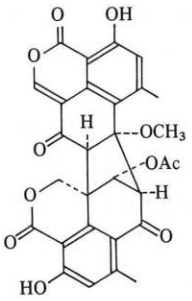
azulene (11–14)



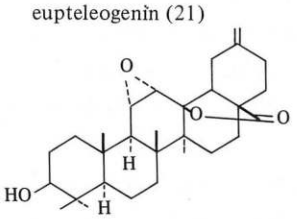
enmein (15)



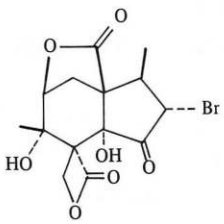
duclauxin (16)



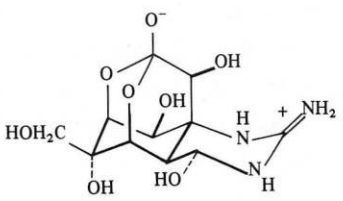
eupteleogenin (21)



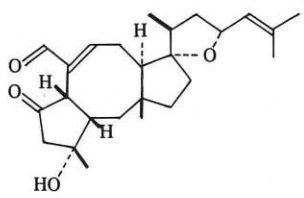
bromonoranisatinone (22)



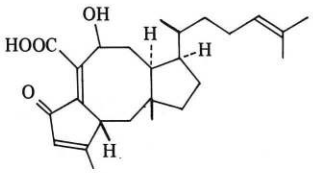
tetrodotoxin (24–26)



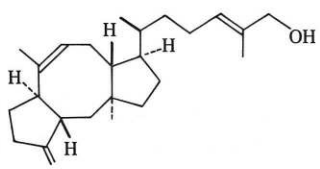
ophiobolin (17)



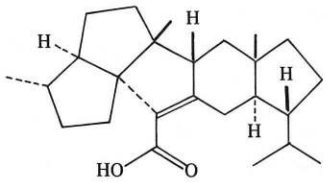
cephalonic acid (27)



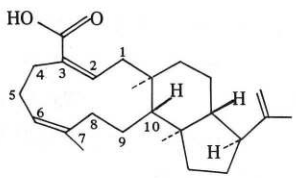
ceroplastol I (28)



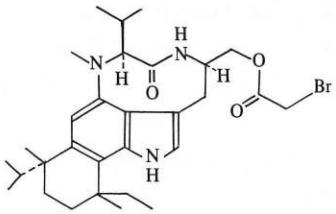
retigeranic acid (29)



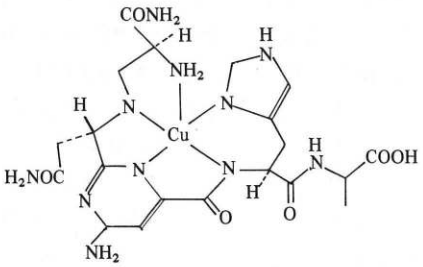
stellatic acid (30)



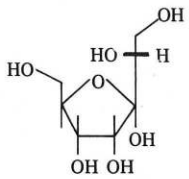
dihydroteleocidine B monobromoacetate (32)



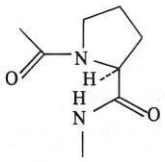
Cu complex of P–3a (33)



coriose (42)



acetyl–L–proline–N–methylamide (43)



4．有機金属化合物

笠井暢民

我国の有機金属化合物の構造研究は，有機珪素の化学の発展とともに，まず有機珪素化合物について大阪から始まり，漸次他の有機金属化合物に，また他の地域に広がって行った。

大阪大学工学部の杉山町分室において，角戸正夫(後に大阪大学教授)はジエチルシランジオール$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$，次いでジアリルシランジオール$(C_3H_5)_2Si(OH)_2$，その他有機珪素ジアルコールの結晶解析を行った。2つのシランジオールは同形で，どちらも分子は水酸基同志の間に…HO-Si-OH…HO-Si-OH…という一般の有機アルコールに比べて短く，強い水素結合をしてb軸方向に連なり，結晶を形成していることを見いだした(1953－54)。さらにα, ω-シリルアルカン型のジオール，2,4-ジオキシ-2,4-ジメチル-2,4-ジシラペンタン，$HO(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2OH$でも，捻れた直鎖状分子が同様な強い水素結合をして長く連なっていることを明らかにした。[これら実験には，京科社製の組立て式X線管球と，借り物の高圧トランス(2段で昇圧)に，油拡散ポンプ，真空ポンプ等，寄せ集めの部品で作ったX線発生装置(自己整流，プラス高圧，30kV-7mA)に，京科社製の振動，回転カメラ(半径50mm)を用い，多重フィルム振動写真により回折を記録。各回折の逆格子座標値ξ, ζをバナールのチャートで読取り，これを用い試謬法で逆格子，従って格子定数を決定。この逆格子を基に各回折の指数づけを行い，回折強度は目視法で標準スケールと比較して測定。解析は重原子法，Siの位置をパターソン関数より求め，手計算の二次元フーリエ合成で水素を除く他の原子の位置を求め，構造を逐次精密化]。更にシリーズとして-Si-Si-結合を持ったジオール$HO(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2OH$のつもりで解析を始めたものは難航の末，昇華性が強いことからシロキサン結合-Si-O-Si-の存在を考え，直線状，環状2つの縮合二量体のうちパターソン関数の解釈のつく後者，すなわちビス(テトラメチルジシラニレンジオキシド)，$\{(CH_3)_4Si_2O\}_2$であることを明らかにした(1959)。[実験は理学電機製D3F型X線発生装置，小林理研製ワイセンベルグカメラ(半径28.65mm)，多重フィルム等傾角ワイセンベルグ写真，解析は重原子法，二次元フーリエ合成。パターソン関数，電子密度投影，構造因子計算(等方性温度因子)等は初期の国産電子計算機NEAC2101及びNEAC2203を，構造因子計算には大崎健次(後に京都大学教授)のプログラムを使用]。これらの解析には，順次，笠井暢民(後に大阪大学教授)，勝部幸輝(後に鳥取大学教授を経て大阪大学教授)，高野常廣(後に摂南大学教授)等が参加した。

大阪市立大学で島田章(後に大阪市立大学教授)は樋口泰一(後に大阪市立大学助教授)の協力により環状シロキサン類の構造解析を手がけた。最初に行ったのは$\{(CH_3)_4Si_2O\}_2$環と，$\{(CH_3)_2SiO\}_4$環の組合わさった複雑な篭型構造をしたオクタメチルオクタ(シロキサン)(1966)で，次は$\{(CH_3)_4Si_2O\}_2$環の上下に$\{(CH_3)_2SiO(CH_3)_2Si\}_2O$環が融合した三環状メチルジシラニレンシロキサン(1967)であった。後者では上下2つの七員環部分のSi-O-Si角が148.2(9)°と非常に大きく開いていることがわかり，当時注目を浴びた。3つ目がビス(ペンタメチルジシラニル)フェロセンの分子構造であった(1968)。

これと前後して，岡谷美治(後にニューヨーク州立大学教授)，芦田玉一(後に名古屋大学教授)はペンシルバニア州立大学で，R. Pepinsky教授と共同で(-)-α-ナフチルフェニルメチルシリルクロリドの分子構造及び絶対配置を決定(1963)する一方，2人で(-)-α-ナフチルフェニルメチル

シラン及び同フッ素化物の結晶解析を行った(1966)。

これより先，島田はフェニルアルソン酸及びその誘導体の分子構造を決定し(1960, 1962)，次いで福代誠，中津和三(後に関西学院大学教授)の協力により多くの有機ヒ素化合物の結晶解析に従事した(1966)。一方，大阪大学において，笠井は解析の対象を有機珪素化合物からトリメチル錫ヒドロキシド，同フルオリド等の有機錫化合物に変えた。関西学院大学に移った渡辺得之助は竹中章郎等とコバルト錯体，π-シクロオクテニル-シクロオクタ-1,5-ジエン・コバルトの分子構造を決定した(1969)。更に中津和三は武上善信等の研究に協力して一連の Fe 錯体の分子構造を決定している。

併任により大阪大学工学部に新しく研究室を持った角戸は，笠井，安岡則武(後に姫路工業大学教授)，植木龍夫(後に大阪大学助教授)の協力により，学生を指導して，多数の有機金属錯体の結晶解析を行った。松浦良樹(後に大阪大学助教授)等による N-*t*-ブチル尿素生成に関連した前駆体，$[(\pi\text{-}C_5H_5Co_2)_2\{NC(CH_3)_3\}_2]$解析が其の一例である。甲斐泰(後に大阪大学助教授)等はアセトアルデヒドの立体特異性重合の反応の鍵を握る一連の有機アルミニュウム錯体，すなわち重合触媒，重合触媒－基質(アセトアルデヒド)錯体，重合触媒－基質－ルイス酸(助触媒モデル)錯体，及び重合触媒－ルイス塩基(阻害剤)錯体それぞれの分子構造を求め，その結果と谷久也，安田源等による化学的知見とに基づいて有機アルミニュウム触媒の触媒反応機構について詳しく検討した(1968－72)。[回折データ収集は，前の4つは等傾角ワイセンベルグ法，最後のものは Aicom-C2 電子計算機制御の四軸自動回折計(理学電機㈱製)(θ-2θ 走査法)。解析は主として重原子法。精密化はブロック対角近似最小自乗法(*HBLS* IV)，使用計算機は主に FACOM 230-60。なお，これら錯体の解析の中間の時期，例えばロジウムーアレン錯体，$[RhI\{P(C_6H_5)_3\}_2(C_3H_4)]$の場合には(1969)，回折データ収集に理学電機㈱製粉末回折計の SG-2 ゴニオメータ上に載せた GE 製 single crystal orienter が使われ(stationary crystal-stationary counter 法)，一方，計算には IBM 7090(UNICON Project)，次いで HITAC 5020E が使われたことがある]。

その後，笠井は安岡，甲斐，三木邦夫等と共に，金属(Pd, Pt, Fe)-アレン(又はアレン三量体)錯体，Pd-ケテン関連物錯体，Pd-及び Rh-カルベン錯体，さらに甲斐，三木等の協力により，メチルオキシランの立体選択反応の触媒及び関連した3つの有機亜鉛錯体の構造を解析した。さらに蔭山博之は三木，原田繁春とともに結城平明，岡本佳男等によるメタクリル酸エステルのエナンチオマー選択反応と関連して一連のグリニヤール試薬－スパルテイン(又はスパルテイン誘導体)錯体並びに基質のメタクリル酸誘導体分子多数の立体構造を求め，エナンチオマー選択反応の機構について考察した。さらに，甲斐等は中村晃，安田等に協力して前周期遷移金属のジエン錯体あるいはアリル錯体の解析を行い，前者には金属に対するジエンの配位の型に supine, prone 両構造があることを見出した。

その後，樋口は広津建等の協力で，珪素を含む三員環，四員環，六員環化合物，さらには四員環と五員環を珪素がつないだスピロ化合物等の興味ある構造を明らかにする一方，有機燐化合物，有機モリブデン化合物などの構造決定にも従事した。

東京工業大学では笹田義夫(教授)は大橋裕二(後にお茶の水女子大学教授)等の協力を得て，大胡等の発見した不斉アミンコバルト錯体による $CH_2=CXY$ 型オレフィン，その他>C=O, -N=O-, -N=O 等の結合を持つ化合物の不斉水素化反応に関連して，多くのビス(ジメチルオキシマト)コバルト錯体の分子構造を決定，不斉接触水素化反応の機構を検討した。このコバルト錯体の研究は更に発展して，X線照射による不斉アミンコバルト錯体の結晶内ラセミ化という結晶相反応について，その様式分類と反応機構の解明という非常に興味ある成果をもたらした。

四軸自動回折計の普及並びに結晶解析の自動化の発達と，有機金属化学の発展，特に有機金属化合物の有機精密合成，例えば不斉合成への応用が盛んになるとともに，本来有機合成を主体と

する人々の参加により，加速度的に，数多くの有機金属化合物の珍しい分子構造が明らかにされていった。吉田寿勝(大阪府立大学)等の $Pt(PPh_3)_2$(cyclohexyne)，$Pt(PPh_3)_2$(cycloheptyne)の分子構造決定や，山崎博史，若槻康雄，青木克之等(理化学研究所)の一連のCo-錯体や，Rh-錯体，フェロセン誘導体等の構造解析などは，その初期の業績の例である。

5．錯　　体

齊　藤　喜　彦

敗戦後，空襲で見るかげもなくなった大阪大学理学部では1945年の秋頃から，研究室再建の作業が始まった。秋田県鹿角郡小坂鉱山に研究室を疎開しておられた渡辺得之助先生は，戦時中一時期タリウムの資源探査に専念しておられた関係もあって，金属タリウムの試料を持って帰られた。当時はタリウム錯体の構造がほとんど知られていなかったので，タリウム錯体を合成して結晶構造の決定を試みられたのが，戦後のわが国における錯体研究のはじまりであろう。等軸晶系の $KTlBr_4\cdot 2H_2O$, $NH_4TlBr_4\cdot 2H_2O$ などの構造が決定された。結果は1948年に開催されたIUCrの第1回会議に発表されただけで論文としては印刷されなかったが，Structure Reportsには採録されている[1]。つづいて〔$Co(NH_3)_6$〕〔TlX_6〕，X＝Cl, Brの構造が決定された[2]。

1949年大阪市立大学理工学部が発足し，黒谷壽雄，齊藤喜彦らが阪大から移り，コバルト(III)を含むウェルナー錯体の組織的な研究が開始された。これは柴田雄次，槌田龍太郎両先生の研究の流れをひくものである。

わが国における遷移金属錯体の研究は，A. Wernerの日本人としてただ一人の弟子であった柴田雄次にはじまる。柴田は各種金属錯体の溶液の吸収スペクトルの研究を1915－1920年に発表したが，これは金属錯体についての最初の詳細な研究として世界に認められた。その門下生であった槌田龍太郎は多数の金属錯体を合成し，溶液および微小単結晶の吸収スペクトルを研究して，分光化学系列を提唱した。槌田の門下であった黒谷は齊藤とともに，まず最初に吸収スペクトルの測定だけではその構造を確定できない錯体の構造決定や著るしい二色性(多色性)を示す錯体結晶の構造と吸収の異方性との関係を明らかにしようとして研究を開始した。

顕著な二色性を示す結晶，ジクロ塩，〔$CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)$〕Cl[3]やトランスジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト(III)塩化物，〔$CoCl_2(en)_2$〕$Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$[4]の構造が決定され，二色性の原因が明らかになった。またコバルト原子に配位したエチレンジアミン分子がゴーシュ構造をとっていることが明らかになった。

黒谷研究室では引続いていろいろな錯体の構造が決定されたが，その中で重要なものを一つあげると，小宮山好道によるエルドマン塩，NH_4〔$Co(NO_2)_4(NH_3)_2$〕の構造決定であろう。1916年柴田は丸木利雄とともに吸収スペクトルの研究から出発して，それがシス形であるとの推定を発表したが[5]，後に外国で追試してシス形を支持する結果が報告されたり，反対にトランス形であるとの報告も出て結着を見なかった。小宮山によってこの錯イオンがトランス形であることが決定され[6]，長期間にわたる論争に終止符が打たれた。

3分子のエチレンジアミンを配位した6配位錯体については，1952年頃から研究が始まった。

〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$には光学異性体があり，まずラセミ体の構造[7]が決定され錯イオンはD_3対称を有しLeL_3形であることが判った。この錯体の絶対配置の決定については別に「6．絶対配置」の項で述べるからここでは繰返さない。こうして判った〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$はD_3対称を有しlel_3形であった。

Cu(II)錯体については，1953年小山裕三らがビス(アセチルアセトナト)銅(II)，〔Cu(acac)$_2$〕の構造を決定した[8]。つづいて冨田および仁田[9]はω-アミノ酸銅塩に興味をもち，cis-〔Cu(gly)$_2$〕H_2Oの構造を決定したが，その構造はFreemanらの協力によってさらに精密化された[10]。Cu(II)錯体の研究はさらに発展して，角戸正夫，笹田義夫，芦田玉一，中原昭次，小宮山好道らによって，サリチルアルデヒドとω-アミノ酸より生成するシッフ塩基，ジペプチド，あるいは二種の異なったアミノ酸を配位した錯体の研究へと発展した。一方磁気的性質との関連で複核錯体の研究が行なわれ，クラスターの構造決定へと展開していった。

Cu(I)錯体に関しては木下幸夫[11),12)]らによる直鎖状脂肪酸ジニトリルCu(I)錯体の研究がある。これらは一次元，二次元，三次元の網状構造をもつ高分子であって，アクリロニトリルせんいの染色に際して，Cu(I)イオンの果す役割を解明するのに有効であった。

アセチルアセトンはふつう酸素原子で配位するが，馬場茂，小倉哲也，川口信一らは[13]〔Pd(acac)$_2$〕とトリフェニルホスフィンとの反応で一方のacacがγ炭素でパラジウムに結合した〔Pd(Pϕ_3)(acac-O, O′)(acac-C)〕を得た。この新しい配位の様式は結晶構造解析によって確認された[14]。

1960年に東京大学物性研究所に結晶第二部門が設置され，齊藤は東京へ移った。以後光学活性な錯体の絶対配置の研究は，大阪市大および物性研究所を中心として行なわれることとなる。1970年代の一時期には，X線によって絶対配置の決定された錯体の数は世界全体で約150種であったが，その中の4割近くが我が国で行なわれたものであった。これは，錯体の合成研究者と結晶学者の横の連絡が非常によかったからであろう。

$(+)_{589}$〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$の絶対配置が確定したことは，理論研究者を刺激して旋光能の理論を大いに発展させる契機となった。当時旋光能に関する理論のモデルは大別して二種類あった。その一つはKuhnおよびBein[15]による多電子理論で，他の一つはCondon, Alterおよび Eyring[16]の古典論を基礎にしたMoffitt[17]の量子力学的取扱いで，この方は一電子理論であった。実験で決定された$(+)_{589}$〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$の絶対配置は，Kuhn, Beinの理論の結果と一致しなかったので，多くの理論研究者がMoffittの理論をさらに発展させ，現在では$(+)_{589}$〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$の旋光能はほぼ定量的に説明できるようになっている*。

第二の発展は，絶対配置と円偏光二色性スペクトルの間の経験則が確立されたことである。$(+)_{589}$〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$につづいて$(-)_{589}$〔Co(R-pn)$_3$〕$^{3+}$の絶対配置が△と決定され[18]，Mathieuの提唱した仮説[19]——$(+)_{589}$〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$と同一の絶対配置をもつ錯体は可視部において著るしい正の円偏光二色性スペクトルを示す——がはじめて立証された。これに続いて多くの錯体の絶対配置が決定されたおかげで，錯体の絶対配置と円偏光二色性スペクトルの間の経験則が確立されると同時に，その大部分については理論的裏付けも得られたので，結晶構造解析を俟たないで，円偏光二色性スペクトルの測定だけから，その絶対配置を推定できるようになった。

第三に錯体の絶対配置が決定できるようになったので，錯体の反応における立体特異性や立体選択性を原子，分子の立場から，たとえば立体障害として合理的に説明できるようになった。Bailarらは錯体の分野にはじめて分子力学の考え方を導入した[20]。この分野も大きく発展し，現在では未知の錯体の幾何学的構造を相当確実に推定できるようになっている。以上，錯体の絶対配置決定が化学の分野に及ぼした影響を簡単に述べたが，詳細は引用文献[21)~24)]を参照していただきたい。

＊この方面の発展については，いくつかの綜説がある。文献24)を参照していただきたい。

大橋裕二，笹田義夫らはビス(ジメチルグリオキシマト)コバルト錯体を触媒とするオレフインの不斉水素化反応の機構の研究に着手した[25]。すなわち，反応の中間錯体あるいはそのモデル物質の結晶構造を決定し，さらにエネルギー計算を行ない，中間錯体(触媒との)のもつ不斉要因がどのようにして反応場に影響を与え，不斉接触還元が進行するかを明らかにした。この研究はさらに発展して，結晶相内での化学反応の追求がはじまる。すなわちアクリロニトリルを基質とする水素化反応の中間体である(R-α-シアノエチル)(S-α-メチルベンジルアミン)コバロキシム結晶はX線を照射するとラセミ化がおこることを見出した[26]。反応はX線照射によって約20日間で終了するので，ラセミ化の様子を電子密度分布図の変化として追跡することに成功した。反応は一次反応でCo-C結合がX線照射によって切断され，再結合する際に立体配置が反転することがESRスペクトルから確かめられた。このような結晶相反応はその後いろいろと興味あるものが発見され，"反応空間"という概念を導入することによって，反応機構を合理的に理解することができるようになった[27]。

以上は主としてウェルナー錯体の研究であったが，それ以外の錯体として，Hoffmann型包接化合物がある。その構造については，岩本振武，黒田玲子，佐佐木行美らによって1967年来研究されて来たが，$Cd(NH_3)_2Hg(CN)_4\cdot 2C_6H_6$は従来知られていたHoffmann型とは異なった新しい構造で，Hgの周囲は四面体配位，Cdの周囲は六配位八面体形のhost latticeである[28]。包接化合物に関する研究はその後順調に発展し，岩本振武を中心に研究が進められている。

現在では，錯体の構造に関する研究はさらに広範になり，単に幾何学的構造のみならず電子密度分布の精密測定も行なわれている。研究対象としては，二核(多核)錯体や大環状配位子をもつ錯体，混合原子価錯体(一次元高分子が多い。)などいろいろのものが取りあげられており，その研究目的も，生体内での金属の果す役割，触媒作用，物性(電気的，磁気的性質その他)など多種多様である。

(文　献)

1) Watanabé, T., Saito, Y., Shiono, R. and Atoji, M.,(1948), Abstracts of Papers, First Congress of the International Union of Crystallography, 30 ; Structure Reports, **11**, 393.
2) Watanabé, T., Atoji, M. and Okazaki, C.,(1950), Acta Cryst., **3**, 405.
3) Tanito, Y., Saito, Y. and Kuroya, H.,(1952), Bull. Chem. Soc. Jpn., **25**, 328.
4) Nakahara, A., Saito, Y. and Kuroya, H.,(1952), Bull. Chem. Soc. Jpn., **25**, 331.
5) Shibata, Y. and Maruki, T.,(1916), 東化, **37**, 1142.
6) Komiyama, Y.,(1957), Bull. Chem. Soc. Jpn., **30**, 13.
7) Nakatsu, K., Saito, Y. and Kuroya, H.,(1956), Bull. Chem. Soc. Jpn., **29**, 428.
8) Koyama, H., Saito, Y. and Kuroya, H.,(1953), J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., **4**, c, 43.
9) Tomita, K. and Nitta, I.,(1961), Bull. Chem. Soc. Jpn., **34**, 286.
10) Freeman, H. C., Snow, M. R., Nitta, I. and Tomita, K.,(1964), Acta Cryst., **17**, 1463.
11) Kinoshita, Y., Matsubara, I. and Saito, Y.,(1959), Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 741, 1216.
12) Kinoshita, Y. Matsubara, I., Higuchi, T. and Saito, Y.,(1959), Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 1221.
13) Baba, S., Ogura, T. and Kawaguchi, S.,(1971), Inorg. Nucl. Chem. Lett., **7**, 1195.
14) Kasai, N.,Yasuoka, N., Kai. Y., Horike, M., Tokunan, H. and Kawaguchi, S.,(1972), Acta Cryst., A**28**, S. 83.
15) Kuhn, W. and Bein, K.,(1934), Z. phys. Chem. Abt. B24, 335 ; Z. anorg. allgem. Chem.,

216, 321.
16) Condon, E. U., Alter, W. and Eyring, H.,(1937), J. Chem. Phys., **5**, 753.
17) Moffitt, W.,(1956), J. Chem. Phys., **25**, 1189.
18) Saito, Y., Iwasaki, H. and Ota, H.,(1966), Bull. Chem. Soc. Jpn., **36**, 1543.
19) Mathieu, J. P.,(1936), J. Chim. Physicochim. Biol., **33**, 78.
20) Corey, E. J. and Bailar, Jr., J. C.,(1959), J. Am. Chem. Soc., **81**, 2620.
21) 日本化学会編, (1983), 化学の原典, 第II期, 1錯体化学, 学会出版センター.
22) Saito, Y.,(1978), in "Topics in Stereochemistry", Eliel, E. L. and Allinger, N. L.(eds.) vol. 10 p.p. 95-174, John Wiley, New York.
23) Saito, Y.,(1979), "Inorganic Molecular Dissymmetry", Springer Verlag. Heidelberg.
24) Douglas, B. E. and Saito, Y.(eds.)(1980), Stereochemistry of Optically Active Transition Metal Compounds, ACS Symposium Series 119.
25) Ohashi, Y. and Sasada, Y.,(1977), Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1710, 2863. 以下多数.
26) Ohashi, Y. and Sasada, Y.,(1977), Nature, **267**, 142.
27) 大橋裕二, (1982), 日本結晶学会誌, **24**, 43.
28) Kuroda, R.,(1972), Inorg. Nucl. Chem. Letters, **9**, 13.

6．絶対配置

齊　藤　喜　彦

1951年頃，大阪市立大学理工学部の黒谷研究室では昼食後の雑談のとき，これから先どんな錯塩の構造を解析するかがしばしば話題となった。ある日黒谷壽雄先生の意見で，トリスエチレンジアミンコバルト(III)イオンは，極めて安定で，しかも容易に光学異性体に分割することができる。この錯イオンについて，たとえば右旋性のものが，互に鏡像の関係にあるどちらの空間配置に具体的に対応するかという絶対配置を決定することができたら，錯体化学にとって大いに役立つのだがということになった。

光学活性な錯イオンを対掌体に分割するには，現在のようなカラムクロマトグラフィーによる方法はまだ知られておらず，酒石酸と臭化水素酸の複塩(ジアステレオマー)の溶解度の差を利用し分別結晶する方法しかなかった。ところで，$(+)_{589}[Co(en)_3]Br_3\cdot H_2O$ は容易に得られても，Friedel 則のため，X線回折で絶対配置を決定することができないと考えられていた。ところがある日，目武雄教授から，d-酒石酸の絶対配置がX線で決定され，その結果は E. Fischer の仮定した構造と同じであったので，古典有機立体化学の教科書は書き改めることを免れたという報告が Nature[1]に出たということを教えられた。早速しらべてみると，これは短いノートで酒石酸ルビジウムナトリウム，$NaRbC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$ 結晶について，Rb 原子の K 吸収端より少し短い波長の ZrKα 線を用いて回折強度を測定し，Rb 原子の異常散乱による $|F(hkl)|$ と $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ の強度差から絶対配置を決定したと述べられている。当時はまだ戦後で文献の入手は容易でなく，これだけでは詳細がまったく判らない。それにしても，酒石酸でできるならば，コバルト錯体でもで

きないはずはないと考えた。幸なことには，Co 原子の K 吸収端波長は1.608 Åで，研究室で当時もっとも普通に使用されていた特性X線は Cu$K\alpha$ で，その波長が1.542 Åであるのでちょうど Co 原子の異常散乱がおこる条件を満している*。そこで単結晶を作って，Bijvoet と同様の方法で〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$の絶対配置を決定することにした。(+)$_{589}$〔Co(en)$_3$〕$Br_3\cdot H_2O$ では臭化物イオンの吸収が大きいので，塩化物に変えた。

試料は臭化物と同型の(+)$_{589}$〔Co(en)$_3$〕$Cl_3\cdot H_2O$ のつもりで解析をはじめたところ，結晶皿が並ガラス(ソーダガラス)製であったため，母液中に過剰に存在した HCl の作用で NaCl ができて，このとき折出した結晶は(+)$_{589}$2{〔(Co(en)$_3$〕Cl_3}$\cdot$NaCl$\cdot 6H_2O$ という複塩になっていたことに気がつかなかったので，解析がうまく進まず約半年を無駄にしてしまった。しかし組成がわかると構造を決定するのに困難はなかった。この頃はまだワイセンベルグ写真機がなかったので，$|F(hkl)|$ と $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ の強度の比較は振動写真によった。この結晶は三方晶系であったから，$|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ の代りにそれと同価な $|F(hk\bar{l})|$ を $|F(hkl)|$ と比較することにした。この二組の反射は c 軸を回転軸とする振動写真には赤道線に関して対称の位置にあらわれ回折強度の比較に便利である。異常散乱効果による強度差は極めて僅かであると思われるので，比較的大きい 3 mm× 3 mm の板状の結晶試料を用い，コリメーターも大きいものを使用して，太いX線束を入射させ十分時間をかけて振動写真を撮影した。現像して見るとフィルム全体がカブって真黒に見える。一瞬失敗したかと思ったが，明るい所でよく見ると暗いバックグラウンド中にぼんやりと回折像がたくさん見える。ほとんどの回折斑点は赤道線に対して上下対称の強度分布を示したが，注意深く見ると一対だけ上下の斑点の強度に差があると認められるものがあった。(あとで面指数をしらべてみると322と $32\bar{2}$ であることがわかった。)他の人達に見てもらっても皆そうだと言う。これで絶対配置が決定できる見通しが立った。このとき一番困ったのは異常散乱がおこるとき，原子散乱因子 f がどう変化するかということであった。これに対する唯一の手掛りは James の本[2]であった。$|F(hkl)|$，$|F(hk\bar{l})|$ (≡ $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$)の計算にはこの本によって計算した f_{Co}(複素数)を用いた。$|F(hkl)|$ と $|F(hk\bar{l})|$ の実測には細い柱状の結晶を用い，結晶の振動範囲を小さくして，露出時間を短縮することによって，蛍光X線によるフィルムのカブリを最小限に止めることができ，好結果が得られた。当時の回折強度の測定は，肉眼で斑点の強度を強度標準と比較するという方法をとっており，精度は甚だよくなかった。そこで強度を比較する場合は慎重を期して，二人の研究者が夫々独立に測定を行ない，その結果を持寄って最終的に大小を決定することにした。Bijvoet らの実験と異なるのは，Bijvoet らは(+)酒石酸ルビジウムナトリウムの結晶のみを用いただけであったのに対し，筆者らは対掌体の関係にある結晶すなわち(+)$_{589}$-と(−)$_{589}$-の結晶を使用したことである。こうすると，観測された $|F(hkl)|$，$|F(hk\bar{l})|$ の大小関係は，それが異常散乱によるものであれば，(+)$_{589}$-体と(−)$_{589}$-体とでは逆にならなくてはならない。実際30対ほど選んだ反射の大小関係は確に反対であった。さらにこの結果を確認するために，次のような実験を行った。まず，FeKα (λ =1.934 Å)を用いて振動写真を撮り $|F(hkl)|$ と $|F(hk\bar{l})|$ の強度が等しいことを確認する。このとき，FeKα の波長は Co の吸収端波長をはずれているので異常散乱はおこらない。こうしておいてから，一枚のフィルム上に FeKα と CuKα による回折像を記録する。そうすると CuKα による回折像の対には強度差が認められた。しかも(+)$_{589}$-結晶と(−)$_{589}$-結晶では対応する CuKα による回折像の強度の大小関係は反対になっていた。この頃はジーグバーン型の開放管を使用していたので，X線の波長を変えるには対陰極をとり替えるのであった。こうして(+)$_{589}$-〔Co(en)$_3$〕$^{3+}$は IUPAC 命名法によれば

---

*事実当時のX線回折の実験書を見ると，Fe や Co を含む化合物の回折像を撮影する場合には，Cu$K\alpha$ は吸収が大きいので避けるべきだと記されている。

Λ型であることが決定された[3]。これは遷移金属錯体の絶対配置を決定した世界最初の例であり，Werner が化学的手段によって〔$Co(en)_3$〕$^{3+}$などが八面体構造を持つことを立証し配位説を確立してから，約40年後のことであった。

1954年筆者はペンシルバニア州立大学のペピンスキー教授の研究室へ留学した。ここには岡谷美治博士も居られた。筆者はかねてより，対称心をもたない結晶で異常散乱がおこると，$|F(hkl)|$ と $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ がもはや等しくなくなるが，これが Patterson 関数にどんな影響を及ぼすだろうか興味があったので，1955年夏のある日この考えを岡谷さんに話した。岡谷さんは非常に数学に堪能であったので，一晩でこの問題を解決し，翌朝研究室に出てみると，Ps 関数の基本式を記した紙片が筆者の机の上に置かれていた。Ps 関数はこうして発見された[4]。

発表した当時は回折強度測定の精度が十分ではなかったので，あまり実用にはならなかったが，後に中津和三[5]は tuberactidine hydrobromide, $C_6H_{10}N_4O_1 \cdot HBr$ 結晶について，Ps 関数の有効性を実証した。Ps 関数の発見によって Patterson 関数の解釈に関して見通しがよくなったことは確である。異常散乱に関する研究はその後も発展し，岩崎準は2種またはそれ以上の異常散乱をおこす原子が結晶中に含まれている場合には，対称心のない構造でも Friedel 則の成立する場合があることを示した[6]。

その後異常散乱による Friedel 則からの背馳は最初想像していたよりは容易に観測できることが明らかになり，回折強度測定精度の向上のお蔭で，現在では絶対配置の決定は日常茶飯事となっている。

(文　献)

1) Bijvoet, J. M., Peerdeman, A. F. and van Bommel, A. J.,(1951), Nature, Lond., **168**, 271.
2) James, R. W.,(1951), The Crystalline State vol. 2 "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", Appendix III, G. Bell & Sons, London.
3) Saito, Y., Nakatsu, K., Shiro, M. and Kuroya, H.,(1954), Acta Cryst., **7**, 636 ;(1955), Acta Cryst., **8**, 729 ;(1957), Bull. Chem. Soc. Jpn., **30**, 795.
4) Okaya, Y., Saito, Y. and Pepinsky, R.,(1955), Phys. Rev., **98**, 1857.
5) 中津和三，吉岡憲(1970)，日本化学会第24年会発表
6) Iwasaki, H.,(1974), Acta Cryst., A**30**, 173.

7．電子密度分布の精密測定

齊　藤　喜　彦

終戦後研究室の再建がはじまった頃，仁田勇先生がX線結晶構造解析の精度を可能な限りあげてやると，どんなことが判るかやって見たいものだとよく言っておられたのを筆者は記憶している。　当時研究室の人々に大きい刺激を与えたのは，Brill, Grimm, Hermann, Peters[1]の論文であった。これは，化学結合の研究にフーリエ級数法による電子密度分布図を利用する試みで，研究室の人々の関心は非常に高く，皆熱心にこの論文を読んでいた。

1958年冨家勇次郎，具延会および仁田勇はジフォルモヒドラチド，OHC-NH_2-NH_2-CHOの結晶構造を写真法によって，当時としては最も高い精度で解析し[2]，水素原子の位置まで求めた。さらにNH，CH，O原子に割当てられるべき電子数を求め，その結果を分子軌道法による計算結果と比較したところ，妥当な一致が見られた[3]。またそのD合成図（二次元の投影図）には酸素原子の近傍に0.2e Å^{-3}の極大が見出された。これはわが国において酸素の非共有電子対が認められた最初の例である。あとでこの結晶の電子密度分布について田中清明による精密な再測定[4]が行なわれた。

1957年M. I. T.で開かれた結晶物理の国際会議において，WeissとDeMarco[5]は遷移金属単結晶からの回折X線強度をガイガー計数管で精密に測定し，FeおよびCrの3d電子数はそれぞれ2.3および0.2であると報告した。もし，この結果が正しいものであれば，鉄の磁性に関する考え方をまったく変更しなくてはならなくなるので，賛否両論があって学界は一時混乱した。小村幸友，冨家，およびNathans[6]は薄いFe_3Al単結晶からのX線回折強度を透過法により，シンチレーション計数管を用いて精密に測定し，鉄の3d電子数として5.0±1.0なる値を得た。これは自由電子の基底状態から予期される値である。その後Weissらも再測定を行ない前のような異常がないことが明らかになった[7),8)]。以後この研究はさらに発展し，大場茂らによる球状の単結晶試料を用いたFe, CrおよびVのd電子分布の異方性の研究へと発展していった[9]。

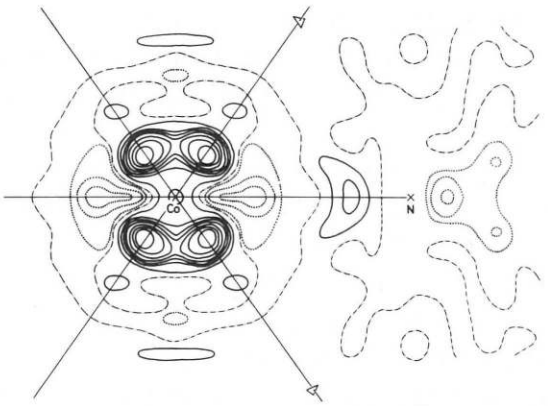
一方櫻井敏雄はキンヒドロンの三斜晶系に属する新変態の結晶構造を目視法によって測定した三次元データを用いて解析し，電子密度分布の計算によって電子供与体から電子受容体への電荷移動量を最大0.21eと見積った。また大橋裕二，岩崎準および齊藤[11]らはN, N, N′, N′-テトラメチル-p-フェニレンジアミンと1,2,4,5-テトラシアノベンゼンの1：1分子化合物の構造を精密に決定し，櫻井と同様な方法で電子供与体分子より電子受容体分子への電荷移動量を0.24eと推定した。すなわち，-C≡Nより-N$(CH_3)_2$のN原子に対し，0.12eの電荷が移動したことになる。（これらの分子は核外電子の総和が相等しい。）これらの実測値は吸収スペクトルの測定から予想される値に近く妥当なものと考えられる。

1960年代の後半より単結晶自動X線回折計が使用されはじめた。伊藤徹三および櫻井[12]は等角傾斜法ワイセンベルグゴニオメーターと同じ型式の自動X線回折計を用いて，エチレンイミンキノン，$C_6H_2O_2(NC_2H_4)_2$結晶の電子密度分布を300, 240および110Kの各温度で測定した。110KではD合成図上にC=O結合以外の結合線上には結合電子による極大が認められ，またNCC三員環部分では三原子を結ぶ三角形の各辺の外側に0.15～0.25e Å^{-3}の結合電子による極大があり，エチレンイミノ基のbent bondの特徴がよくあらわれていた。観測されたD合成図の特徴は分子軌道法$(\frac{\text{CNDO}}{2})$による計算結果と定性的によく一致していた。

小林昭子，丸茂文幸および齊藤は[13]四軸型自動X線回折計によって$(+)_{589}$-トリス{(−)トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン}コバルト(III)塩化物・1水塩結晶(ob_3)の構造を決定し，電子密度の直接積分によってコバルトの有効電荷が25.8と求められ，ポーリングの電気的中性の規則が満足されていることが示された。また窒素原子の非共有電子対がCo-N結合線上になく，少しずれていることも見出された。

そこで岩田深雪および齊藤[14]は遷移金属錯体の電子密度分布を一層精密に決定することを試みた。試料としては$[Co(NH_3)_6][Co(CN)_6]$を選んだ。その理由は次のとおりである。この結晶は硬くて結晶性がよく精密測定に適している。また結晶の対称が高く，独立に決定すべきパラメーターが少ない。それに加えて結晶は錯体化学にとって基本的に重要な錯イオンばかりを含み，陰陽両イオンの中心原子の有効電荷を同じ精度で測定しうるなどの長所があったからである。結晶試料は球状に成形した。回折X線強度の測定は室温で行ったが，そのスケール因子は別に粉末試料による絶対測定の結果と比較することによってその妥当であることを確認した。まず，電子密

度の直接積分によって，Co の有効電荷は $[Co(NH_3)_6]^{3+}$については26.3(3)e，$[Co(CN)_6]^{3-}$については26.8(3)e と求められ，ポーリングの電気的中性の規則が成立していることが確認された。またアンモニアの孤立電子対が Co 原子に供与されている有様が明らかになった。シアノ基も同様孤立電子対が見出され，また C≡N の π 結合電子も見出された。さらに八面体配位子場によって Co の 3d オービタルが t_{2g} と e_g に分裂し，3d 電子が球対称をもって分布している場合にくらべて，t_{2g} には電子が過剰にあり，e_g は電子が不足していることが，はじめて検出された。これに力を得て結晶場による 3d 電子分布の異方性をさらに確認するため熱振動が少なく，対称の高い結晶として γ-Ni_2SiO_4 について同様な実験を行ったところ[15]，予想通りの異方性が見事に検出された。



Co の d 電子密度分布の例

$[Co(NO_2)_6]^{3-}$

このような成果が得られたのは，実験装置が特別なものだったわけではなく，あらゆる細部に至るまで周到な注意をはらい精密な結果が得られるように努力したからであった。しいてあげるならば，球状の結晶試料を用い，口径が小さく長いコリメーターを特別に作って使用したことと，弱い反射強度は繰返して測定し，誤差を少なくしたこと等であろう。

これらの実験結果は理論研究者を大いに刺激した。Johansen[16]は ab initio Hartree-Fock 法によって配位子場におかれた不完全な 3d 殻をもつ遷移金属クラスターの d 電子分布の異方性を計算し，実験と定性的によく一致する結果を得た。つづいて丸茂らは 3d 電子数の異ったイオンを含む結晶すなわち γ-Fe_2SiO_4，γ-Co_2SiO_4 について同様な研究を行ない中心金属の原子核の近傍の d 電子分布の異方性は高スピン型 $Fe^{2+}(3d^6)$ および $Co^{2+}(3d^7)$ について期待された通りであることが示された[17]。

四面体配位子場におかれた遷移金属イオンの d 電子分布の異方性は鳥海幸四郎ら[18]によって研究された。$CoAl_2O_4$ 結晶では $Co^{2+}(3d^7)$ は O^{2-} のつくる四面体間隙に位置しており，Co 近傍の D 合成は e オービタルに電子過剰，t_2 オービタルに電子不足の傾向を示し，八面体配位子場による d オービタルの分裂の場合とまったく対蹠的であった。

同じ四面体型の結合でも中心金属がオキソ酸イオンとなって強い共有結合を作る場合は様相が一変する。たとえば α-K_2CrO_4[19]では，D 合成図において，Cr-O 結合線上には多重結合に対応して大きい結合電子の極大があらわれ，Cr の原子核近傍の電子分布は等電子構造の MnO_4^- についての計算結果[16]とよく一致した。

原子番号の大きい遷移金属錯体の電子分布の計算は，計算の規模が大きくなって，容易でない。齊藤らは，Bénard[20]と協力して，$Mo_2(CH_3CO_2)_4$の電子密度分布を実測し，$Mo_2(HCO_2)_4$に対する非経験的分子軌道法による計算と比較した。この場合計算には配置間相互作用が考慮されている。両者はよい一致を示し，Mo-Mo 結合には $\sigma^2\pi^4\delta^2$四重結合の寄与が大きいことが示された。

その後電子密度分布の精密測定は益々発展し，東以和美等はボロンの3中心結合の電子密度を実測し[21]，丸茂，田中らはペロブスカイト型の遷移金属化合物を研究し，電子密度分布の実測から波動関数を求めることを試みている。また電子密度分布の測定は初期の頃は熱振動の振巾が比較的小さい硬い結晶について常温での測定が多かったが，最近はもっぱら低温での測定が行なわれ，大場らによって 4d, 5d 電子を含む遷移金属錯体の研究が行なわれている。

以上は単結晶試料を用いて，結晶の電子密度分布を精密に測定する研究について述べたが，粉末試料を用いて構造因子を精密に決定しようとする試みも古くからあり，1920年代には既に絶対測定が行なわれていた。複雑な構造の結晶では回折線の重なりが多く解析が困難であるから，試料は金属や MgO, CaF_2など構造の簡単なものに限られるが，構成原子の有効電荷を知ることができ，原子の結合状態を推定することが可能であった。

鈴木皇[22]はCu_2Oを研究し，Cu-O結合は純粋な共有結合を仮定したのでは実測値と合わず，酸素はO^{2-}と$O^{1.85-}$の中間にあると結論した。また十川銑一はCaF_2[23]とMgO[24]はそれぞれ$Ca^{2+}F_2^-$, $Mg^{2+}O^{2-}$の状態にあり純粋なイオン結晶と見なしうることを明らかにした。細谷資明，山岸共栄(後に深町)および床次正安[25]らは NaCl 型の VN について精密測定を行ない VN は$V^{2+}N^{2-}$と$V^{3+}N^{3-}$の中間で前者にやや近い状態にあることを示した。

宇野良清[26]は NiO, CoO, MnO について構造因子を実測した。結果は金属原子を球対称と仮定した計算値と一致したが，電子密度は [111] 方向で僅かに差があることを見出した。細谷[27]，細谷，山岸[28]は Cr, Cu 粉末について精密測定を行ったところ，Hartree-Fock 近似で自由原子に対する計算値とよく一致した。

山下次郎，和光信也らは[29~31]遷移金属結晶についてバンド理論によって電子状態の詳しい計算を行った。これらの計算結果も実測と一致し，また大場らによる Cr 単結晶の d 電子分布の異方性を見事に再現した[32]。

(文　献)

1) Brill, R., Grimm, H. G., Hermann, C. and Peters, Cl.,(1939), Ann. Phys., **34**, 393.
2) Tomiie, Y., Koo, C. H. and Nitta, I.,(1958), Acta Cryst., **11**, 774.
3) Tomiie, Y.,(1958), Acta Cryst., **11**, 875.
4) Tanaka, K.,(1978), Acta Cryst., B**34**, 2487.
5) Weiss, R. J. and DeMarco, J. J.,(1958), Rev. Mod. Phys., **30**, 59.
6) Komura, Y., Tomiie, Y. and Nathans, R.,(1959), Phys. Rev. Letters., **3**, 268.
7) DeMarco, J. J. and Weiss, R. J.,(1965), Phys. Lett., **18**, 92.
8) Diana, M. and Mazzone, G.,(1974), Phys. Rev., B**9**, 3898.
9) たとえば Fe は Ohba, S., Saito, Y. and Noda, Y.,(1982), Acta Cryst., A**38**, 725.
10) Sakurai, T.,(1965), Acta Cryst., **19**, 320.
11) Ohashi, Y., Iwasaki, H. and Saito, Y.,(1967), Bull. Chem. Soc. Jpn., **40**, 1789.
12) Ito, T. and Sakurai, T.,(1973), Acta Cryst., B**29**, 1594.
13) Kobayashi, A., Marumo, F. and Saito, Y.,(1972), Acta Cryst., B**28**, 2709.
14) Iwata, M. and Saito, Y.,(1973), Acta Cryst., B**29**, 822.
15) Marumo, F., Isobe, M., Saito, Y., Yagi, T. and Akimoto, S.,(1974), Acta Cryst. B**30**, 1904.

16) Johansen, H.,(1976), Acta Cryst., A32, 353.
17) Marumo, F., Isobe, M. and Akimoto, S.,(1977), Acta Cryst., B33, 713.
18) Toriumi, K., Ozima, M., Akaogi, M. and Saito, Y.,(1978), Acta Cryst., B34, 1093.
19) Toriumi, K. and Saito, Y.,(1978), Acta Cryst., B34, 3149.
20) Hino, K., Saito, Y. and Bénard, M.,(1981), Acta Cryst., B37, 2164.
21) Ito, T., Higashi, I. and Sakurai, T., (1979), J. Solid State Chem., 28, 171.
22) Suzuki, T., (1961), J. Phys, Soc. Japan, 16, 501.
23) Togawa, S., (1964), J. Phys, Soc. Japan, 19, 1696.
24) Togawa S., (1965), J. Phys. Soc. Japan, 20, 742.
25) Hosoya, S., Yamagishi, T., and Tokonami, M., (1968), J. Phys. Soc. Japan, 24, 363.
26) Uno, R., (1965), J. Phys. Soc. Japan, 20, 308.
27) Hosoya, S., (1964), J. Phys. Soc. Japan, 19, 235.
28) Hosoya, S., and Yamagishi, T., (1966), J. Phys, Soc. Japan, 21, 2638.
29) Wakoh, S., and Yamashita, J., (1964), J. Phys. Soc. Japan, 19, 1342 ; (1966), 21, 1712.
30) Wakoh, S., (1965), J. Phys. Soc. Japan, 20, 1894.
31) Asano, S., and Yamashita, J., (1968), J. Phys. Soc. Japan, 23, 714.
32) Ohba, S., Saito, Y., and Wakoh, S., (1982), Acta Cryst., A38, 103.

8．繊維高分子

大崎健次，茶谷陽三，田所宏行

竹，麻など天然の高分子繊維にX線をあて，得られた回折図形が微小結晶の(今で言えば)1軸性配向のモデルで説明できることを世界で初めて明らかにしたのは，西川正治，小野澄之助で，Laueらによる結晶のX線回折の発見の翌年，1913年のことである[1]。

その後1920年ごろからドイツでR. O. Herzog, M. Polanyiらがセルローズのx線的研究を行ない，1925年ごろからJ. R. Katzらがゴムの伸長やセルローズの膨潤によるX線繊維図形の変化を見出すなど，精力的な研究をおこなった。一方，イギリスではW. T. Astburyが1930年ごろから種々の動物の毛の繊維蛋白であるケラチンのX線的研究を開始し，伸長によってその回折パターンがα-形からβ-形へと可逆的に変化すること，加熱と水蒸気によってβ-形が固定されることを見出した。

わが国では1932年頃から桜田一郎，淵野桂六(京大工学部，理研喜多研)が繊維素およびその加工物，絹及びその加工物についての広汎なX線的研究を展開し，松永義明(理研喜多研，名古屋高商)，俣野仲次郎(鐘紡研)，松本徳智(帝国人絹)，清水正徳(農林省蚕糸試験場)らがこれに続いた。1935(昭10)年，大阪大学に繊維科学研究所が開設され，呉祐吉が久保輝一郎，柿木二郎らと共に繊維内のクリスタリットの配列とその機械的強度との関係などについて研究を開始した。また京都大学理学部では吉田卯三郎が朴哲在と生ゴムの結晶化に関する研究を行なった。木材組織そのものの研究も行なわれた[2]。この時期の研究は主として繊維物質におけるクリスタリットの配列

とその物性との関係，加工によるその変化などに関するものであって，紡糸技術の改良などには貢献したが，原子レベルまで踏み込んで繊維物質の特性を解明しようとするものではなかった。

繊維状物質について原子レベルでの構造の解明がおくれたのは，その構造上の特性――原子が何千もつながった鎖を規則正しく並べることは，たとえ鎖に沿っての1次構造が高い規則性をもつ天然繊維でも難しい――のため，結晶性の良い試料が得難く，X線回折図形から得られる情報量が少ないことが，主な原因である。合成繊維の場合は，一般に鎖に沿っての側鎖のコンフォーメーションにも不規則性が現われるので，構造上の乱れは一層ひどくなり，ポリスチロールなどでは，無定形試料に相当する図形しか得られていなかった。

こういう状況の中で僅かに原子レベルの構造が解明されたのは，構造の簡単な合成繊維として登場したポリビニルアルコール(PVA)とポリエチレンの場合であった。ポリエチレンについては1939年にイギリスのC. W. Bunn[3]が，長鎖パラフィンと同様な平面ジグザグ形の直鎖をもつことを明らかにした。PVAについてはアメリカのR. C. L. Mooneyがその繊維図形から得られた軸方向の周期2.52Åをもとに結晶構造モデルを提出[4]したが，当時までに蓄積されていた構造化学研究者の常識を満足させるものではなかった。1948年になってBunnは，PVAとポリエチレンとの共重合物がPVA自身と同一の繊維図形を与えることにヒントを得て，-OH基の配向に関して乱れを含むPVA鎖の構造モデルを提出し，この問題に一応の解決を与えた[5]。

合成高分子の結晶性を一挙に高め，人造繊維の世界に革命をもたらしたのは，Ziegler-Nattaによる立体規則性触媒の導入であった。この方法で作られたポリスチロールは，従来見られなかった高い結晶性のパターンを与え，Nattaら(1955)によって，Bunnの予言(1942)に含まれる3回らせん構造をもつこと，側鎖のフェニル基が主鎖に沿って片側にのみ配置する規則的構造(isotactic)をもつことが示された[6]。これに続いて，多くの立体規則性高分子が合成され，構造が決められたが，その中には側鎖が左右交互に配置したもの(syndiotactic)も含まれている。これらについては，総説[7]を参照されたい。

PVAの基本構造は上記のように決まったが，その重合度と結晶性，吸湿性などに関連してなおも研究が続けられた。当時PVAの赤外吸収スペクトルについては，結晶化度を鋭敏に反映する1141cm^{-1}の吸収が注目され，その成因について種々の解釈が提出されたが，阪大理，仁田研究室の田所宏行は，ロールして2重配向させたPVAフィルムの赤外吸収の二色性を，重水素化した試料をも含めて測定し，このスペクトルが繊維構造の背骨の対称伸縮振動に起因するものであることを結論した[8]。この赤外研究は，ロールしたPVAフィルムの表面に対する分子鎖の配向を決めるのに役立ち，その点で同じ仁田研の田口稲男らが2重配向した試料についておこなったX線的研究の結果とも一致した。

1958年に同じ理学部の村橋研究室に移った田所は，繊維高分子の構造を解明する手段として，赤外吸収スペクトルから得られる情報をフルに活用しようと志し，低分子の基準振動の計算のために開発されたGF行列の方法を，らせん周期構造の場合にも適用できるように拡張し，ポリオキシメチレン(POM)の赤外吸収およびラマンスペクトルを，その結晶構造解析から得たパラメータをもとに説明することに成功した[9]。これに力をえて田所は，さらに複雑な構造単位をもつ繊維分子に対して，結晶構造(茶谷陽三らと)および赤外・ラマンスペクトル(小林雅通らと)による研究を進め，未解決であった繊維高分子構造を次々と解明した。

前にも述べたように，高分子化合物によるX線回折は，たとえ結晶性の良好な試料でも得られる斑点の数が少なく，単結晶の場合のような直接的方法が使えないので，モデルをうまく設定することが大切となる。その為には，X線データだけでは不充分なことが多いので，原子間の非結合ポテンシャルを使って，エネルギー的に安定な分子のコンフォーメーションや側鎖の配向を推定するとか，赤外スペクトルの解析によってモデルの妥当性を吟味するなどの手段を活用するこ

とが必要であった[16]。

ポリエチレンオキサイドほか多くの結晶構造が，このようにして決められた。また結果の精度の向上の為には，束縛条件つきの最小二乗法も使われた。分離が良く地のカブリの少ない写真を得るためには，半径が10cmの減圧円筒カメラも作られた。とくに良好な回折データが得られたポリオキシメチレンの場合については，分子鎖を含む円筒面上での3次元電子密度分布や，水素原子の寄与を示す(Fo-Fc)合成が，円筒座標のフーリエ級数を使って計算された[10]。

分子内および分子間の非結合相互作用が数量的に評価できるようになったことの1つの応用として，結晶性部分の示す3次元の弾性定数を，赤外スペクトルの解析から求めた力の定数を使って理論的に計算し，機械的張力による面間隔の変化などから求めた実測値との対応が得られるようになった[11]。また圧電効果を示すポリフッ化ビニリデンについて，決定した結晶構造をもとにその圧電定数を計算し，実測値との対応が付けられた例もある[12]。

結晶構造研究のもう1つの応用としては，固相重合の機構の解明がある。トリオキサン$(-CH_2-O-)_3$やテトラオキシメチレン$(-CH_2-O-)_4$の示す固相重合反応において，反応前後の結晶構造及び結晶軸の相互関係を明らかにすることによって，反応の機構あるいは経路をある程度まで推定することが出来た。また別のケースとしては，チオ尿素のトンネルの中に包接されたモノマー分子が，放射線によって重合し，規則性の高い直線的ポリマーを作る場合も見出されている[13]。

話は少しそれるが，G. M. J. Schmidtらが1964年に初めて報告[14]したトポケミカルな光二量化反応は，その後重合反応の分野にも発展し，繊維高分子材料研究所の中西八郎らは生成するポリマーも単結晶の形で得られるような例を多数見出すとともに，そのような反応の起るための条件についても考察している[15]。

以上は，わが国における繊維高分子化合物の結晶学的研究が，どのようにして始まり，どのように発展したかを中心に，その背景となった欧米での研究をも含めて記述した。そのため，網羅的という点では，注目すべき研究でありながら割愛したものもあることを，お断わりしておきたい。

(文　献)

1) Nishikawa, S., Ono, S.,(1913), Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc., II, **7**, 131.
2) 仁田　勇, (1941), X線, **2**(3), 111.
長沢武雄, (1937), J. Dept. Agricult., Kyushu Imp. Univ., **5**, 237.
3) Bunn, C. W.,(1939), Trans. Faraday Soc., **35**, 482.
4) Mooney, R. C. L.,(1941), J. Am. Chem. Soc., **63**, 2828.
5) Bunn, C. W.,(1948), Nature, **161**, 929.
6) Natta, G. and Corradini, P.,(1955), Makromol. Chem., **16**, 77.
7) 茶谷陽三, (1963), 日本結晶学会誌, **5**, 32.
8) Tadokoro, H. *et al.*,(1961), Bull. Chem. Soc. Jpn., **34**, 1504.
9) Tadokoro, H. *et al.*,(1961), J. Chem. Phys., **35**, 369.
10) Takahashi, Y. and Tadokoro, H.,(1978), J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **16**, 1219.
11) Tashiro, K., Kobayashi, M. and Tadokoro, H.,(1978), Makromolecules, **11**, 908, 914.
Sakurada, I. and Kaji, K.,(1970), J. Polym. Sci., Part C, **31**, 57.
12) Tashiro, K., Tadokoro, H. and Kobayashi, M.,(1981), Ferroelectrics, **32**, 167.
小田島晟, 田代孝二, (1984), 日本結晶学会誌, **26**, 103.
13) 茶谷陽三, (1975), 日本結晶学会誌, **17**, 72.
14) Schmidt, G. M. J.,(1971), Pure Appl. Chem., **27**, 647.

15）中西八郎，(1981)，日本結晶学会誌，**23**，121.
16）田所宏行，佐々木伸太郎(1973)，日本結晶学会誌，**15**，231.

9．無機化合物

森　本　信　男

LaueによるX線回折の発見以来，1930年頃までの無機化合物の構造解析は鉱物について行われることが多かった。Bragg父子のX線による構造解析は閃亜鉛鉱(ZnS)，ダイヤモンドや岩塩(NaCl)などの簡単な構造のものから始まり，解析法の進歩とともにより複雑な鉱物の構造決定へと進められた。特に，西川正治(1915)はその初期の段階で，世界で初めて空間群の考えを用いてスピネルの構造を解析し，その後の構造解析法の発展に大きな影響を与えた。また，神津俶祐ら(1921)は月長石の超顕微鏡的な離溶構造とその加熱による消滅をX線で明かにし，鉱物の高次構造研究におけるX線の重要性を始めて示した。

日本で無機化合物の構造の研究が一般に発表されるようになったのは1930年以降である。西川の弟子で阪大化学教室の仁田勇，東大鉱物学教室の伊藤貞市，東北大の神津の弟子の高根勝利が無機化合物や鉱物の構造研究を進めた。渡辺得之助は最初は理研の芝研究室で，後に阪大仁田研究室で，稀鉱物のノルスウバイト(1933)やスルフオハライト(1934)について構造解析を行った。高根は1933年頃，エナージャイトやダイアスポアなどの構造を研究し将来を期待されたが，不幸にして第2次大戦中に爆死した。伊藤はNiggliやBraggについて結晶学を学び，すでにManchesterで異極鉱の構造を解析している(1932)。帰国後，X線スペクトロメータを設置し鉱物，特に長石の構造解析に情熱をもやした。当時，主要な珪酸塩鉱物の中で長石の構造だけが未解決で世界中の鉱物学者がその問題に関心をもっていたのである。実際に長石の構造が解析されたのは1933年W. H. Taylorによってである。その4年後W. L. Braggは"Atomic structure of minerals"を出版し，ここにX線構造解析の当初の目標である簡単な無機化合物および主要な鉱物の構造の記載ならびに構造構成の原理の解明が一応終了し，その第一段階が達成されたのである。鉱物や無機化合物の構造解析の第二段階が本格化するのは，第2次大戦が終った1945年からである。

伊藤は，終戦後まだ世界の研究条件が十分でない時代に，X線粉末パターン解析のための有名な伊藤法を考案した。また，定永両一をはじめとして竹内慶夫，森本信男，森博らと協力して，重要な珪酸塩鉱物，例えばエピドートや電気石をはじめとして，硫化物，燐酸塩，硼酸塩などの重要な鉱物の構造解析を1945－1955年にかけて行った。伊藤は，"X-ray studies on polymorphism"(1950)において，重要な鉱物には単位格子オーダの繰り返し双晶によって多形を生じているものがあるという彼の本来の主張を上記の解析例から示すとともに，伊藤法について詳しく説明した[1]。この本は直ちに鉱物学および結晶学の分野で世界的に高く評価された。単位格子のオーダの繰り返し双晶によって多形もしくは類縁構造が生ずるという考えは，その後ながく東大鉱物学教室の研究に大きな影響を与えた。また，阪大仁田研究室においても，有機化合物と共に無機化合物の構造解析が続けられ，桐山良一と桜井帰一(1949)はスコロド石の解析を行った。

1953年以降になると多数の新制大学が活動を開始し，無機化合物や鉱物の構造の研究が全国的な規模で進行することになった。また，須藤俊男(教育大)らの活動と世界的な流行によって粘土鉱物の研究が全国的に盛んになり，日本粘土学会の誕生(1963)を見るに至った[2]。

この頃になると，それまで計算尺や手回し計算機で行われていた構造解析のための計算は次第に電子計算機を用いて行われるようになり，構造解析用のプログラム作成と統一が桜井敏雄(理研)らにより広く行われるようになった。

1966年に日本では始めて電子計算機制御式の単結晶用自動回折計が角戸正夫(阪大)らの努力で阪大蛋白質研究所に設置された。この装置が全国的に利用されるようになるのは1970年以降であるが，この装置と電子計算機の使用によって結晶構造解析のスピードと精度が格段に進歩した。それに伴って，Karle と Hauptman らの研究に端を発したX線反射の符号直接決定法の進展は構造解析の技術の大部分を自動化するのに成功した。その結果，無機化合物や鉱物の構造解析が広い範囲で極めて速く行われるようになった。鉱物の場合，一つの鉱物種(たとえば輝石)について，化学組成や産状を異にする多数の個体の精密解析を行い構造の微細な変化を明かにすることが流行した。その中には鉱物学的に意味のあるものもあったが，あまり役に立たないものも多かった。また，新しい合成無機化合物の中には，粉末状でしか得られないものも少なくなかったが，それらの解析には Rietveld 法の発達が大いに役立った。1970年以降になると，非常に広い範囲の鉱物や化合物の研究がいろいろの方法で行われ，その研究成果は急激に増加した。そのうち，とくに重要と思われるものを次に述べる。

1)構造の精密決定[3]　結晶構造の明らかな物質での電子密度分布を精密に解析して，構造内の原子間の結合の性質を明らかにし，それを基礎に構造の安定性を議論する研究が次第に広く行われてきている。齊藤喜彦(東大物性研)らによる錯塩の絶対構造決定から発して，次第に錯塩の構造の精密化に進み，さらに丸茂文幸(東大物性研のちに東工大)らが加わって珪酸塩スピネルの構造の精密決定による Fe や Co などの d-電子と思われる電子雲の3次元分布や，Si-O 間の結合電子の分布の決定が行われた。また，竹内ら(東大理)によって Mg や Fe のオリビンでの電子密度分布の精密な決定が行われた。

2)高次構造の決定[3),4)]　鉱物がいろいろな生成条件に対応して高次構造を示すこと，また逆にそれらが生成条件を示すことなどから，鉱物の高次構造の研究が重要視されてきた。森本(阪大産研のちに京大理)らは不定比化合物であるピロータイトやムライト，また，典型的な固溶体である長石，輝石，オリビンなどにみられる超格子構造や変調構造についてX線回折法と共に，高分解能電子顕微鏡の格子像法を用いて研究し，それらの複雑な構造を明かにした。山本昭二(無機材研)は de Wolff による方法を拡張して変調構造や超格子構造を解析する方法を考案し，多くの化合物の解析に適用した。竹内らもX線と電顕を用いて，硫化鉱物や合成輝石の高次構造を研究し，それらの多くが単位格子または単位格子の数倍のオーダでの繰り返し双晶とみなせることを明かにした。

3)極端条件下の構造解析[3),5)]　地球のマントルや核物質の研究や新材料物質の開発に関連して，超高圧，超高温での物質の結晶構造のその場解析が必要になった。たとえば，秋本俊一(東大物性研)や森本らにより研究されたオリビンの高圧形である変形スピネルのような物質については高温高圧下で構造を明かにすることが必要であった。秋本ら(1980)は高圧装置とX線源や検出器に改良を加えて高温高圧下での変形スピネルのX線回折に成功した。高温下でX線データを得ることは岩井津一(東工大)や竹内らによりレーザや火炎吹き付け法により2000℃近くまで可能になり，竹内らは珪酸塩鉱物の温度変化に伴う原子間距離や原子の熱振動の変化，高温転移の機構の研究を行った。高圧下での in situ の解析としては，ダイヤモンドアンビルの方法が簡便であるが温度を上げることは困難であった。

この分野で高エネルギー研に設置されたシンクロトロンとそれに伴う新しい設備はきわめて重要な出発点になった。それによって，きわめて強力なX線が得られるとともにX線検出器にも大きな進歩が見られた。とくに，MAX 80と呼ばれる高圧高温での回折装置は10 Gpa, 1000℃以上での構造変化の追跡の研究が進められるようになり，無機化合物の結晶学的研究を格段と進めることになった。

(文　献)
1) Ito, T., (1950), X-ray studies on polymorphism, Maruzen, Tokyo.
2) 須藤俊男, (1974), 粘土鉱物学, 岩波書店.
3) 竹内慶夫編, (1983), 鉱物学雑誌, **16**, 特別号1, 日本鉱物学会.
4) Sadanaga, R., Takeuchi, Y. and Morimoto, N., (1978), Recent progress of natural sciences in Japan, **3**, 141-206. 日本学術会議.
5) X-ray Instrumentation for the Photon Factory : Dynamic analyses of Micro Structures in Matter. Hosoya, S., Iitaka, Y. and Hashizume, H., (eds.), (1986), KTK Scienthfic Publishers, Tokyo.

10. 構造の形態学 — 原子像を観る

植　田　　夏

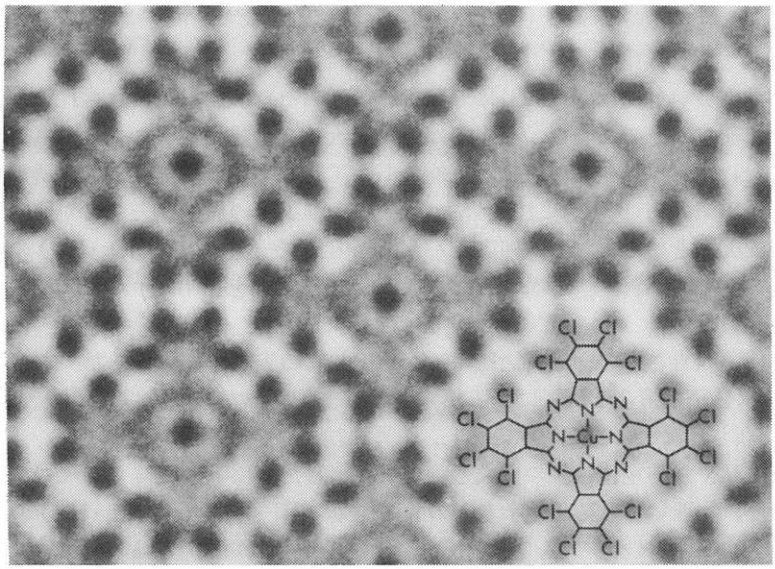
Gaborの懐古録[1]によれば，「電子顕微鏡ができれば，原子でさえ見えるはずだ」との予言が，Scilardによってなされていたと云う。1926年頃のことであるが，これが現実化するまでには半世紀の歳月が必要であった。

電子レンズの最大の機能の一つは，結晶非晶を問わず，焦点面にその回折像を結んだ後，自動的な逆フーリエ変換で2次元合成波を像面に形成することである。回折結晶学的にこの効果を利用したのは，Menter[2]が最初であろう。入射波と近接波の干渉によるフロタシアニン系結晶の一次元格子像の観察は，1956年頃の話題であった。これは内部構造可視化への第一歩であると同時に，刃状転位などの構造不整を確認し，将来の高分解能電顕の役割を暗示した。その後Dowellが対物レンズの収差の影響を相殺する斜方照射の理論を展開したのを，日立中研の菰田氏[3]は二次元格子像に拡張し，金の直交格子像を観察した。結晶の微細な周期性に関する情報が可視化されたことは意義が大きい。この背景にはその頃日本の電顕の飛躍的な性能向上があり，事実1960年台後半には，通常の垂直照射でも3Å程度の点分解能が出せるほど電子レンズの改良が進んでいた。私たちは，塩化フタロシアニン銅の蒸着結晶について，分子コラム軸に添った垂直照射で，あたかもX線のプリセッション図形にも似た，美しい回折像を観察していた。これら多数の反射波を一気に像面で合成すればと云う衝動から，日本電子の渡辺，原田両氏の協力を得て，当時開発のJEM-100Bによる高分解能観察を試みた。結果として面心正方格子に配列した分子の，四つ葉のクローバー状の外観像の撮影に成功し，1970年のグルノーブルでのICEMで発表した[4]。この会議では，高分解能透過型走査電顕を開発したCreweらが，鎖状有機金属錯体中のウラニウム原子像を発表

し，ひとり話題をさらった観があった。その後も斜方照射などによる同様な観察が報告されたが，試料実態の的確な同定に欠ける嫌いがあった。また斜方照射では，情報の偏りの故に，正しい像解釈が難しい。これに対しアリゾナ大学では，飯島氏ら[5]が，複合金属酸化物や鉱物の垂直照射による高分解能構造像を矢継ぎ早に発表して世の注目を集め，1970年前半は，電顕の本来あるべき姿としてのいわゆる多波合成時代の幕明けの観を呈していた。

私たちが固執してきたクライテリオンは，明確に同定された構造の構成要素として原子像が指摘されることにあった。常温で原子を固定するには，やはり結晶に頼らねばならないが，結像論的には難問が残された。像面でのフーリエ合成も，レンズの共役性から，これに寄与する反射は全て二次元的な同時反射でなければならないが，動力学的効果によって，各波の振幅と位相が乱されてはときには紛らわしい像を生じて意味をなさない。石塚ら[6]はCowley-Moodieのマルチスライス法に着目し，波動力学的見地から再検討を加えたが，同時に従来より容易な計算方法をも併せ開発した。以前の塩化フタロシアニン銅について予想される二次元合成像をシミュレートした結果，結晶を充分薄くすれば，ほぼ正像の得られることが指摘された。

1971年，小林恵之助先生(現名誉教授)が中心となって，京大化研から申請中の概算要求が通り，500KVの超高分解能電顕の建設が進められた。高分解能を目指すならば，対物レンズの球面収差の逓減もさることながら，むしろ超高電圧に移行すべきだと云う，同教授の主義と年来の実績が招来した結果である。1974年3月，日本電子により完成したこの装置(JEM-500)は，強励磁型対物レンズの球面収差係数も1mmと小さく，分解能も1.5Åを切ることが，計算からもまた非晶質像の光回折像からも保証された。この装置によって，塩化フタロシアニン銅の分子像も改めて第1図のような姿で観察された[7]。分子中心の銅，周辺の16個の塩素原子像のほか，ベンゼン環などが紛れもなく識別され，理論像との一致も良好である。超高電圧電顕による高分解能観察は，これと前後して無機材研の堀内氏，東北大金材研の平林教授などの各グループなどから，1MV級電顕による無機材料，合金について高分解能構造像が多数発表されている。一般でも200kVから400kVの範囲の装置が相次いで開発市販され，超高電圧電顕による原子像の直接観察やそのレベルでの視覚的な構造研究は，世界的にも大きな流れとなりつつある。京大においては，1987年度新



第1図　塩化フタロシニン銅結晶の高分解能電子顕微鏡像

たな予算が認められ，1MV の高分解能電顕(1.2 Å)の建設に着手した。今回はエネルギー分析器や高感度画像記録装置を備え，再び日本電子によって完成は1989年３月の予定である。高分解能観察と云っても，方法論的には1970年台末にはあらかた確立した手法である。今後は単原子フィルター像による原子種の識別が残された新しい目標の一つとなると思われる。事実これによってこそ真の意味で原子像が観察されたと云える日が来るのではないだろうか。

(文　献)

1) Gabor, D., (1974), Electron Microscopy, 1974, vol. 1, p. 6(Australian Academy of Sciences).
2) Menter, J. W., Proc. Roy. Soc. London, (1956), **A236**, 119.
3) Komoda, T., (1959), J. Electron Microsc., **15**, 179.
4) Uyeda, N., Kobayashi, T., Suito, E., Harada, Y., & Watanabe, M., (1970), Microscopie Electronique, 1970, vol. p. 23.
(Société Française de Microscopie Électronique) ; (1972), J. Appl. Phys., **43**, 5181.
5) Iijima, S., (1971), J. Appl. Phys. **42**, 5891.
6) Ishizuka, K and Uyeda, N., (1977), **A33**, 740.
7) Uyeda, N., Kobayashi, T., Ishizuka., K. and Fujiyoshi, Y., (1978-79), Chemica Scripta, **14**, 47.

11. 非回折結晶解析の思い出

桐　山　良　一

第９回国際結晶学会(京都会議，1972)に非回折結晶学のセッションが設けられました。演題の多くは磁気共鳴に関するものでした。日本では第二次大戦後，物理学者による磁気共鳴の理論と実験が活発でした。水素原子核の位置推定可能とあって，水素結合に関心のある誘電体や構造化学の研究者は陽子磁気共鳴(PMR)に注目しました。東大理工研の熊谷寛夫さんや柿内賢信さんは乏しい設備の中で実験を始めました。柿内さんらは過塩素酸一水和物 $HClO_4 \cdot H_2O$ の粉末試料の PMR で３陽子系の吸収パタンを認め，〔H_3O〕〔ClO_4〕の化学式を提唱，オキソニウムイオンの存在を証明しました(1952)。

大阪大学では伊藤順吉さんと神田貞之助さんが磁気共鳴の実験を始めました。すでにセッコウ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の水分子配置の PMR による決定という非回折結晶解析の実績があった時代です(Pake 1948)。伊藤さんはこの論文を私に示し，適当な結晶の相談をもちかけました。私どもは大戦中には圧電気結晶や強誘電体結晶の育成と測定に従事した関係上，戦後も含水結晶の誘電性質を調べていました。物理学者と結晶化学者との共同作業の第一号は $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$ の斜方単結晶でした。各軸まわりの PMR パタンを求め，長方形４陽子系を既知構造のトンネル中に配置し，水分子の双極子対向構造を提出しました(1952)。この他，手持ちの含水結晶の数種についても調べたのですが基本構造が不確かなのは解釈が困難でした。

$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$のような常磁性塩水和物も扱いました。PMRとESRの対象となります。銅塩の構造の文献を調べているうち，ギ酸銅の構造が判っていませんでした。ギ酸銅四水和物$Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$はギ酸銅層と水分子層の互層構造であること，これが顕著なへき開の原因であることを確めました(1952)。誘電測定で低温相転移をみつけましたが，この温度以下では反強誘電体であることが岡田健吉さんにより，反強磁性転移は長谷田泰一郎さんにより確認されました。相転移と水の運動はPMRの温度変化により妥当な解析ができました(1962)。

X線回折の補助手段としての単結晶広幅PMRによる水素位置決定の報文は中性子回折の普及とともに減っています。しかし，ESRや核四重極子共鳴の併用による非回折結晶解析は装置の普及で増しています。

私どもは，電々公社通研と共同で強誘電体黄血塩$K_4\{Fe(CN)_6\} \cdot 3H_2O$の構造，物性を調べました。これも層間に水和水を含む結晶で，水分子の凍結，配向によって強誘電性相転移が起ることをPMRの実験で推論しました。この結晶は偽正方の単斜晶で双晶の混在が問題になりました(1964)。

層状水和物の第三例は塩化スズ$SnCl_2 \cdot 2H_2O$でした。誘電性の温度変化とPMRから低温相転移を確認しました(1970)。重水和物単結晶を用いて京大原子炉実験所の三次元中性子回折実験第一号として重水素核の位置を決めました。これには渋谷さんのお世話になりました(1977)。この試料を用い重水素核共鳴(DMR)の実験を行い，X線，中性子線，PMR, DMRによる実験結果を整理し，結合と運動状態を解明しました(1980)。この種の層状水分子構造については関集三さんらが比熱の測定を行い，二次元氷の概念を確立しました。比熱も非回折結晶解析の手段になります。

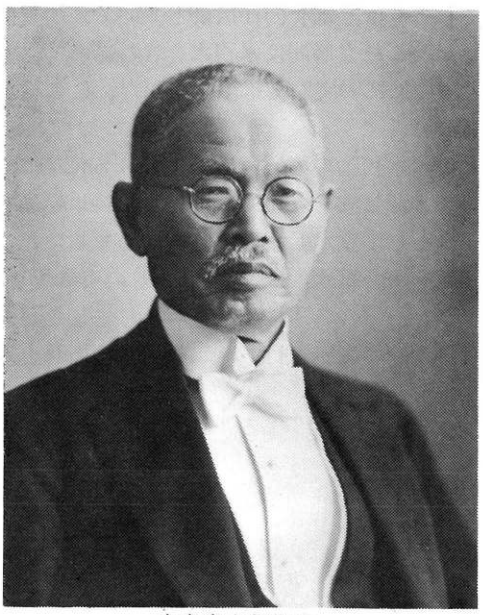
第4章　固体物性の基盤を探る

1．金属と合金

平林　真，長倉繁麿

(1)　初期の研究

金属と合金の結晶学における日本の初期の寄与としては，Fe-C系侵入型合金固溶体に関する本多光太郎，西山善次の研究(1932年)を挙げることができる。α-Feの格子はC原子を固溶すると体心正方となるが，彼等はその軸比c/aがC原子の濃度に比例して増大することを明らかにし，C原子はFeの八面体格子間位置を選択的に占めると推論した。この結果は後に多くの人々の実験によって確められ，鉄鋼のマルテンサイトに関する研究の基礎となり(Ⅰ・4・4参照)，また侵入型合金に関する結晶学の発端となった。1930年代には，またX線回折による金属の同素変態の研究が行われ，特に増本量によるCoのhcp-fcc変態の発見は著名である。そのほか数多くの二元あるいは三元合金系の平衡状態図の決定にX線粉末回折写真法が用いられた。



本多光太郎先生

(2)　合金の規則構造研究

戦後，1950年以降X線粉末回折写真法によって超格子反射を検出し，合金の規則構造を決定する研究が行なわれ，Au_3Cu(平林真，1951)，Ag_3Mg(可知祐次，1955)，MnAl(河野広志，長崎誠三，1958)などの規則合金相の存在が見出された。他方，真空蒸着合金薄膜を用いた電子回折による Au-Cu 系などの規則合金の研究が行われ，長周期規則合金に関する一連の研究に発展した(小川四郎，渡辺伝次郎；Ⅰ・4・2参照)。

(3)　中性子回折

1960年代に中性子回折装置が設置されてから，X線あるいは電子回折では困難であった原子番号の近い金属からなる合金構造の決定が可能となり，Cu_2NiZnの規則構造(平林真，星埜禎男，1965)やCu_3Mnの短距離秩序(山口貞衛，1978)の解明に用いられた。その後Au_3Mnの短距離秩序(安達健五)や，FeCoのスピノダル分解(石川義和)など多くの研究が行われた。

さらに中性子回折はⅣおよびⅤ族遷移金属－軽元素(H, D, C, N, O)系侵入型合金の結晶構造とその相変態の研究に広く利用された。広い固溶限をもつ典型的な侵入型合金であるTi-O, Zr-O, Hf-OおよびV-O系一次固溶体において，酸素原子はhcp金属中の八面体格子間位置を占め，高温ではランダムに分布するが，低温になるとともに特定の位置を選択的に占める。これは侵入型

合金における規則－不規則変態であり，酸素原子の規則配列はその濃度および温度に依存することが明らかになった[1]。

侵入型規則構造とその規則－不規則変態は，V-H, V-D や Ta-H, Ta-D 系などの金属水素化物に広く見出され，H(D)の存在状態の温度および濃度による変化が中性子回折によって解明された(浅野肇)[2]。さらに V_2H と V_2D とにおけるHとDの配列分布の差異(同位体効果)や，一軸性応力下におけるHとDの配列分布の変化(応力効果)などが水素化物単結晶を用いた中性子回折によって明らかになった(梶谷剛，1986)[3]。また鈴木平らは，固溶H原子による近接金属原子の局所ひずみをX線 Huang 散乱測定によって解析した。

(4) 散漫散乱

短距離秩序状態にある置換型合金からの散漫散乱は，前述の中性子による Cu_3Mn, Au_3Mn 合金の研究のほか，Cu_3Pd の電子回折パターンにおいても観測され，逆空間内の Fermi 面効果(Kohn 異常)によって説明された(大嶋健一，渡辺伝次郎，1973)。また，電子回折パターンにおける特徴的な強度分布をもつ散漫散乱が高温より急冷した遷移金属炭化物 V_2C, Nb_2C, Ta_2C において観測され，C原子の短距離秩序配列に基づいて解析された。これら侵入型化合物における一連の規則構造とその安定性を原子対相互作用モデルによってよく説明できることが示された(平賀賢二，1977)[4]。

(5) 蒸着膜・非晶質合金

真空蒸着法による金属薄膜の構造に関する一連の電子回折研究が小川四郎，渡辺伝次郎，井野正三ら(1952—1974)によって行われ，蒸着基盤結晶上でのエピタキシアル成長，多重双晶粒子の生成機構などが明らかにされた。また，低温蒸着金属薄膜のハローパターンの解析から非晶質構造モデルが提案された(市川禎宏，1973)。また最近は，液相急冷非晶質多元合金の構造研究が，X線および中性子散乱法によって活発に行われている(鈴木謙爾)。さらに金属・合金の液体状態における局所原子配列についての研究も進展した(早稲田嘉夫)。

(6) 準結晶

液相急冷 A*l*-Mn 合金で見出された準結晶は，結晶では許されない5回対称の鋭いスポットを示す電子回折パターンをあたえる。平賀賢二は高分解能透過電子顕微鏡法によって，Al-Mn, Al-Mn-Si 合金の準結晶相について，実空間における準周期配列，20面体対称性およびそれからのずれの存在を明瞭に示した[3]。原子スケールの空間分解能をもつ電子顕微鏡による格子像，構造像法は，準結晶だけでなく，種々の合金の結晶構造やその欠陥，金属結晶の粒界，異相界面や表面の構造などの分野で多くの成果をあげた。これらの分野での日本の結晶研究者の果たした役割は大きい。

(文　献)

1) Hirabayashi, M., Yamaguchi, S., Asano, H., Hiraga, K., (1974), Order-Disorder Transformations of Interstitial Solutes in Transition Metals of IV and V Groups, in "Order-Disorder Transformation in Alloys", Ed. Warlimont, H., Springer, pp 266-302.

2) Hirabayashi, M. and Asano, H., (1981), Order-Disorder Phenomena in Metal Hydrides, in "Metal Hydrides" Ed. Bambakidis, G., Plenum, pp 53-80.

3) Hiraga, K. and Hirabayashi, M., (1987), J. Elect. Micro., **36**, 353.

(平　林　　真)

(7)　遷移金属の炭化物と窒化物の電子回折研究[1)]

遷移金属の炭化物や窒化物のX線回折研究は，CやN原子の散乱振幅が金属原子のそれに比べて数分の一しかないため，非金属原子位置決定に対しては有効ではない。桶谷繁雄は蒸着Fe膜をCOとH_2の混合ガスにより滲炭し，セメンタイト(θ-Fe_3C)やχ炭化鉄(χ-Fe_5C_2)薄膜を作製して電子回折により研究し，炭化物・窒化物の電子回折・電子顕微鏡による研究への道を開いた(1948－50)。その後，彼は長倉繁麿，菊池實らの協力の下にNi_3C, ε-$Fe_{2-3}C$, χ-Fe_5C_2, θ-Fe_3C, Co_2C, Co_3C, Mo_2C, Ta_2Cの電子回折構造研究を行ない成果を修めた(1954－67)。長倉はNH_3を用いる滲窒法を開発し，Fe, Mi, Mn窒化物薄膜を合成して後述の電子状態研究に利用したが，別に大塚信雄と共にMn_6N_5の相変態の研究(1977)を行ない，また楠隆と共にTi箔を高温N_2ガスにより窒化させ，Ti-N固溶体の格子定数と組成との関係を定め，また$TiN_{0.61}$の規則構造を決定した(1977)。

(8)　遷移金属の炭化物・窒化物の電子状態[2)]

稠密配列した金属原子の八面体隙間に規則的にCやN原子が存在するときの規則格子反射はCやN原子のみの寄与による。また，散乱振幅の電子状態依存性は$\sin\theta/\lambda \leq 0.2A^{-1}$の領域で現れ，その程度は特に電子線に対して大きい。こうした事実に基づき，長倉・菊池・桶谷はMo_2Cの電子線規則格子反射強度測定からC原子はC^{1-}の電子状態にあるとした(1966)。同様な方法がγ'-Fe_4N(長倉；1968)，ε-FeN及びζ-Fe_2N(長倉・種橋精志；1968)，Ni_4N(長倉・大塚信雄，弘津禎彦；1973)，Mn_4N(長倉・大塚；1975)に適用され，N原子は何れの場合も負のイオン化状態になることが示された。特にMn_4Nにおける$N^{0.6-}$の結果は栗山昌郎・細谷資明・鈴木平のX線回折精密測定の結果$N^{0\sim1-}$(1963)を裏書きするものであった[3)]。

(9)　炭素鋼の焼戻し機構[4)]

α-Fe(bcc)は殆んどCを固溶しない(0.09 at%以下)が，γ-Fe(fcc)は最大8.9 at%までCを固溶し，そして常温以下に急冷されると強制固溶体マルテンサイト(α', bct)となる。これを焼戻して行くと種々の構造変化を経て，最終的にはα-Feとθ-Fe_3Cの2相混合のものとなる。この過程即ち熱処理は鋼に有用な機械的性質の変化を与えるので実用上極めて重要だが，その機構の詳細は不明のままであった。桶谷・人見茂・長倉は比熱測定法により，構造変化は初期段階(－100℃～常温)，第1段階(100～160℃)，第2段階(200～350℃)，第3段階(200～500℃)の4段階に分れることを示した(1962)。次いで電子回折・電顕法により詳細な研究が行なわれ，初期段階での格子間炭素原子クラスターの生成，変調構造の発生，長周期規則相の部分的生成(長倉・白石和男・豊島(楠)美智子；1975－84)，第1段階での微細な斜方晶η-Fe_2Cの生成と母相の低炭素マルテンサイトα''への転移(弘津・長倉・桶谷；1971－74，清水謙一・岡本尚機；1972)，第3段階でのθ'粒子の形成(長島・鈴木俊明・豊島；1981)，第1段階でのη-Fe_2C粒子上への第3段階初期でのθ'粒子の核出と後期でのθ'粒子のθ粒子への遷移(中村吉男・長倉；1985－86)などが明らかにされた[5)]。また，第2段階での残留γ相の分解過程とθ'粒子の析出(中村・長倉；1986)も解明され[6)]，更に新鮮マルテンサイトの軸比異常の存在と格子間炭素原子クラスターの形成による軸比異常の消失も研究された(中村・長倉；1986)。これらの研究によってマルテンサイト焼戻機構の全容がほぼ明らかにされた。

(文　献)

1) Nagakura, S., and Oketani, S.,(1968), Trans. Iron and Steel Inst. Jpn., **8**, 264-294.
2) 長倉繁麿，(1969)，日本金属学会会報，**8**，465-472.

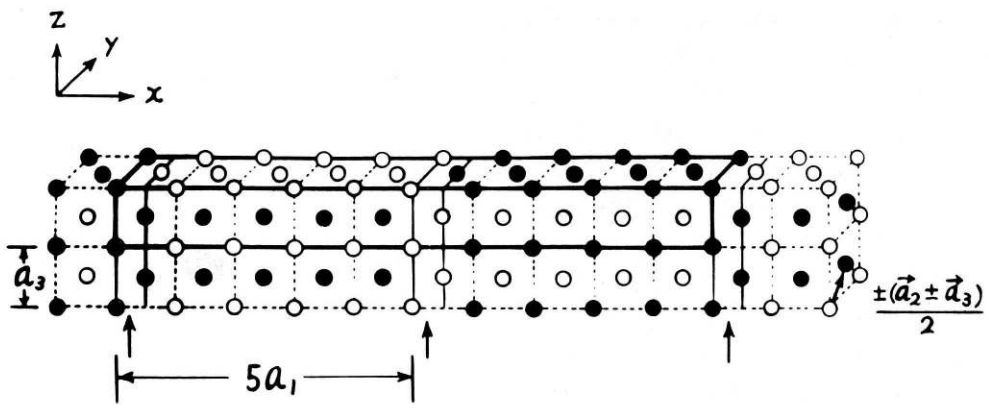
3）Nagakura, S., and Otsuka, N.,(1975), J. Phys. Soc. Jpn., **39**, 1042-1052.
4）長倉繁麿, (1986), 電子顕微鏡, **21**, 113-120.
5）Nagakura, S., and Nakamura, Y.,(1986), Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations(ICOMAT-86 ; Jpn Inst. Metals), 380-385.
6）Nakamura, Y., and Nagakura, S.,(1986), Proc. Int. Cnf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-86 ; Jpn Inst. Metols), 386-391.

（長　倉　繁　麿）

2．長周期規則合金

小川四郎，岩崎　博

〔CuAu IIの構造とその回折効果〕　Cu-Au合金系の原子比1：1において，385℃以下では正方晶系でc軸に垂直に交互にCu原子のみの層とAu原子のみの層を持つ規則格子CuAu Iが安定であるが，385℃と規則－不規則変態点410℃の間では規則格子CuAu IIが安定である。この構造はJohanssonとLinde[1]によって粉末X線法を用いて発見されたもので，第1図に示す様に，CuAu Iの単位胞がa_1，軸方向に連なり，$5a_1$，毎にCu原子層とAu原子層とが入れ換っているものである。つまり図に示す様なベクトルで表わされるずれが矢印で示される場所に生じている。



第Ⅰ図　CuAu II規則格子

従って連鎖の方向の周期は$10a_1$，となり，斜方晶となる。この場合は元のCuAu Iの単位胞も連鎖の方向に若干伸張しており，その意味でも斜方晶である。一般にMa_1，個の単位胞毎に原子配列の位相が逆転し，その方向に長周期を生じる規則格子を長周期規則格子――長周期規則合金[2)~5)]――と呼び，Mを逆位相領域の大きさと言う。逆位相領域がx方向にN_1個連なり，y及びz方向にはN_2及びN_3個の単位胞を持つ格子のラウエ関数は

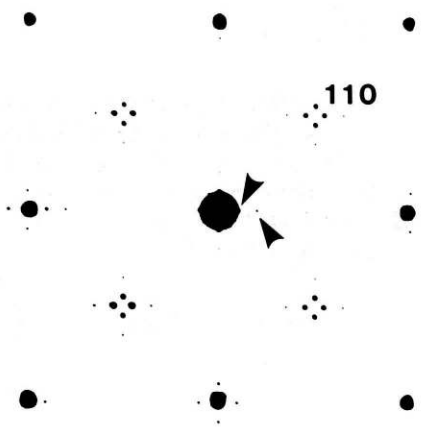
$$\underbrace{\frac{\sin^2\pi MA_1}{\sin^2\pi A_1}}_{G_1}\cdot\underbrace{\frac{\sin^2\pi N_1(MA_1+\varphi)}{\sin^2\pi(MA_1+\varphi)}}_{G_2}\cdot\frac{\sin^2\pi N_2A_2}{\sin^2\pi A_2}\cdot\frac{\sin^2\pi N_3A_3}{\sin^2\pi A_3}$$

で表わされる。但し A_1, A_2, A_3 は逆格子における座標であり，φ はずれによる位相差である。第1図の場合にはずれベクトルは $(\vec{a}_2+\vec{a}_3)/2$ で，$\varphi=(A_2+A_3)/2$ となる。CuAu Ⅰでは，A_1, A_2, A_3 に対応するミラー指数を h, k, l とすると，h, k, l の奇偶混合の時に規則格子反射を生じる。この時 k 及び l が共に奇数又は偶数の時には φ は整数となり格別の事は生じないが，k 及び l が奇偶混合であると，G_2 の極大はもはや $A_1=h$ にはなく，$A_1=h\pm n/2M$ の位置に変化する。但し $n=2m+1$ ($m=0, 1, 2, \cdots\cdots$) である。A_1 に関する極大にはこの外に G_1 の寄与もある。今 $M \ll N_1$ とすると(この仮定は実際に電顕観察によって支持される)，A_1 に関する極大は殆ど G_2 のみで定まると考えてよい。従ってこの場合には極大はずれ構造のない場合の $A_1=h$ の位置から $h+\frac{n}{2M}$ と $h-\frac{n}{2M}$ に分裂するわけである。

〔**単結晶薄膜の利用**〕CuAu Ⅱの規則格子反射の分裂の様子は単結晶を用いると極めてよく観察できるが，特に蒸着単結晶薄膜を用い，透過電子回折で観察するのが簡便である。岩塩劈開面上にエピタクシー現象を利用して(001)面に平行な膜面を持つ CuAu 合金単結晶膜を作り，剝離後所定の熱処理を施して CuAu Ⅱ構造を得る[6]。小川と渡辺の採用したこの方法は，試料製作が容易な事と，電子回折における極めて短かい撮影時間及び厳密ではないが入射電子方向に垂直な逆格子面が観察できる事等によって規則格子合金の研究に簡便最適のものと言えよう。

写真1に CuAu Ⅱ単結晶薄膜の〔001〕入射の電子回折模様を示す。規則格子反射110(CuAu Ⅰの単位胞を基準にした指数)の特有な十字形の分裂は x 方向のみならず y 方向にも逆位相領域の連鎖が場所を異にして存在する事を意味する。一対の $n=1$ の分裂間隔は $1/M$ に比例するので，これより逆位相領域の大きさ M をきめる事ができる。一般に不規則状態から熱処理によって規則化した合金膜には，幾通りかの可能な方位の規則格子が含まれている事を注意する必要がある。但し写真1の場合には c 軸が膜面に平行な方位はない。

CuAu Ⅱにおいて成功を収めた単結晶薄膜を用いる方法は他の合金にも適用され，それまで構造が未知であったり，単結晶による解析がなかった長周期規則格子合金の構造が我々のグループにより解析された。CuAu Ⅱと同型の構造は実は他の合金系(CuAu Ⅱに置換可能な第三元素を添加して同型を保持する場合を除く)では未だ発見されていないが，Cu_3Au 型の規則格子を持つ場合には多くの長周期規則合金が存在する。$Cu_3Pd(\alpha'')$[7]，Ag_3Mg[8]，Au_3Mn[9]，Pd_3Mn[10]等は皆基本構造は Cu_3Au 型で，単結晶薄膜を用いて解析された。然し蒸着膜を用いて得られた結果は，塊状の合金を用いるX線回折による解析で確認されなければならない。その結果によれば蒸着膜法によって得られた構造は塊状の構造と何等変わるものではなかった。つまり数10nm程度の厚さの膜の中の合金構造は膜の薄さによって影響を受けない。現在までに電子回折やX線回折によって確認された長周期規則合金は前記の外に Cu_3Au Ⅱ(31at.%Au)[11),12)]，$Au_{3+}Zn$[13),14)]，Au_3Zn(H)[13)]，Au_3Zn(R)[13)~15)]，Au_3Cd[16)]，Cu_3Pt[17)]等があり，この他 Au-Mg 系[18)]，Cu-Al 系[19)]，Cu-Sn[13),20)]系等にも多数存在する。

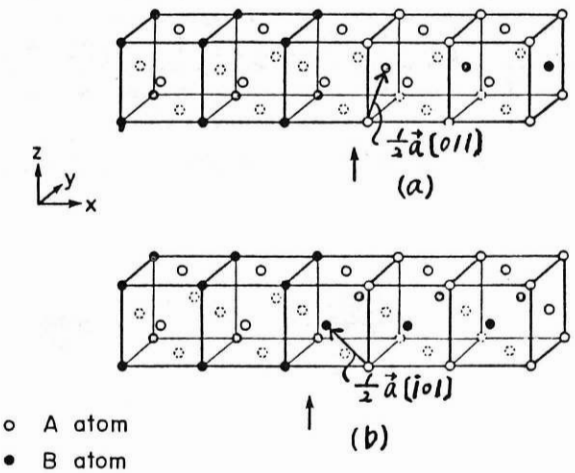


写真Ⅰ　CuAu Ⅱ蒸着膜の透過電子回折模様

〔**長周期規則合金の特徴**〕この合金の持つ幾つかの特徴を次に列挙する。

組成によるMの変化。CuAu IIでは1：1より何れの側に組成がずれてもMは5と6の間の非整数値を取りながら増加する。Ag_2Mg や $Cu_3Pd(\alpha'')$ では Mg や Pd が増加するにつれてMは減少する。その他 Au_3Mn や $Au_{3+}Zn$ でもMは組成と共に変化するが，一方 $Au_3Zn(H)$，Au_3Cd，Pd_3Mn 等ではM＝2.0で組成と共に変化しない。

Mの非整数性。回折模様から測定されたMの値は一般に非整数である事が多いが，この事は一つの可干渉領域内に異なるMの値を持つ格子が混在し，その平均の値に相当する回折極大が観測される事を意味する。今二つの相隣る整数値を持つ逆位相領域の分布を考え，均一な混合による規則的配列，不均一な混合による規則的配列，均一な混合による不規則的配列，不均一な混合による不規則的配列の四種類について理論的計算を行ない，逆格子における，Mの非整数値に対応する強度分布を実験結果と比較すると，均一規則的な混合又は均一で若干の不規則性のある混合が実現していると思われた[21]。実際に Ag_3Mg に対する高分解能電顕観察の結果では，均一で若干の不規則性を持つ規則的配列が認められた[22]。

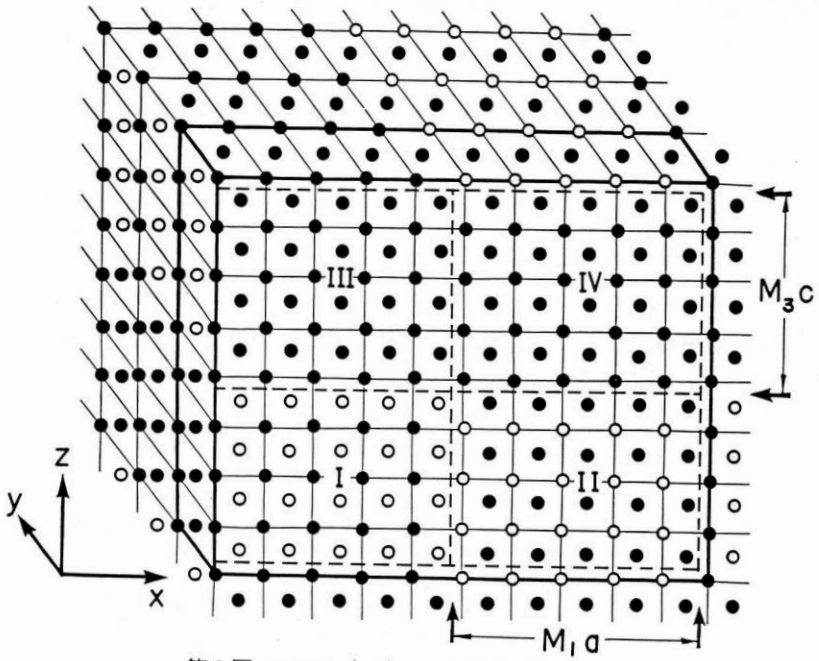


第2図　A_3B 型規則格子における二種類のずれベクトル

一次元領域と二次元領域。A_3B 型規則格子の逆位相境界には第2図に示す二種類のずれが考えられる。(a)におけるものはCuAu IIの場合と同様で，B原子同志が最近隣接原子にはならないが(これを第一種のずれと呼ぶ)，(b)ではその機会(これを第二種のずれと呼ぶ)がある。CuAu IIにおける様に逆位相領域が一方向のみに整列している場合(これを一次元領域と呼ぶ)には規則合金に関する限り第一種のずれのみが起る。勿論結晶全体ではその様な領域の三方位があり得る。Cu_3Au II，Ag_3Mg，Pd の少ない $Cu_3Pd(\alpha'')$，$Au_3Zn(H)$，Pd_3Mn，Cu_3Pt 等は一次元領域を持つ。これに対して Pd に富む $Cu_3Pd(\alpha'')$，$Au_{3+}Zn$，Au_3Mn*，Au_4Mg 等では逆位相の関係が互に関連しながら同時に二方向に起る。これを二次元領域と呼んでいるが，この場合には第二種のずれが現われる事がある。第3図は $Cu_3Pd(\alpha'')$ の理想的構造(M：整数値)を示したもので，Z方向に連なる領域は第一種のずれを持つが，x方向に連なる領域は第二種のずれを持つ。I，II，III，IVの各領域では A_3B 型単位胞の四個の基礎的位置をそれぞれ Pd 原子が占めている。結晶内にはこの様

---

*　最初に薄膜を用いて渡辺によって発見された二次元逆位相長周期の構造は[9]，その後の電子顕微鏡による研究によれば[46]，正確には24at.%Mn の組成に存在する。この外 Au に富む Au-Mn 合金系には Au_4Mn 構造に基づく一次元長周期の $Au_{22}Mn_6$ や二次元長周期の $Au_{31}Mn_9$ 等が存在する。



第3図　Cu_3Pd (α'')の二次元逆位相長周期構造

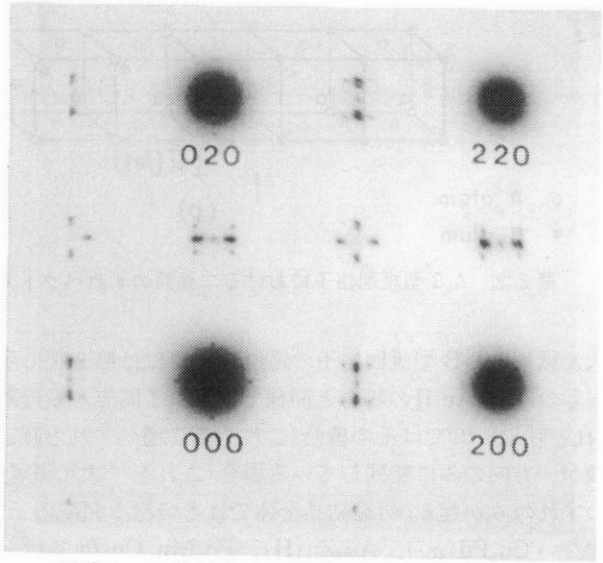


写真2　二次元逆位相長周期構造を持つ Cu_3Pd (α'')蒸着膜の透過電子回折模様

な構造の六方位が存在し得る。写真2はPdに富むCu_3Pd(α'')単結晶薄膜から得られた電子回折模様で[7]，その規則格子反射の分裂の様相は第3図の模型から得られるものによく対応している($M_1=5.4$，$M_3=3.7$)。$Au_{3+}Zn$はCu_3Pd(α'')と同型の二次元構造を持つが，Au_3Mnでは二方向の逆位相領域は共に第一種のずれを持つ。$CuAu_3$[23)~26)]は規則－不規則変態温度が低く(～200℃)規則化に長時間を要する規則格子であるが，その構造は，電子回折による研究[26)]によると，特異な二次元長周期構造である。即ち第一種のずれで連なる逆位相領域の大きさは一定しているが，第

二種のずれで連なる逆位相領域の大きさは一定せず，ずれは不規則な間隔で起っている。

〔長周期の生起に伴う物性の変化〕[27]　逆位相長周期を持つ規則格子合金は不規則状態では一般に面心立方であるが，長周期の形成と共にその方向に少しく歪むのが特徴である。CuAu II, Ag_3Mg, Au_3Cd, $Au_3Zn(H)$，$Au_3Zn(R_1)$，$Au_3Zn(R_2)$，$Au_{3+}Zn$, Au_3Mn は若干伸張し，$Cu_3Pd(\alpha'')$ は若干縮少する。長周期の生起は結晶格子の熱力学的に安定な状態への転移を意味する。この事は熱起電力，比熱，熱膨張，電気抵抗等の温度変化における不連続性によって示される。

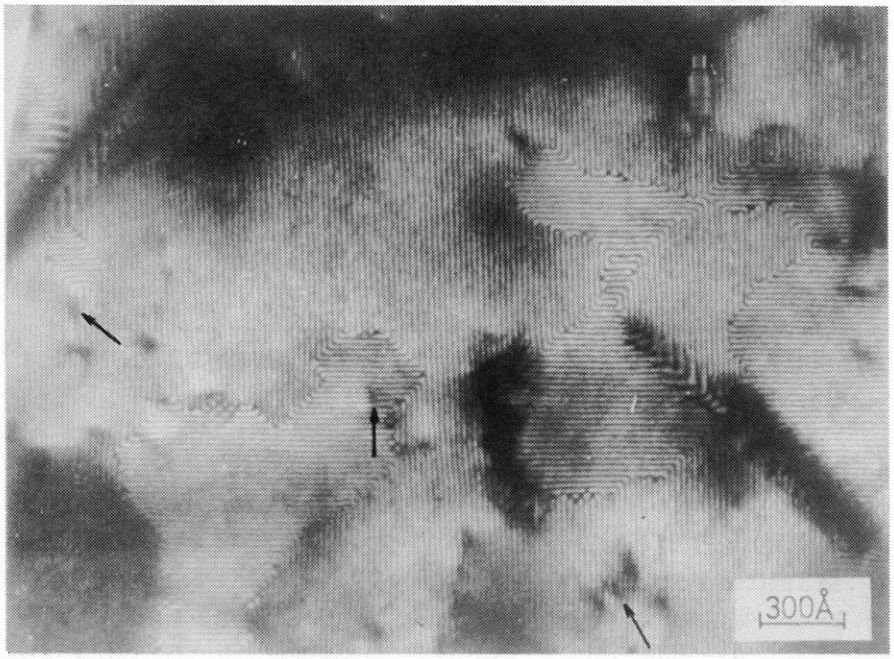


写真3　CuAu II 蒸着膜の透過電子顕微鏡像

〔電子顕微鏡コントラスト〕　CuAu IIの電子回折模様(写真1)には入射点の周りに衛星反射(矢印)が存在するが，この衛星反射を入射電子と共に電子顕微鏡の絞りに入れて結像させ，間隔約2 nmの平行縞構造が小川等によって始めて観測された[28]。縞間隔は回折模様から得られたMの値に一致する。写真3に示す電顕像は十字形に分裂した110規則格子反射を用いて結像したもので，この方法はGlossopとPashleyによって始めて用いられた[29]。逆位相領域は縞に直角方向に整列しており，場所によって整列方向が変化する様子がよく伺われる。明るい所が逆位相領域内部で，暗い所が境界に相当する。結晶格子に転位が存在すると，AuとCuの層状構造に喰い違いを生じ，縞構造に欠陥が観測される(矢印)。二次元長周期構造を持つ$Cu_3Pd(\alpha'')$の電子顕微鏡像には六方位の二次元領域に対応する縞構造が観測された[30]。又CuAu IIにおいて上記分裂成分の外に入射電子をも絞りに入れて観測すると，逆位相境界による縞構造と原子配列による格子縞との関係を示す像が得られる[31]。相隣る逆位相領域では格子縞が半分ずつずれているのが観測される。又Cu-60 at.%Au合金薄膜の電子回折模様にはねじれた十字形の規則格子反射の分裂が見られ，これに対応する電子顕微鏡像には階段状の逆位相境界が観測された[32]。

電子顕微鏡の分解能が増大し，又多波結像の方法によって個々の原子位置が識別できる高分解能電顕写真が得られる様になり，多くの長周期規則合金の原子配列がこの方法で観察された。写

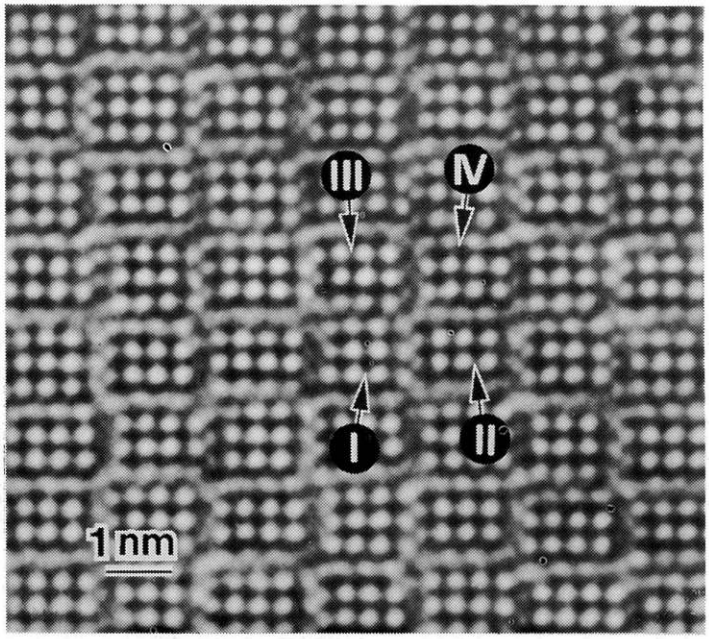


写真 4　二次元逆位相長周期を持つ Cu_3Pd (α'') 電解研磨薄片 (Cu—28at. %Pd) の高分解能透過電子顕微鏡像

真 4 に示すのは Cu_3Pd(α'')の二次元逆位相領域構造の高分解能電顕像である[33]。明るく見えるのは Pd 原子位置に対応し，Ⅰ，II，III，IVで示された部分はそれぞれ第 3 図のⅠ，II，III，IVに対応している。実際の合金では二種類のMはともに非整数であり(写真 4 の場合には $M_1=4.26$, $M_3=3.40$)，第 3 図における様な単位胞は存在しない。回折現象からは平均的な構造に関する情報しか得られないが，電顕像からは個々の場所の微細構造や原子配列が観測され，結晶構造に関するより詳細で正確な情報が得られる。この事は多くの長周期規則合金の高分解能電顕観察で実証された。(Au-Mg 合金[34)~37)], Au-Mn 合金[38)~46)], Au-Zn 合金[47)], Cu-Al 合金[48),49)], Cu-Sn 合金[50),51)], Cu-Pd 合金[52)]。)

〔長周期に伴う格子変調〕 CuAu IIの電子回折模様には入射点や正常反射の周りに衛星反射が存在するが，この様な衛星反射は他の長周期規則合金の電子回折模様にも常に観測される。1 次の衛星反射と親反射との距離は逆格子座標で1/M である。衛星反射の強度のかなりの部分は規則格子分裂反射の動力学的同時反射によるが[29)]，単結晶薄膜を傾けて規則格子反射を消失させても尚入射点の周りには強度が残存する[28)]。この事は Au_3Mn[54)]その他[53)]でも確められた。衛星反射強度は Zn 添加の CuAu II型合金(M＝2.0－2.5)を試料として300KV の電子回折装置を用いて定量的に測定された[55)]。入射点以外の正常反射の周りの衛星反射の強度も亦この様な，動力学的効果以外の成分を持つものと思われる。衛星反射の残存強度の存在は逆位相領域の大きさと同じ周期の変調が長周期規則合金に存在する事を意味する。最初この事は逆位相領域境界における格子の，同種原子の反発に由来する伸張によるものと考えられた[6)]。これは CuAu Ⅰ→IIの転移に際して観測される格子の0.3%の伸張[(1)]と符合する様に思われたからである。然しこの様な周期的格子不整は当然位相変調である為に親反射の次数と共に強度を増すべきで，入射点に強い衛星反射が存在する事を説明する事は困難である。むしろ電子回折による結果は周期的強度変調が存在する事を示唆していると考えるべきであろう。この点については前記 Au_3Mn に関する論文[54)]で詳しい

考察が行われている。

一方塊状合金におけるX線回折による研究結果は薄膜における電子回折の結果とかなり異なっている。CuAu II単結晶[56]では強い正常反射の周りに衛星反射が存在するが，その強度は親反射の次数と共に増加する。但し組成が正規より大幅にずれると，次数0の反射の周りにも現われる。この結果は長周期に附随する格子変調は位相変調が主で，組成のずれと共に強度変調も加わる事を意味する。更に著しい事は逆位相領域形成に起因して分裂した一対の回折斑点の強度に非対称が見られる事で，散乱角の大きい方がより強い。組成が正規よりずれるに従って非対称度も増加する。この様な非対称度は原子位置が基本面心格子の格子点から変位している事で説明され[57]，非対称度から原子変位のフーリエ係数が算定される。又多くの回折斑点の強度測定から電子密度分布が得られ，原子変位の向きと大きさを評価する事ができる[58]。原子変位の向きは原子の種類によって異なり，Cuは逆位相境界に近づき，Auは遠ざかる傾向にある。又かなりの不規則化が境界で起っている。原子変位の結果，格子面間隔に周期的変化が生じれば，位相変調による衛星反射を生じる。組成が正規よりずれると，濃度の周期的変化が生じ，これによる強度変調が加味される。CuAu IIにおけると同じ様な周期的原子変位は$Au_{3+}Zn$[15]，Au_3Cd[59]，$Cu_3Pd(\alpha'')$[60]，Pd_3Mn[61]等においても観測された。但し周期的変化に伴なう衛星反射は観測される場合とされない場合とがある。この様なX線回折の結果は観測される変調の性質において電子回折の結果と異なっている。電子回折では入射点及び低次の反射において衛星反射が常に見られ，これは組成の正規よりのずれに起因するものと思われない。両回折法による結果の喰い違いは現在までの所解決されていないが，原子による散乱機構の差に起因するのかも知れない。

〔長周期の成因に関する理論〕 規則合金における長周期の成因に関してはSchubert等[62]，安達等[63]，Villain[64]，Pick[65]の理論があるが，ここでは里－Toth[66),67]と立木－寺本[68]の理論について述べる。里－TothはCuAuに対して[66]結晶の周期電位による伝導電子のエネルギーの増減に着目し，規則格子反射の分裂の第一成分対に対応するブリュワン帯境界がフェルミ球に外接する事によってエネルギーが低下し，長周期構造の安定化が得られると考えた。この様に考えて一原子当りの価電子数e/aとMとの関係を求めた。一方CuAu IIにe/aを増減させる様な種々の金属を固溶させてMの変化を電子回折模様から実験的に観測した。これ等の実験値と前記理論値との一致は比較的良好であった。同様の考え方をA_3B型規則格子にも適用している[67]。立木－寺本はやはりCuAuについてイオンコア間の反発作用に起因するエネルギー，伝導電子に起因するエネルギー，正方歪や斜方歪によるエネルギー等を考え，更に温度によるエントロピーの変化を考慮し，自由エネルギーの点からCuAu IIの安定を論じた[68]。e/aとMとの関係の実験値との一致はやはり良好である。又規則度の温度変化や原子変位の向きと大きさに対しても考察を加え[69]，実験[58),70]との大体の一致を得ている。然し両理論ともにCuAu IIの組成によるMの変化については説明不足である。

（文　献）

1）Johansson, C. H. and Linde, J. O., (1936), Ann. Phys., **25**, 1.
2）解説，小川四郎，(1958)，日本物理学会誌，**13**, 609.
3）解説，小川四郎，(1963)，日本物理学会誌，**18**, 335.
4）解説，小川四郎，(1965)，日本結晶学会誌，**7**, 1.
5）綜合報告，S. Ogawa : Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen **24**, Order-Disorder Transformation in Alloys, Proceedings of the International Symposium on Order-Disorder Transformation in Alloys held 3-6 September (1973) in Tübingen,

Germany.
6) Ogawa, S. and Watanabe, D., (1952), Acta Cryst. **5**, 848 ; (1954), Acta Cryst., **7**, 377 ; (1954), J. Phy. Soc. Japan, **9**, 475.
7) Watanabe, D., Hirabayashi, M. and Ogawa, S., (1955), Acta Cryst., **8**, 510 ; Watanabe, D. and Ogawa, S.,(1956), J. Phys. Soc. Japan, **11**, 226 ; Hirabayashi, M. and Ogawa, S., 1957), J. Phys. Soc. Japan, **12**, 259.
8) Fujiwara, K., Hirabayashi, M., Watanabe, D. and Ogawa, S.,(1958), J. Phys. Soc. Japan, **13**, 167.
9) Watanabe, D.,(1958), J. Phys. Soc. Japan, **13**, 535.
10) Watanabe, D.,(1962), Trans. JIM, **4**, 234.
11) Scott, R. E., (1960), J. Appl. Phys., **31**, 2112.
12) Yamaguchi, S., Watanabe, D. and Ogawa, S., (1962), J. Phys. Soc. Japan, **17**, 1902.
13) Schubert, K., Kiefer, B., Wilkens, M. and Haufler, R., (1955), Metallkde., **46**, 692.
14) Iwasaki, H., Hirabayashi, M., Fujiwara, K., Watanabe, D. and Ogawa, S.,(1960), J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1771.
15) Iwasaki, H.,(1959), J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1456 ;(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17**, 1620.
16) Hirabayashi, M. and Ogawa, S., (1961), Acta Met., **9**, 264.
17) Ogawa, S., Iwasaki, H. and Terada, A., (1973), J. Phys. Soc. Japan, **34**, 384.
18) Sato, H. and Toch, S. S., (1968), J. Phys. Chem. Solids, **29**, 2015.
19) Gaudig, W. and Warlimont, H., (1969), Z. Metallkde., **60**, 488.
20) Van Sande, M., De Ridder, R., Van Tendeloo, G.,Van Landuyt,J. and Amelinckx,S.,(1978) ; Phys. Stat. Sol., (a)**48**, 383.
21) Fujiwara, K.,(1957), J. Phys. Soc. Japan, **12**, 7.
22) Eguchi, T., Tomokiyo, Y. and Kuwano, N.,(1983), Trans. JIM, **24**, 369.
23) Hirabayashi, M.,(1951), J. Phys. Soc. Japan, **6**, 129 ;(1952), **7**, 36.
24) Ogawa, S. and Watanabe, D.,(1952), J. Phys. Soc. Japan, **7**, 36.
25) Hirabayashi, M.,(1959), J. Phys. Soc. Japan, **14**, 149.
26) Watanabe, D. and Fisher, P. M. J.,(1965), J. Phys. Soc. Japan, **20**, 2150.
27) 小川四郎, 材料科学講座(朝倉書店), 第2章　金銅合金－規則格子合金の長周期構造.
28) Ogawa, S., Watanabe, D., Watanabe, H. and Komoda, T.,(1958), Acta Cryst., **11**, 872.
29) Glossop, A. B. and Pashley, D. W.,(1959), Proc. Roy. Soc., **A250**, 132.
30) Ogawa, S. and Watanabe, D.,(1961), Report of Technicl Conference held in St. Louis, Missouri, March 1-2, 523.
31) Mihama, K.,(1971), J. Phys. Soc. Japan, **31**, 1677.
32) Watanabe, D. and Takashima, K.,(1975), J. Appl. Cryst., **8**, 598.
33) Watanabe, D. and Terasaki, O.,(1981), Jap. J. Appl. Phys., **20**, L381.
34) Van Tendeloo, G., Van Sande, M., Amelinckx, S. and Airo, P.,(1980), Electron Microscopy Foundation, Leiden, 276.
35) Terasaki, O., Watanabe, D., Hiraga, K., Shindo, D. and Hirabayashi, M.,(1980), Micron, **11**, 235.
36) Van Sande, M., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. and Airo, T.,(1979), Phys. Stat. Sol.,(a) **54**, 499.
37) Terasaki, O., Mikata, Y., Watanabe, D., Hiraga, K. Shindo, D. and Hirabayashi, M.,

(1982), J. Appl. Cryst., **15**, 65.
38) Watanabe, D.,(1979), Modulated Structures-1979, AIP Conf. Proc. No. 53, ed. Cowley, J. M., Cohen, J. B., Savamon, M. B. and Wuensch, B. J.,(1979), Am. Inst. Phys. 229.
39) Van Tendeloo, G., van Landuyt, J. and Amelinckx, S.,(2980), 40th Ann. Proc. Electron Microscopy Soc. Amer. ed. G. W. Bailey, 540.
40) Van Tendeloo, G. and Amelinckx, S.,(1981), Phys. Stat. Sol.,(a)**65**, 73 ; (a) (1981), **65**, 431.
41) Hiraga, K., Shindo, D. and Hirabayashi, M.,(1980), Electron Microscopy, **4**, ed. Brederoo, P. and van Landuyt, J.,(1980), 7th European Cong. Electron Microscopy Foundation, Leiden, 170.
42) Hiraga, K., Shindo, D., Hirabayashi, M., Terasaki, O. and Watanabe, D.,(1980), Acta Cryst., B**36**, 2550.
43) Terasaki, O., Watanabe, D., Hiraga, K., Shindo, D. and Hirabayashi, M.,(1981), J. Appl. Cryst., **14**, 392.
44) Terasaki, O. and Watanabe, D.,(1982), J. Appl. Cryst., **15**, 282.
45) Hiraga, K., Hirabayashi, M., Terasaki, O. and Watanabe, D.,(1982), Acta Cryst., A**38**, 269.
46) Watanabe, D. and Terasaki, O.,(1984), Nat. Res. Soc. Sympo. Proc. **21**, 231.
47) Terasaki, O.,(1982), J. Phys. Soc. Japan, **51**, 2159.
48) Kuwano, K., Mishio, H., Toki, M. and Eguchi, T.,(1979), Modulated Structures-1979, AIP Conf. Proc. No. 53, ed. Cowley, J. M., Cohen, J. B. Salamon, M. B. and Wuensch, B. J., Am. Inst. Phys., 273.
49) Kuwano, K., Mishio, H., Toki, M. and Eguchi, T.,(1981), Phys. Stat. Sol., (a) **65**, 341.
50) Amelinckx, S.(1979), Modulated Structures-1979, AIP Conf. Proc. No. 53, ed. Cowley, J. M., Cohen, J. B. Salamon, M. B. and Wuensch, B. J. Am. Inst. Phys., 102.
51) Amelinckx, S.,(1978-79), Chemica Scripta, **14**, 197.
52) Broddin, D., van Tendeloo, G., J. van Landuyt, Amelinckx, S., Portier, R., Guymont, M. and Loiseau, A.,(1986), Phil. Mag., A**54**, 395.
53) Ogawa, S., Watanabe, D., Watanabe, H. and Komoda, T.,(1959), J. Phys. Soc. Japan, **14**, 936.
54) Watanabe, D.,(1961), J. Phys. Soc. Japan, **16**, 469.
55) Fujime, S., Watanabe, D., Ogawa, S., Fujiwara, K. and Miyake, S.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1881.
56) Jehanno, G. and Perio, P.,(1962), J. Phys. Radium **23**, 854 ;(1964), J. Physique, **25**, 966.
57) Wilkens, M. and Schubert, K.,(1957), Z. Metallkde., **48**, 550.
58) Okamura, K., Iwasaki, H. and Ogawa, S.,(1966), J. Phys. Soc. Japan, **21**, 1616 ;(1968), **24**, 569.
59) Iwasaki, H., Hirabayashi, M. and Ogawa, S.,(1965), J. Phys. Soc. Japan, **20**, 89.
60) Okamura, K.,(1970), J. Phys. Soc. Japan, **28**, 1005.
61) Iwasaki, H., Okamura, K. and Ogawa, S.,(1971), J. Phys. Soc. Japan, **31**, 497.
62) Schubert, K., Kiefer, B., Wilkens, M. and Haufler, R.,(1955), Z. Metallkde. **46**, 89.
63) Kubo, S. and Adachi, K.,(1973), J. Phys. Soc. Japan, **35**, 776.
64) Villain, J.,(1962), J. Phys. Radium, **23**, 861.

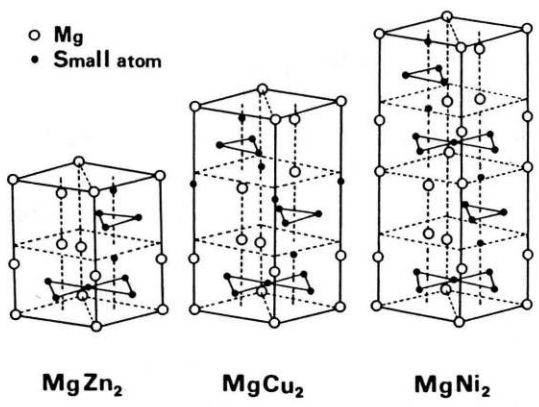
65) Pick, R.,(1963), J. Physique, **24**, 123 ; (1963), **24**, 233.
66) Sato, H. and Toth, R. S.,(1961), Phys. Rev., **124**, 1833.
67) Sato, H. and Toth, R. S.,(1962), Phys. Rev., **127**, 469.
68) Tachiki, M. and Teramoto, K.,(1966), J. Phys. Chem. Solids, **27**, 335.
69) Tachiki, M.,(1966), Phys. Rev., **150**, 440.
70) Iwasaki, H. and Ogawa, S.,(1967), J. Phys. Soc. Japan, **22**, 158.

3．金属間化合物

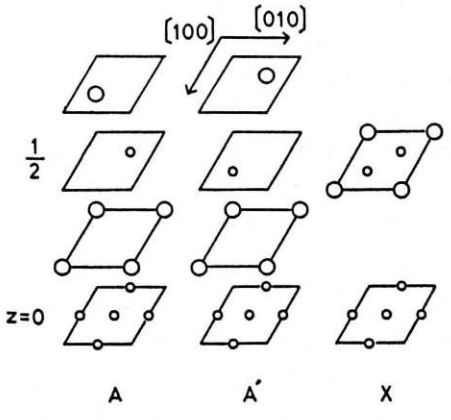
小　村　幸　友

合金の中で，一定成分比で化合物を形成するものを，固溶体と区別して金属間化合物と呼んでいる。金属間化合物の構造の研究が盛んになったのは，そんなに古くない。それらの構造は比較的簡単なNaCl型やCsCl型からはじまり，NiAs型，$MgCu_2$型など段々と明らかになってきた。現在まで恐らく数千の金属間化合物の構造が調べられたであろうが，それらを類型に分類すれば，多数の化合物が属する構造はせいぜい20～30種類となる。このような金属間化合物の構造研究の分野での，我が国の研究者の寄与は相当の規模にのぼっている。

金属間化合物の中で，数百の化合物が結晶する構造型としてLaves相と呼ばれる一群がある。この構造は，Friauf[1]やLaves, Witte[2]によって解析された。AB_2の組成をもち，原子半径比約1.2：1の化合物で，その構造は，$MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$の3種で代表される積層構造と考えられる。これらを六方格子で書いてみると，第1図のような構造で，その軸比c/aの相対比は2：3：4となる。第1図中の点線で区切られた厚さの等しい層の種類は，第2図のA, A'およびこれらを〔$\bar{1}10$〕方向に1/3, 2/3ずらせたB, B' ; C, C'の6種類があり，これらが積重なって構造を形造る。



第Ⅰ図　3種のLaves相の構造



第2図　Laves相(A, A')と$CaCu_5$(X)の基本層

これを記号で記述すると，

$MgZn_2$	: AB'	(h)	2H
$MgCu_2$	: ABC	(c)	3C
$MgNi_2$	: AB'A'C	(hc)	4H

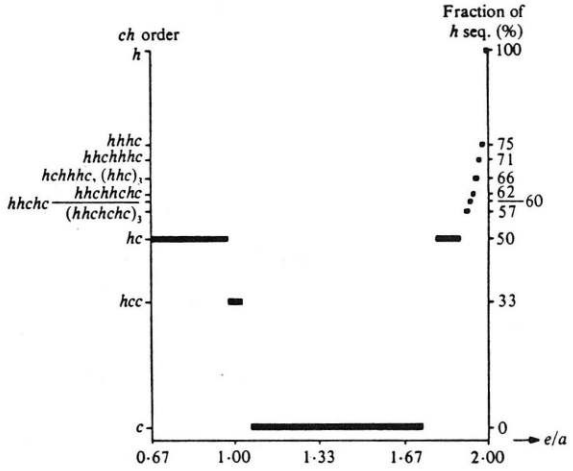
となる。(右端はRamsdellの記号で，1周期中の層の数と格子の対称を表す)Laves，Witte[3]は$MgCu_2$や$MgZn_2$のCuやZnを，原子価の異なる他の金属原子で置換した時の構造変化を研究したが，小村ら広大グループ[4)~6)]は$MgCu_2$-$MgZn_2$，$MgCu_2$-$MgNi_2$，$MgNi_2$-$MgZn_2$，$MgCu_2$-$MgAl_2$，$MgZn_2$-$MgAg_2$などの擬二元系における構造変化を詳細に調べ，第1表に現われている合金濃度の変化に伴い，殆んど同じ電子・原子比(e/a)の所に同じ構造が出現することを見出した。このことはLaves相の構造において，そのブリルアン帯が電子濃度(e/a)，即ちフェルミ面と強い相関をもっていることを示している。構造単位中にhの出現する比率(hexagonality)をe/aの関数として示すと，第3図のように階段的なグラフ[5)]となるが，これは後にBakら[7)]が「悪魔の階段」理論によって見事に解析した。合金濃度の変化に伴って長周期規則合金が出現する現象は，Au-Cu合金その他で東北大金研小川グループによって精力的に研究されたが，これについてはⅠ・4・2を参照されたい。金研平林グループではCo_3V-Ni_3V系規則合金[8)]やその他について，また岩崎グループはCu_3Sn[9)]やAu_4Cr[10)]等について，変調構造の詳細な研究を行った。

遷移金属同士の作る化合物中に，σ相(Fe-Cr)とこれに類似した構造をとるものが相当ある。この構造はまた四面体的詰込み構造とも呼ばれ，各原子は第4図に示すような最近接原子の作るCN 12, 14, 15, 16配位多面体に囲まれており，中心原子との間が四面体の詰込みになっている。これらの構造は相当に複雑であり，Shoemaker, Bergman[11)]が最初に解析したFe-Crσ相でさえ投影図を第5図に示すように，正方晶系の単位格子中に30原子を含み，2枚のカゴメ類似網面と，これを結ぶ中間原子(14配位)からなっている。小村[12)]はMIT滞在中Shoemakerらと共同で，σ相に関連した化合物R相(Mo-Co-Cr)の構造を解析した。この化合物は$R\bar{3}$の空間群に属し，極めて複雑な構造であるが，その構造はやはりσ相やP相(Mo-Ni-Cr)，μ相(Mo-Co)などと密接な関係があり，3回軸上の12，16配位多面体の鎖が特徴的である。

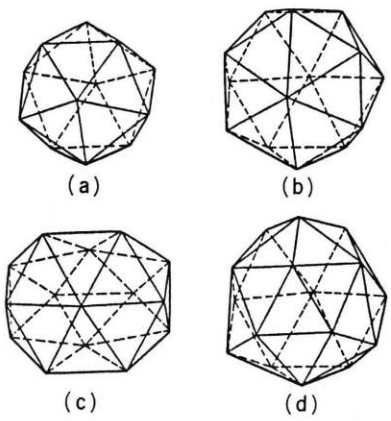
近年，電子顕微鏡(以下電顕と略す)の分解能が飛躍的に向上し，1Å近い分解能さえ可能となり，結晶構造に対応する構造像の撮影も出来るようになってきた。広島大石政ら[13)]はFe-Crσ相の高分解能電顕写真を撮影した(第6図)。この写真では，未だ個々の原子が分離できる程の分解能はなく，前述第5図のσ相構造中の中間原子(14配位)の位置が白い斑点となって光っている。構造

第1表　Laves相の長周期積層構造一覧表

e/a	型	積層順序	hexagonality(%)
0.67～0.97	4H	AB'A'C	50
1.00	6H	ABCA'C'B'	33
1.07～1.73	3C	ABC	0
1.80～1.89	4H	AB'A'C	50
1.93	21R	AB'A'CAB'ABC'B'ABC'BCA'C'BCA'C	57
1.93	10H	ABC'BCA'C'BC'B'	60
1.95	16H	ABC'BCA'CAB'A'CA'C'BC'B'	62
1.95	9R	AB'ABC'BCA'C	66
1.95	6H'	ABC'B'AB'	66
1.96	14H	AB'ABC'BC'B'AB'A'CA'C	71
1.98	8H	AB'AB'A'CA'C	75
2.0	2H	AB'	100

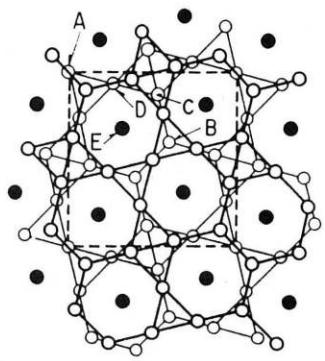


第3図　Laves 相における電子濃度 (e／a) と構造，hexagonality の関係図[5]
(Komura, Y. and Kitano, Y., (1977), Acta Cryst., B33, 2496)



第4図　配位多面体
(a) CN12, (b) CN14, (c) CN15, (d) CN16

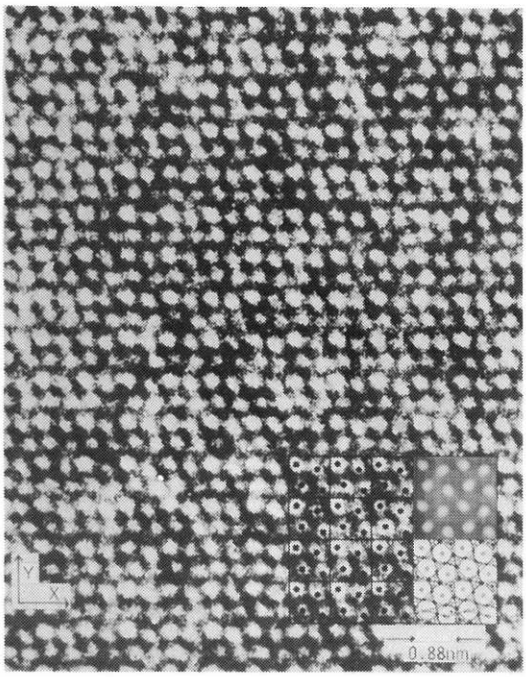
の投影図と計算像を，参考として図中に挿入してある。14配位原子の周囲の原子を，配位多面体の助けをかりて推定すれば，σ 相の構造モデルを，電顕像から逆に組立てることも出来る。このようにすれば電顕像から，σ 相の規則構造のみならず，欠陥構造のモデルも作ることが出来る。石政ら[14]は，σ 相構造における典型的な欠陥である sequence fault や，その他種々の欠陥を電顕により観察し，その構造モデルを組立てた。東北大平賀ら[15]は高分解能電顕を用いて，Co-Mo 系の μ 相や P 相を観察し，その構造と電顕像の関係を明らかにした。これら高分解能電顕による金属間化合物の観察は，X線回折によっては得られない試料の局所的な欠陥構造の究明に大きな威力を発揮している。Laves 相の格子欠陥の高分解能電顕観察は広島大北野ら[16]によって集中的に詳細に行われた。



第5図　σ 相の投影図[11]
(Shoemaker, D. P. and Bergman, B. G., (1954), Acta Cryst., 7, 857)

Sm-Co 系合金は，希土類を基とした強力磁石材料の１つとして広く使われている。しかしこの合金は強磁性であるので，電顕観察には困難を伴う。Sm-Ni 系合金は Sm-Co 系と状態図はよく似ているが，室温では常磁性であるので電顕観察には都合がよい。これらの合金系に存在する幾つかの金属間化合物は，その構造が既にX線解析により決定されていた。それらはいずれも第２図に示した Laves 相型基本層 (A, A') と，$CaCu_5$型基本層 (X) と，それらが〔$\bar{1}10$〕方向にずれた B, B', Y ; C, C', Z との組合せで構造が記述できる。第２表には化合物の組成式，Ramsdell の記号，空間群や基本層の積層順序を示し，第７図には数種の化合物の構造を図示する。小村，竹田ら[17),18)]はこれらの化合物について，電子回折，電顕観察による研究を行った。その結果，Sm_2Ni_7, Sm_5Ni_{19}において従来知られていなかった多くの長周期積層構造の存在を見出してその構造を解析し，電顕像によって積層不整，平行連晶，特有な欠陥構造などを観察した。第８図に Sm_5Ni_{19}の電顕像の１例を示す。ここでは，X (Y 又は Z) 層に対応する所が明るい斑点として光り，Laves 相型基本層の所は，やや暗いコントラストとなっている。視野

の大部分で，3層の明るい斑点と暗い層が，交互に積重なっていることから，この試料がXXXAの成分を持ったSm_5Ni_{19}であることが判る。しかし中央部では，この積重なりに乱れが生じ，それから左側には白い斑点7列のSm_9Ni_{39}が1ブロック平行連晶しているのが見られるであろう。平賀ら[19]は$SmCo_5$とSm_2Co_{17}を基とした永久磁石材料を電顕で観察して，焼結磁石では両成分粒子がどのように配向しているか，またその粒界がどのようになっているか詳しく調べた。



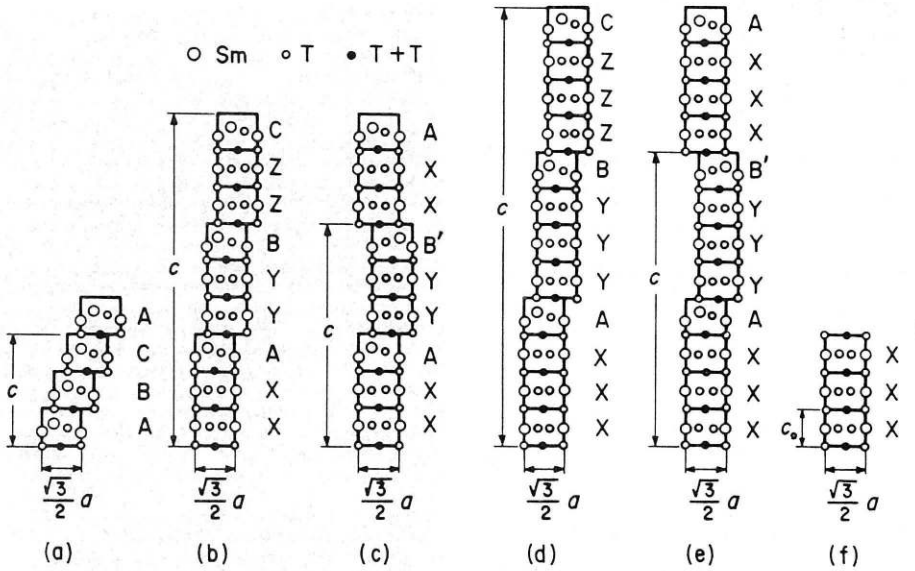
第6図　σ相の電顕写真[13]
(Ishimasa, T., Kitano, Y. and Komura, Y., (1981), J. Solid State Chem., 36, 74)

Sm-Co合金をしのぐ磁石材料として日本で発明されて大きな話題となったものにNd-Fe-B系化合物がある。この物質は住友特殊金属，佐川ら[20]により開発され，高い性能と経済性の故に大きな注目を集めている。主材料の$Nd_2Fe_{14}B$はR_2Fe_{17}(R：軽希土類)から出発して，磁気的性質の向上を探索しているうちに見つかったものである。その構造は，正方晶$P4_2/mnm$で単位格子中に4分子の$Nd_2Fe_{14}B$が含まれている[21]。第9図で見られるように，この構造の56個のFe原子中52原子は2重の6角形のネットワークを形成し，前述のσ相に現われた原子配列に極めてよく似ている。残りのFeと，NdおよびB原子はこのσ相類似ネットワークの中間に位置している。$Nd_2Fe_{14}B$を主原料とする焼結磁石の高い磁気特性を示す原因を究明するため，平賀ら[22]は透過電顕による詳細な研究を行った。磁石材料の熱処理によって，母相($Nd_2Fe_{14}B$)粒界の平滑化がはっきりと観察され，彼らはこれが高い保磁力の主原因だとした。

周期的な結晶には原理的に存在しない5回対称を示すシャープな回折斑点を与える物質が最近発見されて，世界の学界に大きな反響を呼んだ[23]。これは，溶融状態から急冷したAl-14at%Mn合金の電子回折図形に見出され，その後Alをベースにしたいくつかの合金にも，その存在が確認された。これらの物質は，原子の並び方は非周期的であるが，多次元空間では規則配列をとることから準結晶(quasicrystal)と呼ばれている。このような物質を高分解能電顕で観察して，その構

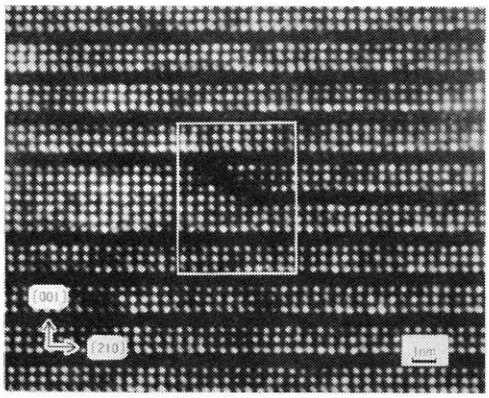
第2表　Sm-T(T：Co，Ni)化合物の構造一覧表

化合物	Ramsdellの記号	空間群	積層順序
SmT_2	3〔0，1〕C	Fd 3m	ABC
SmT_3	3〔1，1〕R	R$\bar{3}$m	〔XA〕〔YB〕〔ZC〕
Sm_2T_7	2〔2，1〕H	P6_3/mmc	〔XXA〕〔YYB′〕
Sm_2T_7	3〔2，1〕R	R$\bar{3}$m	〔XXA〕〔YYB〕〔ZZC〕
Sm_5T_{19}	2〔3，1〕H	P6_3/mmc	〔XXXA〕〔YYYB′〕
Sm_5T_{19}	3〔3，1〕R	R$\bar{3}$m	〔XXXA〕〔YYYB〕〔ZZZC〕
SmT_5	1〔1，0〕H	P6/mmm	X

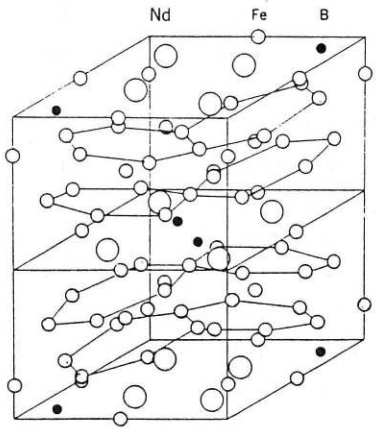


第7図　Sm—T（T：Co, Ni）化合物の構造

(a) SmT_2, (b) Sm_2T_7 3 R, (c) Sm_2T_7 2 H, (d) Sm_5T_{19} 3 R, (e) Sm_5T_{19} 2 H, (f) SmT_5



第8図　Sm_5Ni_{19}の電顕像[18]
(Takeda, S., Horikoshi, H. and Komura, Y., (1983), J. Microscopy, 129, 347)



第9図　$Nd_2Fe_{14}B$ の結晶構造

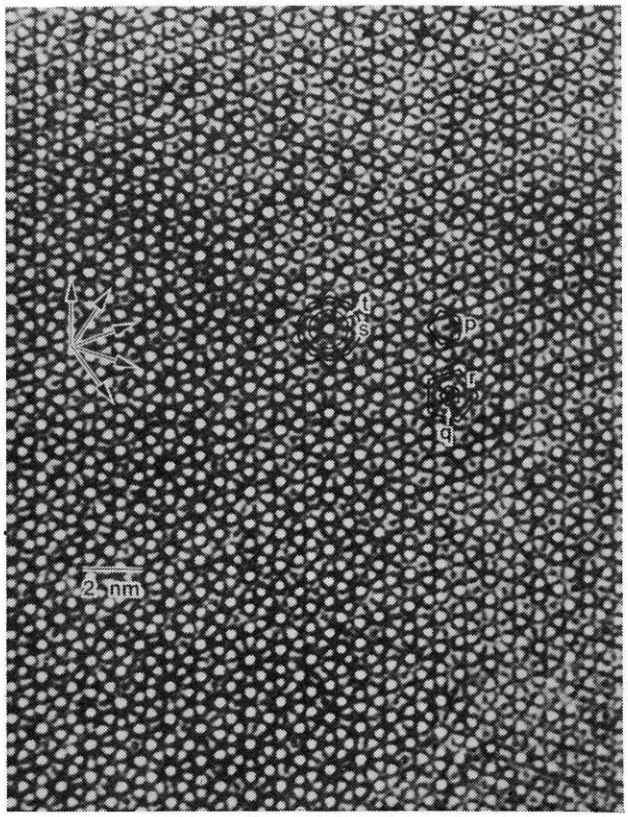
造を解明しようという試みが平賀ら[24]によって行われた。彼らは見事な電顕像を撮影して，その写真（第10図）が3次元ペンローズ・タイリング・モデルとよく一致することを見いだしている。この方面に関する我が国の研究者の寄与は極めて大きい[25]。

Mn-Ge系には，いくつかの金属間化合物の存在が知られているが，その中のMn_5Ge_2には低温型と高温型があり，高温型（ζ相）は古くからNiAs型に似た構造と言われていた。電通大大山ら[26]は粉末X線写真から，Ni_2In型と密接に関連した構造であり，三方晶系でc軸長が13Åと算定した。小村ら[27]は単結晶によるX線解析から，a＝7.2Å，c＝39.2Åと更に長い格子定数を与えた。しかし彼らはこの単結晶の解析結果に，いくつかの負の温度因子が存在することや，R因子が10%以下に下がらないことに疑問をもち，試料の制限視野電子回折，電顕観察を行った所，c≒13Åとc≒39Åの2種類の結晶の平行連晶であることが判明した[28]。そこで，c＝39Åの純粋単結晶を

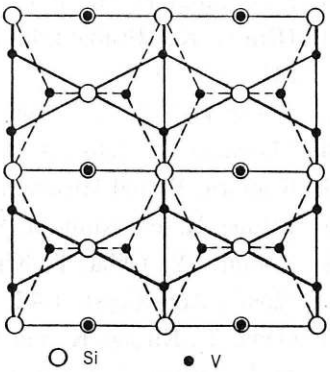
用いて精密構造解析を行ってR＝5.5%まで下げることが出来た[29]。また広島大大庭，木舩ら[30]は，上記のデータと混合結晶の強度値を使ってc＝13Åをもつ結晶の反射強度を算定し，構造を解析した所，この結晶の構造はc＝39Åをもつ結晶の構造を3分割して，原子位置を平均化した配列に近いことが結論された。X線解析と電顕像の併用による構造解析の成功例の1つと言えよう。

超伝導を示す金属間化合物の中で，A15型(Cr_3Si型)に結晶するものにV_3SiやNb_3Siなどがある。結晶は立方晶系で，主軸に沿った投影図が第11図に示されている(単位格子4個をつらねて描いてある)。点線と実線の高さの異なる2枚の6角網目の丁度中間に，V(またはNb)原子がこれらの面を結びつけるように存在している。V(Nb)の配位数は14，Siのそれは12であり，σ相などと同様，四面体的詰込み構造といえよう。これらの化合物の超伝導性解明のため，X線解析による詳細な電子密度分布も求められている[31]。東北大小野塚ら[32]は，電顕により，低温で正方晶系に相転移する時の前駆現象をその場観察した。我が国における極低温下での高分解能電顕直接観察の試みの嚆矢と言えよう。

東北大岩崎らは，Mg_3In[33]，PdZn[34]，γ-AgZn，γ-CuZn[35]等の金属間化合物について，高圧下の相変態をX線回折により調べた。小型のダイアモンドアンビルを使った粉末X線回折による構造変化をさぐる実験として，世界をリードする研究であった。さらに甲南大中西ら[36]の貴金属基形状記憶合金β相Ag-Cu-Znの変調構造と相分離に関する研究，東北大本間ら[37]の全方位形状記憶合金Ti-Niに関する研究，九大岡崎ら[38]によるFe_7Se_8の空孔の配列による規則格子構造に関する



第10図　Al-Mn-Si準結晶の電顕像[24]
(Hirage, K., Hirabayashi, M., Inoue, A. and Masumoto, T., (1987), J. Microscopy, 146, 245)



第11図　V_3Siの結晶構造

研究や，阪大稔野ら[39]のフィールドイオン顕微鏡による Ni_4Mo の規則構造領域の観察，九大沖，桑野らの Pd-Ce 化合物の長周期規則構造に関する研究[40]や，混合原子価を示す CeBi の圧力効果[41]など活発な研究が沢山ある。しかし金属間化合物は，その種類も多く変化に富んでいるので，この他にもなお相当数の研究が我が国で行われているものと思われる。

(文　献)

1) Friauf, J. B.,(1927), J. Amer. Chem. Soc., **49**, 3107.
2) Laves, F. and Witte, H.,(1935), Metallwirtschaft, **14**, 645.
3) Laves, F. and Witte, H.,(1936), Metallwirtschaft, **15**, 15, 840.
4) Komura, Y., Mitarai, M., Nakaue, A. and Tsujimoto, S.,(1972), Acta Cryst., B**28**, 976.
5) Komura, Y. and Kitano, Y.,(1977), Acta Cryst., B**33**, 2496.
6) Komura, Y. and Tokunaga, K.,(1980), Acta Cryst., B**36**, 1548.
7) Bak, P.,(1986), Phys. Today, **39**, 38.
8) Onozuka, T., Yamaguchi, S., and Hirabayashi, M.,(1973), J. Appl. Cryst., **6**, 273.
9) Watanabe, Y., Fujinaga, Y. and Iwasaki, H.,(1983), Acta Cryst., B**39**, 306.
10) Watanabe, Y. and Iwasaki, H.,(1984), Acta Cryst., B**40**, 373.
11) Shoemaker, D. P. and Bergman, B. G.,(1954), Acta Cryst., **7**, 857.
12) Komura, Y., Sly, W. G. and Shoemaker, D. P.,(1960), Acta Cryst., **13**, 575.
13) Ishimasa, T., Kitano, Y. and Komura, Y.,(1981), J. Solid State Chem., **36**, 74.
14) Ishimasa, T.,(1981), J. Sci. Hiroshima Univ., A**45**, 29.
15) Hiraga, K., Yamamoto, T. and Hirabayashi, M.,(1983), Trans. JIM, **24**, 421.
16) 北野，小村，(1981)，電子顕微鏡，**20**, 101.
17) Komura, Y., Takeda, S. and Kitano, Y.,(1981), Sci. Report RITU, A**29**, S1, 13.
18) Takeda, S., Horikoshi, H. and Komura, Y.,(1983), J. Microscopy, **129**, 347.
19) Hiraga, K., Hirabayashi, M. and Ishigaki, N.,(1986), J. Microscopy, **142**, 201.
20) 佐川，(1985)，応用磁気学会誌，**9**, 25,(総合報告).
21) Herbst, J. F., Croat, J. J., Pinkerton, F. E. and Yelon, W. B.,(1984), Phys. Rev., B**29**, 4176.
22) Hiraga, K., Hirabayashi, M., Sagawa, M. and Matsuura, Y.,(1985), Jpn. J. Appl. Phys., **24**, 699.
23) Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. and Cahn, J. W.,(1984), Phys. Rev., Lett., **53**, 1951.
24) Hiraga, K., Hirabayashi, M., Inoue, A. and Masumoto, T.,(1987), J. Microscopy, **146**, 245.
25) 日本金属学会会報，(1986), **25**, No2,「準結晶の構造と物性」特集.
26) Ohoyama, T.,(1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 1995.
27) Komura, Y. and Hirayama, H.,(1981), Acta Cryst., A**37**, C184.
28) Kifune, K. and Komura, Y.,(1986), Cryst. Res. Technol., **21**, 1229.
29) Komura, Y., Ohba, T., Kifune, K., Hirayama, H., Tagai, T., Yamada, N. and Ohoyama, (1987), Acta Cryst., C**43**, 7.
30) Ohba, T., Kifune, K. and Komura, Y.,(1987), Acta Cryst., B**43**, 489.
31) Staudenmann, J.-L.(1978), Solid State Comm., **26**, 461.
32) Onozuka, T., Yamamoto, T. and Hirabayashi, M.,(1984), Sci. Rep. RITU, A**32**, 21.
33) Iwasaki, H., Watanabe, Y. and Ogawa, S.,(1974), J. Appl. Cryst., **7**, 611
34) Iwasaki, H.,(1980), Acta Cryst., A**36**, 299.

35) Iwasaki, H. and Okada, M.,(1980), Acta Cryst., B**36**, 1762.
36) Murakami, Y., Kachi, S. and Nakanishi, N.,(1984), Acta Metall., **32**, 629.
37) Kainuma, R., Matsumoto, M. and Honma, T.,(1986), Proc. Int. Conf. Marten. Transf., 717.
38) Okazaki, A.,(1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 1162.
39) Yamamoto, M., Futamoto, M. Nenno, S. and Nakamura, S.,(1974), J. Phys. Soc. Jpn., **36**, 1330.
40) Kuwano, N. Higo, S. Yamamoto, K., Oki, K. and Eguchi, T., (1985), Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L663.
41) Leger, J. M., Oki, K., Rossat-Mignod, J. and Vogt, O.,(1985), J. Physique, **46**, 889.

4．マルテンサイト変態の結晶学

西山善次，清水謙一

(1) 黎明期

本多光太郎先生がマルテンサイト（以下Mと略）の本性の結晶学的究明に目を向け始められたのは1925年頃である。まず本多と関戸信吉のX線回折による研究[1]によると，焼き入れ炭素鋼のMは体心正方晶（bct）であり，その軸比 c/a はほぼ1.06であった。軸比が含有炭素量に依存することはその時はまだわからなかった。また熱処理によっては体心立方晶（bcc）のMも観察された。それを β マルテンサイトと称し，前者のbctのものを α マルテンサイトと称した。なお，本多は大沢興美および関戸とともに試料内に未変態のまま残留するオーステナイト（fcc）の分布を調べている。

(2) 第2次世界戦争前後（1930年頃～1950年頃）

その後，本多と西山[2]はbct Mの軸比 c/a は含有炭素量にほぼ比例して増加することをX線回折で確認したが，その比例関係は特殊金属元素を加えてもほとんど同様であった。ただ後になり，Alを添加すると軸比が異常に大きい場合のあることを報告している[3]。しかし，その頃は戦争直後で物資が思うように入手できなかったので，あるいは何かの誤差によるものではないかとも考えられていた（最近の研究では誤差ではないことがわかり，軸比異常の理由も明らかにされている）。

炭素を含有する鋼を焼き入れた場合にbct Mが生成する理由について西山[4]は検討を加え，炭素原子がFe原子で構成するbcc格子の四面体（T）位置に浸入することによると解釈した。そのT位置を全部占めるほどに炭素原子は多くないので，いずれ統計的に分布していると考えられていたが，それについて里洋[5]（当時東北大金研，現米国Purdue大）は検討を加え，炭素原子が規則配列をするという考えで整理した。

また，西山[6]はbccのMは炭素量の少ない場合に生成するだけでなく，100℃附近に焼きもどすことによってもbctから変わることを認め，その後も検討を加えている[7]。さらに，西山[8]は応力を加えることによってもMが生成することを認めた。

母相（fcc γ）と生成相（bcc α）の結晶方位関係がM変態機構と重要なかかわりあいをもつことに

ついて，庄司彦六[9]は早くから注目し，純鉄を用い，常温での α 相単結晶とそれを960℃に加熱して得た多結晶の γ 相との間の結晶方位関係をX線回折で調べている。それによると，あまり一貫していないが，Bain関係ともKurdjumov-Sachsの関係とも一致しなかった。その後西山[10]はFe-30%Ni合金の γ 単結晶を用い，これを液体空気中に入れて冷却して得た α 相(M)の兄弟晶との結晶方位関係をX線回折で調べた。その結果，$(111)_\gamma // (011)_\alpha$，$[\bar{2}11]_\gamma // [01\bar{1}]_\alpha$ の関係を得た。これはその後一般にN関係と称されている。KurdjumovとSachsが1.4%C鋼を用いて得たK-S関係の $(111)_\gamma // (011)_\alpha$，$[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$（$\alpha'$：bct）とは平行面は一致するが，その面内の方向については5°あまりの差がある。

また，西山[11]はCo-30%Ni合金のfccの γ 単結晶より生成したと思われるhcpの ε 相の方位をX線回折で決定し，$(111)_\gamma // (0001)_\varepsilon$，$[\bar{2}11]_\gamma // [1\bar{1}00]_\varepsilon$ の関係を得た。この結果に検討を加えて，以前に庄司[12]が提案した説，すなわちfcc → hcp変態は原子層 $(111)_\gamma$ を2層づつ固着してその面に沿い $[\bar{2}11]_\gamma$ 方向にすべりを起こすことによって行われるという考えに一致することを指摘した。なお，この合金については，その後竹内栄と本間敏夫[13]が変態の伝播過程および変態レリーフの微細構造について詳細な観察を行った。

上述のMの回折実験において，いつも観察されていたことであるが，Mから得たX線回折線はつねに幅拡がりをもっていた。それはM結晶の粒径が細かいことのほかに内部ひずみがあるためと以前から推測されていたことであるが，これに関して西山は湯川玄之助および土居通安[14]と改めて実験を行った。すなわち多量の炭素を含んでいて，正方性による回折線の分裂が大きいAl鋼について，回折線の強度変化と幅拡がりの度合いを測定し，焼き入れたままのbct Mでは浸入炭素原子が短範囲の格子ひずみの原因となり，c軸方向に原子変位の大きいことを推論した。また，100℃附近に焼きもどしたものでは，そのひずみが著しく減少していた。なお，X線吸収スペクトルのK吸収端近くの微細構造も焼き入れ鋼では著しくつぶれ，内部ひずみの存在を肯定する結果になっていた。内部ひずみのX線回折法による解析はその後も佐藤進一(現北大工)とともに続けられた。

(3)　戦後から最近までの研究進捗状況

戦後の物資窮乏時代もやがて終りを告げようという1950年代に入ってM変態の結晶学的研究は大きく進展し始めた。すなわち，変態機構に関連して，WechslerらおよびBowlesらにより，いわゆる現象論が，そして鈴木秀次[15](前東北大，東大，現東京工科大)により転位論が発表され，それらの妥当性をめぐって活発な研究が行われるようになったからである。現象論においては，母相とM相の格子定数およびM相内の格子不変変形の面指数がわかれば，形状変化のシアー面(晶癖面)およびその方向と量，格子不変変形の方向と量，ならびに母相とM相との結晶方位関係などがすべて計算によって求めることができる。そのため，それら現象論と転位論の発表後の約15年は格子不変変形の実験的検証ならびにそれらの理論から計算した変態の結晶学と実験的に求めたものとの比較が活発に行われた。西山と清水[16]は電子顕微鏡(以下電顕と略)のレプリカ法によりFe-CおよびFe-Ni合金のM晶内に格子不変変形の起きていることを確認した。

丁度その頃，Heidenreich, BollmannおよびHirschらがそれぞれAl合金，18-8不銹鋼およびAlの電顕観察用の実物薄膜試料を作製することに成功し，それら金属中の微細な析出物および転位などの格子欠陥の直接観察を行った。それらの成功を契機にして，金属組織の研究者は一斉に実物薄膜試料による電顕直接観察を始めた。M変態研究の分野も例外ではなく，西山と清水はいち早く各種鉄合金のMを直接観察し，矢継ぎ早に内部双晶および転位の存在を認めた[17]。

実物薄膜試料の電顕直接観察法に関して，西山が文部省科研費の補助を受けて，1959年から3年間にわたり総合研究班を組織し，その普及発展に努めたことは記録しておく必要があろう。こ

の研究班は日本金属学会・鉄鋼協会関西支部の下部組織であった電子顕微鏡活用研究会を母体としたため，初めの1年間は関西地区の電気化学者が中心になって電解研磨法と化学研磨法の開発に，2年目は組織を全国に拡げて金属組織研究者による各種金属の微細構造の観察に，最後の3年目は電顕像コントラストと電子回折図形の解釈に中心をおいて，協同研究が進められた。2年目からは回折結晶学関係の上田良二，小川四郎，柿木二郎たちも参加した。この総合研究班の活動は，その後の電顕直接観察法による研究の発展に大きく寄与したと思われる。

前述したように，西山と佐藤[18]はX線回折線の幅拡がりをフーリエ解析するなどして，M晶内のひずみを詳細に調べていたが，このX線回折法においては，微細なM晶の一つ一つから回折図形を得ることが困難であり，また組織と対応させることができないため，実物薄膜試料の電顕直接観察法が普及し始めてからのMの結晶学的研究は，電顕による組織観察と制限視野電子回折図形の解析によって行われることが多くなった。この電顕直接観察法の特徴をいかんなく発揮して，Mの微細構造と結晶構造との関係を明らかにした典型的な例がCu-Al合金であろう。この合金のMの結晶構造は三谷裕康(元大阪府大工，阪大工)と中西典彦(現甲南大理)[19]らがX線回折法によって調べていたが，不明の点があった。そこで西山は梶原節夫(現科技庁金材研)[20]とともに柿木二郎の協力を得て，その一つ一つのM晶内部から撮った電顕像および回折図形を詳細に解析し，多数の積層欠陥を含んだ18R型長周期積層構造の斜方晶格子であると同定して，その合金のM変態は母相の$D0_3$格子から斜方晶格子へのものとして，その変態機構を提案した。

そもそも西山がCu-Al合金のMを研究したのは，結晶構造が不明であった以外に，M変態は原子の連携運動による構造相転移であるから，隣接原子間の相関の異なる規則格子合金と純金属におけるM変態の結晶学の違いを明確にすれば，変態機構を解明できる可能性があると考えたからである。その手始めにCu-Al合金と純Tiを選び，前者については上述したとおりであるが，後者については岡宗雄(現鳥取大工)[21]の協力のもとに調べた。規則格子合金に関しては，その後も清水らとともにCu-SnおよびFe-Al-C合金についても調べた[22),23]。

西山が1965年に停年退職してから，清水がそのあとを継ぎ，他の種々の鉄合金および非鉄合金のMの結晶学に関して電顕直接観察を続けた。1970年以降，清水は機能性新素材として最近脚光を浴びている形状記憶合金が熱弾性型のM変態を基本としていることを大塚和弘(現筑波大物質工)とともに提案し[24]，その後もM変態と形状記憶効果および超弾性との関連を大塚および唯木次男(現阪大産研)とともに詳しく調べている。彼等はTi-Ni形状記憶合金のMはB19型に近い結晶構造をもつこと[25]，貴金属基の形状記憶合金のMは多くが長周期積層構造の斜方晶あるいは単斜晶格子であること[26]，2種類あるいは3種類の原子の規則配列および原子半径の違いのために理想的な稠密積層位置(a/3あるいは2a/3)からずれ，その結果9Rあるいは18R型長周期積層構造が斜方晶格子から単斜晶格子にひずんでいること[27]，また稠密積層位置からのずれが負荷応力の影響を受けるため，応力誘起M相の結晶構造が熱誘起のものと若干異なること[28]を明らかにするなどして，形状記憶合金の材料開発にも多くの寄与をしている。最近にいたり，清水はMの結晶構造および形態におよぼす静水圧および磁場の効果も調べる[29]など，M変態の結晶学的研究は現在も活発に続けられている。

以上は本多先生と西山のグループによる研究の経過であるが，最近においては，そのほかにもM変態の起源に関する格子力学的研究が鈴木哲郎(現筑波大物理工)[30]，山田安定(現東大物性研)[31]，永沢耿(現奈良女子大理)[32]，前出中西らにより，形状記憶合金のMの結晶構造と変態過程が藤田英一と大嶋隆一郎(ともに現阪大基礎工)[33]および稔野宗次と佐分利敏雄(ともに現阪大工)[34]らにより，また鉄系合金のMの形態と方位関係が田村今男と牧正志(ともに現京大工)[35]および森勉(現東工大総理工)[36]らにより行われていて，日本におけるM変態結晶学の研究は世界の学界をリードしている。このことは，この10年間に「マルテンサイト変態国際会議」[37),38]が2度も日

西山善次先生と G.V.Kurdjumov 先生
1976年神戸で開かれた日本金属学会第Ⅰ回小規模国際シンポジウム（JIMIS-Ⅰ）
「マルテンサイト変態の新しい観点」の会議にて

本(神戸，奈良)で開催されたことからでも伺い知ることができる。

(文　献)

1) 本多光太郎，関戸信吉，(1927)，金属の研究，**5**, 380.
2) 本多光太郎，西山善次，(1932)，金属の研究，**10**, 1.
3) 西山善次，土居通安(1944)，日本金属学会誌，**8**, 305.
4) 西山善次，(1936)，金属の研究，**13**, 37.
5) 里　洋，(1953)，日本金属学会誌，**17**, 601, 605.
6) 西山善次，(1936)，金属の研究，**13**, 83.
7) 西山善次，(1951)，日本金属学会誌，**15A**, 118, 149, 422.
8) 西山善次，(1936)，金属の研究，**13**, 261.
9) 庄司彦六，(1932)，金属の研究，**9**, 292.
10) 西山善次，(1934)，金属の研究，**11**, 561.
11) 西山善次，(1936)，金属の研究，**13**, 300.
12) Shoji, H.,(1931), Zeits. f. Krist., **77**, 381.
13) 竹内栄，本間敏夫，(1955)，日本金属学会誌，**19**, 652.
14) Nishiyama, Z., Yukawa, I. and Doi, M.,(1951), Mem. Inst. Sci. & Ind. Res., Osaka Univ., **7**, 64.
15) Suzuki, H.,(1954), Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., **A6**, 30.
16) Nishiyama, Z. and Shimizu, K.,(1956), J. Electronmicroscopy, **4**, 51.
17) Shimizu, K.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17**, 508.
18) Sato, S.,(1962), Jap. J. Appl. Phys., **1**, 210.
19) 三谷裕康，中西典彦，(1961)，日本金属学会誌，**25**, 639.
20) Nishiyama, Z. and Kajiwara, S.,(1963), Jap. J. Appl. Phys., **2**, 478.

21) 西山善次，岡宗雄，中川洋，(1965)，日本金属学会誌 **29**, 133, 139.
22) 西山善次，清水謙一，森川博文，(1968)，日本金属会誌，**32**, 111, 116, 123.
23) 西山善次，清水謙一，原田昌幸，(1969)，日本金属学会誌，**33**, 871.
24) Otsuka, K. and Shimizu, K.,(1970)，Scripta Met., **4**, 469.
25) Ostuka, K., Sawamura, T. and Shimizu, K.,(1971)，Phys. Stat. Sol., **5**, 457.
26) Ostuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K.,(1979), Acta Met., **27**, 585.
27) Tadaki, T., Tokoro, M. and Shimizu, K.,(1975)，Trans. Jpn. Inst. Metals, **16**, 285.
28) Otsuka, K., Tokonami, M., Shimizu, K., Iwata, Y. and Shibuya, I.,(1979), Acta Met., **27**, 965.
29) 清水謙一，(1986)，日本金属学会会報，**25**, 392
30) 鈴木哲郎，(1982)，日本金属学会会報，**21**, 322.
31) 山田安定，(1986)，日本金属学会会報，**25**, 697.
32) 中西典彦・永沢耿，(1984)，日本金属学会会報，**23**, 3.
33) Sugiyama, M., Oshima, R. and Fujita, F. E.,(1986)，Trans. Jpn. Inst. Metals, **10**, 719.
34) Saburi, T. and Nenno, S.,(1986)，Proc. Intern'l. Conf. on Martensitic Transformation (ICOMAT-86), Nara, p. 671.
35) Maki, T. and Tamura, I.,(1986)，*ibid*., p. 963.
36) Sato, A., Kato, M., Sunaga, Y., Miyazaki, T. and Mori, T.,(1980)，Acta Met., **28**, 367.
37) Proc. ICOMAT-76(JIMIS-1)，(1976), Kobe.
38) Proc. ICOMAT-86,(1986), Nara.

5．磁　性　体

藤原　浩，桜井醇児

(1)　我が国の磁性体研究の足固め

我が国の磁性研究は長岡半太郎の磁気ひずみの研究に始まり，最初の論文は1888年[1]に出されているので，その歴史は100年前にさかのぼる。その後，長岡・本多・茅ら(しばしば本多スクールといわれている)の流れの中で，永久磁石材料を含めて結晶からみた強磁性体の実験研究は確固たる地位を築いていく。従って，まず特に鉄，ニッケル，コバルトについてその流れを追ってみる。

1．永久磁石材料の夜明け

1930年代までに，今日の永久磁石の源となる材料が我が国で開発された。まず当時の合金磁石としては画期的に大きい$(BH)_{max}$を持つK. S.鋼が論文としては1920年[2]に発表された。これはマルテンサイト変態を利用した焼入型永久磁石材料である。なおK. S.は住友吉佐衛門の名の頭文字である。次いで析出型合金としてM. K.鋼(鉄－ニッケル－アルミ)が1932年[3]に，新K. S.鋼(鉄－ニッケル－チタン)が1934年[4]に発表され，現在のアルニコ磁石の基礎を作った。またコバルトフェライトの開発の結果酸化物磁石(OP磁石)としての実用化が発表されたのが1933年[5]であり，

フェライト研究の緒につくと共にその後の磁場中冷却効果などの研究につながっていく。化合物磁石は結晶磁気異方性の大きさの問題ともつながり，今日の強力な希土類磁石の開発にも大きく寄与しているといえよう。

2．単結晶試料による磁性の研究のスタート

結晶と言うと理論計算も含めて普通単結晶を意味するし，最近は中性子回折実験なども含めて単結晶試料による磁性の研究の重要性がますます高まってきている。ここでは，単結晶試料を用いての磁性研究(磁化，結晶磁気異方性，磁歪，電流磁気効果など)の始まりを中心にまとめる。

2.1　磁化(曲線)

我が国の単結晶試料による磁化(曲線)の測定は最初1926年[6]鉄(本多・茅)について，1928年ニッケル[7](茅)，コバルト[8](茅)について報告された。これらの測定(測定温度は室温)は1925年に開始されたそうである。同じく1928年[9]に鉄の高温における磁化の報告がある。単結晶製作法からすると鉄は再結晶法のうちの歪焼鈍法で作られ，ニッケル，コバルトはブリッジマン法で作られている。なお，鉄，コバルト共温度による結晶変態を起すが，コバルトの面心立方↔稠密六方の変態は1926年[10]我が国で(増本)明らかにされている。

単結晶製作上同じく再結晶法歪焼鈍法だが固定炉でなく移動炉の方法で，鉄の単結晶化を行なわせた報告があり[11](藤原・辰本)，しかもこの場合重要なのは試料の軸，面方向に要求する結晶方位を持たすようにしたことである[12]。

2.2　結晶磁気異方性

前述の鉄[6]，ニッケル[7]，コバルト[8]単結晶の各結晶軸方向の磁化曲線から，室温での磁化容易軸はそれぞれ〈100〉，〈111〉，〈0001〉軸であることが分かり，即ち結晶磁気異方性の研究にもなっており，ほとんどの磁性の本に載っている。これらの研究では，各主要結晶面に垂直，平行な磁化成分を面内の或る結晶軸から角度の関数として描いてあるが，その結果は今日いうところのトルク曲線に対応したものになっており，そのまゝ異方性の論文になっている。

2.3　磁歪

我が国の磁性研究が長岡の磁気ひずみで始まったことは既に述べたが，鉄，ニッケル，コバルトの磁化による長さの変化として発表されたのは1894年[13]である。本格的に単結晶試料で磁歪の測定結果が発表されたのは，1926年[14](本多・増山)，1936年[15](茅・高木秀)の鉄，1928年[16](増山)のニッケル，1929年[17](西山)のコバルトがある。当時の世界年代別単結晶製作技術[18]をみても1926年という年代は本格的測定の極くまだ初期であり，我が国の研究水準のほどが偲ばれまことにすばらしい。

2.4　電流磁気効果

電流を通じた試料に磁界を加えると電位差の変化がおこる。これを温度勾配の変化と併せて電流磁気効果と呼んでいるが[19]，電位差変化には磁気抵抗効果とホール効果とがある。

磁気抵抗効果は，磁歪などと同じく単結晶製作時の初期に測定されており，ニッケルが1928年[20](茅)，鉄は1940年[21](白川)に発表されている。磁気異方性(異方性エネルギー)，磁歪(長さの相対変化)，磁気抵抗効果(抵抗の相対変化)などは，結晶の対称性を考慮した上で，自発磁化ならびに測定方向の結晶軸とのなす角の方向余弦で展開するのだが[22]，結局その展開係数，例えば結晶磁気異方性定数が物質定数となる。単結晶を用いての測定の意義の一つがここにある。

一方ホール効果は我が国では案外おそく，鉄，ニッケル共1962年[23]まとめて報告された(岡本)。また単結晶試料というとすぐ異方性とくるが，正常，異常ホール効果ともに異方性を明確に認めたのは1968年[24](平岡)である。

3．理論

本格的な物性理論としての磁性理論が確立される1950年代にも幾つかの芽生えはあり，自発磁

化の理論の世界的な体系化の中にあって，1932年[25]の広根・彦坂の強磁性理論，1941年[26]の高木豊の規則－不規則強磁性理論，1943年[27]の広根・宮原の半導体の強磁性についての論文などがある。また上記の著者の仕事を含めてハイゼンベルグ，ブロッホらの理論をまとめた著書が早くも1937年[28]，少しおくれて1947年[29),30]に出されている。

4．その他

4．1　**反磁性体**：多くの物質（反磁性体）の反磁性磁化率が1910年[31]本多により報告された。

4．2　**反強磁性体**：その後反強磁性に起因することが明らかにされた化合物の磁化率が1910年代[32]に測定されている。

4．3　**高圧下の磁化測定**：現在極端条件下の物性実験の進展が著しいが，1898年[33]既に長岡・本多は鉄，ニッケルの磁化を圧力下で測定している。題目が「磁歪について」なので見逃しやすいが示唆に富んだ論文である。

4．4　**磁歪**：強磁性体の自発磁化を考えるさい必ずでてくる磁域についての解説は村川[34]がまとめている。

(2)　物性科学としての磁性研究

1942年に組織された「物性論懇談会」，同じ年に発刊された「物性論研究」[35]と，磁性研究も物性論若しくは物性科学の中での体系を整えていく[30]。

1．理論

1950年代は，各種の磁気構造，磁気相互作用についての理論研究で我が国の研究者が指導的役割を果し，その後の地位を固めた時代であり，その中の幾つかをあげると，先ず磁性酸化物については，その種類が非常に多く，またその磁性も多岐にわたるので近寄り難い研究テーマと思われていた時もあるが，永宮らは[36]酸素イオンを介した鉄属イオン間の超交換相互作用の機構を明らかにし，これに基づいて磁気構造，磁化率さらに磁気共鳴の理論を確立した。次いで，吉森[37]は，国外の中性子回折実験研究により見い出されたMnO_2のスパイラル（スクリュー）磁気構造がいかなる機構により出現するかを理論的に解明した。

このように，反強磁性，スクリュー磁性などの本性が明らかにされていく一方，金属結晶の磁気相互作用の理論が，糟谷[38]，芳田[39]によって進められた。すなわち，原子内の不完全殻の磁気モーメントを担う電子と伝導電子とのs-d（またはs-f）相互作用を通して（伝導電子を媒介とする）遠く離れた原子間に磁気相互作用が働くとするもので，いわゆるRKKY相互作用である。これらスクリュー構造，RKKY相互作用は，その後の希土類の研究に計り知れない貢献をしたことはよく知られたところである。

1960年代に入ってからはさらに，磁性原子が希薄に金属中に固溶した場合の特徴ある磁性について近藤理論[40]が提出された。これは前述のs-d相互作用をもとに，伝導電子のフェルミオンとしての多体効果を取り入れ，電気抵抗の温度変化の異常性の出現を見事に説明したものである。また山下グループの鉄を始めとするバンド構造の計算，守谷の弱強磁性を含めた金属磁性の統一理論の組み立て，などが始まった。さらに，結晶の常磁性理論としての配位子場に関する貫入錯体についての小谷の理論[41]も忘れることはできない。

2．実験

以上の先駆的な理論研究と相まって，実験面でも多くのグループで精力的な研究が推し進められた。その数は余りにも多いのでその全ぼうを紹介することは出来ないが，例えば，東大飯田グループ，北大宮原グループの鉄属酸化物，東北大広根グループの硫化物，セレン化物，京大中村グループのインバー合金を含む各種合金の研究などであり，東大物性研の近角グループは薄膜を含む広い領域で研究を行った[42]。

(3) 再び単結晶について

(1) 2 でも述べたように我が国の単結晶製作の歴史は古く，その後化合物，合金とめざましいが[43]，単体のうち複雑な結晶であるマンガンについては，測定に十分な大きさの α-Mn の単結晶が昇華法によって1970[44]年に作られている。また，(1)4．3 に関連して単結晶試料を用いての高圧下の磁性研究[45]も最近では行なわれていることを付け加えておく。

(文　献)

1) Nagaoka, H.,(1888)，東大紀要，**2**；(1889), Phil. Mag., **V27**, 318.
2) Honda, K. and Saito, S.,(1920), Sci. Rep. Tohoku Univ., **9**, 417.
3) Mishima, T.,(1932), Ohm, **19**, 353.
4) Honda, K., Masumoto, H. and Shirakawa, Y.,(1934), Sci. Rep. Tohoku Univ., **23**, 365.
5) Kato, Y. and Takei, T.,(1933)，電気学会誌，**53**, 408.
6) Honda, K. and Kaya, S.,(1926), Sci. Rep. Tohoku Univ., **15**, 721.
7) Kaya, S.,(1928), *ibid*., **17**, 639.
8) Kaya, S.,(1928), *ibid*., **17**, 1157.
9) Honda, K., Masumoto, H. and Kaya, S.,(1928), *ibid*., **17**, 111.
10) Masumoto, H.,(1926), *ibid*., **15**, 449.
11) 藤原武夫，(1942)，広島文理科大学紀要，**12**, 169,(1944)，**13**, 235.
12) 藤原武夫，(1955)，日本物理学会誌，**10**, 355.
辰本英二，(1966)，単結晶作成法，日本物理学会編，p 150, 朝倉書店.
13) Nagaoka, H.,(1894), Wied. Ann., **53**, 487.
14) Honda, K. and Mashiyama Y.,(1926), Sci. Rep. Tohoku Univ., **15**, 755.
15) Kaya, S. and Takaki, H.,(1936), *ibid*., Anniversary Volume dedicated to Prof. K. Honda, Maruzen, Sendai.
16) Mashiyama, Y.,(1928), *ibid*., **17**, 945.
17) Nishiyama, Z.,(1929), *ibid*., **18**, 341.
18) 茅誠司，強磁性結晶体論，(1936)，科学文献抄 4，岩波書店.
19) 磁性体ハンドブック，18章，朝倉書店，1975.
20) Kaya, S.,(1928), Sci. Rep. Tohoku Univ., **17**, 1027.
21) Shirakawa, Y.,(1940), *ibid*., **29**, 132, 152
22) Birss, R. R., Symmetry and Magnetism, Series of Monographs on Selected Topics in Solid State Physics, vol 3, North-Holland Pub. Comp., 1066.
23) Okamoto, T.,(1962), J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. **A-II 26**, 11.
24) Hiraoka, T.,(1968), *ibid*., **32**, 153.
25) Hirone, T. and Hikosaka, T.,(1932), Z. Phys., **73**, 62.
26) Takagi, Y.,(1941), Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **23**, 44, 553.
27) 広根徳太郎，宮原将平，(1943)，日本数学物理学会誌,**17**, 92.
28) 武藤俊之助；強磁性の量子理論，(1936)，科学文献抄 1，岩波書店.
29) 宮原将平，(1947)，強磁性体論，自文堂.
30) 有山兼孝編物性論(2)，近代物理学全書，(1947)，第八巻，共立出版.
31) Honda, K.,(1910), Ann. Phys.(Leipzig), **30**, 1027.
32) Honda, K. *et al*.,(1965), through Morrish, A. H. The Physical Principle of Magnetism, p. 459, John Wiley and Sons, Inc.

33) Nagaoka, H. and Honda, K.,(1898), Phil. Mag. **V5, 46**, 261.
34) 村川絜　(1939), 日本数学物理学会誌, **13**, 150.
35) 日本の物理学史(上), (1978), 日本物理学会編, 東海大学出版部.
36) Nagamiya, T., Yoshida, K. and Kubo, R.,(1955), Adv. Phys., **4**, 1.
37) Yoshimori, A.,(1959), J. Phys. Soc. Jpn., **14**, 807.
38) Kasuya, T.,(1956), Prog. Theor. Phys., **16**, 45.
39) Yoshida, K.,(1957), Phys. Rev., **106**, 893.
40) Kondo, J.,(1964), Prog. Theor. Phys., **32**, 37.
41) Kotani, M.,(1960), Prog. Theor. Phys. Suppl., **No. 14**, 1.
42) 近角聰信：強磁性体の物理(上, 下), (1984), 物理学選書18, 裳華房.
43) 石川義和：応用磁気研究会資料第7号, 1967年12月日本学術振興会.
44) Yamada, T.,(1970), J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 1499.
45) Fujiwara, H., Kadomatsu, H., Tohma, K., Fujii, H. and Okamoto, T.,(1980), J. Magn. Mag. Mater., **21**, 262 ; Fujiwara, H., Kadomatsu, H. and Tohma, K., (1982), J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 1401.

6．磁気構造の研究

國　富　信　彦

(1)　初期の研究

日本の中性子回折の研究は1960年に日本原子力研究所に研究用原子炉JRR-2が完成し，ここに原研，東大物性研，電通研茨城支所が中性子回折装置を設置した時に始まった。当時JRR-2の稼働能率は極めて悪く，職員の勤務時間に合わせて昼間しか運転されなかったが，それでも原子炉の運転開始を待ちかねたように活発な研究が開始された。このころの装置は弾性散乱のみしか測れない2軸型中性子回折装置であったが，磁気散乱を利用した磁気構造の解析は中性子回折の最大の特徴であったので，特に原研と電通研の研究はこれに重点がおかれていた。

1961年，国際磁気結晶学会が京都で開催されたが，ここでは特に中性子回折に関する分科が設けられ，多くの著名な中性子散乱の研究者が先進諸国から来日し，まだ黎明期であった日本の中性子回折の研究に非常に大きな刺激を与えた。また，この会議では日本最初の中性子回折装置についての2篇の報告[1),2)]のほかにUFe_2の磁気散乱の測定が報告されたが，これが日本の原子炉による中性子回折研究の最初の報告である[3)]。

この学会を契機として，原子炉の運転効率の悪さといった悪条件にも拘らず，中性子回折による磁気構造の研究は続々と行われるようになった。このなかで，初めて国際的に通用する磁気構造の研究であるMnTeの反強磁性構造の決定が原研の研究者によって行われた[4)]。また，電通研の研究者達は，国内では初めて偏極中性子を作ることに成功し，フェリ磁性体の磁気構造の解析に成功した[5)]。

しかし，残念なことに電通研では研究所の方針として中性子回折の研究をとりやめることとな

り，1965年には装置も原子炉から撤収することとなった。これに代わって物性研は当初は核散乱を用いた結晶構造解析を研究の主目標としていたが，やがては磁気散乱に力を注ぐようになり，原研とならんでCr合金[6),7)]やfcc-Fe合金の反強磁性構造の研究を行い[8)]，やがてこの2つの研究所からは優れた研究結果が発表されるようになった。

また，京都大学原子炉実験所のKUR原子炉にも1964年には2台の中性子回折装置が設置されたが，その内の1台は偏極中性子も用いることができ，磁気構造の解析に使われるようになった[9)]。

そのころから，新たに原研のJRR-3原子炉が中性子回折の研究に開放されるようになったが，この原子炉は天然ウランを核燃料としているために中性子線束がJRR-2よりも1桁低く，非弾性散乱による研究には不向きであった。そのため，ここには弾性散乱測定用の中性子回折装置のみがとりつけられることとなり，まず東北大学金属材料研究所，大阪大学理学部，原研の三者共同の中性子回折装置が設置された。この装置は化合物と金属合金の磁気構造の解析にもちいられ，これによって国内での磁気構造の研究態勢はかなり整備された。この装置によって，金研のグループは主にNiAs型化合物の磁気構造の研究を行い[10)]，阪大理学部のグループは金属合金の磁気構造の研究を行った。特に後者によるαMnの磁気構造の研究は日本で行われた中性子回折の研究としては始めて国際会議で招待講演として発表され[11)]，このころからこの分野での日本の研究は漸く国際的に認知されるようになった。

(2)　日本の研究の特徴

しかし，世界的な視点で見ると日本における磁気構造の研究の開始はいささか遅きに過ぎた憾がある。そもそも磁気構造の研究の面白さは始めには予想もされていなかった新しいタイプの磁気構造が発見され，その出現の理由を説明しようとして新しい理論が組み上げられてゆく所にあるが，強磁性体，フェリ磁性体，反強磁性体についての先駆的研究はすでに1949年から1951年にかけてShullらによって行われ，ヘリカル構造，サイン型構造，それらが複合した長周期磁気構造も日本がスタートラインについた1962年にはKoehlerらによって殆ど発見されていた。要するに日本の研究態勢が整う前に既に革命的な仕事はやり尽くされてしまっていたといえる。

さらに原研や京大原子炉実験所といった原子炉運転の機関には，諸外国の原子力研究所とは異なった事情があって，原子炉の稼働率が容易には上昇しないこともあって，日本の中性子回折と散乱の研究の進展は大きな障害に直面し，このため日本には研究テーマと試料を持ちながら中性子を持たない中性子回折の研究者が多く存在するようになった。

このような大きいフラストレーションを抱えた状況のもとで，日本の研究者がとった態度は凡そつぎの3つに大別できる。

(I)海外への流出

中性子回折の研究に強い意欲を持ちながら中性子に飢えていた研究者にとって，もっとも直接的にその飢餓を癒す方法は国外の中性子源を用いることであった。このようにして海外に出ていった研究者は非常に多くの数に上り，アメリカの研究者のなかには日曜日などには炉室の中で働いているのは日本人だけといった所も見られた程であった。

このような日本人研究者は外国の研究所で「外人部隊」として働いたわけであるが，その人達の上げた成果は目ざましいものがあった。例えば，チョークリバーでBrockhouseと行った渡辺浩のスピン波光学分枝の観測[12)]，坂本正誠の水の分子振動の研究[13)]，山田安定がMITでShullと行ったFeの磁気形状因子の研究[14)]，岡崎篤がTurberfield等とハーウェルで行った反強磁性スピン波の研究[15)]などは今も価値を持っている業績である。

海外進出の最も顕著な例は白根元，阿閉正夫のように海外に永住するケースであろう。とくに

白根の場合には，ウェスチングハウスとブルックヘブンの2つの研究所の原子炉を使い主として相変態の研究で優れた業績を挙げたが，磁性の分野でも大きな業績をあげ，現在でも米国中性子散乱研究の重鎮の地位を占めている。

このように，国外の中性子源を使い海外で仕事をするという傾向はいまも日本の中性子散乱研究者の特徴である。しかし，かつては日本人研究者はいはば「外人部隊」として国外の研究機関に雇われ，先方のリーダシップのもとに働いたのに過ぎなかったが，現在では対等の立場での協力研究が盛んに進められており，日米，日仏，日英等の共同研究プロジェクトが推進され，毎年数多くの研究者が海外に中性子源の利用にでかけて大きい成果を挙げている。

例えば，物性研究所ではブルックヘブン国立研究所のHFBR原子炉に偏極中性子分光器を設置しここで数多くの研究を推進しているし[16]，大阪大学理学部のグループはオークリッジ国立研究所のHFIR原子炉にミリケルビンの極低温に到達しうる稀釈冷凍クライオスタットを設置し，これを用いていくつかの稀土類化合物で原子核スピンの反強磁性配置を世界で初めて発見し，核磁気構造研究の端緒を開いた[17]。

このように海外の装置に強く依存して研究を行うことは高エネルギー物理学の分野ではすでによく行われていることではあるが，物性物理学の分野ではこれまで行われていなかったことであって，中性子散乱の研究者は時代を先取りしているということができよう。

(II)新しい線源の建設

1967年ころ，中性子の供給が需要を到底満たせないという状況のもとで，中性子回折と散乱の研究をおもな目的とした中性子源を特に自由に基礎研究のできる大学で持とうという計画が研究者のなかで自然に発生した。

この目的のために計画された京都大学2号炉は，周辺住民を納得させることができないという原子炉実験所側の理由で20年近くも店晒しになるという結果になっているが，高エネルギー物理学研究所に計画されたパルス中性子源KENSは石川義和らの努力によって1980年に完成した[18]。これはパルス中性子源としては世界一流のものであって，以来日本はパルス中性子散乱の分野では指導的な立場をとっている。

また，原研にはビーム実験専用炉として改3号炉が着工され，1990年には完成が予定されている。このように大勢の人達の努力によって今では国内での中性子の供給にも明るい見通しが得られるようになった。

(III)独自の研究

日本で中性子回折の研究が始まった時にはすでに磁気構造に関する基本的な研究はほぼ終わっていたことは前にも述べたが，このために，日本での研究は様々な物質の磁気構造を系統的に調べるという，いわば磁気化学的な実験に一つの重点がおかれた。このような物質に重点をおく研究態度は中性子回折のみの特徴ではなく，日本の磁性学全般にも共通していることではあるが，その結果として日本にはこの分野での豊富な研究者層と多様な試料と研究テーマが常に準備されているという諸外国にはない特色をもっている。

また，磁性物理学の立場からいうと，十分な情報を得る為には単結晶を用いての研究が必要であるが，日本の中性子回折，散乱の研究者は自ら単結晶の育成に努力を傾けるという特徴がある。前に述べたα-Mnの研究もその一例であるが，Cr, fcc-Fe合金の研究等は全て中性子散乱研究者自身の手製の単結晶による実験の成果であるし，この点はこれから述べる研究の多くも同様である。

このような試料作りの特徴は外国の中性子散乱研究者には全く見られないところであって，日本の中性子散乱研究者のみのもつ極めて優れた特徴である。これは物質と試料を大切にするという磁気化学の伝統によるものであると同時に，結晶作りのような地味で泥臭い仕事を嫌わない日

本の物理学者の長所に基づいている。

前に述べた外国との協力研究も彼らが中性子を供給するのに対して我々は優れた単結晶を提供することによって相互対等の関係が維持されているのである。

(3) 最近の研究

1970年を過ぎると，中性子回折による日本の磁気構造の研究は変貌期にはいる。すなわちこのころとなると原研の研究用原子炉 JRR-2 と JRR-3 の運転は関係者の努力が実ってかなり安定し，研究の能率は著しく向上した。さらに JRR-2 には原研，物性研，東北大学理学部がそれまでの弾性散乱測定専用の中性子回折装置を改造したり，あるいは新しい装置を製作して，非弾性散乱測定に重点をおいた中性子分光器を取り付け，静的な磁気構造以外にスピン波のような動的な磁気構造の解析も可能になった。

一方 JRR-3 原子炉には従来の中性子回折装置のほかに東北大学金研が新たに偏極中性子回折装置を取り付けて，磁気構造解析の精密化をめざすことになった。金研のグループはこれによって主に 3d 遷移金属の多様な化合物の磁気構造解析を系統的に行ない[19]，大阪大学理学部のグループは同じ装置を用いて，彼らの発見した Cr の歪波による高次高調波回折線の研究から歪波とスピン密度波の相関を明らかにし[20]，また，磁気散漫散乱から合金中の磁気モーメント分布の測定を系統的に行ない[21]，無秩序系磁性の理解を深めることに成功した。

JRR-2 では物性研のグループはおもな研究の対象を低次元磁性におき数々の実験を行った。これらの中には表面の磁性[22]，2 次元イジング反強磁性体の部分磁化のオンサガーの厳密解との比較[23]，2 次元 3 角格子の磁気的競合の研究[24]等の理論的にも面白い研究が数多く含まれている。

東北大学理学部グループは非弾性散乱による動的磁気構造解析に主力を注ぎ，局在モーメント系から遍歴電子系に至る多くの合金のスピン波を系統的に観測した[25)~27)]。特に弱強磁性体 MnSi では遍歴系に特徴的なストーナー励起を観測し，金属磁性の根源の理論的理解を深めることに成功した。

これらの研究はいずれも国際的にみても優れたものであって，磁性の理解を深めることに十分に貢献しているが，これらの研究の全てが，前に述べたように中性子散乱研究者の手作りの試料，特に単結晶試料によるものであることは日本の中性子散乱研究の特徴を明確に物語っている。

(4) 現在とこれからの研究

日本の中性子散乱と回折の研究はこのようにして，試料作成の能力と，国外の原子炉の利用を大きい特徴として発展してきた。この二つの特色はこれからも強化されることはあっても，失われることはないであろう。

試料作成の能力については，高温超伝導体や磁性超伝導体のような新物質が出現するごとに高い評価をうけており，また，fcc 純鉄のような作り難い単結晶での磁気構造の研究[28]など，最近でもその特徴は顕著である。

海外の中性子源の利用の面については，最近米国では中性子線束10^{16}を目標とした究極の原子炉 ANS(Advanced Neutron Source)の建設が計画されているが，日本の中性子散乱の研究者に対して米国の研究者から対等な参加(Equal partnership participation)が強く呼び掛けられている。これも日本の研究の特色が高く評価されているためであって，今後もこのような協力研究はさらに発展するであろう。

日本の中性子散乱と回折の研究でこれまで弱点と考えられていたのは装置の開発能力の低さであった。これは日本の研究者には試料を持つてビジターとして原子炉をもつ研究所に乗りこんでいって仕事をするタイプが多いためである。

しかし，最近では日本でも装置開発の努力が実を結びつつある。前に述べたパルス線源の開発などはその典型的な例である。KENSによる熱外中性子散乱の研究などは独創的な試みであり，磁気構造の研究にも利用され面白い結果が得られている[29]。また，中性子の三次元偏極解析装置もKENSで開発されたが，これを使って中性子偏極の崩壊(depolarization)の現象を観測することによって，スピングラス系の磁気構造の解折に有効な手段を開発している[30]。この2例は装置の開発という分野での日本の発展を予想させるに十分である。

以上の2例の他にも，中性子小角散乱装置による磁気クラスターの研究[31]，極冷温度クライオスタットによる中性子散乱[17]，高圧中性子散乱装置の開発による高圧磁気相の研究[33]等の研究はいずれも装置の開発が研究の成功に結びついており，将来の一つの進路を示すものである。

1986年にはJRR-3の改造が実施されることになり，この炉に据え付けてあった中性子回折装置は全て撤去されることになった。改3号炉完成までの一時的なこととはいえ，中性子回折装置の数が減るというのはこれまでの中性子回折散乱測定の歴史の中で初めてのことであった。しかし，この結果3号炉は日本では初めてのビーム実験専用炉として生まれ代わることが決まっていて，1989年に予定されている完成後は国内の研究は随分促進されるであろう。

パルス中性子源についても現在より1桁高い10^{15}の線束を目指すKENS-Iの計画がすでに軌道に乗っていて近く着工が予定され，パルス線源での研究という日本の特徴は今後もゆるがないであろう。また，米国からは線束10^{16}の原子炉ANSの建設について対等な立場での協力の要請もあって，国際的な日本の立場もさらに重くなるであろう。

このように日本での中性子散乱回折の研究の基礎はすでに確立されており，やがて完成する改3号炉，KENS-IIとANSの共同利用を3本の柱として，これに試料作成の能力が加わって日本の磁気構造の研究の分野には洋洋とした未来が開けている。

(文　献)

1) Kunitomi, N., Hamaguchi, Y., Sakamoto, M., Komura, S.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17B-II**, 354.
2) Miyake, S., Hoshino, S., Suzuki, K., Katsuragi, H., Hagiwara, S., Yoshii, T.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17B-II**, 358.
3) Hamaguchi, Y., Komura, S., Kunitomi, N., Sakamoto, M.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17B-III**, 46.
4) Kunitomi, N., Anzai, S., Hamaguchi, Y.,(1964), J. de Physique, **22**, 568.
5) Katsuraki, H.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1988.
6) Hamaguchi, Y., Kunitomi, N.,(1964), J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1849.
7) Umebayashi, H., Ishikawa, Y.,(1966), J. Phys. Soc. Japan, **21**, 1294.
8) Ishikawa, Y., Endoh, Y., Hashiura, H., Ohno, H.,(1966), Solid State Comm., **4**, 1955.
9) Achiwa, N., Kawano, S.,(1973), J. Phys. Soc. Japan, **3**, 303.
10) Watanabe, H., Kazama, N., Yamaguchi, Y., Ohashi, M.,(1969), J. appl. Phys., **40**, 1128.
11) Kunitomi, N., Yamada, T., Nakai, Y., Fujii, Y.,(1969), J. appl. Phys., **40**, 1265.
12) Watanabe, H., Brockhouse, B. N.,(1962), Phys. Letters, **1**, 189.
13) Sakamoto, M., Brockhouse, B. N., Johnson, R. G., Pope, N. K.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17B-II**, 370.
14) Shull, C. G., Yamada, Y.,(1962), J. Phys. Soc. Japan, **17B-III**, 1.
15) Okazaki, A., Turberfield, K. C., Stevenson, R. W. H.,(1964), Phys. Lett., **8**, 9.
16) Ito, Y., Shirane, G.,(1984), Ann. Rep. Japan-US Coop. Res. Program. on Neutron Scatt.,

3.
17) Kawarazaki, S., Kunitomi, N., Morii, Y., Suzuki, H., Nicklow, R. M., Moon, R. M.,(1984), Solid State Comm., **49**, 1147.
18) Ishikawa, Y.,(1983), Physica, **120B**, 3.
19) Yamaguchi, Y., Watanabe, H.,(1980), J. Phys. Soc. Japan, **48**, 435.
20) Tsunoda, Y., Nakai, Y., Kunitomi, N.,(1975), Solid State Comm., **16**, 443.
21) Nakai, Y., Kunitomi, N.,(1975), J. Phys. Soc. Japan, **39**, 1257.
22) Sato, M., Hirakawa, K.,(1975), J. Phys. Soc. Japan, **39**, 1467.
23) Ikeda, H., Hirakawa, K.,(1974), Solid State Comm., **14**, 529.
24) Hirakawa, K., Kadowaki, H., Ubukoshi, K.,(1983), J. Phys. Soc. Japan, **52**, 1814.
25) Noda, Y., Ishikawa, Y.,(1976), J. Phys. Soc. Japan, **40**, 690, 699.
26) Ishikawa, Y.,(1979), J. Magn. Magn. Matter., **10**, 183.
27) Ishikawa, Y., Shirane, G., Tarvin, J. A., Kohgi, M., (1977), Phys. Rev., **B16**, 4956.
28) Tsunoda, Y., Kunitomi, N.,(1986), Proc. Int. Conf. Martensitic Transf., 349.
29) Ishikawa, Y., Watanabe, N., Sekine, H., Tajima, K., Takei, K.,(1957), Proc. Neutron Diff. Conf. Petten.
30) Mitsuda, S., Endoh, Y.,(1985), J. Phys. Soc. Japan, **54**, 1570.
31) Komura, S., Lippman, G., Schmatz, W.,(1977), J. Mag. Mag. Matter., **50**, 123.
32) Onodera, A., Nakai, Y., *et al.*,(1987), Jap. J. Appl. Phys., **26**, 152.

7．強誘電体

星　埜　禎　男

強誘電体の研究では，わが国は世界のトップレベルにあるが，ここでは回折結晶学的手法による強誘電体および関連物質の構造に関する研究に限って，1940年代から1960年代迄の主な研究の歴史を振返って見よう。

ロッシェル塩(R塩)は，最も古く見出された強誘電体として有名であるが，このR塩のドメイン構造について小林理研における三宅静雄の研究(1941～49)[1]は，わが国のこの分野の研究の幕あけに相当する重要な貢献と言えよう。三宅はR塩のいくつかのBragg反射につき，温度，外部電場，外部ストレスを変えて，回折幅や消衰効果による強度変化などの様子を詳しく調べ，この結晶の二次構造としてのドメイン構造の存在を確認したのである。この年代には，同じく小林理研において，三宅と上田隆三により，R塩とともに代表的強誘電体である$BaTiO_3$の格子定数の温度変化の測定による，この物質の相転移の研究が行われている(1946～48)[2]。また上田は，阪大仁田研究室において，R塩，$BaTiO_3$とならんで有名なKH_2PO_4(KDP)と類似物質である$NH_4H_2PO_4$(ADP)の構造解析を行った(1948)[3]。さらにKDPとADPの固溶体について，仁田勇，桐山良一，灰佐雅夫による構造研究(1951)もなされた[4]。

この頃から，戦争中途絶えていた海外からの文献が入るようになり，わが国の強誘電体研究は

次第に活発となったが，研究の一つの中心は東京工大物理学教室にあった。ここで特筆すべき発見がなされたが，それは白根元，沢口悦郎，高木豊による $PbZrO_3$ の反強誘電性の発見である。そしてこのことの決め手となる超格子構造の確認が，沢口，間庭秀世，星埜禎男によって，単結晶のX線解析によって発表された(1951)[5]。さらに白根，星埜，鈴木和郎により，$PbTiO_3$ 及び固溶体($BaTiO_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$SrTiO_3$ 等)について，X線粉末法で格子定数の温度変化等が相ついで測定され，これら固溶体の興味ある相転移の様子が明らかにされた(1950～54)[6]。この頃，もう一つの研究の中心は早大理工学部にあり，小林謙三と上田による $PbTiO_3$ の相転移の研究[7]，上田，市ノ川竹男，小林による WO_3 の構造研究(1951～53)[8] などが行われたことも注目すべきであろう。

1940年代から1950年代の前半にかけての初期の頃の情況は以上の如くであるが，結晶構造解析については，わが国は戦後かなりの期間にわたり，欧米諸国に水をあけられていたこともあって，1950年代後半に入って続々と発見された新強誘電体(GASH, $(NH_4)_2SO_4$，硫酸グリシン，チオ尿素，プロピオン酸Sr Ca等)についての構造についての詳しい研究はほとんど外国でなされていた。それらのうち，硫酸グリシン(TGS)については，米国の研究機関に滞在していた星埜，岡谷美治によって三次元の回折データを用いての本格的な構造解析がなされ(1959)[9]，この結晶の有名な規則—不規則転移の機構が明らかにされた。その後，やはり米国滞在中の渋谷巌，三井利夫により TGS および $NaNO_2$ の相転移に伴うX線臨界散乱の研究(1961)がなされたが[10]，これらの研究はその後に発展した強誘電体相転移の研究に対して大きな貢献を果したものである。

1960年代に入ると，沢田正三らによって発見された強誘電体 $NaNO_2$ について，わが国で大いに研究が発展したが，山口大の谷崎茂俊により重要な発見がなされた(1961)。すなわち，谷崎は，$NaNO_2$ の転移点近傍で，長周期構造を示すX線衛星反射が現れることを見出した[11]。これについては続いて東大物性研で取り上げられて，星埜，渋谷，山田安定，茂木博によって，計数管分光器を用いての詳細なX線的研究(1963～67)がなされ[12]，NO_2 基の配向に関する変調構造を持つ反強誘電相が中間相として確立され，相転移の機構が明らかにされた。同じ時期にもう一つの長周期構造としてチオ尿素についての構造研究が，二馬秀夫，塩崎洋一らによってなされている(1961～67)[13]。これら変調構造の研究は，後に一つの中心的研究課題となった不整構造研究のはしりであったと言えよう。$NaNO_2$ の分極反転に関する構造変化の研究は，その後京大原子炉に移った渋谷により中性子回折法[14] でなされた(1970)ほか，X線トポグラフ法の応用により $NaNO_2$ ばかりでなく TGS 等についても，東京工大の高木ミヱ子，鈴木茂雄によって詳しく研究されているが，これについてはトポグラフ法の頃に詳しいのでここでは省略する。

東大物性研では，以上のほか，TGS と類似の強誘電体硝酸グリシン(DGN)の結晶構造が，佐藤昭一によりX線，中性子回折法により水素位置も含めて詳しく解析され相転移機構が明らかにされた(1963～68)[15]。また1960年代の終りの頃に，最も簡単な二原子分子の分子性結晶である HCl, HBr の強誘電性が，星埜，島岡公司，新村信雄によって発見され，茂木らも加ってX線及び中性子回折による構造と相転移の研究が行われた(1969～70)[16]。

以上のようにして，わが国での強誘電体等の構造の研究が発展して来たが，1960年代後半以降には，わが国でも次第に本格的な構造解析を行うことが可能となり，これまでに知られていた構造の精密化も含め，多くの新しい物質についての構造研究がなされるようになった。また，格子振動と相転移の関係が論じられるようになり，ソフトフォノンの問題を中心として，動的な構造解析を伴う多くの研究も活発になって来た。しかし，これらの比較的新しい時代の研究については，紙数の関係もあり，ここでは取り上げられなかった。また，それ以前の研究についても，ここで紹介できなかったものがあることと思うが，大きな歴史的流れについて，初期の研究を中心に振り返って見たものであり御容赦願いたい。

(文　献)

1) Miyake, S., (1941), Proc. Phys. Math. Soc. Jpn., **23**, 371, 810 ; (1947), J. Phys. Soc. Jpn., **2**, 98 ; (1949), Acta Cryst., **2**, 192.
2) Miyake, S. and Ueda, R., (1946), J. Phys. Soc. Jpn., **1**, 32 ; (1947), **2**, 93 ; (1948), **3**, 177.
3) Ueda, R., (1948), J. Phys. Soc. Jpn., **3**, 328.
4) Nitta, I., Kiriyama, R. and Haisa, M., (1951), Sci. Papers Osaka Univ. No **30**.
5) Sawaguchi, E., Maniwa, H. and Hoshino, S., (1951), Phys. Rev., **83**, 1078.
6) Shirane, G., Hoshino, S. and Suzuki, K., (1950), J. Phys. Soc. Jpn., **5**, 453 ; (1950), Phys. Rev. **80**, 1105, Shirane, G, and Hoshino, S., (1951), J. Phys. Soc. Jpn., **6**, 265 ; (1952), Phys. Rev. **86**, 248 ; (1954), Acta Cryst., **7**, 203, Shirane, G. and Suzuki, K. (1951), J. Phys. Soc. Jpn., **6**, 36, 274 ; (1952), **7**, 12, 333.
7) Kobayashi, J. and Ueda, R., (1955), Phys. Rev., **99**, 1900.
8) Ueda, R. and Ichinokawa, T., (1951), Phys. Rev., **82**, 563, Ueda, R. and Kobayashi, J., (1953), Phys. Rev., **91**, 1565.
9) Hoshino, S., Okaya, Y. and Pepinsky, R., (1959), Phys. Rev., **115**, 323.
10) Shibuya, I. and Mitsui, T., (1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 479, Shibuya, I., (1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 490.
11) Tanisaki, S., (1961), J. Phys. Soc. Jpn., **16**, 579.
12) Yamada, Y., Shibuya, I. and Hoshino, S., (1963), J. Phys. Soc. Jpn., **18**, 1594, Hoshino, S. and Motegi, H., (1967), Jpn. J. Appl. Phys., **6**, 708.
13) Futama, H., *et al.*, (1967), Phys. Letters, **25A**, 8 ; Futama, H., (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, S295 ; Shiozaki, Y. and Hosoya, M., (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, S290 ; Tanisaki, S. and Nakamura, N., (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, 293.
14) Shibuya, I., *et al.*, (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, S281.
15) Hoshino, S., Sato, S. and Toyoda, K., (1963), Jpn. J. Appl. Phys., **2**, 519 ; Sato, S., (1968), J. Phys. Soc. Jpn., **25**, 185.
16) Shimaoka, K., Niimura, N., Moteai, H. and Hoshino, S., (1969), J. Phys. Soc. Jpn., **27**, 1078 ; Hoshino, S., *et al.*, (1970), J. Phys. Soc. Jpn., **28**, S189.

8. 氷

菅　　宏

地球上の環境の変化により，H_2O は絶えず3つの集合状態の相互変換をしており，その潜熱は地球の局地的なエネルギー収支に重要な寄与をしている。Crystal の語源，ギリシヤ語の Krustallos は氷を意味しており，雪や氷[1]は我々の身近に存在する代表的結晶の1つとして古くから親しまれてきた。Laue による X 線回折法が確立するや氷も必然的に構造解析の対象となり，W. H. Bragg (1922) 及び W. H. Barnes (1929) によって酸素原子の幾何学的配置が決められ，六方晶系に

属することがわかった。晶族が決められなかったのは水素原子の位置が明確でないためであり，長い議論が重ねられてきた。この問題を明らかにすることが，氷の構造と諸性質を理解する上に重要な意味をもつからである。

1933年，J. D. Bernal と R. H. Fowler が提案したモデルは解決のきっかけを与えた。これはその当時明らかにされてきた水素結合の概念に従って，水分子の2つの水素核(陽子)は4つの隣接分子のどの2つの孤立電子対の方向にも自由に向けるという動的モデルである。或いは次のようにも表現される。

(1)　1本の水素結合の上には1個の陽子が存在し，2つの安定位置を取りうる。

(2)　1個の酸素原子核の近くには2個の陽子が存在する。

氷の条件の名で親しまれるこのモデルは，W. F. Giauque ら(1936)が実験的に導いた氷の残余エントロピーを説明する基盤を与えるものと受取られた。即ち，L. Pauling(1935)は水が中性条件を保ちながら6通りの配向を等価に実現するとした際の微視的状態の数を計算し，非常に良い近似で残余エントロピーの実験値を再現したのである。更に S. W. Peterson ら(1957)による中性子回折によって，この半水素統計構造モデルは確固たる基盤を得た。しかし，このことは絶対零度で全ての結晶のエントロピーが零になるとする熱力学第3法則に例外を認めたことになり，問題は未解決のままふりだしに戻された。

水素結合結晶の代表でもある氷は，多彩な多形現象を示すことでも有名である。高圧にすると次々に新しい相に変化することが Tammann や Bridgman の研究によって明らかにされた。発見の順序に従ってII，III，…VII相と名付けられている。これらの高圧相の構造は B. Kamb[2] によって精力的に解析された。全てが明らかにされた訳ではないが，少くとも氷III及びVIIは陽子配置に関して六方晶氷と同じく統計配置をもつ乱れた構造であることが解明された。Whalley 一派[3]は，高圧相III及びVIIを冷却すると，陽子の部分的秩序配置をもつIX及びVIII相に，それぞれ相転移することを見出した。この発見によって，六方晶氷の秩序相を得る試みは一段と拍車がかけられた。

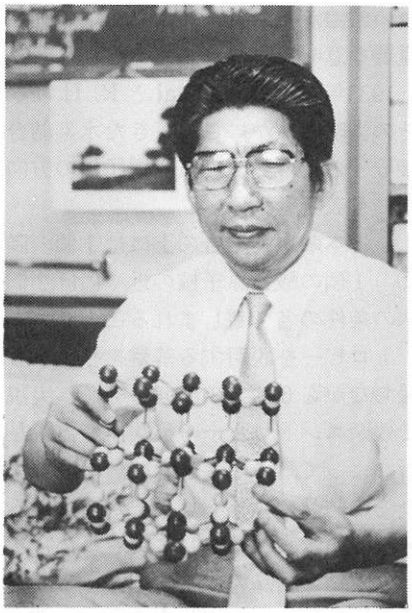
1964年，N. Riehl 一派が不純物を含む氷試料の熱刺激脱分極電流の測定より，氷が100K 付近で強誘電的秩序相に移ったと報告し，大きな反響を惹き起こした。しかし，直ちにこの解釈は一義的ではなく，種々の格子欠陥の運動の複合効果としても説明しうるとの反論があり，不純物を含む試料について熱的測定による確認が L. Onsager によって提唱された。

阪大理学部関研究室ではその頃，ガラス状態に関する多彩な研究[4]が進められていた。液体の急冷という正統的な非晶質作成以外に，蒸着，沈澱反応などによって生じた非晶性物質がガラス転移現象を示すことを見出し，熱力学的非平衡状態を特長づけるものとして，ガラス転移と残余エントロピーを確認することの重要性が指摘された。低温蒸着法で得られた非晶質氷がガラス転移現象を示すことが始めて見出された。また，シクロヘキサノールで代表される配向無秩序結晶相を，急冷によって低温秩序相への相転移をバイパスすると，液体急冷試料と同じようにガラス転移と残余エントロピーを示すことが発見され，分子重心は三次元的周期的で，分子配向の乱れの凍結した非平衡状態に「ガラス性結晶」の命名が与えられた。ガラスと結晶は本来矛盾した概念であり，この2つを兼備したガラス性結晶の存在は，ガラス転移やガラス状態の認識を改めさせるものとして受止められ，次第に市民権を得つつある。

さらに，六方晶氷もガラス性結晶に属することが明らかにされた。即ち，110K 付近に緩和的熱異常が存在することが熱容量の再測定で見出された。既に知られていた残余エントロピーと共役する形でガラス転移現象が見出されたのである。これは陽子系の縮重が種々の相互作用を通じてとり除かれ，短距離秩序が発生し始めた段階で，緩和時間が極度に長くなり，仮想的転移点に到達する以前に陽子系再配置運動が凍結したとして理解される。

平衡性質としての秩序化相転移を観測するためには，Onsager が提案したように，なんらかの

不純物をドープして陽子系再配置運動を促進し，凍結を解放する必要がある。ドーピングの効果は，氷の誘電的性質を理解するために古くより行われてきた実験である。例えばHFを固溶させると，HFはH_2Oに比し水素が1つ少ないので，陽子を含まない欠陥水素結合(L欠陥)を作る。NH_3をドープすると，2つの陽子を含む欠陥水素結合(D欠陥)を作ることが知られており，欠陥の移動を通じて陽子系の再配置運動が可能となる。このような欠陥を作るドーパントを種々試みた結果，最終的に水酸化アルカリが再配向運動の促進に著しい効果を示すことが明らかとなった。



新聞社の取材に応えて秩序氷の構造を説明する菅宏

例えば，KOHを10^{-4}モル分率ドープした試料を65K付近に1週間放置すると，72Kに1次相転移[5]を示すことが見出された。この転移温度は，アルカリの種類を変えても，その濃度を変えても変動しないことから，氷固有の転移現象が速度論的障壁を乗り越えて出現したものとして理解される。他方，転移エントロピーはドーパント濃度によって異なるので，ドーパントのまわりの局所的領域が秩序化したものと考えられる。最大で$2.3JK^{-1}mol^{-1}$のエントロピーが，この相転移によって取り除かれた。

KODをドープしたD_2O試料についと，英国Rutherford Appleton研究所A. J. Leadbetter教授との共同実験で中性子回折を行った結果[6]，低温相は空間群$Cmc2_1$($Z=8$)の斜方格子が導かれた。ただし，陽子は完全秩序化した状態ではなく，無秩序六方晶と秩序斜方晶の共存した状態としてその強度が説明される。秩序相のドメインサイズは低温相においてのみ出現する回折線の広がりから，約40Åと求められるが，これはエントロピー変化より算出したサイズと良く対応する。六方晶氷の秩序相は氷XIと名付けられた。地球上の氷の一形体としての雪の結晶成長は中谷宇吉郎らによって丹念に研究されたが，その秩序状態の氷結晶が純粋な形で，広い宇宙空間のどこかの惑星で発見されることを期待したい。

1気圧下で存在する氷の中で，準安定な立方晶氷が最近注目を集めている。大気の気象条件によって，先ず立方晶氷が生成するという証拠が次第に増えてきている。立方晶氷に関しては，本庄五郎や島岡公司の電子線回折による先駆的研究があり，陽子はやはり乱れた状態にあることが知られている。最近，高圧相を経て大量に作られた立方晶氷の熱的研究から，六方晶氷と同じく立方晶氷も140K近傍にガラス転移[7]を示すことが見出されている。氷及び関連物質は，陽子の受ける双極小型ポテンシャルを反映して種々の興味深い性質を示し，特性評価のよく行われた最も単純なランダム系として恰好の研究対象である。

(文　献)

1) 関　集三，(1963)，物性物理学講座11(下)，共立出版；東　晃，(1972)，日本結晶学会誌，**14**，274.
2) Kamb, B., (1973), Physics and Chemistry of Ice (Whalley, E., Jones, S. J. and Gold, L. W. ed.), p. 28, Royal Soc. Canada.
3) Whalley, E., Health, J. B. R. and Davidson, J. W., (1966), J. Chem. Phys., **45**, 3976；(1968),

ibid **48**, 2362.
4) Suga, H. and Seki, S., (1974), J. Non-cryst. Solids, **16**, 171
5) Tajima, Y., Matsuo, T. and Suga, H., (1982), Nature, **299**, 810.
6) Leadbetter, A. J., Ward, R. C., Clark, J. W., Tucker, P. A., Matsuo, T. and Suga, H., (1985), J. Chem. Phys., **82**, 424.
7) Yamamuro, O., Oguni, M., Matsuo, T. and Suga, H., (1987), J. Phys. Chem. Solids, **48**, 935.

第5章　地球をつくるもの

1．鉱物結晶学 ― その始まりと伊藤の問題 ―

砂川一郎，竹内慶夫

(1)　1912年東北大学理学部地質学鉱物学教室の創設に，矢部長克とともに参画した神津俶祐(1880～1955)は，直ちに4年間の欧米留学におもむき，この間に新しい学問の息吹に接した。創設間もない東北大学の気風と，留学で接した岩石鉱物学の新しい流れに刺戟されてとった神津の研究は，現在からみても驚くほどの開拓者精神に富むものであった。地質調査や記載分類が中心的手法であった当時の岩石鉱物学の分野に，次々に新しい物理化学的手法を導入して，鉱物の熱膨張係数や粘性の測定を行ない，加熱に伴なう格子定数変化をしらべたり相転移や離溶現象の研究を行なった。その結果を岩石鉱物の成因解明に活用しようと試みたわけである。顕微鏡だけが唯一の武器であった大正から昭和初頭の地学関係の教室に，加熱炉その他の装置を設置して行なわれた神津の研究室は新鮮さに満ちていた。

一方古生物学を専門とする矢部の研究手法は，これとは大巾に異なり，当然研究費の使途も異なっていた。これが後年，矢部の主宰する地質学古生物学教室と，神津の主宰する岩石砿物砿床学教室の2教室に分離される主因であった。

近代的な目で岩石鉱物を研究していた神津が，X線による結晶の研究手法の有効さに着目したのは，極めて自然なりゆきであった。しかし，神津は構造解析よりも，鉱物の成因や生成機構の理解にX線を活用することに主たる関心をよせた。共同研究者とともに氷長石，月長石の結晶を加熱しながら，ラウエ斑点の変化を追跡することによって固溶体結晶の離溶や固溶関係の物理的側面を明らかにし，月長石にみられる閃光の成因に対して説明を与えた。1923年のことである。この結果は，ニグリ(P. Niggli)によって結晶診断学の創始と激賞された。

神津は，近代的な岩石鉱物学の研究をすすめるために1928年日本岩石砿物砿床学会を創設し，学会誌上に神津の指導で行なわれた研究結果を次々に発表していった。近代的な岩石鉱物学の息吹に魅せられて全国から岩石鉱物学の研究者が神津を訪れた。その中には坪井誠太郎や伊藤貞市がふくまれている。伊藤は学位論文を神津に提出した。

神津自身は，構造解析そのものに深くかかわろうとしなかったが，弟子の高根勝利(1899～1945)にその研究を命じた。高根は独学でよくその手法を習得し，1930年代はじめから，硫砒銅鉱，ダイアスポア，ベスブ石，古銅輝石，カンクリナイトなどの結晶構造を解析した。高根の独学のあとを示すように，高根にはいくつもの結晶構造解析法についての総説・ほん訳がある。なかんずく独学の結果をまとめて神津と共に著した岩波講座砿物学及び岩石学中の「砿物のX線現象」の章は，岩石鉱物学分野でだされた最初の結晶構造解析に関する解説書として評価が高かった。しかし，神津のあとをついで岩石鉱物学講座担当教授となった高根は，1945年4月26日，長崎出張中に空爆にあい，身に無数の弾片を浴びて客死した。享年45才の若さであった。その報が教室に伝えられたとき，砂川一郎は2年次の学生で，高根の研究室で結晶測角を行なっていた。

高根の死後，岩石砿物砿床学教室から結晶構造解析の灯は完全に消えた。かわりに，大森啓一を経て高根のあとをついだ砂川によって，結晶成長学の研究が活発に行なわれるようになった。再び，神津の精神にかえったとみなせよう。

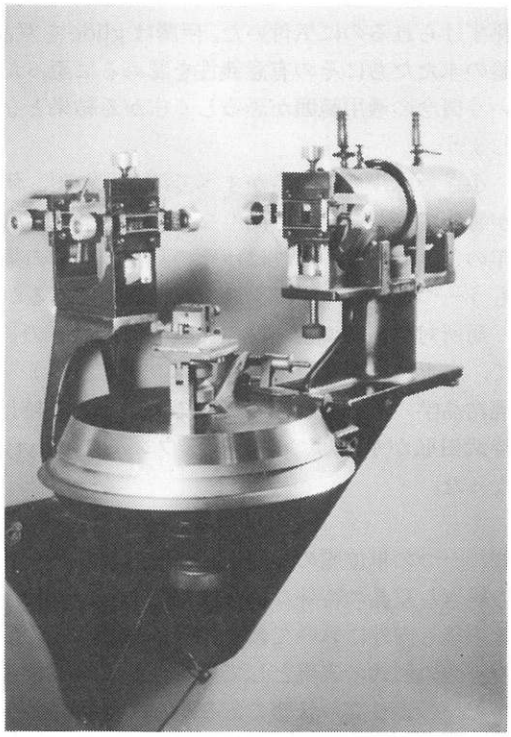
(2)　伊藤貞市は東大の卒業年次では神津俶祐の18年後輩に当る。神津が仙台で月長石のX線的研究を行っていた頃，伊藤はまだ東大の学生であった。神津は当時として極めて近代的な研究方法を岩石学，鉱物学にとり入れた先覚者であって，結晶学の一つのスクールの創始者となったのは伊藤であった。

1923年に卒業すると，伊藤は岩石学の研究を志して京大の大学院生となった。しかしながら，僅か一年で東大に呼び戻され，心ならずも鉱物学講座を担当させられる羽目になってしまった。しかし，1925年に鉱物学，結晶学研究のためドイツ留学を命ぜられた伊藤は，一年そこそこでスイスに移り，ETHのニグリ(P. Niggli)に魅せられ結晶学に取り付かれてしまった。ニグリの下で二編の長編論文を書いた伊藤は，帰国すると二年もたたない中に今度は結晶学研究のため英国に留学を命ぜられた。

ブラッグ(W. L. Bragg)の下で一年余りを過した間に，伊藤は異極鉱などの結晶構造解析の成果を上げて1932年に帰国した。34才の時である。その頃，教室はまだ弥生門附近の煉瓦造りの建物の中にあった。帰国に際して伊藤はブラッグのスペクトロメーター式を持ち帰ったが，それは電離箱の装着したゴニオメータ部，ウラストン線を使用した繊維電位計，およびポテンショメータより構成されているものであった。片山先生の述懐によると「持ち帰った装置を並べて，先生は大部てこずっておられた」。しかし，そこには思いがけない幸運があった。伊藤が持ち帰ったその荷物を前記の建物の玄関で受け取ったのは，実はその年に東大に入学したばかりの犬塚英夫だったのである。伊藤からそれぞれの装置について説明を聞くと，犬塚はバッテリィ等を始めとしてこまごまとした部品を買い整える必要があるのを直ちに悟った。それらが手に入ると犬塚はすぐさま配線を始め，ご本人の表現を使うと「一晩の中に」スペクトロメータを実験可能の状態に仕上げてしまった(第1図)。それは日本における最初の単結晶X線回折計であり，また伊藤スクールの門出を飾るものでもあった。

犬塚博士が東芝中央研究所(後の総合研究所)の副所長を勤めておられたのは良く知られている通りで，1973年に退社後，77才の現在に至るまでなおさる会社でガスからのダイアモンド合成に血道を上げておられる。長野師範学校附属小学校時代に個性を延ばす“特殊教育”を受けた博士は文字通り生れながらの優れた実験家なのである。この様な次第で，伊藤のX線実験について犬塚は学生時代から事実上の助手の役割を果した。

伊藤が英国から持ち帰ったものの中にはフィリップス社のX線管もあった。それは総ガラス製ではなく，ターゲットの周辺部分が金属で出来ているメタリックス管と称されるものであった。非常に高価であるばかりでなく，窓にリンデマンガラスが使用されていたため日本での寿命はヨーロッパでの場合の半分以下であった。その上，伊藤は当時数種の波長を必要とする実験をしていた[1)]。このため犬塚はメタリックス管を参考にし，ターゲットを管内で交換出来るX線管の設計，製作にも関与した。それは封入



第1図　東京大学理学部鉱物学教室所蔵のX線スペクトロメータ(芳賀信彦撮影)

管ではなく真空ポンプで排気するタイプのもので[2]，製品となったものは日本各地の研究室に行きわたった。その後のX線管の改良にも犬塚は大きな貢献をした。その外，読み取り式マイクロフォトメータ[3]を作る等，伊藤スクールの船出に際して活躍したのは犬塚英夫だった。卒業すると一年足らずで犬塚は東京電気株式会社(現在の東芝)に入社した。

その後1939年からはゆえあって東大附属病院の医局員から転向した沢田弘貞が助手として伊藤のX線実験を助けていた。その間，1941年に定永両一が学生として登場したのである。更に2年経つと高野幸雄，竹内慶夫，森本信男の3人がそろって入学した。当時，犬塚より1年後輩の須藤俊男が鉱物学教室の講師をしていた。伊藤は彼を構造解析への道に勧誘したが，須藤は独自の道を選んだ。

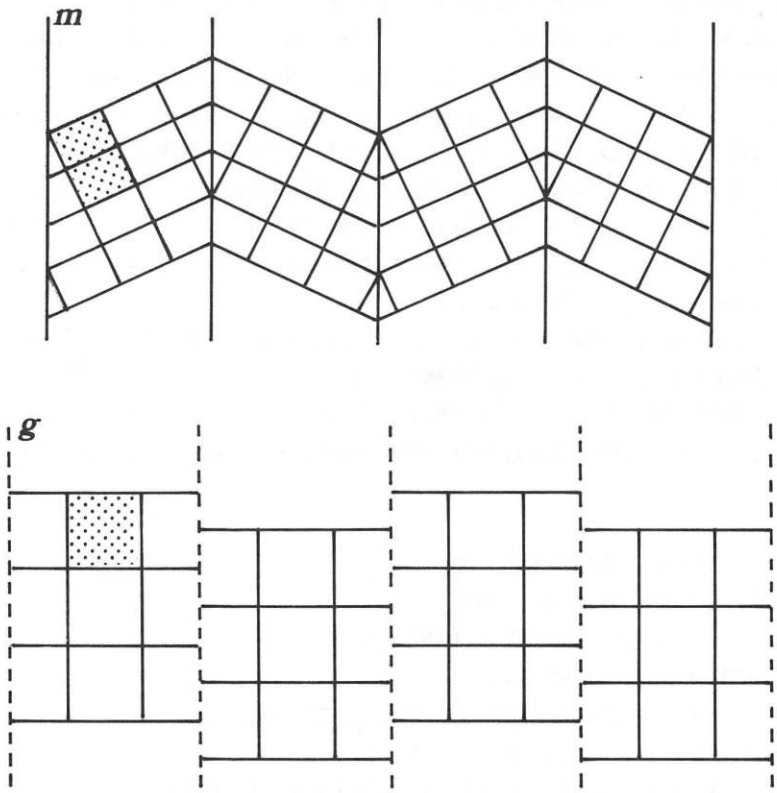
ここで話を少し元に戻すことにしよう。英国から帰国した2年目，1934年に伊藤は“斜方キ石の対称について”と題する英文の論文を発表した[4]。それはC2/cの単斜キ石の単位胞を双晶させることによって得られた構造は空間群の理論からは説明出来ない過剰の消滅則を出すこと，そしてそれが実験結果と良く合うことを指摘したものである。この論文の中で伊藤は次の2つの問題を提起した。(Ⅰ)構造解析に直接応用する場合の空間群の理論は修正されなければならない場合がある。(Ⅱ)斜方輝石は存在するか？(それは単斜キ石の双晶にすぎないのではないか？)。その4年後に発表した論文[5]で伊藤は始めて双晶空間群(又は双空間群)という名称を使用し，双空間群は局部的に過剰の対称を持ち得ることを指摘している。

終戦後，双空間群の体系作りが強力に推進された。1946年を迎えた鉱物学教室には講師となった定永，大学院に進んだ前記の3人，更に彼等より1年遅れの森博が居てその推進役を勤めた。X線実験室の壁には小さな紙片が貼られ，それには双空間群が関与しているpolymorphを持つ鉱物の名が列記されていた。そして，構造解析が終るたびにその名前に一つ一つ線が引かれていった。その頃，竹内はケイカイ石($CaSiO_3$)のpolymorphsがその構造単位のglideによって相互に関係ずけられるのに気付いた。伊藤はglideを双晶操作と考えることを始め強く否定したが，短い討論の末ただちにその有意義性を認めるに至った。このため後になって“単位胞レベルの双晶”という概念の適用範囲が恐ろしく広がる結果となったのである。これについては後で触れることにしよう。

小さい紙片の鉱物名がすべて消された頃，伊藤の部屋からは毎日のようにタイプライターの音が響いて来た。そして間もなく‘X-ray Studies on Polymorphism’が丸善から出版された。1950年のことである。これは伊藤の双空間群論の集大成であった。この思想に関して伊藤は6年後にもう一つのクライマックスを迎えるのであるが，この時点で歴史的記述の筆を置くことにする。

局所対称を持つ空間群の代数的構造はその13年後定永によって明確にされた[6]。更に数年を経て，定永はこの問題を回折対称の上昇という一般的な形に発展させて完結させた[7](松本崧生：数理結晶学の項参照)。伊藤の問題(Ⅰ)はその時はじめて事実上の解決をみたのである。それには当時武田弘が手がけていた或るウンモのpolytypeが示す特異な回折効果[7]が一つのきっかけとなった。

(3)　一つの単位胞の規則正しい繰返し双晶をIto twinと呼ぶと，それは一般的な単位胞レベルでの繰返し双晶の特殊な場合に相当する。Polymorph同志がIto twinで関係づけられている例はその後も内外において数々報告されている。しかし，それは現象としてではなくpolymorphismの一つの形式の表現として見られる傾向にあった。事実，「ある個体の双晶は，その個体よりエネルギーのより高い状態であるから，双晶によって構造が作られるというのはおかしい」という意見さえあった。これは，Ito twinと双晶(普通の巨視的な意味での)が全く異る事象であるにもかかわらず，両者を混同した完全な誤解に基くものである。両者が根本的に異なることを示す一つ



第2図　$Pb_6Bi_2S_9$（上）及び Nb_3O_7F（下）の構造。それぞれ基本格子との関係を示す。

の例証として，双晶の操作としてはあり得ない *glide* が Ito twin では重要な操作として許容されるという事実を上げることが出来る。伊藤が Ito twin の操作の一つとして *glide* に気付いた時，IIの問題(2)は潜在的に解決されていたのである。“単位胞レベルの双晶”の歴史はその始めから一般的な意味の“双晶”との混乱の歴史でもあった。前者を後者と区別するため，cell twin 或いは Ito twin で表現し，決して twin という言葉を単独で使用しないよう主張したのはドネー夫妻（Gabrielle & J. D. H. Donnay）であった。

1970年代に入ると間もなく，現象とみなすことの出来る cell twinning のいくつかの例が見出された[8]。しかしそれは何れも Ito twin とは異った型式の cell twin であり，化学組成の僅かな変動が本質に関与している性格のものでもあった。第2図（上）に示す例は PbS-Bi_2S_3 系に出現する相の一つで，PbS 型構造の(113)に平行な切断片を単位としたその面での cell twin である（点線は PbS 単位胞の〔110〕投影を示す）。$3Pb \rightarrow 2Bi$ の置換により PbS 中に必然的に空孔が出現するが，それに伴う歪エネルギー解放の機構としてこの cell twinning を説明することが出来る。事実，Bi/Pb 比の増加に伴い cell twinning の頻度が増加して一連の類似構造が出現する。

この外の例の一つとして enstatite IV，$[Mg_{(x-12)/3}\,Sc_4]\,[Li_{4/3}\,Si_{(x-4)/3}]O_x$, ($x$=88, 100, 112, 124)[9] を上げることが出来る。この結晶相ははからずも伊藤先生の御子息伊藤順によって合成されたもので，電気炉加熱中の停電事故がきっかけで発見されたものである。このシリーズの結晶が示すメタケイ酸塩鎖の方向の周期39.2～55.4 Åは enstatite $MgSiO_3$ 型構造の切断片（$//c$）の glide による cell twinning の結果である。この glide の出現は少量の Sc^{3+} が分布する Mg^{2+} の八

面体鎖とケイ酸塩鎖との misfit を緩和する役割を果していることは明らかで，それが周期的に出現する頻度は Sc/(Mg+Sc) 比に依存する。この様な glide による cell twinning は種々の点において“結晶学的 shear 構造[10]と極めて類似しており，少くとも一つの shear 構造とその基本構造との格子関係は *glide* による cell twin そのものである。第2図(下)は NbO_2F 構造(ReO_3 型)を基本とする Nb_3O_7F の shear 構造[11]の例を示したものである(点線部は ReO_3 型構造の単位胞)。そもそも“結晶学的 shear 構造”は1964年に A. D. Wadsley によって導入された言葉であるが，彼の学風を引き継いでいる B. G. Hyde 教授の私信(1978年2月)によれば「故 Wadsley は(上に述べたような)cell twin の考えを大いに喜んだに違いない」と伝えている。何れにしても Wadsley の定義した shear は *glide* の中に含まれる。

上述の様な cell twin の特徴が cell twin の一般的な性格を代表するものであれば，そのカテゴリーに入る Ito twin もまた構造形成の機構でなければならない。従って伊藤の問題(II)に対して次のような結晶学的解答を与えることが出来る：「斜方キ石は単斜キ石の双晶ではなく，Ito twin であるから単斜キ石とは異った構造を持つ独立の鉱物種である。即ち，斜方キ石は存在する」。

(文　献)

1) 伊藤貞市，(1936)，地質学雑誌，**43**，49.
2) 伊藤貞市，犬塚英夫，(1936)，科学，120.
3) 伊藤貞市，犬塚英夫，須藤俊男，(1936)，科学，212.
4) Ito, T., (1935), Z. Krist. **90**, 151.
5) 伊藤貞市，(1938)，日本岩石鉱物鉱床学会誌，**20**，185.
6) 定永両一，(1963)，日本結晶学会誌，**5**，10.
7) Sadanaga, R. and Takeda, H., (1968), Acta Cryst., B**24**, 144.
8) Takéuchi, Y., (1978), Recent Progress of Natural Sciencen in Japan, **3**, 153, Science Council of Japan.
9) Takéuchi, Y. Kudoh, Y. and Ito, J., (1984), Acta Cryst., B**40**, 115.
10) Wadsley, A. D., (1964), *Non-stoichiometric Compounds,* 98 Mandelcorn, L. (Ed.) Academic Press, N. Y.
11) Andersson, S., (1964), Acta Chem. Scand., **18**, 2339；Andersson, S. and Wadsley, A. D., (1966), Nature, **211**, 581.

2．鉱物の高次構造

森　本　信　男

Laue による X 線回折の発見以来，鉱物の構造の解析は，簡単な構造のものから，次第に複雑な構造ものへ，さらに基本構造から変調構造へと，結晶構造解析法の進歩とともに，見事な発展をみせている。1913年における最初の構造解析において Bragg 父子が閃亜鉛鉱，ダイヤモンド，岩塩などのような 'easy' な物質を選らんだことにたいして，Laves は1962年に，'Bragg 父子がい

かに幸運であり，かつ天才的であったかが私には現在でも奇蹟のように思えるのである' とのべている。その後，次第にスピネルなどの複雑な構造の酸化物から，より複雑な構造の珪酸塩の研究に進み，1937年には W. L. Bragg が 'Atomic structure of minerals' を著わした[1]。この時点で主要な鉱物の構造の記載とその構造の構成原理を明かにすることを目的とした，鉱物の結晶構造についての研究の第一段階は終了するのである。

しかし，一方では，スピネルにおける異種原子の同価位置占有(Barth ら，1931)，ピロータイトの Fe 欠陥による超格子構造(Laves, 1930)あるいは斜長石固溶体における変調構造(Chao ら，1940)などが見いだされ，きたるべき時代の主題である高次構造の諸問題がすがたを現してきていたのである。

鉱物の高次構造の研究[2]　鉱物の結晶構造が明らかになる一方で，構造解析の手法が進歩し精密な構造解析が可能になると，鉱物学者の多くは，化学組成の違いや生成条件の違いが一つの鉱物の構造にどんな影響を与えるか，また逆に，構造を精密に決定することにより，鉱物の生成条件を示すような手がかりが見いだせないものかということを考えて研究を進めるようになってきた。一般に鉱物の構造は狭い範囲の組成変化や P, T 条件の変化にたいして本質的な変化を示さない。しかし鉱物のなかには，組成や生成条が変ると，その鉱物の特徴である基本構造を保ちながらも，それに変調のかかったもっと複雑な構造—高次構造—に変化するものの存在することがわかってきた。

X 線回折により取り上げられた鉱物の高次構造に関する初期の問題は，いろいろのスケールで鉱物に見られる双晶が単位格子のオーダで繰り返した場合に生ずる超格子構造に関するものであった。実際に，輝石，ボラストナイトや正長石などについて，この立場からの多くの研究が行われてきた[3]。しかし，高次構造の多くが，固溶体や欠陥構造などで起こっていることが次第にわかってきた。

ピロータイトの基本構造は NiAs 型の構造である。この構造は300℃以上の広い組成範囲で安定であるが，温度と組成の変化とともに，Fe 原子のぬけた欠陥が複雑な配列をすることになり，多くの高次構造が現れる。また，地殻の60%以上を占める長石の基本構造は，アルバイト($NaAlSi_3O_8$)の高温構造であるが，それが斜長石では，後で示すように組成と生成条件により極めて複雑な高次構造が出現する。

高次構造には，基本構造の周期の整数倍の周期をもつ超格子構造(superlattice structure)と，非整数倍の周期(たとえば4.15倍など)で表わさなくてはならない変調構造(modulated structure または incommensurate structure)とがある。この両方を含めて超構造(superstructure)とよぶこともある。鉱物での高次構造の原因は，原子的なオーダでは，異種原子(点欠陥も原子の一種と考える)間の秩序無秩序配列によるもので，固溶体を形成する鉱物や不定比組成を示す鉱物に多い。一方，単位格子のオーダでの高次構造も普通で，繰り返し双晶，反位相分域構造や積層長周期構造などが含まれる。

現在，鉱物の構造の精密化が進むにつれて，このような高次構造とよぶべき関係を示す鉱物の種類が急速に増えてきている[4]。高次構造の存在は，それを示す鉱物の生成以来の履歴を知るための重要な手がかりを与えると考えられ，現在の鉱物学の中心課題の一つである。

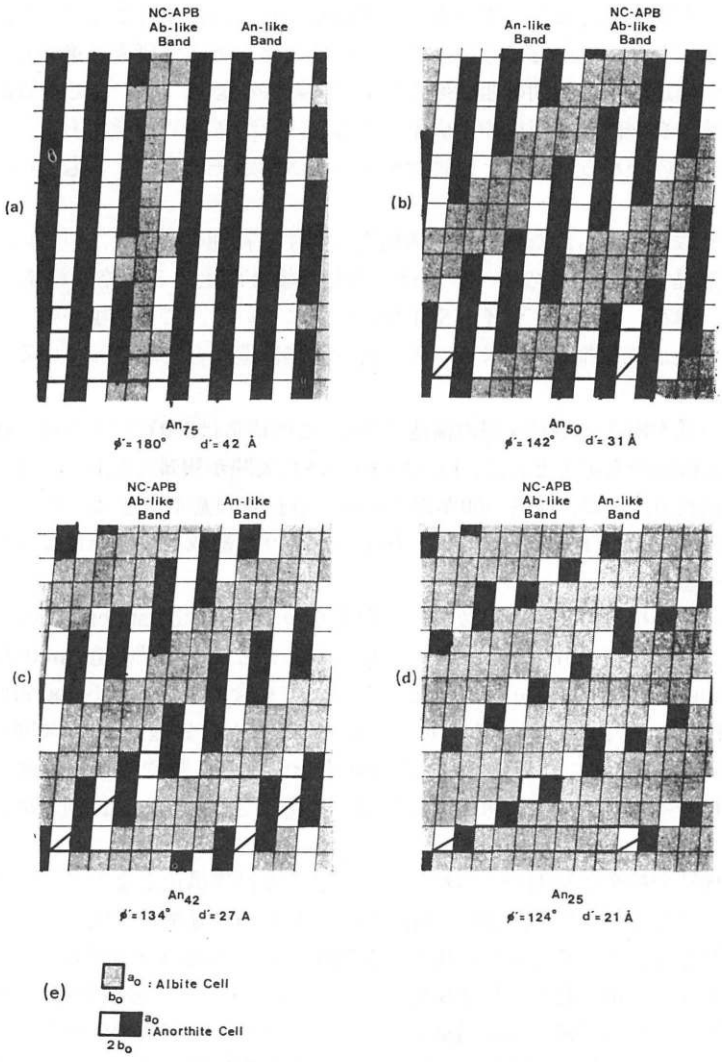
なお，鉱物の進化の途中で起きる化学反応(たとえばスピノーダル分解など)に基づく超顕微鏡的な近似的周期パターンも一種の高次構造と考えられ，それらの記載や生成条件の研究も進められている。以下に固溶体を形成する珪酸塩鉱物での複雑な高次構造の一例として斜長石について簡単に述べる。

斜長石の変調構造[5]　斜長石は地殻ではもっとも普遍的な珪酸塩鉱物で，高温ではアルバイト($NaAlSi_3O_8$, Ab と略す)とアノーサイト($CaAl_2Si_2O_8$, An と略す)の間のほぼ完全な固溶体であ

るが，低温では端成分だけが安定になる。天然の斜長石は一般に $Ab_{25}An_{75}$-$Ab_{75}An_{25}$ の組成範囲で複雑な変調構造を示すことがよく知られており，その構造や生成機構を明かにすることは鉱物学上の重要な問題として多くの鉱物学者が研究してきた。X 線解析と電子顕微鏡の格子像から得られた情報に基づいて，その変調構造の詳細が明らかになったのは，つい最近である。

第 1 図はこの変調構造が組成変化とともにどう変化するかを示す。斜長石の構造は TO_4 四面体 (T = Si または Al) が酸素原子を共有して 3 次元のフレイムを構成しているが，第 1 図ではこの 3 次元フレイムを略して，基本格子 (a, b) のみをしめしている。

この変調構造で，a, b, c のアルバイト格子をもっているアルバイト領域と a, 2b, c のアノーサイト格子をもっているアノーサイト領域は，上で述べたようにフレイムとしては連続であるが，それぞれ Na と Si および Ca と Al に富んでいる。これらのアルバイト領域とアノーサイト領域



第 I 図　An_{75}(a), An_{50}(b), An_{42}(c)および An_{25}(d)の各組成についての構造モデルの模式図，アノーサイト領域は白黒の格子，アルバイト領域は灰色の格子で表わしてある（Morimoto, Kitamura & Nakajima, 1975 による）。

はともにc軸を含んだ平行なバンドを形成し積み重なって変調構造をつくっている。各バンドの厚さと方向が化学組成によって連続的に変化する。アノーサイトの単位格子はアルバイトのそれの2倍の大きさで，白と黒の領域ではAlとSiが位置を交換した配列をしている。アノーサイト領域のこのAlとSiの配列は，アルバイト領域のバンドを境として反転している。つまり反位相の関係を示している。

上に述べた斜長石の変調構造は，均質な相が温度の低下に伴い，アルバイトとアノーサイトの端成分長石に分解する過程を示す不安定な中間相ではないかと考えられた。しかし，最近の熱化学的な研究から，このような変調構造は，ある特定温度で安定に存在し得るという考えが強くなってきている。天然で多くの斜長石がこのような変調構造を示すことは，この考えを支持しているように思われる。現在，この変調構造の生成機構やそのカイネテックスを中心に研究が進められている。

鉱物の高次構造の意義　斜長石の高次構造の例を示したが，最近では鉱物の分野で高次構造に関する報告が極めて多くなってきている。しかし，その大部分はまだ記載の段階である。高次構造が，どのような過程をたどって形成されたかということについては，まだ手探りの状態で簡単なものについての研究が始まったばかりである。そのためには，X線回折や電子顕微鏡だけでなく，合成や熱化学的な手法とともに，天然の産状に対する理解が必要である。

鉱物の高次構造生成のメカニズムとカイネテックスを研究することは，その化学組成と結晶構造に基礎をおく今までの鉱物学の方法を越えて，個々の鉱物のもつ特殊性の奥に潜む論理を追求することになる。これは鉱物学のなかに，物理学や化学に基づきながら，自然を理解するというロマンを持ち込むことになるのである。

（文　献）

1）Bragg, W. L., (1937), Atomic structure of minerals. Cornell Univ. Press. Ithaca, N. Y.
2）竹内慶夫，(1985)，鉱物学雑誌，17，9-26.
3）Ito, T., (1950), X-ray studies on polymorphism. Maruzen, Tokyo.
4）Sadanaga, R., Takéuchi, Y. and Morimoto, N., (1978), Recent progress of natural sciences in Japan, 3, 141-206. 日本学術会議.
5）Kitamura, M. and Morimoto, N., (1984), Feldspars and feldspathoids. Brown, W. L. (ed.), 95-119, D. Reidel Publishing Co.

3．地球内部構造と鉱物結晶学

堀内弘之，床次正安

地球内部の研究は，主として弾性波等を用い，地球を構成する物質を均質な連続体として近似して行なわれてきたが，地震波の伝播などの不連続性などを説明するためには地球内部を構成する鉱物の結晶構造にまで関係する情報が必要となった。このようなことから，日本での地球深部物質研究の初期に，固体地球物理の研究者が回折法を主として用いていた鉱物結晶構造の研究者

に研究上の討論や協力を求めてきたことは必然的であろう，現在では，中堅，若手の固体地球物理研究者自身が回折結晶学の手法を駆使して，他国の追随を許さぬ素晴らしい研究成果をあげている。地球内部の物質がどの様な化学組成であり，また，それらがどの様な結晶構造をとるかという大問題解決へのアプローチは，対象となる物質を直接手にすることが出来ないので，固体地球物理の分野の研究者たちは，実験室でそれらを模擬的につくってみようと，先ず，高温高圧を発生する装置の設計製作より着手した。1963年，東京大学物性研究所の秋本俊一(1950年～東京大学理学部，1961～1986年物性研，1987～岡山大学地球内部研究センター教授)はオーストラリアのRingwoodの研究室で設計制作されたテトラヘドラルアンビル型高圧装置の写真を手がかりに，国産のテトラヘドラルアンビル型超高圧装置を完成させた。地表付近を構成する鉱物やそれらの比重の情報より，地殻やマントルを構成する鉱物の主な化学組成は(Mg, Fe)SiO_3ないし(Mg, Fe)$_2SiO_4$であろうということが予測されていた。1931年，Goldschmidtによって，Mg_2GeO_4にオリビン型とスピネル型の多形があるという指摘があって以来，地殻に多いオリビン(Mg, Fe)$_2SiO_4$も地球深部では，スピネル型構造をとるであろうと云う推測がなされていた。これを実証しようという実験は，その後1960年代に入って間もなくオーストラリアのRingwoodを中心とする研究グループによって，地殻構成物質構造探索のシミュレーションとして，Fe_2SiO_4, Ni_2SiO_4, Co_2SiO_4などの高温高圧下での合成実験を通して行なわれた。さらに同グループは1966年には，地殻に実在するMg_2SiO_4-Fe_2SiO_4系固溶体の高温高圧下での合成に成功し，純粋なFe_2SiO_4から85モルパーセントMg_2SiO_4を含む固溶体ではスピネル型の構造が生成していることを確認し，Feを含むがMg_2SiO_4に近い組成領域では，スピネル型の構造とは関連しているが，スピネル型構造よりは低い対称を示す相が存在することを指摘した。これらの研究によって，地球深部物質の結晶構造に関する研究の口火が切られた。この頃より我が国に於いては，東京大学物性研究所の秋本俊一，大阪大学基礎工学部の川井直人(1962年～基礎工学部教授，1979年逝去)，名古屋大学理学部の熊沢峰夫(1983年～東京大学理学部教授)らを中心とした固体地球物理の分野の研究グループにおいて，高温高圧発生装置の設計・製作とこれを用いた実験研究に著しい発展が見られ，マントル物質の解明を目的とする種々の高温高圧相が合成された。したがって，合成相の結晶学的評価や固溶体相の結晶構造中での元素の分配の情報が研究の進展のために必要不可欠なものとなった。一方，1963年，大阪大学産業科学研究所においては，森本信男(1978～1988年京都大学理学部教授，1988～大阪産業大学教授)が東京大学鉱物学教室より教授として着任，翌年小藤吉郎(1988年～徳島大学総合物質科学部教授)を東京大学鉱物学教室から助手として呼び，更に1967年床次正安(1981年～，東京大学理学部教授)を東京大学物性研究所より助教授として研究グループに加え，珪酸塩や硫化物などの鉱物の組織・結晶構造を中心とした研究を行なっていた。地球深部物質の結晶学的研究は彼等の大きな興味でもあったので，ここに鉱物結晶学と固体地球物理の分野の研究グループが協力して地球深部物質の研究にあたることとなった。この研究遂行には，大阪大学蛋白質研究所に設置された日本では当時まだ数少ない四軸型自動回折計が威力を発揮した。とくに，当時において，川井直人を中心とした高圧研究グループは，分割球型のアンビルを利用した超高圧発生装置の開発とMO_2(MはSn, Ge, SiなどⅣ族元素)型酸化物の高圧下での結晶構造，また，CO_2の高圧相，さらには高圧から外捜する負圧に関する概念に至るまで極めて巾の広い研究のテーマと奇抜な発想を抱いて，産業科学研究所の森本信男の研究室を始終訪れ構造化学に関する議論を行なっていた。また，東京大学物性研究所の秋本俊一らとは，A_2BO_4型の高圧相について研究の交流が行なわれ，いわゆるβ相(変形スピネル)の構造が世界に先駆けて明らかにされた。さらに，床次正安らは，松井義人(岡山大学温泉研究所(現地球内部研究センター)教授)らと共にこのα，β，γ相構造の安定性に関して静電エネルギーの観点から議論を行なった。これは，我が国におけるエネルギー計算による相安定関係の研究，高圧下での構造シミュレーショ

ンの研究の先駆けとも言えよう。これらの研究と関連して，武田弘(東京大学理学部教授)らはいち早くBusingのWMINのプログラムを導入し，最近では，これを拡散機構の解明に応用，また，松井正典(金沢医科大学助教授)はWMINのプログラムを高圧物質結晶構造のシミュレーションや弾性定数の推定に応用している。また，松井義人は河村雄行(北海道大学理学部助教授)と共に分子動力学的理論により温度・圧力変化に伴う構造相転移の計算機シミュレーションの方法を開発し，計算機による高温高圧相の相転移実験を行なっているほか，このような分野での国内の若手の指導にも精力的である。一方，高温高圧下での結晶構造の変化を単結晶X線回折法で見ようという試みは，1976年頃より竹内慶夫(東京大学理学部教授，1986年～日本大学文理学部教授)らによって開始された。これは，米国ニューヨーク州立大学ストーニイブルック校のPrewittや西独マックスプランク研究所のSchultzらの影響を受けたものであるが，単結晶X線回折用高圧ダイヤモンドセルの製作，回折計駆動・強度補正のプログラムの開発など独特の改良を加え，Mg_2SiO_4(オリビン型構造)について150Kbarに至る状態の構造の解析を工藤康弘(東京大学理学部助手，1988年～米国アリゾナ州立大，米国カーネギー財団地球物理学研)と共に行なった。このような背景のもと，現在，地球深部物質の結晶学的研究と密接に関連した活動的な研究グループは多く，一例として，川井直人の研究グループの流れをひく伊藤英司(岡山大学地球内部研究センター助教授)，遠藤将一(大阪大学極限物質研究センター教授)，熊沢峰夫の研究グループであった澤本紘(名古屋大学理学部地球科学助教授)，秋本俊一の研究グループでは，キュービックプレスを用いた高温高圧下のX線回折実験装置の開発やダイヤモンドアンビルによる高温高圧下での相転移実験技術を米国カーネギー財団地球物理学研究所より我が国に導入進展させた八木健彦(東京大学物性研究所助教授)，衝撃波を用いて珪酸塩の超高圧下での構造変化の実験を行なった庄野安彦(東北大学金属材料研究所教授)，また，秋本俊一と共に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に強力X線源を利用した高圧装置を設置しin situで相転移を観察・解析することを可能ならしめた下村理(無機材質研究所主任研究官)，等の他，久米昭一(大阪大学教養部教授)，など地球深部物質に結晶学的手法を活用する研究者は大学，研究機関に多く広がっている。

4．鉱物結晶学と無機材料科学

丸茂文幸，加藤誠軌

広い意味での結晶学的研究手法や考え方が無機材料科学の分野に採り入れられたのはかなり古い時代のことと想像され，その歴史を詳かにすることは殆ど不可能に近い。紙数の関係もあるので，戦前戦後を通じ，長い間我国の窯業分野の研究に指導的役割を果してきた東京工業大学の窯業研究者の間では，1930年に山内俊吉と末野悌六が講師に就任して以来，結晶学的知識や手法の活用が急速に活発になったという事実を一言記すのみにとどめ，あとは話題をX線回折に絞ることとする。

日本セラミックス協会学術論文誌の戦前版である大日本窯業協会誌をみる限りでは，最初にX線回折による研究報文が掲載されたのは1928年で，東京電気㈱研究所の益田峰一により，硝子の表面処理に関する論文中に珪フッ化アンモニウムの粉末X線回折写真が示されている。その後暫

く間を置いて，1934年には京都市工業研究所の仲井俊雄と深見芳雄により，耐熱ゼーゲル錐の粉末X線回折法による研究結果が報告されている。

しかし，窯業分野へのX線回折法の導入に最も大きな貢献をなしたのは山内俊吉であろう。山内は1924年東京高等工業学校を卒業後，九州帝国大学工学部採鉱冶金学科に学んだ。ここで応用地質学担当の河村幹雄という優れた師に恵まれ，偏光顕微鏡を中心とした結晶光学を学ぶ一方，X線回折法が無機物質の研究に重要であることを見抜かれ，当時，同大学理学部物理学教室にあったX線装置が殆ど使われることなく放置されていたのに目をつけて，これを借りてX線回折の実験を始めた。1930年山内は乞われて東京工業大学窯業学科の講師に就任し，近藤清治教授と共にセメント鉱物の研究に従事することとなった。微細なセメント鉱物の研究には，従来窯業分野で用いられていた顕微鏡観察や物理化学的測定法は極めて不充分であったため，X線回折による研究を行うべきであることを近藤教授に説き，国産品でよければ購入してもよいという約束を中村幸之助学長から取りつけた。当時，X線発生装置の研究が東京帝国大学工学部冶金学科の志村繁隆博士によってなされていたので，理学電機㈱に依頼し，この志村式発生装置を作ることとなった。1931年に製作に取りかかったが，一応装置の形ができ上ってからも，約半年間真空が充分な程度に上らずX線が出せないなど，完成迄には多くの苦労を重ねたとのことである。

ことようにして作られた国産第一号のX線回折装置による最初の研究成果「アルミ酸カルシウムの研究(第5報)X線的研究」が1934年大日本窯業協会誌に近藤，山内の連名で報告されている。粉末法が用いられ，4種のアルミニウムカルシウム酸化物について，各回折線の面間隔と5段階に分けるという方式による強度の見積りがなされている。この研究以後，山内等により，粉末X線回折法によるセラミックスの研究報告が次々と出され，我国の窯業分野にX線回折法が重要な研究手法として定着することとなった。因に，1940年には既に粉末X線回折実験が東京工業大学窯業学科の授業学科目の中に組み入れられていたようである。

結晶質物質，特にセラミックスの研究に粉末X線回折計は殆ど不可欠の測定機器といえる程，広く使われているが，我国で最初に粉末X線回折計を試作したのは東京工業大学窯業学科の岩井津一であったことは案外知られていない。岩井は1948年頃から粉末X線回折計の製作にとりかかり，最初の研究報告が中平光興，小坂丈予と連名で，1950年4月に開かれた日本地質学会年会において行われている。勿論，試作された装置は今日市販されているような高性能のものではなく，2軸ゴニオメータにX線管球，ガイガー・ミュラー計数管，スリット系を取りつけた簡単なものであった。回折強度は二つの方法で測定された。一つは一定時間内の計数を電気回路を通して機械的動きに変換し，計数器で数える方法であり，他は然るべき電気回路により，計数管から生ずるパルスに比例した電気量がコンデンサーに溜るようにし，これを適当な抵抗を通して放電させ，メーターが振れるようにしておき，メーターの目盛りを読み取るという方法である。なお，数年後には国産の自記記録計が取りつけられ，回折パターンが自動的に得られるように改造された。岩井はこの装置を用いて共同研究者等とともに，粘土鉱物をはじめとする窯業原料の研究や珪肺中の石英の研究を行い，当時の我国としては画期的な成果を挙げることに成功している。しかし，初期の段階での測定に携わった共同研究者によれば，手動で試料板と計数管の角度を設定し，メーターの目盛りを読み取るという作業は，X線を浴びて極めて危険な作業であったということである。

単結晶X線回折法を無機結晶のトポタクチック反応の研究に我国で初めて利用したのは名古屋大学名誉教授の野田稲吉であろう。野田は東京工業大学応用化学科に助教授として在職中，当時同学科の学生であった桑原辰雄と共に，低温焼成石灰中に生ずる酸化カルシウム結晶の生成機構の研究を行い，その成果を1944年に報告している。この研究は実際には1938～39年に行われたもので，0.2～0.3㎜の大きさの方解石単結晶を1㎜Hgの減圧下で加熱分解(最高800℃で1.5時間

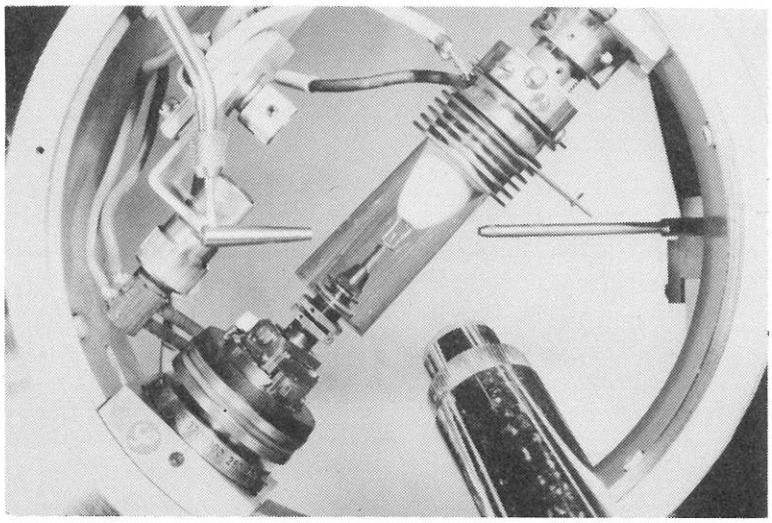
保持)し，ヒルガー社製の万能X線カメラを使用して回折写真を撮影し，母結晶と生成するCaO結晶の方位関係を調べている。そして，それ等の結晶方位間に一定の規則性が存在することを明らかにすると同時に，両結晶の構造から推して，観測された方位関係が妥当なものであると結論している。無機結晶の加熱分解に伴う生成相のトポタクチックな結晶成長については，その後，東京工業大学において岩井津一により精力的に研究が行われた。

セラミックスの研究では，加熱による分解反応の他，相転移，熱膨脹など高温下でのX線回折実験により重要な知見の得られる場合が多い。海外においては古くから金属系物質の高温X線回折による研究や石英の熱膨脹に関する研究などが行われており，また，G. Trömelは1952年に発表した論文中で，窯業分野における高温X線回折の重要性について述べている。我国の窯業分野の研究者として初めて高温X線回折実験を行ったのは杉浦孝三と黒田泰弘ではないかと思われる。しかし，本格的に高温X線回折実験に取り組んだのは岩井津一と後に記す加藤誠軌であろう。杉浦等が1954年に報告したコーディエライトの熱膨脹に関する研究も，岩井の試作した粉末X線回折計に自作の試料加熱装置を取りつけて行われたものである。岩井は種々の型の試料加熱装置を試作しているが，中でも2300℃迄の高温に単結晶試料を加熱することのできる微小ガス炎試料加熱装置は特筆に値する(高温下の構造研究一般については第3章無機化合物の項参照)。

これとは別に，東京工業大学応用化学科の久保輝一郎は当時学生の赤堀宏と共同で，粉末試料を白金線ヒーターに塗布して加熱する高温X線回折カメラを1950年に試作した。また，1959年，久保と加藤誠軌は粉末試料を白金板ヒーターに塗布して直接通電する高温X線回折計を試作した。彼等はこの装置を駆使して，$BaCO_3$-TiO_2系など各種の固相反応について，初めて「その場観察法」によって反応過程を研究した。

窯業を中心とした無機材料科学の分野で取り扱われる原料や製品には粉末や焼結体が多く，必然的にX線回折法の中でも粉末回折法が最も重要な位置を占めている。セラミックスを構成する物質を粉末回折法により容易に同定できるようにするためには粉末回折データベースの構築が必要で，現在ではJCPDSにより，その作業が行われている。

我国において初めて粉末回折データを収集し，一般の利用に供せられるようにしたのは東京工



4軸用試料加熱装置

業大学の久保輝一郎と加藤誠軌である。粉末回折法に関しては独立の項が設けられているので，詳細はそこに譲るが，彼等はHanawalt等により既に集められていた1,000種の化合物の粉末回折データに，我国で集められた約2,500種の物質の粉末回折データを加え，検索の行い易いように整理し，1955年に，これ等を「X線回折による化学分析」と題する本の形にまとめて出版している。第2次世界大戦後の混乱の時代に，このような作業の重要性を認識して実行に移した久保等の卓見は高く評価される。

単結晶法による構造解析が我国の無機材料科学の分野で盛んに行われるようになったのは，他の分野に比べて可成り遅れ，1970年代になってからである。この頃から東京工業大学では岩井津一，加藤誠軌，宇田川重和，丸茂文幸等が，大阪大学産業科学研究所では小藤吉郎，堀内弘之等が，科学技術庁無機材質研究所では川田功，加藤克夫等が精力的にセラミックスに関連した無機結晶の構造解析を行うようになった。他の分野に比して遅れて単結晶法による構造解析が採り入れられたとはいえ，そのレベルは決して低いものではなく，結晶内の電子密度分布，原子の非調和熱振動，イオンの拡散径路，超構造等に関する研究成果は高く評価されている。

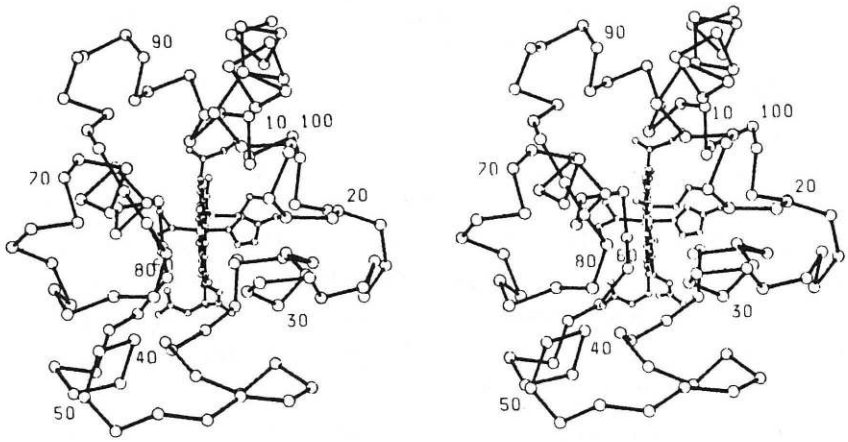
第6章　生物をつくるもの

1．蛋白質

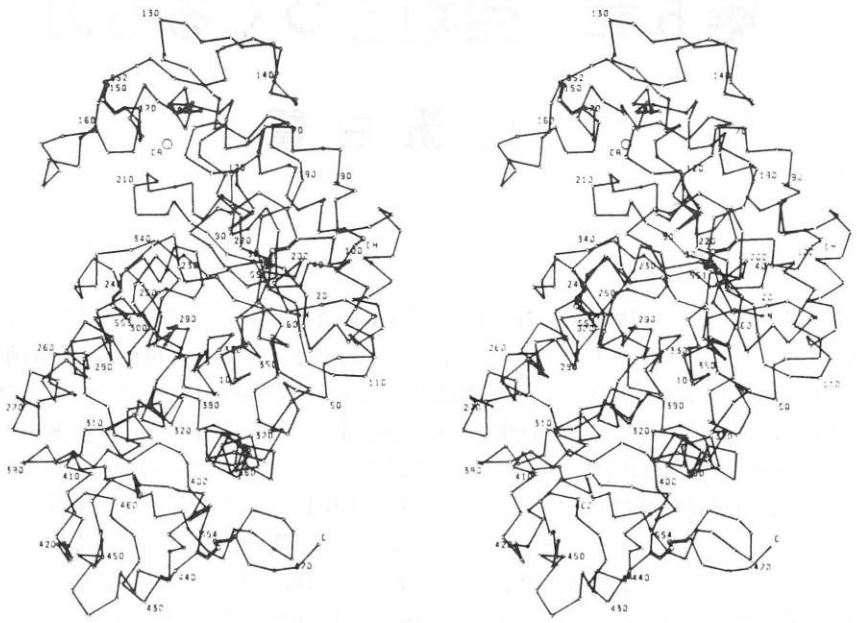
角戸正夫，勝部幸輝

蛋白質結晶学の歴史は，1934年にBernalとCrowfootがペプシンの結晶を用いて，蛋白質結晶のX線回折写真を撮ることに初めて成功したことに始まる。それから20年後の1954年に，Green, IngramおよびPerutzらが重原子同形置換体結晶を用いて位相を決定する方法，すなわち同形置換法を開発し，つづいてBlowとCrickが誤差論を用いてこの方法を拡張し，実際の利用に便利な形にした。1960年にKendrewらは，この方法によってミオグロビンの構造解析を行ない，蛋白質の初めてのX線結晶解析に成功した。それ以来，約300種ほどの蛋白質の立体構造がX線結晶解析法によって決定されているが，そのほとんどはこの同形置換法によっている。

我が国における蛋白質のX線結晶構造解析の最初の例は，1972年の夏，京都で開催された第9回国際結晶学会議で，阪大蛋白研の芦田玉一，田中信夫，山根　隆，月原冨武，角戸正夫らによって発表されたカツオの還元型チトクロムcの2.3Å分解能での解析である[1]。これは，カリフォルニア工大の高野常広，Dickersonらのマグロの還元型チトクロムcの解析と時を同じくし，また，Perutzらの最初の解析以来約10年後，全世界で21番目のものであり，イギリス，アメリカ，オランダ，ドイツ，スウェーデンに次ぐ6番目の蛋白質の構造解析である。その後，1973年に同グループはこのチトクロムcの還元型と酸化型との構造比較を差フーリエ法により行なった[2]。1979年には松浦良樹，畑　安雄，田中信夫，山口富広，角戸正夫らが酸化型の精密解析を行ない，チトクロムcの電子伝達機構に対する新しい仮説を提唱した[3]。また，1983年に越智　宏，畑　安雄，田中信夫，角戸正夫，桜井敏雄，相原茂夫，森田雄平らは，植物型チトクロムcでは初めての解析であるコメの酸化型チトクロムcを2.0Å分解能で解析し，動物由来と植物由来のチトクロムcの酸変性の違いをこれらの立体構造の違いから説明した[4]。



第1図　Ferrocytochrome c (Bonito) (1972)



第2図　*Taka-amylase A (Aspergillus oryzae)* (1980)

上記の電子伝達系ヘム蛋白質の研究の流れの一つとして，1984年に樋口芳樹，楠木正巳，松浦良樹，安岡則武，角戸正夫らは，*Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki のチトクロム c_3 を1.8Å分解能で解析し，この蛋白質が示す高電気伝導度を分子内ヘム－ヘム相互作用から説明した[5]。また，1985年には安井正則，原田繁春，甲斐　泰，笠井暢民らによる *Rhodospirillum rubrum* のチトクロム *c'* の低分解能での解析がある[6]。

電子伝達系の非ヘム鉄蛋白質としては，1981年に月原冨武，福山恵一，田中信夫，勝部幸輝，角戸正夫，和田敬四郎，長谷俊治，松原　央らが *Spirulina platensis* 由来の［2Fe-2S］フェレドキシン[7]を，また，1983年には *Aphanothece sacrum* 由来の［2Fe-2S］フェレドキシンを2.5Å分解能で解析し[8]，一連の［2Fe-2S］フェレドキシンの分子進化に関する知見を得た[9]。

インシュリンの構造解析は，1960年代に Hodgkin らによって始められ，1960年代の後半には中国のグループをはじめ多くグループがその解析に着手した。我が国においては，坂部知平，佐々木教祐，坂部貴和子を中心とするグループが，ブタのインシュリン（菱面体晶系の 2Zn インシュリン）の解析を1968年頃から始め，1972年に3.1Å分解能，1981年に1.2Å分解能，1984年には1.1Å分解能で解析し，差フーリエ図上で水分子のものをも含めて約90%の水素原子の位置を決定した。この精密解析の結果，水分子と蛋白質分子との相互作用に関する詳細な知見を得た[10]。これは，現在の蛋白質の構造解析のうち，最も高分解能の，また，最も精密化された解析例である。

RNA 分解酵素（リボヌクレアーゼ，RNase）の最初の解析例は，Kartha らによるウシ膵臓のリボヌクレアーゼAである。RNA 分解酵素の詳細な反応メカニズムに関する知見を構造比較によって得るため，微生物由来のリボヌクレアーゼの解析がいくつかのグループによって試みられていたが，山本善雄，岩橋和幸，中村和郎，飯高洋一，三井幸雄らが他のグループに先駆けて，1981年に *Streptomyces erythreus* のリボヌクレアーゼ St の骨格構造の決定に成功した[11]。翌1982年にその全構造を明かにし，微生物のリボヌクレアーゼ類は哺乳類のそれらとは遺伝的にまったく別の蛋白質であることを明らかにした[12]。*Aspergillus oryzae* の産生するリボヌクレアーゼ T1

については，そのインヒビターであるグアノシン-2'-モノホスフェートとの分子複合体を，1985年に杉尾成俊，網崎孝志，大石宏文，冨田研一らが，pH＝4.0で作製して1.9Å分解能で解析した[13]。この構造を，それ以前に他のグループによって解析されていたpH＝5.3におけるグアノシン-2'-モノホスフェートとの分子複合体と比較し，pHによる構造の違いを明らかにした。

澱粉分解酵素については，*Aspergillus oryzae* が産生タカアミラーゼAが，1980年に松浦良樹，楠木正巳，原田和嘉子，田中信夫，伊賀祐一，安岡則武，戸田弘子，成田耕造，角戸正夫らによって3Å分解能で解析され[14]，その解析結果はアミラーゼや澱粉化学研究分野の発展に貢献した。

蛋白質分解酵素のインヒビターについては，1979年に三井幸雄，佐藤能雅，渡辺祐一，飯高洋一らによって *Streptomyces albogriseolus* のサブチリシン・インヒビター(SSI)が2.6Å分解能で解析され[15]，また広野修一，中村和郎，飯高洋一，三井幸雄らによってこのSSIとサブチリシンBPN'の複合体が解析されるなどして[16]，阻害機構に対する詳細な知見および蛋白質分子進化に関する新しい多くの知見[17]が得られた。*Streptomyces antifibrinolyticus* が産生する蛋白質分解酵素のインヒビターでSSIと一次構造で66%の相同性をもつプラスミノストレプチン(PSN)は，1984年に神谷信夫，松島正明，杉野　弘らによって2.8Åの分解能で解析された[18]。これら2種のインヒビター全体の分子構造には大きな差がなく，分子内部でのアミノ酸の置換は，主鎖構造に影響を与えないように，空間的に近い位置に別の置換が併発している。アズキのボーマン・バーク型インヒビターは，トリプシンとの複合体として，1986年に角替靖男，田中　勲，山根　隆，橘川淳一，芦田玉一，石川稚佳子，渡辺一江，中村　伸，高橋健治らにより2.7Å分解能で解析され，その阻害様式についての知見を多く得ている[19]。また，松崎尹雄らは薬剤設計の立場からトリプシンとインヒビターの相互作用を研究している。

Streptomyces erythraeus のリゾチームについては，その主鎖の構造が1980年に阪大・蛋白研に留学中のS. Sarma,原田繁春，田中信夫，角戸正夫，原　三郎，池中徳治らによって解析され，このリゾチームは以前に解析されていたニワトリ卵白リゾチームやT4リゾチームなどとまったく異なる構造をもつことが示された[20]。

改変蛋白質については，三木邦夫，原田繁春，甲斐泰，勝部幸輝，笠井暢民，吉田善一，生越久靖らによるマッコウクジラのメトミオグロビンを7種類の改変ヘムで再構成したものについての解析がある。これらはいずれも2.2Å分解能で解析され，詳細な構造比較によって，ヘムの構造と蛋白質の構造，酸素分子の親和性などに対する知見が得られた[21),22]。

以上，1986年までに我が国の研究室でX線結晶解析された蛋白質で，学会誌等に報告されたものに限って記載したが，森川耿右らは電子顕微鏡による蛋白質の結晶構造解析法の確立に多大の努力をはらっており、その有用性が次第に実証されつつある[23]。

(文　献)

1) Ashida, T., Tanaka, N., Yamane, T., Tsukihara, T. and Kakudo, M.,(1973), J. Biochem., **73**, 463.
2) Tsukihara, T., Yamane, T., Tanaka, N., Ashida, T. and Kakudo, M.,(1973), J. Biochem., **73**, 1163.
3) Matsuura, Y., Hata, Y., Yamaguchi, T., Tanaka, N. and Kakudo, M.,(1979), J. Biochem., **85**, 729.
4) Ochi, H., Hata, Y., Tanaka, N., Kakudo, M., Sakurai, T., Aihara, S. and Morita, Y., (1983), J. Mol. Biol., **166**, 407.
5) Higuchi, Y., Kusunoki, M., Matsuura, Y., Yasuoka, N. and Kakudo, M.,(1984), J. Mol. Biol., **172**, 109.

6) Yasui, M., Harada, S., Kai, Y., Kasai, N.,(1985), J. Biochem., **98**, 77.
7) Tsukihara, T., Fukuyama, K., Nakamura, M., Katsube, Y., Tanaka, N., Kakudo, M., Wada, K., Hase, T. and Matsubara, H.,(1981), J. Biochem., **90**, 1763.
8) Tsutsui, T., Tsukihara, T., Fukuyama, K., Katsube, Y., Hase, T., Matsubara, H., Nishikawa, Y. and Tanaka, N.,(1983), J. Biochem., **94**, 299.
9) Fukuyama, K., Hase, T., Matsumoto, S., Tsukihara, T., Katsube, Y., Tanaka, N., Kakudo, M., Wada, K. and Matsubara, H.,(1980), Nature, **286**, 522.
10) Sakabe, N., Sasaki, K. and Sakabe, K.,(1984), Methods and application in crystallographic computing' Eds. Hall, S. R., Ashida, T., Clarendon Press Oxford, p273.
11) Yamamoto, Y., Iwahashi, K., Nakamura, K. T., Iitaka, Y. and Mitsui, Y.,(1981), Nucleic Acids Res. Symp. Ser., **10**, 227.
12) Nakamura, K. T., Iwahashi, K., Yamamoto, Y., Iitaka, Y., Yoshida, N. and Mitsui, Y., (1982), Nature **299**, 564.
13) Sugio, S., Amisaki, T., Ohishi, H., Tomita, K., Heinemann, U. and Saenger, W.,(1985), FEBS Lett., **183**, 115.
14) Matsuura, Y., Kusunoki, M., Harada, W., Tanaka, N., Iga, Y., Yasuoka, N., Toda, H., Narita, K. and Kakudo, M.,(1980), J. Biochem., **87**, 1555.
15) Mitsui, Y., Satow, Y., Watanabe, Y. and Iitaka, Y.,(1979), J. Mol. Biol., **131**, 697.
16) Hirono, S., Nakamura, K. T., Iitaka, Y. and Mitsui, Y.,(1979), J. Mol. Biol., **131**, 855.
17) Mitsui, Y., Satow, Y., Watanabe, Y., Hirono, S. and Iitaka, Y.,(1979), Nature, **277**, 447.
18) Kamiya, N., Matsusima, M., Sugino, H.,(1984), Bull. Chem. Soc Jpn., **57**, 2075.
19) Tsunogae, Y., Tanaka, I., Yamane, T., Kikkawa, T., Ashida, T., Ishikawa, C., Watanabe, K., Nakamura, S. and Takahashi, K.,(1986), J. Biochem., **100**, 1637.
20) Sarma, R., Harada, S., Tanaka, N., Kakudo, M., Hara, S. and Ikenaka, T.,(1980), J. Biochem., **86**, 1765.
21) Miki, K., Harada, S., Hato, Y., Iba, S., Kai, Y., Kasai, N., Katsube, Y., Kawabe, K., Yosida, Z. and Ogoshi, H.,(1986), J. Biochem., **100**, 277.
22) Miki, K., Ii, Y., Yukawa, M., Owatari, A., Hato, Y., Harada, S., Kai, Y., Kasai, N., Hata, Y., Tanaka, N., Kakudo, M., Katsube, Y., Kawabe, K., Yoshida, Z. and Ogoshi, H.,(1986), J. Biochem., **100**, 269.
23) Fujiyoshi, Y., Morikawa, K., Uyeda, N., Ozeki, H. and Yamagishi, H., (1984), Ultramicroscopy, **12**, 201.

2．核　酸

冨田研一

ワトソン・クリックのDNA(デオキシリボ核酸)の2重らせん構造[1]が1953年に発表され，遺伝情報の本体が核酸(DNAとRNA)であり，その分子構造と機能が次第に明らかになるにつれて核酸のX線構造解析は単結晶による解析と平行して核酸繊維を用いた解析もさかんに行われるようになってきた。当時，日本国内では核酸そのものの情報が少なく，したがって日本の結晶学者が核酸およびその構成ヌクレオチド，ヌクレオシドあるいは核酸塩基についてのX線構造解析を始めたのは，米国その他の外国へ留学していた人達であった。MITに留学した冨田研一(阪大薬)は，1961～1964年にプリンおよびピリミジン塩基の塩酸塩，臭素酸塩のX線構造[2]を，また1963～1967年にはいわゆるGC塩基対，AU塩基対分子複合体結晶のX線構造解析を行ったが，これらの結果からGC塩基対はワトソン・クリック型塩基対を形成し，一方AUあるいはAT塩基対ではワトソン・クリック型よりもむしろHoogsteen型あるいは逆Hoogsteen型をとることが見出された。さらにウラシル塩基の5位を臭素やフッ素で置換したものを用いると，すべてが逆Hoogsteen型塩基対を形成していたことより5位臭素置換ウラシル塩基の高い突然変異誘発作用との関連性が論じられている。塩基そのものの結晶構造解析としては，シトシン塩基については，米国ピッツバーグ大へ留学中の木下幸夫(1963)の研究[3]が，またチミン塩基については，坂部知平(高エネルギー研)らの解析結果(1969)がある。核酸構成成分の金属錯体として，塩基のナトリウム，カリウム，銅，亜鉛の各錯体については，冨田，水野洋(農業生物資源研)，小川恵三(理学電機)らによるX線解析(1969－1980)，青木克之(理研)によるIMPのコバルトおよびニッケル錯体(1975－1981)[4]および飯高洋一(東大薬)，永嶋伸也(味の素)によるIMPのバリウムおよびナトリウム塩(1968)の解析がある。特にシトシン塩基とカルシウムとの直接の結合がX線結晶解析で始めて見出されたことは興味深い。また蛋白質・核酸・金属3元錯体が生体内反応や機能発現に重要な役割を果していることがわかっているが，そのモデル複合体としてのアデニン・グリシルグリシン・銅3元錯体のX線解析(1973)[5]が始めて冨田，藤原隆二(島根大)らによって行われ，銅がそれぞれ塩基とアミノ酸との間の橋渡しをしていることが明らかになった。種々の置換基を有するヌクレオシドおよびヌクレオチドの単結晶X線構造解析に関しては，主として飯高グループ(東大薬)と冨田グループ(阪大薬)が1969年以来行なっているが中でも興味深いものに藤井敏(阪大薬)や山県ゆり子(阪大薬)らの行なったプリン塩基の8位の水素原子を臭素，硫黄，メチル基などかさ高い置換基に置き換えたヌクレオシドやヌクレオチドがある。この場合，立体障害のため5単糖のフラノース環と塩基とを結ぶグリコシド結合まわりの回転角がanti型ではなくsyn型になっていることが実証された。また飯高らが解析(1974)を行なった抗生物質，ホルマイシン(formycine)は9-デアザ体であり，このグリコシド結合まわりの回転角もsyn型であったことからその構造と生物活性との関連性に興味が持たれた[6]。さらに転移RNAに含まれる微量塩基，Q塩基をもつQueuosineは7-デアザグアニン塩基の7位にシクロペンテンジオールが附加したヌクレオシドであるが，転移RNAのアンチコドンの隣に位置し，飯高らによるX線解析(1979)によれば，なぜQ塩基がアンチコドン領域にあるのかとか，なぜQ塩基のシクロペンテン環がアンチコドンループの外に突き出していてある働きをしているのかなどの可能性が示唆された。ヌクレオシドの誘導体でプリン塩基の8位あるいはピリミジン塩基の6位と5単糖の2′位との間を酸素や硫黄原

子を介して結合させた種々の環状ヌクレオシドやそのオリゴヌクレオチドが合成され，その化学的性質はもちろんのこと相補的2本鎖からなるらせん構造が通常の右巻きではなく特異的な左巻き構造をとることが冨田，藤井による理論計算(1976)から推測され，実際行われたX線解析(1986)から左巻き2重らせん構造モデルが提唱された。数多くのシクロヌクレオシドの構造決定は山県や浜田賢作(島根大)らによって意欲的に行われている。

特定の塩基配列をもつ核酸オリゴマーの単結晶X線構造解析として，DNAオリゴマーについては，米国MITやCITで高野常広(摂南大薬)，田中正治(サントリー生物医研)，箱嶋敏雄(阪大薬)や藤井によって1980年以来行われてきた。解析された主なものをあげると，左巻きZ型DNA構造をもつDNAオリゴマーd(CGCG)，d(^{m}CG^{m}CG^{m}CG)，d(^{m}CGTA^{m}CG)，右巻きB型DNA構造をとるd(CGCGAATTCGCG)，右巻きA型DNA構造をもつd(CCGG)，d(GGCCGGCC)やDNA-RNAハイブリッド，r(CGC)d(TATACGC)などがある。一方RNAオリゴマーについてのX線解析は，冨田，水野らによるr(GGCU)の研究(1981)があり，さらに左巻き2本鎖らせん構造でZ型DNAに似た構造をとっているRNAオリゴマー，γ(C$^{B\gamma}$GC$^{B\gamma}$GC$^{B\gamma}$G)やγ(C^{m}GC^{m}G)についての藤井，冨田らの解析(1985)があり，2本鎖RNAをもつウイルスやウイロイドの遺伝情報の制御にも2本鎖DNAの場合と同様に左巻きらせん構造が重要な働きをもっている可能性を示唆するものとして注目される。

つぎに挙げておきたい研究として，現在もっとも興味と関心がもたれている核酸・蛋白質相互作用のX線研究がある。クロマチンでの遺伝子DNAとヒストン蛋白質との相互作用のように，DNAの塩基配列よりもDNAそのものの立体構造を認識して結合する蛋白質の場合もあるし，オペレータ遺伝子の塩基配列を特異的に認識して結合するレプレッサー蛋白質や，ある特定の塩基配列を認識，結合し切断する制限酵素やRNaseのような場合もいる。そこでまず取りあげられたのが核酸構成成分と蛋白質構成アミノ酸との分子複合体における両者間の特異的相互作用様式の研究であった。仁田勇先生門下の1人，田村千尋(三共㈱)らはシトシンとグルタミン酸誘導体との分子複合体の結晶構造解析(1975)[7]を行ったがこれが日本での最初の例である。その後同じような解析結果が笹田義夫(東工大理)や竹中章郎(東工大理)らによっても発表され，グルタミン酸の側鎖カルボン酸がシトシン塩基との間で特異的な水素結合を形成していることが明らかとなった。一方，アミノ酸の側鎖には芳香環をもつものもあるので，いわゆるスタッキング相互作用がこの芳香環とプリン環あるいはピリミジン環との間で形成できる場合も考えられるとして，冨田グループの石田寿昌(大阪薬大)らによってインドール環を有するトリプトファンやフェノール環をもつチロジン誘導体と核酸塩基あるいはNAD補酵素との分子複合体についてのX線構造研究[8]が1976年頃より進められ，電荷移動型相互作用が7-メチルグアニンとインドール環との間や，チミンとフェノール環との間に起っていることが明らかになった。なお後に冨田グループの杉尾成俊(ミドリ十字)らによって解析されたRNA分解酵素，RNase T_1と阻害剤2′-GMPとの分子複合体の結晶構造(1985)においても，グアニン塩基とチロジン残基のヒドロキシフェノール環との間でスタッキング相互作用が起っていることが明らかとなり，蛋白質・核酸相互作用におけるスタッキング相互作用の重要性があらためて認識された。また芳香環を有する環状ペプチドと核酸との相互作用の例として，箱嶋らが米国MITで解析を行ったDNAオリゴマー，d(CGTACG)と抗生物質トリオスチンAとの分子複合体のX線構造(1984)がある。トリオスチンAは環状ペプチドで2つのD-セリンのアミノ基にそれぞれ芳香環キノキサリン環をもっており，解析の結果によるとGC塩基対とAT塩基対間にキノキサリン環がインターカレーションし，その影響でAT塩基対がHoogsteen型となり，アデノシンのグリコシド結合まわりの回転角がsyn型になっていることは興味深い。

つぎに蛋白質合成に欠かすことのできない転移RNA(約70ヌクレオチド残基よりなる1本鎖

RNA)の単結晶によるX線解析研究がある。すなわち飯高グループの森川耿右(蛋白工学研)らの結晶化の研究(1973)，米国ウイスコンシン大での桜井敏雄(信州大)によるらせん構造存在を示した論文(1971)[9]や，同じウイスコンシン大での水野らによる酵母フェニールアラニン転移RNAの2.5Å分解能での構造解析研究(1978)がある。現在では数多くの転移RNAの1次構造や高次構造がわかってきているが，1968年頃より始まった転移RNAのX線構造解析の激烈な競争の中に日本の結晶学者が参画したということは特筆すべきことであろう。

最後にポリヌクレオチドについてのX線繊維回折法による研究に触れてみたい。初めにのべたように，ワトソンとクリックによるDNA 2重らせん構造モデルの基礎となったのはDNA繊維を使ったX線回折像であった。冨田は米国MITにおいて植物クローバーの腫瘍ウイルスから抽出した2本鎖RNAのX線繊維回折法による研究(1964)を発表した。その後，飯高，佐藤友宏(塩野義製薬)らはコメ萎縮病ウイルスより抽出した2本鎖RNAのX線研究(1966)[10]を行い，2本鎖RNAの分子構造はDNAのA型に近い構造をとることを明らかにした。さらに三井幸雄(東大薬)はプリンストン大において合成2本鎖RNA,ポリ-d(I+C)＋ポリ-d(I+C)，のX線繊維回折研究(1970)を行い，CD(円二色性)の結果と合せてこの2本鎖RNAが左巻きらせん構造をとっているのではないかと結論し注目を浴びた。箱嶋，冨田らは2本鎖合成RNA,ポリ2-メチルA(またはポリ2-メチルチオA)＋ポリU，のX線構造研究(1981)を行い，アデニン塩基の2位に大きな置換基がついたために，AU塩基対がワトソン・クリック型をとり得なくなり，Hoogsteen型の右巻き2本鎖らせん構造を形成していることを明らかにした。武田泰宏(神戸女学院大)，飯高，三井らは核酸とポリアミンとの相互作用を知るために，大腸菌DNAにプトレツシンを1：2の割合で加えた後凍結乾燥した試料を伸張して作った配向繊維を用いてX線構造研究(1983)を行ったが，ポリアミンが2本鎖DNAの鎖間を橋渡ししてDNAのB型構造を安定化させていることが判明した。なお核酸のコンホメーションについての統計解析法による研究(1981)も北村一泰(大正製薬)，若原章男(藤沢薬品)，冨田らによって行われている。

以上，核酸の分子構造研究に今日までたずさわった日本の結晶学者をできるだけ挙げたつもりであるが，なお多くの方々の名前が抜けているのではないかと心配している。名前の出ていない方々にはここで深くお詫びしておきたいと思う。

(文　献)

1) Watson, J. D. and Crick, F. H. C.,(1953), Nature, **171**, 737.
2) Bryan, R. F. and Tomita, K.,(1962), Nature, **192**, 812.
3) Jeffrey, G. A. and Kinoshita, Y.,(1963), Acta Cryst., **16**, 20.
4) Aoki, K.,(1975), Bull, Chem, Soc, Japan, **48**, 1260.
5) Tomita, K., *et al.*,(1973), Bischem, Biophys, Res, Comm., **54**, 96.
6) Koyama, G., *et al.*,(1974), Acta Cryst., B**30**, 1511.
7) Hata, T., *et al.*,(1975), Acta Cryst., B**31**, 312.
8) Ishida, T., *et al.*,(1983), Biochem, Biophys. Res. Comm., **115**, 849.
9) Sakurai, T., *et al.*,(1971), Science **172**, 1234.
10) Sato, T., *et al.*,(1966), J. Mol, Biol., **16**, 180.

3．生体組織と生物に関係した研究

三井利夫，笠井暢民，三井幸雄，植木龍夫，若林克三

蛋白質分子の多くは α ヘリックスや β シート等を含み，また細胞内組織のかなりのものは，一次元的，二次元的あるいは局所的に三次元的な周期構造を持つ。これらによる回折像は，結晶からの回折像ほどには豊富な構造情報を含まないにしても，生物という分子機械に密着した貴重な知見をもたらすことが多い。こういった回折像からできるだけ多くの構造情報を引き出すには結晶学とは異なる工夫が必要となる。以下この分野での我国の研究を歴史的に展望する。

1950年まで

我国における生体組織によるX線回折効果の研究は，西川正治と小野澄之助が麻や動物の毛等に連続波長分布のX線を照射したことで始まった。これは1913年、つまり Laue のX線回折の発見の翌年のことで，大変先駆的な研究であった。その後1926年に西川等は，X線によって非破壊的に，天然真珠と養殖真珠を見分けるといった研究も行っている。1933年には桜田一郎等によって，デンプンの老化，つまり消化し易い α デンプンから不消化性の β デンプンへの変化(つきたての餅は α 型，冬期3日位たって焼かずには食べられなくなったものが β 型)の研究が行われている。これは二国二郎等によってさらに詳しい研究がされた。1914年には仁田勇や久保輝一郎と呉祐吉による木材の研究があり，セルロースの配向の平行度が春材と秋材で異なる等の結果が報告されている。これらの研究に関係した文献については，総説[1]を参照をされたい。

新しい機運

我国が戦後の荒廃から立ち直らない間に，外国では生体物質の構造学に関する大きな成果が次々と発表された。Pauling 等が α ヘリックスのモデルを提案したのは1950～51年であり，H. Huxley が収縮活性を持つ筋肉試料にX線をあてて，きれいな回折像を得たのも1951～53年である。Franklin と Wilkins 等によって DNA のX線回折写真が撮られ，Cochran 等によりらせん構造の回折理論が出されたのもその頃で，これらに助けられて，1953年には Watson と Crick が DNA の二重らせん構造を明らかにした。1954年には Perutz による重原子置換法の提案があり，Perutz 等や Kendrew 等がヘモグロビンとミオグロビンの構造を解いたのは1960年である。この頃は日本の研究者は概して外国でしか充分な研究活動を行えなかったように思われる。

合成ポリペプチド核酸

1961年頃から1975年位まで，東大薬学部の坪井正道と飯高洋一の研究室で，偏光赤外吸収スペクトルとX線回折により，合成ポリペプチド，核酸等繊維状生体高分子の構造研究が行われた。飯高洋一はX線回折のために，鉛ガラスキャピラリーをコリメーターとして使った繊維写真用のマイクロラウエカメラを開発した(1966)。解折法においては，三井幸雄によって円筒対称パターソン関数についての吟味が行われ，また，らせん構造に由来する繊維図形を見通しよく理解する工夫がなされた(1970)。このグループによって種々の合成ポリペプチド中のポリペプチド鎖の α らせん構造や β シート構造が明らかにされた。また，天然及び合成核酸の研究では，ウィルスの

二重鎖RNAがDNAのA型構造に類似した構造をとること(佐藤友宏等, 1966)が示された。また合成核酸ポリ-d-(I-C)はDNAのA型やB型構造とは非常に異なるD型と呼ばれる特殊な立体構造をとるが，この構造の研究も行われた(三井幸雄等，1970)。

この頃北大理学部の引地邦男，千葉明夫，金子元三のグループも，NMR等による分子運動との関連で合成ポリペプチド中のαらせん構造のX線的研究を行った。また，信州大の飯塚英策，呉祐吉等は合成ポリペプチドのαらせんからβ構造の変換や，合成ポリペプチド，合成核酸の磁場，電場による液晶的性質のX線による研究を行った。

絹フィブロイン等

前述の1913年の研究において西川正治，小野澄之助は絹のX線回折写真を乾板を用いて撮影している。

桜田一郎，淵野桂六による家，野蚕フィブロインの研究(1933)の後，清水正徳(農林省(現農林水産省)蚕糸試験場)はβ構造の絹に2つの結晶形態があるのを見いだし，これらをそれぞれsilk α, silk βと命名した(1941)。同じ頃，O. Kratkyはこれらをsilk I, silk IIと名づけた。信州大繊維学部において，呉祐吉はポリペプチド，$[Ala\text{-}Gly]_n$が家蚕絹フィブロインとよく似た構造を持っていることを見いだし(1956)，更に呉は平林潔(後に東京農工大学教授)，石川博(後に信州大学教授)等とともに絹フィブロインの結晶化を精力的に検討した。例えば，絹フィブロインの延伸によるsilk I → silk II構造変化，絹繊維の結晶性，微結晶の配向性の検討，生絹フィブロイン溶液からのズリ応力による絹繊維形成と蚕の吐糸機構の考察，未延伸凝固絹フィブロインの延伸による小角散乱像の変化と試料中のボイドの形と大きさの変化の対応等の研究を行っている。この一連の研究には時には角戸正夫(阪大・工)あるいは笠井暢民(阪大・工)が協力した。この方面の研究は，其の後，更に平林，馬越淳(蚕糸試験場，現農林水産省生物資源研究所)，塚田益裕(蚕糸試験場)等によって大きく発展している。一方，電子線回折では小西孝，近藤宗夫(京都工繊大)らによる絹フィブロイン等の研究(1967-1968)がある。なお絹セリシンについては小松計一(蚕糸試験場)が詳しく検討している。

*Alcaligenes faecalis*の変異株(*var. myxogenes* 10C3 mutant K)の生産する熱凝固性の多糖，カードラン((1→3)-β-D-Glucan)については，原田篤也(阪大産業科学研究所，現神戸女子大)，笠井(阪大・工)等のX線回折，電子顕微鏡による研究があり，分子構造の詳細な検討は奥山健二(東京農工大)に引継がれている。

バクテリアの鞭毛と繊毛

バクテリアの運動器官である鞭毛と繊毛は単一の蛋白質ユニットから構成され，鞭毛は波状多形現象を示す。1970年前後に若林克三，三井利夫，山口唆司等(阪大基礎工)はサルモネラ菌の鞭毛の幾つかの構造上の特性をX線回折により明らかにした。またバクテリアの繊毛中の蛋白質ユニットのらせん配列は三井幸雄(東大薬)によって研究された(1973)。鞭毛のX線による構造研究は現在難波啓一等(新技団)によって進められている。

筋　肉

生物非生物を問わず，物質系の研究における構造についての情報は，日常生活における空気や水のように基本的なものである。我国の筋肉の研究は，江橋節郎のCa制御の発見に代表されるように，世界のトップレベルにあるが，構造についての情報がもっぱら輸入に頼っていた時期があることは，今ふり返ってみて大変奇異に感じられる。現在では，筋肉の構造についてのいろいろの疑問を，データの再現性についての経験等も含めて，国産データで議論できるようになった。

過去20年位の事態改善の跡をふり返ることとする。

我国で最初にX線回折法による筋肉の研究を行ったのは松原一郎(東大医)である。松原は1967年に東大工学部の高良和武の研究室で，Franksカメラと Huxley-Holmesカメラを作り，理学電機㈱製の初期ローターを使って，カエル骨格筋の赤道反射を研究した。当時は基本的な赤道反射を記録するのに20時間程も要した。その後松原はロンドンの King's College で，X線を用いて単一筋線維と心筋の研究を行った。その頃高良研究室ではX線テレビ検出器の開発が行われた(橋爪弘雄等，1972)。松原は1973年に帰朝して，橋爪とともに，X線テレビを使ってカエル骨格筋の赤道反射の高速記録を行った。

1975年頃には，欧米でX線回折実験用に一次元位置敏感型比例計数管(PSPC)が開発されはじめたが，我国においても泉隆俊(中部工大)，高良研究室，理学電機㈱によって，種々の型の一次元 PSPC が開発された。これを利用することによりX線フィルムに比べて二桁早い測定が可能となり，筋収縮の時分割X線回折システムが橋爪と雨宮慶幸(東大工)(1976)及び松原と八木直人(東北大医)(1978)によりそれぞれ作られた。それによって松原グループ及び杉晴夫(帝京大医)・橋爪グループは欧米に対抗して骨格筋収縮過程の時分割X線回折を進めた。

収縮中の筋肉の構造変化の時分割測定が行われた一方，筋肉の静的な構造解析が本格的に始まった。1980年には阪大基礎工学部の難波啓一，若林と三井および，名大理学部の前田雄一郎(現EMBOハンブルグ支所)により甲殻類横紋筋の細いフィラメントの構造解析が行われ，当時明確でなかった硬直状態におけるアクチンフィラメントへのミオシン分子の結合様式が明らかにされた。その際，阪大基礎工のグループによって差円筒対称パターソン関数法が考案され，筋肉の構造解析への応用の有効性が示された(1980)。その頃都立大・理学部の田嶋桂子，瀬戸恒夫等も，平滑筋の細いフイラメントの構造解析を行っている(1983)。また松原等(東北大医)は心臓の筋肉の研究を行い，心脈中の構造変化のX線回折も行った(1980)。

1980年代に入って，筑波の高エネルギー物理学研究所にシンクロトロン放射光実験施設(フォトン・ファクトリー，(PF))の建設が開始され，分子生理学分野におけるステーション建設のためワーキンググループ(橋爪(現東工大工材研)，雨宮(現高エ研 PF)(東大工)、若林，浜中(阪大基礎工)，若林健之(東大理))が結成され，筋収縮の高速X線回折を念頭においた小角回折計が設計され(1982)，1983年に一般のユーザーに公開された。我国の筋肉構造研究者はこの回折計を利用してシンクロトロン放射光による高速X線回折を行い現在に至っている。これらの研究は1983年から毎年高エ研から発行されている Photon Factory Activity Report に数多く収録されている。又この間に，泉(中部工大)と橋爪(東工大工材研)の協力で，日本電子㈱及び理学電機㈱によってそれぞれ多線式位置敏感型二次元検出器(MWPC)が開発された。これは松原等(東北大医，1984)や田中秀洋等(帝京大医，1986)によって筋収縮の研究に利用され，弱い反射の強度変化が短時間に記録された。

一方，1983年には輝尽性現象を利用した新しい型の積分型二次元検出器がX線医療診断用に富士写真フィルム㈱によって開発された。この検出器によって，収縮中の骨格筋の二次元回折像がそれまでに比べて極めて短時間に高い空間分解能で記録され，筋収縮のX線回折に画期的な二次元検出器であることが雨宮(高エ研 PF)と若林(阪大基礎工)(1987)等により明らかにされた。現在この検出器を利用した筋収縮等の二次元時分割システムが雨宮等(高エ研 PF)によって開発されている。

X線回折法とならんで，電顕による筋肉の三次元再構成や収縮中の構造研究もそれぞれ，若林健之等(東大理)，月田承一郎等(現都臨床研)によって，進展している。

1950年代に H. Huxley 等は，X線回折法と電顕を併用して，筋肉の収縮が太いフィラメントと細いフィラメントの滑り合いで起ることを確かめた。その結果研究の興味の中心は，フィラメン

トの滑りがどのような分子的機構で起るかということに移った。5年位前では，分子機構のモデルとしてはH. HuxleyとA. Huxleyの提唱したクロスブリッジ回転説が主流で，筋肉のX線回折データももっぱらこの観点から解釈されてきた。しかしDESYやPFでのシンクロトロン放射を用いる実験によって，精度の高いデータが得られ，また収縮中の筋肉の長さを変化させた時の回折像の変化を追えるようになった結果，他の光学的実験等と相まって，筋肉の回折学的研究は，特に今後数年間にわたつて，筋収縮の分子機構の解明のために重要な役割をはたすものと思われる。

生体膜

周知のように，生体膜は脂質二重膜中に蛋白質分子を取り込んだ厚さ7nm前後の膜であり，細胞を包み，また細胞内のいろいろの器官で重要な働きをしている。生体膜は細胞内で周期的な積層構造をしていることもあり，人為的に積層構造を作ることもできる。また膜面内で脂質分子や蛋白質分子が二次元的規則配列をとることもある。このような場合には比較的S/N比のよいX線回折像が得られる。

我国における生体膜のX線回折法による研究は，1960年頃に本陣良平(金沢大医)によって初められた。対象は座骨神経のミエリン鞘で，電子顕微鏡を併用して，その層状構造が調べられた(1966)。ミエリン鞘についてはまた，1970年頃から真崎規夫等(京大薬)によって薬物による構造変化が研究されている。

1970年頃から，阪大基礎工学部の三井研究室で各種の研究が行われた。植木龍夫，片岡幹雄等は光合成バクテリアの光合成膜中の蛋白質集合様式を研究した(1981)。また浜中俊明等によって視細胞デイスク膜の法線方向への投影構造が研究された(1978)。その頃高度好塩菌の紫膜中で蛋白質(バクテリオロドプシン)が二次元的六方規則配列をしていることがBlaurockとStoeckeniusによって発見され，Unwin等によって電子線回折と電顕による再構成法を併用して膜中の蛋白質の構造が決定された。バクテリオロドプシンはバクテリオオプシンというアポ蛋白質にレチナールを結合したものであるが，バクテリオオプシンだけでは二次元的規則配列はしない。浜中と平木研司等はこの現象に興味を持ち詳しい研究を行った(1978)。紫膜には高温での二次元的固相・液相転移が起る。平木等や国府俊一郎等はこの研究を行った(1981，1983)。また単一膜の法線方向への投影像に関する位相決定の理論が三井により提案され，紫膜に適用された(1978)。中山治人等は大腸菌の生育温度と細胞膜の相転移温度の相関をX線で調べ大腸菌が温度環境に応じて膜の粘度を調節する様子を明らかにした(1980)。

一方，脂質二重膜やそれがつくるラメラ構造の研究が，人工脂質，生体抽出脂質を用いて阪大基礎工三井研究室，岩柳茂夫等理研グループ，秋山盛雄等(札幌医大)、八田一郎等(名大工)により行われた。水中での向い合った脂質膜間には強いvan der Waals力が働く。猪子洋二，三井(阪大基礎工)と大島広行(東大教養，現東理大薬)はX線データを基に，高い精度でその大きさを決めた(1978，1982)。さらに膜中での脂質分子の配列様式の変化は相転移との関係で物性的に興味が持たれ，猪子等(阪大基礎工)、岩柳等(理研，群馬大)、秋山等(札幌医大)、八田等(名大工)によって現在も研究が続けられている。又好村滋洋等(広島大総科)は中性子線回折によって脂質膜の構造研究を行っている。

最近は，PFのシンクロトロンの放射光を用いて，プロトンポンプ機能と関係した紫膜の光化学サイクルに関する高速X線回折が浜中等(阪大基礎工)，片岡幹雄，徳永史生(東北大理)のグループで行われている。また人工脂質膜の相転移に関する時分割測定が，八田等(名大理)や秋山等(札幌医大)のグループで行われている。

生体関連物質のX線溶液散乱法による研究

X線小角散乱が物質の微小な密度の不均一領域の存在によって起るということは，原理的にはすでに1930年頃から知られていた。その定量的な解釈については，1938-1940年頃 A. Guinier, O. Kratky や R. Hosemann 等によってほぼ理論が確立され，G. Fournet, G. Porod 等の協力によって更に発展を見た。

本邦には，多分，三宅静雄の著書(1949)によって初めて，次いで久保輝一郎により紹介された(1950)。阪大工学部において，角戸正夫はいち早くこれに着目，笠井暢民等の協力を得て，精力的に文献を収集，其の理論と応用の全貌を総説により広く紹介するとともに(1954-1959)，小角散乱カメラの試作を行った。すなわち，島津リトロ型分光器の光学ベンチを利用，その上に，端を直線状に鋭く切出した薄い鉛板を平行に並べて作った矩形断面又は正方形断面のスリットを載せたレンズ支持台3ケ及びフィルムカセットを置いてスリットカメラを試作した。京科社製の組立式X線管球(30kV-7 mA)にこのX線小角散乱カメラを組合せ，X線小角散乱の実験技術上の諸問題を，先ずシリカゲル，カーボンブラック等散乱強度の強いものについて，時にはペンタエリスタリット単結晶のc面で単色化したX線を用いて詳細に検討した。またNorelco粉末X線回折計に試作部品を追加し，バランス・フィルター法による上記小角散乱の精密測定をも行った(1957-1960)。ほぼ同時に我国で初めて生体試料のX線小角散乱による研究を開始したが，1回の露出に約1週間を要した。まず，溶液の小角散乱では，例えばタカアミラーゼAの水溶液中の分子形態を検討した。固体試料では，ニワトリの足の腱のコラーゲンや，ラット，ザリガニの神経等のX線小角散乱像を撮影し，さらに絹繊維あるいは液状絹等の構造研究，ついでポリビニルアルコール，ポリエチレン，ナイロン等，多くの合成繊維について延伸，熱処理，放射線照射等による微細組織の変化を主としてX線小角散乱により組織的に検討し，それらの成果は学会に大きな刺激を与えた。上記の〝3-スリット〟カメラをもとに，理学電機㈱の吉松満(現福岡大理)等は同社のX線小角散乱装置を開発，製品化した。現在は改良型が製作，販売されている。因みに，同社の最初のX線小角散乱カメラは呉祐吉設計の細長い円筒形のものであった。なおポリエチレンの冷延伸試料のくびれの部分の微細組織研究には笠井，角戸等により広角回折，小角散乱同時撮影カメラが試作，使用された(1964)。

其の後，X線小角散乱は実験的には，1960年代後半，当時としは画期的であった阪大蛋白質研究所の出力300mAの回転対陰極強力X線発生装置及びシンチレーション計数管とその計数記録装置との組合せによる散乱強度と測定精度両方の向上の努力が払われた。しかし，生体関連物質，特に蛋白質水溶液からのX線小角散乱は，散乱強度の微弱なこともあって一時足踏み状態となり，血清アルブミンなど限られた数の蛋白質についての予備的な実験のみで，もっぱら合成高分子の微細組織研究のための中心散漫散乱及び長周期像の撮影，解析に留まった。

このような分野でのまとまった研究は，日本では，1970年前後の一次元検出器の登場を待たねばならなかったようである。1970年の後半から，阪大基礎工学部生物工学科(植木，浜中，猪子等)，蛋白質研究所(田中等)や工学部応用化学科(笠井等)，東大理学部物理学科(吉野等)，京大化学研究所(柊等)，工学部(伊勢等)，北大理学部高分子学科(三宅，和泉)などを中心に研究が活発に行われるようになった。現在では筑波の高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の共同利用においては，毎年20以上の研究課題が採択されているなど，放射光の利用を中心にして小角散乱を使った研究が盛んである。その研究のスタイルは，実験室スケールX線発生装置からの強度にくらべて約2.5桁強いといった放射光の強度を生かした研究が中心で，とくにコントラスト変化法(Contrast variation technique)の応用でかなり優れた研究がまとまりつつある。共同利用に参加している研究者の分布は，上記のグループに加えて北から列挙すると、札幌医大，東北大理学部，核理研，群馬大教養部，自治医大，農林水産省・生物資源研究所，信州大繊維学部，基礎生物学研

究所，名大工学部，広島大理学部，などを数えることが出来る。その数はかなりのもののような印象があるが，一，二を除けばそれぞれのグループはいまのところ小規模に留まっており，今後さらなる活性化が待ち望まれる。

生体物質の中性子線回折による研究は，新村(東北大核理研)中心に高エ研 KENS で，又伊藤等(東大物性研)によって行なわれている。

(文　献)

1）仁田勇監修，X線結晶学，上，(丸善，1959)，8章.

第7章　技術的発展

1．強力X線発生装置

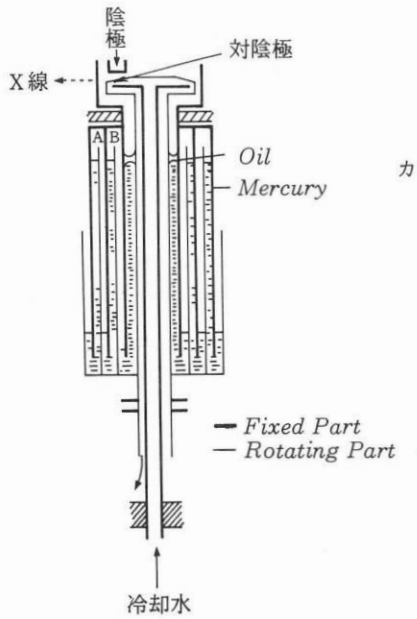
佐　藤　進　一

X線は電子線等と違って物質とのInteractionが弱いので，その照射によって試料が損傷を受けにくい長所がある反面，散乱や回折の強度が弱くて測定に時間がかかるという大きな欠点を持つ。従って昔からX線回折を手段に用いる研究者の誰もが強力X線を使うことを望んだのはごく自然なことであった。

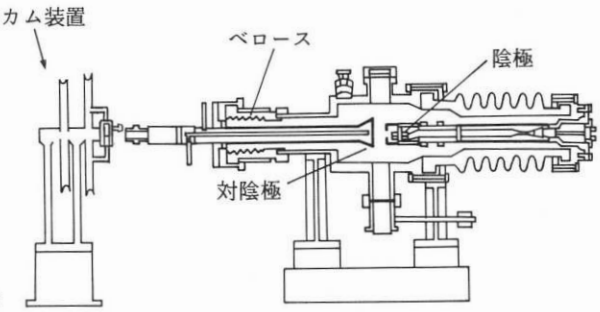
1912年の有名なラウエの回折実験は，レントゲンのX線発見の17年後に行われたが，この実験の15, 6年後にはもう，Müller[1]が強いX線を得るために対陰極を回転することを考えており，1930年には実際にBouwers[2]が対陰極を外部から誘導電動法で回転する方式の管球を作っている。この管球は強制冷却のできないものであったが，その後，Clay[3](1934)，MüllerとClay[4](1937)らが，管内と外部を刀のつば状の皮革でシールする本格的な回転対陰極管球を試作し，また，DuMondら[5](1937)やHosemann[6](1940)は回転の代りに振動を使った管球を開発している。

日本でも，既にその頃(1938～40)，東北大金研の西山善次[7]が，学術振興会の援助を得て，水銀をシールに使った回転対陰極管球(第1図)を試作した。また，東北大の枝本勇雄[8]が1942年に作ったのはベロースを用いた二次元振動方式の管球で，後に早稲田大の上田隆三[9]がこれを改造(第2図)している。

第1図は西山方式の原理図で，太い線の固定部と細い線の回転部が対になった三重の同心円筒



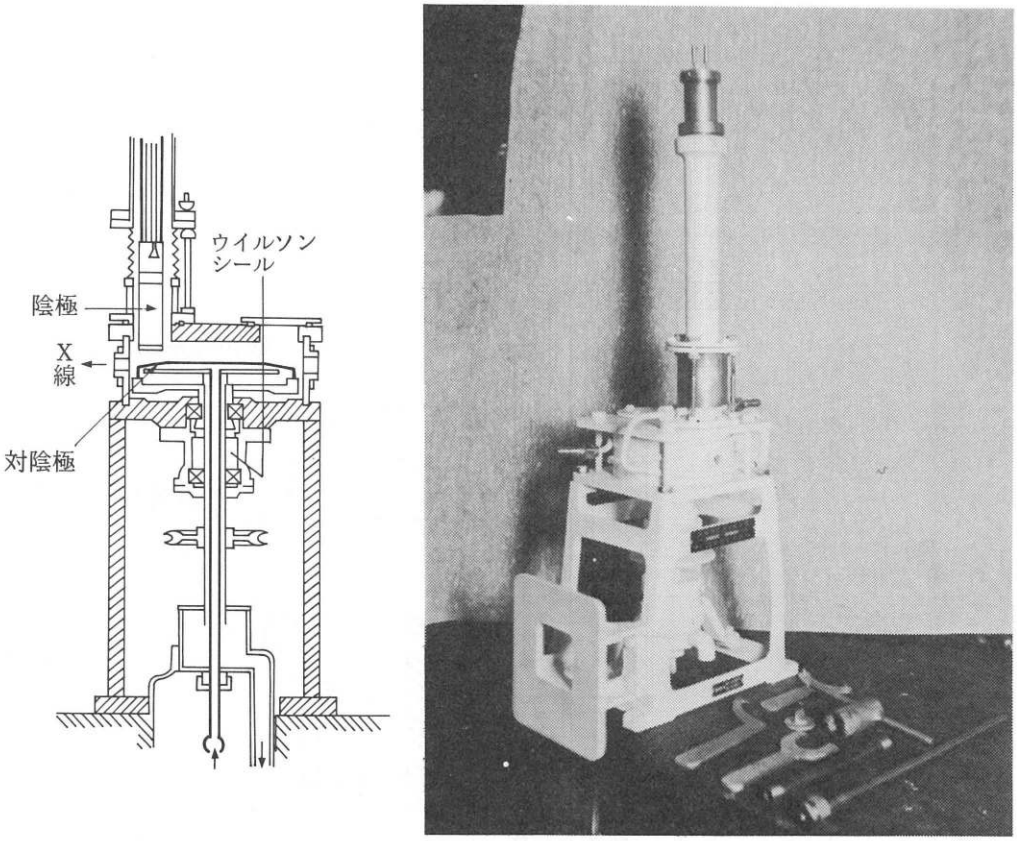
第1図　西山の水銀シール回転対陰極管球
(原理図)



第2図　枝本一上田の振動対陰極管球

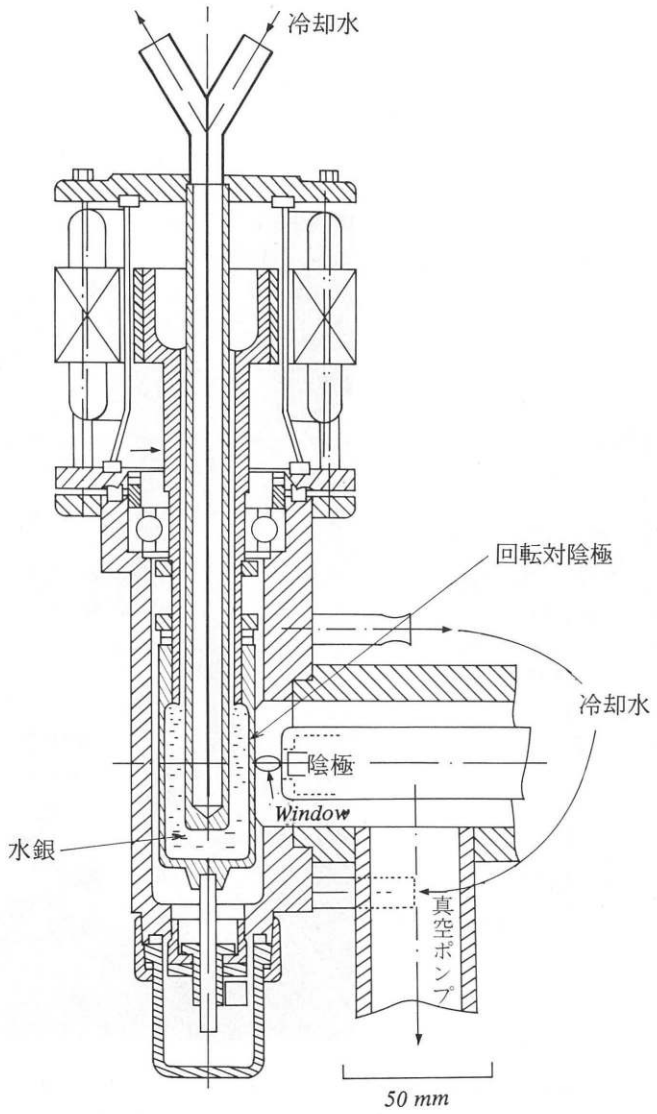
間に水銀が挟まってシールの役割を果している。大気から管内真空状態まで1，2/3，1/3気圧と1/3気圧ずつ減圧になった三段構造になっており，直径9 cmの皿状の対陰極が500 rpmで回転し，3相半波整流で40 kVp・150 mA，両波整流で50 kVp 100 mAの連続運転を達成した。この管球は終戦前の管球としては最も強力なものであったが，西山は，この管球と特殊な高温カメラを使って，鋼の焼入れ途中および直後の短時間におきる結晶構造変化を追跡し，既に1939年秋にはその結果を発表している[10]。このような短時間でおきる構造変化をX線的にIn Situに追跡する研究は，現在でもそれ程容易に行われてはいない。

その後，Müllerらが使った皮のシールの代りに，耐久性に優れたゴムのウイルソンシール[11]が開発され，これがその後の回転対陰極管球の発展に大きく役立つことになる。まず，Taylor[12]がGaco Seal(商品名)を使って水平回転軸を持つドラム型対陰極の管球を試作し，日本でも東京工大の三宅静雄と星埜禎男[13]が，皿型対陰極の垂直回転軸にこのシールを使った管球(第3図)を作り，共に40 kV，100～120 mA程度の強いX線を得た[9),13)]。東京工大の管球は真空機器メーカーの㈱徳田製作所に製作依頼されたが，当時はこの方式は日本で始めてであったことから，種々の問題を克服して試作品ができたのが基本構想後2年を経た1952年であった。また，この年の秋には同じ型の管球がメーカー製品として始めて東北大金研に納入されている(第3図)。

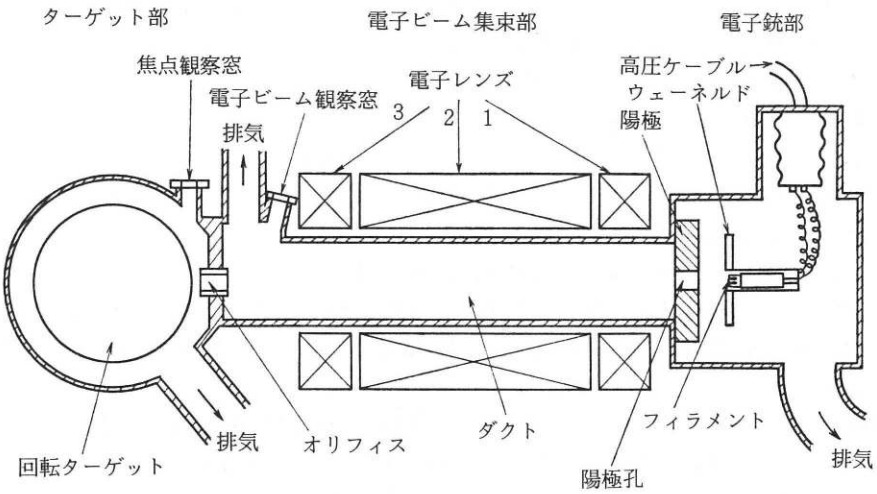


第3図　三宅，星埜のウイルソンシール回転対陰極管球
1951年に㈱徳田製作所製の試作品が東京工大三宅研に納入された。写真のものは2号機で，東北大学金属材料研究所に納入された。(写真提供　星埜禎男)

また，この頃から，陰極構造の検討が始まり[14]ウェネルトカバーを有効に使って電子を絞り，全体の管電圧，電流を大きくする代りに単位面積当りのX線の出力を大きくして，有効に強力X線を得ようとする方向に研究が進んだ。上記の東京工大の管球も焦点サイズの検討が丹念に行われ[15]，0.3×5 mm²(40 kV，100 mA)が得られている。一方，大阪大産研の西山善次と長島晋一[16]は，終戦前の西山の管球が大型電源を要する点を考えて，新しく誘導回転式の小型の水銀間接冷却方式の管球(第4図)を試作し，通常の電源(36 kV，20 mA)で0.2×3 mm の線源を得，デバイ写真の露出時間を従来の1/50に減らすことができた[16]。この管球は後に㈱島津製作所が製品化している。ほかに，㈱日立製作所の牧野勇夫らが作った磨り合わせ式管球[13]があるが，これは製品化されずに終った。



第4図　西山，長島の小型誘導回転対陰極管球



第5図　佐藤，千川の100kW 回転対陰極管球

一方，1953年頃に Taylor のものと同じドラム型の対陰極の管球を九州大の高良和武と米田泰治[17]が設計し，三菱重工に依頼してこれを試作した。この管球は液体の散乱研究に使われている。また，理学電機㈱の志村義博社長は，同じ Taylor 型の管球の開発に意欲的で，同社の大槻信夫らと共に，数年がかりでその製品化に成功している。これはロータユニットU型と称し，その第1号機は1953年に日立の中央研究所に納入された。この装置のシールには当時オイルシールと呼ばれていたものを使用し，1号機に限って何とか50 kVp, 100 mA を達成したが，2号機以後は故障が多く，その後ウィルソーンシールに取換えて次第に安定した出力を得られるようになった。この間改良を重ねながら，大阪大産研，東京大物性研，東北大金研，等に次々と設置されて，いよいよ回転対陰極管球の全盛時代に入ることになる。1950年代の後半に入って管電流も次第に増やせるようになり，1961年阪大蛋白研に納入されたものは50 kVp 300 mA であった。NHK の千川純一と藤本勲は，1968年，理学電機㈱と共同で直径40 cm の回転対陰極 Cu の発生装置を試作，翌年には Mo 対陰極を試作，60 kV，500 mA（三相全波整流）の出力を達成した[18]。千川らは，この装置と彼らの開発したX線テレビを用い，X線トポグラフ法でシリコン結晶中の転位の運動をリアルタイムで観察，撮像することに成功した[19]。これらの製作技術の蓄積が，今日の理学電機製の60 kW，90 kW 等の大型の超強力X線発生装置を生み出す原動力となったことは云うまでもない。

さらに，1979年に佐藤史郎と千川純一はX線の吸収の大きい試料を観察するため，X線管の出力の増強を図り，対陰極の回転数を3000回/分に上げ，対陰極（Cu, Mo, Nb）と電子銃の間に電子レンズを置き，電子ビームの加速部とX線発生部を分離する新しい型の発生装置を試作し，70 kV，1.4 A で安定な運転を実現している[20]（第5図）。

（文　献）

1）Müller, A.,(1927), Proc. Roy. Soc., (London), **A117**, 30 ;(1929), **A125**, 507 ;(1931), **132**, 646.
2）Bouwers, A.,(1930), Physica, **10**, 125.
3）Clay, R. E.,(1934), Proc. Phys. Soc., **46**, 703.

4）Müller, A. and Caly, R. E.,(1939), J. Inst. Electr. Eng., **84**, 506.
5）DuMond, J. W. and Youtz, J. P.,(1937), Rev. Sci. Instr., **8**, 291.
6）Hosemann, R.,(1939), Z. Techn. Phys., **20**, 203.
7）西山善次，(1940)，日本金属学会誌，**4**，42.
8）枝本勇雄，(1942)，X線，**3**，5.
9）上田隆三，星埜禎男，(1952)，応用物理，**21**，105，149.
10）西山善次，(1940)，日本金属学会誌，**4**，109.
11）Wilson, R. R.,(1941), Rev. Sci. Inst., **12**, 91.
12）Taylor, A.,(1949), J. Sci. Instr. and Phys. Ind., **26**, 225.
13）三宅静雄，本庄五郎，中村一男，星埜禎男，1952年4月 日本結晶学会講演会.
14）Gay, P., Hirsch, P. B., Thorp, J. S. and Keller, J. N.,(1951), Proc. Phys. Soc., **B64**, 374.
15）三宅静雄，星埜禎男，(1955)，X線，**8**，45.
16）Nishiyama, Z. and Nagashima, S.,(1955), Memo. ISIR, Osaka Univ., **12**, 7.
17）米田泰治，高良和武，二神哲五郎，古賀正敏，(1954)，九州大学工学集報，**27**，87.
18）藤本勲，千川純一，(1970)，日本結晶学会誌，**12**，249.
19）千川純一，(1974)，応用物理，**43**，230.
20）佐藤史郎，千川純一，(1979)，NHK技研月報，**22**，437.

2．超強力X線発生装置

加　藤　範　夫

始めにお断りするが，表題の装置は昭和52年に，中部地区共同利用研究施設として，名大に設置された回転対陰極型のX線発生装置を指す[1~3]。従って固有名詞と御理解戴きたい。製作に当たった理学電機K.K.(以下理学と略す)ではRU1500と呼んでいる。

本装置の開発計画は，井村徹(工・金属)と私(工・応用物理)の間で交わされた会話—強力X線源を持ちたい—に端を発する。当時，我々は回折トポグラフを用いる研究に従事していたが，露出に数時間を要し，これが研究遂行上のあい路であった。既に，千川純一(NHK技研)は500 mA級装置とPbOビジコン撮像管を使ってTV面上にトポグラフを映し出すシステムを開発し，数々の業績を挙げていた[4]。この発生装置は，後に理学がRU500として商品化し，米・西独・中国に輸出していた。

計画を概算要求に乗せるに当たっては，名大各部局の協力を仰いだ。特に行政面では西成基(工学部長)，早川幸男(理学部長)，実行面では，飼沼芳郎(教養)・芦田玉一(工・応化)・田仲二朗(理・化)・坂部知平(理・化；現，高エ研)の御協力が支えとなった。

設計は名大側と吉松満・小崎茂(理学)の協力で纏めた。当時，理学がリゾグラフィ用に開発し，納入実績を持っていた装置を下敷としたが，幾つかの点で改良を行った。真空排気に分子ポンプ(10001/min)を採用したこと，管球部と真空シール部の間に小部屋を設け，副系統の排気を行って，シール部の油が管球に入る事を防いだこと等である。X線装置に分子ポンプを使うことは，

第1表　実　動　仕　様

	名大装置	北大装置
管電流・電圧	a) 1200mA, 55kv b) 65mA, 55kv	a) 170mA, 120kv b) 1000mA, 60kv c) 55mA, 60kv； 25mA, 120kv.
焦点サイズ	a) 1×10㎜² b) 0.1×1㎜²	a), b) 1×10㎜² c) 0.1×1㎜²
ターゲット	Cu, Ag	Cu, Mo
回転速度	10^4 rpm	10^4 rpm
真空度	10^{-7} Torr	10^{-7} Torr
連続稼動時間（最高）	2200h	1800h

少なくとも本邦初演であったと思う。柏瀬和司(教養)とプラズマ研に行って実地検分し，種々検討の上採用に踏み切った。

然し，共同利用装置の性格を考え，設計思想は保守主義に徹した。私はそれを新幹線方式と呼んだ。その意味は，他分野で確実となった技術のみを採用したことである。例えば，当時，既に，磁気シールの案があったが，採用しなかった。また，当初2A級装置を夢見たが，吉松等の計算からリスクが大きいことが分かり，あきらめた。最終的に実現した仕様は第1表の通りである。Cuターゲットの場合，計画の8割掛けであるが，Agターゲットの場合はほぼ計画通りであった。

幸い，本装置に対し，技官一名が附いた。当初は山本英宣(理学より出向)，後には安田賢治が保守・運転に当たり，今日に至っている。この種の装置として，世界最高の水準を維持し得たのは，両人の努力のおかげである。

最近，原田仁平(工・応用物理)が中心となり，大改造を行ってレベルアップを試みている。同氏が，前々から手掛けていた磁気シールを採用し，回転対陰極の直径を25 cmから30 cmに変えた。ちなみに，RU500およびRU1000時代には30 cmの対陰極が用いられていた。

この系統の装置として，東大にRU1000(昭53；高良和武，菊田惺志等)，北大型装置(昭55；佐藤進一，東晃，高間俊彦，小林一介等)，京大にRU1000(昭58；浅井健次郎，浜田文将，林久夫等)がある。北大型装置は，高電圧(120 kV)を用い，短波長(～0.1A)X線が取り出せる点に特徴がある。京大装置では，この種の大型装置で初めて磁気シールの使用が試みられた。続いて，北大装置でも，研究者の犠牲的努力で磁気シールの試験運転が行われた。今迄に京大，北大で4000～6000 hの連続運転の実績があるが，やや，むらがあるのが現状である。なお，磁気シールについては，以前から，高木ミエ子(東工大)[5]・原田仁平[6]により100 mA級装置でテストされ，現在，RU200等で商品化されている。上記各装置の詳細，運転状況，および研究成果は，各研究グループが刊行している年報に記載されている。

なお，この系統の装置ではないが，寺内暉(関学)等が開発しているパルスX線発生装置がある[7]。パルスX線の検出技術の開発と共に，重要な仕事であるが，紙数の制約上，言及するに留める。

最後に，この種の装置の意義について述べる。第一点は，今まで述べた様に，装置開発の途上，商業ベースの装置に分子ポンプや磁気シールを導入する機縁を作った。他方，貧弱な工作能力しか持たぬ大学が，一流装置を開発し得た。特に，名大と北大の装置は世界的に見ても類を見ない

装置である。この状況は，文部省の特別設備の制度と共に，我が国独特な産・学・官協同態制であり，科学史的にも興味深い。

第二点は，巨大科学と個人レベルの研究との関係である。名大装置設置の前後に，筑波の高エ研に放射光施設建設が確定した。我々は，当初から，講座単位で持ち得る装置と全国共同利用の巨大装置の中間に，本稿で述べた装置が必要である事を概算要求にうたった。X線回折のような分野では，個人レベルの研究を踏まえた上ではじめて巨大装置の利用が充全な実を結ぶ。幸い，各方面の御理解と御協力を得て，我が国の現状は世界的に見ても恵まれていると思う。今後，この種の装置が，各地域の特殊性を生かして設置され，且つ充実して行くことを期待したい。

なお，本稿を草するに当たり，佐藤進一，万波通彦(京大)，原田仁平氏の御援助を受けた。厚く感謝する。

(文　献)

1）加藤範夫，(1979)，日本結晶学会誌，**19**，29.
2）Uyematsu, H., Kozaki, S., Yoshimatsu, M. and Nagoya Univ. Group, (1978), Acta Cryst., A**34**, S330.
3）加藤範夫，山本英宣，(1980)，固体物理，**15**，157.
4）千川純一，(1974)，応用物理，**43**，230.
5）高木ミエ，(1977)，日本結晶学会誌，**19**，30.
6）原田仁平，(1977)，日本結晶学会誌，**19**，36.
7）寺内暉，(1985)，固体物理，**20**，39.

(定期刊行物)

「名古屋大学X線回折研究のあゆみ」；(年1回)，1979年発刊.
「強力X線実験室レポート」(東大)；(年1回)，1980年発刊.
「年報」(北大)；(年1回)，1984年発刊.
京大では1988年発刊の予定。

3．X線検出器の発達

橋　爪　弘　雄

1960年代の後半からX線回折の分野にX線テレビ，半導体検出器，位置敏感計数管，イメージング・プレートなど新しい検出器がつぎつぎに導入され，実験技術の急速な進歩をもたらすと同時に新しい応用を開拓した。これらの検出器の開発，改良，利用技術は個々の結晶学者の努力によって進められたが，一方では文部省科学研究費特定研究「ミクロ構造の動的解析」(代表者細谷資明，昭和55～57年)の検出器班(飯高洋一班長)のような組織的な試みが行われ，成果を挙げた。蛍光板上の可視像を撮像するX線テレビはラウエ斑点の観察などに用いられていたが，NHK基礎研究所の千川純一らはX線に直接感度を有し，空間分解能がはるかに高いX線ビジコンを開発し，シリコン単結晶中の転位のトポグラフ像を直示した(1968年)。この技術はその後，X線発生

装置の大出力化，撮像管，カメラの改良，ディジタル画像技術の利用と相まって，時々刻々に変化するX線トポグラフを実時間で観察するリアルタイム・トポグラフィーという新しい分野に発展し，格子欠陥，結晶成長の研究に変革をもたらした。一方，高良和武，橋爪弘雄ら(東大工学部)は間接方式の高感度X線テレビを研究し，小出力のX線源でも単結晶のトポグラフが直視できることを示した。彼等はまた，X線テレビの映像信号により回折斑点の強度を定量測定する実験を行った(1975年)。高木ミエ子，鈴木茂雄ら(東工大)は拡大レンズと光像増倍管を併用した間接型X線テレビを開発し，誘電体の分域構造などをX線トポグラフィーで観察した。

半導体検出器をわが国でX線回折実験に本格的に用いたのは細谷資明(東大物性研)のグループが最初である(1970年代初め)。彼等の当初の狙いはコンプトン・プロフィルの迅速測定であったが，やがて半導体検出器の優れたエネルギー分解能は弾性，非弾性を問わず多くのX線散乱，回折，分光実験で大変有用であることが明らかになった。細谷らはX線吸収端微細構造(EXAFS)の測定にも半導体検出器を利用したが，これは結晶学者以外の研究者の間でもブームになった。EXAFS測定に半導体検出器は本質的ではなく，必要なエネルギー分解能は結晶モノクロメータで確保されていたのであるが，半導体検出器の特長を最も良く生かしたエネルギー分散回折法とEXAFS実験は，連続線源であるシンクロトロン放射の出現によって本格的に行われるようになった。半導体検出器に関連して小型の計算機(パソコン)が普及した。オンライン計算機による回折計の制御，計数値の処理は自動4軸回折計で実現されていたが，1970年代後半から安価なパソコンが得られるようになり，深町共栄(東大物性研)の開発したインターフェイスと回折計制御プログラムは多くのX線研究室で使われた。

X線フォトンの位置を検出する位置敏感計数管は微弱なX線の強度分布を短時間で測定する目的に適している。高抵抗線を用いる位置敏感比例計数管はわが国でも一時かなり使われたが，劣化，寿命の問題があった。1970年代中頃にはより堅牢な遅延線法一次元計数管にとって代られた。この検出器の開発は大学(泉　隆俊：中部工業大学，橋爪弘雄・高良和武：東大工，長谷川賢一：東大工)とメーカの協力によって進められた。東大工学部のグループは生物学者と協力して，生きた筋肉の収縮時のX線小角回折パターンを一次元比例計数管で捕え，ミリ秒の分解能で記録することに成功した。この方法(時間分割回折法)は，結晶の相変態など迅速な構造変化の研究にも応用された。彼等はまた二次元比例検出器を計算機と組合せ，たんぱく質など巨大分子結晶のX線回折強度を短時間で測定する装置系を制作した(1980年)。

以上の検出器は通常のX線源を用いる実験のために開発されたが，高性能化の結果現在シンクロトロン放射を用いる実験にも広く使われている。これに対し，イメージング・プレートは当初からシンクロトロン放射実験に使うことを想定して開発された。もともとは富士メディカルが医療診断用に開発したものであったが，雨宮慶幸(高エ研)らはその特性を定量的に評価し，感度，動作範囲がX線フィルムよりはるかに広い優れた検出器であることを明らかにした。

4．電子回折装置の発達

上　田　良　二

(1) 序

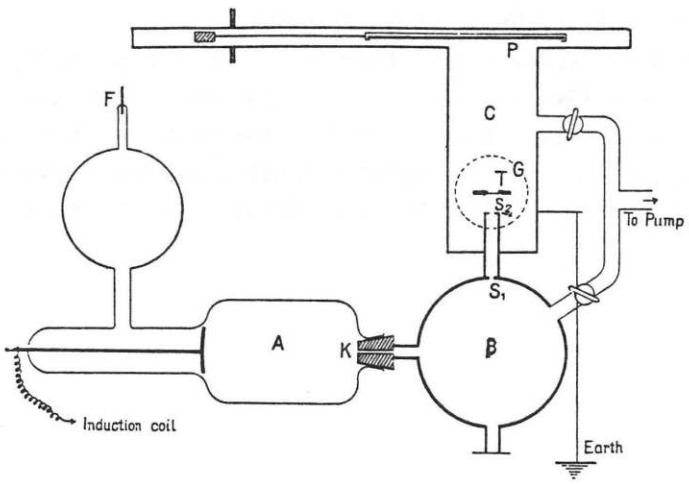
最近は，多くの場合，HEED(High Energy Electron Diffraction)の実験は透過型電子顕微鏡で，RHEED(Reflection HEED)の場合は他の表面検査法と組み合わせて超高真空装置で行われている。しかし，それらの装置が普及する前は(～1960)，電子回折の専用装置が使われた。本稿はその発達について述べる。

(2) 菊池の時代(1928～35)

菊池正士[1]の有名な論文，"Diffraction of Cathode Rays by Mica" の予報は，Part 1～3[2]が1928年の6月と7月に出たが，装置に関する記述はない。同年の10月号に出たPart 4[3]にも，電子線をソレノイドで単色化したことが述べられているのみである。なお，Part 4と同時に発表された，西川―菊池[4]の方解石による反射の実験は，世界最初のRHEEDである。

菊池の本論文には実験法に関する簡単な説明がある。第1図はそのFig. 1の再録である。電子線は放電管Aで発生させ，ソレノイドBで単色化し，円孔S_1，S_2を通して試料にあて，回折図形を写真乾板Pに記録した。電子線は水平面上にある。加速電圧は感応コイルで発生させ，その値は10～85 kVの広い範囲にわたっていた。放電電流2～3 mA。露出時間20～120 sec。試料―乾板の距離14.9 cm。乾板は磁石によって真空の外から移動させ，2枚の回折図形を撮影した。

1977年にロンドンで開かれた電子回折発見50周年の学会で，T. Mulvey[5]は実験装置の歴史について講演し，「G. P. Thomsonは，電子線を父のJ. J. Thomsonから貰ったから，それでは何の苦労もしなかった。彼が苦労したのは金属の薄膜を作ることだった。」と述べた。日本には，英国



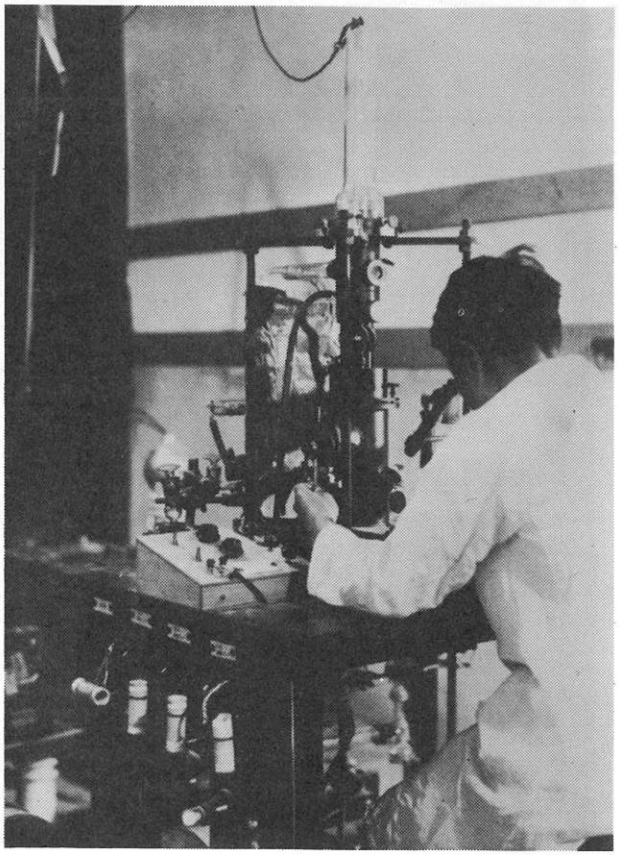
第Ⅰ図　菊池の装置

のような伝統が無かったことを考えると，菊池の実験が如何に難しかったかが推察される。また，当時，日本には真空装置を作り得る会社は恐らく無かったから，それを作って研究に協力した理化学研究所工作室の功績も大きかった。

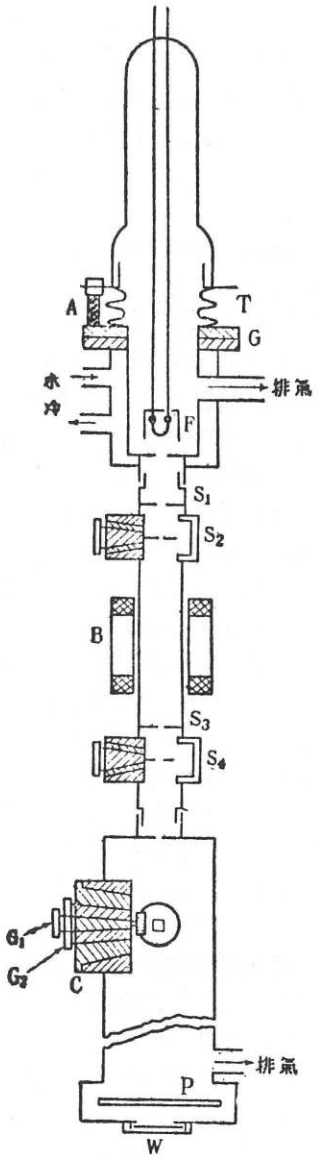
第2図[6]はその後に改良された装置(菊池型)の見取り図である。放電管が熱電子による電子銃に代わり，感応コイルが変圧器に代わった。また，蓄電器による平滑化で磁場による単色化が除かれた。装置は横型。電子線の方向と位置はトンバックチューブTと平面摺合せGで調節する。ピンホールS_2とS_4は，直径が0.02 mm，二重の円錐摺合せで電子線に垂直な面上を移動できる。

試料台Cは透過にも反射にも使用でき，入射角，方位角，電子線に対する試料の位置などを調節できる[7]。蛍光板は透過式。試料—写真乾板の距離は30～40 cm。乾板は取枠に入れ，それをより線で吊し，重力で下ろしたり巻き上げたりする。約4枚の回折図形が一枚の乾板に撮影できる。真空配管はガラス，排気には輸入品の油回転ポンプと水銀拡散ポンプ[8]が使われた。

日本の初期の研究はすべてこの装置によった。筆者もその恩恵に浴したが，改良した点は収束コイルを付けたくらいだった[7]。筆者は山口[6]の設計になる回転結晶用の装置も使った。いずれも，外国の影響なしに日本で開発されたものだが，現在，一台も保存されてないのが残念である。



第3図　小型電子回折装置と筆者（1943）



第2図　菊池型電子回折装置

(3) 戦前の装置(1935～45)[9]

筆者(東大理)が最初に設計したのは，加速電圧約2kVの回折装置だった。散乱電子から非弾性成分を除くとの発想で，一種のフィルターを付けたが，そのレンズ作用に無知だったため見事に失敗し，未発表に終った。

次に設計したのが，その場観察用の横型装置[10]だった。下地結晶を加熱し，蒸着を行いながら多数の写真を撮れるなど，菊池型にはない特長があった。モリブデナイト上の銀のエピタキシアル成長を研究し，一応の成功を納めた。この装置は三宅(小林理研)や本庄(海軍技研)などにも使われたが，大型で使いにくかった。

そこで次に，使い易い小型装置[11](第3図)を設計した。機能的には菊池型と同じだったが細かい改良で良い写真が撮れ，東京大学，東京工業大学，名古屋大学のみならず広島大学でも使われた。

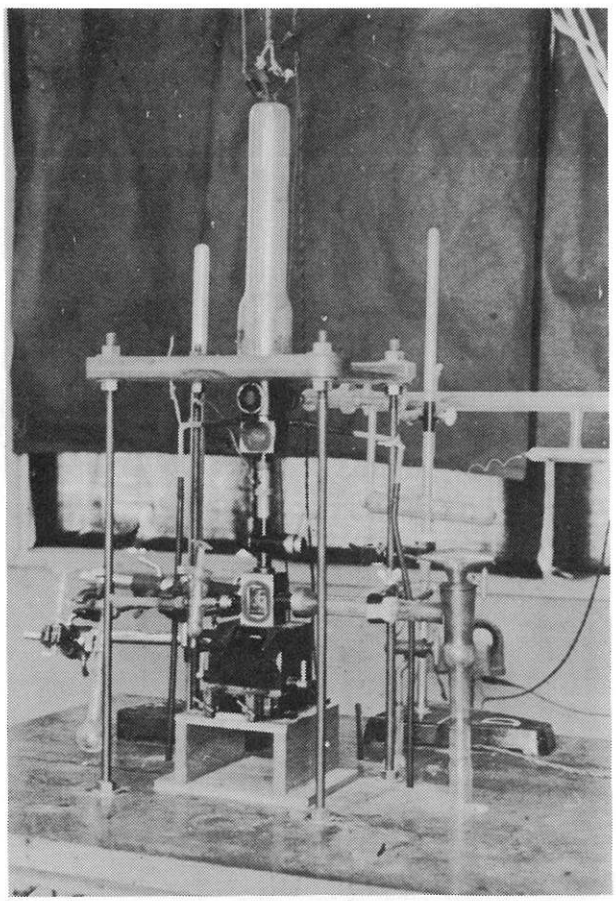
以上の装置は総て理化学研究所の工作室で作られた。他方，田中憲三[12]の設計に成る装置が島津製作所で作られ，京都学派によって使われた。また，東芝，理学電機なども製品を出したが[11]，恐らく成果を上げたものは無かった。

当時の装置は何れも黄銅製。試料や写真乾板の入れ替，真空内への運動の導入などには，グリースを用いた摺合せが使われた。今日のように，ステインレス鋼を溶接して真空装置を作るようになったのは，日本では1960年代に入ってからである。

(4) 戦後の発展(1945～65)

終戦後，欧米では電子顕微鏡の技術が回折の研究に導入されていることを知り[12]，筆者(名大理)等は，当時の大型研究費だった朝日新聞社の科学奨励金(1951年度)を得て，高分解能電子回折装置を設計した。これには只野文哉ならびに日立製作所中央研究所の協力があった。この装置は名古屋大学と東京工業大学に設置され，回折斑点の副極大[13]や二重屈折による斑点の分裂[14]が観察された。

これと殆ど同時に，京都大学では橋本初次郎[12),16]の活躍によって，万能電子回折顕微鏡が開発された。この間に，日本の電子回折屋は電子顕微鏡の技術を学び，後の超高圧電子顕微鏡建設に至ったのである。



第4図　最初の気体回折装置（1944）

(5) 気体回折装置

日本における気体回折の研究については，本書に朽津耕三の報告(Ⅰ．2．6)がある。第4図は，森野米三[17]が名古屋大学理学部でこの研究を始めたとき，筆者が協力して作った最初の装置である。同学部は新設で，

工作室が未完だったため，設計を極端に簡単にして自作した。しかも戦時中で，黄銅板が入手できなかったから，鉄板を半田付けして作った。その後，工作室ができ，日本で最初の回転セクター付装置[18]が作られ，それが次々と改良された。森野学派の研究は東京大学を始めとする各地で行われたが，使われた装置は，みな名古屋大学理学部の工作室で作られた。

謝　辞

本稿を終るに当って，多年にわたり筆者に協力して下さった工作関係の方々に深く感謝いたします。理化学研究所の綾部直氏，日立中央研究所の明山正元氏，名古屋大学の高橋重敏氏(後に分子研)には，特にお世話になりました。厚くお礼を申し上げます。

なお，高橋重敏氏が，気体電子回折装置開発の功績によって，吉川英治文化賞(1981)を与えられたことは，筆者の大きな喜びでした。今後も，工作関係者により多くが報いられることを願って，筆を置きます。

(文　献)

1) Kikuchi, S.,(1928), Japan. J. Phys., **5**, 471.
2) Kikuchi, S.,(1928), Proc. Imp. Acad., **4**, 271, 275 and 354.
3) Kikuchi, S.,(1928), Proc. Imp. Acad., **4**, 471.
4) Nishikawa, S. and Kikuchi, S.,(1928), Proc. Imp. Acad., **4**, 475.
5) Mulvey, T.,(1978), Electron Diffraction 1927-1977, Institute of Conference Series, No. 41, p. 295.
6) 山口太三郎, (1941), 物理実験学・第9巻, 原子物理学下, 河出書房.
7) 上田良二, (1939), 日本数学物理学会誌, **13**, 249.
8) 上田良二, (1980), 真空, **23**, 131.
9) Uyeda, R.,(1981), Fifty Years of Electron Diffraction, International Union of Crystallography, p. 130.
10) Uyeda, R.,(1942), Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn., **24**, 809.
11) 本庄五郎, (1948), 物性論叢書・第2巻, 実験技術 上, 朝倉書店.
12) Hashimoto, H. and Tanaka, K.,(1981), Fifty Years of Electron Diffraction, International Union of Crystallography, p. 262.
13) 上田良二, (1952), 日本物理学会誌, **7**, 146.
14) Uyeda, R., Ichinokawa, T. and Fukano, Y.,(1954), Acta Cryst., **7**, 216.
15) Honjo, G. and Mihama, K.,(1954), J. Phys. Soc. Jpn., **9**, 184.
16) Hashimoto, H.,(1953), Rev. Sci. Instr., **24**, 559.
17) Morino, Y.,(1981), Fifty Years of Electron Diffraction, International Union of Crystallography, p. 136.
18) Ino, T.,(1953), J. Phys. Soc. Jpn., **8**, 92.

5．電子顕微鏡の発達

藤田広志

電子顕微鏡の歴史は，1931年に独乙でM. KnollとE. Ruska両氏によって最初の電子顕微鏡(以下電顕)写真が撮影された時に始まる。当時の撮影倍率はルーペ程度のものであったが，またたく間に光学顕微鏡を追い抜き，1938年には20,000倍にもなり，光学顕微鏡では観ることができない微細組織まで現われたバクテリアの電顕写真が発表されて人々に衝撃を与えた。1939年には独乙のSiemens社より商品としての電顕が登場している。

その後，電顕は自然科学の研究には必須の研究手段として急速な発展を遂げ，加速電圧では20～50 kV(Siemensは最初から100 kV)で出発したのが，現在は汎用型で300～400 kVが定着し始め，最高では3,000 kVのものが，また分解能では個々の原子が判別できる段階にまで到達している。しかも，そのような状況の中で，日本製の電顕は現在世界の7割以上を占めるに至っている。

そこで，電顕の開発では約10年近くもKnollらに遅れた我が国が，どのような過程で現在の地位を築いたかについてふれてみよう。なお，黎明期の記述については，1986年に京都で開催された国際電顕学会議の際に出版された“History of Electron Microscopes 1986”[1]，特にその中の只野文哉氏の記述を参考とした。

まず，我が国における電顕の本格的な研究は，瀬藤象二東京帝国大学教授が中心となって，1939年(同じ年に第2次世界大戦が勃発している)5月6日に発足した日本学術振興会第10常置委員会第37小委員会によって始まったといえる。上述の独乙における電顕のニュースは逸速く日本にも伝わったが，その詳細は判らず，電顕の超高倍率に関心を持った人々が集まったこの委員会では，1)高電圧陰極線放射管の設計，2)陰極電圧の安定法，3)電子レンズの設計，4) 試料および試料支持膜，5)特殊用途(冶金学研究用，真空管用熱陰極研究用など)の電顕の研究について，それぞれ分担して総合研究を開始している。この第37小委員会のメンバーは，委員長に瀬藤象二(東京帝大)，委員に浅野荘一郎(東京電気KK)，加藤信義(京都帝大)，笠井完(電気試験所)，菅田栄治(大阪帝大)，鈴木重夫(幹事・電気試験所)，多田潔(横河電機製作所)，谷安正(東京帝大)，山下英男(東京帝大)，清水武雄(理化学研究所)，大久保準三(東北帝大)，豊田博司(日立製作所)，竹下俊雄(陸軍科学研究所)，笹川久吾(大阪高等医専)，和田宏(電気試験所)，の諸氏が発足当時のメンバーである。1942～44年に至って漸く若手研究者の台頭があり，島津新一，小原誠(島津製作所)，小林恵之助(京都帝大)，榊米一郎(名古屋帝大)，只野文哉(日立製作所)，長山三男(東京第一陸軍造兵廠研究所)，吉田梅次郎(住友通信，現在の日本電気)，渡辺俊平(理化学研究所)，佐藤亮策(東京帝大)の諸氏が加わり，さらに笹川委員同伴者として東昇(京都帝大)氏が，また谷委員の同伴者として深見章氏が参加している。

もちろん我が国にも，電子線回折装置とか熱陰極放射型の顕微鏡は1936年頃に既に試作されていたが，透過型電顕が試作されたのは1939年の菅田氏らのものと東氏らのものが最初で，1940～41年になると各所で次々と電顕が試作されていった。これら初期の電顕は磁界型と静電型に2分されるが，上述の菅田氏および東氏のもの(1939)，日立の試作1号HU-1(1941)，電気試験所試作品(1941)，東京電気KK(現東芝)No. 1(1940～41)などが磁界型であり，東芝No. 2(1941)，東大TU-No. 1(1941)がともに静電型であった。これらの中で，静電型は超高倍率を目的とする場合には不

利であると判断され，磁界型が大勢を占めるようになり，1942年には日立製作所で商品としてのHU-2型電顕が完成，1943年頃に島津製作所製SM-1型，住友通信および白松KKの試作品が完成している。つづいて日本電子が1947年に試作品DA-1，1949年にJEM-1型電顕を販売しており，それに明石製作所が1953年から加わって，国内メーカーが総て出揃っている。

以上は装置の製作であるが，電顕を用いた研究もそれと平行して進行し，1941年頃から10,000～20,000倍の写真が次々と発表されている。しかし，対象物としてはバクテリア，蝶の鱗粉；MgO，ベンガラ，Al_2O_3粉などをそのまま観察したために，その応用範囲は極く限られたものであった。その後，今日見られるような試料の作製法，観察法に工夫が加えられ，対象物も生物から非生物まで，殆んどのものが観察対象となり，正に自然科学の研究に必須の研究手段となっている。

このような過程の中で，黎明期においては電顕の先進国であったドイツが逸早く第2次大戦に突入し，我が国も日支事変につづいて参戦したために研究は困難を極め，文献入手も思うにまかせず，大変な苦労をしている。一時は陸軍軍医学校にSiemensの電顕を注文しようという動きもあったようであるが，これとは別に上記委員会は1940年に有名な電顕の古典といわれるArdenne教授の著書を入手し，それを翻訳して1942年には日本語版「アルデンネ超電子顕微鏡」を出版している。この本は戦時中，我が国における電顕の最も重要な指導書として大きい貢献をなしている。

以上のように，我が国で試作，または商品化第1号の幾つかは現在も大切に保管され，それらの多くが既述の1986年開催の国際電顕学会議・歴史展示に出品されている。聞くところによると，当時試作に従事した人の中には，「光学顕微鏡では高々1,000倍程度の倍率を得るのに，それに必要なレンズを研磨するのは非常に大変である。それに対して，電顕では素人が単にコイルを巻くだけで数万倍の倍率が簡単に得られる。その意味からも，電顕の将来性は光顕の比ではない」と情熱を燃やし，周囲の人々に語っていたという。文献も入手困難で，物もない時代に現在の電顕の基礎を築いた人々の情熱が伝わってくる思いがする。やがて商品となると，電顕も可成り使い易くなっており，1942年製HU-2が加速電圧50 kV；分解能5 nm，1949年のDA-1を商品化したJEM-1ではそれぞれ50 kV；3 nm程度となっている。

このような我が国における動向とともに，諸外国の電顕の発達も急速に進み，前述のSiemensが1939年にUM100(加速電圧100 kV；分解能7 nm)を商品化した他，英国のMetropolitan-Vickers-AEIが1936年にEM-1(20 kV；$>10^3$nm)，1946年にEM-2(50 kV；10 nm)，U.S.A.のRCAが1940年にEM-Aを試作，1941年にEM-B(45 kV；20 nm)を商品化，オランダのPhilipsが1942年に100 kV電顕を試作，1949年にEM-100(100 kV；1.5 nm)を商品化，西独のCarl Zeissが1947年にEM-7(50 kV；2 nm)をそれぞれ商品化している。これら諸外国と比較して，上述の我が国の電顕も，殆んど独自開発の状況にあったにも拘らず，可成りのレベルにあったことが理解される。

それと同時に，研究者は自ら電顕製作に関係しなくても，商品としての電顕を入手出来るようになり，応用面の研究が急速に発展した。それで，応用研究者の要求に沿った電顕の開発が進められ，その分解能も1955年頃には殆んどの電顕が1 nmまたはそれ以下を保証するようになった。このように応用面の要求が強くなった結果，1940年代にまず生物・医学の方面から電圧の高い電顕が強く要求され始めた。その要求に応じて，1940年代に国外で2ヶ所に300～400 kVの電顕が試作され，1950年代になって外国で更に1台，我が国でも日立製作所と島津製作所でそれぞれ300 kV電顕が試作された。しかし，これらの何れも，当時の汎用型電顕の電圧が僅か50 kVであったために，電圧の安定度で苦労して，日立ではトランスの代りにバンデグラフを用い，島津は100 kV用トランスを上下に3段に積み重ねた方式を採用している。これらの努力にも拘らず，電圧を上

昇させることによる効果は，高分子で電子線照射損傷を可成り減少させ得ることが報告されただけだった。このように，電圧を上昇させる効用は初期目的の生物試料観察には大した効用を発揮しないで終っているが，それには生物試料の作製がウルトラ・マイクロトームの出現で容易となって50～100 kV 級でも十分微細組織が観察できるようになったことが強く影響している。

しかし，このような困難に挑戦した我が国の電顕メーカーは，電圧の上昇のみならず，他の周辺技術にも大きい進歩を遂げ，1955年以後には汎用型電顕の加速電圧は100 kV となり，その分解能も 1 nm に向上している。また世界的には，1960年代に入って同じく生物用を目的とした仏のツールース国立電子光学研究所で，1,000 kV 級（公称1,500 kV）電顕が製作され，昇圧方式にはそれまで核物理関係に用いられていたコンデンサーと整流器を組合わせたコッククロフト・ワルトン（C-W）回路が初めて用いられた。しかし，この装置は C-W 回路を空気中で駆動したため，装置全体が巨大となり，記録用電顕としてはともかく，汎用型とは無縁の存在であった。

以上のように，生物用電顕としては成果を挙げられなかった高電圧電顕も，電顕製作技術の向上に大きい効果をもたらしたのは，丁度ル・マン・レースが乗用車の性能向上に大きく寄与しているのと類似している。ところが，1955～56年に欧州を中心として均一な薄膜に仕上げた金属中の転位を直接観察することが出来るようになり，生物とは異なった意味で厚い試料が観察できる電顕の登場が強く要求され始めた。

材料の性質は含まれる格子欠陥の挙動によって左右されるが，薄膜にすることによって，格子欠陥の格子歪が緩和されたり格子欠陥自体が試料から逸脱するため，材料の性質が大幅に変化したり，起る現象が全く異ったものになる。そこで，出来得る限り厚い試料を観察するために高電圧電顕が再び注目を浴び始めたが，このことが世界における電顕メーカーの運命を左右する契機となった。ちなみに，上述の金属実物薄膜の観察は1949年に R. D. Heidenreich が既に成功していたが，彼の用いた電顕は電圧50 kV であったために個々の転位は判別できず，また転移観察の発表が欧州の人達に 3 ヶ月遅れた筆者にしても，やはり50 kV 電顕しか使用できなかったことが関係している。当時，欧州の有名研究室は総て Siemens 社の Elmiskop I（電圧100 kV，分解能 1 nm）を使用しており，電圧の高さ，像の明るさ，操作の容易さ，何れを取上げても1955年にやっと100 kV となった我が国産の電顕では価格の点を除けば，実用性能では未だ可成りの差があったといわざるを得ない。

この電圧の高い電顕としては，既述のツールースの1000 kV のものが装置としては一応成功（1962年）しており，そこで撮られた美しい暗視野像と，微細な制限視野回折（何れも対物レンズの球面収差の減少による）とは，多くの人々に強い印象を与えたが，上述の材料科学からの要求には必ずしも楽観的な結果を与えなかった。さらに困難なことには，当時の理論的予想（1962年に発表）といわれたものも，電子線の透過能は500 kV 程度でそろそろ飽和し始め，たとえ無限に電圧を上げても100 kV の僅か3.3倍にしかならないことを結論していた。未だ同時反射によるブロッホウェイブ・チャンネリングとか電子チャンネリングと呼ばれる現象が確かめられていなかった時点での予想ではあったが，例えばツールーズの電顕での実測では，結像での電子線の条件を同一にするとの理由で，電圧を上げるほど対物絞りを小さくしていたため，測定結果はこの理論予想を裏付けることとなった。また，我が国でもこの電子の透過能に関する理論予想を高く評価する人達が多く，さらに「たとえ厚いものを電子線が透過したとしても，厚い物体では非弾性散乱のために下の表面近くの組織しか鮮明には観察できないのでは？」とか，「電圧が300 kV 以上となると観察中に物体は電子線によって損傷を受け，組織は急速に破損して観ることが困難となる」，などの悲観論が続出した。

このような情勢の中では，Siemens 社を始めとする国外の電顕メーカーが総て高電圧電顕の製作を躊躇したのも止むを得ない。これに対して，我が国では強い信念を持った一部の研究陣と，

既に経験のある電顕メーカーが一体となって製作に踏み切ったが，初期電圧は周囲の消極的な意見のために総て500 kV またはそれ以下を目標とした。その結果，1963～65年にまず金属材料技術研究所が島津と協力して500 kV 電顕を完成したのが刺激となり，名大が日立に協力して同じく500 kV 電顕を製作，さらに京大化研に島津製，東大物性研に日立製の電顕がそれぞれ設置された。これら500 kV 級電顕には応用研究用としての種々の配慮がなされ，昇電圧には C-W 回路を採用すると同時にそれを高圧タンクに収納して，数気圧のフレオンガスのような絶縁ガスを用いて高電圧部のコロナ放電を防止する他，各種変動電磁場，機械的振動，漏洩X線に対する対策にもそれぞれ工夫をこらしたが，特に安定な多段加速管の実用化には大変な苦労を強いられた。その結果，例えば金材技研の電顕では，分解能も約0.4 nm を記録すると同時に金属研究用の各種試料処理装置も次々と開発され，他の電顕もそれぞれ異なった研究目的用に整備されていった。これら

第１図　阪大と日立で共同開発された3,000kV 超高圧電子顕微鏡，1970年

の電顕を用いて，金材技研では，(1)高電圧では対物絞りを大きく出来ることを利用して，解像度を落すことなく，500 kV まではほぼ電圧に比例して観察可能な試料厚さの増加することの実証，(2)材料本来の性質を示すのに必要な臨界試料厚さの決定，(3)そのような試料による材料本来の現象の動的研究（その場実験）法の確立（1965年）など，材料科学の研究にとって画期的な高電圧電顕の新しい効用が発見された。さらに名大グループでは臨界電圧現象を用いた結晶の構造因子の決定（1968年）を行うなど，高電圧の新しい効用が次々と見出され，現在までに世界各地で60台を越える高電圧電顕が設置される基盤は我が国で確立されていった。

ここで，今一つ重要なことは，電顕の製作の困難度は電圧の３乗に比例するといわれる通り，500 kV 電顕の製作によって我が国の電顕技術が名実ともに世界の先端に跳り出たことで，1966年には日本電子，日立の両メーカーがそれぞれ1,000 kV 電顕を完成し，1970年には遂に阪大と日立の協力で3,000 kV という超高電圧電顕を完成し，最高電圧では同じく1970年に完成したツールーズと同一，性能と実績ではそれを可成り上回るに至った[2]。

これに対して，当時我が国をリードしていた Siemens が，高電圧電顕への挑戦を避けたのを境として下降をたどり，ついに電顕製作部門を閉じたことは印象的であり，有名な U.S.A. の RCA も数台の高電圧電顕を自国内に試作（電源はスイス製）しただけでこれまた電顕部門を放棄している。これとは逆に，1,000～1,500 kV 電顕を国の支持を得て製作した英国の AEI が一躍台頭してきたが，これも技術的問題を含む種々の理由から，1986年に高電圧電顕の製作を中止している。

上述の我が国における成功は，装置の性能とそれを最大限に引き出す応用研究陣の優れた成果が正に両輪のように作用し合っている結果であり，加速電圧においても[2]，超高分解能においても[3),4)]，目下世界の先端を歩んでいるばかりか，汎用型電顕においても分解能も0.1 nm に迫る300～400 kV 電顕を商品化している。

以上は，幾度かの大きい試練に耐え，それに挑戦することによって今日の地位を得た我が国の電顕について，その経緯の一端を述べたものである。今後とも電顕は，自然科学の研究に益々必須の研究手段として発展してゆくと考えられるが，我が国で育ったよき伝統の上に，一層の発展を願って止まない。

（文　献）

1）History of Electron Microscopes 1986, Commercial Exhibition Committee, 11th International Congress on Electron Microscopy, Kyoto, 1986.
（東京都文京区本郷６丁目16-3，日本学会事務センターにて取扱い）
2）例えば，Fujita, H.,(1986)，J. Electron Microscopy Technique, **3**, 243 ;(1987)，応用物理, **56**, 822.
3）例えば，Hashimoto, H.,(1986)，J. Electron Microscopy Technique, **3**, 5.
4）例えば，Fujita, H. and Sumida, N.,(1986)，Hitachi Instrument News, No. 19, 3.

6．粉末X線回折

久保輝一郎，加藤誠軌

1916～7年に，P. Debye and P. Scherrer[1]とA. W. Hull[2]はそれぞれ独立に粉末X線回折の方法について発表した。ついで，Hull[3]が粉末X線回折で未知物質の同定が可能であることを示した。Hullと Daveyは立方，正方および六方晶系に属する結晶の粉末X線図形に指数づけをするための図表を考案した[4]。

(1)　わが国の紛末X線回折のはじまり

粉末X線回折がわが国で行われるようになったのは，昭和の初めの頃からである。1927年頃の粉末X線回折写真は，Siegbahnの排気式X線管球を用い，手製のカメラによって撮影して，異物質相互の確認をおこなった。1932年頃にはクーリッジ式の排気式X線管球と粉末X線回折カメラを用いて撮影する方式の装置が，㈱理学電機製作所，㈱島津製作所から市販された。カメラとしては，前面反射用および背面反射用円筒カメラ，背面反射用平板カメラがあった。

円筒形カメラの代表的なものは，拡げたフィルム上の距離1 mmが回折角2θの1°に相当するようになっている。粉末試料は肉薄ガラスの毛細管につめ，円筒フィルムの中心に垂直に装着する。写真撮影中は試料を回転させる。粉末試料を細いガラス棒に接着剤で塗布したものを用いることもあった。現像後のフィルムの計測は，肉眼によって物差しで測るか，コンパレーターかフォトメーターによって回折線の位置を決めた。

連続X線による散乱を除くため，粉末X線回折の初期には，X線を単色化する方法として電鋳法で手製したNiフィルターを用いた。Guinier-Häggの集中法カメラも1945年頃から使用され，わん曲結晶モノクロメーターが用いられた。

1935年以降，粉末X線回折をふくむX線回折に関する書物としては次のものが刊行された。

吉田卯三郎・田中憲三：物質の結晶構造とX線(1935)

大日方一司：X線金相学(1939)

仁田　勇：X線(1940)

一色貞文訳：X線金属工学(1940)

高橋喜久雄：X線物理実験法(1941)

吉田卯三郎・田中憲三：X線結晶学(1942)

また，伊藤貞市は結晶の対称に関係なく粉末スペクトルを解釈する方法を提案した[5]。

(2)　物質の同定

粉末X線回折によって物質の同定を系統的に行うには，多数の物質の基準となる粉末X線回折図形の数値を集めて系統的に分類・整理することが必要であった。

この要望に応えた最初の労作がJ. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevelらによるデータ集[6]であった。これは一般の1,000種の化合物や単体について，基準となる粉末X線回折写真から最強3本の回折線の面間隔と強度を求め，それを分類したものであった。それらの数値を十分に活用するための補助分類表を補ったものが，久保輝一郎「X線回折による化学分析」第一版(修教社，1955)であった。これを増補改訂し，岩石および金属鉱物，粘土鉱物，有機化合物，無機化合物な

ど約2,500種のデータと，結晶構造によるX線回折図形の分類やX線回折写真用ノモグラフを加えて「X線回折による化学分析」（久保輝一郎・加藤誠軌，1971年）が刊行された。

アメリカでは前記のHanawalt，Rinn，Frevelらの仕事が契機となって1941年にJoint Committee on Chemical Analysis by Powder DiffractionがASTM（American Society for Testing and Materials）の傘下に誕生し，粉末データの収録，検索法の開発，データファイル（PDF）の刊行等を行うようになった。この委員会は1969年にASTMから独立してJoint Committee on Powder Diffraction Standards（JCPDS）と改名し，更に1979年にはJCPDS－International Center for Diffraction Dataと副称を加えた。収録されているPDFは現在約50,000である。わが国ではJCPDSに協力する国内委員会が1961年に組織された（II．4．7「JCPDS国内協力委員会」の項を参照）が，1987年には日本セラミックス協会の科学技術研究委員会に付置の「粉末回折データ専門委員会」に移行した。

1970年代になって，従来の手検索に代ってPDFをコンピューターで検索する方法が発達した。検索プログラムとしては，つぎのものが使われている。

Johnson/Vand（G. G. Johnson, JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA 19081, USA（1975））

PDSM（R. G. Marquardt *et al.*, J. Appl. Cryst., **12**, 629（1979））

SANDMAN（W. N. Schreiner *et al.*, J. Appl. Cryst., **15**, 513（1982））

第2次大戦前に粉末X線回折を利用した研究者としては，

金属関係では，増本，本多，西山，西原，小島，志村ら

繊維高分子関係では，呉，久保，俣野，桜田，淵野，柿木ら

鉱物粘土関係では，伊藤，須藤，定永，竹内，山内，中平ら

がいる。戦後は鉱物，粘土，無機化合物を中心として非常に多くの研究者がいる。

また日本分析化学会のX線分析研究懇談会（世話人　浅田栄一）の主催する「X線分析討論会」が，毎年活発な活動を続けている。

(3)　X線管球

X線管球は，ガス封入管が古くから製作されていた。封入型の熱電子X線管はGEの特許が昭和9年7月まで有効であったため，それを使用できる東京電気㈱が技術的に先行した。分析用のX線管球は1924年頃（クーリッヂM型）と1935年頃（シーレックスSW-3型）に国産化された（東京電気㈱）。

開放型の組立て式X線管球（金属管S-C）は1933年頃発売され（㈱理学電機製作所），戦前の粉末X線回折写真はほとんどこれによっていた。

戦後になってPhilips社のX線回折計用封入型管球が普及した。1959年頃にはそれと互換性のある管球が国産化された（東芝㈱）。現在では2～3 kWの出力の封入型管球が市販されている。

回転対陰極型X線管球を用いたX線発生装置は，1933年頃東京電気㈱ではじめて作られたが，1952年には12 kWの出力の装置が理学電機㈱から発売された。

(4)　ガイガーカウンターとX線回折計

ガイガーカウンターは1928年に発明されて[7]，X線の計測にも利用された。ガイガーカウンターを用いた最初のX線回折計（X-ray diffractometer）はH. Friedmannによって試作されて（1945年），North American Philips社から“Norelco”の商品名で市販された。

わが国では1943年に沢田昌雄らによって，X線へのガイガーカウンターの応用が紹介され，篠田軍治，橋本一二，戸村光一，三宅静雄，中平光興，岩井津一らによって研究が開始された。1950

年には「X線用ガイガー・ミュラー管の製作と応用研究班」が結成されて三菱電機，神戸工業，東芝の諸社が参加した。

X線回折計は1952年に“Norelco”が東大理学部に設置され，引き続いて阪大理学部と石原産業㈱にも輸入された。1954年にはザイフェルト社のX線回折計が兵庫県立中央工業試験所に設置された。

国産のX線回折計は，1950年頃岩井津一らが最初に試作発表したが[9]，1953年になって理学電機と島津製作所から市販された。これらは当時世界を支配していたNorelcoと違ってカウンターが水平面内を走査する方式をとっていたので，後になって高・低温装置などの付加装置を付けたり，回折角の超精密測定などの応用にたいへん好都合であった。

X線回折計の開発によってX線装置が急速に普及し，粉末混合物の定性，定量，格子常数の精密測定，結晶粒子の大きさの測定，金属のひずみ，長周期格子の測定などについての研究が進み，フィルムを用いる測定に比べて精度，分解能ともに著しく向上した。

高温における粉末X線回折は，試料粉末を塗布した白金線に通電して回折線の移動による温度測定と加熱状態の回折写真を記録する方法が，久保輝一郎・赤堀宏によって提案された[10]。X線回折計が市販されるようになって，それに装着して使用する試料加熱装置(1500℃，2500℃)や外部冷却(−190℃)装置も開発された(理学電機㈱)。

(5) 粉末X線回折に関連する最近の動向

微小部X線回折：材料の微小部分からのX線回折の測定を，細束X線ビームを用いて行う。粉末試料では赤道線に沿ってのデバイ環の位置と強度を位置敏感型比例検出器を用いて測定する。セラミックス中の微小な異物や化学反応中の相変化などをしらべることができる。

薄膜X線回折：薄膜試料(100Å程度)の物質分析，結晶化度，層分析を行う。それにはダイレクトビームを0.1〜0.5°で入射させることにより薄膜からの回折強度を増加させ，サブストレートからの回折をおさえる。

エネルギー分散型X線回折：半導体検出器の開発により強力な白色X線を用いたエネルギー分散型の回折線測定が可能となった。実験上の制約はあるが，光学系が簡単になり，高温，低温，高圧下などでの回折実験に便利である。白色X線の個々の波長の強度は特性X線よりも弱いが，あるエネルギー範囲の回折図形が同時に記録され，測定時間も短くてすむ。

(文　献)

1) Debye, P., Scherrer, P.,(1916), Physik. Z. **17**, 277.
2) Hull, A. W.,(1917), Phys. Rev., **10**, 661.
3) Hull, A. W.,(1919), J. Amer. Chem. Soc., **41**, 1168.
4) Hull, A. W., Davey, W. P.,(1921), Phys. Rev., **17**, 549.
5) Ito, T.,(1949), Nature, **164**, 755.
6) Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., Frevel, L. K.,(1938), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 457.
7) Geiger, H., Mueller, W.,(1928), Physik. Z., **29**, 839.
8) Friedman, H.,(1945), Electronics, **18**, 132.
9) 岩井津一，(1951)，窯協誌，**59**，432.
10) Kubo, T., Akabori, H.,(1950), Phys. Coll. Chem., **54**, 1121.

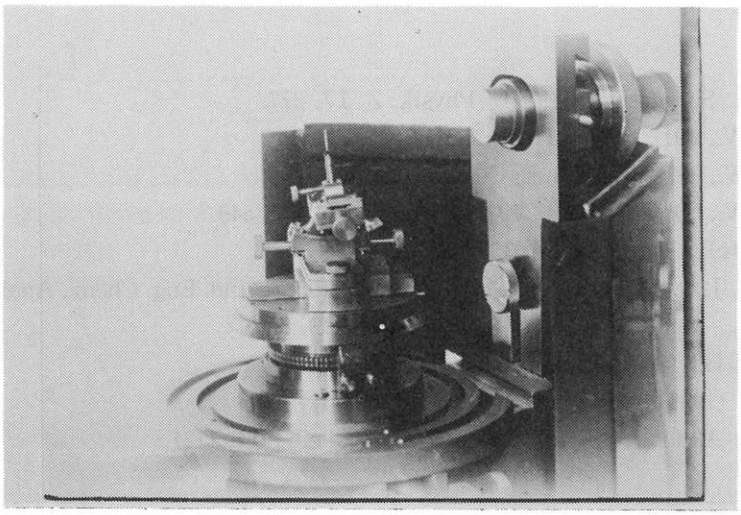
7．解析用X線カメラから回折計へ

大崎健次

Bragg父子は反射X線強度の測定に電離槽式分光計を使用したが，わが国でもこれを参考にして，理化学研究所でX線分光計が製作され，初期の結晶構造解析の幾つか(例えば仁田によるペンタエリスリトール，1926)と消衰効果など物理的問題の研究に使われた。しかし1930年代にはいると，解析すべき結晶構造の複雑化と共に，測定すべきX線反射の数も増大したので，時間のかかる分光計法は結晶解析の目的には使われなくなり，これに代って写真法による強度測定が主流となった。

1920年代後半には，ミュラーのカメラを仁田が改良したものが万能X線カメラとして理研で作られた。これは側壁と天板に鉛を使った，どっしりと重いカメラで，回転写真およびラウェ写真用の簡単なゴニオメーターヘッドと円筒カセットがあり，時計仕掛けのカム装置もあって，5°から20°までの振動写真も撮影できた。このカメラで唯1つ不便だったのは，結晶の方位を微調整するネジがなく，角度目盛りはあったものの，手加減で調節せねばならぬことであった。このカメラの作られた時代には完浴法はまだ普及せず，数ミリの大きな結晶から種々の面を磨り出して反射データを集めていたので，これで間に合うのであった。

これに対して，1930年代後半に同じ理研で作られた新ユニバーサルカメラ(渡辺得之助，竹内耕造)は，明らかに微小結晶による完浴法を意識した設計であって，ネジで調節する精巧なゴニオメーターヘッドがついており，結晶の方位を角度の5分程度の精度で修正するのも困難ではなかった。それと共にこのカメラには分解能の高いスリット系がそろっていて，シャープな回折斑点が得られた。円筒カセットも，高次の層線やθの大きな反射まで記録出来て，3次元データを集めるのにも好都合なカメラであった。また，粉末写真用の円筒カセットのほかに背面反射用のカセットもあって，これを使えば格子定数を現在の4軸型回折計に劣らぬ精度で決定することが



写真Ⅰ　新ユニバーサルカメラ（理研製）

出来た。そのほかSauter式の逆格子撮影もできた。仁田・渡辺によるペンタエリスリトール電子密度のフーリエ解析(1937)には，このカメラによる反射X線の強度データが使われた。

この頃の写真濃度測定には，ふつう標準濃淡スケールを用いる目視法が使われた。とくに精度を高めたい時には理研製のミクロフォトメーターなどが使われたが，光電管からの電流をエレクトロメーターの電極間に張ったファイバーの僅かな動きで測るので，測定中は息をころし，足音も立てぬよう気を使った。また，光源のランプに蓄電池を使うので，その維持も厄介であった。

理研のほか，東京には大槻樵夫の理学電機製作所があり，東京大学教授志村繁隆の指導をえてX線カメラなどを製作販売していた。このカメラにもゴニオメーターヘッドはなかったが，ラウエ写真用の試料ホルダーと平板および円筒カセットがあり，結晶の方位を手で調節しカムとモーターを別に用意すれば，回転振動写真も立派にとれた。また，半径の小さな粉末法用の円筒カメラもあって，粉末法による同定にはよく使われた[1]。

大阪では白井松器械舗が，主として大阪大学の研究者の指導の下に，小型の粉末X線カメラや高温用粉末カメラ(300℃くらいまで)を製作していた。これらにもゴニオメーターヘッドは無かったが，カム装置とレバーを用意すれば，回転振動写真を写すことが出来た。白井松の傑作の1つは，当時大阪に1台しか無かったSeemannのカメラを手本に，戦時下の困難をおしてワイセンベルグカメラを2台製作し納入したことで，ドイツ製のカメラよりも使い易く，のちに田口稲男が改造を加えて，低温での相転移を詳しく調べるのに活用した[1]。

戦後の混乱も過ぎ，1940年代の終わりには結晶解析をする研究室の数も増加し，X線カメラの需要も増したので，いくつかの中小メーカーがこれに応えた。大阪では葛西定治郎の京科社が単結晶，粉末両用のカメラを[2]，少しおくれて秦　宏有の大阪科学資材研究所がゴニオメーターヘッドとカム装置を備えた回転結晶カメラを製作納入した[3]。東京では志村義博が理学電機株式会社を再興し，粉末用X線カメラや開放型X線管球その他のX線装置の製造販売を始めた。

1950年代に入ると，欧米からの新しい器械が入って，研究者ばかりでなく機器メーカーにも大きな刺激を与えた。1952年頃には東大理学部鉱物教室にノレルコの粉末用ディフラクトメーターとノニウスのワイセンベルグカメラがはいり，2，3年後には阪大理学部にもこれらが入った。このカメラを参考に，秦　宏有は独自の工夫を加えたワイセンベルグカメラを製作・供給し，研究者を喜ばせた。これには蛋白質結晶のための大半径カセットも，注文に応じて作られた。また

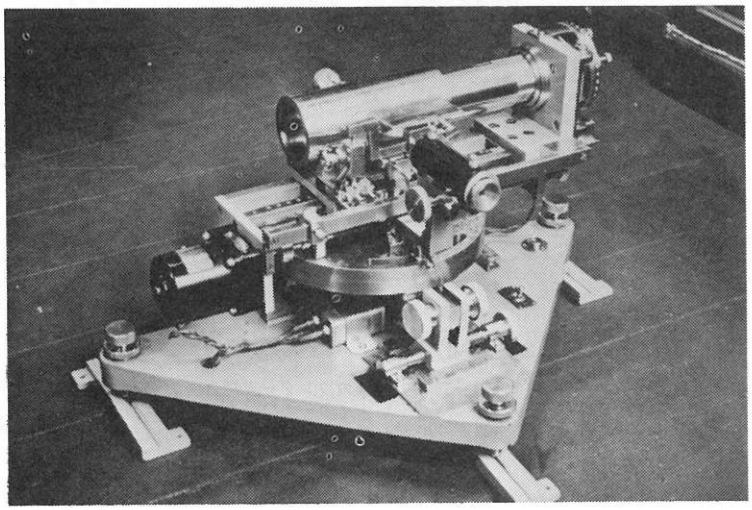


写真2　ワイセンベルグカメラ（設計・製作　秦　宏有）

ザウターカメラやプリセッションカメラも作られた。東京ではバウマン型のカメラが桜井敏雄・辻　清雄(東大理工研)によって作られた。少し後になって，サッパー型のワイセンベルグが小林理研で製作・供給されるようになり，研究者の要求をみたした。ここではまた，低温での実験に便利なように，軸方向への送りを1/2あるいは1/4に切替え可能とした特殊仕様のカメラも作られた[4]。そのほか，特殊な目的に使われるカメラとしては，−180°Cまで使える粉末用カメラ[5]や，1400°C付近まで使える高温用カメラが報告されている[6]。

単結晶による回折写真を記録するX線フィルムとしては，粒子は多少粗くとも感度が高く直線性の良いものが望まれる。IUCrでは装置委員会の事業として世界中のX線フィルムのテストを行ったがその第2回目はわが国の上田良二ら[7]が担当し報告した。また，試料結晶が対称心を持つか否かも時には重要な問題となるが，その判定のための簡便な装置が飯高洋一によって発表され，反響を呼んだ[8]。

単結晶からの回折X線の測定にガイガーカウンターを利用する試みはW. Cochran(1950)に始まるが，わが国では飯高洋一(東大理，鉱物)によるγ-グリシン結晶構造の精密化への応用(1956)が最初であろう。この研究に関連して，カウンター法による強度測定に関係する種々の要因が詳しく検討され，写真法による強度データとの比較・検討も行われた[9]。

1960年ごろから単結晶回折計をオフラインの計算機から打出した紙テープで制御することが新関暢一(通研)[10]，星埜禎男(東大物性研)，角戸正夫(阪大蛋白研)らによって始められ，今日見られるようなオンライン制御の回折計への道を拓いた。それと平行して写真濃度の測定装置も輸入または国産の器械が使われた。その中でITVカメラを利用する手作りの装置が泉隆俊(大阪教育大)によって紹介され，注目を集めた[11]。

以上のほか，X線管球やガイガーカウンターの粉末法への利用などについては，I．7．6「粉末X線回折」を参照されたい。

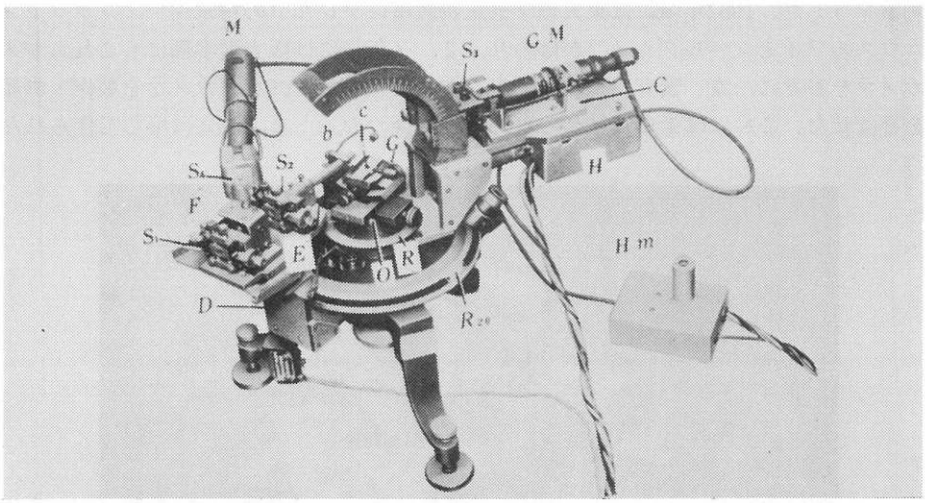


写真3　単結晶回折計　(飯高，1956)

b: X-線シールド及びビームトラップ　c: 試料結晶　C: GMカウンター支持台　D: 駆動機構　E: 入射用スリット系　F: ニッケル箔　G: ゴニオメーターヘッド　GM: ガイガーカウンター　H: カウンター用ヘッドアンプ　Hm: モニターの為のヘッドアンプ　M: モニター用ガイガーカウンター　O: 回転軸　R: ゴニオメーター用角度目盛り　R2: カウンター用角度目盛り　S3: カウンター用入射スリット　S4: モニター用入射スリット

(文　献)
1) 渡辺得之助, (1963), 結晶解析装置の今昔, 化学と工業, **16**, 1169, 写真3, 2, 7.
2) 齊藤喜彦, (1954), 最近の物理化学実験法, 第3集, 化学の領域増刊, **15**, p. 45, Fig. 6.
3) 仁田　勇監修, (1959), X線結晶学(上), p. 200, 図4. 22.
4) 田口稲男, 真崎規夫, 山野典彦, (1960), 応物連合, 昭35, 4月.
5) 菅原　忠, (1954), X線, **8**, 21.
6) 志村義博, 瑞穂　満, (1956), 応物連合, 昭31, 4月.
7) Morimoto, H., Uyeda, R., (1963), Acta Cryst. **16**, 1107.
8) Iitaka, Y., (1953), Acta Cryst. **6**, 663.
9) 飯高洋一, (1956), 応物連合, 昭31, 4月; (1961), X線結晶学, 仁田勇監修, 丸善, 第3部, 第6章.
10) 新関暢一, (1965), 単結晶X線回折計, 実験化学講座, 続8, 回折結晶学, (丸善).
11) 泉　隆俊, (1971), 日結誌, **13**, 230.

8. コンピュータ以前の時代の解析技術

大　崎　健　次

ここでは1930年から50年代の終りにかけての結晶解析技術を回顧する。この時代には, X線による結晶構造解析の原理は一応確立し, 位相決定における直接法や異常分散の利用こそ未開拓であったが, フーリエ級数を利用する重原子法やパターソン関数の利用は, 1930年代の終りごろには広く行われていた。

当時の結晶計算の中で, 繰返される回数も多く全体の計算時間の大部分を占めるのは, フーリエ求和と構造因子計算であった。従って, 計算の手間を軽減する工夫も当然この2つに向けられた。

フーリエ求和は, 簡単のために原点に対称心を仮定すると, 2次元の場合は次の形をとる。

$$\rho(xy)=\sum_{h}\sum_{k} F(hk)\cos 2\pi(hx+ky) \tag{1}$$

係数F(hk)は補正ずみの構造因子測定値|F(hk0)|に適当な符号を与えたもので, 当時のふつうの構造では2次元で100個, 3次元で500個ぐらいとして, x, yの1周期をそれぞれ60等分した点について求和を行うと仮定すると, 2次元でも3600の点についてそれぞれ100個のcos関数を求め, 100項の積和を求めることになる。

この計算の手間を省くために多くの工夫が行われたが, その第1は, 2次元または3次元の求和を2段階または3段階の1次元求和に分解することによって, (H×K)組の計算を(H+K)組の計算ですませるというBeevers-Lipsonの工夫[1]である。第2はcos関数, sin関数の対称性を利用して, x, yそれぞれの1/4周期まで実際に計算すれば, あとはh, kの奇, 偶に応じて適当に符号を与えて折り返しするだけでよい, という工夫である。第3はx, y等がすべて1/60等分点で

あることを利用して，1周期のn/60に相当する点でのcos関数の値の表をあらかじめ作っておけば，あとは毎回cos関数を計算しなくても，この表から適当な方法で必要な値を抽出すればよいという工夫である。第4は，係数の値として 1, 2, ..., 10, 20, ..., 100, 200, ... のものを用意することによって，各項における積計算をやめ，加算で置き換えるという工夫である。

900　SE　10　1　0　780　780　0　$\overline{780}$　$\overline{780}$　0　780　…

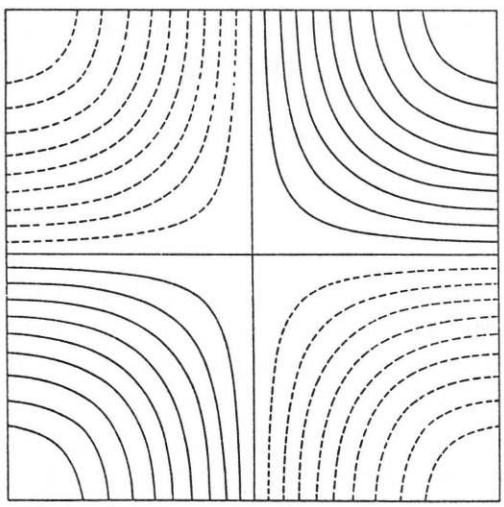
第Ⅰ図　Beevers-Lipson stripの例（A＝900，h＝10，sin, even）

以上の原理的な工夫は共通であるが，ここから先は幾通りかの計算補助具(数値表をふくむ)が発表され，阪大の仁田研究室でも，種々の方法が使われた。その中で最後まで広く使われたのは，Beevers-Lipson stripであろう。第1図に示したものはその120等分版であって，A cos hx と A sin hx の x＝0, 2, 4, ..., 30/120 の値を表に，x＝1, 3, 5, ..., 29/120 の値を裏に印刷してある。Aの値としては，1, 2, ..., 10, 20, ..., 100, 200, ... で，hの値としては0, 1, 2, ..., 30, を用意する。

この方法は，該当するstripを抜き出して並べ，加算するだけでよいので計算の能率は最高であったが，このstripのセットを作るのが大変なので，手作りの場合などは例えばこれの一式を帳面に記入して保存し，必要な行を別の紙に書き写して加算するなどの方法がとられた。1950年代の中頃にはわが国でも研究者の数が増したので，小林理研で注文を集めて製作頒布されたことがある。

光を使って2次元求和を一挙に行う工夫も発表されたが，その中で実用になったのは，von Ellerの器械[2]であった。結果が早く出るのが利点で，精度は低いが，$Sr(HCOO)_2.2H_2O$ の解析でSr原子を差し引いた差フーリエを使って軽原子の位置を求めた時など，大変有効であった。

構造因子の計算は，フーリエ計算と違って積計算を避けることがむづかしい。しかも，空間群の対称性を利用して独立な原子だけについての求和にしようとすると，構造因子の式が空間群により，面指数の奇，偶の組合わせによって変化するなど，面倒な問題を生ずる。しかし幸いなことに，原子座標の近似の粗い段階では，計算値の精度も要求されないので，構造因子チャート(第

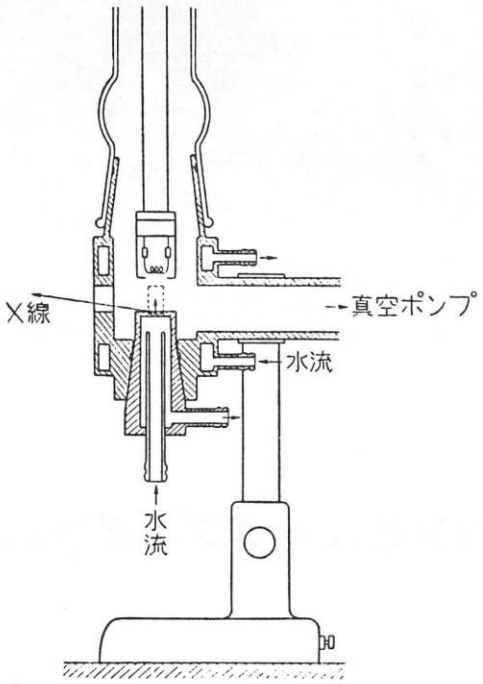


第2図　構造因子チャート
cos 2 πx·cos 2 πy の値を x, y の0～0.5について与えるもの

2図)を自作して使ったり，前記のBeevers-Lipsonのstripを利用した近似計算で手間を省くことが出来た。ただし，精度が上ってくると，これらの方法は使えず，構造因子計算は頭痛の種であった。また，最小二乗法を利用する逐次近似法が原理的にすぐれていることは早くから判っていたが，それが実行出来なかったのも，精度の高い掛算が多数回必要だったからである。これらは，電子計算機の導入によって初めて解決したのである。

実験技術の面では，1930年代には市販の封入管球は一般に焦点が大きく，スリットを通ったX線が弱かったので，実験室では主にシークバーン式の開放型X線管が使われた。これはタングステンフィラメントからの熱電子を高電圧で加速して対陰極にあてる方式で，対陰極の交換によって特性X線の波長を選びやすいこと，強力なX線束が安定に得られることなどが長所であったが，真空が悪いと対陰極がタングステンで汚れるので，時々取りはずしてペーパーで磨く必要があった。熱電子の代りに，X線管の中に残存するイオンで対陰極を叩くイオン管と呼ばれる方式もあり，対陰極が汚れないのでスペクトル分析などには多用されたが，リークさせる空気量の調節がむずかしく，X線強度が不安定になりがちなので，構造解析用にはあまり使われなかった。

管球のボディーは金属製で，高電圧部はガラスまたは磁製の円筒で絶縁し，固定部分はピツェインで，円錐形の磨り合わせ部分は真空グリースで空気洩れを防いであったが，これらからは僅かながら蒸気が出るので，毎朝真空ポンプで排気してからX線を出すのに1時間はかかった。陰極部が高電圧で対陰極が接地された方式と，逆に陰極が接地され対陰極が高圧のものとがあったが，後者の場合には水道から冷却水を送るのにガラス製の蛇管5～6本を通す必要があり，その接続部のゴム管が外れたり裂けたりしてよく洪水を起こし，階下を謝って歩いた。全金属製で，ゴムのパッキングで真空を保持したX線装置が使われるようになったのは，1950年代に入ってか



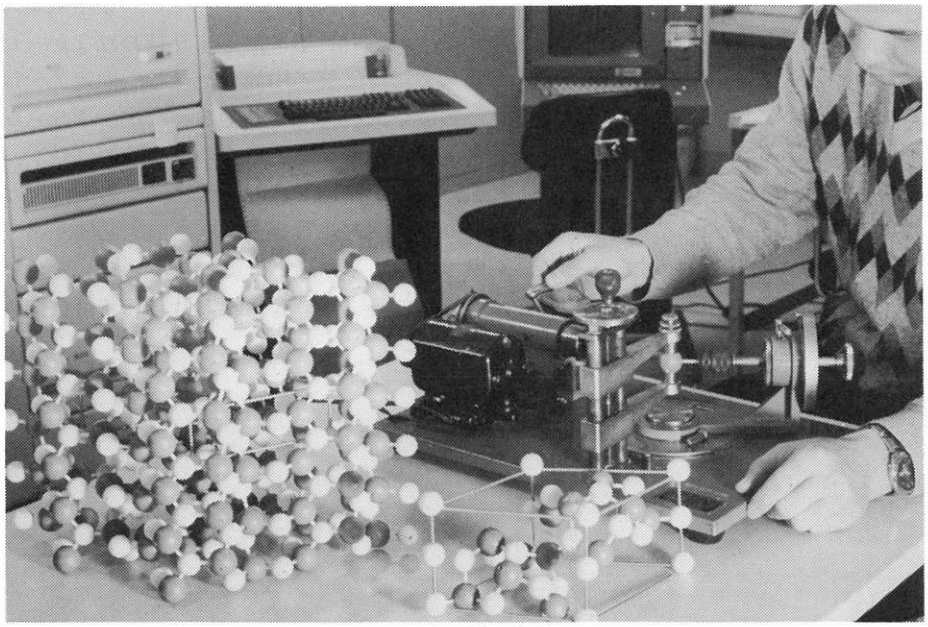
第3図　開放型熱陰極管の構造
(対陰極接地方式)

ら後である。

戦後は外国文献の刺激もあって，陰極部の形を工夫したりグリッドにバイアス電圧をかけたりして焦点を鋭くし，管電流は同じでも結晶に入射するX線を強くするなどの工夫が，めいめいの研究室で行われた。1950年代の後半には，強力な封入管が市販されるようになり，事態は好転した。市販のX線管については I．7．6「粉末X線回折」を，カメラ類については I．7．7「解析用X線カメラから回折計へ」を参照されたい。

（文　献）

1）Beevers, C. A., Lipson, H.,(1934), Phil. Mag., **17**, 855.
2）von Eller, G.,(1951), Compt. rend., **232**, 1122 ;仁田勇監修, (1961), X線結晶学(下), p. 363, 図15. 6 ；齊藤喜彦編, 回折結晶学, 実験化学講座, 続 8, p. 170.



結晶模型作成用球体穿孔機
1956年頃東京工大工学部で試作した。その後市販品が出て各所で結晶模型作成に利用された(加藤誠軌)。

9．コンピュータプログラムの発展

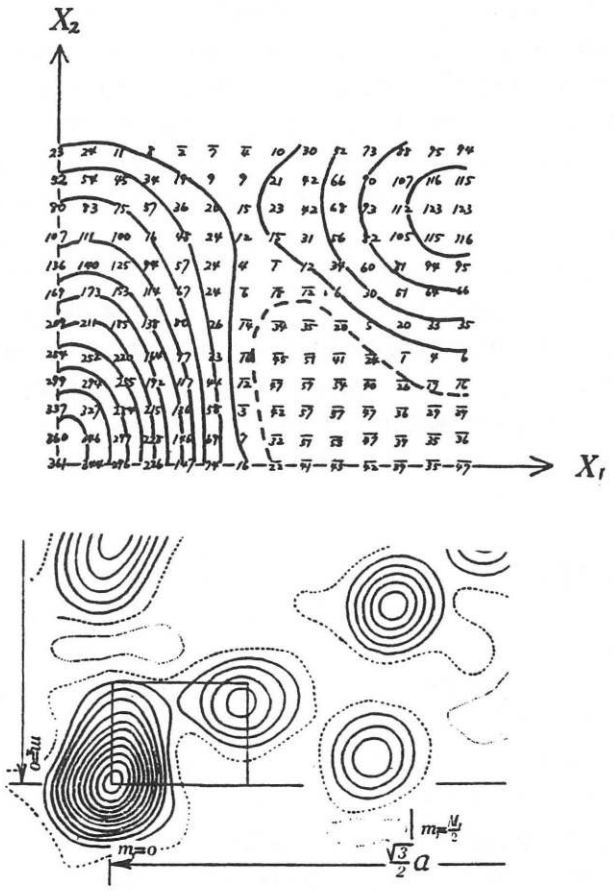
桜井敏雄

夜明け前

結晶学に限らず日本の自然科学は第2次世界大戦の影響をまともに受けて大きく立ちおくれ

た。コンピュータでのアメリカと日本の差は特に大きなものであった。この中で日本の結晶解析は大阪大学理学部，東京大学鉱物教室等で手回しの加算器とビーバーズリプソンのストリップを用いて行われた。この頃にはすでに米国等ではコンピュータの実用化が始められ，我が国との差は益々大きなものとなった。この状況は定永両一によって「我が国における結晶学の衰退」[1]と言う評論によって明確に指摘されている。

コンピュータが実用化される前から数値計算を機械的手段に置き換えようとする努力はすでに行われてきた。たとえば最小値関数の作像機(野口照雄)，光学回折装置(渡辺得之助)，2進法化したビーバーズリプソンストリップの合成機(桜井敏雄)の試作が行われ又 von Eller のフーリエ合成装置による構造解析(真崎規夫等)や IBM 統計機の利用(大崎健次)も試みられた。曲がりなりにも自動計算機と呼ばれるものとして，我が国で最初に市販されたリレー計算機 FACOM-128 では数十時間をかけて3次元フーリエ合成に成功した[2]。第1図はこの計算機で計算したフーリエ図の一部である。この計算機はメモリーが僅か5個に過ぎなかったので一次元の合成結果は紙テープに打ち出してそれを再び読み込ませることを繰り返さなければならなかった。又当時輸入



第1図　ディジタル計算機で画いた最初のフーリエ図。γ-グリシンの投影図の一部（左下の矩形の部分に対応する）。1958年，リレー計算機 FACOM128 による。

されたBENDIX G-1による計算の試み(笹田義夫)も行われたが，これらはまだ実用段階には程遠いものであった。

初期のコンピュータ

大学や国公立研究所の研究者にとって最初に実用化されたコンピュータは完成された商品ではなく，手作りの計算機であった。特に高橋秀俊，後藤英一によって発明されたパラメトロンを使った計算機は1958年から9年頃にかけてPC-1(東大)，MUSASINO-1B(通研)，KDC-1(京大)等多くの機種が作られた。これらの機種は今から見ればまるで玩具の様なものであった。PC-1はメモリーが僅か256長語，ラインプリンターを持たず使用時間も極めて限られていたにも拘らず，強度補正，構造因子及び最小2乗法フーリエ及びパターソン合成，微分フーリエ法による座標の精密化，距離，角度，最適平面，各種の変換等結晶解析の基本的な計算は直接法以外はすべてそのひながたが整えられたと言ってもよい。(飯高洋一，桜井敏雄)[3]。電気通信研究所のMUSASINO-1Bでは新関暢一によって単結晶回折計コントロールが試みられた。京都大学のKDC-1では豊田耕一，島田章等によってプログラムが作られた。

1960年代の初期から日本電気，沖電気，富士通信機等によって多くの小型，中型の機種が発表されようやく全国各地で利用されるようになって来た。NEAC-2203は阪大理学部渡辺研究室，蛋白質研究所角戸研究室等で大崎健次，真崎規夫，笹田義夫，高木義人等を中心として本格的な開発が行われ，又関西学院大学の冨家勇次郎，安岡則武，古崎昭雄，笠見和代等によって最小値関数を含む多くのプログラムがつくられた。より大型のNEAC-2206は阪大蛋白研の笹田義夫，高野常広，勝部幸輝，小川和子，植木竜夫等，また電気通信研究所では池田拓郎によってフーリエ，最小2乗法など各種のプログラムが作られ，また小型の2101を使って蛋白研で自動回折計の制御にも用いられた。OKITAC5090は初期の小型機としてはかなり普及した機種であり，阪大等で各種の計算が試みられたが，本格的なプログラムはこのシリーズの最大機種である5090Hになってはじめて可能になった。その中心は大阪市立大学(中津和三，樋口泰一，福代誠，佃芳子)と九州大学(上田幾彦，河野重昭)であった。富士通信機のFACOM202は通称PC-2と呼ばれ，東大理学部と物性研に置かれ，東大薬学部(飯高洋一)鉱物教室(竹内慶夫，大政正明)物性研(細谷資明，床次正安，岩崎準，岩崎不二子，石井深雪，新村信雄，太田裕子，大橋裕二，熊倉成和)によって特色のあるプログラムが作られた。

プログラムシステムの成立

以上の様にコンピュータとプログラムは次第に普及し，それぞれの場所で有効に使われる様になっては来たがそれで問題が解決したわけではなかった。多くの機械は能力，安定性共に不十分であり，利用時間が限られ経済的負担も大きかった。その上各機種の使用言語が異なりそれぞれの場所で目的の為のプログラムを別々に作らなければならず，そこから得られる成果に較べてそこに費やされる労力はあまりに大きかった。しかもこの当時の機械は寿命が短かく，機種が変わるとせっかく作ったプログラムも紙屑になってしまう。この様な問題に対策を立てる為に仁田勇の提案により1963年に学術会議結晶学研究連絡委員会の下に計算機問題小委員会(委員長，桜井敏雄)が設立された。小委員会の最初の目的は計算機利用に関する将来計画の立案，国内のプログラムの情報交換及び当時輸入されて利用が可能になってきたIBM7090計算機のプログラムの入手開発などであった。この小委員会は1965年から日本結晶学会の中の計算機委員会として運営されることになった。1960年代の始め全国的な大学共同利用の大型計算機網の設置が計画され，その第一号として東京大学にHITAC5020Eが設置されることが決まっていた。これは我が国の大学の研究者が始めてコンピュータによる本格的な計算が出来るようになった事で画期的であった。

この中で結晶学のグループはもっとも早くプログラムを整備し実用化する事が出来た。この研究の中心になったのが，文部省科学研究費補助金，総合研究班「複雑な結晶構造のX線解析」(責任者，渡辺得之助)であり，また実際のプログラムの開発に当たったのが前記の結晶学会計算機委員会(委員長，桜井敏雄)であった。このグループの開発したプログラムは東大大型計算機センターのライブラリーに登録され，またその内容は日本結晶学会から「結晶解析ユニバーサル　プログラム　システム」[4]として出版され全国的に利用される様になった。この内容は，単結晶構造解析(芦田玉一，伊藤徹三，岩崎準，上田幾彦，中津和三，渡辺泰成)の他に，格子の既約化(武田弘)，粉末回折線データの処理(岡村富士夫)や，気体電子線回折の計算プログラム(朽津耕三等)も含んだ包括的なものである。単結晶構造解析の部分はすべての空間群に対して適用可能であり，最小2乗法では異常分散の取り扱いが可能になり，最小関数法によるパターソン関数の解法のプログラムも加わった。この時期は直接法による解析がようやく実用化されつつあったが，まだコンピュータプログラムにはなっていなかった。しかし，U，E，Σ_2の計算が含まれ，これを用いて直接法の計算を試みることが可能となった。この様に5020UNICSは，その成立，またその後に与えた影響から見ても画期的な仕事であったと言えよう。

プログラムの普及

東大の計算機は元々全国的な大型計算機網の計画の最初のものであり，その後次々に各地の大学に同程度の規模のコンピュータが設置され，これに伴ってUNICSシステムも移植され，またそれぞれの地域で独自の発展をした。特に大阪大学では日本電気のNEAC-2200を利用して芦田玉一を中心として甲斐泰，北浜克熙，田中信夫，松浦良樹，安岡則武などによるシステム作りが行われた[5]。このようなシステムの開発は結晶解析を専門家以外にも広く利用できる道を開いた。この場合に必要なのはデータを入れさえすれば最終結果までを自動的に出してくれることで，技術的には位相問題の解き方とフーリエ合成の結果を直接原子座標としてコンピュータに還元する方法が問題になる。小山裕三(塩野義製薬)と岡田健次(センチュリーリサーチセンター)は最初パターソン関数の自動解析により重原子法の自動化を試みた。直接法が次第に完成に近づくにつれて，これを利用した自動解析システムは小山等や阪大蛋白研など多くのグループで作られた。この中で理化学研究所のUNICS IIIシステム(桜井敏雄，小林公子，1978)は分子科学研究所(鳥海幸四郎)，九州大学(上田幾彦，河野重昭)をはじめ各地の大学研究所に移植されもっとも普及度の高いものである。

蛋白質構造解析のプログラム

蛋白質結晶解析はその規模でも方法でも全く違った計算方法が必要になる。これを実行できる場所は始めのころは大阪大学蛋白質研究所(角戸正夫等)，名古屋大学理学部(坂部知平等)，東京大学薬学部(飯高洋一等)に限られていた。最初は蛋白質特有のすべてのプログラムを独自に開発する必要があった。蛋白研では芦田玉一等が独特の方法を取り入れたプログラムを開発しチトクロムcをはじめ初期の数個の蛋白質の解析に応用し成果をあげた。名大理学部でも佐々木教祐等がインシュリンの解析にあたって独自のプログラムを開発した。東大薬学部では三井幸雄，中村和郎等により1971から78年ころにかけてプログラムが開発されサブチリシンの構造解析に利用された。しかしその後蛋白質結晶学が普及しまた新しい方法論や新鋭の機器の発展に伴って質量ともに膨大な新しい計算プログラムが必要になるにつれ，これらを各地で個別に開発することは難しく，欧米で開発された便利で強力なシステムが次第に広く使用されるようになって来た。この中でも安岡則武のVENUS[6]のグラフィックディスプレイを用いた蛋白質の美しい表示プログラムのように必要に応じて独自のプログラムが開発されている。

精密構造解析

電子密度分布や原子の非調和熱振動を解析するいわゆる精密構造解析の分野では，消衰効果や熱散漫散乱の補正，価電子数や電子分布の異方性や熱振動の非調和性をパラメータとする特殊な最小2乗法，さらに電子数の積分法などのプログラムが国内国外において多数開発されている。これらの代表的なプログラムは伊藤徹三(理研)，大場茂(慶応義塾大学)，田中清明(東工大)，佐々木聡(高エネルギー研)，芳賀信彦(東大)によってシステムとしてまとめられ1986年に東大センターのライブラリーに登録されている。消衰効果については加藤範夫ら(名大)が統計的動力学理論により定式化し，補正プログラムを開発した。

エレクトロニクスの発達によって昔大型計算機と呼ばれていたものと同程度の性能のものが，今ではパーソナルコンピュータとして個人でも使用できるようになった。こうした小型コンピュータは最初4軸型回折計の制御に用いられ理学電機などのメーカーで実用的なプログラムが作られた。また測定データの処理にも数々の工夫がこらされ，Bravais 格子を自動的に決定するプログラム(片山忠二)などによってデータ収集の自動化がほぼ完成したといってもよいであろう。また構造解析を小型コンピュータで行う試みはメーカーで商品化されたものから，教育用のシステムまで様々なものが現れている。一方超高速のスーパーコンピュータを大型の計算に使う試みも行われている(板井昭子)。

比較的早い時期から外国でコンピュータ関係で活躍していたのは岡谷美治と塩野良之助である。岡谷は IBM やニューヨーク州立大学にあって結晶解析だけでなくコンピュータを利用したラボオートメーションなどに多彩な先駆的活動をし，塩野はピッツバーグ大学で解析計算の基礎を地道に作りあげた。また外国製のプログラムで日本で非常に役立っているものも多い。主なものでは，Busing，Levy の ORFLS，Jhonson の ORTEP，Woolfson の MULTAN などである。また Stewart の X-RAY SYSTEM，Sheldrick の SHELX なども利用されている。

コンピュータの急速な発達と共にそのプログラム作りの意味も変わってきた。最初は特別の分野で特別の目的をもって作られたが，いまではどの分野でもあたりまえの道具の一つとして利用されている。これを話題にすればきりがないし私の能力にあまる。だからここでは比較的初期のしかも構造解析と言う限られた分野に話題をしぼった。しかしその範囲内で書いてみてこの分野の発展の仕方がある意味で日本の文化輸入の典型的な形態の縮図であったような気がする。唐から留学僧が経文を持ちかえったように，明治のはじめの学者が欧米から様々な文献を持ち帰ったように，われわれも外国のプログラムを手にいれ，翻訳し編集した。もちろんその中には最初から書き始めたオリジナルなプログラムも沢山ある。しかしその基本思想はと問われればやはり輸入だと答えざるを得ない。これは今まで関係した多くの方々の仕事を過小評価することではない。ヨーロッパで作られた科学を取り入れると言う宿命から出発して，独自の文化を科学の世界にも作りあげるまでの途上にまだ我々が居たということを意味するものであろう。

紙数の関係でここでは多くの仕事の内容にふれることができずまたほとんどの文献を省略した。より詳しい内容は文献[7]に記したのでこれを参照していただきたい。

なお天然有機化合物に対する計算機の利用については，Ⅰ．3．3の「天然有機化合物」に記されている。

(文　献)

1）定永両一，(1959)，日本結晶学会誌，**1**，50.
2）多賀保志，飯高洋一，桜井敏雄，(1958)，統計数理研究所彙報，**5**，87.
3）飯高洋一，桜井敏雄，(1960)，鉱物学雑誌，**4**，409.

4）桜井敏雄編，(1967)，結晶解析ユニバーサルプログラムシステム，日本結晶学会発行.
5）芦田玉一編，(1973)，結晶解析ユニバーサルプログラムシステム，大阪大学大型計算機センター.
6）Iga, Y. and Yasuoka, N.,(1984)，Molecular Graphics, **2**, 79.
7）桜井敏雄，(1987)，信州大学教育学部紀要　第61号，67.

第8章　結晶学の多様な発展

1．結晶成長学の発展

砂川一郎

(1)　結晶成長学研究の流れ

結晶成長というと，人工宝石やシリコンのような大形単結晶の育成という「結晶づくり」をまず想いだす。19世紀半ばごろからはじまった結晶づくりも勿論，結晶成長学の重要な課題であるが，結晶成長のメカニズムや結晶成長の結果である結晶の形や完全性の問題も，結晶成長学の基礎論として重要な一面をになっている。この側面に対する知的好奇心は，結晶育成よりもずっと古くからもたれており，結晶学そのものを誕生させるきっかけをなした。

1669年のステノの論考[1](のちに面角安定の法則の原典とみなされるようになった)の中に，水晶の結晶のさまざまな形の変化が生れるメカニズムを，成長速度の異方性で論じているくだりがあり，筆者はこれを結晶成長学のはじまりとみる。ステノの偉大さは，結晶は細菌の作用によって大きくなると信じられていた当時の主流的な考え方に対して，溶液中で無機的な過程によって結晶が成長することをはじめて指摘した点にもみられる。それまで，そしてさらに18世紀半ばまで，ダイヤモンドや水晶の結晶は，地中に生存する結晶を育てる力をもつ細菌の働きによってできるとか，稲光りが地中に凍結してできるとか，あるいは星の運行に作用されて，できたり消えたりするといった類の考えがもたれていたのである。これらは勿論，荒唐無稽の話であるが，結晶の成長に対する関心が古くから人間の心の中に存在したことを示す証拠として大変興味深い。

1611年，ケプラーはマントに積った雪の結晶を虫眼鏡で視て，その千差万別の形の変化に驚嘆し，「新年の贈り物」[2]というエッセイの中で，形の変化はつまるところは同一サイズの球の並び方によって生れると説明した。1665年ロバート・フックは「ミクログラフィア」[3]の中で，ビーカーの中にできた明ばんの結晶は，さまざまな形をとるが，すべて同じサイズの球を構成単位としていることを図を使って解説している。

千差万別の結晶の形に対する関心から出発して，ケプラーやフックは基本単位という考えに到達し，一方ステノは成長速度の異方性という考えを抱いたのである。ここに，結晶学における二つの流れが生れた。前者が，アウイの本原形の考えを通り，ラウエの実験を契機として結晶構造解析や回折結晶学として発展していったのは周知の通りである。

一方後者では，平均構造よりも，動きやものの個性により深い関心が払われた。しかし，原子的過程で結晶成長機構や関連現象が理解できるようになるためには，ステノ以後250年もたった1930年代まで待たなければならなかった。この間およびそれ以後に，結晶成長基礎論，および結晶づくりの面でどのような流れがあったかを，大まかに第1表にまとめてみた。この表は，概念や技術の流れをあらわすためにまとめたもので，年代学的には余り厳密ではない。表には，結晶成長に関する重要な国際会議や日本での発展も示してある。

表をみると，1920年代以前は，結晶と環境相との関係や結晶の形と構造との関係など，マクロな関係に焦点があてられており，結晶の成長を原子的過程で把握しようとする理論や実験は，1920年代以降にえられた成果であることがわかる。

結晶の表面サイトでの原子の着脱エネルギーの解析をもとに1920年代後半にはじめてあらわれ

第1表　結晶成長学研究の発展

基礎論		結晶育成	国際会議	日本
概念（理論）	実験			
成長速度の異方性（Steno, 1669） 構造と形（Bravais, 1849） 平衡形（Gibbs, Wulff, Curie, 1885-1906） 拡散境界層（Nernst, 1904：Bertho, 1912） 層成長（Volmer, Kossel, Stranski, 1922-1928） 渦巻成長（Frank, 1949） 界面の構造（Burton, Cabrera, Frank, 1951） α－ファクター（Jackson, 1958） Morphological stability（Mullins, Sekerka, 1963） 一般化したα－ファクター（Bennema, Gilmer, 1971） Roughening Transitionの概念	不純物吸着 樹枝状結晶 晶相・晶癖変化 表面マイクロトポグラフ X線トポグラフ 成長速度対駆動力の測定 計算機実験 その場観察	錬金術時代 フラックス法（1850年代以降） ベルヌイ法（1900年代初頭） 引上げ法（Czochralski法） Bridgmann-Stockberger法 常温水溶液法 熱水合成法 LEC(Liquid Encapsulated CZ) EFG(Edge defined Film-fed Growth) 薄膜・エピタキシー LPE(Liquid Phase Epitaxy) MBE(Molecular Beam Epitaxy) MOCVD(Metal Organo Chemical Vaper Deposition)	Faraday Society, Discusion №5（1949） Cooperstown Conference (1958) Adsorption et Croissance Cristalline, Nancy (1965) ICCG-1, Boston (1966) ICCG-4, 東京（1974） ICVGEその他個別課題の国際会議 ICCG-9, 仙台（1989）	人工鉱物討論会（1956） 結晶成長国内会議（1969） 特定研究「結晶成長」（1972-1974） 結晶工学ハンドブック（1971） 結晶成長放談会（1973） 日本結晶成長学会（1974）

た，Volmer，Kossel，Stranski らの層成長理論[4]は，結晶成長の原子的過程を知ろうとする最初のアプローチで，結晶成長学研究における第一の革命とみなせる。層成長理論が完全結晶モデルの上にたてられたものとすれば，1949年に提出された Frank の渦巻成長理論[5]は転位をふくむ現実結晶の上にたてられた理論で，これは第二の革命であろう。転位論の誕生が1930年代初めであったことを考えると，それが結晶成長の研究に入ってくるのに20年近くかかったわけである。

第一，第二の革命はともに，結晶成長が行われる唯一の場である固・液の界面における原子の着脱に注目して生れたものである。完全面，不完全面とか，特異面，非特異面などと使っている言葉は違うが，今日一般的に使われている rough および smooth な界面が想定されている。界面の状態の違いによって，成長機構が異なることがこの時期にはっきりした。当然，理論および実験の両面で，主たる関心が結晶と環境相とのマクロな関係から，固・液界面の状態の解析に移る。

界面の状態の最初の理論的解析は，Burton，Cabrera，Frank[6]によってなされ，これが出発点となって Jackson の α-ファクター[7]，Bennema，Gilmer の一般化した α-ファクター[8]，Temkin の多準位モデルなどに発展し，計算機実験が盛んに行われて，界面の roughening transition という概念が生れてくる。

一方，実験的には，結晶面の表面マイクロトポグラフや結晶内部のX線トポグラフによる結晶のキャラクタリゼーションを通じての結晶成長機構の解析と，成長速度対駆動力関係の測定結果を理論と対比させる研究が中心的手法である時代が長くつづいた。界面での挙動が主な関心事であったためである。同時にこれは，界面にばかり焦点をあて，環境相との関係をとかく忘れさせる傾向を生んだ。

表面マイクロトポグラフやX線トポグラフは，すでにでき上った結晶をしらべるわけであるから，いわば検体解剖である。速度論的測定も，過程を直接みているわけでないから間接的である。両方法とも精度の高い情報をうることができるが，間接的であるという欠点が残る。これらの方法でえられる高い精度を保持しながら，結晶成長の過程を in-situ で観察記録できれば，これが最も直接的な手法となろう。こうして，1980年代ごろから，結晶成長のその場観察法が盛んになり，光学的，X線的，電子顕微鏡的手法が活用された。この分野ではじめて，日本の研究が世界の主導的役割を果すようになる。たとえば，東北大学の水溶液系や高温溶液系でのその場観察法や，東工大の電子顕微鏡下でのその場観察は，その例である。

結晶成長のその場観察法は，界面での挙動のその場観察を nm オーダーで可能にしただけでなく，成長中の結晶のまわりでのものの動きを定量的に把握し，それが界面にどのように影響するかも明らかにした。こうして再び，界面にのみ集中していた関心を，環境相との関連でとらえなおそうという機運が生れてきている。

結晶成長学の場合，基礎と応用とはいつでも表裏一体の関係にあり，相互に裨益しあっているので，上でみた基礎論での流れと類似した流れが「結晶づくり」の中でもみられる。19世紀半ばからはじまった人工宝石の合成のような，バルクの大形単結晶育成が「結晶づくり」の最初の課題で，これはやがて半導体工業の発展の基盤をつくる。ついで，半導体のデバイス化を通じてエピタキシャル成長や薄膜などの二次元結晶の育成と制御が中心課題となり，今日では原子や分子一層一層を制御して並べる結晶づくりの夢の段階にまで入ってきた。バルク結晶でも二次元結晶でも結晶づくり制御の技術は半導体分野で特に急速に発展し，結晶づくりも Art の時代から Technology の時代に入った。一方，医薬品工業や蛋白質のような生命関連物質の結晶化の分野でも，結晶成長学の知識が積極的な役割を果たしだしている。セラミックのような微細結晶がつくる組織の制御を必要とする分野でも，結晶成長学が役だっている。これらの分野で結晶成長学がもっと積極的に活用されるのは，今後の課題であろう。

大形のバルク単結晶育成で最初につかわれたのは高温溶液相からの成長であるフラックス法で

あった。エメラルド，ルビーなどの人工宝石の結晶づくりは，まずこの方法ではじめられた。天然の鉱物の結晶化を参考にしようということと，錬金術の影響があったためであろう。しかし，この方法は大形の単結晶の工業的育成にはむかない。工業化の目的にはメルトからの単結晶育成の方がむいている。今世紀初頭にはじめられたベルヌイ法は，そのはしりであった。メルトからの単結晶育成法は，さらに Bridgmann-Stockberger 法，Czochralski 法，帯溶融法などの新しい方法によって発展し，半導体やオプトエレクトロニクス工業の勃興とともに大幅な発展をみせた。一方，溶液相からの結晶づくりは，人工宝石，水晶，圧電材料，ダイヤモンドなど特別の用途の分野で長い命脈を保っている。

半導体のデバイス化にともなって，バルク結晶の無転位化が必須の要請となり，巨額の研究投資が行われ，それは現実のものとなった。同時に，薄膜やエピタキシーなど二次元的な結晶育成に力が注がれ，MOCVD, MBE, M.LEC などの新しい技術があらわれてきている。

(2)　日本の結晶成長学

前章で，世界全体での結晶成長学の発展の歴史を概観した。この流れの中で，日本の結晶成長学はどのような貢献をしたであろうか？　正直にいって，概念の変革をもたらすような貢献をあげるのは，今後に待たなければならないかもしれない。しかし，いくつかの点で，日本の結晶成長学研究者は重要な貢献を行っている。その変化は，とくに最近15年以内に起こっているようにみえる。1974年に日本で第4回結晶成長国際会議(ICCG－4)が開かれたとき，日本の結晶成長学の貢献は，金もうけのための結晶成長が中心であるという批判の声があった。15年たって ICCG－9が再び日本で開かれようとしている今日，この批判は完全に影をひそめ，結晶成長学基礎論での日本人の貢献が高い評価をうけるようになっている。このような変化が起こった裏には，「結晶成長」に関する特定研究の実施，結晶成長学会の創立，結晶成長国内会議(NCCG)とともにいわゆる結晶成長放談会の活動があったことを指摘しておきたい。この間，山本美喜雄が委員長になって編集した「結晶工学ハンドブック」[9]の出版の果たした役割も指摘しておく必要があろう。それ以上の解析を行うには，事態はまだ生々しすぎる。そこで，最近の活動も多少ふくめながら，主としてそれ以前に行われた日本の結晶成長学の歩みをみてみよう。

加藤範夫は，第23回茅カンファレンスで，「わが国の結晶育成研究の系譜」[10]という題の話をした。その折，加藤流の表現を使ってこの系譜を，審美派，理学派，工学派，経済派と分類した。これ以前に，野田稲吉が書いた「結晶づくりむかし話—人工鉱物討論会前史—」[11]が，単結晶育成を中心としてまとめているのに対して，加藤の文は基礎論での貢献も多少ふくんでいる。

加藤のいう審美派の範疇に入るのは，千差万別の雪の結晶の形を研究し，今日の中・高年層の若かりし頃の知的好奇心をかきたてた中谷宇吉郎，不純物吸着によるアルカリ・ハライドの晶相変化を丹念に追いかけた山本健麿，超微粒子のモルフォロジーに関心をもって観察を続けた上田良二など，結晶のモルフォロジーを研究した人達である。中谷の仕事は，そのあとをついだ小林禎作や若い黒田登志雄の努力によって，結晶成長学の立場からの新しい理解をもたらした。鉱物の結晶の示す晶相・晶癖の問題に対して砂川一郎によっていれられた新しいメスもふくみ，結晶のモルフォロジーの問題は I. Sunagawa (Ed.)「Morphology of Crystals」[12]という標題の3分冊，1000ページに達する本として日本でまとめられ，また1985年度の王子ゼミナールにおいても主課題として論じられた。

結晶のモルフォロジーに関して指摘しておきたい日本人の貢献として，中谷研究室における氷の円板結晶の観察と[13]，山田光雄の結晶の平衡形[14]に関する研究がある。前者は Mullins-Sekerka[15]流の Morphological Stability(界面の安定性に関する理論)より先に行われたこの問題についての最初の実験であり，後者は後にランダウによる理論の出発点となった。いずれも，

日本人が先駆をなしながら日本で集大成されなかった仕事である。

「結晶のモルフォロジーが理解できれば，結晶成長は理解されたことになる」というF. C. Frankの言葉にあるように，結晶のモルフォロジーは結晶成長学の根幹をなしている。興味をひかれることは，この問題を追求した人の多くが，回折結晶学や構造解析とは違った分野の研究者であったことである。中谷は，終生回折結晶学に背をむけていたきらいがあり，双晶という言葉さえ使いたがらなかったという。ここらへんに，結晶学会とは別個に結晶成長学会が創設された下地があったのであろう。そういえば，結晶成長学関係の本[16]を書いた人の多くが，回折結晶学以外の分野からでた人達であった。

加藤のいう理学派とは，茅誠司，藤原武夫，仁田勇のように，物性を測定するために単結晶育成に努力した研究者である。茅のFeやNiの単結晶についての磁性の測定例をみれば，単結晶育成の目的がどこにおかれていたか自明である。これは転位論の導入とともに，結晶の完全性の研究へと発展していく。この分野で，回折結晶学は基本的な役割を果たす。こうして，無転位シリコンの単結晶育成が工業的に行われる時代が迎えられたといえよう。

一方，工学派や経済派は，「結晶づくり」に主な関心をよせた研究者で，加藤は，合成雲母をつくった野田稲吉，ロッシェル塩の大原儀作，ルビー・水晶の国富稔，強誘電体の佐藤孝二を代表例としてあげている。この人達の活躍ぶりは野田の文[11]に詳しい。化学会の部会であった(現在人工鉱物工学会として独立)人工鉱物討論会がこの人達の活躍の場であった。その研究成果は，現在いくつかの単結晶づくりの企業として実っている。この学会は，日本の結晶成長学に関する最初の学会活動を行った学会である。また，佐藤孝二を所長としていた小林理学研究所で育った人達の，結晶成長学におけるその後の活動にふれておく必要があろう。日本の結晶成長学の発展の多くの部分が，多かれ少なかれ，小林理研のOBによっているからである。結晶成長に関する最初の教科書を書いた大川章哉，結晶成長学に常に温かい関心をもちつづけた加藤範夫，応用物理学会の中に結晶工学分科会を設立して，単結晶の工学的利用を積極的にはかっている小川智哉などはいずれも若い頃，小林理研に席をおいた人達である。

原子や分子一層一層を並べて二次元結晶をつくるという夢の結晶成長の時代に入った最近の半導体工学における発展ぶりは，余りにも生々しすぎて，本文ではふれないことにする。この分野ではアメリカと日本が世界の中心的な役割を果たしている。しかし，基礎分野での貢献は，まだアメリカの方が大きいといわれている。

(文　献)

1) Steno, N.,(1669), De Solido Intra Sodium Naturaliter Contento Dissertations Prodromus, Florence：英訳版，J. G. Winter, The Prodromus of Nicolaus Steno, Hafner(1968).
2) Kepler, J.,(1611)，Strena seu de nive sexangula, Godfrey Tampach；英訳本，C. Hardie, Oxford Univ. Press.
3) Hooke, R.,(1665), Micrographia, London.
4) Volmer, M.,(1922), Z. Physik., **9**, 193；Kossel, W.,(1927), Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 135-143；Stranski, I. N.,(1928), Z. Phys. Chem., **136**, 259-278.
5) Frank, F. C.,(1949), Dis. Faraday Soc., **5**, 48-54.
6) Burton, W. K., Cabrera, N. and Frank, F. C.,(1951), Phil. Trans., **A2437**, 293-358.
7) Jackson, K. A., (1958), in "Growth and Perfection of Crystals," J. Wiley, 319-324
8) Bennema, P. and Gilmer, G. H.,(1973), in "Crystal Growth, An Introduction, Hartman, P. (Ed.), North Holland, 263-327.
9) 編集委員会編，(1971)，結晶工学ハンドブック.

10) 加藤範夫, (1986), 固体物理, 21, 53-60.
11) 野田稲吉, (1976), 結晶成長学会誌, 3, 1-13.
12) Sunagawa, I., (Ed.), (1987), Morphology of Crystals, Part A, B, C, pp. 1000.
13) 樋口敬二, (1985), 雪と氷の世界から, 岩波新書.
14) Yamada, M., (1924), Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Ser. I, 13, 27-51, 53-74.
15) Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., (1963), J. Appl. Phys., 34, 323 ; (1964), *ibid*., 35, 444.
16) 大川章哉, (1977), 結晶成長, 裳華房.

2．結晶デバイス

新　関　暢　一

結晶デバイスとは，単結晶の物理的性質を利用して学術的，産業的に有用な素子，部品としたものである。金属やセラミックスなどの多結晶粒集合体，ガラスやアモルファス金属のような非晶質体，または高分子材料やプラスチックスとは異なって，デバイスとなった単結晶は，その性質が均質(homogeneous)であると共に，その構造に基づく異方性を持つ。単結晶が必要とされるのは，物性測定，構造解析の試料としてであり，デバイスとしての単結晶性薄膜を形成するための基板としてであり，最後に，他の材料では実現出来ない機能か，他の材料よりも優れた機能をデバイスとして実現するためである。デバイスとして産業的に製造するためには，かなりの大きさの，学術的試料よりは2桁は大きい単結晶がデバイス自体の寸法とは関係なく必要とされる。

したがって，単結晶デバイスの実現には，第一に正確で精度の高い物理的性質の測定と結晶構造の確定が必要であるし，第二に大形の単結晶を経済的に育成する方法の開発と，製造装置の商品化，そして第三には製造した単結晶をデバイスに仕上げるための，各種の結晶加工技術，装置が不可欠となる。また新しい結晶デバイスの発想には，その機能の基本となる物理現象の，可能ならば原子レベルでの微視的な，すくなくとも現象論的な理論の確立が望ましい。

結晶デバイスの歴史は，高屈折率，反射率，硬度，化学的安定性を持つ宝石，貴石の延長としての，耐摩耗性精密機械部品と，圧電的性質を利用するデバイスおよび透光性，複屈折性を利用する光学部品として始まった。このデバイス開発の時期を第一期とする。必要な単結晶は当初天然に存在する資源として，次いで人工的に製造した人工結晶として供給され，さらに，より優れた性質を持つ結晶の合成に展開した。とくに第二次世界戦争前後に，通信機器用部品として重要であった水晶に代わり得る新圧電結晶の探索が動機となり，強誘電体，なかでもチタン酸バリウム($BaTiO_3$)単結晶による大容量メモリへの応用が活発化し，やがて収束した。

結晶デバイスの歴史の第二期は，1964年の，ベル研究所における$LiNbO_3$等強誘電体単結晶のチョコラルスキー法(CZ法，回転引上げ法)による大形結晶育成の成功から始まると言えよう。これが1960年のレーザの発明を受けて，光通信，光情報処理技術に不可欠な各種の光デバイスの研究開発と実用化へと発展し，また量子エレクトロニクスという，物質と光との相互作用を解明する学問の新しい領域の研究対象と成った。この第二期の終結は，石英系光ファイバーが，低損失な光信号伝送媒体として確立された時期である。これはまた通信用レーザ光源としての，内部変

第１表　我が国で研究開発，実用化されている結晶デバイスの一覧

光エレクトロニクス用デバイス，単結晶，結晶育成法

固体レーザ	Al_2O_3（Ruby）	ＣＺ法
	$Y_3Al_5O_{12}$（YAG）	ＣＺ法　ＦＺ（集光加熱法）
	$Gd_3Ga_5O_{12}$（GGG）	ＣＺ法
	$Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$	ＣＺ法
	$YAlO_3$	ＣＺ法
	$BeAlO_4$（Alexandrite）	ＣＺ法
	$LiYF_4$	ＣＺ法
	NdP_5O_{14}，$LiNdP_4O_{12}$	フラックス引上法
可視発光ダイオード	GaP	ＬＥＣ法
赤外発光ダイオード	GaAs，InP	ＭＬＥＣ法
半導体レーザ及び	Ⅲ－Ⅴ族混晶半導体	
赤外発光ダイオード	AlGaAs，InGaAsP，InGaAsSb 等	ＬＰＥ法 ＬＰＥ法
ＥＯ変調	$LiNbO_3$（LN）	ＣＺ法
	$LiTaO_3$（LT）	ＣＺ法
	KH_2PO_4（KDP）	水溶液法
	KD_2PO_4（KDDP）	水溶液法
	$La_2Ti_2O_7$	ＦＺ（集光加熱法）
	$Sr_2Nb_2O_7$	ＦＺ（集光加熱法）
ＡＯ変調	TeO_2	ＣＺ法
	$PbMoO_4$	ＣＺ法
空間変調	$Gd_2(MoO_4)_3$（GMO）	ＣＺ法
	$Pb_5Ge_3O_{11}$	ＣＺ法
	$Bi_{12}SiO_{20}$	ＣＺ法
ＳＨＧ	$LiNbO_3$（LN）	ＣＺ法
	$Ba_2NaNb_5O_{15}$（BANANA）	ＣＺ法
	$KNbO_3$	ＣＺ法
	$AgGaS_2$，Ag_2AsS_3	ＶＢ法
	KD_2PO_4（KDDP）	水溶液法
	CsD_2PO_4	水溶液法
	$LiIO_3$	水溶液法
	$KTiPO_4$（KTP）	水熱合成法

偏光子，プリズム	$CaCO_3$（方解石）	天然結晶
	TiO_2	ベルヌイ法，FZ法
	SiO_2（水晶）	水熱合成法
光学窓，プリズム	LiF，NaCl 等*	VB法　*CZ法
光学窓．レンズ	Ge，ZnS，ZnSe，CdTe	VB法
光アイソレータ	$Y_3Fe_5O_{12}$（Bi dope）	FZ法，スパッタ法
光スイッチ	$RE_3Fe_5O_{12}$	LPE法
光導波路	$LiNbO_3$（Ti dope，プロトン注入）	拡散法，注入法
	$Bi_{12}SiO_{20}$	LPE法
光検出器	Si，Ge，Ⅲ－Ⅴ族混晶半導体	CZ法
	HgCdTe，CdTe	VB法
ホログラム	$Bi_{12}GeO_{20}$（BGO）	CZ法
シンチレータ（X線）	$Bi_{12}GeO_{20}$（BGO）	CZ法
	$ZnWO_4$，$CaWO_4$，$CdWO_4$	CZ法

圧電応用デバイス，単結晶，結晶育成法

振動子　発振器　フィルター	SiO_2（水晶）	水熱合成法
表面弾性波素子	$LiNbO_3$，$LiTaO_3$	CZ法
	$Bi_{12}SiO_{20}$，$Bi_{12}GeO_{20}$	
	$Li_2B_4O_7$	CZ法
	SiO_2（水晶）	水熱合成法

磁気特性応用デバイス，単結晶，結晶育成法

磁気バブル	$R_3Fe_5O_{12}$（R＝rare earth，Bi）	LPE法
ビデオヘッド	$(Mn, Zn)Fe_2O_4$	FZ法
マイクロ波共鳴素子	$Y_3Fe_5O_{12}$	FZ法
磁気冷凍素子	$Gd_3Ga_5O_{12}$　$Gd_3Al_5O_{12}$	CZ法

その他の結晶デバイス，単結晶，結晶育成法

焦電（パイロ）素子	硫酸グリシン（TGS） $PbTiO_3$（PT）	水溶液法 FZ法
ペルチエ素子	BiSb, Bi−Te−Se, PbTe	CZ法
電圧，電流センサ	$LiNbO_3$, $Bi_{12}SiO_{20}$	CZ法
電子放射素子	LaB_6, TaC, TiC	FZ法
薄膜結晶デバイス用基板単結晶	Si（シリコン半導体デバイス用） GaAS（化合物半導体デバイス用） InP（化合物半導体デバイス用） Al_2O_3（サファイア半導体デバイス用） $Gd_3Ga_5O_{12}$（磁気バブル素子用） MgO（酸化物高温超電導デバイス用） $SrTiO_3$（同上）	CZ法，MCZ法，FZ法 LEC法，CZ法 LEC法 ベルヌイ法 CZ法 CZ法 ベルヌイ法
光デバイス放熱基板	C（ダイヤモンドⅡ 半導体レーザ用）	高圧合成法
精密機器部品	Al_2O_3（ルビー，サファイア）	ベルヌイ法

調可能な半導体レーザ技術が確立した時期と一致する。光通信用デバイスとして有望であった各種の結晶デバイスの必要性は消滅したのであった。他方光情報処理を初めとする新しい応用分野，市場の展開は極めて初期的で，開発のニーズも未だ充分には見えていなかった。それらのデバイスの研究と実用化を担当していた技術者，単結晶の育成や加工技術の開発に従事していた研究者は，当時，1970年頃から急速に開発が重点化されていた，シリコン半導体の分野，或いは当時の先行開発であった化合物半導体の分野に転向して行った。これらの半導体デバイスの開発には，高純度，無欠陥の単結晶基板と各種のエピタキシャル技術，そして新しい各種の物理的な計測，評価技術の確立が不可欠であり，その技術，装置，ノウハウは，やがて酸化物，複合酸化物単結晶等を使用する，その他の結晶デバイスの開発に適用された。

結晶デバイスの歴史の第三期は，今日も含めて，半導体関連技術の発展に刺激されながら，各種の単結晶を応用しなくては実現できない新しいデバイスの開発模索と実用化の時期と言えよう。1986年末から世界的な研究開発の焦点にある，酸化物高温超電導体もその典型的な実例である。第1表，第2表は今日我が国で開発され，一部実用化されている結晶デバイスの一覧表である。

表に示したように，結晶デバイスの種類は多い。またその歴史を大形単結晶育成技術や結晶精密加工技術の歴史と切り離すことはできない。以下では国際的に最も研究開発活動の活発であった第二期を中心に，なかでも光エレクトロニクス用デバイスの歴史を重点的に記すこととした。

表には含めたが，以下の詳しい記述では，半導体デバイスへの言及は，例外的にしかなされないことを了解されたい。それは，単に著者の専門外であるだけではなく，その歴史的展開の内容

第2表　実用化されている主な単結晶材料とそのデバイス用途（文献23による）

結　晶　種	物理的性質	用　　途	年間市場規模（1986年推定）
Si	半導体	トランジスター，ＩＣ－，LSＩ－基板	1,500億円
水　晶	圧電性 透光性，複屈折	振動子，発振器，フィルター サバール板フィルター	100億円以上
GaP	化合物半導体	ＬＥＤ－基板	100億円以下
GaAs	化合物半導体	ＬＥＤ－，LD－，IC－基板，FET	10億円以上
Ge	半導体	トランジスタ，ダイオード	
$LiTaO_3$	圧電性，焦電性	ＳＡＷ素子，センサ	
	電気光学特性	光回路	
$LiNbO_3$	圧電性，焦電性	ＳＡＷ素子，センサ	
	電気光学特性	光回路	
GGG	磁　性	磁気記録（バブル）素子－基板 磁気光学素子－基板	
Al_2O_3	透光性	人工宝石(ルビー，サファイア) 半導体素子（ＳＯＳ）基板	
InP	化合物半導体	LED－，LD－基板	10億円以下
YAG	レーザホスト	固体レーザ	1億円以上
NaCl他	透光性	光学部品	
BGO	発光機能ホスト	シンチレータ（X線光変換）	
NaI	発光機能ホスト	シンチレータ（X線光変換）	
LaB_6	熱電子放射	電子線（ＥＢ）描画装置線源	1億円以下

が，結晶の歴史だけでは把握できない幅広いものだからである。また今日言われている第二，第三世代の酸化物高温超電導体デバイスについても，これは未だ歴史ではないとの理由から記述をしないこととする。

第一期での代表的な結晶デバイスは水晶の圧電効果を利用する振動子である。水晶の圧電気現象は，1880年に，フランスのキュリー兄弟により発見され，初期の振動子はブラジルなどに産出する天然水晶を用いて製作された。本格的な，人工的に水晶を合成する試みは，1905年イタリアのSpeziaによる種子結晶を用いる水熱合成法の成功であった。第二次大戦中に，ドイツのNackenによる生産技術が試みられ，その成果に基づいた水熱温度差法による量産化が，戦後米国で確立した。我が国でも，1953年頃から，山梨大学の国富　稔，滝　貞男ら，小林理研の蕪原　仁，武田秋津ら，あるいは東北大学の大原儀作，大友　惇らによって育成研究が開始された。今日大形オートクレーブを用いた合成技術は我が国に確立し，大手製造メーカ他の人工水晶生産量は百トン／年以上に達しており，振動子などデバイスの生産数は5億個以上である。

振動子，大別して共振子，発振子，変換子の我が国における研究と実用化は，東京工業大学の古賀逸策ら，東京大学生産技術研究所の尾上守夫，高木幹雄ら，電気通信研究所の高原　靖ら，山梨大学の滝ら，東洋通信機㈱の依田　博らが中心となり，大学，メーカ，ユーザの技術者の協力のもとに推進された。我が国の代表的な成果として，尾上によるMCF(モノリシック　クリスタル　フィルタ)の発明をあげておく。水晶振動子デバイスなどの開発の詳細は文献[1)~3)]にゆずるが，その市場規模は技術動向，国際規格などや流行商品の如何によって変動を経験したものの，このデバイスは，特性とくに零温度係数，コスト，信頼性の点から他の圧電材料に代替されることなく，常に通信機器の中核部品であり続けた。

水晶はまた表面弾性波素子(SAW)の分野でも使用され，さらに光学的性質を利用するプリズム等への応用も早くからなされていたが，最近になってビデオ撮像器等CCDデバイスを使用する機器のサバール板光学フィルターとして，高品質な人工水晶が多量に使用され始めている。

1904年にフランスのベルヌイが火炎溶融法で初めてルビー(Crを添加したアルミナ，Al_2O_3)の合成に成功して以来，人工ルビー，サファイアは，人工宝石としてのみならず，その硬度，機械的強度，化学的安定性，透光性から産業用に利用されてきた。これは，今日でも，精密機械，電子工業機器にはなくてはならない部品の一つである。これ等は，しかし，デバイスというよりも構成部品に属するので，詳細は文献[4)]にゆずり，ここではその応用の一部を羅列するに止どめる。すなわち，ルビーには，時計用ジュエル，天秤用ナイフエッジ，IC用キャピラリーが，そしてホワイトサファイアには，高級時計用窓，EPRM用窓等の応用がある。この論文で定義した結晶デバイスに関する応用としては，最初のレーザがある。すなわち，1960年にヒューズ研究所のメイマンは，ルビーを用いたパルスレーザ発振に成功した。またIC基板の絶縁性を重視して，サファイアを基板とするSOSデバイス(Silicon on Saphire)の用途が一時期注目された。今日ではシリコン単結晶ウエーハ基板の絶縁性の向上で，その応用はほとんど下火となっている。

過去の，トランジスタ発明以前に重要であった真空管では不可欠な構成部品としての，電極を支える絶縁材料であった雲母についても，我が国では1938年以降その合成の研究が進められた。すなわち名古屋大学の野田稲吉は，溶融合成法で含弗素金雲母の合成に成功し，東京芝浦電気㈱がその工業化を支援した[5)]。今日でも，雲母の粉末は樹脂と混合されて絶縁材料に使用されているが，これも，ある時期での産業用基本材料が，技術の進展と共にその役割を終えて行く代表的な例である。これと対照的なのが，偏光子，検光子，各種のプリズムに現在でも幅広く使われている，複屈折結晶である方解石がある。炭酸石灰($CaCO_3$)の一つの変態の単結晶であるが，未だその育成技術が確立されていないので，天然の鉱物を利用している代表的な例である。

圧電デバイス用の水晶には，電気機械結合係数が低い欠点があり，より優れた圧電単結晶の探索が1950年前後に精力的に行われた。その対象は主として強誘電体として知られていた物質であった。その代表がチタン酸バリウムであった。この物質は，高い誘電率を持つ，コンデンサ用セラミックスとして，1943年頃，米国，日本，ソ連三か国で相前後して，それぞれ独立に発見された。わが国では電気試験所の小川建男が初めて合成し，1947年に報告した。これは，当時知られていた，ロッシェル塩，KDP(KH_2PO_4，燐酸二水素アンモン)につぐ第三の強誘電体として注目されたが，さらに，非水溶性の物質として，その分極反転を利用するデジタルメモリーとしての開発に進んだ。この目的には，大きな単結晶が必要であった。米国ではベル研究所のレメイカ(Remeika)が，1954年にフラックス法による単結晶育成に成功した。わが国では電気通信研究所の和久　茂が，1958年にその成功を報告している。これを受けて，電気通信研究所では，大容量メモリへの研究実用化を目標に強誘電体研究室を新設し，デバイスの開発を促進した。しかし，結果は失敗であった。その最大の理由は，この材料の分極反転電圧には，真の意味でのしきい値が存在しないことにあった。すなわち長期間使用中の劣化が避けられなかった。このあたりの事

情は文献[6),7)]に詳しい。和久は新種強誘電体を求めて，百数十種の材料を合成したが，発見したのは黄血塩ひとつだけであった[6)]。しかし，その努力はそれを引き継いだ電気通信研究所誘電材料研究室の風土と活動の基盤を築いたと言えよう。

当時の，1950年頃～65年頃の，誘電体，圧電素子等の学会活動の中心は，物理学会誘電体分科会であり，京都大学のチタン酸バリウム(チタバリ)研究会であった。誘電体分科会での成果を中心とした強誘電体の現象論と各論とは，北海道大学の三井利夫らにより纏められている[8)]。その頃の単結晶材料研究者，技術者にとって，大阪大学産業科学研究所の桐山良一の構造化学での業績は忘れられない[9)~11)]。また強誘電体の研究者にとって，東京工業大学から渡米した，白根　元の著作に負う所は大きい。白根らの文献[12)]は，英国のメガウ(Megaw)の著作[13)]と共に永く座右の参考書であった。

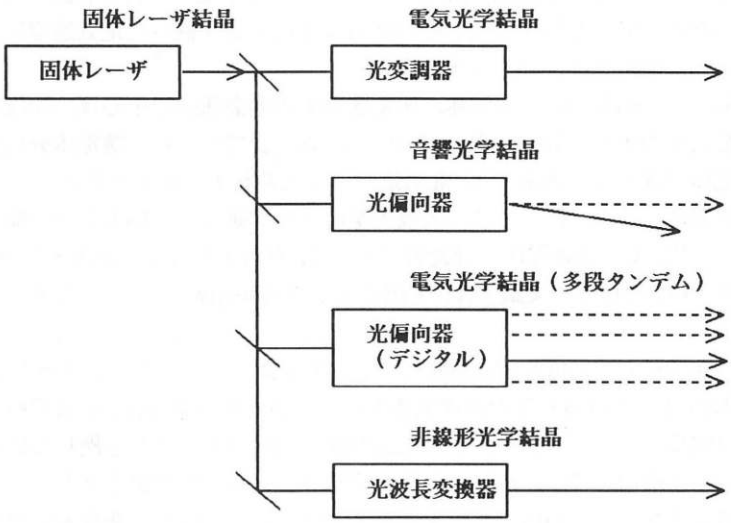
1964年にベル研究所のBallmanが米国セラミック協会ジャーナルのレターとして発表した，CZ法による，$LiNbO_3$，$LiTaO_3$等の強誘電体大形単結晶育成の報告は，結晶デバイスの歴史の中でも特に重要な成果である。それは，この結晶育成の動機は水晶よりも優れた新圧電結晶取得にあったのだが，ベル研究所では，確かに大きな圧電テンソルの係数値とともに，それまでに知られていたどの結晶よりも大きい値を，一次の電気光学テンソルにも，非線形光学テンソルにも見出だしたのであった。この結晶の結晶学的，誘電的，圧電的，弾性的，光学的諸性質の速報がAPL誌に報告された。

我が国では，電電公社の電気通信研究所で同じく新圧電結晶を探索していた豊田博夫，新関暢一，岩崎　裕，山田智秋らが，このレターを読んで直ちに追試を開始した。それは同研究所に，かってシリコン単結晶引上げに使用していたCZの遊休装置があったからでもある。新関らの論文は1967年JJAPに掲載された。圧電性以外の諸性質も豊田らによって確認され，またベル研究所よりも新しい成果も見出だされた。ここに，1960年のレーザ発明以来その各分野への応用を可能とするデバイスが，この強誘電体単結晶によって初めて実現出来ると考えられた。

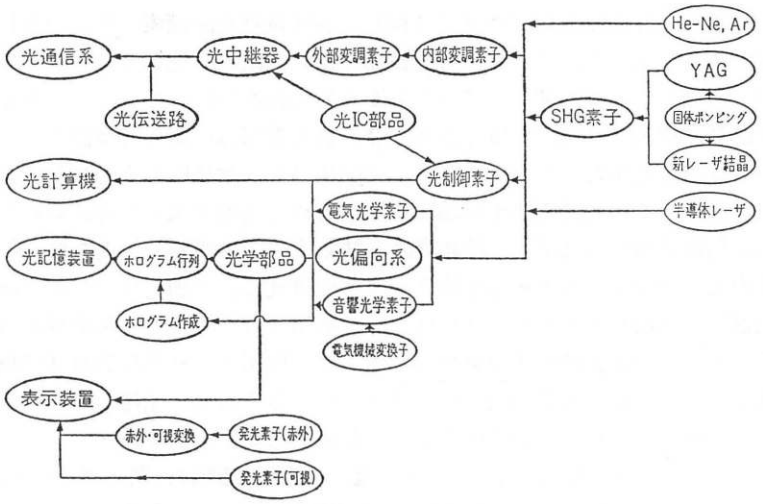
その後電気通信研究所は$LiTaO_3$に結晶育成と結晶デバイス開発の重点を移行した。当時のこの種類の，複合酸化物強誘電体とその応用デバイスの研究は，米国ではベル研究所が，そして我が国では電気通信研究所が先導した。それはレーザ応用分野として最も可能性があり，また最も緊急なニーズのあったのが光通信の分野だったからで，両国でそれぞれ公衆通信技術を業務とする機関の研究所にとって最優先の開発テーマであったからである。光通信の開発に必要な各種デバイスとそれを実現する単結晶は第1図のように想定された[14)]。したがってこれらのデバイスについては，この2研究所間の開発競争であった。電気通信研究所は，例えば，杉井清昌らによる，$LiNbO_3$単結晶のX線トポグラフィ観察(1972)，宮沢信太郎による$LiTaO_3$の正確な相図の決定では先行した(1971)。この成果は，複合酸化物系における，ストイキオメトリ(化学量論的)化学組成とコングルエントメルティング(非分解溶融)化学組成との差異を明らかにしたもので，今日までの結晶育成に大きく貢献している。すなわち複合酸化物系の結晶デバイスの特性を支配するのは，純度とともに組成の均質性であることをも実証した。

ベル研究所は単結晶開発の底力を，新しいタングステンブロンズ型複合酸化物強誘電体で示した。この結晶の開発は暫くの間ベル研究所の独壇場であった(1968～69)。特に注目されたのは，今までで最高の非線形光学特性であった。この頃には我が国の各企業の研究所からも，結晶育成については報告が出始めた。新しいタングステンブロンズ型については，東京芝浦電気㈱の平野均，小出重直，福田承生らの業績がある。

多少前後するが電気通信研究所では1967年に，光エレクトロニクスに関する基本的研究を，当面実用化を対象としない，長期的研究項目として取り上げる事を決定した。その二本柱は光通信と，光記憶であった。(結晶デバイスの歴史の記述で，電気通信研究所での経過が主となるのは，



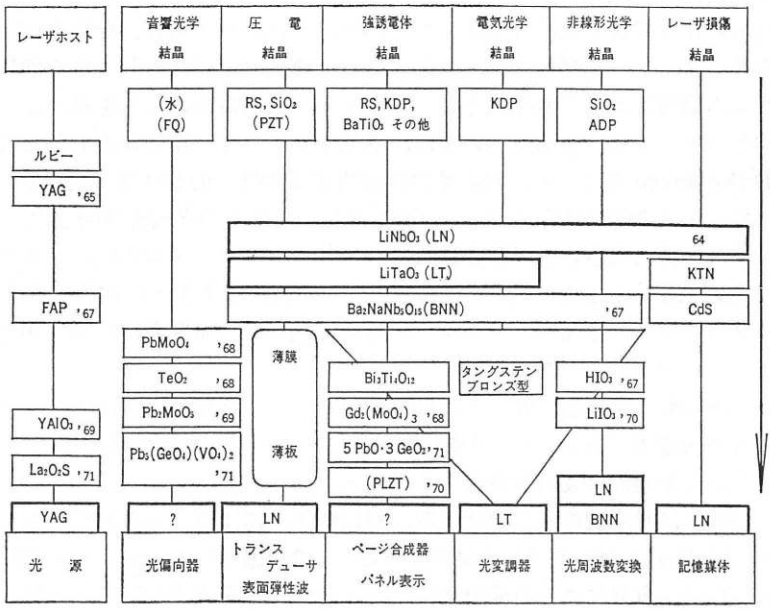
第Ⅰ図　光通信用デバイスの想定ニーズ



第２図　将来における光応用システムとその構成要素の一例

著者が研究生活を送った事もあるが，一般の企業と異なって，研究所幹部による技術講演が公開資料とされていたことにもよる[3),6),7),14),17),24)]。新関は，この新しい材料と結晶デバイスについて多くの総合報告，解説の記事を書いたが，当時電気通信研究所の研究者，技術者が想定していた，その展望を参考までに第２図[15)]，第３図[16)]に再録する。以下これらの図に示されている我が国の独自の開発成果のいくつかを取り上げて記述する。

1965年代の最初の光通信の実験は，光源にガスレーザ(HeNe)を使用して行われた。その大きさと信頼性の点からレーザの固体化が要望され，$CaWO_4$その他多くのレーザホスト結晶が研究されたが，1963年にベル研究所が開発したNd(ネオジム)ドープのYAGレーザが本命となった。我が国でのYAGレーザは，日本電気㈱が推進の中核であった。白木健一らはその結晶成長と光学的品質，均一性との関係を明らかにした[17)]。YAGレーザでは，レーザ活性元素のNdはYAG構造中の不純物であるという限界がある。この限界を構造化学的に突破する試みがベル研究所でなさ



第3図　オプト・エレクトロニクス分野での結晶研究の流れ図。略号で記載した結晶は次の通りである。
[KDP : KH_2PO_4, ADP : $(NH_4)H_2PO_4$, RS : ロッシェル塩, FQ : Fused Quartz, PZT : ジルコンチタン酸鉛セラミックス, PLZT : ランタン添加のジルコンチタン酸鉛ホットプレスセラミックス,
KTN : $KTixNb_1$-xO_3, YAG : イットリウムアルミニウムガーネット, $Y_3Al_5O_{12}$, FAP : カルシウム弗素アパタイト, $Ca_5(PO_4)_3F$]

れた。すなわち NdP_5O_{14} という燐酸塩化合物レーザであった。我が国では，電気通信研究所の山田らが，$LiNdP_4O_{12}$ 単結晶をフラックス引上げ法で育成し，その後同研究所の猿渡正俊らによって，LED ポンピングの固体レーザが1976年に実現した。光ファイバー通信時代の光源は半導体レーザである。しかし第1表に示した固体レーザは，電子工業における微細加工から，医療用その他一般加工用に広く応用されている。

光ファイバー以前の光信号の変調には，外部変調デバイスとして $LiTaO_3$ 単結晶の微細角柱素子による電気光学横効果が本命と考えられ，その温度特性の補償，信号の高周波化対応等に多くの工夫がなされた。このデバイスは光ファイバー通信用半導体レーザの出現によってその使命を失った。

超音波光偏向デバイスは，1965年前後には，ホログラフィックメモリの主要な構成部品として，特定のホログラムを二次元アレイの中から選択することを開発の動機とした。このデバイスの現象論的な解明と，物質探索に必要なフィギュア　オブ　メリット(性能指数)の概念は，ベル研究所の Pinnow らにより提案された。電気通信研究所の内田直也らはこの探索原理を把握するとともに，1965年我が国で開催された国際音響学会にフィリップス社の Arldt の報告した，TeO_2 単結晶の異常に遅い超音波の伝搬方位に着目した。その単結晶は宮沢らにより CZ 法で育成され，結晶デバイスとしての光偏向デバイスは当時そしてその後も，最高の性能指数を示している。ベル研究所では光偏向媒体結晶としてモリブデン酸鉛($PbMoO_4$)を使用し，これは今日でも，TeO_2 と並んで広く使用されている。新超音波光偏向媒体の探索で，松下電器㈱の渡部昭典らが見出だした $Pb_3(GeO_4)(VO_4)_2$，及び宮沢らによる，Pb_2MoO_5 は我が国独自の成果であった。また内田らは IEEE の Proceedings にこのデバイスの総合報告の投稿を招待された(1973)。

超音波光偏向技術は，光記憶システム技術そのものが未完成で，またシステム側のニーズも，磁気記録技術と対比して特に強くはなかったために，そのデバイスは，機能の確認に止どまったが，今日この技術は，レーザプリンターの光オンオフ変調デバイスとして広く活用されている。ただしレーザ光の偏向は回転多面体鏡というメカニカル部品にその役割を譲った。

非線形光学デバイスとその結晶については，電気光学デバイス用結晶とも併せて，1968年にベル研究所の DiDomenico らによる，酸素８面体強誘電体の統一的な理論が提起された。我が国でもこれを受けて，電気通信研究所の山田が，圧電結晶についての理論を展開した。その結論から，電気機械結合係数が特に大きいと予想されたタングステンブロンズ型の結晶ニオブ酸鉛カリウム（$Pb_2KNb_5O_{15}$）は1973年に山田らにより育成され，その特性は予測と一致した。

この光エレクトロニクス結晶デバイス開発の時代に我が国の研究者，技術者が発見，発明した結晶と結晶デバイスの事例を二つ記す。

その一つは，1971年に電気通信研究所の岩崎らが見いだした $5PbO \cdot 3GeO_2$ である。この結晶は点群３に属する強誘電体であり，また分極反転によって，その旋光能の符号が＋から－に変わる，すなわち右旋性から左旋性に変わる特異なものであった。

その二は，1969年に日立製作所の相津　敬，熊田明生らにより発見された，モリブデン酸ガドリニウム，$Gd_2(MoO_4)_3$ の強誘電性，強弾性である。この現象そのものが誘電体物理での興味ある研究対象であったが，電界による自発分極の反転と同時に自発歪みの反転する特性は，新しい光デバイスの道を開いた。特に電子シャッター，電子可変カラーフィルターとしての応用は，関心を集めた。

上記の多くの例から分かるように，新しい光エレクトロニクス結晶デバイスは，強誘電体単結晶の応用であった。我が国の強誘電体研究者達はこの時期に大きな国際的な，科学的貢献をした。それは Landolt-Börnstein の，今日で言うデータベースへの参画である。三井ら15人の我が国の学者，研究者は強誘電体と反強誘電体に関する部分を完成し[18]，その後も増補，改訂を進めている。

結晶デバイスの開発には，その精密微細加工技術の確立が不可欠であった。その専門家による文献をあげておく[19),20)]。

光エレクトロニクス分野以外でも，新しい結晶デバイスの成果がベル研究所から1969年に報告された。それは，Bobeck ら，Perneski らによる，特殊な磁性薄膜に存在する円筒状磁区（磁気バブル）を利用した新しいメモリーであった。これは，ガドリニウムガリウムガーネット（GGG）結晶基板にエピタキシャル成長させた希土類を含むガーネットの薄膜を基本とするデバイスであった。我が国では日立製作所の杉田　愃らの研究者が精力的に開発を推進し，今日では，サブミクロンバブルデバイスを目指して，$(Y, Sm, Lu, Ca)_2(Fe, Ge)_5O_{12}$ の組成の薄膜を対象に，基板と薄膜の完全性と特性の追求がなされている。

点接触トランジスタの発明は1948年であった。その情報をいかに我が国の研究機関が入手したかということから歴史は始まる。最初に記したように，その経過を述べるのは著者のよくする所ではない。文献を二つ紹介してその責任の一端を果たしたい[21),22)]。

光通信の外部変調デバイスとしての $LiTaO_3$ 単結晶は，その電気光学的性質と透明性とが基本であり，その高い融点に適した高価なイリジゥムるつぼを用いて CZ 法により径1.5 cm 程度の結晶が実験室で育成されていた。

これに対して，この結晶の圧電性と，表面弾性波（SAW）の音速の零温度係数，電気機械結合係数に着目して SAW デバイスとしての生産技術を確立したのは，1977年以降，東芝の平野ら結晶技術者と，小野寺利浩ら部品化技術者による。その最大の特徴は，るつぼとして，経済的な白金・ロジゥムを使用したことにあり，その結果赤褐色に着色しても，結晶のデバイス特性には何の問題も生じない事にあった。

SAWデバイスには，用途により水晶，$LiNbO_3$等も使用されているが，$LiTaO_3$ SAWデバイスは，カラーTVの中間周波数(IF)フィルター等に，国際的にも最大の市場を占めている複合酸化物結晶デバイスである。

第二番目に大きい市場を開拓したのは，固体レーザ用のガーネット系単結晶デバイスである。YAGレーザは大出力化と，光ファイバーによる導光路により，医療用と精密加工用に応用が展開している。さらに波長可変等新機能の要求に対して，GSGG，アレキサンドライト等のデバイス化が進んでいる。

第三の新分野としては，過去数年間に著しい進歩をしたX線CT技術との関連で，その検知器としての，X線シンチレータ用単結晶デバイスの進歩があった。この技術は，高エネルギー実験施設にもニーズはあるがそのスケールが大きすぎて，現在の結晶製造設備では対応できていない。

最後に，今日の酸化物高温超電導ブームの中で第1世代の材料として位置づけられている複合酸化物，$BaPb_{(1-x)}Bi_xO_3$の応用デバイスの我が国における開発の歴史を記しておく。この物質のセラミックスとしての合成と，その13Kでの超電導臨界温度の発見は，1976年に，Du Pont社のSleightによりなされた。茨城電気通信研究所の村上敏明らは，チタン酸ストロンチウム単結晶を基板として，その単結晶薄膜化に成功し，遠赤外線検出器としての応用の可能性を見出だした。

このBPB超電導酸化物の結晶，物性測定，薄膜化，デバイス化の経験と実績とが，東京大学の北沢研究室，NTT光エレクトロニクス研究所などにおける今日の100K前後の超電導体研究開発の推進力となったと考えられる。

科学，技術の歴史は，単に過去の成功，失敗の記録ではなく，現在の目で摑んだ，未来への布石であり，挑戦である。そのいくつかの例を，結晶デバイスの歴史の中にうかがう事ができた。

(文　献)

1) 滝　貞雄監修，(1974)，人工水晶とその電気的応用，日刊工業新聞社.
2) エレクトロメカニカル機能部品，(1972)，電気学会　オーム社.
3) 高原　靖，(1973)，部品の研究・実用化，研実報*，**22**，1445.
4) 広瀬三夫，(1983)，宝石をつくる，全国出版.
5) 吉水文平，(1958)，鉱物工学，技報堂.
6) 和久　茂，(1975)，半生にわたる研究生活を顧みて，研実報，**24**，861.
7) 豊田博夫，(1978)，電気通信研究所における部品材料製作技術の研究，研実報，**27**，1.
8) 三井利夫編著，(1969)，強誘電体，槙書店.
9) 桐山良一，(1952，1964)，構造無機化学　I，共立出版.
10) 桐山良一，(1953，1966)，構造無機化学　II，共立出版.
11) 桐山良一，(1954，1978)，構造無機化学　III，共立出版.
12) Jona, F. and Shirane, G.,(1962)，Ferroelectric Crystals, Pergamon Press, Oxford.
13) Megaw, H. D.,(1957)，Ferroelctricity in Crystals, Methuen, London.
14) 新関暢一，(1970)，単結晶とその応用，電子通信学会誌，**53**，778.
15) 新関暢一，(1983)，電気通信研究所における光学結晶と光ファイバーの研究開発，研実報，**32**，1429.
16) 新関暢一，(1970)，材料科学，**9**，19.
17) 白木健一，(1969)，応用物理，**38**，177.
18) Mitsui, T., Abe, R. and 13 others,(1976)，Ferro and Antiferroelectric Substances

*研実報：電気通信研究所研究実用化報告

Landolt-Börnstein Chapter III Volume 3, Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg, N. Y..
19) 井田一郎, (1976), 電気通信研究所における材料加工の研究　研実報, **25**, 297.
20) 結晶の加工と表面, (1970), 日本物理学会.
21) 中川靖造, (1981), 日本の半導体開発, ダイヤモンド社.
22) 高須新一郎, (1982), ウエハーデザイン, 応用物理, **51**, 1238.
23) 北村健二, (1988), 工業レアメタル, No. 93, 20. 阪口　新氏(信越化学)に基づく.
24) 岩崎　裕, (1986), 光エレクトロニクス材料の研究, 研実報, **37**, 91.

3．超微粒子

紀　本　和　男

先の戦争中，軍に㋕という符丁で呼ばれていた研究班があり，そこでは赤外線を検出するセンサーの開発が行われていた。そのセンサーを用いて艦船からの赤外線を探知できる爆弾を作ることが最終的な目的であった。今日の誘導ミサイルのはしりである。当時名古屋帝国大学理学部物理教室の電子回折研究室を主宰しておられた上田良二先生はある日(1944年)東京におけるこの研究班の会合から帰名され，私にその研究の一部を手伝うよう命ぜられた。話の内容は次のようなものであった。カーボンブラックは真っ黒で可視光線に対しては良い吸収材であるが，赤外線に対しては透明で役にたたない。これに対して，金属黒と呼ばれているものが赤外線の良い吸収材として知られている。たとえばPfundは減圧空気中でZn，あるいはBiを蒸発してできる煤状物質(Zn black，Bi blackと呼ばれている)をボロメータに付着させ赤外線の検出に用いている。この金属煤の構造を電子回折法によって調べるようにというのが上田先生の指示であった。以上が私が金属微粒子とかかわり合うようになった発端である。他方赤外線の吸収に関する光学的な研究面は当時の東京文理科大学の藤岡由夫教授の研究室で行われた。また同じ文理大の三輪研究室の間宮(現安中)正一氏は各種金属煤の格子定数をX線を用いて測定した。しかし間もなく敗戦となり(1945年)，上記の研究班も自然消滅となった。ただこの間の金属煤に関する電子回折[1]，X線回折[2]による研究の結果はその後の分も含めて戦後しばらくして発表された。たとえば上田・紀本[1]によれば大略次の通りである。1～数Torrの減圧空気中でZnを蒸発すると真黒な煤状物質，いわゆる亜鉛煤ができる。回折環の広がりの程度から粒径は150Åまたはそれ以下と推定される。その化学的組成はZnのみならずZnO，さらに蒸発の熱源として用いられたW線の酸化物を含む可能性がある。空気の圧力が30 Torr以上のときはWO_3の存在が認められる。間宮[2]によれば減圧空気中で作られたNi，Zn，Ag，Pb，Biなどの金属煤の粒子の格子定数は0.5%の精度内で塊状の場合のものと同じである。

名古屋大学においては敗戦後もなお暫くの間この研究が続けられた。紀本は空気をN_2でおきかえ，その中でZnを蒸発させて真っ黒な煤状物質を得た。電子回折で調べた結果それが純粋な金属Znであること，またN_2の圧力と粒径との関係などが調べられたがこれらの結果は公表されず，その後この研究は打ち切られた。

1962年久保[3]は「金属微粒子の電子的性質」と題する論文を発表した。久保は，金属粒子が小さ

くなるということは一個の粒子の中に含まれる自由電子の数が少なくなることであるという考えの下に，粒径が10 nm から数 nm に及ぶ金属の超微粒子が示す物理的諸性質には塊状の場合と異なる場合がありうるということを指摘した。この論文は多くの，特に日本の，物性研究者の注意をひいた。ただ久保の論文は純粋に理論的なもので，微粒子の製法などは全く考慮の外にあった。粒径が上記の範囲内におさまる，小さくて清浄な金属微粒子を作る方法として以前紀本らが用いた不活性ガス中での金属煤の製法を利用することを思い出されたのは上田先生であった。ガスの圧力を変えるとある程度粒径が変化することは既に分っていた。

金属微粒子の結晶学的な研究が新しい装いの下に名古屋大学で再開された。気体としてはすべて He，Ar，Xe 等の希ガスが用いられた。特筆すべきことはこの研究から新たに電子顕微鏡が使われるようになったことである。実験の手順は単純なものであった。低圧の希ガス中蒸発法で金属微粒子を電顕用グリッドメッシュに蒸着させ，真空鐘から一旦空気中に取り出し，それを電子顕微鏡で検鏡するのである。研究の結果はただちにあらわれた。電顕の蛍光板上に見える微粒子の多くは見事な多角形の外形を示していた。制限視野回折法を用いて個々の粒子の結晶構造も，また粒子を覆う酸化被膜等も知ることができた。これらの結果は文献 4)に発表された。昔の金属煤の時代とはちがって，いわゆる金属微粒子の結晶学的研究の最初の論文であった。引き続いて各種単体の金属微粒子作製のさいの諸条件が粒子の粒径，粒径分布，結晶構造，形態等々に及ぼす影響などが名大において詳しく調べられた。

我々はよく“煙”という言葉を使う。1～100 Torr 程度の希ガス中で金属その他の物質を加熱蒸発すると，当該物質の微粒子がまず蒸発源の周囲に広がり，ついで大部分が対流にのって煙となって上昇する。希ガス中蒸発の場合は真空蒸発の場合と異なり，微粒子は自由空間つまりこの煙の中で成長し，周囲の壁や下地上に付着したときにはその成長は完了している。和田ははじめてこの煙に注目して，これに言及した。ついで八谷・春日部・上田等はさらにくわしくこの煙の構造を調べ，煙の中のどの場所で微粒子を捕集するかによって粒子の大きさや形に違いがあることを見出した。紀本・西田は主として微粒子の外形や結晶構造を明らかにした。一枚の透過電顕写真には，物体をある方向へ投影したときの輪郭と，条件がよい場合には，等厚干渉縞が見えるだけである。電顕写真から 3 次元的な形を正確に決めるのには多少の注意が必要である。西田は1個の微粒子を主要な晶帯軸に沿った複数の方向から注意深く撮影することにより，多くの金属，半金属の外形を明らかにした。微粒子の結晶構造は大部分の場合が塊状(バルク)の場合と同じであるが，高温の構造が急冷されて残る場合がある。Co の微粒子は常に高温相である面心立方格子の構造をもち，常温相の稠密六方格子の粒子が見出されることはない。また高温相である β-Mn の微粒子はつねに室温相である α-Mn の微粒子とともに見出される。また高温相である面心立方の γ-Fe の微粒子も見出されることがある。ただこの γ-Fe 微粒子の見出される頻度は常温相である α-Fe の場合に比べてはるかに小さく，また蒸発にさいして特別の注意が必要である。以上の他に，バルクの場合には従来報告されていない結晶構造をもつ微粒子も見出されている。純粋な希ガス中で作られた Cr の微粒子は，通常の体心立方格子ではなく，A-15 型構造をもっている。同じことが後に Mo についても見出された。筆者は，A-15 型の Cr 粒子は粒子がもっと小さくクラスターであった頃の名残，つまり粒子が小さいということに特有な構造であると考えている。しかしこれに対しては異論もあってさだかではない。その他 Mn，Ge にも新しい構造が見出されているが，その構造の解析は行われていない。Ag，Au の微粒子も大部分は五角十面体，または二十面体の多重双晶粒子であるが，これもバルクの場合には見られない構造である。Se と Ga の微粒子は非晶質であって結晶ではない。そして粒子の形は完全な球である。

他方，久保理論を中心とした物性研究者たちによる多くの仕事があった。それらは我々が対象とした微粒子の結晶構造や形態と直接の関連をもつものではなかったが，我々の仕事に関して間

接的に大きな支えとなった。金属超微粒子の研究は名大，東大の他に徐々に各方面の研究者の関心を引くようになった。京都工芸繊維大学の塩尻，増内氏たちによる金属酸化物(少量の O_2 を混ぜた希ガス中蒸発法でつくる)の微粒子に関する研究などはその一例である。その他宇宙塵の研究に関連して天文学者・天体物理学者，特殊な鉱物微粒子の成長速度に関連して地球物理学者が我々の研究班に参加された時期もあった。その他物性に関係のある研究としては，金属微粒子のソフト化に関連する熱振動に関する研究，強磁性体微粒子の磁気的性質に関する研究，超伝導温度 T_c に対するサイズ効果，合金微粒子に関する研究等々がある。また金属微粒子の工業的な利用に関する研究，それに関連して工業的製法の開発なども行われ，現に希ガス中蒸発法により作られるある種の金属微粒子は市販されている。林・上田両氏を長とした新技術開発公団によるプロジェクトチームなどもこの種の研究の延長線上にあるものと言えよう。

金属微粒子が見事な晶癖を示すのは通常その大きさが10nm程度から1 μm程度の間のことである。最近の超微粒子と呼ばれているものははるかに小さい。原子の数が数十～数百個からできている粒子も電顕内で明瞭に観察され，原子の配列の様子まではっきりと分かるようになった。この種の研究としては，超高真空の電顕内でその場蒸着の手法を用いた東京工大の旧本庄研を引きついだ八木・高柳両氏のすぐれた研究がある。また新技術開発事業団の飯島氏の研究がある。これらの研究の対象となっているものは超微粒子というよりはむしろ金属クラスターと呼ぶ方がふさわしく，かつて我々が行ったような古典的な，博物学的な微粒子研究とは一線を画するものである。

最後に第1表として，今までに観察された24種類の希ガス中蒸発法により作られた単体微粒子の色，形，結晶構造，表面を覆う酸化被膜*の一覧表を示す。私にとって希ガス中蒸発法によって作られる単体微粒子の最大の魅力は何といってもその美しい外形にあった。ここではその一例としてAg，Cr，Seの微粒子の電顕写真をあげておく。

(文　献)

1) 上田良二，紀本和男，(1949)，応用物理，18，76.
2) 間宮正一，(1951)，光の科学，1，42.
3) Kubo, R., (1962), J. Phys. Soc. Japan, 17, 975.
4) Kimoto, K., Kamiya, Y., Nonoyama, M. and Uyeda, R.,(1963), Japan. J. Appl. Phys., 2, 702.

＊空気中に取り出されたためにできたものである。電子回折法によりその存在が確認されたものの名称が記されている。記載がないのは酸化されていないという意味ではない。なお表に関連のある文献も一切省略した。

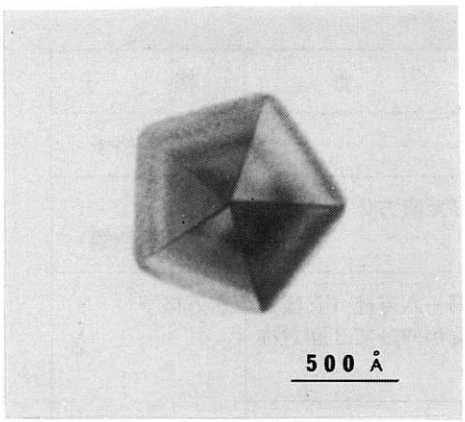
第1表　単体微粒子の特性

元素名	色	酸化被膜	外形	格子
Be	暗い灰色	BeO	六角板状の薄片（第一六方錐柱をc軸に垂直に薄く切ったもの）	六方稠密格子（α－Be）
			菱形十二面体＊（出現頻度は小さい）	体心立方格子（β－Be），またはα－Be
			菱形十二面体にきわめて近い多面体（出現頻度は小さい）	単斜晶系＊＊
Mg	灰白色	MgO	六角板状（第一六方柱をc軸に垂直に薄く切ったもの）	六方稠密格子
			12枚の{10.1}面で面取りした第一六方柱。 その他各種の複雑な多面体	
Al	黒		立方八面体	面心立方格子
Si	黄		24枚の{311}面で囲まれた三・八（さんはち）面体を{111}面で面取りした多面体	ダイヤモンド構造
V	黒	V_2O_3	菱形十二面体，およびそれを{100}面で面取りしたもの	体心立方格子
Cr	黒		直方体または立方体	体心立方格子
			偏菱形二十四面体 菱形十二面体	A－15型＊＊ （δ－Cr）
Mn	黒		三・四（さんし）面体	α－Mn
			菱形十二面体	β－Mn
			細長い棒状	不明＊＊（新しい相と考えられる）。
Fe	黒	Fe_3O_4	菱形十二面体	体心立方格子（α－Fe）
			多重双晶粒子（五角十面体），三角板状の薄片	面心立方格子（γ－Fe）

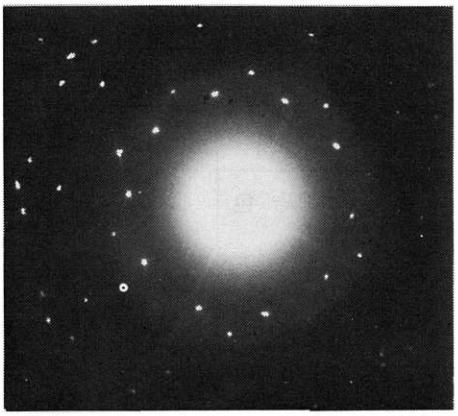
元素名	色	酸化被膜	外　　形	格　　子
Co	黒		多重双晶粒子（五角十面体，二十面体） 六角形ないし三角形の板状結晶 六角形の輪郭を持つ多面体	面心立方格子
Ni	黒	NiO	多重双晶粒子（五角十面体，二十面体） 六角形ないしは三角形の板状結晶 六角形の輪郭を持つ多面体	面心立方格子
Cu	うす赤	Cu_2O	多重双晶粒子（主として五角十面体） 六角形ないし三角形の板状結晶 八面体	面心立方格子
Zn	灰白色	ZnO	六角形の輪郭をもつ多面体 六角形ないし三角形の板状結晶	六方稠密格子
			球と六角柱を両極端とする一連の形 六角厚板，多角形薄板，三角錐，双晶，その他	
Ga	灰白色		球	非晶質
Ge	茶　色		24枚の{311}面で囲まれた三・八（さんはち）面体	ダイアモンド構造
			多重双晶粒子（五角十面体）	
Se	えんじ		球	非晶質
Ag	明るい灰色		多重双晶粒子(五角十面体，二十面体） 六角形ないし三角形の板状結晶 八面体，立方八面体	面心立方格子
			面取りした三方両錐体	
Mo			菱形十二面体	体心立方格子
			直方体 偏菱形二十四面体	A－15型＊＊
Cd	明るい灰色	CdO	六角形の輪郭を持つ多面体	六方稠密格子
			球と六角柱を両極端とする一連の形，六角形の厚板，多角形薄板，三角錐，双晶，その他	

元素名	色	酸化被膜	外　　形	格　　子
In	黒		複雑な多面体	面心正方格子
Sn	灰　色		稜や角が円味を帯びた直方体	正方格子 （白色錫）
Te	黒		c軸方向に伸びた第一六方柱（しばしばc軸に平行に先端が伸びて3回対称をなしている）	六方格子
			卵形	
Au	栗　色		多重双晶粒子(五角十面体，二十面体) 立方八面体，八面体 六角形ないし三角形の板状結晶	面心立方格子
Pb	黒	PbO （密陀僧）	六角形の輪郭を持つ多面体	面心立方格子
Bi	黒		多面体	菱面立方格子

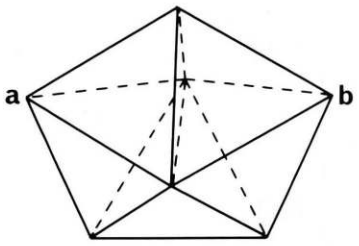
*　斜方十二面体とも言う，英語の rhombic dodecahedron のことである。
**　希ガス中蒸発法で作られた微粒子中で初めて見出された当該金属の結晶構造。



(a)

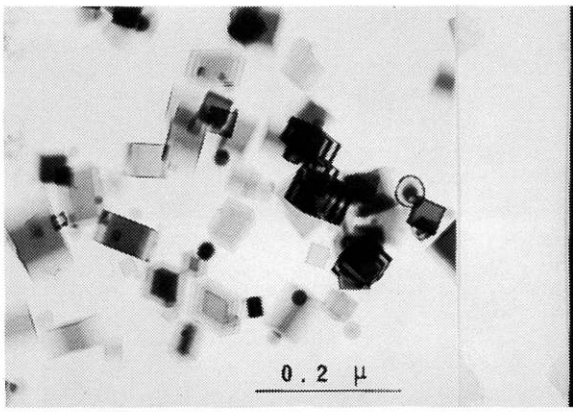


(b)

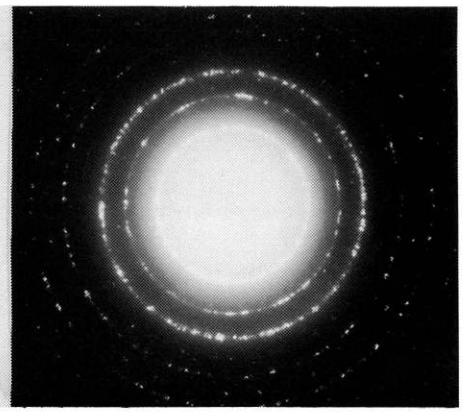


(c)

第Ⅰ図　Ag. 12 Torr, 300℃ の Ar 中で作製。
(a)　電顕写真。五角十面体の多重双晶粒子である。
(b)　(a)に示した粒子からの制限視野回折像。
(c)　五角十面体の多重双晶粒子の透視図。ごくわずかに歪んだ5個の四面体が相互に双晶の関係を保ちながら粒子を構成している。

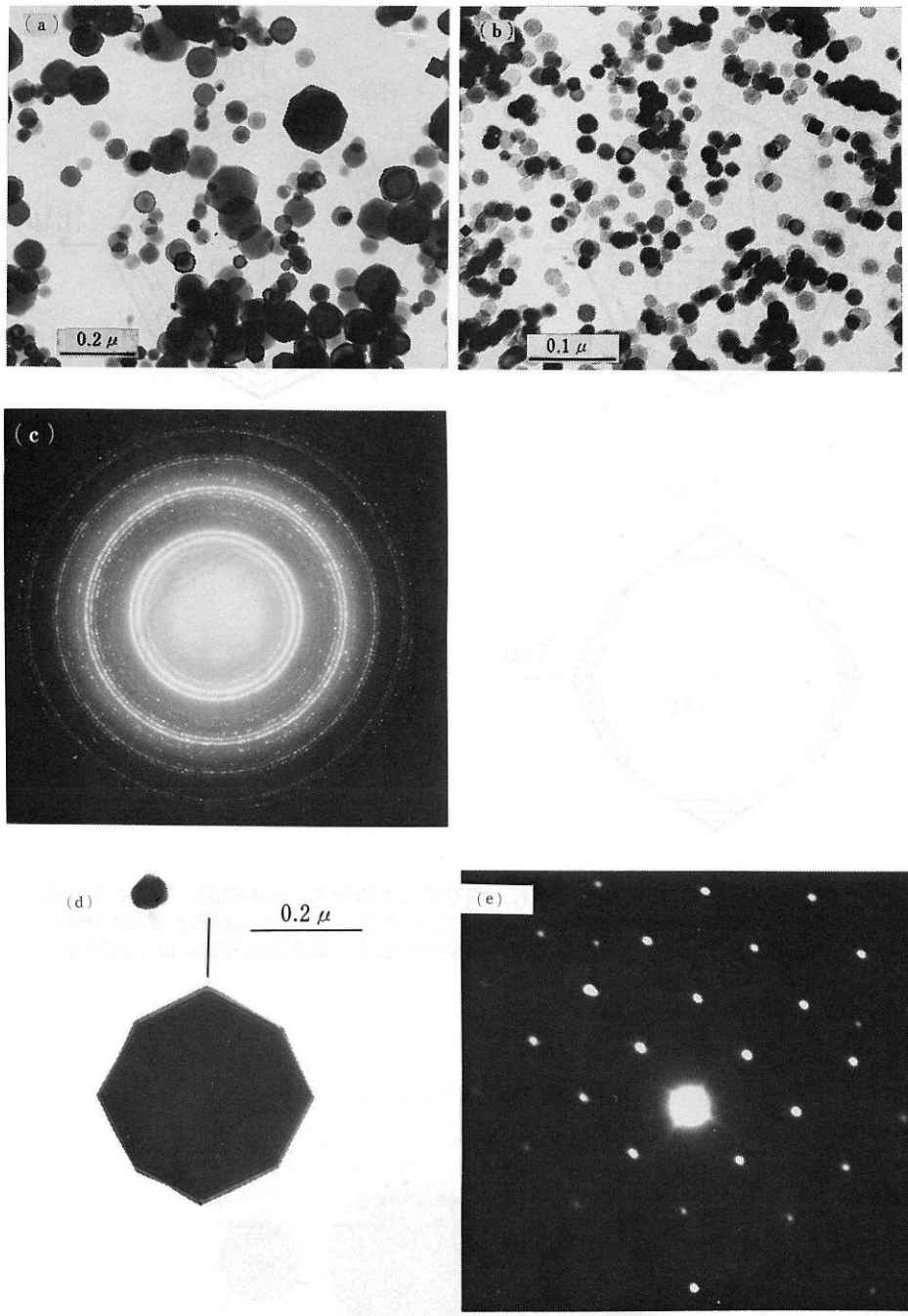


(a)

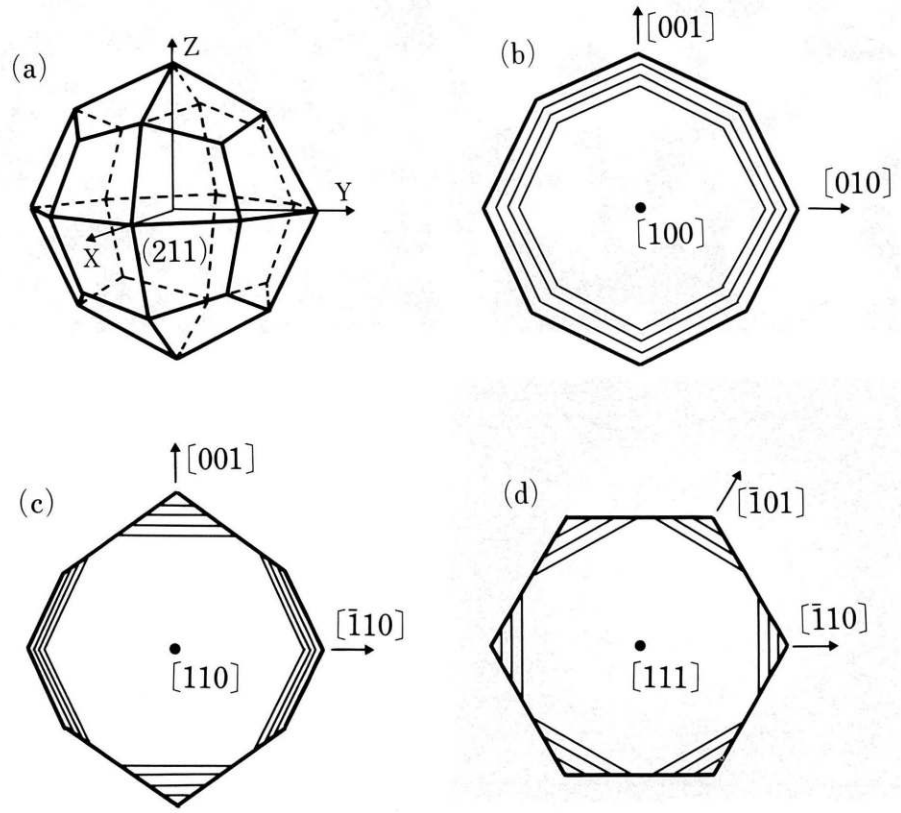


(b)

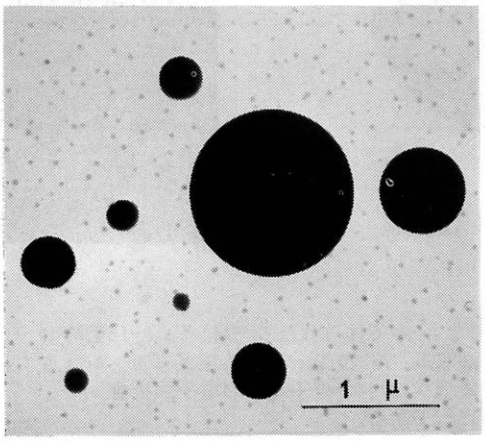
第2図　Cr. O. l. Torr の空気を含んだ 6 Torr の Ar 中で作られた Cr 微粒子。
(a)：電顕写真，直方体または立方体で，鋭い角と稜をもっているのが特徴である。
(b)：(a)に示された Cr 粒子からの電子回折像。
bcc の α-Cr であることがわかる。



第3図　Cr. 純粋な Ar 中で作られた Cr 微粒子。A-15型の Cr である。
(a)：電顕写真。Ar 20 Torr. (b)　電顕写真。Ar 1.5 Torr.
(c)：(b)に示された Cr 粒子からの電子回折像。
A-15型である。
(d)　粒子1個の電顕写真。Ar. 20 Torr。偏菱形二十四面体。入射電子線は
粒子の〔$\bar{1}$00〕方向に平行で輪郭は八角形に見える。
(e)　(d)からの制限視野回折像。



第 4 図　24枚の {211} 面で囲まれた偏菱形二十四面体。(a)透視図。(b), (c)及び(d)は(a)をそれぞれ〔100〕, 〔110〕および〔111〕方向から眺めた場合の輪郭。平行な細線は等厚干渉稿の模型図である。第 3 図の写真(d)はこの図の(b)に対応する。



第 5 図　Se. Ar 7 Torr. 粒子は美しいえんじ色で，構造は非晶質である

4．薄膜成長と表面研究

八　木　克　道

(1)　薄膜成長の研究

薄膜成長や酸化の問題は戦前の電子回折の応用の恰好のテーマであり，日本における1949年までの研究は「最近の電子廻折研究」(三宅静雄編1949)にまとめられている。そこでは，エピタクシー現象の観察と解明(白井俊二(1941－7)，上田良二(1940－7)，飼沼芳郎(1947)，三宅—久保(高木)ミエ子(1947－8)，その場観察の世界第1号である電子回折装置内蒸着によるその場観察(上田(1940))，微粒子の過冷却現象(佐山好弘(1941)久保—三宅(1947))等がまとめられている。金属の酸化に関しては，現在の超高真空技術に基礎を置く研究と比較すると，本質的なことと，低真空実験条件によるものが混在した感がある。金属酸化物の煙に関する研究(上田—紀本和男(1946)，紀本(1946)，本庄五郎(1947))は1960年代に始まった希ガス中の金属煙の成長研究(上田—紀本—西田功(1963－1977))につながるものであろう。

その後の研究は電子回折研究者の興味が電子回折，電子顕微鏡の基礎問題や合金薄膜による超格子構造の研究に移ったため，薄膜の研究は諸外国に遅れをとることになった。一つの遅れは薄膜成長における Pseudomorphism の研究に関してである。戦前欧米で提唱されたこのメカニズムは，戦後 Frank-van der Merwe の層成長あるいはエピタクシーを説明する理論(1949)によって支持を得たが，我が国においては，核成長の研究の蓄積があったためと思われるが，あまり省みられなかった。しかし，外国では1950年代後半からこの方面の研究が着々と進められていた。もうひとつの遅れは後で述べる電顕内蒸着によるその場観察の研究である。しかし，この間もいくつかの重要な成果が我が国で得られている。飼沼による MoS_2 上の Au の double positioning の RHEED による選別の報告(1951)もそれに含まれる。これは後に1970年代，美浜和弘，高柳邦夫らによって，個々の粒子の方位を見ることが出来る電顕法で再検討され，支持された。この電顕法が薄膜研究に取り入れられたのが1950年代の半ばである。欧米で，カーボンレプリカ法が開発され，核形成直後の微粒子の観察が可能となり，研究が大きく進歩した。日本でも1960年代の初め井野正三—小川四郎—渡辺伝次郎らの真空劈開のエピタクシーに及ぼす効果の電子回折，電顕法による研究(1962－4)がなされている。この研究はその後，安田幸夫，美浜(1966)によって見出された“複合粒子”の解析即ち多重双晶粒子の構造の解明(井野ら(1966))へとつながって行く。レプリカ法と関連した研究としては，高木—鈴木茂雄—田中京子(1967)らによる $NaNO_2$ などの強誘電分域のデコレーションの研究などもある。

(2)　薄膜成長のその場観察

回折装置を用いて上田(良)によって初めてなされたその場観察法(1940)は McLauchlan ら(1950)によって電顕に適用されたが，薄膜成長研究への大きな寄与をしたのは Basseett-Pashley らのグループ(1958－66)である。液滴様合体，2次核形成を初めて見い出すと同時に神谷芳弘—上田(良)らの Au，Ag/MoS_2 2重膜のモワレ法(1961)も応用して詳細な観察を行った。このような状況を考えると日本でその場観察が始められてしかるべきであったと言えよう。その場観察法は，その後，真空度の改良の試みが欧米でなされ，我が国ではますます遅れを取ることとなったが，日本でもその後この研究が東工大において1967年から本庄—八木克道—小林国男によって始めら

れた。このきっかけとなったのは，在米中の本庄とフォードの里らとの共同研究「Ag の MgO 上での成長のその場観察」(1966)である。東工大においては，まず，16 mm シネフィルム記録法を従来より 1 桁高い分解能(17 Å)で記録できるように改良し，まず Ag/MgO(111)(001)成長中のモワレ縞のダイナミックな変化を始めて撮影することに成功した。また，従来非金属上の金属の成長のような特殊な系に研究が集中していたこと，前述した pseudomorphism はこのような系では観察されず，それ以外の系で観察がなされていたことに着目し，真空の改良(1974年には薄膜成長研究用超高真空電子顕微鏡が開発された)と共に，多様な清浄下地表面の作成技術の開発と，多様な物質を電顕内で蒸着する技術を開発し，Pashley らの報告は核成長の一典型であり，いろいろなタイプの核成長過程が存在すること，また従来の層成長研究におけるいくつかの誤りを指摘し，また層成長にもいわゆる格子型の pseudomorphism も加わった型などいろいろな成長モードが存在することを示すことができた(本庄—八木—高柳—小林—松下嘉明(1969－1977))。成果を具体的に示すと，核成長においては，多重双晶粒子の成長の研究(Ag, Au/MgO, MoS_2)，2 次核成長や液滴様合体を示さない場合の成長研究(PbSe/MgO)，前述した fcc/MoS_2 の double positioning の選別の実験(In, Au/MoS_2)，佐山—高木の伝統を受け継ぐ過冷却液体の核形成とエピタクシーの研究(Sn, In, Pb/MoS_2, SnTe, PbTe)，成長中の粒子の格子歪の鋸歯状変化の研究(Sn/SnTe)，格子適合性のエピタクシーに及ぼす効果の研究，デンドライト成長(Au, Pd/MoS_2)の観察，微粒子の可動性に関する実験的研究(Au, Pd/MgO)，層成長に関しては，不一致転位の導入機構において従来考えられていたすべりよりクライムが重要な役割を果たしていること(PbTe/(111)(100)(110)PbSe, Pd/Au, Au/Pd など)，モワレ縞と不一致転位線の識別が界面構造研究にとって重要であること(PbS/PbTe)の指摘，格子型の変化を伴った pseudomorphic な層成長においては格子緩和と格子型の回復過程に多様な場合が存在すること(GeTe, SnSe/SoTe, Pe/Cu, Au など)を見い出したことなどである。

核成長の基本的課題である核形成速度の測定に対するその場観察法の有効性は以前から指摘されていたが，下地表面の均質性の問題と電子照射効果の問題もあって行われていない。諸外国では逐次観察法による多数の測定例があり，古典的理論や後に発展された原子的理論によって解析され，原子パラメーターが求められている。しかし，多くの測定が集中しているアルカリハライド下地は，超高真空中劈開であっても，下地表面がコントロール出来ずいまもって問題が残っている。我が国では1960年後半から1970年代半ばにかけて名大(美浜ら)，学習院大(木下是雄ら)，東京教育大(現筑波大，藤原史郎ら)の研究があげられる。いずれも，非金属上の金属の成長の場合である。

(3) 表面の研究

膜形成後の膜の成長過程や，層成長の初期過程，吸着層形成後に核成長が起こるとされた Stranski-Krastanov 型成長における吸着層の形成の問題は，表面 1 原子層レベルの観察の問題となる。表面はこのように膜成長の立場から興味が持たれているが(人工超格子の作製と関連して応用上も重要である)，一方，表面固有の問題としても興味がある。清浄な表面は結晶の断面構造と異なり，表面緩和したり，場合によっては表面 2 次元構造の対称性や単位胞が大きく変わるよう再配列する場合などがある。吸着構造や再配列構造の解析は表面結晶学の基本的課題である。低速電子回折(LEED)は，表面構造解析を行える唯一の手法として1950年代から海外で使われ始め，多くの再配列構造や吸着構造が明らかにされたが，日本での研究は超高真空技術の遅れが反映して立ち遅れていた。1970年代から東北大(小川—井野ら)，大阪大(塙輝雄ら)，東大(河津璋ら)，東大物性研(村田好正ら)等で導入されたが，動力学的回折理論を用いて構造解析に利用されるようになったのは最近のことである。村田らは LEED で Si(001)表面の低温における相転移，アル

カリ吸着系の諸問題の研究(1985－)に適用している。超高真空高速反射電子回折法(RHEED)は，我が国では井野(当時東北大)によって始められ(1977)，Si(111) 7×7構造の解析とその上の金属の吸着超格子構造に適用された。この手法は一宮彪彦(名大)によって動力学的回折理論の計算手法の開発(1983)や，表面波共鳴条件における異常オージェ電子放出の解析も含めてSi上の吸着構造の解明(1985)に適用されている。また，最近市川禎彦(東北大)らは融解した表面吸着系の研究へ応用している。X線を用いた表面構造解析は，我が国では筑波のSOR光を用いて初めてSi－金属の吸着系に適用された(高橋敏男―菊田惺志(1985))。X線と並んで運動学的回折理論で解析できる透過電子回折法は高柳―谷城康真(東工大)らによって世界で初めて適用され，50年代から未解決であったSi(111) 7×7構造が1984年解明された。他の表面構造解析としては光電子回折(東北大　河野省正ら(1983－))又青野正和(無機材質研当時)によって始められた直衝突イオン散乱法(1984－)などがあり，シリコン―吸着系やイオン結晶表面などに応用されている。

表面・吸着物の振動状態の研究は高分解能電子エネルギー損失分光法が京大(恩地勝ら(1982－))，無機材質研(大島忠平ら(1983－))で行われている。

前述した薄膜成長と関連した表面観察は東工大において70年代後半から超高真空電顕法によってなされた。1976年高柳らが見い出したAu(111)板状結晶の異常縞模様の透過電顕観察が，後に谷城らによって再配列構造として解析された成果と，1979年長我部信行―谷城―八木―本庄らによってSi(111) 7×7表面および金属の吸着表面に対して始められた反射電顕法の成果が端緒である。透過法においては，表面構造による反射回折が運動学的で，その強度は入射電子線に対して10^{-4}～10^{-5}と弱いが，零でないので像コントラストが生じる。一方反射法は1933年Ruskaによって始められ，1960年代からRHEEDのスポットを用いて結像する手法として改良され，70年代半ばアリゾナ州立大のCowleyらのグループによって再吟味されたが，超高真空電顕を利用して清浄表面作製に成功した上記研究がその有効性を世界に初めて示すことができた。透過法のその後の進歩は，高柳および，高柳らによるPb/(111)Agの吸着過程の研究(1980)に始まって現在に至るまでに表面ステップの観察，前述したSiの7倍構造の解析，Au(001) 5×28構造の解析，Si(001) 2×1表面ステップ構造の研究などがある。一方，反射法は長我部らのSi(111) 7×7⇄1×1相転移の観察，ステップや転位のコントラストの解析に始まって現在に至るまでに，谷城らの反射法における格子像の研究，清水紀嘉らの初期酸化過程の研究，井上直久ら，中山知信らのSi(001) 2×1分域と単原子ステップ観察，Cuの Si(111)面上の吸着(石塚哲夫ら)，小川周一郎らによるPt(111)面上のAuの吸着，スパッターアニールのその場観察などがある。

一方，1980年代にはいって層成長の過程をRHEEDでモニターするとその反射強度が1原子層の成長に合わせて振動することが欧米で見いだされたが，川村隆明ら(山梨大)は動力学的回折理論に基づく数値解析によって，これまで考えられていたように，テラス上の2次元核の形成による凹凸化と成長によってそれらが平坦化する過程が確かに強度振動を与えていることを確かめた(1984)。市川昌和(日立)はその過程を走査REMで実空間で確認している(1986)。

原子レベルの高分解能法を表面構造の直接観察に適用したのは，1983年当時ケンブリッジにいたMarksとSmithである。Au(110) 2×1構造に対してmissing row構造を支持する像を得た。清浄表面でなかったので表面原子の変位についての観察は間違いであることが後に解ったが，この手法(プロファイル法と呼ばれる)の有効性を示した功績は大きい。一方，東工大では本庄―長倉繁麿―八木―高柳―小林らによって開発された超高真空化された高分解能1000 kV電顕(1980)に，その場観察用の蒸着装置を組み込み(1983)Au(100) 5×28，Au(110) 2×1，Au(111)22×1再配列構造の原子配列を直接観察するのに成功した(長谷川剛，五十嵐信行ら(1986))。また，ごく最近高柳らは，超高真空高分解能200 kV電顕を開発し，十数原子程度のAuのクラスターの成長過程を観察するのに成功した(1987)。一方，飯島澄男ら(現NEC)は10～20 Å径の微粒子が強い

電子照射で激しく内部構造を変えながら成長するのを観察，準固体という概念を導入したが(1985)，電子照射効果と温度効果の識別をしていないなどの問題点が残る。

原子レベルの分解能で表面原子を観察する手法としてはFIM(電界イオン顕微法)やSTM(走査トンネル顕微法)などがある。西川治ら(東工大)はpseudomorphism層の観察をFIMで確認している(1979)が，そのような例を除いてFIMは表面結晶学に余り寄与していない。一方，STMによる日本での成果は少なくこれからの課題である。

この節は故本庄五郎東工大名誉教授が御執筆される予定であったが，1987年11月急逝されたため，先生の執筆された和文解説書(「薄膜・微粒子の構造と物性」(丸善1974年))，半導体研究(16巻(1980年))，固体物理(13巻(1978年)，15巻(1980年))及び先生が最近自費再版された「最近の電子廻折の研究」(三宅静雄編1949年)を基に，またそれ以降に出版された「薄膜ハンドブック」(オーム社1983年)，「表面物性工学ハンドブック」(丸善1987年)，筆者らの書いた解説(応用物理(1986年11月号))を参照して筆者が最近の結果まで含めてまとめたものである。

第9章　結晶学発展と企業

1．X線回折装置(理学電機)

柴田　淳

X線回折用の装置は昭和の初期にはすでに製造されていたようである。三宅先生[1]によれば「1933年の頃には，すでに大学などの研究室に旧理学電機[2]の製品が，かなり出回っていた」また「1935年前後にはX線回折装置のメーカとしては他に島津製作所，東京電機(現在の東芝)などがあり，少し遅れて白井松商店(大阪)などが加わった。また理化学研究所も注文に応じて製品を出した。」と記しておられる。X線回折装置がエレクトロニクス回路を組み込んで普及しはじめたのは第2次大戦後のことであり，本稿も戦後の経緯を中心に述べてみたい。しかし戦後の普及を促進させた要因の背後には上述の戦前からのメーカの多くの貢献があることを忘れてはならないと思う。

ガイガーカウンタをX線検出器に採用した自動記録式X線回折装置は1945年にThe North American Philips Co. により“Norelco”として商品化された。我国にも1952年に輸入され，その真価が認められるようになり国産化の機運が高まった。1951年に理学電機株式会社として再出発した当社も1953年にはガイガーカウンタX線スペクトロメータを発売した。X線発生源は1952年から製造していたモデルD型で，真空排気式のX線管であり，管壁や真空配管に真鍮を多用し，X線の取り出し窓はアルミ箔であった。

電源電圧安定化装置を付属させるなど，当時としては最善をつくした製品であったが，安定度など必ずしも満足すべきものではなかった。そこで1954年に，X線管をオランダフィリップス社製の封入型に変えた自動記録式X線回折装置“Geigerflex”を発売した[3](第1図)。1 kW X線管搭載，計数回路は真空管式で，計数値はネオン管(2進)と10進表示管(E1T)の組み合せで表示，タイマはメカニカルクロックのプリセット方式であった。ゴニオメータの走査速度の変更は1対のギャーをその都度交換して行う構造であった。この装置は封入管の採用などで安定度も向上し，分析装置としての市民権を獲得し，前述した如く，戦前からの写真法の伝統を基礎にして急速に普及した。装置の普及促進には，当時盛んに開催された講習会も大きく寄与したように思われる。その皮切りとして1958年には，日本物理学会，日本結晶学会主催の講習会「X線回折法とその応用」が開催され盛況であった。機器メーカも装置を提供して実習のお手伝いをさせていただいた。当時，配布された手書きのテキストを開くと，執筆を担当された諸先生方のX線回折法の普及に傾けられた熱意が伝わって来る。

自動記録式X線回折装置はその後X線源の高安定化，ゴニオメータやX線光学系の機械的安定度の向上，操作性の向上など多くの改良を重ねて今日に至っている。

1955年から数年間はX線回折用付属装置の充実に努めた時期であった。1958年にはプログラム温度制御機能を備えた試料加熱装置を完成させた。最高温度1500℃，白金製フロントヒータを採用した構造が特徴であった。

1967年には，この装置の開発を自ら推進した志村義博理学電機㈱社長は「連続自動記録式高低温X線回折装置の開発」に対して紫綬褒章を受章している。さらに当時開発した付属装置には，繊維試料測定装置，極点図形測定装置，結晶モノクロメータ，小角散乱装置などがある。小角散乱

第Ⅰ図　自動記録式X線回折装置
"Geigerflex"（1955年）

ゴニオメータの開発に着手した1956年頃にはすでに，クラツキの小角散乱装置があった。この装置の性能を十分に発揮させるには，名人芸を要求されるように感じられたこと，さらに当時はまだ溶液の研究よりも，高分子固体による長周期の測定などにニーズが強いように考えられ，取扱い易く再現性のよい装置を提供するのがよいという考えが強かった。このため当社の小角散乱ゴニオメータの光学系にはスリットによるコリメーション方式を採用した。この小角散乱ゴニオメータのX線源には，回転対陰極型X線発生装置RU-1型(50KV, 100mA)を使用した。

回転対陰極型X線源については古くからX線回折の研究者の間で開発が行われていた。回転軸の真空シール部にウィルソンシールを使ったものが多く，シールの寿命延長が課題であった。1955年に当社が発売した，前述のRU-1型装置も同様の構造であった。アルミ箔の窓で，ターゲットの直径100㎜，回転数760rpm，焦点サイズ1×10㎟で出力は50kv，100mAであったがシールの寿命は200時間もてば良い方ではなかったかと思われる。1961年に大阪大学，蛋白質研究所に，同所，角戸先生の御指導により強力型の回転対陰極を装備したX線発生装置(50kv, 300mA)を納入した[4]。この装置は対陰極の直径を200㎜と大きくし，3段シール(従来は2段)の中間を真空排気ができる構造に改良を加えたものであった。その後，1968年にはNHK基礎研の千川博士の御指導も得て，RU-500型(60kv, 500mA)を開発した[5]。焦点サイズ0.5×10㎟，対陰極直径400㎜，回転数1000rpmであった。回転数を増せば対陰極の直径は小さくできるが，当時の技術でいきなり高速回転を実現させる自信がなかった。

対陰極の回転数の高速化と小型化は其の後の製品で実現していった。RU-500型の頃にはウィルソンシールはオイルシールに変り，前述したシール間の中間真空排気方式に加えて，シールからの漏洩オイル溜めを設けて，オイルが対陰極面に到達し難いような構造とした。千川博士はこのX線発生源とX線顕微法カメラを結合させ，X線テレビによる回折像のリアルタイム観察システムを完成された。1978年には名古屋大学の加藤，井村両先生の御指導によりRU-1500型(60

KV, 1500mA)を開発した。対陰極の直径250㎜, 回転数10,000rpm, 焦点サイズ1×10㎟である。回転対陰極型X線発生装置の課題はつねに回転シール部の寿命改善にあった。このシールも現在ではオイルシールから磁性流体を使用した磁気シールに置き換えられ, シール寿命も2000時間程度までに延長されている。

応力測定用ゴニオメータも当初は粉末用広角ゴニオメータのX線光学系と同様に集中法を用いていた。しかし集中法では測定面の位置決めを精度よく行わねばならず, このような光学系は面の形状が複雑なものが多い現場向きではなかった。そこで1960年に, 蛍光X線装置に使用されていたソーラスリットを採用した平行ビーム法による応力測定装置[6]を開発し, 位置決め精度に対する許容度を大幅に改善することができた。

1960年から1964年にかけてはX線回折顕微法カメラ(Lang法等)の開発を手がけた。東京大学の高良先生の御指導のもとに, 取扱いの容易な装置の実現に腐心した。

回折顕微法は結晶内部の格子欠陥を直接観察できるために, 当時興隆期にあった半導体産業の研究所, 工場などにも装置を採用していただくことができた。当初は1㎠から2㎠程度の撮影視野でスタートした装置も, その後ウェーハの大口径化とともに大型化し, 20㎝口径のウェーハ撮影ができる装置も製品化された。

最後に単結晶用X線回折装置についてふれておきたい。

1960年代の初期においては, 結晶構造の解析計算については大型計算機により行われるようになっていたが, 装置の制御に計算機を使用されるまでには至らなかった。単結晶からの積分反射強度を計数管により自動測定する目的で設計した初期の装置を電々公社通研及び東大物性研に相前後して納入したのが1961年であった。この装置は通研の新関博士の御指導で制作したもので[7], 粉末用ゴニオメータに層線測定用アームを追加した垂直入射方式, 層線の変更はその都度, 手動で行う構造であった。測定シーケンスの制御は紙テープから読み取る方法で, 制御回路は多数のメカニカルリレーで構成されていた。ゴニオメータの角度読み取りもマイクロスィッチとカムを使用していたために, いまから思えば信頼性も低く, 研究室の方々には大変御苦労をおかけしたようである。その後, 前述の蛋白研の角戸先生からNECの事務用計算機を使って4軸ゴニオメータを制御してみたいとのお話があり, 1966年に現在のχサークル全周回転構造をもった4軸ゴニオメータの1号機を製作して納入した[8]。この4軸ゴニオメータの設計に際しては, 蛋白研の諸先生(笹田, 芦田, 植木)からいろいろと御指導いただいた。当時, 日本国内にはHilger and Watts社のLinear Diffractometerが1～2台輸入されていた。この装置の制御は入出力にカードを使用したOff-Line方式であった。4軸ゴニオメータに関しては, 国外でHilger and Watts, Siemens, Picker社などから発売されていたが, いずれもOff-Line制御方式であった。電算機と結合させたOn-Line制御方式は, 米国IBMをはじめ国外の研究所などで試みられている段階であった。ミニコンピュータを搭載し, On-Line制御を目的とした装置を, 同じく蛋白研に納入したのは1968年であった。装置を納入後, 順調に稼動するのにはさらに半年以上を要した。今日, 当社の四軸型回折装置があるのは, ひとえに角戸先生の忍耐と信念に支えられた結果であり感謝の念に耐えない次第である。なお蛋白研には四軸回折装置に回転対陰極型X線源(60KV, 200mA)を搭載した1号機[9]も1973年に納入している。

割り当てられたスペースも超過したので本稿も終らせざるを得ない。第1表に当社の主な製品の開発推移を示す。

記述内容の配分の未熟さから, なお多くの事柄や, 御世話になった諸先生に関する記事を割愛せざるを得なくなった。誠に残念である。また記載内容に誤りがあるやも知れぬ。これらはすべて筆者個人の責任である。本稿を終るに当って感ずることは, 企業の発展に対するX線結晶学の寄与の大きさである。実際, 当社はあらゆる局面でX線結晶学から貢献を受けている。この事実

第１表　主な製品の開発推移

開発完了年	製　　品	備　　考
1952	強力X線回折装置（MODEL　D）	真空排気式X線源 60kv　30mA
1953	自動記録式X線回折装置 （ガイガーカウンタX線スペクトロメータ）	真空排気式X線源使用
1954	自動記録式X線回折装置（Geigerflex）	密閉型X線管使用
1955	回転対陰極型X線発生装置（RU－1）	50kv　100mA
1958	試料加熱装置	1500 ℃
1958	小角散乱装置	RU－1型X線源に設置
1959	微小焦点X線発生装置（Microflex）	線源サイズ10$\mu m\phi$
1960	X線応力測定装置（Strainflex）	平行ビーム光学系採用
1961	走査型X線回折顕微法カメラ	Lang法
1961	回転対陰極型X線発生装置（強力型）	50kv　300mA
1962	コンスタントポテンシャルX線発生装置（D－4C）	Fine focus, 真空排気式
1963	自動極点図形測定装置	
1966	4軸型単結晶自動回折装置（AFC－1）	OFF－LINE制御テープ読み込み
1968	電算機制御4軸型単結晶回折装置（AFC－2）	ON－LINE制御
1968	回転対陰極型X線発生装置（RU－500）	60kv　500mA
1971	回転対陰極X線発生装置（RU－1000）	60kv　1000mA
1971	X線トポグラフ用テレビジョンシステム	
1973	回転対陰極搭載4軸型単結晶回折装置（AFC－5R）	
1975	微小部X線回折装置（Micro diffractometer）	
1976	自動X線回折検索システム（RAXシリーズ）	
1978	回転対陰極型X線発生装置（RU－1500）	60kv　1500mA
1979	MPU搭載自動X線回折装置（RAD－Aシリーズ）	
1980	湾曲型位置検出比例計数管（PSPC）	
1983	CPU搭載自動X線回折装置（RAD－Bシリーズ）	
1984	湾曲PSPC搭載微小部X線回折装置（PSPC/MDG）	
1985	PSPC搭載X線応力測定装置(PSPC/MSFシステム)	

を忘れてはならないと思う。なお本稿を起草するにあたり，元，理学電機㈱技師長で，現，福岡大学教授，吉松　満先生に種々御教示いただき心から感謝の意を表します。

(文　献)

1）三宅静雄，(1979)，理学電機ジャーナル，**10**，No. 2, 1.
2）当社の記録によれば，大正12年理学電機製作所創業とある．
3）志村義博，(1956)，計測，6巻5号，231.
4）角戸正夫，(1962)，日本結晶学会誌，**4**，27.

5）藤本　勲，千川純一，(1970)，日本結晶学会誌，12，249.
6）大槻信夫，若麻績至，種村　孝，片山哲郎，(1960)，非破壊検査，第9巻第4号，208.
7）新関暢一，(1963)，日本結晶学会誌，5，24.
8）植木龍夫，(1968)，日本結晶学会誌，10，222.
9）角戸正夫，(1977)，日本結晶学会誌，19，28.

2．X線回折装置・電子顕微鏡(島津製作所)

大崎健次

島津製作所の創業は，初代島津源蔵が1875年(明治8年)京都市で理化学器械の製造を開始したのに遡るが，1897年の鉛蓄電池の製造(のち，日本電池株式会社として独立)をはじめ，各種の理化学機器を供給してわが国の科学技術の発展に貢献してきた。とくに第2次大戦前の学校教育用の理化学機器・標本については，その大多数が島津製といえる位であった。

島津製作所とX線とのかかわりは，レントゲンがX線を発見して1年もたたない1896年10月10日，二代目社主島津源蔵らが第三高等学校教授村岡範為馳の指導の下に，自社製の大型感応起電機を使ってX線写真の撮影に成功したことに始まる。これを出発点に，その後も装置各部に工夫改良を加え，実用となる装置を完成するまでの苦心が，「島津製作所史」[1]に詳しく紹介されている。

X線装置の需要が最初に高まったのは，工業用よりもむしろ医療用であって，1909年(明治42年)には直流発電による大型医療用X線装置を完成し，陸軍の衛戍病院に納入した。その後，クーリッジ管の発明(1913年)や高圧変圧器の開発によって，強力なX線が安定に得られるようになり，X線管も東京電気株式会社が製造したものを使う契約が成立するなど，工業用および医療用X線装置の製造・販売が軌道に乗るようになった。とくに第2次大戦後は，海外技術の導入という刺激もあり，目的に応じて種々のタイプの強力X線装置が，通産省の補助金などの支援の下に開発・製品化され，製品検査や診療の精度の向上に貢献した。以上はこの小文の主題ではないが，背景として紹介した。

分析用X線装置のうちX線回折装置については，1930年前後からブラッグ式スペクトロメーター，シークバーン型スペクトログラフ，ラウエカメラ，ハル式粉末カメラなどの輸入や，シークバーン型開放式X線管をもつ装置一式の製造販売を行なっていたが，新しい発展の契機となったのは，1952年東京大学などにNorth American Philipsの自動記録式X線回折計が輸入されたことであろう。電子回路技術の結晶でもあったこの装置は，当時国内の多くのメーカーに良い刺激となったが，島津製作所も1955年にはこのタイプの商品としてGX-1形を完成，京都大学ほかに納入し，さらに改良を加えて，GX-2形，3形を世に送った。島津製のこれら装置は，大阪大学工学部篠田軍治，戸村光一らの指導による対数スケール，時定数可変の計数率計をもち，1回の測定で強い反射も弱い反射もすべて記録・評価出来るという特徴を持っていた[2]。粉末法回折装置についてはこの後も改良を重ね，操作性を向上させたVDシリーズ，XDシリーズなどを製品化した。

一方，写真法によるX線回折研究の為には，4つ窓のX線管をもち，高電圧部，制御部，排気系などをすべて1つの函の中に収めた完全防電撃のX線回折装置DX-50を完成し，市場に供給した。また，撮影時間を短縮するための強力X線管の要望に対しては，1953年大阪大学産業科学研究所西山善次の指導による円筒形回転対陰極のX線管(30mA，有効焦点巾～0.03mm)を，1958年にはウィルソンシール方式による強力X線管RDX(60KVP，100mA)を開発して，京都大学ほか民間研究所に納入した。また，結晶格子の欠陥検査に用いるラングカメラを1965年に開発したのに併せて，1967年に高真空微焦点X線装置HIVAXを完成した。

このほか，特殊な注文に応じたX線装置としては，発散X線による回折実験のための細管式X線回折装置(1949年，大阪府立大学)，直径1～10μ程度の微小な部分の研究に用いる2段レンズ式微小焦点X線回折装置(1954年，東京大学など)，エーレンベルグ型微小焦点(～30μ)X線装置MDX形(1957年)，などを製作・納入した。

一方，回折写真用のカメラとしては，1950年いらいラウエカメラ，粉末カメラ，背面反射カメラ，連続高温カメラ，マイクロカメラ等及びその付属品を製造販売した。

(電子顕微鏡および電子回折装置)

島津製作所では，1940年(昭和15年)ごろから京都大学理学部教授田中憲三の指導を受けて電子回折装置の試作研究を開始し，翌年には第1号機を京都大学に納入した。この装置は化学変化の追跡を主目的としたもので，ガス放電式電子銃をもち，試料の加熱や回転，連続撮影もできるなど，種々の特長をもっていた。当時はこの種の市販品がほとんどなく，各方面に納入した。この装置の生産は戦争の激化で中断したが，この開発で得た経験と技術は，後の電子顕微鏡の開発にあたって大変有益であった。

電子顕微鏡の開発を本格的に始めたのは，1942年京都大学医学部からの依頼で磁界レンズなどの製作を担当したことからで，1943年には自社としての試作機も一応の組み立てを終り，実験を繰り返して，1946年には分解能も30～50Aと，当時としては最高レベルの試作機SM-1を完成した。これに電源の安定性その他の改良を加えた商品SM-1A，1Bは，1947年から1948年にかけて大阪大学ほかに納入した。一方，1947年ごろから鏡体を横にするなど操作性の向上を図った普及型SM-2の開発に着手し，1950年に発売したSM-C2は，結像レンズ系の軸合わせを不要にし，励磁電流の安定度を高めたことなどで好評を博した。その後も万能高性能をめざした開発は続けられ，幾多の製品を市場に送ったが，特筆すべきは，超高圧電子顕微鏡の開発であろう。

島津製作所では，1950年の朝日科学奨励金を受けて超高圧電子顕微鏡の試作に着手し，1953年末には150kVまでの実験を終ったが，これと並行して作った最高200kVの装置を科学研究所に納めた。その後1955年ごろから京都大学教授水渡英二，小林恵之助，京都工芸繊維大学の橋本初次郎らの指導の下に300kV電子顕微鏡の開発を開始し，1958年に京都大学に納入した。この装置を用いて橋本らは電子線の透過性の実測を行ない，超高圧電顕への希望を拓いた[3]。次いで，この経験をもとに島津では500kV電子顕微鏡の開発を計画し，1962年に通産省の助成金を受けて1964年に完成，SMH-5A形として，京都大学化学研究所および科学技術庁金属材料研究所に納入した。この装置は金属試料内部の欠陥・転位などの観察を容易にするため，試料の傾斜，加熱，引張りなどを可能とする付属品があり，藤田広志(金属材料研)らはこれを用いて，超高圧での実質的透過度が理論による予想を上回ることを示した[4]。

(蛍光X線分析装置およびX線マイクロアナライザー)

X線分光分析はMoseleyによる特性X線波長の決定(1913年)に始まり，Siegbahnによって精密科学の域に達したが，第2次大戦後の技術革新によって測定の自動化が実現した結果，初めて

工場現場での使用が可能となった。そこで島津では1960年前後から本格的な製品化に着手し，1970年ごろにはプロセスコントロール用のX線カントメーターを完成した。

微小領域の元素分析に使われるX線マイクロアナライザーのほうは，X線分光分析の技術と電子線回折—電顕の技術との結合の上に立って1960年ごろから本格的な開発に着手し，海外からの導入技術をも消化して，1964年にEMX型の国産第一号機を完成，その後も機能の強化・拡張を行なって，現在ではBからUに至る元素の分析が可能となり，金属からセラミックス，生物試料にわたる広い分野で使用されている。

本稿の大部分は「島津製作所史」からそれに関連する部分を抽出・要約し，それに筆者自身の見聞を加えてまとめたものであって，文責は筆者にあるが，文献その他の試料に関して大阪電気通信大学教授築山宏，同岩永政也，島津製作所岡下英男の諸氏にお世話になったことを付記し，謝意を表する。

（文　献）

1）島津製作所史(1967).
2）戸村光一，篠田軍治，(1956)，X線 9，3.
3）Kobayashi, K., Hashimoto, H., Suito, E., Shimadzu, S., Iwanaga, M. ,(1963)，Japan. J. Appl. Phys.，2，47.
4）Fujita, H., *et al.*,(1967), Japan. J. Appl. Phys. 6，214.

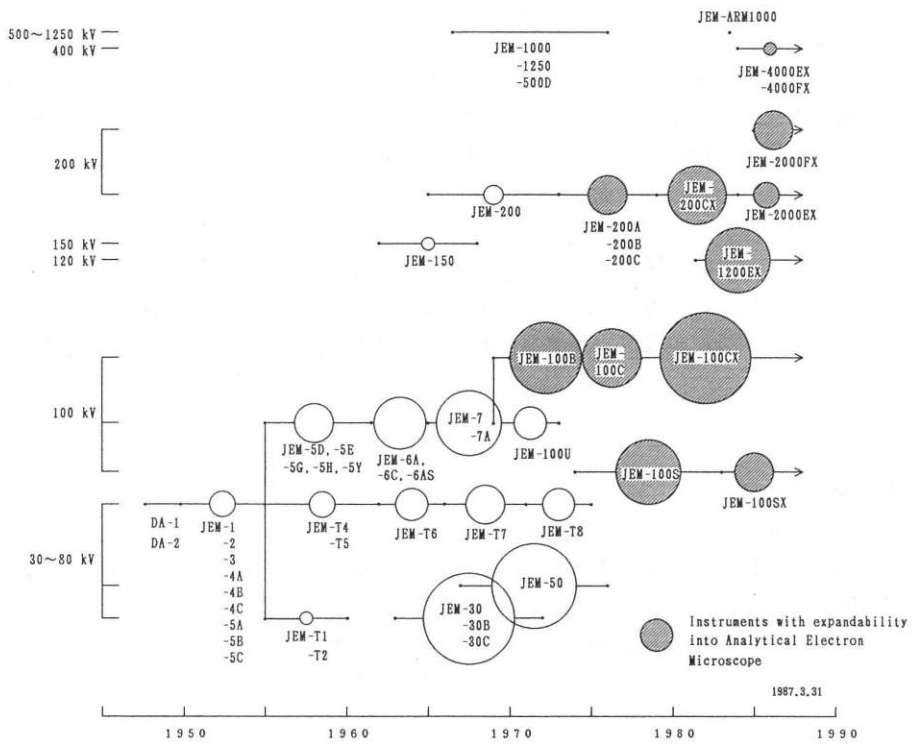
3．電子顕微鏡（日本電子）

原　田　嘉　晏

日本電子㈱は電子顕微鏡（以下，電顕と略称）の開発と商品化を行うために創立された企業であり，その前身の電子科学研究所の設立は1947年8月であった。その設立直後の9月には加速電圧50kV，照射レンズ1段，結像レンズ2段のDA-1型が開発された。その後，電子科学研究所から分離独立して，㈱日本電子光学研究所が1949年5月に設立され，1961年に現在の社名に変更された。本格的に電顕の開発・製造が行われるようになったのは日本電子光学研究所時代以降である。JEM-1型が1949年に開発されて以来，小型，中型，大型を含め，1986年までの37年間に製造・販売された電顕は約6200台である。このように多くの電顕をユーザーの方々に使用していただいていることは電顕専門メーカとしての大きな誇りである。

日本電子の電顕の発達の歴史を第1図に示す。横軸に年代をとり，それぞれの電顕をその最大の加速電圧によって分類し，それらの製品の販売台数を相対的に円の大きさで示してある。この発達史からわかるように，電顕は小型から中型，中型から大型へと発展していくにつれ，加速電圧と倍率はより高く，分解能はよりよく進歩してきた。ここでは，このような日本電子の電顕の歴史の中で，結晶学の発展と広義の意味でかかわる製品について主に述べる。

そもそも電顕と結晶学のかかわりは，それまで独立に存在していた電顕と電子回折装置との融合が発端であった。その後，電顕像との視野対応の電子回折が可能となり，その関係は一層深い



第Ⅰ図　日本電子製電子顕微鏡の発達史

ものとなった。その意味で，3段結像レンズ系の電顕を開発したBoersch[1]と制限視野回折法の技術を確立したLe Poole[2]の貢献度は高い。1950年パリの第2回国際電子顕微鏡学会(ICEM)に展示された海外製品には，すでにこの技術が採用されていた。日本電子の電顕では，1949年に完成したJEM-1型は電子回折装置併用であり，1951年に商品化された加速電圧50 kVのJEM-4A型は，3段結像系を備え，制限視野電子回折が可能である国産初の装置であった。

その翌年，1952年には，透過像と反射像の観察可能なJEM-4B型が開発され，金属試料などの表面を直接観察できるようになり，金属材料分野への研究に貢献した。この反射電顕法は，今でこそ超高真空電顕において，半導体などの表面構造の観察に欠かせない技術となっているが，当時は，レプリカ法に代わる手法として関心がもたれた。その後，試料温度の変化による材料の状態変化を直接観察したいという材料研究者からの要望に応えて，試料加熱装置と冷却装置を付属できるJEM-5A型が東工大の本庄らの協力を得て1953年に開発され，翌1954年ロンドンの第3回ICEMでその成果が伊藤によって報告され注目を浴びた[3]。

1955年に開発されたJEM-5D型から加速電圧が100 kV化され，日本電子の100 kVクラスの電顕のスタートとなった。特に，1956年に開発されたJEM-5G型はそれまでの技術的成果をすべて取り入れた装置であり，最高倍率10万倍，分解能10 Åという高性能電顕であった。この装置は日本電子が海外に飛躍を求めた記念すべき装置である。

その後，JEM-6型シリーズでは高電圧電源の安定度が大幅に改良され，1963年には，JEM-6AS型で金(111)結晶の2.35 Åの結晶格子像の撮影に成功し，高分解能時代のはしりとなった。また，JEM-7型では機械的操作から電気的操作に移行し，電磁式偏向装置やスティグマトールなどが採用され，高分解能化とともに操作性の大幅な改善がはかられた。

さらに，1968年に発表されたJEM-100B型では，倍率のデジタル表示，真空系の完全自動化な

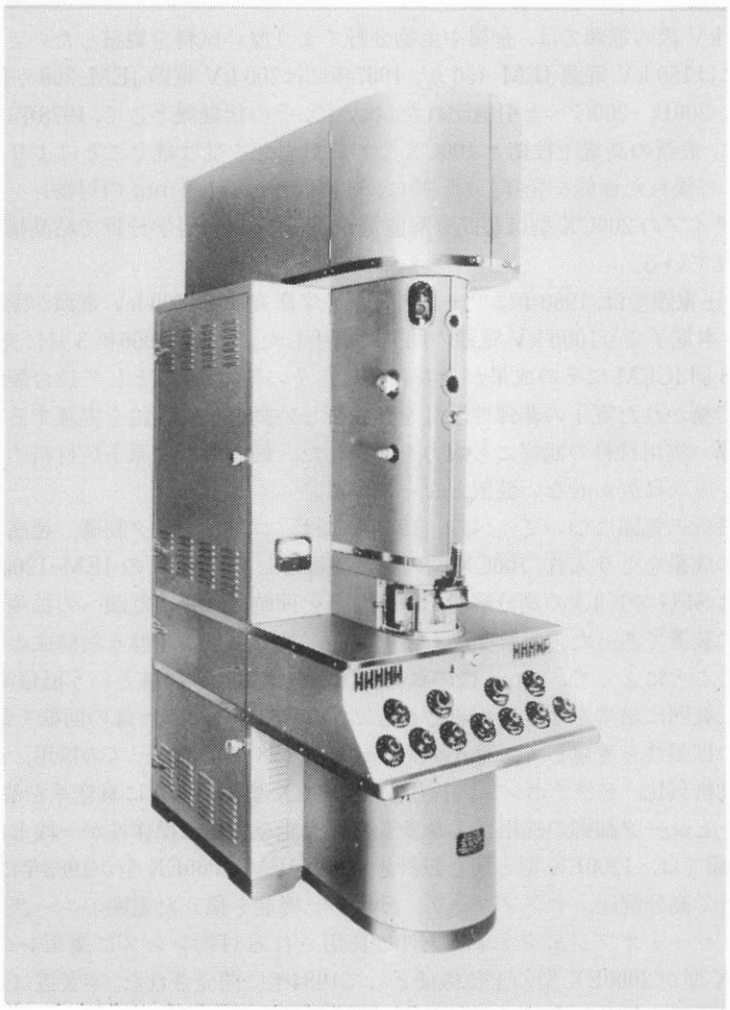


写真1　制限視野電子回折が初めて可能になった
JEM-4A型電子顕微鏡（1951年）の外観写真

どの操作性の改良がなされ，そして，デザイン的にも従来の電顕のイメージを大きく変えたものとなって，1970年グルノーブルの第7回ICEMでは，京大の植田らが本装置で撮影された塩素化銅フタロシアニンの分子像を発表したこと[4]，装置展示でカーボングラファイトの3.4Åの格子像を参加者に直接見せたことにより，世界中での評価が高まった。また，本装置では，サイドエントリーゴニオメータ(SEG)が開発され，走査像観察装置，エネルギー分散型X線分光装置などが装着可能となり，世界で始めての分析電顕(AEM)が出現した。この分析電顕では，従来の形態観察ばかりでなく，極微小領域の電子回折や元素分析が可能となり，応用分野の拡大によって電顕の販売台数も増加していくことになった。その後，JEM-100B型は1973年にオールトランジスタ化されたJEM-100C型に，そして，1976年にJEM-100CX型に引継がれている。特に，100CX型は分析電顕として多用されるようになり，試料汚染を極力防止するため，製造工程も含めた真空技術上の検討を徹底的に行った結果，10^{-7} Torrのクリーンな真空を得ることができた。LaB_6高輝度エミッタの使用も可能となり，収束電子回折を含めた分析電顕として威力を発揮した。本装

置は現在でも販売が継続されている。

一方，200 kV 級の電顕では，金属や生物分野でより厚い試料を観察したいというニーズもあって，1961年には150 kV 電顕 JEM-150 が，1967年には200 kV 電顕 JEM-200 が開発され，その後，JEM-200A, -200B, -200C へと引継がれた。次いで，その後継機として，1978年に開発された JEM-200CX 型は，最新の高電圧技術と 100CX 型の設計思想を受け継ぐことにより，コンパクトな200 kV 電顕として優れた性能を発揮した。特に，球面収差係数1.2 mm の対物レンズを備えたトップエントリータイプの 200CX 型は超高分解能電顕として，材料科学分野で結晶構造像の観察などに多く利用されている。

次に，超高圧電顕では，1960年にツールズ電子光学研究所で1500 kV 電顕が開発されたことに刺激されて，日本電子でも1000 kV 電顕の開発に着手した。これは1966年 3 月に完成し，その年の 8 月京都の第 6 回 ICEM にその成果が発表された[5]。その後，商品機として12台製造・販売され，1950年代に日本で築かれた電子の非弾性散乱を含む新しい動力学的理論を実証する有効な手段となるとともに，厚い実用材料の観察にも威力を発揮した。最近では，原子炉材料の放射線照射損傷のシミュレーションに欠かせない装置となっている。

最後に，最近の電顕について述べる。1981年には，コンピュータ制御，超高真空技術など最新の技術開発の成果をとり入れ，100CX 型の上位機種として120 kV の JEM-1200EX 型が開発された。本装置は SEG で1.4 Å の高分解能を保証すると同時に，分析電顕への拡張性を考慮した全く新規な設計の装置であった。対物 2 段，中間 3 段、投影 1 段の 3 群 6 段構成の新しい結像レンズ系を採用することによって，2 mm 径の試料全体を観察できる50倍という低倍率から，100万倍の高倍率まで広範囲に倍率を変えられるとともに，倍率の変化に伴う像の回転を最小にした。また，分析電顕への拡張性を考慮して，ライナーチューブやメタルベローズの採用，カメラ室と試料室との完全差動排気化，ドライポンプの採用など 100CX 型よりさらに真空系を改良した。また，操作面でもコンピュータ制御の採用により多くの新機能を加えて操作性が一段と向上した。

200 kV 電顕では，1200EX 型と同じ設計思想で，JEM-2000EX 型が1983年に完成した。また，材料科学分野で高分解能，ナノプローブ，分析の三機能を備えた電顕のニーズが高まってきたので，コンデンサー・オブジェクティブ条件で使用される対物レンズに集束レンズ 1 段を加えた JEM-2000FX 型が 2000EX 型の上位機種として1984年に開発された。本装置は新素材の評価装置として，同一視野に注目した高分解能観察，微小領域の電子回折，収束電子回折，元素分析などに多く利用されている。

その間，超高圧電顕の分野では，1000 kV 超高分解能電顕 JEM-ARM 1000 型が1983年にカリフォルニア大学に納入され，原子力関連材料の研究に利用されている。一方，半導体分野で格子欠陥，界面の解析など原子レベルでの観察の有効性が広く認識されるにつれて，超高分解能電顕のニーズが高まってきた。しかし，1000 kV 電顕は装置も大きく高価であるため，コストパフォーマンスの良い装置として，阪大の橋本らと共同で400 kV 電顕の開発に着手した[6]。最初の装置は大阪大学に1983年に納入され，1984年に JEM-4000EX 型の商品機が完成した。次いで，1986年に，2000EX/2000FX 型と類似の姉妹機として，JEM-4000FX 型が完成した。この400 kV 電顕は客先へ約50台納入されており，主に材料関係の研究に有効に利用されている。

現在，日本電子は多様な市場の要求に応えるべき，普及型電顕，超高分解能電顕，高分解能分析電顕として EX/FX シリーズとよばれる製品群を製造・販売している。そして，1986年京都の第11回 ICEM で発表された二種類の電顕，すなわち，固体清浄表面の原子レベルの観察を可能とする超高真空電顕(2000FXV 型)と有機物・高分子材料など電子線損傷を受けやすい試料の高分解能観察を可能とするクライオ電顕(2000SCM 型と超流動ヘリウムステージ型)は今後の進むべき方向であることを付記しておきたい。そして今後とも、これらの電顕が結晶学の発展に貢献す

ることを期待したい。

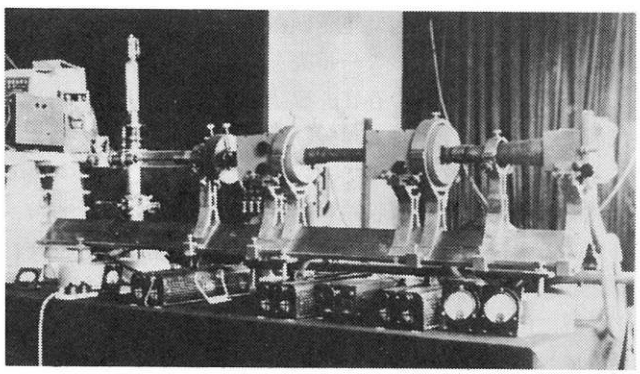
(文　献)
1) Boersch, H.,(1936), Ann. Phys., **27**, 75.
2) LePoole, J. B.,(1947), Philips Tech. Rev., **9**, 33.
3) Itoh, K., Itoh, T. and Watanabe, M.,(1954), Proc. 3rd Int. Congr. Electron Microsc., London, p. 658.
4) Uyeda, N., Kobayashi, T., Suito, E., Harada, Y. and Watanabe, M.,(1972), J. Appl. Phys., **43**, 5181.
5) Watanabe, M., Hinaga, Y., Yamamoto, M., Nakamura, O., Someya, T., Goto, T., Konno, K. and Yanaka, T.,(1968), J. Electron Microscopy, **17**, 289.
6) Hashimoto, H., Endoh, H., Tomita, M., Ajika, N., Kuwabara, M., Hata, Y., Tsubokawa, Y., Honda, T., Harada, Y., Sakurai, S., Etoh, T. and Yokota, Y.,(1986), J. Electron Microscopy Technique, **3**, 5.

4．電子顕微鏡(日立製作所)

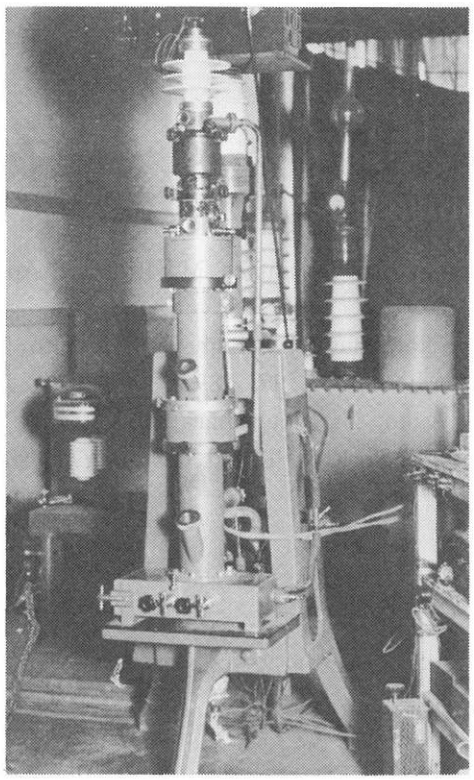
菰田　孜

日立製作所における電子顕微鏡の研究は，1939年5月，東大瀬藤教授を委員長とする学振37小委員会の第一回目の会合に専門委員を参加させ，電子顕微鏡の試作研究を担当したことに始まる。

第1図は，日立における試作電子顕微鏡第一号(HU-1型)の外観写真である。1941年に完成したが，当時，国内には設計の参考になる論文や資料が殆どなく，試作は全く手探りの状態で進められた。そのため，たとえば真鍮鋳物からの真空洩れや電子線と電子レンズの軸合わせの不良，振動による像のブレなど，思いもよらぬ数々の難問に遭遇した。そして，深夜周囲が寝静まる頃に



第1図　試作第1号の日立電子顕微鏡
HU—1型，1941年



第２図　初めて市販された電子顕微鏡
HU—２型，1943年

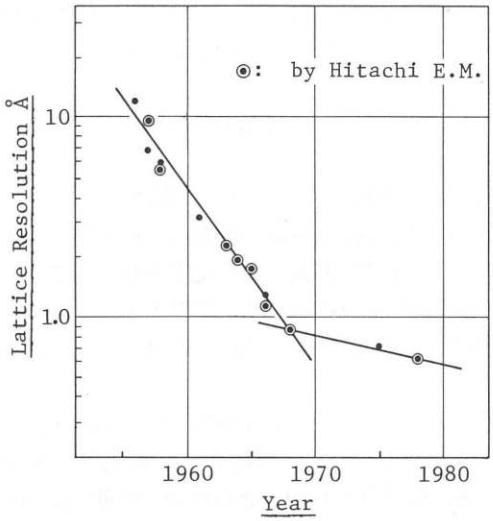
なって，やっと１万倍程度の写真が撮影できるようになったと言われている。しかしこうして得られた経験は貴重で，日立はこれをもとに次の試作を始め，1943年に第２図に示すような，本格的な電子顕微鏡(HU-2 型)を完成させた。その１台を名大の榊研究室に納入したが，これは，我が国における市販電子顕微鏡の第一号であった。

もう一台の HU-2 型は東京にある日立の中央研究所に据付けられ，装置の改良研究やカーボンブラックの観察などの応用開発に用いられた。しかし，戦時中のことで次第に空襲が激しくなり，一時は信州の山の中へ疎開する話も出た。だが研究者達は研究が中断することを恐れ，電子顕微鏡の周囲に土のうを築き，鉄かぶとを被って研究を続けた。このため日立における電子顕微鏡の研究は戦中戦後を通して休まず続けられ，分解能は50Åに達した。

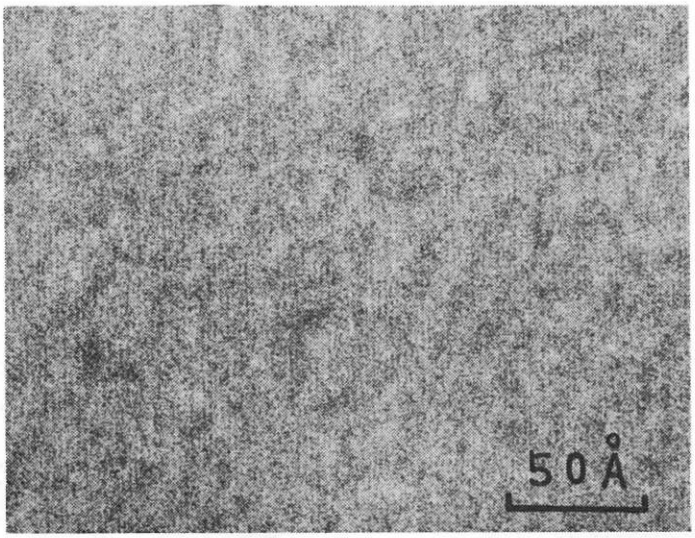
1945年に戦争が終ると，中央研究所では，戦後の混迷した社会情勢の中ではあったが電子顕微鏡の研究に力を入れ，自ら数台の電子顕微鏡を製作して(HU-4 型)，東大，京大，北大などの国内主要大学に納入した。そして次第に電子顕微鏡に対する需要が増して来ると，1949年頃から技術を工場に移管し，いよいよ工場において本格的な製造，販売を開始した。

その後，中央研究所では工場における製品開発の基礎となる研究を担当したが，それと併行して常に新しい技術にも挑戦を続けた。その一つに1952年の高分解能電子顕微回折装置の試作がある。これは東大三宅，名大上田の両教授の御指導のもとに設計・試作をしたもので，３段のレンズ系を持ち，電顕像とその場の電子回折像が得られるようになっていた。この技術は後に三段レンズ系の電子顕微鏡に取り入れられ，それ以後，電子顕微鏡は電子回折装置としての機能を併せ持つようになった。また1954年には，渡辺は電子顕微鏡を改造して電子線のエネルギー分析装置を試作し，試料を透過した電子線のエネルギー損失を測定する研究を行った。そして翌年には，世界で初めて固体内電子のプラズマ振動の存在を確認する実験に成功した[1)]。

その他に，1950年代前半の基礎研究として，強励磁レンズ系の研究がある。このレンズ系は初め，色収差補償レンズとして開発されたものであった。しかし，これが対物レンズの強励磁を必要としたことから，必然的に種々のレンズ収差を同時に低減することになり，高分解能レンズを生む結果となった。日立はこの技術を他社に先駆けて製品に適用し，1955年に，商品として完成度の高い HU-10 型を開発し，市販した。この装置は加速電圧100kV，分解能は10Åであり，ジーメンス製やフィリップス製に伍して世界最高の分解能を示した。このため海外からも高く評価され，米国をはじめ世界各地への輸出が始まった。



第3図　結晶格子像観察の歴史



第4図　初めて観察された金（111）面の格子像
（d＝2.35Å）1963年

ところで，電子顕微鏡の輸出が始まると，各メーカー間の競争は一段と激しさを増して来た。特に分解能において，競争は熾烈をきわめた。そして1956年にMenterによって世界で初めて結晶格子像が観察されると，各メーカーとも競って結晶格子像の観察に力を入れ始めた。それは結晶格子像が電子顕微鏡の分解能を示す良いメジャーであったからである。日立でも1957年に銅フタロシアニンの格子像(12.5Å)の観察に成功すると，次々により間隔の狭い格子像の観察につとめた。第3図は，Menter以後に観察された格子像の格子間隔を年代について示したものである。より狭い間隔の格子像を観察するためには、新しい観察技法の考案や改良も必要であったが，やはり電子レンズの収差，電源の安定度，機構部の耐震性など，電子顕微鏡の基本的な技術を向上させることが必要不可欠であった。このため，格子像の観察は分解能向上の強力な牽引車の役割を果たし，分解能向上の歴史を作り上げていった。そして，この一連の歴史の中で，日立は常に先陣を切り，特に，1963年には菰田は金の(111)面を観察して，初めて電子顕微鏡で原子レベルの解

像に成功した[2]。第4図は当時の写真を示したものである。さらに1966年には1.18Åの格子像を観察し，Menter 以後，10年で10倍の分解能向上を達成した[3]。

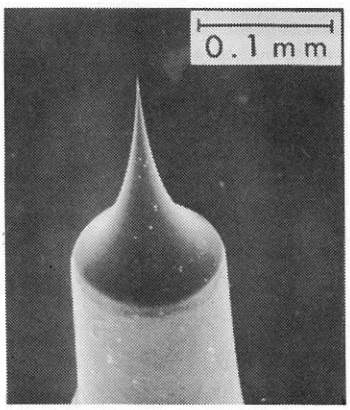
このような分解能の向上と併行して，加速電圧の高圧化，すなわち超高圧電子顕微鏡の開発も見逃す訳にはゆかない。

高圧化により，より厚い試料を観察したいという要求は古くからあったが，日立ではすでに1950年に，名大の榊教授と共同で，Van de Graaff 静電起電機を用いて300 kV 電子顕微鏡の開発に成功している。そして1950年代の後半に金属を薄片化する技術が進み，金属を直接透過して観察しようとする要求が高まると，1962年からコッククロフト・ウォルトン型高圧電源をもつ本格的な超高圧電子顕微鏡の開発を始めた。その第一号機は500 kV であったが1964年に完成し，名大に納入した。

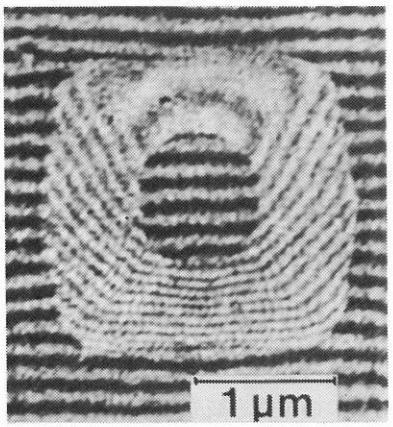
その後，電圧は650 kV に昇圧され，さらに1966年には1,000 kV の電源も開発された。そして1970年には阪大と共同研究により，ついに世界最高の3,000 kV の超々高圧電子顕微鏡を完成させた[4]。この装置は阪大工学部に設置されたが，全高10 m，総重量が60 t を超すまさにマンモス電子顕微鏡であり，これにより，数 μm 以上の厚い金属試料がそのまま観察できるようになった。

一方，1970年代に入ると，通常の電子顕微鏡はきわめて洗練されたデザインとなり，分解能もほぼ理論的な限界に到達した。そこで日立では，この限界を破るべく，色々の試みを行った。そしてその一つが電子線ホログラフィーの研究である。

電子線ホログラフィーを実現するためには，画期的に干渉性の高い電子ビームが必要であった。そこで日立では，1968年頃から輝度の高い電界放射型の電子銃の研究に着手した。この電子銃は第5図のような針状陰極の先端から電子を電界で引き出すもので，電流を安定化するためには 10^{-10} Torr の超高真空が必要であった。種々苦労の末，1975年には，この技術の実用化に成功し，電子顕微鏡に適用して世界最高の0.62Åの格子像を観察した[5]。また，電子ビームの高い干渉性を利用して，電子線ホログラムの撮影にも成功した。外村らはさらに，この技術を微小領域の磁場分布の観察に適用して第6図に示すように，アハラノフ・ボーム効果の現象を実証した[6]。この効果は現代物理学の基礎となる「ゲージ理論」の正当性を支持するもので，その意味で外村らの研



第5図　電界放射型陰極の先端



第6図　アハラノフ・ボーム効果を実証した写真。ドーナツ状磁石の内側と外側で電子波の位相に食い違いが生じている。

究は高く評価されている。

このように，日立は我が国における電子顕微鏡開発の最初期の段階からこれに参加し，常に新しい技術に挑戦して，その成果を基礎に製品の製造・販売を続けて来た。現在までに製造された装置はすでに3,000台を越え，国内は云うに及ばず海外にもひろく輸出され，結晶学をはじめ医生物学，材料工学などの広い科学技術の分野において利用され，その発展に寄与している。

(文　献)
1) Watanabe, H.,(1955), J. Phys. Soc. Japan, **10**, 321.
2) Komoda, T.,(1964), Jap. J. Appl. Phys., **3**, 122.
3) Komoda, T.,(1966), Jap. J. Appl. Phys., **5**, 1120.
4) Sugata, E., *et al.*, (1970), microscopie èlectronique 1970 (Grenoble), **1**, 121.
5) Matsuda, T., *et al.*,(1978), Japan. J. Appl. Phys., **17**, 2073.
6) Tonomura, A., *et al.*,(1982), Phys. Rev. Lett., **48**, 1443.

5．電子顕微鏡(明石製作所)

石　川　昭　夫

明石製作所は1916年，当時の日本でことごとく輸入に頼っていた精密機器の製造を目的として設立されたが，鋭意研究の結果，当初の輸入・販売の段階を脱して独自の製品を産み出す力をつけ，1928年には株式会社となった。それが電子顕微鏡に足を踏み入れたのは，鈴木重夫博士との運命的な出会いがあったからである。

そのころ電気試験所(工業技術院電子技術総合研究所の前身)において，「電子を光に対応させる」ことを研究テーマに取り上げ，1938年のルスカらの“Ubermikroskop”に注目していた鈴木重夫博士の研究を，日本学術振興会が本格的に取り上げるよう，当時の電気試験所第3部長笠井氏は長岡博士に相談された。その結果，学振第10委員会の第37小委員会(委員長瀬藤東大教授)が，「電子顕微鏡についての総合的研究」を目的として1939年5月に設立され，研究者が招集された。鈴木博士は，委員会の書記として電気試験所から委員会をサポートされたほか，1940年に電試所で最初の電子顕微鏡を設計された。その間，電磁レンズの磁極の形状や電子軌道に関する計算を行い，電磁レンズの最小球面収差に関する理論的考察を理研の杉浦義勝先生と共同で研究し，学士院に提出(紹介は長岡博士)された。また，単極レンズについての特許出願や電磁レンズの軸の理論を展開された。このように戦前戦後を通じて日本のメーカーに電子顕微鏡の指導をされた鈴木博士が，安川第五郎氏の紹介により，当時精密機械の分野で独創的な製品を製作し，機械加工精度も1 μm を手中にしていた明石製作所に，電子顕微鏡についてのノウハウを指導することになった。

1953年明石製作所は，鈴木博士の御指導のもとに大型電子顕微鏡 SUM-80 を完成させた。加速電圧 80 kV，コンデンサレンズ1個で分解能 50 Å を達成していた。翌年の SUM-60 は分解能 30 Å

で，中間レンズを採用し，高分解能電子回折が可能となった。当時の電子顕微鏡は軸合わせが大変で，はなはだ使いにくかったが，博士は軸合わせの必要をなくすことが商用機の必要条件と考え，電気試験所で完成させた軸の理論を指導原理とし，材料の均一性，レンズ加工精度の限界，到達させたい分解能，加速電圧等を勘案して，機械的に軸を固定しうる電子顕微鏡を設計した。この設計思想を基礎に，明石製作所は1954年以降 TRS-50 シリーズを市場に送った。1955年にはポイントオキサイドを電子源として採用し，1958年には TRS-50E1 を第 4 回国際電子顕微鏡学会(ベルリン)に出品した。この機種を用いて銅フタロシアニンの格子像 11.8 Å が観察された。

1959年，早稲田大学理工学部市ノ川竹男助教授(当時)の指導の下に走査形X線マイクロアナライザ(EPMA)の開発に着手，1961年春，日本応用物理学会，日本電子顕微鏡学会などに発表し，日本初の走査形として評価を受けた。1962年商品機 TRA-25 を完成し，第 5 回国際電顕学会(フィラデルフィア)に報告した。これは 4 対の走査コイルをもち，試料表面の任意の方向に走査が可能で，走査像表示には10インチ CRT 3本を用意して，その中の 1 本は写真撮影専用とした。付加機能として，超軟X線検出器，マイクロディフラクション装置，試料加熱装置等を開発していた。第 5 回国際会議には電子顕微鏡 TRS-80(80 kV, 10 Å)をも出品したが，この機械はこの年の日本機械学会賞を授与された。1967年，商品機第 2 号 TRA-60 を発表した。X線取り出し角度は60°となり，分光器の波長分解能も評価された。同年走査電子線技術と微小硬さ測定技術とを結合した超高温硬度計 SEM-HV を開発，試料の加熱には電子照射方式を採用し，最高2000℃に達した。

鈴木博士は，電気試験所で行ったレンズに関する理論的研究の結果を基礎としてSゾーン対物レンズを開発した。対物レンズを強励磁し，試料をレンズ中心より拡大系側に置いて Cs, Cc を小さくすることが目的であったが，照射面積も小さくなり，制限視野絞りを用いなくてもマイクロディフラクションが可能になり，明るさも増した。このレンズを採用した S-500 を1970年の国際電顕学会(第 6 回，グルノーブル)に出品したが，さらに市ノ川教授の指導のもとに，新技術開発事業団の委託開発を実施して，エネルギー分解能が 0.1 eV，分析可能幅 10 Å，2 次元像の分解能 5 Å という MAX を完成した。この MAX は，従来別個に行われていた粉体，金属，高分子等の超微小部分の形態観察と元素分析，化学結合分析を同時に行うことができ，これら物質解明の有力な手段となった。また，軽元素の超微小分析が可能なため，生物，医学方面への応用が極めて有望となった。粒子の直径が 50 Å 程度，つまり1000個程度の原子から成り立つようになると，いわゆるサイズ効果が現われてくるが，この装置を利用すれば，単一微粒子のサイズ効果の様子をバルクの状態から連続的に追及することが可能になった。日刊工業新聞の1974年10大新製品賞を受けた。

MAX 開発に関連して，試料観察装置として試作したものが，次の時代を支配した MINI-SEM 誕生の萌芽となった。当時走査電子顕微鏡は高価で，しかも熟練を要する装置であって，その利用は研究開発分野に限られていた。それを，(1)性能を犠牲にせずに低価格にする，(2)デスクトップで小形であるにもかかわらず素人でも容易に操作できる，という要請を満たす装置として，1972年に MSM-2 を市場に送った。MINI-SEM シリーズは，アメリカでI・R100 賞を受け，1977年大河内記念賞生産賞を受けた。最初のものは加速電圧 15 kV，試料寸法も 15 mmϕ であったが，半導体産業の成長と共に試料室も大型とし，加速電圧も高加速から低加速まで可変とし，分解能も向上した。

一方，臨床医学会からは特殊の TEM の要求があり，光学顕微鏡と電子顕微鏡とを結合させた最初のユニークなシステムとして，LEM-2000 を1980年に発表した。

今日30数年の TEM 開発の歴史を背景に，SEM は世界で広い地域と領域に浸透し，特徴ある LEM は臨床医学に，TEM は中加速度に最高のパーフォーマンスを提供している。

6．中性子回折装置に対する企業の貢献

星　埜　禎　男

わが国で初の中性子回折装置を日本原子力研究所に建設された研究用原子炉JRR-2に設置することに決ったのは1957年のことで，始めは原研物理部の，ついで東大物性研究所と電気通信研究所の合わせて三台の設備計画が始まった。しかし何分にも当時のわが国は，原子力研究も始まったばかりであり，原子炉室内に据え付けねばならない中性子回折装置も始めてのことであり，放射線の遮蔽，熱中性子の検出その他多くの未経験の技術の検討と開発が必要であった。上記三研究所の担当者は，しばしば会合して種々検討の上それぞれの装置に特徴のある仕様を決めた上で，主要なメーカーに具体的な検討を求めたのであるが，結局，三菱原子力工業株式会社を窓口として，三菱電機株式会社の中央研究所が製作を担当することになった。三菱電機中研では，蒔原，宮下，吉江三氏が，それぞれ機械系，計測系，制御系を担当し1961年迄にわが国初の中性子回折装置3台が完成したのである。同社はその後も，JRR-3に設置した装置，京大原子炉実験所の装置，JRR-2の東北大理学部の装置など初期におけるわが国の主要設備のほとんどを製作し，この分野の研究の発展に大きな貢献を果した。

東大物性研が1969年に設置した小型四軸回折装置は，理学電機株式会社によって製作されたが，同社は前述の三菱製大型装置についてもゴニオメーターヘッド部等については三菱電機と協力して受持つなど，やはり初期の設備建設に大きく寄与している。

1972年には，東大物性研の初期の分光器の更新が行われたが，この時から黒田精工株式会社が中性子回折装置の製作を行うようになった。同社は工作機メーカーとしての経験と実績の上に立って，高精度の中性子分光器を製作し，その後のこの分野の研究の進展に非常に貢献している。同社はその後，JRR-2に原研物理部および東大物理研究所の新しい装置を製作したが，これらはいずれもわが国初の床上浮上（タンツボーデン）式の分光器であり，またさらに高エネルギー研究所ブースター実験施設のパルス中性子源を利用する設備についても製作を担当し，研究の発展のために大きな寄与をしている。

以上に中性子分光器を製作した主な企業につき述べたが，中性子回折装置は大きな放射線シールドを伴うモノクロメーターと分光器本体が主たる機械的構成となっているが，これに中性子計測，機械制御とデーター解析，さらに中性子偏極器その他の周辺機器や電磁石，クライオスタット等の付属器械類が完備して始めて研究のための機能を発揮する。これら多くの機器の開発，製作については上述以外にも多くの企業の協力がある。例えば，計測関係では東京原子工業，大阪電波などが，また制御用コンピューターではアイ電子測器，日立，沖電機工業，富士通などが貢献しているし，附属装置に至っては，さらに多くの会社が独自の開発も含めて多くの寄与をしている。

第Ⅱ部　結晶学を育てた組織

第1章　主要大学

1．北海道大学

佐　藤　進　一

1930年(昭和5年)に理学部が創設され，茅誠司，中谷宇吉郎，原田準平等の新進気鋭の学者が着任して北大の結晶研究の歴史が始まる。当時，理学部の教授候補者はまず2年間外国で研究生活を送ることになっており，着任の前年に学部新設の会議をパリで開催している。茅教授はベルリンで合金の規則化と磁性の関係を調べる研究をしたが，着任後もこれを発展させ，ほかに，鉄の単結晶を使った残留磁気の研究を開始した。一方，中谷教授は，ロンドン大学での軟X線の研究を引続き行っている。また，学部開設後約3年に亘り，東北大の山田光雄教授が物理学科の教授を兼任し，学生にX線回折の講義を行った。その頃，地質鉱物学科の原田教授や吉村豊文(九州大名誉教授)が，茅研のX線カメラを使って面白い仕事をした。それは，北海道南西部の羊蹄山に近い轟鉱山で発見されたマンガン鉱石の鱗片状結晶の構造を調べたもので，発表の際これを轟石(todorokite)と名付けたが，今話題の太平洋の海底に堆積するマンガン団塊が，主にこの轟石からなっていることが最近になってわかった。中谷教授は，その後，空から舞い下りる雪の結晶がいろいろな形をしていることに着目し，これを人工的に兎の毛の小さな瘤に作った結晶と比べて上空の気象状態を知るという研究を行い，それに見事に成功した。「雪は天からの使者」という言葉は有名であるが，これらの一連の研究が，後に北大に低温科学研究所が設置される源となった。

茅教授が東大に移って(1943)からの戦後は，古市二郎教授(後の理学部長，北大学長)や宮原将平教授の時代となる。1955年頃にはNorelcoのX線回折計が設置され，宮原研の浅沼満(玉川大教授)が磁性体結晶の構造解析，古市研の三井利夫(大阪大教授)らが誘電体結晶の構造解析の研究を進めるが，1957年には古市教授らの努力により高分子学科が新設され，二馬秀夫(東京理科大教授)，千葉明夫(早稲田大教授)，金子元三，引地邦男，三宅康雄，和泉義信らが，新しい学科において，誘電体や高分子の固体構造，高分子溶液等の研究に取り組む。1960年以降には結晶関係の研究が更に活発となり，四軸ゴニオメータも設置されて，三井惟靖(1976年他界)により低温高圧力下の物性の研究が，また，塩崎洋一により誘電体の精密構造解析が，それぞれ精力的に行われた。また，三本木孝は近年一次元伝導物質の研究を進めている。

一方，1962年に新設された化学第二学科に名古屋大から木村雅男教授が着任し，飯島孝夫(後に学習院大教授)，小中重弘らと共に，気体電子回折による分子の精密構造解析の研究を進めた。また，有機化合物の構造解析では古崎昭雄が積極的である(1981年日本結晶学会賞受賞)。更に，ごく最近，名古屋大の芦田研から田中勲が高分子学科の引地研に入り，巨大分子の構造解析に取り組んでいる。鉱物系では，八木健三教授(1962年東北大より着任1978年退官)のグループに針谷宥がおり，鉱物結晶の構造解析や組成分析を行っている。ごく最近，エネルギー分散と角度分散の二台の大型蛍光X線分析装置を導入して，この方面の研究の大きな進展を企てている。

中谷研の東　晃(国際キリスト教大教授)は1960年頃から氷結晶の格子欠陥の研究を志し，工学部に応用物理学科が新設(1964年)されて理学部から移籍後も，アラスカのメンデンホール氷河から採集した大きな単結晶のX線トポグラフを撮って，内部の結晶転位を見事にとらえ，氷河の流動と関連させて研究を進めた(共同研究者，福田明治(室蘭工業大教授)，本堂武夫)。雪の結晶に

ついては，中谷教授の後を継いで，低温科学研究所の小林禎作がユニークな研究を展開していたが，残念ながら小林は1987年３月他界し，更にその後を黒田登志雄が継いだ。上記の応用物理学科には応用Ｘ線粒子線講座が新設され，大阪大産研西山研から佐藤進一が着任する。佐藤は金属結晶の相転移や格子欠陥の研究を，丸川健三郎，高間俊彦，武沢和義らと協力して進めたが，最近は白色Ｘ線回折法の開発研究に意欲的で，「白色Ｘ線ペンデルビート法」，と名付けた構造因子の精密測定法を提唱している。（高間俊彦が1986年日本結晶学会賞受賞）。また，硬い高輝度超強力Ｘ線発生装置（120 kV 加速）と周辺の新鋭回折装置からなる超強力Ｘ線回折室を，1980年から３年がかりで設置して全学の共同利用に供し，研究の促進に大きく貢献している。（1983年「北海道大学高エネルギー超強力Ｘ線回折室年報」発刊，毎年１回発行，現在第５号）。

2．東北大学

渡　辺　伝次郎

東北大学は1911年の創設以来，建学の精神，研究第一主義，のもとに研究活動は極めて活発であったが，その中で結晶学の進歩発展に果たしてきた役割は非常に大きい。大正年間に理学部から分離独立した金属材料研究所のことは別に記述されるので，ここでは主として理学部を中心とした活動を記す。

物理学教室では，理論家であり実験も行った山田光雄が先駆的な研究をしている。1921～1927年の間に，蛍石結晶からのＸ線の反射，Ｘ線回折による Pd の水素吸蔵の研究，NaCl 結晶の表面エネルギーの理論，結晶形と結晶格子等について10編の論文を発表した。表面エネルギーの論文は，F. Seitz 著 “The Modern Theory of Solids (1940)” など，固体論の書によく引用され有名である。物理学，力学などの名著のほか，結晶物理学，Ｘ線分光法など，結晶学に関する著書も多い。

山田の影響もあって物理学教室では早い時期からＸ線分光学の研究が行われた。林威が，Ni，Ni-Cu 合金等の K 吸収スペクトルの微細構造を調べた論文を発表したのが1936年である。この仕事は，山田が外遊の折ドイツで購入した水晶を，林がヨハンソンの湾曲結晶に仕上げた分光器を用いたものといわれている。その後1967年の退官まで，清野節男，藤本弘文など，多くの研究者を加えた林グループは，金属，合金，化合物，イオン結晶等について，Ｘ線分光の研究を精力的に行い，その業績は国内外で評価された。また，枝本勇雄は1941年に発生Ｘ線の強度を増大させる目的で振動ターゲット型の可動陽極Ｘ線管を開発した。

林の退官後講座担任となった佐川敬は，研究を軟Ｘ線，極紫外光領域の光電子分光の分野に発展させた。佐川は1986年に急逝したが，その研究は教室内で現在も続いている。

1967年に渡辺伝次郎が金属材料研究所から，1969年に石川義和が東大物性研究所から新設の物理第二学科の講座担任として移り，それぞれ，回折グループ，中性子グループを作った。回折グループには田中通義，寺崎治たちが加わり，電子回折の臨界電圧効果とその応用，収束電子回折法の開発と応用，超高圧電子顕微鏡による高分解能像観察，ローレンツ顕微鏡法による微細な磁区の観察など，独創的な研究を発展させている。中性子グループは，わが国では数少ない中性子

散乱を主たる研究手段とする研究室で，物質の性質を構造解析およびダイナミクスの立場から調べるパイオニア的研究に取り組んでいる。石川は1986年に急逝したが，遠藤康夫が後任の講座担当となり現在にいたっている。

岩石鉱物鉱床学教室では，神津俶祐が本学の創設当初から岩石鉱物学の研究に次々に新しい物理化学的手法を導入したが，X線回折による最初の有名な研究を発表したのは1921年のことである。当時物理学教室にいた遠藤美寿と共同で，氷長石，月長石の結晶を加熱しながらX線ラウエ法で調べて平衡状態の構造を明らかにし，また，月長石にみられる閃光の成因について考察を加えたものである。その後，高根勝利とともに構造解析の仕事を行い，1932年頃からカンクリナイト，古銅輝石，ベスブ石，ダイアスポア，硫砒銅鉱などの解析結果を発表した。これらの研究は，当時の日本はもちろん，世界的にみてもパイオニア的なものであり，有名なW.L.Braggの著書，“The Crystalline State-vol. IV, Crystal Structures of Minerals (1965)” などに引用されている。

神津の退官後，後任として高根が岩石鉱物学講座の担任となったが，3年後の1945年4月長崎に出張中爆撃にあい逝去した。以後，この教室で構造解析は行われなくなったが，大森啓一を経て1971年に鉱物学講座担任となった砂川一郎によって結晶成長学の研究が再び活発に行われるようになり，現在にいたっている。

1911年に物理学科の初年度学生となった大久保準三は卒業後も物理学教室において研究教育を続けたが，1935年頃からは日比忠俊とともに熱電子放出型電子顕微鏡の研究を開始した。その最初の論文は1942年に発表されている。1943年に創設された科学計測研究所に移った日比は，1973年の退官まで電子顕微鏡の研究を続けた。その範囲は，酸化物陰極よりの電子放射，静電型電子顕微鏡の試作，着色したアルカリ・ハライド結晶，MgOの等厚干渉縞，雲母の欠陥像(転位像)，高分解能格子縞から医学生物試料の観察にまで及ぶが，特に，ポイント・フィラメントを開発し，電子干渉顕微鏡を試作，電子線の干渉性と顕微鏡像のコントラストの関係を調べた業績は，電子顕微鏡の分野で非常に高く評価されている。日比の退官後は矢田慶治が部門担当となり，今日に及んでいる。

3．筑波大学

大　政　正　明

筑波大学は，1973年10月に新構想大学として，大学紛争の混迷のなかから誕生した。その最も重要な理念は，「開かれた大学」の形成である。「開かれた」と言うのは，一つは学内において開かれていることで，従来の学部講座制にともすれば付随しがちであった閉鎖性を排することを目指したものであり，二番目は学外に対して教育，研究および大学運営の面で開かれていると言うものである。そしてこの理念の具体化のために教育と研究の機能的分離が行われ，現在の筑波大学の組織が作られている。

教育の組織には，学群・学類(学群には規模の大きなものと小さなものがあり，前者は3乃至4学類に細分化されており，後者は単独で専門学群と呼ばれている)と呼ばれる4年制の教育を行うものと，大学院の修士課程(2年間)と博士課程(5年間)の各研究科がある。一般の大学と異なり

修士課程と博士課程を別の組織として並列に設置し，前者が専門性の強い高度の研究能力を必要とする職業人の養成と社会人の再教育を目的としているのに対し，後者は幅広い学識と高度の研究能力をもつ研究者の養成を目的としてうたっている。これに対し教官は研究の組織としての学系に所属し，学系を統合する縦の組織はない。

この様な組織において結晶学に関連する教育は，4年制の学生に対しては第一学群の自然学類（理学部に対応，1974年発足）と第三学群の基礎工学類（工学部に対応，1977年発足）で，大学院学生に対しては修士課程は理工学研究科（1978年発足），博士課程は地球科学研究科（1975年発足）および工学研究科（1981年発足）で行われており，結晶学，鉱物学，物質構造論，結晶工学，構造解析学，結晶成長論等全体で三十数種類の結晶学に関連のある講義が開講されている。学生は，これらの講義に出席したり，卒業研究，大学院における研究で対応する教官のもとで研鑽を積むことになる。筑波大学とつくば市内の他の研究機関の間で協同研究が行われる場合には，学生がそれらの研究機関で研究の一部を行うこともあるし，また高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設の建設期には，一部の学生が建設作業に協力したこともある。

設立当初の筑波大学では拡充が充分でなく研究者が居ないこともあり，結晶学に関連する研究は始まらなかったが，1976年頃から地球科学系で，翌年から物質工学系で鉱物，無機化合物の結晶構造の研究が始まった。当初は，四軸型回折計は他機関のものを借用し，解析は東京大学大型計算機センターで行うという状況であった。1980年になり漸く全学共同利用の四軸型自動回折計（リガク，AFC-5改良型）が地球科学系に導入され，時を同じくして全学で共同に利用できるライブラリ「結晶解析プログラム・システム」の開発が物質工学系を中心に化学系，地球科学系の協力で始まった。現在では上記のライブラリは筑波大学学術情報処理センターの共用のファイルに収められ，結晶構造解析ばかりでなくEXAFSによる局所構造解析等も行えるようになっている。

筑波大学における結晶学関連の研究者は，結晶構造解析ばかりでなくいろいろな分野の研究者が逐次集り施設も拡充され，現在では下記の人々を中心にさまざまなテーマの研究が行われている。カッコ内の数字は着任又は研究開始および異動時の年月を示す（1988年3月現在）。

地球科学系　末野重穂　（1975．11．—）
X線，電子線による鉱物，無機化合物の研究及び鉱物，無機化合物の合成

木股三善　（1977．11．—）
鉱物の結晶化学的研究

化学系　中井　泉　（1976．4．—）
硫塩鉱物の結晶化学及びメタミクト鉱物のアモルファス状態の研究

井上幸信　（1977．4．—）
X線結晶構造解析による有機化合物の構造研究

岡本健一　（1979．2．—）
金属錯体の合成とその立体化学

物理学系　岩住俊明　（1983．4．—1988．3．）
低次元物質のX線を用いた物性研究

物質工学系　大政正明　（1977．4．—）
変調構造の研究及び固相の反応機構の研究

寿栄松宏仁　（1978．4．—1987．3．）
層状物質および層間化合物の物性物理

若槻雅男　（1978．4．—）
超高圧力下の物質合成，相転移及び結晶成長

大塚和弘　(1979．4．—)
マルテンサイト変態の研究
浅野　肇　(1979．8．—)
中性子散乱による物質の結晶構造解析
物理工学系　工藤　博　(1977．4．—)
イオンビームと固体との相互作用
坂柳義巳　(1978．4．—1985．3．)
軟X線の光学的結像と，そのX線顕微鏡への応用
青木貞雄　(1978．4．—)
軟X線，X線領域における結像の研究
作道恒太郎　(1979．4．—)
格子不安定性と構造相転移及び新超伝導物質
鈴木哲郎　(1979．4．—)
超音波伝播異常と金属における構造相転移
植　寛素　(1979．4．—)
酸化物ペロブスカイトの電子構造及び格子不安定性
小島誠治　(1980．7．—)
光及び超音波を用いた相転移現象の研究
小川　泰　(1980．9．—)
幾何学的秩序の統計理論を中心とした「形の科学」及び準結晶の研究
大嶋建一　(1986．4．—)
回折法による物質の構造ゆらぎの研究
星埜禎男　(1987．9．—)
結晶の相転移と原子運動のダイナミックス

4．東京大学

床次正安

東京大学の各学部を概観する。教授となった者を見出しに挙げ，括弧内に専任講師以上の職に在任した年号を記した。その他の人名には，現職あるいは代表的な職名を付した。

理学部

1877年に東京大学が創設され，法，文，医の3学部とともに発足し，化学科，工学科，数学物理学星学科，生物学科，地質学採鉱学科が設置された。現在は9学科13教室であるが，結晶学関係では物理学科，化学科，地学科が重要である。

理学部物理学科

寺田寅彦(1904－27)

西川正治(1915－45)

菊池正士(1953－55)

我が国の回折結晶学の始祖のお二人については，この項では省略させて頂きます。また，菊池先生は，東大へは原子核研究所建設のためにのみ赴任され同研究所発足とともにその所長になられたので，結晶学史としては直接の関係がありません。

井野正三(1982－現在)

小川四郎に学び，東北大金研にて，極めて清浄な環境下で金属のエピタクシャル成長の実験を行い，5回対称を含む微粒子を見出し多重双晶粒子と名付けた。また，清浄な結晶表面の電子線回折実験を行った。東大に招かれ，それらの研究を発展させている。助手に大門寛が居る。なお，多重双晶粒子は上田良二らが不活性ガス中で成長させた金属にも見出された。

理学部化学科

森野米三(1940－69)

気体の電子線回折実験を行い，分子内の原子間距離を精密に決定した。直線状3原子分子で，両端の原子間距離が中央と端の距離の2倍より短いという表現は，柿木二郎らの批判を呼び，その物理的な内容について興味ある論争が続いた。協力者に朽津耕三(教授)，飯島孝夫(学習院大理，教授)，村田好正(物性研，教授)が，学生に伊藤徹三(神奈川工大，教授)が居た。

赤松秀雄(1943－71)

有機半導体の構造と物性の関連を様々な研究手段で解明した。その一つとしてX線結晶構造解析も推進した。学術会議会員として結晶研連に参加した。東大の評議員を務め，後に分子科学研究所初代所長となる。

朽津耕三(1961－88)

森野を継承し，より広い範囲の物理化学の実験的研究を推進した。気体の回折では，シクロブタンのパッカリングや籠型分子のねじれなどの大振幅運動の回折強度に及ぼす効果を測定している。分光法の結果と電子回折のデータを統一的に解析する方法を開発した。国際結晶学連合(IUCr)の各種委員を務めた他，Executive Committeeの一員として運営に参画した。この仕事にはIUCrの発足以来我が国からは仁田勇と加藤範夫と朽津の3名しか選出されていない。理学部長も務めた。

黒田晴雄(1962－現在)

赤松を継承し，さらにX線光電子分光法をも発展させた。ことに放射光を光源とする分光を推進している。前任者と同様に学術会議会員として結晶研連に参加した。

佐佐木行美(1963－現在)

新しい無機化合物の合成及びその反応と構造の研究を行い，多数の無機ヘテロポリ酸の結晶構造を解析した。助手に小林昭子，市田光がいる。

理学部地学科地質学教室

坪井誠太郎(1920－54)

小藤文次郎を継承して岩石学講座を担任し，鉱物の結晶光学的性質を用いて岩石の成因を考察する研究方法を確立した。鉱物学教室を兼担していた時期もあってX線回折に理解があり，1952年には自動粉末X線回折計(ノレルコ社製)を理学部に設置した。これは，我が国における全国共同利用実験施設の最も古いもので，利用者の範囲が広かった。

渡辺武男(1944－68)

北大理学部から東大に転勤，鉱床学講座を担当した。わが国特有の黒鉱鉱床を始め，多くの鉱床の成因の研究の他に，小藤石等の新鉱物を記載した。透過および反射の偏光顕微鏡を駆使し，正確な粉末回折データによる鉱物の記載を行った。理学部長を務め，学術会議会員として結晶研

連に参加した。

理学部地学科鉱物学教室

伊藤貞市(1924－59)

1925年よりチューリッヒのP. Niggliとマンチェスターの W. L. Braggのもとで，構造結晶学やX線結晶構造解析を修め，帰国後は鉱物学教室を構造解析の本拠たらしめた。結晶構造の解明の他，粉末図形の指数付けの一般的な方法を考案し，集片構造を記述する双晶空間群論を提唱した。アメリカ鉱物学会よりロブリング賞を贈呈された。協力者に，片山信夫(教養，教授)，須藤俊男(東京教育大理，教授)，正田篤五郎(教授)，定永両一(教授)，湊秀雄(教養，教授)，竹内慶夫(教授)，森本信男(京大理，教授)，高野幸雄(教養，教授)，飯高洋一(薬学，教授)，高須新一郎(東芝総研，技監)，新関暢一(茨城通研，所長)，土井健治(茨城大工，教授)，嶋崎吉彦(地質調査所，海洋部長)，学生に丸茂文幸(東工大工材研，教授)，河原昭(岡山大理，教授)，武田弘(教授)，松本崧生(金沢大理，教授)，床次正安(教授)が居た。

正田篤五郎(1939－73)

伊藤のもとで複円測角器を駆使した後，結晶光学を専門とした。いわゆる光学異常を呈する結晶を観察し，光学活性が無いにもかかわらず結晶内を二つの楕円偏光が伝播して行く複屈折現象を定量的に測定した。

定永両一(1946－81)

伊藤を継承して，鉱物学教室を主宰した。伊藤の双晶空間群論は物質構造，ことに同質異像の関係にある結晶間の構造の特徴を記述するには便利であったが，数学的な厳密さを欠いていた。定永は，これに代数系としての位置付けを行った。退官後刊行した「結晶学序説」は不朽の名著となろう。1972年に我が国で開催された第9回国際結晶学会議にはIUCrプログラム委員長として会議を成功に導いた。協力者には，伊藤の協力者および学生の他，中平光興(岡山理科大理，教授)，是川正顕(フランクフルト大地球，教授)が，学生には，大政正明(筑波大物質，助教授)，末野重穂(筑波大地球，教授)，西田孝(千葉大教養，教授)，小澤徹(講師)，岡村富士夫(無機材研，主任研究官)，福田承生(東北大金研，教授)，秋光純(青学大理工，教授)，大隅一政(高エネ研放射光，助教授)，山中高光(阪大教養，助教授)，相川信之(阪市大理，助教授)，田賀井篤平(助教授)，藤野清志(愛媛大理，助教授)，宮本正道(教養，講師)が居た。

竹内慶夫(1956－84)

伊藤に師事し，定永に兄事し，新設の鉱物学第2講座の担任となった。複雑な硼酸塩，珪酸塩，硫塩鉱物等の構造原理に関する研究の他，単結晶による高圧下あるいは高温下の構造のその場観察の手法を開拓した。助手に芳賀信彦，工藤康弘が，学生に川田功(無機材研，主任研究官)，小藤吉郎(徳島大総合，教授)，堀内弘之(助教授)，西文人(埼玉工大，助教授)が居た。

武田弘(1970－現在)

片山，定永に学び，助手，宮本正道助教授を経て竹内を継承した。鉱物多形の結晶学，回折対称の上昇を研究し，固体惑星物質の多形の鉱物学的研究を推進している。助手に留岡和重が居る。

床次正安(1981－現在)

伊藤，定永に学び，物性研で細谷資明の助手，阪大産研で森本信男の助教授を務めた後，定永を継承した。放射光の応用を目指す他，放射性鉱物稀土類鉱物を研究して放射性廃棄物処理に役立たせようとしている。

工学部

1885年に理学部から機械工学，土木工学，採鉱冶金学，応用化学と，造船学科が分離，工芸学部となった。また，工部省の工科大学校に土木学，機械学，電信学，造家学，実地化学，鉱山学，

冶金学の学科があり，これが文部省に移管されたのち，上記と合体して帝国大学工科大学となり，現在の工学部に成長して来た。中でも，冶金学科(後の金属工学科，金属材料学科)は結晶学と深い関係があった。また，1963年に応用物理学科が改組拡充されてできた物理工学科には回折結晶学を主とする講座がある。

工学部冶金学科

志村繁隆(1925－48)

1930年頃から金属材料の研究にX線回折装置を導入し，鉄マンガン合金の定量分析，セメンタイトの構造の研究などを行い，放射線工学講座を担任，X線の応用研究を広く推進し，後には工学部総合試験所に各種のX線電子線機器を設置した。

五弓勇雄(1942－75)

塑性加工および熱処理の各種工程における結晶組織の変化，ことに結晶集合組織をX線極点図法などによって研究し，各種の金属材料の特性の改良や新材料を開発した。志村を継承し，後に物理冶金学，金属加工学第三講座を担任した。学術会議会員として結晶研連に参加した。協力者に阿部秀夫(教授)，学生に大塚和弘(筑波大物質，教授)が居た。

橋口隆吉(1945－75)

結晶欠陥ことに転位の研究，照射損傷の分野の推進および内部摩擦の研究で名高い。製造冶金学第二，加工冶金学，金属材料学第二講座を担任した。

吉田鋪(1968－74)

広島大学理学部において金属結晶の塑性，加工硬化の研究を推進していたが，新しく開設された金属材料学第一講座に招かれた。超高圧高分解能電顕の設置に尽力した。

阿部秀夫(1953－85)

五弓に協力して方向性珪素鋼板などの成果を挙げ，さらに，新設の金属加工学第一，金属組織学，金属材料学第五講座を担任して低炭素鋼板の再結晶および集合組織の総合的研究等を行った。

工学部物理工学科

高良和武(1964－78)

教養学部在任の時期から，多結晶配置の光学系を用いる精度0.1秒を越す超精密X線測角技術を開発し，動力学的回折現象の解明や単結晶の微小歪みに関する研究を行った。また，強力なX線源の必要性に着目し，冨家和雄らとフォトン・ファクトリーを計画，高エネルギー物理学研究所放射光実験施設として実現，その初代施設長を務めた。助手に菊田惺志(教授)，高野幸男(東京理大基礎工，教授)，学生に橋爪弘雄(東工大工材研，助教授)，安藤正海(高エネ研放射光，教授)，中山貫(計量研，主任研究官)，吉村順一(山梨大工，助教授)，松下正(高エネ研放射光，教授)，飯田厚夫(高エネ研放射光，助教授)が居た。

菊田惺志(1979－現在)

高良和武に協力して，非対称反射を利用した平行X線束を実現し，軌道放射光の有用性を紹介した。一時生産研に移ったが再び工学部に戻り，動力学的回折実験を継続し，X線定在波法などによる表面の解析方法を研究している。助手に高橋敏男(東大物性研，助教授)が居た。

工学部電子工学科

西永頌(1983－現在)

有住徹弥に学び，電子材料の結晶育成に近代的結晶成長学の導入を試みた。豊橋技科大学から東大に招かれ，結晶成長の素過程の解明に務めている他，宇宙空間で得られる微弱重力下の結晶成長を研究している。

教養学部

教養学部は，1949年(昭和24年)に主として前期2年の課程を担当する学部として設立された。他の大学の前期課程を担当する部局と異なって東大では独立の一学部になっている。翌1950年に陣容が整い，自然科学科は6研究室(数学，物理学，化学，地学，生物学，図学)で構成された。結晶学者としては，地学の教授に片山信夫，助手に高野幸雄が，物理学の助教授に高木佐知夫，助手に細谷資明，鈴木皇が居り，まもなく藤本文範が加わる。その後，九大から高良和武が，物性研から藤原邦男が移るなど，結晶学の一大拠点となった。1962年には基礎科学科が設立され，翌々年から後期課程の学生も受け入れた。基礎科学科の構成は，物理3.5，化学3，生物1.5，数学1.5，地学0.5講座であった。なお，教養学部固有の大学院は，自然科学では1966年の相関理化学専門課程の設置まで存在しなかったが，教官が数物系研究科や理学系研究科を兼担していたので大学院学生の受け入れには支障がなかった。

教養学部地学教室

片山信夫(1949－71)

伊藤貞市のもとで，複円測角器(可視光)を駆使して多くの鉱物結晶を記載した。教養学部においては，ウラン資源の探査，理科教育の振興など，結晶学，鉱物学よりも広い範囲で活躍した。助手に高野幸雄(教授)，学生に加藤敏郎(山口大教養，教授)，武田弘(東大理，教授)が居た。

湊秀雄(1950－81)

伊藤に学ぶ。微小部分の発光分光分析法を黄鉄鉱等の鉱物試料に適用し，微量成分の空間分布のゆらぎを指摘した。粘土，ゼオライトおよび製鉄鉱滓の構成物質を熱分析と粉末回折法で研究した。

教養学部基礎科学科

高木佐知夫(1950－77)

電子線回折の温度散乱の理論を確立し，また，格子歪みのある結晶中の動力学理論を建設した。実験にも造詣が深く，多くの研究者に影響を与えた。結晶研連委員長，Acta Cryst. の co-editor の他，学園紛争の最中の評議員，その後の学部長としても活躍した。草創期の自然科学科から基礎科学科設立後までの助手に，鈴木皇(上智大理工，教授)，細谷資明(東大物性研，教授)，藤本文範(阪大産研，教授)，石田興太郎(東京理科大理工，教授)が居た。

高野幸雄(1962－85)

伊藤貞市に学ぶ。基礎科学科の創設時から高木の固体物理の講座に属して地学の半講座を受け持ち，後に教授となる。X線による鉱物結晶の構造解析，結晶投影の作図法，双晶の形態の分類などの他，周期率表の新しい表現法を発表した。助手に河原昭(岡山大理，教授)，西田孝(千葉大教養，教授)，宮本正道(講師)が居た。

教養学部物理学教室

高良和武(1953－64)　　工学部参照。

助手に，中野滋(千葉大理，教授)，菊田惺志(東大工，教授)が居た。

藤本文範(1960－88)

初期には電子線回折を専門としていたが，高速イオン線束の実験等，いわゆる物性実験の範囲を越えて活躍した。チャンネリング現象は，従来イオンが先ず試料表面の原子に散乱され，引き続き内部ないし深部で多数回散乱されるとの描像で理解されることが多かったが，ボルマン効果と同様の結晶による回折現象としての物理像を確立した。助手に浦上沢之(岡山理科大教養，教授)が居た。

藤原邦男(1964－現在)

小川四郎に学び，物性研で三宅静雄の助手として電子線回折に従事，教養学部では，陽電子消

滅の角相関の実験で結晶内の電子の運動量分布(フェルミ面の形状)を直視している。また，そのγ線の結晶による回折現象を発見した。

薬学部

薬学部の源流は東大創立の時点の製薬学科まで遡れるが，独立の学部となったのは1958年である。結晶学の知識は必須と思われるが，当時は選択科目の鉱物学で結晶光学を講じる程度に過ぎなかった。しかし，有機化合物の構造研究に回折結晶学の役割が増大するに伴い，東大を始めとして京大，阪大の薬学部に関係講座が置かれるようになった。近年はさらに分子の三次元構造と生物活性の関係が注目を集めている。

薬学部薬品物理分析学教室

飯高洋一(1961－88)

伊藤貞市に学ぶ。理学部鉱物学教室の助手の頃から，計数管を駆使して迅速かつ正確なX線の強度測定を行い，また，圧電効果の極めて敏感な検出器を製作して極性結晶の対称性の決定の強力な武器とした。鉱物結晶の他，グリシンの構造を解析した。薬学部では坪井正道の助教授として，また後に新設の薬品物理分析学講座の教授として，多くの有機化合物，金属錯体，抗生物質，蛋白質，核酸類の構造を明らかにした。東大の評議員や大型計算機センター長を勤めた。桜井敏雄と共に我が国における結晶学の為の計算機の利用と普及の父である。助手に三井幸雄，板井昭子，中村和郎が居る。学生に佐藤能雅(高エネ研放射光，助教授)が居た。

5．東京工業大学

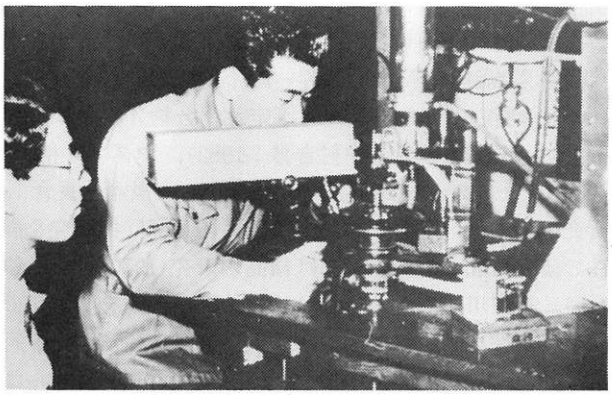
長　倉　繁　麿

東京工業大学は1929年に東京高等工業学校を母体として誕生し今日に至っているが，大学規模の拡大と共に結晶学研究も盛んとなった。1986年現在，理学部では物理学科及び天然物化学研究施設，工学部では金属工学科及び無機材料工学科，附置研究所では，工業材料研究所が中心となって，基礎・応用両分野にわたり活発な研究が行われている。

(1)　無機材料工学科を中心とした研究

無機材料工学科(前窯業学科)を中心とし，化学工学科(前応用化学科)や工業材料研究所(前窯業研究所)などで無機材料の結晶学的研究が行われている。1951年，山内俊吉は国産第1号のX線回折装置(理学電機製)を購入して研究を開始し，以後，1955年までの間に，近藤連一，鈴木弘茂らと共同してセメントや耐火物の研究を行った。河嶋千尋，田賀井秀夫，清浦雷作，素木洋一，宗宮重行らも無機材料研究に粉末X線回折法を利用した。

1944年頃から岩井津一，山田久夫らは粘土鉱物のX線回折研究に着手し，1948年頃に浜野健也が，1952年頃に宇田川重行がこれに加わった。岩井らは1951年に我が国で最初の粉末X線回折計(第1図)を作製し，後に理学電機はこの装置を参考としてガイガーフレックスを製造・市販した。それ以来，粘土鉱物の窯業原料の研究にX線粉末回折法は必須の手段となった。



第1図　我が国最初の粉末X線回折計
写真の人物は当時学生であった各務芳樹(左)と内田健治(右)。

1944年頃より久保輝一郎は石坂正綱らと共に粉末法を無機化合物の同定に利用する研究を開始し，1955年，加藤誠軌と共に「粉末X線回折による化学分析」を出版し，各分野の研究者に多大の便宜を与えた。また，1950年頃には神力喜一と $BaTiO_3$ の研究を行い，1951年には高温X線回折カメラを試作，1960年頃には加藤と共に高温X線回折計を試作して固相反応の研究を行った。更に，谷口雅男と共同で触媒研究も行った。触媒研究は崎川範行によっても行われた。舟木好右衛門もまたX線回折計を研究に利用し成果をあげた。

1960年頃から無機材料工学科の各研究室はX線回折装置を設置して無機材料研究に利用しているが，加藤・水谷惟恭研究室では，遷移金属複酸化物の非化学量論性，複酸化物セラミックス単結晶の育成や構造解析，窒化物セラミックスの研究，高温X線回折法による構造と反応の研究などが行われており，また宇田川・井川博行の研究室では，X線回折法のほか浦部和順らにより電子顕微鏡を用いた無機材料の微細構造研究も行われている。

(2)　金属工学科における研究

金属工学科における結晶学研究は1942年桶谷繁雄が東大冶金学科より移ってきたときに始まる。桶谷は1935年フランスに留学し，J. J. Trillat の下で電子回折を学び，金箔加工の研究などで先駆的業績をあげていたが，1949年再度フランスに留学し，Trillat と共に鉄炭化物薄膜の研究を行い，電子回折の金属学への応用の道を開いた。

1948年，長倉繁麿が桶谷研究室に入り，桶谷と共に Ni，Fe，Co の炭化物の電子回折による研究(1953－62)を行った。1957年長倉は我が国ではじめて電子回折フーリエ構造解析を行った。その後菊池實らの協力を得て各種遷移金属炭化物の研究，マルテンサイト薄膜の研究，交流電孤真空蒸着法の研究など(1962－66)を行った。

金属炭化物の研究は炭素鋼の焼戻機構の結晶学的研究(1962－86)へと発展し，詳細な研究が行われた。この研究には人見茂，弘津禎彦，白石和男，楠(旧姓豊島)美智子，鈴木俊明，中村吉男が順次参加した。この研究には1970年頃の200 kV 電子顕微鏡の導入を嚆矢とし，高分解能100 kV 電顕，200 kV 電顕の導入と，1982年に本庄五郎・長倉らの努力によって設置された学内共同利用機器である超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡の利用が威力を発揮した。

電子回折規則格子反射強度測定による Mo_2C, Fe や Mn の窒化物の電子状態の研究(1966－74)が長倉・菊池・大塚信雄・種橋清志によって行われ，非金属原子が負のイオン化状態にあることが示された。この方法は弘津らによってマグネリ相 V_7O_{13} や V_6O_{11} の電子状態研究(1974)に応用

された。

以上の他なされた主要な電子線による研究としては次のものがある。金・銀単結晶蒸着厚膜の構造と塑性の研究(深町正利・若島健司・長倉；1967－72)，Ag-Cu, Al-Cu 系液体急冷合金の研究(長倉・戸山征二・藤永保夫・桶谷；1966－1968)，不定比化合物 TiN_x の研究(大塚・中村斉・長倉)，禁制反射の電顕構造像への影響(長倉・中村吉男；1982)，マグネリ相 V_6O_{13} の研究(大野俊之・中村吉男・長倉；1985)，ウスタイト $Fe_{1-x}O$ の構造研究(石黒孝・長倉；1982－85)。

1964年，入戸野修が研究に参加し，長倉と共に金属結晶のX線回折研究を開始し，トポグラフ法で銅ひげ結晶の完全性の研究(1969)，銅合金ひげ結晶の研究(1970－76)，銅ひげ結晶の塑性変形の研究(1971)などを行い，長谷川博理と共に銅ひげ結晶成長機構を明らかにし(1977)，また山岸浩利と共に銅ひげ結晶の完全性を利用して銅の原子構造因子の精密測定を行った(1979)。浜村賢治らは TiCx ひげ結晶の研究(1974－76)を行った。一方，近浦吉則・長倉らは鉄ひげ結晶を用いてトポグラフ法による磁区構造の研究や格子欠陥の研究，磁壁の傾きと磁歪の関係，Ni 板結晶の研究(1971－74)を行い成果をあげた。

X線トポグラフ法を基幹としたX線回折による金属結晶の研究は1975年ごろより入戸野を中心として進展し，単結晶育成と評価や格子歪の研究，In 基合金の形状記憶機構の研究(小山泰正ら，1975－現在)などで成果をあげている。こうした研究には超高真空微焦点X線発生装置(高木ミエ子；1965)が活用された。

1986年長倉が退官し，研究室は入戸野によって引継がれ，現在，小山，中村と共にX線，電子線を用いた金属その他の材料の結晶学的研究が行なわれている。

(3)　物理学科における研究

1949年，三宅静雄は本庄五郎・高木ミエ子と共に小林理研より東京工業大学に移り，星埜禎男も加わって三宅・本庄研究室が創設された。これが物理学科における結晶学研究の始まりである。以後，研究室の名称は三宅・本庄(1949－59)から，本庄・星埜(1959－60)，本庄・高木(1960－72)，本庄・八木(1972－79)と高木(1972－79)，八木・高柳(1979－88)と変ったが，現在に至るまでこの研究室は我が国における結晶学研究の中心の一つとして常に先導的研究を行っている。

三宅・本庄研究室では，鈴木和郎・三宅は $NaCl\text{-}CaCl_2$ や $NaCl\text{-}CdCl_2$ 混晶のX線回折研究，星埜・三宅は CuI や AgI などの超イオン導電体のX線回折研究を行い，さらに沢口悦郎・間庭秀世・星埜・白根元・鈴木は各種の強誘電体，反強誘電体のX線回折研究を行った。また星埜・三宅は回転対陰極X線発生装置を試作した。本庄・美浜和弘は MgO 煙結晶の電子線複屈折と異常吸収の研究，高木・三宅は低融点金属の過冷却の電子回折研究，神戸恭三郎・高木・三宅は動力学的電子回折現象(表面波共鳴)，富田隆詮・本庄は SiC の長周期構造のX線回折研究，北村則久・本庄らは粘土鉱物の電子回折・電子顕微鏡による研究，島岡公司・本庄は立方晶氷の電子回折フーリエ解析による研究，柏瀬和司・北村・原田仁平・本庄は H_2S の構造と相転移の研究，北村・本庄は電子回折強度の加速電圧依存性の研究を行った。また，高電圧高分解能電子回折装置，試料加熱・冷却装置，電子回折強度測定用セクター，電顕ゴニオメーターや試料冷却装置などが開発された。

三宅が東大物性研に移り(1959)，星埜もまた東大物性研に移り(1960)，本庄・高木研が創設された。電子線関係では，田中通義・本庄らが $BaTiO_3$ の研究(1964－67)，八木克道・本庄が $NaCl\text{-}CaCl_2$ 混晶の電顕による研究(1961－67)，八木・小林国男・高柳邦夫・松下嘉明・本庄らが蒸着薄膜結晶モードのその場電顕観察(1967－78)を行った。1961年，150 kV 電顕の開発が行われ，これに He ステージ，蒸着装置などの附属装置が付加された(1962－78)，また，シネフィルム法による動的観察において分解能17 Åが達成された。X線関係では，原田・小寺士郎・石田宏一・本庄は

$BaTiO_3$，$NaNbO_3$，水晶などについて散慢散乱，相転移，ソフトフォノンモードの研究(1966－74)を行った。高木はX線トポグラフィ研究を開始し，超高真空・微焦点X線発生装置や高分解能ラングカメラを製作し(1963－75)，鈴木茂雄らと共に$NaNO_2$の分域構造の研究(1963－75)を，田中京子・磯前誠一・渡辺博士らと共にTGSや水晶の研究(1966－73)を行った。

1972年，研究室が本庄・八木研究室と高木研究室に分れ，前者では電子線関係の研究が，後者ではX線関係の研究が行われるようになった。本庄・八木研では，1974年に100 kV電顕の試料室周りの超高真空化に成功し，VTR記録，その場蒸着装置，液体Heクライオなどの付属装置の充実により，超高真空電顕による清浄表面研究が可能となった。そして，高柳らは電顕内その場蒸着・その場観察法を発足させ(1974)，また八木・高柳・長我部信行・谷城康真・金森弘雄・本庄は清浄表面の反射電顕(REM)－透過電顕(PEM)観察法を開発し，薄膜・表面研究への道を開き，優れた研究(1977－現在)を行った。また，電顕用Eガンやイオンスパッタガンも開発された(1976－80)。さらに，山本直紀・八木・本庄らは$BaTiO_3$，$Gd_2(MoO_4)_3$など強誘電体分域構造の研究(1972－79)を，山本・八木・本庄は$Sr_2Nb_2O_7$で不整合相，$Sr_2Ta_2O_7$で超格子構造を発見(1978－79)した。高木研究室では，X線トポグラフィ用回転対陰極X線発生装置が試作され，これを用いて鈴木・高木は$NaNO_2$のトポグラフィ研究(1972－78)を，河田洋・大久保賢一・高橋研・鈴木・高木は$BaTiO_3$やTGSの研究(1973－82)を押し進めた。

1979年，本庄と高木が共に退官し，八木・高柳研が生れた。1982年，本庄が中心となり長倉繁麿らの協力によって進められていた超高電圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡(日立製作所製)が全学共同利用機器(理学部所属)として長津田キャンパスに設置され，各種物質の結晶学的研究に利用されて偉力を発輝しはじめた。また，高柳らにより200 kV超高真空電顕の開発が進められている(1986～現在)。1980年以降，この研究室で現在までになされた研究には以下のものがある。表面吸着原子のREM-TEM研究(谷城ら)，Si(111)表面の7×7構造の解析(高柳・谷城ら，1984－85)，Siの酸化(清水紀嘉ら，1985－87)，超微粒子，表面構造の再配列(長谷川剛・五十嵐信行・小林ら)，水晶の相転移，Rb_2ZnCl_4や$A_2B_2O_7$系結晶の整合―不整合の研究(山本・津田一哉・沢入明弘・中村雅敏)など。

(4)　天然物化学研究施設における研究

1966年，大阪大学蛋白質研究所より笹田義夫が天然物化学研究施設に設置された構造化学部門に移った。このときからその研究室は東日本では数少ない化学系のX線結晶学研究室の一つとしての歩みを始め，構造・物性・反応の相関の研究を行いすぐれた成果をあげた。天然有機化合物の立体構造の決定，非ベンゼン系芳香族化合物などの理論有機化学上興味ある分子の精密構造解析(笹田・島内浩喬・衣幡晃一・塚田治道ら)，生体分子の相互認識機構解明のためのモデル結晶の解析(笹田・竹中章郎・滝本みどり・藤田茂雄ら)，更に動的現象への適用としてジオレフィン類の固相光重合のX線的研究(笹田・中西八郎ら)，コバロキシム誘導体の結晶相反応の発見とその組織的研究(大橋祐二・柳和利・粟原敏治・内田朗・笹田ら)などが主要な成果である。この研究室の出身者は協和醗酵，山之内製薬，帝人，三共，三菱化成などの企業でX線回折グループを創設し，あるいは参加して，企業の研究所におけるX線結晶学の有用性を示す業績をあげている。なお天然物化学研究施設は1986年に改組されて生命理学科となり，笹田は翌年退官して，研究室は田中信夫に引継がれた。

(5)　工業材料研究所における研究

1967年，岩井津一が無機材料工学科から工業材料研究所に移るとともに，瑪瑙のような低結晶質無機物，高温融体やガラスのような非晶質物質の構造に関するX線回折法による研究が，岩井

や森川日出貴により開始され，多くの酸化物や珪酸塩の構造が報告された。また，岩井は $MgCO_3 \cdot 3H_2O$，トパーズ，ダイアスポアのような加熱により分解する結晶にしばしば見られるトポタクチックな分解生成物の結晶成長についても単結晶X線回折法を用いて研究した。融体の構造や分解反応の研究を遂行する過程において，岩井は種々の型の試料加熱装置を作製した。それらのうち，プロパンと酸素の混合ガスを用いる微小ガス炎試料加熱装置は2300℃の高温に単結晶試料を加熱することができるものであった。

1972年，丸茂文幸が東大物性研究所より工業材料研究所に着任し，単結晶法による結晶構造解析が行われるようになった。丸茂は $Sr_2Nb_2O_7$，$Ba_2TiGe_2O_8$ のような酸化物強誘電体，強弾性体などの温度変化に伴う構造変化，遷移金属化合物結晶中の電子密度分布，結晶中のイオンの非調和熱振動等を単結晶X線回折法により研究した。電子密度分布の研究においては，三方対称に歪んだ八面体配位子場にある Fe^{2+} イオンの3d電子分布を調べ，配位子場が三方対称に歪んでいることの影響が電子分布に意外に大きく現われることを示した。また，丸茂はダイヤモンド・アンビル高圧装置を利用した超高圧下での単結晶構造解析，高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の液体・融体回折計の建設などを行った。

1982年，橋爪弘雄が東京大学工学部より工業材料研究所に着任し，ダイナミカルな効果を利用した研究やPSPCを利用した回折実験が行われるようになった。そして現在，前者では定在波を利用した表面，界面の研究や格子欠陥の研究が，後者ではPSPCにより求めた粉末回折データに基づくRietveld法による構造解析などが行われつつある。

以上のほか，セラミックスの分野で広く用いられている粉末回折法による物質の同定及び定量が岩井津一，佐多敏之，浜野健也など多くの所員により行われ，成果を修めて現在に至っている。

6．早稲田大学

市ノ川　竹　男

早稲田大学で結晶学に主流をおいた研究室は応用物理学科と資源工学科にあり，その開設は終戦後である。応用物理学科では上田隆三研究室が応用物理学科創設(昭和25年)と共に開設し，市ノ川竹男，小林謙三らが協力して，強誘電体の相転移に関するX線回折の研究が行われた。一方，資源工学科では今井直哉研究室を主体とした鉱物の組織と結晶学を主体とする研究が行われた。

このような，歴史的背景のもとに現在結晶学に関係する研究室の陣容，研究テーマ，設備は次のように発展している。

(1)　物理・応用物理学科

市ノ川竹男研究室

研究テーマは表面構造や表面解析を主体としている。低エネルギー電子回折を主軸に，表面電子顕微鏡をもちいたミクロな表面状態の解析が主流である。設備は超高真空表面解析装置(2台)，超高真空走査型電子顕微鏡(2台)，透過型電子顕微鏡(電子エネルギー損失分光器付)，光電子顕微鏡，走査型トンネル顕微鏡，イオン散乱装置(50 KeV～200 KeV)が働いており，大学院学生ら

総員20名の研究室である。

大槻義彦研究室

イオンと固体との相互作用を理論的に研究している。阻止能，デチャネリング，軌道放射等の基礎的な現象を量子論的に取扱っている。大学院学生ら12名の研究室である。

小林謙三研究室

研究テーマは結晶の光学活性とその応用に関するもので，不整合相転移，X線構造解析の精度向上，電気旋光効果に関する研究などが行われており，高感度結晶旋光計，高感度X線歪み計，X線回折計等が設備され，大学院学生等13名の研究室である。

上江洲由晃研究室

強誘電体の電気光学効果の発生メカニズム，不整合構造相転移のメカニズム及び蛋白質の相変化等の研究がなされていて，非線形光学定数測定装置，旋光分散測定装置，X線回折計，紫外可視分光光度計，X線回折計などの設備があり，大学院学生ら13名の研究室である。

千葉明夫研究室

研究テーマは高分子系の超分子構造や形態及び相転移によるそれらのマクロ及びミクロ構造の変化を小角度X線散乱法を用いて研究している。設備はX線回折装置，小角度X線散乱装置（2台）で大学院学生ら10名の研究室である。

(2) 資源工学科

今井直哉研究室

天然シリケート・ガーネットの結晶内微細構造に関する研究および粘土鉱物の結晶化学的研究を行っていて，設備はX線回折計(RAD)，X線マイクロアナライザーを用いている。助手1名大学院学生10名の研究室である。

大塚良平研究室

アパタイト，ゼオライトの単結晶を用いた構造解析が主流で，同時に粘土鉱物の結晶化学的研究が行われている。設備はX線回折計を用いており，助手1名，大学院学生ら15名の研究室である。

共通施設

(1) X線回折装置は昭和61年(私大研究装置整備費)から回転対陰極の高輝度X線発生装置と種々の回折計が設備され，全学的な共同利用施設として早大鋳物研究所に設置され，利用されている。

(2) 昭和59年(私大研究装置整備費)に2MeVのイオン加速器が設備されラザフォード散乱分析，PIX分析などが行われている。早大理工研内に設備され，外部からの依頼もうけている。

(3) 早大理工研内にはX線回折計が3台共同利用に設備されており，各研究室から来て利用されている。

7．慶應義塾大学

齊藤喜彦

1981年4月1日慶應義塾大学工学部は発展的に改組されて，理工学部となった。そうして理学部門のうちでもっとも基幹的と考えられる数学(数理科学)，物理学，化学の三学科が新設された。つづいて1985年4月から大学院理工学研究科が発足した。化学科発足の1年前――1980年4月に東北大学工学部より伊藤正時が，そして発足と同時に齊藤喜彦と大場茂が東大物性研究所より移った。齊藤は化学科主任教授として創設の業務に当った。

化学科の創設に際して，いろいろと大型の研究設備が購入されたが，その中には理学の4軸型自動X線回折計も含まれていた。新しい研究棟に回折計が入り，試運転を終って，作動しはじめたのは1982年4月中旬のことであった。続いて1983年度の文部省科学研究費によって試料冷却装置が入り，120±1Kで連続して回折強度測定が可能になった。X線回折計は塾内での共同利用を円滑に行うため，理工学部中央試験所の所属とし，自動X線回折計室が設けられた。現在室長は伊藤正時，幹事は大場茂である。装置は順調に稼動しており，例えば昭和60年度の回折計使用時間は3916時間であった。

齊藤，伊藤研究室においては，固有の研究課題である遷移金属錯体の電子密度分布の精密測定や亜硝酸塩類の構造決定あるいはゼオライトに収着した分子のX線回折による研究ばかりでなく、塾内外の研究者と協力して，金属錯体や有機化合物の構造決定も行っている。

8．関東甲信越地区

齊藤喜彦，笹田義夫

(1)　お茶の水女子大学

理学部化学教室に1985年，東京工業大学より大橋裕二が移り，コバロキシム誘導体の結晶相反応の研究を継続するとともに，混晶などのX線的研究を開始した。また1986年今野美智子がPurdue大学より帰って一般教育担当となり，蛋白質の構造解析を計画している。

(2)　埼玉大学

結晶学の日本における創世紀にはこの前身の浦和高等学校で向坂義太郎が活躍したが，その後富田隆詮がSiCの多形，欠陥やトポグラフなどを調べた。

(3)　静岡大学

1965年に文理学部が改組され人文学部と分かれた理学部では，構造物理化学講座の教授が柴田

周三で，1966年には小沼茂樹が東北大学より移った。翌1967年には山梨大学より飯島欣哉が着任した。ここでは気体電子回折およびX線結晶構造解析による分子構造の研究が行われている。電子回折では電荷移動型錯体やβ-ジケトンを配位した金属錯体がとりあげられており，結晶解析ではβ-ジケトン錯体が研究されている。ふつうβ-ジケトン配位子はπ電子が非局在化しているが，その配位の様式は多様であり，Mn錯体のようにπ電子が局在化している分子も存在することが明らかにされた。柴田は1988年定年により退官した。

(4) 千葉大学

1968年に文理学部が人文学部，理学部，教養部に改組されたが，理学部物理学科原子物理学講座に1969年東大教養学部から中野滋が着任し，翌1970年には実験物理学講座に大阪工業技術試験所より渡辺康義が移ってきた。1973年理学部極低温室が発足し，X線回折用クライオスタットの開発，吸収端波長におけるGeの異常吸収係数の測定など動力学的回折現象の研究が行われ，現在は超伝導薄膜の極低温における物性と構造の研究がなされている。また実験物理学講座では電子顕微鏡による希ガスの結晶成長の研究と観察が行われた。

(5) 電気通信大学

1966年より岩崎不二子が在職し，主として硫黄を含む有機化合物の結晶構造の研究を行い，硫黄原子の特異な結合性を明らかにしようとしている。また反応や機能性材料と構造の関係も調べている。1979年には4軸型X線回折計が設置された。

(6) 東京商船大学

物理教室に東京文理科大学出身の安中正一が在職し，格子振動による散漫散乱の精密測定，X線のポーラリゼーションの研究を行った。また物性研から十川銑一が着任した。

(7) 東京農工大学

工学部材料システム工学科に1983年大阪大学理学部高分子学科から茶谷陽三が移り機能性高分子材料の構造研究を，また1985年高分子工学科に奥山健二が着任して生体関連物質の構造解析を行っている。

(8) 防衛大学校

化学教室に1955年回折結晶学研究室が創設され，広川作太郎が1984年定年退職するまで主宰した。ナイロン塩，ピペラジン誘導体などの構造解析を行い，1971年4軸型自動X線回折装置を導入した。また1961年物理学教室に藤原武夫が着任し，1968年まで国内における粉末X線データ収集のための委員会で活躍した。

(9) 学習院大学

理学部物理学科で，大川章哉(1918～87)は都立大の福島栄之助とともにBragg-Nyeの結晶の泡模型について研究し，熱振動を考慮することによって転位の動的挙動を可視化することに成功した(1953～57)。引き続いて結晶成長を転位の再配列と捉えて雪の結晶成長の一般理論を発展させた(大川，黒田登志雄，1977)。1963年着任した小川智哉は，燐酸二水素アムモニウムなどの圧電結晶の電気光学的応用に当って，これら結晶の量産の必要から結晶成長を現象論的に記述する実験，理論の両面からの研究を行い，また結晶の特性評価のため光散乱トモグラフィーを開発した。

化学科では1949年の学科創設以来1977年まで吉田早苗がX線回折の実験教育を通じて研究活動の基礎をおいた。1966年に着任した村田好正は低速電子線回折，光電子分光などによる結晶の表面の研究を行い，またエネルギー分散型X線回折装置を開発して液体，柔粘性結晶における分子配向を調べ，また融解の前駆的構造変化を追究した。1976年村田が東大物性研に移ったので，翌年飯島孝夫が北海道大学から移って電子線及びX線回折による気体の構造決定や電子分布，電子相関の研究，また液体構造，溶液の濃度揺らぎを調べている。

⑽　神奈川工科大学

以前は幾徳工業大学と呼ばれていたが，1987年工業化学科に理化学研究所より伊藤徹三が移ってきて，研究室の開設を急いでいる。

⑾　埼玉工業大学

東京大学物性研究所から深町共栄が1976年電子工学教室に着任し，異常分散の研究などにSSDを応用する研究を行っており，最近X線共鳴散乱による干渉縞の検出に成功した。また1986年より西文人が東大鉱物学教室より移って研究を開始した。

⑿　城西大学

1981年に理学部，薬学部共通の機器センターに四軸型自動X線回折計が設置され宮前博が管理している。無機化学研究室（永田睨，宮前）では主として鉛の配位化合物の構造決定が行われており，また薬学部と共同で遷移金属錯体の研究がなされている。薬品物理化学研究室（川面博司，山田紘一）ではチオヘリセン誘導体の絶対配置に関する研究が進行中である。

⒀　上智大学

理工学部物理学教室に1962年鈴木皇が就任し，電子線のスピン偏極やX線分光学，特にコンプトン散乱に関する研究が進められている。

⒁　東京理科大学

理工学部工業化学科で内田登喜子は各種の電荷移動錯体の構造と物性や大環状化合物の研究を行っている。Hilger-Wattsの自動回折計が1979年より1986年まで働いていたが，この年回転対陰極型X線発生装置を持った4軸型自動回折計に変わった。

1977年，東京大学教養学部から高木佐知夫と石田興太郎が着任し，回折の動力学的理論の基礎，X線トポグラフなどの研究を進めている。

⒂　東邦大学

理学部化学科に1972年東京学芸大学より団野隆暲が着任して固体物性，分子性結晶の研究グループをつくり，同年東大物性研から小林速男，山梨大学工学部から大西勲が参加した。小林は一次元及び二次元伝導性結晶の構造研究から出発し，分子性超伝導物質の合成，結晶解析を行っている。また大西は縮合多環芳香族化合物の分子構造を決定し，分子内立体障害を追及している。

⒃　日本大学

文理学部物理学教室に1958年宇野良清が理研から移り，酸化ニッケルなどの遷移金属一酸化物の粉末X線回折によって電子密度分布の研究を行い，また固体検出器を利用するエネルギー分散法によってGaPなどの粉末また無定形チタン酸鉛などの構造を調べている。1985年同学部応用地

学科に竹内慶夫が東大より移り，鉱物結晶学の研究を続けている。

⑰ 立教大学

理学部化学教室における結晶構造研究の歴史は長く写真法で強度測定を行っていた時代に遡ることが出来る。1971年中原勝儼らはロドクロム塩$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5 \cdot H_2O$および塩基性ロドクロム塩$[(NH_3)_5Cr(O)Cr(NH_3)_5]Cl_4 \cdot H_2O$の構造を決定しCr-(OH)-Crが154°であるのに対し，Cr-O-Crが直線であることを示した。翌年$NH_4[Co(SO_3)_2(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$の構造が決定され$SO_3^{2-}$の配位の有様が明らかにされた。1984年4軸型自動X線回折計が導入され研究の能率は大いに向上した。この研究室ではCo(III)のポリアミンキレート化合物における5員環と6員環の配座の相違に関して組織的な研究が行われている。

⑱ 青山学院大学

理工学部物理学科で1970年より秋光純が固体物性，構造の研究を行っている。

⑲ 山梨大学

工学部応用化学科に1963年小宮山好道が大阪市立大学より着任し，1968年病没するまで，人工鉱物の合成と結晶解析，コバルトおよび銅錯体の構造研究を行った。

⑳ 長岡技術科学大学

1976年に設立された長岡技術科学大学における結晶学研究は1980年に弘津禎彦が東京工大金属工学科より移ったときに始まる。弘津らはアモルファス合金構造の高分解能電顕による研究，Si_3N_4とNiとの接合界面の研究を行なっている。1985年石黒孝が，1986年長倉繁麿が東京工業大学金属工学科より移り，1987年には山本直紀が物理学科より移って，互に協力して高温超伝導酸化物の構造研究やCVDダイヤモンド薄膜の研究を高分解能電顕を用いて研究している。1988年には朽津耕三が化学科の教授として着任した。

㉑ 信州大学

呉祐吉は1953年阪大より繊維学部の教授に赴任し1977年まで，平林潔等と共に絹フィブロインの結晶化などを研究した。平林は1975年に東京農工大に転出した。またこの学部ではX線小角散乱等による高分子液晶の構造研究(飯塚英策)，絹繊維の微細組織の研究(奈倉正宣)などが行われている。教育学部には1986年に桜井敏雄が着任している。

9．名古屋大学

飼沼芳郎，原田仁平

名古屋大学における初期の結晶学の研究は，主として理学部物理学教室の上田良二研究室（五号館），化学教室の森野米三（六号館），工学部応用化学教室の野田稲吉などの研究室に端を発している。

上田は，昭和18年以来，電子回折（electron diffraction）を研究題目とするD研を主宰した。ここでは，電子回折の基礎と応用研究が行われ，電子顕微鏡像の解釈の基礎を与えた。また，実験と不可分な技術（金工，ガラス細工，真空技術など）を重視し，化学教室などとの連携にも留意し，電子回折装置の開発，電子顕微鏡の改良に貢献した。後年，東レ科学技術財団の助成を受け加速電圧500kVの電子顕微鏡を開発して，厚い試料の透過を可能にした。これは，現在の電子光学研究施設における超高電圧100万ボルト電子顕微鏡への発展の基になっている。

上田のもとでは，紀本和男，吉岡英，阿部隆治，飼沼芳郎，加藤範夫，杉浦義一，井野正，深野泰茂，市ノ川竹男，森本英武などが次々に働いた。その後，上垣戸修己，神谷芳弘，林光彦，和田伸彦，中井靖男が学んだ。

上田はこれらの人々の研究を指導したほか，初期には東京工業大学の三宅静雄との共同研究として，電子回折におけるフリーデル則からの反則についての実験及び理論の研究を行った。この研究は両氏の指導のもとに当時九州大学にいた高良和武によって本格的な動力学的理論に発展させられた。国内に電子顕微鏡が普及しはじめた頃，日立中研の光石・長崎の電顕写真にヒントを得，上田はモアレ像についての研究を進めた。また当時，京都工芸繊維大学の橋本初次郎の観察したモアレ像中にみられる転位像は，一方の結晶内に存在する格子転位によるものであることを飼沼の協力を得て示した。間接的ではあるが，格子転位を観察した最初の研究である。上田は，電子顕微鏡における結像について論じ，超高電圧電子顕微鏡の開発を行い，野々山（故人）と臨界電圧効果を発見した。この研究は東北大学の渡辺伝次郎らの協力を得て構造因子の測定へと発展した。

紀本は，戦時下赤外線検出体として用いられた亜鉛すすの研究を初期に行った。この実験は，後年の低圧不活性気体中で金属を蒸発したときに生ずる超微粒子について名大グループが行った一連の研究の基礎となったものである。吉岡，阿部は，鉄錆についての電子回折的な研究を行った。吉岡は特に電子回折法を用いて緑色錆の結晶構造を決定した。その後，X線のブラッグ反射付近での異常吸収について研究をし，やがて電子に対する複素電位の研究に発展させ，非弾性散乱及び熱散漫散乱の反作用として，いわゆる吉岡項を与える概念を導いた。電子回折において忘れることのできない重要な貢献である。

加藤は，電子回折における格子定数の精密決定についての研究を皮切りに，電子回折の動力学的理論を多面体の場合に拡張する研究を行い，国外，国内（本庄，美浜）の高分解能電子回折の回折斑点の分裂を説明した。また，電子顕微鏡像の等厚干渉縞の理論を与えた。これらの仕事は，前に述べた高良の研究と共に回折の動力学的な理論が，国内外において復活し流行する先駆けとなった。飼沼は，輝水鉛鉱の面上における面心立方金属の方位配列を電子回折法を用いて調べる研究を行った。その後，電子の非弾性散乱を摂動論によって論じ，菊池像の本格的理論を確立した。我が国で発見された菊池像についての正しい解釈が飼沼によってなされた訳である。最近こ

れに対応する像をX線回折についても求める基礎となった。

杉浦は，真空技術について研究し，上田研究室における回折装置の製作を容易なものとした。続いて井野は，後述の森野研究室と協力して回転セクター付き電子回折カメラを製作し，気体・非晶質による電子回折実験の我が国における水準の向上に重要な寄与をした。この時期には，朽津耕三，村田好正等も名大に留学している。また，深野と早稲田大学の市ノ川は，高分解能電子回折カメラを製作し，電子回折斑点及び菊池像の副極大を見出した。

森本は，セクター付き電子回折カメラを用い，紀本が初期に研究した面心立方金属の蒸着膜の研究を行い，その電子線散乱強度を精密測定し，動径分布関数を求めて，徹底的な分析を行った。また，IUCrのプロジェクトとして国際的に市販されているX線フィルムの性能を詳細に評価し，国際的にも高く評価された。

化学教室の森野研究室は，上田研究室より，狭い中庭を隔てた理学部六号館にあった，上田および木村雅男，藍原有敬らと共に，気体電子回折装置をつくり，四塩化炭素，クロロフォルムなど，簡単な化合物についての回折実験を行い，これらの分子構造を解析している。森野が東京大学に転出した後，化学教室には，田仲二朗が昭和40年に着任し，ノニウスの4軸型自動X線回折装置を設置した。それを用いて単結晶による構造解析が行われるようになった。この装置を用いてインシュリンの高分解能構造解析が坂部知平，坂部貴和子によって完成し，1971年，京都で開かれた国際結晶学連合総会ではその結果が一つの大きなトピックスとなった。坂部は更に，超強力X線発生装置(加藤，井村らによる)が設置されると，それを利用した高分解能の構造解析を進めたが，現在高エネルギー研究所，放射光実験施設に移って，放射光による実験研究を進めている。

一方，工学部では応用化学教室の野田稲吉が住吉義博，仲重治，潮真澄，大門信利らと人工雲母の育成に初めて成功し，また稲垣道夫らと黒鉛電極の研究も行った。X線回折による構造解析の重要性を強調し，ノレルコX線回折装置を導入した。これは，現在の強力X線回折実験室の諸装置の前身ともいえる設備である。また，野田の努力により，人工結晶施設が名古屋大学工学部に設置され，高木豊，石橋善弘による誘電体結晶の育成と，その物性研究，そして仲重治，平野貫一による水熱合成による単結晶育成の研究へと受け継がれている。

理学部で上田が開いた研究室は，その後，名古屋大学内の他学部に発展した。紀本，深野は教養部に席を移し，西田功の協力で，電子顕微鏡を用いた超微粒子の研究を発展させた。超微粒子研究の名古屋グループの一つの柱である。飼沼も教養部に移り，柏瀬和司の協力を得て，X線回折の研究室を開設し，フォノン散乱，菊池線の基礎研究を進めた。現在柏瀬に受け継がれている研究室である。

また，加藤は小林理研，そしてハーバード大学(米)，及びブリストル大学(英)でラング博士と共にラング法の開発，X線におけるペンデル干渉縞の実験並びに理論研究を進めた。その後昭和36年，加藤は上田・武田らの尽力により創設された応用物理学教室(工学部)に戻った。そこで，美浜和弘を迎えて結晶成長と回折結晶学の研究室を開いた。この研究室は昭和44年上田良二が理学部より転任し，45年原田仁平が東京工業大学より着任して電子線を中心とした上田，美浜の研究室とX線回折を中心とした加藤，原田の研究室に発展した。

加藤範夫の研究室では，加藤の球面波理論にもとずいて予測される種々の回折効果の理論研究，及び実験的検証(構造因子の精密測定)が進められた。これらの研究室に協力，活躍したのは栗山秀夫(故人)，服部浩之，安藤義則，本間茂，片川武，種村栄，山本勝久，坂　貴，竹田武弘，等の他，多くの大学院学生である。結晶成長ではNaClウィスカーの成長過程を種々の条件下で観察する研究が七里公毅によって進められた。また池野進らとの研究はラング法を結晶成長の研究に導入する先駆けとなった。加藤は昭和53年，工学部に結晶材料工学専攻科を創設して移り，主と

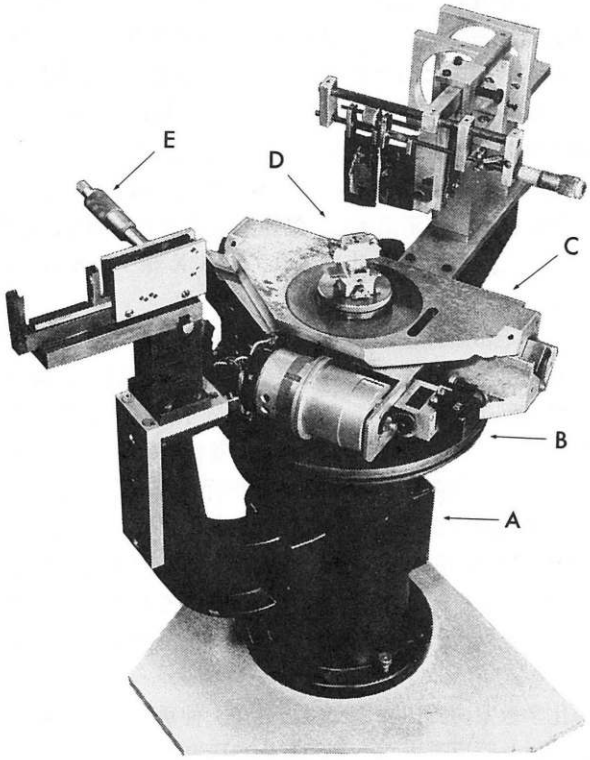


写真1は古いラング・カメラである。名大加藤研究室の片隅に同じような2つのスペクトロメーターと一緒に永い間放置されていた物である。昭和61年、加藤先生が御退官になったとき、お預かりし，その内の1つを磨きだした物である。どの部分も動きが非常にスムースで，まだまだ此のままでも使えそうな装置である。基礎になる部分(A)は鉄製の鋳物で出来ていて，その上に非常に精巧に作られている真ちゅう製の ω と 2θ テーブル(B)があり，“理化学研究所…”のプレートが張られている。しかし，カウンター・アームや ω ーテーブル上に乗っている1軸送りの試料台(C)は共に軽合金（ジュラルミン）で出来ている。試料台の裏側には米国製のマイクロメーターが取り付けられていて，それをモーターで動かし1軸方向に試料台を移動させる機構になっている。この試料台の上には CHARLES SUPPER CO. の刻印のあるゴニオメーター・ヘッド(D)が取り付けられている。ガタが少しも無い出来の良いものである。その他，マイクロメーター(E)を用いて入射と出射側のスリット幅を加減できるようになっている。このデザインは多少違う所があるので，後日改良したと思われる。残念ながらフイルム・カセットは残っていない。古いスペクトロメーターにラング・カメラ用の試料台を後から取り付けたものであることが直ぐにわかる。

この装置は次ぎの様な歴史を持った物であることが判った。三宅静雄先生が小林理学研究所におられた頃，お使いになっていた物で，その後，加藤範夫先生がやはり小林理研に在籍中に2一結晶用分光器としてお使いになり，さらに先生と共にハーバード大学に運ばれ，其処でラング先生によってラング・カメラに改良された。ペンデル縞や轉位の直接観察の研究に用いられた後，再び加藤先生と共に名古屋に持ち帰られた装置であるとのことである。このように大変由緒ある装置であり，私の研究室に保存してある。

名大　原田仁平

して超強力X線発生装置を利用した研究を行い，郷原寿一，李英法(中国・吉林省)と水晶の α-β 相転移において非整合の中間相を見いだした。原田仁平は，応用物理教室に残って研究室を受け継ぎ，初期には坂田誠の協力で結晶構造解析における熱散漫散乱補正の研究を行い，続いて大嶋建一，柏原泰治らと乱れを持った結晶系スピン・グラスの局所構造を散漫散乱から求め，また，超格子反射を解析して原子間の相関や表面・界面の構造を調べる研究に発展させている。

一方，上田，美浜の研究室では電子顕微鏡を中心とし，高分解能像の真の意味，超微粒子の結晶成長と晶へきの研究が進められた。超微粒子名古屋グループのもう一つの柱である。そして，後進の研究者が多数育成された。一宮彪彦，有井達夫，八谷繁樹，田中信夫，斉藤弥八，等がい

る。この研究室は，美浜に受け継がれて現在に至っている。上田は名古屋大学を退官後，名城大学に移り，飯島澄男らと超微粒子の研究を続けた。

工学部，金属鉄鋼学教室には，井村徹が昭和42年着任して，電子顕微鏡を用いた研究に，X線回折のラングトポグラフ法を併用し，金属の塑性を理解する基礎研究を始めた。超高圧電子顕微鏡，及び超強力X線発生装置を用いて，種々の条件下で転移の運動をその場観察している。また，同研究室の製作した映画“生きている金属”は，教育映画として高い評価を受けている。更に昭和49年，芦田玉一が，大阪大学蛋白質研究所より応用化学教室に着任し，タンパク質構造解析の本格的な研究室が開設された。名古屋大学における回折結晶学の幅が広がったと言える。

名古屋大学の結晶学を語るとき，先に述べた高圧100万ボルト電子顕微鏡（昭和48年度設置）及び100万ボルト走査透過型電子顕微鏡（昭和58年度設置）の設置は重要な意味を持っている。電子顕微鏡を手段としている研究者が，一丸となってその設置に努力した結果であることは言うまでもないが，工学部，電子工学教室の榊米一郎，丸勢進の研究室において光源系，レンズ系など電子光学の基礎研究が進められ，その成果に支えられているものである。

10. 金沢大学及び北陸地区

松　本　崧　生

(1) 金沢大学

北陸での結晶学の歩みで，金沢大学名誉教授市川渡先生の御尊父，市川新松翁を忘れることはできない。翁は山梨県の師範に奉職中，東京大学，地質調査所，和田標本を見て，結晶に対する美的観念を深く脳裡に刻んで，1906年，水晶球を弗酸中に浸し，蝕像を見出した。1907年家郷よりの要請で退職帰郷し，福井県の自宅で各種鉱物の蝕像の研究を続けた。アメリカのDanaの要請により，American Journal of Scienceに数篇，また第12回万国地質学会（1913年，カナダ）には，カナダ政府から招聘状を受け16篇の論文を送付した。1915年，武生の一部落に鉱物研究室を設立し，営々孜々と行なった翁の苦斗の蝕像の研究[1]は，残念乍ら国内では開花せず，外国で発展した。

金沢大学の前身，旧第四高等学校では，X線管がアメリカより輸入され，X線発生実験が行なわれたらしい。1950年，東京大学鉱物学教室より，金沢大学地学教室へ着任した杉浦精治は，実験施設充実に努めた。X線発生装置を望み，理学部長庄司彦六先生に直訴したが，「あなたは地学の方でしょう。地学の方なら山野を歩いて石ころを集めていればよいのではないですか。X線など必要ないでしょう」と言われたそうである。しかし，この言葉は逆説的発言であったらしく，その後まもなく1955年に，開放型X線発生装置，理学電機のDIF-5538が地学教室に納入された。次いで，物理科の竹村松男と，理学部へX線粉末回折計を購入した。これらの購入は，小角，広角のX線粉末回折実験による物質，特に粘土鉱物の同定が主目的であった。

1968年，スイス留学後，東京大学から金沢大学地学教室へ着任した松本崧生は，ワイセンベルグ，プリセッションカメラをそろえ，天然鉱物，ならびに合成結晶の単結晶実験を始めた。その後，東京教育大学（博士課程）出身の木原国昭も加わり，更にフィリップス4軸自動回折計もそろい，単結晶構造解析が本格的に行なわれるようになった。硫塩，珪酸塩鉱物等の解析とともに，

数理結晶学の研究も行なわれた。特に松本は，結晶軌道の研究を長年続けている。

教養部化学教室の丸芳十郎，関崎正夫，千田斉は，錯体と塩化鉄(III)—チオ尿素類反応化合物等の構造解析に取り組んでいる。

医学部の本陣良平(現在金沢大学長)は，1960年代から，光学顕微鏡，電子顕微鏡，X線回折法により，生体物質の結晶学的構造の解明を行った。共同研究者は，中村俊雄，山下利夫，高橋暁，嶋崎重一等である。本陣は，生体高分子，特に卵黄粒子配列の研究，ならびに神経髄鞘板層単位膜内の構造的研究で幾多の業績をあげ，数多くの賞を受賞した。

(文　献)

1)市川新松(1974)「日本産鉱物の蝕像に関する研究」，市川鉱物研究室

(2)　金沢医科大学

1974年，関西学院退官後の渡辺得之助(大阪大学名誉教授)は，松井正典をつれて，金沢医科大学化学教室に着任し，ギ酸塩その他の結晶構造解析を行なった。1987年渡辺は退職したが，松井は，結晶格子エネルギーの計算を続けている。

(3)　富山大学

1980年，杉田吉充が日立製作所より理学部物理学科に移り，1972年に京都大学理学部から移っていた岡部俊夫と共に研究室を創設した。杉田は主としてX線トポグラフ法によりSi単結晶の完全性の研究を行なっており，岡部は主として電顕法によりアモルファス合金の結晶化や高温超伝導酸化物の構造研究を行なっている。

11．京都大学

大　崎　健　次

京都大学理学部では，1920年ごろから物理学教室の石野又吉，吉田卯三郎両教授を中心としてX線スペクトル，X線回折の研究が始められ，主として金属における微結晶の配列をめぐる諸問題の研究が強力に進められて，藤原武夫(のち広島大理)，田中憲三(京大理)，田中晋輔(のち阪大工)，篠田軍治(のち阪大工)，平田秀樹(のち京大化研)，小島公平(のち阪大産研)，島津新一(のち島津製作所)，沢田昌雄(のち阪大理)，小藤甫(のち三菱鉱研，愛媛大工)など，多くの研究者がここから育った。

このほか吉田研究室では，セルローズのX線回折(朴哲在，松本徳智と)や，氷結晶のX線的研究(吉田，坪井省吾)も行われたが，1945年には吉田が新設の物性基礎論講座に移り，金属の加工に伴なう非晶化や再結晶などに関する理論的研究に傾いた。

同じ物理教室で，田中晋輔は上記の金属組織の研究を行なったほか，1923年いらいX線スペクトルの研究(塘仁三，奥野源次郎らと)を行ない，大阪大学に移った1929年ごろからは液体のX線的研究(辻皓，室善助らと)をも行なった。また河田末吉(のち京大工)はX線スペクトルとりわけ吸収端に関する研究を行ない，化学教室では平田秀樹(のち京大化研)が電鋳金属や電着金属の微

結晶組織の研究(小藤甫，田中嘉穂らと)を行い，地質学鉱物学教室では田久保実太郎が放射性元素含有鉱物のメタミクト化について研究した。

一方工学部では篠田軍治が主として金相学的な研究を行ない，桜田一郎は淵野桂六の協力を得て，天然及び加工繊維素のX線的研究，蒟蒻マンナンや米澱粉のX線的研究などを広く行なった。

これら先人の開拓的研究の後をうけて，現在，京都大学では工学部だけでも50台近くのX線回折装置及び蛍光X線装置が稼動し，金属組織ほか工学の各分野での応用が広く深く浸透している。なかでも冶金学科，金属加工学科では西村秀雄，高村仁一，長村光造，古川弘三らが合金の析出，格子欠陥と物性，放射線損傷などについて，高分子化学科では桜田のあと岡村誠三，中島章夫，伊勢典夫，浜田文将らが繊維高分子の構造と物性，高分子溶液の構造と物性，などについて研究を行なっている。

1945年，吉田研究室の後を継いだ田中憲三は，以前からの金属組織のX線回折研究のほかに，電子線回折による長鎖有機酸の分子配列の研究を行ない，また橋本初次郎(京都工繊大)の協力を得て，万能電子回折・顕微鏡の開発など，技術面での発展にも大きな貢献をした。また結晶学の面で田中に協力した万波通彦は工学部物理工学教室に移って，結晶表面に関する研究を行なっている。地鉱教室では，田久保が病没の後1954年から伊藤貞市(東大教授)が併任の，1959年から1961年の停年退官までは専任の教授として研究指導に当り，上田健夫，是川正顕，冨田克敏らが鉱物の結晶構造解析やメタミクト化に関するX線回折的研究を行なった。

1964年，薬学部に阪大理学部出身の大崎健次が着任し，真崎規夫，多賀徹らの協力を得て，京都大学における有機結晶構造解析の実質上のセンターを開設した。また1978年には理学部地鉱教室に阪大産研から東大理学部鉱物学教室出身の森本信男が，伊藤貞市の後任として着任し，北村雅夫の協力の下に，X線および高分解能電子顕微鏡を使って造岩鉱物の研究を行なった。

1986年には，理学部教授 浅井健次郎，工学部助教授 濱田文将らが中心となり，工学部当局の支援を受けて，文部省予算による超強力X線回折実験室(全学共同利用)が開設された。2次元のPSPCをもつ点収束小角散乱装置とEXAFS装置に重点を置いたのが特徴で，成果に期待がもたれる。

この他化学研究所では水渡英二，植田夏らの高分解能電子顕微回折研究と，小林恵之助が中心になった超高圧電子顕微鏡の利用の開拓が知られている。また全国共同利用の京都大学原子炉実験所もあるが，これについては別項(II．2．8)で扱われる。

12．大阪大学

笠井暢民，大崎健次

大阪大学におけるX線結晶学の教育と研究は，大阪市内中之島に開設された大阪帝国大学理学部に1933年教授として着任した仁田　勇により始められ，渡辺得之助等が仁田を助けた。一方，東野田の大阪工業大学は1933年第一回の卒業生を出した後，大阪帝国大学に編入されて工学部となったが，ここでは京都帝国大学でX線の教育を受けた教授田中晋輔，助教授篠田軍治(応用理学教室(工大時代は理科教室と呼称))等により始まった。1939年堺に設置された産業科学研究所では，金属材料部門に東北帝国大学でX線学を修得した助教授西山善次を迎え，1941年機器関係の

研究室に小島公平の着任をみてそれぞれX線関係の研究が発展して行った。

1939年大阪財界有志の拠金により理学部に発足した財団法人繊維科学研究所に於ては，呉　祐吉(後に大阪大学教授，信州大学教授)を主任に，久保輝一郎(後に東京工業大学教授)，永田三郎(後に神戸大学教授)，柿木二郎(後に大阪市立大学教授)，大橋達夫等によるX線や電子線による高分子固体構造の研究が始まった。

以下に，蛋白質研究所(別項記載)以外の部局を概観する*。

理学部

物理学科

沢田昌雄：　1933年3月京都大学より着任。X線発散スペクトル中の非図表線，X線吸収スペクトルの微細構造等，X線分光学の分野で系統的研究，及びX線分光器の改良，考案等に従事。なかでも，注目に値するのは，後年シンクロトロン放射光分光学で取上げられている幾つかの研究の試みを既に塘賢二郎(後に大阪府立大学教授)の協力で行っていたことである。又，沢田のもとで，X線回折の研究は主として桜井帰一(後に大阪教育大学教授)が，電子線回折の研究は柿木が行った。

渡辺得之助：　1933年化学科着任。仁田教授を助けてX線結晶解析の教育と研究に従事。1945年教授昇任，化学科より移籍，物理学第八(実験凝体学)講座を創設，大崎健次(後に京都大学教授)，山田安定，真崎規夫らと共に物性物理で興味を持たれた結晶の構造を研究，また化学科仁田研究室と協力して相転移に関連した結晶構造の研究に従事。1963年，新設の中性子物理学講座に移り，主に中性子回折による結晶物理学の研究を開始。1964年教養部に移籍(理学部併任)。1965年薬学部にX線回折関連の研究室創設(併任)。停年退官後，関西学院大学教授，後に金沢医科大学教授。

国富信彦：　1965年着任。東海村の日本原子力研究所JRR-3原子炉に東北大学及び原子力研究所と共同でTOG中性子回折装置を設置，さらに中性子偏極回折装置POLTO及び中性子分光器TUNSを利用して，初期には助教授山田安定，後期には助教授中井裕の協力により，主に金属及び合金の中性子回折及び散乱の研究を推進。

化学科

仁田　勇：　1932年3月大阪帝国大学創立委員。1933年3月着任。X線による結晶構造の決定を中心とし，熱力学的，電気的，光学的性質の研究を包含した結晶の物理化学的研究を行った。協力者，門下生の多くは各地の大学，研究所，企業等に奉職して結晶学研究の花を咲かせた(表)。停年退官後，関西学院大学に理学部を創設，化学科において新しくX線結晶学研究の場を開いた。日本学士院賞，文化勲章受賞。日本学士院会員，国際結晶学連合副会長。(主な業績についてはI．1．3回折結晶学の誕生と成長参照)。

呉　祐吉：　1935年着任(講師)，しばらくして(財)繊維科学研究所の主任となり，1940年新設された大阪大学独特の高分子化学の講座(化学第六講座)を担当，汎く高分子の構造，物性，反応の研究に従事。1948年退官，後に信州大学繊維学部教授に就任，絹の結晶化学の研究を広範囲に展開。停年退官後愛知学芸大学教授。

高分子学科

田所宏行：　1962年助教授，1964年教授昇任。茶谷陽三(後に東京農工大学教授)，小林雅通(後に大阪大学教授)，高橋泰洋等の協力によりX線回折，赤外吸収，ラマンスペクトル，及びエネルギー計算等の方法により，非常に多数の結晶性高分子の構造化学的研究を遂行。

---

*「大阪大学二十五年史」，「大阪大学五十年史」，及び「大阪大学工学部二十周年記念誌」を参考にした。

仁田　勇と門下生(大学，研究所関係者のみ記載)

仁田　勇
1933　(大阪大学理学部化学科に研究室創設，助手　渡辺得之助(後に大阪大学教授))
1935　桐山　良一(後に大阪大学教授，産業科学研究所)
1937　桜井　帰一(後に大阪教育大学教授)
1938　小田　　孜(後に大阪教育大学教授)
1941　田口　稲男(後に大阪大学教授，理学部)
　　広川作太郎(後に防衛大学校教授)
1942　角戸　正夫(後に大阪大学教授，蛋白質研究所及び工学部(一時併任)；姫路工業大学学長)
　　齊藤　喜彦(後に大阪市立大学教授，理学部を経て東京大学教授，物性研究所；慶応義塾大学教授，理工学部)
　　菅原　　忠(後に東北大学助教授金属材料研究所東京大学教授物性研究所)
1943　大崎　健次(後に京都大学教授，薬学部)
1944　島田　　章(後に大阪市立大学教授，理学部)
1945　塩野良之助(後に Leeds Univ. を経て Univ. of Pittsburg 教授)
1947　小川　和英(後に大阪大学教授，教養部)
　　岡谷　美治(後に Pennsylvania State College, IBM Thomas Watson Research Laboratory を経て State Univ. of New York, Storny Brook 教授)
　　小村　幸友(後に広島大学教授，理学部；広島工業大学教授)
　　冨家勇次郎(後に関西学院大学教授，理学部)
　　灰佐　雅夫(後に岡山大学教授，理学部)
1948　阿閉　正夫(後に Minesota Univ. Argonne National Laboratory を経て Northwestern 大学)
　　星埜　禎男(後に東京大学教授，物性研究所；筑波大学教授，物理工学系)
1949　桐山　秀子(後に神戸大学教授，理学部)
1951　笹田　義夫(後に東京工業大学教授，理学部)
　　田所　宏行(後に大阪大学教授，理学部)
　　中津　和三(後に関西学院大学教授，理学部)
1953　　冨田　研一(後に大阪大学教授，薬学部)(大学院博士課程1回)
1954　茶谷　陽三(後に東京農工大学教授，工学部)(大学院博士課程2回)
1955　芦田　玉一(後に名古屋大学教授，工学部)
　　高木　義人(後に大阪教育大学教授)
1956　金丸　文一(後に岡山大学教授を経て大阪大学教授，産業科学研究所)
　　真崎　規夫(後に京都大学助教授，薬学部)
1958　岩崎　　準(後に理化学研究所主任研究員)

薬学部

製薬化学科

冨田研一：　1965年助教授として蛋白質研究所より着任。併任教授の渡辺，続いて関　集三を助けて研究を開始，1976年教授昇任。医薬品を含む生体関連化合物を広く取上げ，X線結晶解析による分子構造決定，熱解析，分光学的方法による固体及び液体状態での構造，物性等の研究に従事。神経伝達物質GABA及び関連化合物の構造化学的研究，GABA受容体の抽出，結晶化や核酸及び関連化合物の分子構造決定並びにコンフォメーション解析及びシクロデキストリン包接化合物や糖を含む生物活性物質の構造化学的研究等がその例。藤原隆二(後に島根大学教授)，岡部亘雄，藤井敏等の協力があった。

工学部

応用化学科 ⟶石油化学科 ⟶応用精密化学科

角戸正夫：　1947年南方から復員。理学部第八講座(渡瀬武男教授，1949年工学部に移管，応用化学第五講座となる)に助手として着任，先ず，粉末X線回折を利用して群青の生成機構を解明，次いで笠井暢民を指導して電鍍光沢ニッケルのX線的研究に従事。その際，当時発生装置に余裕のあった大阪市立工業研究所のX線実験室を借り，シーラー管を使ってX線を発生，志村教授設計の粉末X線カメラ(理学電機製)を使用した。さらに，借り物の高圧トランス，寄せ集めの部品でX線発生装置を組立て，ジエチルシランジオールその他有機珪素化合物の単結晶X線構造解析を行った。其の後，1950年頃より準備していたX線小角散乱の基礎的研究を笠井等と共に行う一方，生体関連物質，合成高分子物質等の構造研究への応用を試み，特に延伸，放射線照射等によるポリエチレンの微細組織の変化を主としてX線広角回折，小角散乱を用いて検討。1959年大阪大学蛋白質研究所に転出(II. 2. 4「蛋白質研究所」の項参照)。1966年1月工学部物理化学講座の教授を併任(1969年3月迄)，笠井，安岡則武(後に姫路工業大学教授)，植木龍夫(後に基礎工学部助教授)等をスタッフとして触媒活性を持つ有機金属化合物の分子構造と触媒活性との関係を明らかにすべく，多くの有機金属化合物の結晶解析を行った。後に姫路工業大学学長(2期)。

笠井暢民：　1959年角戸の蛋白質研究所転出後，助手となり，高分子物質の微細組織研究のかたわら，渡瀬の後を継いだ大河原六郎(教授)に協力して有機錫化合物の結晶解析にも従事。1966年角戸の併任した新しい研究室に移籍，角戸を助けて有機パラジウム，有機アルミニュウム化合物等の結晶解析を行った。併任の解けた角戸の後を継ぎ，1970年教授昇任。従来の研究内容に加えて，化学反応性を主体にしながら，安岡，甲斐　泰(後に大阪大学助教授)，後に三木邦夫，さらに原田繁春，一時は田中信夫の協力を得て，複雑な有機化合物，高分子物質，更には巨大分子にも研究の対象を広げた。

冶金学科 ⟶冶金工学科 ⟶材料工学科
　　⟶金属工学科 ⟶材料物性工学科

稔野宗次：　多賀谷正義教授に協力してFe-Cr-Alの各二元系及び三元系合金の物理的性質並びにX線解析の研究を行い，1964年教授昇任。主に金属固溶体及び金属間化合物の構造と物性，マルテンサイト変態と形状記憶効果，電界イオン顕微鏡の金属への応用等の研究を行った。1988年停年退官。

藤田広志：　1967年着任。研究範囲を従来の金属及び合金の機械的性質の研究から広げて，構造敏感な材料の性質を格子欠陥物理学の立場から究明して，格子欠陥制御による材料の新しい機能の開発と性質の大幅な改良を目的とした研究に従事。1971年度に設置された300万ボルトの超高圧電子顕微鏡(学内共同)の整備，運営と各分野への応用開発に努力するとともに，材料における格子欠陥の動的研究に従事。大阪大学超高圧電子顕微鏡センター・センター長。

応用理学科 ──→精密工学科 ──→応用物理学科

田中晋輔：　1929年京都大学より着任。篠田と共にX線学を大阪大学工学部に導入。当時としては珍しかった金属X線管球を組立て，非晶質のX線回折，金属の拡散，二次X線，回折格子を使った軟X線の発生等の研究に従事。辻　皓，室　善助(後に愛知学芸大学教授)，篠田軍治，俣野仲次郎(後に九州大学教授)，奥野源次郎(後に大阪府立大学教授)等の協力を得た。

篠田軍治：　1929年京都大学より着任，1939年教授昇任。銅合金の焼鈍硬化，放射線計測，ミクロ分析装置の開発，電子分光法による表面物性等の研究を行い，可変時定数型X線回折計を製作，工業化した。天野嘉次(後に姫路工業大学教授)，永田三郎，鈴木達郎(後に大阪大学教授)，戸村光一，加藤　益(後に鳥取大学教授)，村田顕二(後に大阪府立大学教授)，志水隆一(後に大阪大学教授)等の協力を得た。1968年停年退官。

橋本初次郎：　篠田の後任として，1972年京都工芸繊維大学より着任。遠藤久満の協力により，超高圧電子顕微鏡法及び超高分解能電子顕微鏡法による像コントラストの研究を行い，結晶及び分子内の個々の原子の挙動を世界で初めて観察，記録する方法を確立。画像処理の方法を併用，これを発展させて固体物性の研究を推進。なお荷電ビーム固体表面の相互作用等の研究には主に志水隆一が従事。

鈴木達朗：　1946年から光電子のエネルギー測定による可視光，軟X線の分光を行い，一方では世界で初めて光学レンズの自動設計及び収差補正法を開発，ホログラフィー等の研究にも従事。

精密工学科

副島吉雄：　田中晋輔退官の後，1959年神戸大学より着任。山田朝治，新谷隆一(後に関西学院大学教授)，東　健策，中谷　登，奥田省吾等の協力により，X線，光学計測技術を応用した新しい材料物性実験法，科学計測機器の開発を行ない，広く流動光学の研究を推進。

山田朝治：　田中晋輔のもとで教育を受け，1968年教授昇任と共に，これまでのマクロな金属材料研究に，X線，電子線回折，電子顕微鏡，X線マイクロアナライザー等を導入，川辺の協力により，金属の疲労，再結晶，X線回折による残留応力測定，単粒引っ掻きによる摩擦摩耗の素過程，金属の延性破壊等の研究を推進。

川辺秀昭：　山田が副島の後を継承した後を継ぎ教授昇任。高村正治，ついで梅野正隆(後に大阪大学教授)の協力により，金属物理学並びに結晶学的立場から，主として結晶性材料の機械的性質や電気的性質と格子欠陥及び内部微細組織との関連を検討。その際，梅野はGe完全結晶の異常X線透過像に新しい現象を発見，これを解析。

通信工学科 ──→電子工学科

菅田英治：　1939年我国で初めて電子顕微鏡を製作，以来，電子顕微鏡の電子光学系，マイクロ波電子管の電子ビーム系とマイクロ波系，電界放出及び電界イオン顕微鏡によるタングステン表面での原子，分子の吸着及び結晶成長，低速電子線回折による金属の半導体表面の構造解析，電界放出型陰極の開発，熱源用電子ビーム系等，広範囲の研究に従事。寺田正純，中村勝吾，塙輝雄(何れも，後に大阪大学教授)等の協力があった。(1944年教授昇任，1971年停年退官)。

基礎工学部

物性工学科

藤田英一：　1963年日本原子力研究所より着任(1988年停年退官)。主として金属，合金の電子的，原子的構造と格子欠陥の研究を，電子顕微鏡，X線及び電子線回折，メスバウアー効果等を利用し，固体，液体の超急冷等によって推進。

川井直人：　1962～1979。在任中，超高圧発生装置の開発，超高圧下の物性物理学，地球内

部科学等の高圧科学の研究を，広岡公夫(後に富山大学教授)，沢岡　昭(後に東京工業大学教授)等と行い，また並行して古地磁気学，岩石磁気学の研究を広岡，安川克巳(後に神戸大学教授)等と協力して実施。またX線回折を利用した圧力スケールを確立した。

山田安定：　理学部(助教授)，教養部(教授)を経て，1981年着任。前任の教養部から引続いて，従来の静的な構造解析に時間の次元を加えた動的構造解析の分野の開拓を進めていたが，1986年東京大学物性研究所に転出。

生物工学科

三井利夫：　1969年北海道大学より着任。生体膜や筋肉のX線小角散乱による研究を植木龍夫助教授，若林克三，浜中俊明等の協力により精力的に推進。研究の性質上シンクロトロン放射光の利用も非常に活発である。初期の研究には，田中信夫(後に東京工業大学教授)や中村　浩(後に国立循環器病センター室長)が協力。

教養部

自然科学

物理学

小橋正喜：　錯体のX線吸収スペクトルへの化学結合の影響，さらに10～20Åの波長域の軟X線スペクトルの微細組織の検討を行った(1988年停年退官)。

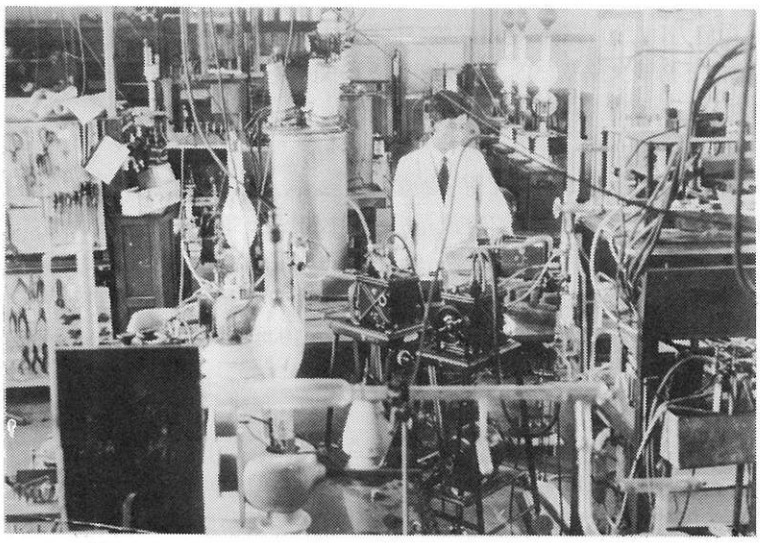
化学

小川和英：　1961年理学部から着任，1987年停年退官まで，多くの各種化合物のX線結晶解析を田村初江の協力を得て行った。

産業科学研究所

金属材料(物理)部門 ——→金属結晶部門

西山善次：　本多光太郎に学び，1939年東北大学より助教授として着任，1941年教授昇任。1965年停年退官迄，主として金属の相変態，熱処理，結晶塑性等の結晶物理学的研究を行った。なかでも，マンテンサイト相変態に関する結晶構造，結晶方位関係及び内部微細構造に関する研



阪大産研の西山善次（提供　佐藤進一）

究で有名である。新型回転対陰極X線管を考案，試作。西山の門下からは，下村保光(後に大阪府立大学教授)，山本政一(後に岐阜工業高等専門学校教授)，長島晋一(後に横浜国立大学教授)，佐藤進一(後に北海道大学教授)，藤田広志(後に大阪大学教授，超高圧電子顕微鏡センター長)等が輩出。

清水謙一：　西山のもとで，電子顕微鏡によるマルテンサイト変態の微視的研究を行っていたが，1966年西山の後を継ぎ，熱弾性型マルテンサイトの結晶学的並びに結晶工学的研究，さらには形状記憶材及び擬弾性材の方面に迄研究分野を拡張。清水のもとからは，岡　宗雄(後に鳥取大学教授)，大塚和弘(後に筑波大学教授)がそれぞれ独立。

合成無機材料部門

青　武雄：　窯業の研究分野の近代化に，偏光顕微鏡と粉末X線回折計を研究手法として導入。後に大阪窯業セメント㈱社長。

小泉光恵：　固体化学を基盤とするニューセラミックスの研究，特に高圧相における高圧安定相の合成，高圧下での単結晶育成等，高圧材料科学の研究を発展。

無機結晶材料部門

桐山良一：　1959年大阪大学理学部より着任。仁田の結晶に関する研究を基盤として，物性と化学反応性との関連を一貫して解明。特に，圧電体の結晶成長と電気的性質，特異な強誘電性を示す水和結晶，半導体性金属硫化物，と有機半導体，錯体等，水素結合と原子価状態に注目して研究を進展。桐山のもとから，金丸，河合，桐山秀子(後に神戸大学教授)等の人材が出た。角戸正夫，森本信男等と諮って，中断していた日本結晶学会学術大会を，日本結晶学会年会として復活，1973年第一回年会を大阪大学産業科学研究所で開催した。

河合七雄：　無機材料研究所より着任。桐山のもとで行っていた誘電体の格子欠陥と不純物，化合物半導体の金属イオンの原子価状態等の研究に加え，固体結晶，特に固体電解質の結晶化学的研究及びイオンの動的挙動等の研究を推進。

焼結電子材料部門 ⟶不定比結晶材料部門

森本信男：　東京大学理学部鉱物学教室より着任。当初，カルコゲン化合物の合成とそれらの物性を支配する重要な因子である化学組成の不定比性の結晶構造の関係を検討。床次正安(後に東京大学教授)，小藤吉郎(後に徳島大学教授)等の協力のもと，天然産の硫化物，珪酸塩の微弱な回折を超強力X線発生装置を用いて測定，超構造の解析を行う一方，分析電子顕微鏡の応用を試みた。さらに地殻構成の主要鉱物及び関連化合物の高圧相の構造を解析し，圧力，温度条件と結晶相の安定関係や相転移の機構を結晶化学的に追求したが，1979年京都大学に転出。

金丸文一：　1980年岡山大学より着任(教授)。森本の時代からの研究に加えて，新たに，非晶質合金や非晶酸化物，低次元化合物等の合成とキャラクタリゼーションに関する研究に従事。

蛋白質研究所(別項参照)

溶接工学研究所

化学反応部門

岩本信也：　1972年5月，工学部冶金学科より着任(教授)，以来，溶接化学反応，金属ーセラミックスの界面状態等をX線回折及び分光学的方法で解明している。

13. 関西・中国地区

中津和三，福代　誠，大崎健次

(1) 大阪市立大学

理学部物理学科

1949年4月に理工学部(現在は理学部と工学部に分離)が発足すると同時に，阪大繊維科学研究所から柿木二郎が赴任し，楠本健次(故人)，塙輝雄(のち阪大・工学部)，太田陸奥雄(のち岡山大・工学部)，片田欽也(のち大阪府立大・総合科学部)，小村幸友(のち広島大・理学部)らで研究室を構成し，一年遅れて，名大・上田研出身の井野正が加わり，非晶質薄膜の電子回折，積層不整に関する研究をおこなった。

1958年永澤耿(のち奈良女子大学・理学部)，1963年橋本文雄(のち岡山大学・工学部)と小寺悦子(旧姓岸田：のち神戸大学・教育学部)が，2年程して阪大から相神外司郎，東工大・本庄研出身の小寺士郎が加わり，一大研究グループを形成した。

柿木の定年退官後井野が教授になり，微小結晶の回折理論の研究を発展させた。井野の退官後，名大・加藤研出身の七里公毅が教授になった。

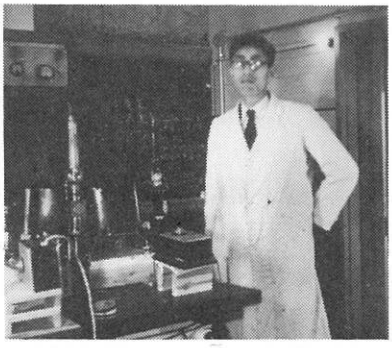
現在は七里と丸山稔が結晶成長機構の研究を，相神がみだれた結晶の構造解析を，小寺がアモルファスの構造解析を行っている。

理学部化学科

阪大・槌田研出身の黒谷寿雄が仁田研から齊藤喜彦を助教授に迎え，中原昭次，小山裕三の協力を得て，分析化学(改組後無機化学)部門に研究室を発足させ，当時分光法やその他の方法で決めることができなかったコバルト(III)錯体の構造の研究に本邦では初めてX線結晶解析法をとり入れ，研究に着手した。中原が阪大へ転出，小山がスイスへ転出し，後任に小宮山好道(旧姓谷戸：のち山梨大学)，中津和三，大井俊一郎が加わった。

齊藤らは$(+)_{589}$-$[Co(en)_3]_3$の絶対配置の決定を行った。これは錯塩では世界で最初のX線による絶対配置の決定である(I．3．6「絶対配置」の項を参照)。その後，齊藤，中津が工業物理化学(のち物理化学)部門に講座をもった。

齊藤・中津のあとに久司佳彦(のち広島大・理学部)，松本圭司が加わった。小宮山が山梨大へ転出，久司が広島大へ転出した。



黒谷寿雄教授昭和30年頃，扇町学舎時代

黒谷は定年退官後，岡山理科大へ移り，現在，同大学の学長を勤めている。

黒谷の後を大井が継いだ。その後，東北大出身の木下勇が加わった。

大井，松本，木下は多核錯体の金属間相互作用の研究を行っている。

齊藤はその後東大物性研に転出，後任に仁田研出身の島田章が赴任してきた。暫くして，中津が関学に転出した。島田は有機砒素化合物，有機珪素化合物の構造解析を行い，樋口泰一，福代誠が協力・継承し，広津建が加わった。島田の病没後，樋口は固相反応機構の解明，福

代は常温で液体のニトロベンゼンやアニリンの低温での結晶構造解析を，広津はシクロデキストリン―クラウンエーテル2重包接体の構造解析を，最近では樋口，広津は大腸菌アスパラギン酸アミノ酸転移酵素の構造解析へと進んでいる。

理学部地学科

東大理学部で定永両一に指導を受けた相川信之は珪酸塩鉱物の構造解析を行っている。

(2) 大阪教育大学

阪大・仁田研出身の桜井帰一，小田孜，南波嘉幸，高木義人に加えて加藤好博，谷口友彦，仲田和明がX線結晶解析グループを形成した。桜井帰一は多くのモノハロゲンベンズアミドの結晶構造解析を行い，転移にともなう散慢散乱の研究をおこなった。小田は統計法を用いて対称心のない結晶の位相決定法の研究を行った。南波はフェナジン・オキサイド等の結晶構造解析を行い，現在は有機金属化合物の構造解析を行っている。

1959年にダニエル・ギニエ賞を受賞した高木は桜井に協力するとともに，初期のコンピューターの時代にコンピューターを結晶構造計算へ応用するためのプログラムの開発を手がけた。現在は谷口，仲田と粉末回折データから格子定数を求めるプログラムなどの開発を行っている。

大阪市立大学・柿木研出身の皆川照章は無機化合物の相転移とポリモルフィズムの研究に従事している。

ほかに阪大・菊池研出身で薄膜電子線回折の阪田巻蔵(元大阪学芸大学学長，現関西女子短期大学学長)が居た。

(3) 関西学院大学

1959年に創立70周年を迎えた関西学院大学はこの記念行事として社会学部と理学部を創設することになった。1960年3月に阪大を定年退官した仁田勇は4月から関学教授に任命され，理学部創設に尽力した。理学部は1961年4月に物理学科と化学科の2学科で発足した。創設と同時に冨家勇次郎，鈴木啓介，灰佐雅夫が加わり，後に渡辺得之助，関集三も赴任してきた。

ここでの仁田の特筆すべき研究は冨家勇次郎，古崎昭雄(北海道大学・理学部から出向)の協力のもとにフグ毒の成分であるテトロドトキシンのハロゲン誘導体の結晶構造解析の完成である。仁田は1966年文化勲章を受賞した。

渡辺は仁田の後を継ぎ，天然有機化合物(古崎らと)，有機金属錯体(竹中章郎，上条長生らと)，有機酸金属塩(竹中，松井正典らと)などの構造解析を行なったほか，川口健美らとメタンの種々のハロゲン置換体の結晶構造を決定し，結晶構造における分子間力の役割を明らかにした。また納繁男は田口稲男(阪大理)，小田孜(阪教育大)と位相決定の統計法に関する理論的研究を行なった。

冨家の急逝の後，大阪市立大学から中津和三が赴任してきた。中津はUNICSの開発の一端を担うとともに，Karleらの直接法による位相決定の有機化合物の構造決定への適用を進めた。また写真用分光増感色素をはじめ，光応答機能性材料，電荷移動型錯体，有機金属化合物などの構造化学的研究に携わり，それに吉岡寛が協力している。分子研から赴任してきた御厨正博は多核金属錯体の研究をおこなっている。

物理学科では納繁男が固体の相転移の理論的研究に取り組んでいる。実験方面では寺内暉が種々の物質の構造のゆらぎの研究を主にX線散慢散乱法でおこない，EXAFS法による非晶質の構造研究も進めている。またMBEによる金属超格子の作成を行っている。10K-1000Kの温度領域における自動回折計やパルス幅30ns，出力300kV × 5 kAのフラッシュX線回折計の製作も進めた。

(4) 鳥取大学工学部

勝部幸輝，月原冨武，福山恵一は各種のフェレドキシンのX線構造解析を手がけてきた。勝部が阪大蛋白質研究所に転出したあとも，勝部らと共同でフェレドキシンやウィルスの構造解析を精力的に行っている。福山も阪大理学部へ転出した。

(5) 大阪府立大学総合科学部

阪大・呉研究室の出身で，大阪市立大学の柿木二郎のもとで仕事をしていた片田欽也と柿木研出身の中東清隆，古我知峯雄はX線を用いて遷移金属合金の相変態を研究している。中西繁光はAuger, LEEDを用いて表面構造の研究に従事している。

(6) 近畿大学理工学部数学物理学科

大阪市立大学・柿木研出身の南宣行がアモルファスな物質の電子顕微鏡での研究をおこなっている。

(7) 大阪薬科大学薬学部製薬化学科

京大出身の井上正敏が医薬品の構造多形の研究を行っている。大阪薬大出身で，阪大薬・冨田研でX線の勉強をした石田寿昌は生理活性ペプチドの構造化学的研究を行っている。同じく冨田研出身の土井光暢は井上の研究を助けている。石田は1988年に日本薬学会学術奨励賞を受賞した。

(8) 京都工芸繊維大学

広島大出身の橋本初次郎は電子回折実験を行い，万能電子回折顕微鏡を開発し，超高圧電子顕微鏡の製作の基礎となるデータを出した。その後，橋本は阪大へ転出した。1972年の国際結晶学会(京都)の際には地区事務局を置き，熊尾章宏，内貴俊夫らが橋本を助けた。

工芸学部物理学科の墻内千尋，塩尻詢，藤田和夫，斎藤嘉夫らが各種薄膜の電顕観察や極性微粒子の成長と構造の研究を精力的におこなっている。

(9) 立命館大学理工学部

東京工業大学・本庄五郎のもとで電子回折を行った島岡公司が津田紀年とともに複雑な多形をもつ無機結晶の構造研究を行っている。

(10) 姫路工業大学工学基礎研究所

1982年に大阪大学を定年退官した角戸正夫は姫路工業大学学長に就任，1985年工学基礎研究所を創設し，安岡則武と樋口芳樹を阪大から迎えた。安岡と樋口は硫酸還元菌関連の蛋白質の構造解析を行っている。

(11) 奈良女子大学理学部

1975年，大阪市立大学・柿木研から移ってきた物理学科の永澤耿は松尾欣枝，鈴木俊治らとマルテンサイト変態前駆現象，マルテンサイト変態散慢散乱の研究をおこなっている。

(12) 岡山理科大学理学部

東大で高木佐知夫に師事した浦上沢之は加藤範夫の統計動力学理論を用いて結晶の消衰効果の計算を行っている。

⑬　島根大学理学部

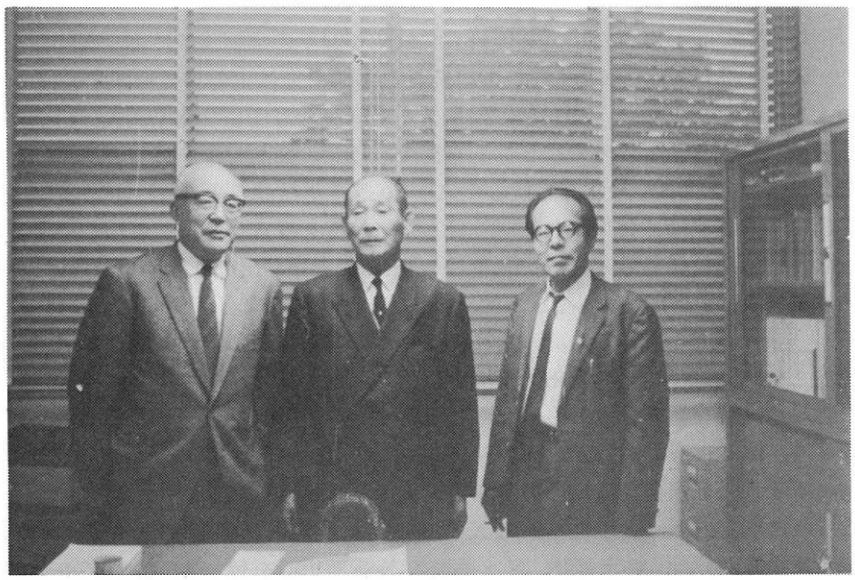
1985年阪大薬学部から移った藤原隆二は同じく阪大出身の濱田賢作とホスト・ゲスト分子錯体シクロデキストリン合成酵素の構造解析をおこなっている。

14. 岡山大学

灰　佐　雅　夫

1949年六高，岡山医大，岡師を核として岡山大学が創立され，理学部化学教室に就任した仁田研究室出身の灰佐雅夫はX線の広角と小角との散乱実験からコラーゲン繊維の螺旋溝をもつ管状構造模型を提案した。1961年仁田勇先生の関西学院大学理学部創設に参画し，冨家勇次郎らと河豚毒のX線構造解析を行った。1967年復帰して，翌年柏野節夫を迎えて以来有機酸塩類の水素結合，不飽和有機化合物の固相光化学反応，芳香族化合物の置換基による結晶構造の変転の系統化，発癌性などの生理活性化合物の分子構造などの研究を進め，福山恵一(現阪大理)，川合良一(故人)，岬真太郎など60余名の学生を育てた。灰佐は此等成果に基づいて，球状分子(単原子分子を含め)が最密充塡で結晶化したFm3mを起源にし，異方性を増すに従って$P6_3/mmc$などを経て降下する結晶学的系譜の概念を提案し，部分群関係に着目した結晶構造の系統化を目指して研究を続けている。

理学部地学教室関係では，1956年に逸見吉之助(現名誉教授)によるウラン雲母の構造と結晶水



1967年11月8日　岡山大学理学部
左から　仁田勇，高畑浅次郎，灰佐雅夫
高畑は岡山県教育界の長老で仁田の幼少時代の恩師である。

に関する研究が結晶学関係の業績として最初である。ウラン雲母(autunite)は湿度および温度等の環境条件の変化により結晶水の出入りがあり，格子常数や光学的性質が大きく変化する特性がある。彼は天然産および合成試料につき組成と格子常数との関係を明らかにした。

1975年以降，逸見吉之助，河原　昭(現教授)および草地功(現助教授)，逸見千代子(現助手)および佐分利信介(院生)によりランキン石の構造決定およびカスピヂンの構造精密化さらに珪灰石の多形の研究が行われ，さらに河原および院生河村雄行，岡二朗，千賀芳雄，安藤弥彦他により，銅珪酸塩，Cu 燐酸塩，Mg 燐酸塩および高温型カルシライトの構造が決定された。

1960年岡山大学に工学部が新設され，ポリエチレン単結晶の厚化理論を提案した平井西夫教授(故人)の協力の下で物延一夫，山下祐彦らが高分子単結晶の調製に成功した。物延らは高分子の構造や形態学を推進し，横山文義は尿素-ポリエチレン附加物を調製しその構造を解明し，島村薫はポリアセチレンの構造決定，高分子球晶構造模型の提案，山下は高分子非晶構造の研究，重合過程の利用による高分子ウイスカーの調製に発展させた。一方1965年大阪市立大学より着任した太田陸奥雄は Al-Zn 合金中の G. P. 帯の 2 つの形成機構(核形成・成長及びスピノーダル分解)の発動の条件を X 線小角散乱法により研究し，凍結空孔量の重要性を明確にした。飛田守孝は β 型チタン合金の不整合オメガから整合オメガへの移行過程を，理学部前田祐宜らと協力して，X 線・電子線散漫散乱と EXAFS とにより解明した。

15. 広島大学

小　村　幸　友

1929年(昭和 4 年)に創設された広島文理科大学は昭和24年の学制改革により新制広島大学として発足した。広島文理科大学，広島大学における結晶学の研究は主として物理学教室，化学教室，物性学教室を中心に進められた。1933年に東京芝浦電気から着任した藤原武夫は白熱電球のタングステン繊条が単結晶化しているのにヒントを得て，任意の結晶方位を持つ金属単結晶の製作に取組み成功し，これに発散 X 線法を駆使して Al, Fe 等の単結晶の異方性，再結晶機構を解明した。この業績により藤原は1948年(昭和23年)日本学士院賞を授賞した。その後この研究は微視的方向に発展し，1957年に微晶研究施設が発足した(広島大学微晶研究施設の項参照)。この研究を引継いだのは辰本英二，吉田鋹，紀隆雄らで，吉田は格子欠陥の電子顕微鏡による研究に進んだ。一方辰本グループは藤原のもとで鉄，硅素鉄の棒状，枠型単結晶の製作に成功し，以降研究を磁性分野に発展させ，強磁性単結晶の磁気抵抗や磁歪の測定を行ったが，1964年(昭和39年)広島大学理学部に新設された物性学教室に移籍し，高圧物性，蒸着薄膜の研究を開始した。これらの研究は更に藤原浩，岡本哲彦らに引継がれ，斜め蒸着磁性薄膜の柱状粒構造の研究や高圧下における磁性物質の研究，希土類合金，化合物の磁性研究へと進展している。

物理学教室の田崎秀夫らは分子性結晶の X 線構造解析を試み，戦後ジーグバーン式 X 線分光器による希土類元素の分析，粘土鉱物，メタ硼酸の X 線解析等を行った。このグループの桑原茂也は高分解能電子顕微鏡を自作し，結晶による電子回折の動力学的効果を実験的に研究した。田崎研究室の研究は今日，同研究室出身の橋本初次郎(現岡山理科大学)の電子顕微鏡に関する輝か

しい成果として花開いている。

化学教室では柴田栄一が1939年「無機化学原論—結晶化学編」を著わして好評を博した。三浦政治らは界面化学の分野で，特に硫酸バリウムの球状結晶の研究を推進し，米田速水，久司佳彦らは金属錯体を光学分割することを主目標として研究を進め，X線構造解析を通じて光学活性錯体と分割剤イオンとの特異な近接作用を明らかにした。又坂本義雄らは戦時中から継続してイオン結晶の格子エネルギーの計算と格子複合体の研究を行った。

1964年新設された物性学教室では小村幸友，北野保行らのグループがX線・電子顕微鏡による合金・金属間化合物の結晶構造解析に従事している。なかでもMg系Laves相の擬二元合金に存在する多くの長周期積層構造の解析と，これらの出現が電子濃度とどう関連するかを詳細に検討した。またLaves相$MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$の精密なX線強度測定による電荷分布の解析に加えてX線・高分解能電顕を併用してSm-Co, Sm-Ni系合金，Fe-Cr σ相，Mn-Ge化合物の欠陥構造，固溶体合金 α-CuAl, ξ-AgAl, Mg-Cdの短範囲規則構造の研究を行っている。希土類金属間化合物$Gd(Al, Cu)_2$, $Ce(In, Sn)_3$, $(Ce, La)In_3$, $(Ce, La)Ni_2$の構造と磁性，輸送現象の関連を追求した研究(桜井醇児と共同)も併行して進展した。

同教室には更に中村英二らのグループが強誘電体プロピオン酸カルシウム・ストロンチウム，硫酸グリシン，チタン酸バリウムなどの相転移機構の解明を，誘電率測定，X線解析などの手段を用いて行った。相転移に伴う原子微小変位，秩序・無秩序配位，熱振動振幅の変化等を自発分極などの巨視的物理量の温度変化と比較し，それらの量の関係を微視的立場から検討して強誘電体研究に新しい道を拓いた。

この他地質学，鉱物学教室では小島丈児，原郁夫のグループの花崗岩体の地質学的，岩石学的研究や梅垣嘉治，柿谷悟らの硅酸塩鉱物の成因と結晶構造や粘土鉱物に関する研究などが行われた。

理学部以外の学部における研究活動について挙げると，総合科学部の好村滋洋らのグループは主として中性子回折およびメスバウァー効果の実験により一次相転移の動力学を研究しており，工学部では下村義治らのグループが金属・合金中の微小点欠陥集合体の構造とその動的振舞いを電子顕微鏡により観察している。生物生産学部では岡田正和らのグループが電子顕微鏡によって直鎖分子性物質，有機薄膜等の結晶成長と表面構造に関して研究している。

以上については「広島文理科大学創立50周年」(1980年刊行)，「広島大学25年史」(1977年刊行)を多く参照させて頂いた。その他筆者の調査不十分のため欠落した研究があるのではないかと憂えている。なお研究グループには代表者のみを挙げた。

広島大学理学部附属微晶研究施設

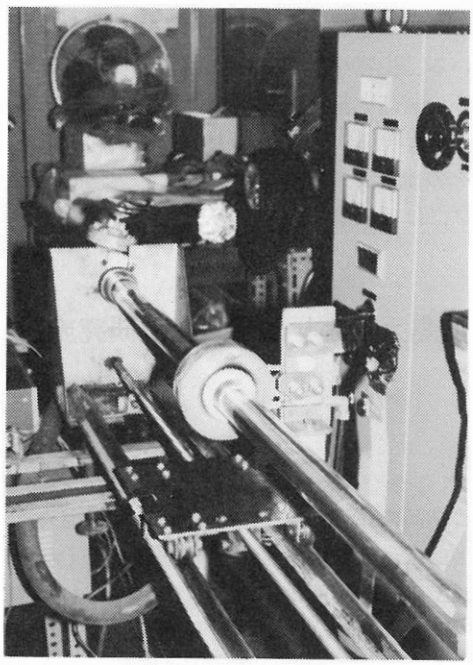
紀　　隆　雄

この研究施設は，主に金属結晶の物性に関する基礎的研究を進めると同時に，その応用面の開発研究をも指向して，1957年に広島大学理学部に設置された。それ以来，格子欠陥一部門だけの施設として今日まで運営されて来た。一般には「びしょうけん」の略称で呼ばれているが，初めてその名を聞く人は，一体何をする所ですかと怪訝な顔をされる。「びしょう」と言うと美粧，美晶，微笑などの語が連想できるが，一部門だけの研究施設としては「微小研」の名が一番相応しいのかも知れない。

さて，その設置の由来は，広島文理科大学が創設されて間もない頃から，その物理学教室に在籍された故藤原武夫先生の研究業績によるところが大きい。任意の結晶方位を持ったアルミニウムや珪素鉄の単結晶製作に成功し，それを使っての降伏応力の異方性や，再結晶機構の解明，あるいは磁気異方性の研究等の成果を発展させるために設立されたと言っても過言ではない。特に微晶という名が冠せられたのは，それまでの研究が巨視的物性に留まっていたことに対して，より微視的に，すなわち原子論ないしは電子論的立場での研究を進めようとの創設者の意図によるものと思われる。

設立当初は，以前から進められていた金属単結晶の塑性変形や，再結晶機構の研究が，X線や電子顕微鏡等を使って行われていたが，一方では，当時やっと認知された転位などの格子欠陥を対象にした研究も二代目の施設長吉田鋹を中心にして開始された。すなわち，金属を変形するときの転位の増殖や，凍結空孔の凝集によってできる転位ループや積層欠陥四面体の透過電子顕微鏡による観察や，電気抵抗測定による反応速度論的な研究等が行われた。この時，得られた金属中の点欠陥の離合集散に関する知見の蓄積は，その後，金属材料の放射線損傷の研究とも関連し，最近の核融合炉関係材料の基礎的研究へと発展している。このような点欠陥の運動学的研究の結果から，金属中に存在する微量の不純物が点欠陥の移動度を変えたり，転位の運動を抑えたりすることが明らかになり，ひいては他の物性にも少なからぬ影響を及ぼすことから，金属の高純度化にも多大の努力が払われた。その結果，室温と液体ヘリウム温度での抵抗比にして20,000以上，不純物量にして1 at. ppm程度の高純度アルミニウムを得ている。この高純度アルミニウムや，これに10～1000ppmの不純物を添加した希薄合金を用いて，従来からの電気抵抗測定や電子顕微鏡観察に加えて，陽電子消滅や電流磁気効果，内部摩擦等の測定を行って，金属中の各種の格子欠陥周辺の原子的構造や電子状態について新しい知見を深めつつある。

このような格子欠陥の研究を進める一方では，それの全くない，いわゆる完全結晶の製作も試みている。先に述べた高純度化もその一連の仕事で，これに加えて転位の除去も重要である。現



高純度アルミニウムの帯精製装置

在のところ転位密度を$10^2 cm^{-2}$まで下げることに成功しているが，この程度の転位密度でも，それが$10^7 \sim 10^8 cm^{-2}$の普通の金属結晶に比べると，温度変化に伴う点欠陥の生成，消滅の様子が全く違う。更に一層の完全度向上を目指しているが，これ以上の完全性の向上は極めて難しいように思われる。これも世の中に善人・悪人入り乱れて時が流れていくように，結晶の中でも完全な格子点だけよりも，格子欠陥がある方が自然の摂理に適っているということであろう。最初は，全くの物理としての興味から始めた結晶の高完全度化の仕事も，最近の新しい機能素子の開発には欠かせない問題となりつつあり，格子欠陥と表裏の関係にある完全結晶の物性も，本施設の重要な研究課題になることであろう。

16. 山口大学

新中康弘，加藤敏郎

回折結晶学の活動的な分野は物理系と鉱物系とに大別される。はじめに，その歴史的経過を簡単に回顧してみよう。物理系の源流は吉田卯三郎・田中憲三研究室(京大理物理)にある。山口大学発足当初，同研究室から1950年に谷崎茂俊(1985年退官)，1951年に新中康弘が文理学部に着任した。谷崎はWO_3, $NaNO_2$等強誘電体の相転移と結晶構造の研究を，新中はNH_4NO_3, $NaNO_3$等の分子配向の乱れによるX線散漫散乱の研究を進めた。1969年には原哲彦(都立大理物理)が着任して高分子の構造的研究が始まった。鉱物系は1951年に富阪武士(1985年退官)が文理学部に着任して長石の結晶学的研究を始めた。1968年に加藤敏郎(東大理鉱物)が着任し，三浦保範(文理地

山口大学文理学部（1953年）
左は新中康弘，右は集中講義に来学した田中憲三（京大）

鉱)と共に九大等の4軸X線回折計を使用してalunite系の鉱物,木下石等の精密構造解析を進めた。4軸回折計は1975年,はじめて工学部苣木浅彦(1975年転出)研究室にPHILIPS製品が導入された。

現在の組織および活動状況

物理系はX線散漫散乱,強誘電体,高分子の3グループに大別される。X線散漫散乱のグループでは新中康弘,山本惺史(理物理)が$RbNO_3$, NaCN等の多方位の分子配向の乱れおよびその格子振動とのカップリングを散漫散乱の観測から研究している。また永井克彦(理物理)は多方位の配向不整による散漫散乱の回折理論をベーテ近似で展開している。強誘電体グループは1970年代後半に続々発見されたA_2BX_4型物質($[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$等)の不整合・整合転移を含む構造相転移を各相の精密構造解析によって研究している。現在のメンバーは増山博行,笠野裕修(理物理),長谷部勝彦,朝日孝尚(教養物理)である。高分子グループでは原哲彦,山本隆(理物理)がテフロン,ディカルボン酸等の高分子・長鎖分子結晶の相転移をX線回折法および計算機実験によって研究している。

鉱物系では加藤敏郎(教養鉱物)がganophyllite, jerrygibbsiteなどのマンガン珪酸塩鉱物,片山石等の構造の決定又は精密化を,三浦保範(理地鉱)がnatroapophyllite,隕石中の斜長石等の構造精密化をしている。さらに島敞史,溝田忠人(工資源)がX線的研究を行なっており,青海石,益富石等の構造を精密化している。

1982年には理学部物理学教室にも4軸回折計(理学60KV, 200mA)が導入され,共同利用されている。

17. 九州大学

岡崎　篤

帝国大学時代を含めて,九州大学で最初に回折結晶学に取組んだのは,小野鑑正(工・機械教授)であろう。1921年から,5年後東大教授として転出する迄の間に,X-Ray Examination of Inner Structure of Strained Metalsと題する5篇の論文を工学部紀要に発表。この種の問題については,すでに西川正治の研究があったとは云え,注目された研究であった。仁田勇が1928年に渡欧の折,船が門司に停泊中に汽車で博多まで行き,小野研究室を見学した(仁田談)ことも,この辺の事情を物語っている。当時の装置は残っていないが,論文によると陽極電圧は100kV。また油拡散ポンプの普及以前のことで,水銀拡散ポンプを管球の排気に使用したらしく,X線発生装置稼動中は,水銀蒸気を吸うと体に良くないのでその部屋には入らないことにしていたとのこと(真武友一談)。九州大学での研究ではないが,栗山捨三(工・応化教授)が1930年頃Berlinで,R. O. Herzog教授,O. Kratky博士の指導の下に絹フィブロインの構造の研究に従事した。後年,高柳素夫,坂井渡,清山哲郎を始め工学部では回折結晶学を研究の手段として必要とした研究者は多く,他学部の研究者も含めたそのような流れが,1982年に,清山哲郎を中心とする中央分析センターの発足を,またそれより先,1977年には江口鐵男,北島貞吉を中心とする超高圧電顕室の開設をもたらした。いずれも全学共同利用施設として,回折結晶学を含む広範囲の研究に利用され

ている。

理学部の創設は1939年である。物理学科の初代教授の1人篠原健一は理研西川研究室から着任。その際持参した電子回折装置は菊池正士が菊池線の発見に使用したもので，その後，卒業研究に使われた。高良和武は，篠原のもとで，戦時中，電子回折の動力学的理論による研究を始め，戦後は三宅(小林理研)，上田(名大)たちと協力して研究を行い，この方面のわが国の研究の口火を切った。1948年，工学部(応用理学)助教授として移った後，米田泰治，吉松満らの協力を得て，電子回折，融体のX線回折，回転対陰極型強力X線源の開発など，後の工学部応用理学教室および応用力学研究所でのこの分野の発展の基礎となる研究を行った。高良の後継者である米田(助教授)は，高輝度回転対陰極型X線管(油冷，高速回転，両軸受け)の開発，X線全反射利用の超微量物質の蛍光X線分析，散乱線利用のX線トポグラフィー，トモグラフィーなど，多くの独創的な研究を行った。とくに後の二つは放射光の出現により，威力を発揮しようとしているが，米田自身は，それを見ずに他界した。物理学科出身の上田幾彦は教養部助教授に転出後，仁田研究室への内地留学を機に有機結晶の構造解析の道へ進み，九州大学での4軸型回折計の1号機であるSyntex(薬学部・川崎研究室)，2号機である理学電機製(理学部化学・木田研究室)の各回折計の利用者の顧問役としても貢献した。理学部でのX線結晶学は1950年代半ば，固体物理学特に半導体物理学グループの活動に伴って出発した。グループの指導者であった岡田利弘助教授，磁性研究者であった平川金四郎助手の要請で，院生であった筆者が単結晶試料の構造決定ならびに同定に従事したのが第一歩であるが，当時“九州”にWeissenbergカメラは1台も無かった。

第2章　主要な研究所

1．理化学研究所

岩崎　準

財団法人理化学研究所は，我が国初の民間総合研究所として1917年(大正6年)に創立され，第二次世界大戦終了直後までの間，日本最大の研究所として多くの研究業績をあげ，学界・産業界の第一線に活躍する人材を多数輩出して日本の科学技術の発展に多大の貢献をした。結晶学の分野においても，創立当初から20余年間，先駆的業績として現在でも高く評価されている幾多の輝かしい業績をあげた。その中心となった西川とその研究室については「西川正治先生，人と業績」[1]に詳しいが，理研の他の研究室と同様に物理学，化学，鉱物学，冶金学，医学等の分野の幅広い研究者が混ざりあって学際的な良い雰囲気を作っていた。西川は当初Bragg(父)の考案になるイオン化箱X線分光計を理研の工作部で作り，これを用いて当時は構造決定が至難であった斜方晶系結晶の構造解析を手がけようとし，引き続いてX線回折強度の定量的測定等に関する開拓的な研究を行った。その中には，炭素の四面体結合を確立した記念碑的なペンタエリスリトールの結晶解析(仁田勇，1926)，結晶の完全度とX線反射能の関係について，研磨あるいは腐食した結晶面からの反射能の変化の研究や，不均一歪による反射能増加の研究(向坂義太郎ら)，原子による異常分散によってフリーデル則が破れることの最初の検証(西川，松川)，$CaCO_3$の構造の温度変化(坪井忠二)，人の眼球組織各部のX線スペクトル分布(中泉正徳ら)などが含まれている。1928年関東大震災直後の理研2号館において菊池正士はマイカの薄膜を用いて有名な電子回折の実験を行い，引き続いて菊池線，菊池バンドの発見を行った。この系統の分野では各種電子回折像の発見と解釈，ベーテの動力学的回折現象に基づく電子回折像の理論的解釈，結晶内部平均電位の測定など，今日でも大きな影響力をもつ各種の研究が行われている。

1935年前後からX線・電子線の回折は各種の応用科学の分野でそれぞれの研究手段として用いられる傾向になり，理研において回折結晶学的研究が研究室規模で行われなくなり，西川の関心は核物理に移行している。また，菊池研は1940年に独立し菊池正士はその後実験核物理で我が国をリードして行くことになる。

飯高(一郎)研究室は合金の相図作成など冶金学分野で先導的な研究を行ったところであるが，金属・合金表面の酸化現象や腐食現象の研究に電子回折の手法を早くから導入していた。これに参加した三宅静雄はCuAl合金表面の酸化物被膜の反射電子回折像の研究を行った。三宅は後に西川研に移り，X線でロッシェル塩のドメイン構造の研究などを行っている。同じ飯高研の山口成人らは，菊池正士設計の電子回折装置を用い片山(正夫)研究室の森野米三と共同で気体電子回折の実験を行い，ジクロロエタン分子のゴーシュ・トランスの両形の共存を示して，初期分子構造論の進歩に貴重な貢献をしている。

このほか，浅原(源七)研究室でもX線回折を利用する研究が活発に行なわれていたが，これについてはI．1．3「回折結晶学の誕生と成長」を参照されたい。

当時の理研の研究室は，東京駒込の本所にあっただけではなく，全国各地の大学にも置かれていて，理研からの研究費により理研職員を採用して大学で研究させるようなことも行われていた。そのうちの一つ，京大に置かれた喜多(源逸)研究室では桜田一郎，渕野桂六らが高分子のX線回

折図形について先駆的な研究を行っている。中でもコメのデンプンの炊飯による変化の追跡や，ポリビニールアルコールの結晶形変化などの研究が有名で，後者はのちの桜田のビニロン発明の基礎になった。なお喜多一門からは分野は違うが後にノーベル化学賞を得た福井謙一が出ている。

戦後理研は占領政策の一環として解体を余儀なくされ，株式会社科学研究所の時代を経て，1958年に科学技術庁傘下の特殊法人として生まれかわった。これが現在の理研である。西川は旧理研の末期に退職して小林理学研究所に移り，その後は篠原健一が引き継いだが，篠原研は高分子の放射線重合やレオロジー等別の分野へ発展していった。新理研での回折結晶学の研究は1962年に創設された結晶物理研究室に受け継がれた。初代の主任研究員は蒔原仁である。蒔原は三菱金属，小林理研時代に硫化鉱物の浮遊選鉱法の分子的メカニズムを解明する目的で，方鉛鉱やセン亜鉛鉱をエチルキサントゲン酸カリウム(カリウムエチルザンセート)で処理した表面の電子回折像を撮影し，浮選剤の単分子膜が表面に形成されていることを見出していた。これは表面吸着の観察としては極めて初期の業績に属する。理研入所後の蒔原は浮遊選鉱のモデルとしてジチオ酸化合物(ザンセート，カーバメイト等)の金属錯体の結晶解析を組織的に行い，金属，イオウ結合の特異性を明らかにすることを研究室の第一目標とした。これには渡辺泰成，伊藤徹三，岩崎準らが参加している。また結晶解析がコンピュータの導入により著しく変貌しつつあったことに鑑み，結晶解析の近代化のための道具立てとして装置や計算法の開発をもう一つの主要研究課題に設定した。この面では桜井敏雄を中心として，結晶解析のコンピュータプログラムシステムUNICSの開発が行われた。これはわが国で組織的に開発された解析システムとして最初のもので，東大はじめ全国の大学大型計算機センターにも登録されて，非常に多くの研究者に利用された。これには渡辺，伊藤，岩崎，福原美代子，のち小林公子らが参加し，コンピュータの進歩とともに改良が重ねられてきている。この外，分子錯体の構造解析，電子密度の精密解析，回折対称上昇の理論的研究などが，蒔原研時代の主な成果で，対称上昇の研究(岩崎)は日本結晶学会賞の第1回の受賞対象となっている。

結晶解析法の確立に伴って，他の多くの研究室との共同研究も数多く行われた。たとえば新抗生物質ポリオキシン(鈴木三郎，磯野清，旭健一)の構造決定，高分子物理研究室における燐脂質や生体膜の構造研究(岩柳茂夫，桜井郁子)，ボロン化合物の3中心結合の実証(東以和美)などは皆この共同研究の成果である。

1977年以降結晶物理研究室は岩崎によって引き継がれ，伊藤正久，菅原洋子，神谷信夫等が加わってEXAFS，ラマン分光法なども導入して非晶質や生体分子の構造研究を行っている[2]。また桜井を中心に飯村康紘，小林が加わって1980年にX線解析室が創設され，結晶解析とそれに関連した技術開発を行っている。またこれを利用して山崎博史のグループによる金属クラスター，金属酵素モデル錯体(青木克之)，ヘテロ環化合物(坪山セイ)など多くの構造解析が精力的に行われている。

(文　献)

1)「西川正治先生　人と業績」，(1982)，西川先生記念会編.
2) 1977年以降の業績内容は研究室業績評価講演会資料として理研報告(1988)に印刷予定。

2．東北大学金属材料研究所

平林　真

東北大学金属材料研究所における結晶学分野の研究の歴史は，1920年代にまでさかのぼる。当時本多光太郎を中心としたグループが，金属の研究に物理学的手法をとり入れ，磁性，構造相変態，合金状態図の研究などを行い，数多くの成果を挙げていた。主な研究手段は開放(排気)型X線源を用いたデバイ・シェラー写真法，ゼーマン型背面反射集中写真法，あるいはラウエ写真法であった。なかでも西山善次らによるFe-C，およびFe-Ni合金におけるマルテンサイト変態の研究は特に著名である。面心立方晶(母相)から体心立方晶(マルテンサイト相)への構造変態における結晶方位関係の決定には，Fe-Ni合金単結晶による振動結晶写真法が用いられた。この方位関係は現在でも，西山の関係としてよく知られている。

金属材料研究所における結晶学は，第2次大戦以後，小川四郎，渡辺伝次郎らによる電子回折を中心とする研究によって復活，発展した。彼らは真空蒸着法による合金薄膜の作製法を開発し，二元合金における規則構造や時効析出の研究を行った。とくに，Cu-Au, Cu-Pd, Ag-Mg合金などの長周期逆位相構造に関する一連の研究は，国内外の学会で注目を集めた。非整数長周期規則構造に関する藤原邦男の理論は，その後の変調構造や，整合—不整合変態の理解に大きな影響をあたえ，数多くの研究論文に引用された。

また蒸着金属薄膜の非晶質構造(藤目智，市川禎宏)，薄膜成長機構と多重双晶粒子(井野正三)に関する研究は，現在の隆盛の薄膜，超微粒子，アモルファスや，表面構造の研究のさきがけとなったものといえよう。RHEEDによる表面の研究は，その延長線上に展開した。

X線回折については，1950年代に回転対陰極型発生装置(徳田製作所，ロータリックス)やデフラクトメーター(GE社製XRD-5)が設置され，これらを用いた回折強度の定量的測定や散漫散乱の研究が行われるようになった(水野襄二)。長周期規則合金における変調構造(岩崎博)，局所秩序構造(橋本真也)の解析などが行われた。さらに高圧下における結晶構造のX線回折研究が，実験室規模で開始され，高エネルギー物理学研究所放射光実験施設における研究へと発展した。また，強力X線源を用いたX線トポグラフィーによる半導体結晶中の格子欠陥の研究が，角野浩二らのグループによって行われている。

磁性材料に関する研究は，金属材料研究所における研究の大きな主流を作っている。中性子回折法を物質の磁気構造の研究に利用したいという希望は，1965年に日本原子力研究所JRR-3原子炉に中性子回折装置を設置することによってかなえられた(広根徳太郎，渡辺浩)。この装置は，東北大学，大阪大学(国富信彦)および原子力研究所の3者の協力によってできたので，その名をTOGとした。その後，1970年に設置した偏極中性子用の回折装置(POLTO)とともに磁気構造や，金属中軽元素位置決定などに活躍したが，JRR-3原子炉の改造・停止とともに使命を終えた。現在JRR-2には回折装置KIDが据えつけられ，材料研究に利用されている(山口泰男)。一方，鈴木謙爾は高エネルギー物理学研究所中性子発生装置(KENS)による飛行時間(TOF)法を用いて，金属合金の液体あるいはアモルファス構造の解析を活発に行っている。また，理学部原子核理学研究施設の線型加速器を利用するTOF中性子回折設備(新村信雄)も，金属材料研究所の研究グループ(富吉昇一，梶谷剛ら)によって種々の構造解析に広く利用されている。さらに，粒子線・イオンビーム散乱法による表面層構造，イオン打ち込み効果の研究などが進められている(山口貞

衛)。

近年原子レベルの観察法の進歩とともに，高分解能電子顕微鏡による研究の重要性が高まっているが，金属材料研究所におけるこの分野の研究は，1000kV 電子顕微鏡が設置された1974年から始まった。理学部(渡辺伝次郎，寺崎　治)との協力により合金における長周期逆位相構造，非整数周期変調構造，液体急冷準結晶構造の研究などに成果を挙げた(平賀賢二)。最近その対象は，永久磁石材料，セラミックス，複合材料，あるいは高温超伝導酸化物などにおよび，他の方法ではえられない原子レベルの情報を提供している。

3．東京大学物性研究所

齊藤喜彦，細谷資明，深町共栄

全国共同利用研究所として東京大学に物性研究所が設置されたのは1957年3月末で，初代所長は茅誠司先生であった。この研究所は固体物理学を中心とする物性物理学の基礎研究を高度の綜合性をもって行うことを目的としていた。研究部門の整備は順調に進行し，1961年度に20部門が完成されたが，そのうち回折結晶学関係の部門は結晶 I (三宅静雄，細谷資明)と結晶II(齊藤喜彦，星埜禎男)であった。この2部門は結晶 I が回折結晶学の物理的な面に重点を置くのに対し，結晶IIは構造的な面に重点をおく点で違っていた。なお，星埜は物性研究所における中性子回折の研究計画の推進を担当した。

1970年4月より中性子回折部門が新設され，平川金四郎および伊藤雄而が迎えられた。

結晶 I の三宅研究室は，開設当時，300kV の高エネルギー電子線回折装置を設備し，波長の短かい電子線による透過能の向上，多重散乱効果の減少および相対論効果の影響等に関する研究が行なわれ，今日の超高圧電子顕微鏡に対する貴重な成果を得た。一方またほとんど同時期，超高真空技術が著しく進歩したのを機会に，回折現象の詳細な情報が得られる広範囲角度で観測ができる低速電子線回折(LEED)装置の開発を行ない，LEED における菊池パターン，表面波励起による回折強度異常，スピン交換相互作用による電子線回折などの研究が精力的に行なわれた。

これらの研究と平行し，X 線動力学効果で生じる定在波の効果を二次 X 線(蛍光 X 線)をモニターして研究した，Batterman らの研究に着目した三宅は，電子線回折においても同様な効果があることを，実験および理論で証明した。この効果は現在，X 線・粒子線の局在化の方法として色々な実験に活用されている。

三宅は，武藤俊之助物性研究所長の後をうけ，第三代目の所長として1965年に就任した。この当時の物性研究所は，全国共同利用の研究所として一応形が整えられた時期であり，そのため三宅は，所内の共通施設の充実を図ると共に，研究所の将来を考えて企画委員会で色々と検討を加えた。日本で数少ない500KV の超高圧電子顕微鏡が共通施設部門に設置され，全国の研究者の共同利用に開放されたのもこの頃であった。

三宅研究室における初代の助手，藤原邦男は，高エネルギー電子線回折の研究を行う傍ら，LEED 装置開発に着手し，1964年東京大学教養学部に移り，陽電子消滅法という新しい研究手段で固体内電子分布の研究に着手した(現東京大学教養学部教授)。この後着任した早川和延は，

LEEDの装置を完成し，上記したLEED関係の研究を主にまとめたのち1969年に日立中央研究所に移った(現日立基礎研究所)。電子線定在波の研究に協力した三井田陸郎は現在東北大学理学部で助手をしており，超高圧電子顕微鏡関係では，鈴木邦夫(現物性研究所助手)が研究を行っている。LEEDの研究は並河一道に引き継がれた。並河は，三宅研究室の研究をサポートすると共に細谷研究室の後半の研究を引き継いで現在活躍している(現東京学芸大学助教授)。

細谷研究室は，細谷がイギリスで結晶構造解析の研究を行って帰国してすぐ物性研究所に着任したことの影響もあって，初期の研究は，コンピュータを用いる数学的方法や異常散乱を用いた物理的方法等による位相決定や，粉末X線回折強度測定法による原子散乱因子に関するものであった。当時金属中の原子散乱因子は，自由原子のものより5%程度も小さいという実験結果の報告が話題となったが，細谷らの研究では，それほど大きい差が認められず，その差は数%以内であった。この結果は今日の色々な研究結果から支持されている。

その後細谷は，コンプトン・プロファイル法による固体内電子状態の研究を行ったが，中でもエネルギー分解能の向上したX線半導体検出器(SSD)と適当なRIとを組合せ，従来の結晶分光法より100倍以上も感度の高いコンプトン・プロファイルの測定系を開発し，遷移金属中の電子状態の研究を精力的に行なった。それらの結果は，山下次郎，和光信也らのバンド理論計算結果との比較検討に大変役立った。SSDによるこの方法は，著しく感度の高いことから研究対象が拡大し，その中でも大野和郎，坂井利夫によるスピン偏光したコンプトン・プロフィルの測定を可能にしたことは有名である。

細谷は，さらにまたSSDと白色X線とを組合せ，白色X線回折実験の実用化を図り，多くの研究成果を得た。中でも吸収端近傍のX線共鳴散乱の研究や，マルチ・ウェーブ法による位相決定は今日のSR研究に多くの影響を与えている。このほか細谷は，トポグラフに関する研究を行い，AgKα_2に単色化するフィルター法トポグラフ，中性子線トポグラフによるCrのドメイン観測，位相差コントラスト・トポグラフなどの研究を行った。

細谷研究室の初代の助手栗山昌郎は，粉末法による原子散乱因子の研究をしてから1962年に渡米し，現在NBSで活躍している。その後，床次正安が助手に着任し，コンピュータを駆使して，SiCの構造決定を直接法で行い，1972年大阪大学産業科学研究所に移った(現東京大学理学部鉱物学教室教授)。安藤正海助手は，中性子・X線トポグラフの研究をまとめ1975年イギリスHart教授のもとへ渡った(現高エネルギー物理学研究所教授)。最後の助手坂牧俊夫は，SSD付白色X線4軸回折計を開発し，マルチ・ウェーブ法による位相決定を行って1980年渡米した(現日本X線株式会社)。深町共栄は粉末X線回折，コンプトン散乱，X線共鳴散乱等の研究に従事し，1976年埼玉工業大学に転任した(現埼玉工業大学工学部教授)。

全国共同利用研究所としての結晶Iは，三宅が在任当時，東京近郊の結晶学関係者を多数集めた活発な内容の研究会を年数回開催した。この研究会はX線・粒子線関係の研究に大変に寄与した。横浜国立大学から出向した十川銑一は，MgOの精密な電子状態の研究を行った後，ヘルシンキ大学にてコンプトン散乱の研究を行った(現東京商船大学教授)。このほか外来研究者は，低速電子線回折，コンプトン散乱関係において多数来所し，共同研究が行なわれた。これら研究に携った方々の多くは，現在研究の第一線で活躍している。

結晶IIの齊藤研究室では大阪市大時代からの研究の延長として，遷移金属錯体の絶対配置に関する研究が始まった。プロピレンジアミン錯体からはじまり，つづいて5, 6, 7員キレート環を含む錯体の構造が決定された。研究は，さらに発展して多座配位子を含む錯体の研究へと進んだ。こうして錯体の絶対配置と円偏光二色性スペクトルの間に成立する経験則が確立された。またD_3型錯体については単結晶を用いて円偏光二色性スペクトルが測定され，旋光強度が求められた。その値はMasonらの計算値とよく一致し，遷移金属錯体の旋光能の本質を明らかにすることが

できた。

一方物性研究所の長倉，井口研究室において行われていた電荷移動型分子間化合物やラジカル塩の物性研究と平行して，これらの化合物の構造決定や相転移の研究が盛んに行なわれた。

1972年4軸型自動X線回折計が設置されてからはこれらの研究は電子密度分布の精密測定へと発展していった(錯体，絶対配置および電子密度分布の精密測定の項参照)。

また齊藤研究室は多くの外来研究員を受入れて協同研究を行った。その主なものは，応用微生物研究所の米原弘，大岳望らとともに行った抗生物質の構造決定であった。イネのイモチ病に効く抗生物質ブラストサイジンS臭化水素化物をはじめ，多くのポリエーテル型抗生物質の構造が決定された。

1960年齊藤とともに着任した初代の助手岩崎準は金属錯体の構造解析や絶対配置の決定などを行ったが1966年理化学研究所に移った(現理化学研究所主任研究員)。次の助手はスイス留学より帰国したばかりの丸茂文幸であった。丸茂も岩崎と同様錯体の研究を精力的に行ったが，1972年東京工業大学工業材料研究所へ転出した(現東京工業大学教授)。その後任として佐藤昭一が星埜研究室より移って研究を引継いだ。これらの人々は齊藤とともに，東京大学大学院理学系研究科化学専攻課程の学生の研究指導を行った。こうして多くの専門研究者が養成され，社会に送り出された。現在これらの人々は，ほとんど例外なく回折結晶学の各分野で活躍している。

一方結晶II星埜研究室では，X線，中性子回折による構造と相転移の研究が始まった。星埜はまず単結晶用自動X線回折計の開発に着手した。この回折計はテープコントロールで多数のリレーが使用されていた。その結果は1963年のローマ会議で発表されたが，当時はIBMで始めてコンピューターによる自動X線回折計が試作されたばかりであったので，この試みは自動回折計のはしりと言える。これと併行してGeトランジスターを用いた中性子用の自動回折計が試作された。

1961年には東海村原子力研究所の研究用原子炉JRR-2に3軸型の大型中性子回折計が設置され実験が開始された。1968年には研究用原子炉JRR-3に2軸型の大型回折計が，つづいてその翌年には小型の4軸型回折計が完成した。1977年になると偏極中性子用の3軸型回折計がJRR-2に据付けられた。このほか1985年には日米協力事業の一環として，ブルックヘブン国立研究所に3軸型回折計が設置された。

これらの装置を駆使して結晶の相転移に関する研究が精力的に行なわれた。$NaNO_2$については衛星反射を伴う中間相について詳細な研究が行われ，その後の変調構造研究の発展の基礎が築かれた。また硝酸グリシン(DGN)のpara相とferro相について，X線および中性子回折によって構造を解析し，相転移の機構が解明された。さらにHCl, HBrの固相における強誘電性が発見され，転移の際の構造変化が明らかになった。この他多くの強誘電体関連物質の構造，相転移，格子振動等の研究が行なわれた。AgI, CuBr, Ag_3SIなどの結晶中のイオンの非調和熱振動の解析も行ない，超イオン導電体の物性および構造研究の基礎を確立することに寄与した。さらに星埜とその共同研究者たちは中性子回折，散乱について日米協力研究の日本側代表機関となって国際協力研究を推進した。

星埜研究室の初代の助手は渋谷巖(現京都大学原子炉実験所教授)，2代目が島岡公司(現立命館大学理工学部教授)で1970年に藤井保彦(現筑波大学物質工学系教授)と交替した。その次は茂木博(現海上保安大学校教授)で最後は藤下豪司で1987年に金沢大学教養部助教授として転出した。これらの人々はよく星埜に協力して，X線，中性子回折による強誘電体および関連物質の構造，相転移，格子振動等の研究を行った。

平川，伊藤両研究室においては中性子回折による磁性物質の研究が行われた。平川は低次元磁性体の相転移の研究より始めて，多くの成果をあげたが，三角格子反強磁性体の研究を最後に物

性研を去った。伊藤は偏極中性子法による磁性体の電子状態に関する研究をはじめとして着々成果をあげたが，現在は新しく開発した中性子スペクトル変調法を応用して高分子系の動的挙動について活発な研究を行っている。

1980年物性研究所の編成替が行なわれ大部門制となった。結晶IおよびIIは廃止され，齊藤および細谷は凝縮系物性部門の所属となった。星埜は平川，伊藤とともに中性子回折物性部門の所属となった。1981年には齊藤が停年で退官した。つづいて1985年には細谷が，1986年には平川，そして1987年に星埜が物性研を去った。現在，結晶学に関連した研究者としては高橋敏男(動力学的回折現象)が凝縮系物性部門で，山田安定，吉沢英樹が中性子回折物性部門で，そして村田好正，櫻井利夫が表面物性部門で活躍している。

以上のほかスペースの関係で詳しく述べることはできなかったが，超高圧部門では多くの物質の高圧下の構造や相転移の研究が行なわれた。秋本俊一の研究室では，超高圧X線回折装置が開発され，地球科学的に重要な物質が研究された。また箕村茂の研究室ではダイヤモンドアンビルを用いたX線回折法が開発され，圧力誘起半導体—金属転移やアモルファスSiなどの研究が行なわれた。

4．大阪大学蛋白質研究所

角戸正夫，勝部幸輝

(1)　物理構造部門の沿革

大阪大学蛋白質研究所は，日本学術会議の設置勧告(1956年10月)によって，1958年4月，大阪大学附置の全国共同利用研究所として発足し，現在，11研究部門(内1部門は客員部門)と1研究センター(1988年4月，ペプチドセンターと結晶解析研究センターの2研究センターを統合し，結晶解析研究系ペプチド研究系および遺伝子操作研究系の3研究系および1外人客員教授研究系からなる蛋白質工学基礎研究センターが発足した)の構成となっている。X線解析を主とする蛋白質物理構造部門は1959年に設立され，角戸正夫(現阪大名誉教授，姫路工大名誉教授)が大阪大学工学部から移籍してこの部門を担当し，笹田義夫(現東工大名誉教授)が理学部から同部門に移籍して角戸正夫を補佐した。この時期は，丁度Kendrewらがミオグロビンの X線解析に成功し，蛋白質の分子構造を初めて人の眼に見せた歴史的な時と一致している。また，これは，故仁田　勇先生が1933年に日本で唯一の有機化合物のX線解析研究室を大阪大学につくられ，27年間の発展の後，1960年に御退官になった時期とも一致している。これらのことから，角戸正夫をはじめ当時の研究室構成員は，仁田　勇先生が御退官されるに当たり，蛋白質およびその関連物質を目標とするX線結晶解析専門の研究室を，大阪大学に残されたものと意識して，その後の研究活動を行なった。この意識は，今日でも続いている。

角戸正夫が担当した当時の物理構造部門(角戸研究室)はX線一本ではなく，寺田　保(現塩野義KK)らの電子顕微鏡研究，宮澤辰雄(現東大名誉教授，横浜国大・理)や福島邦雄(現静岡大・理)らの赤外・ラマン分光研究グループとの混成の研究室であった。しかし，これらの異なる分野との研究室内での共同研鑽は，その後のX線グループの発展に大きく寄与した。その後，1964年に

宮澤辰雄は蛋白質研究所に増設された物性部門に移り，新しい研究グループを創設した。この年に，芦田玉一(現名大・工)と冨田研一(現阪大・薬)が，少しおくれて高野常広(現摂南大・薬)，植木龍夫(現阪大・基礎工)がそれぞれ角戸研究室に教官として着任し，ここに，角戸研究室は実質的にX線解析専門の研究室となった。

物理構造部門創設当初，角戸正夫は同部門のX線グループの当面の研究及び運営の方針として次ぎのことをあげた。

① 当面は角戸正夫の前任地である工学部応用化学科の物理化学専攻の学生を受け入れて，アミド，アミノ酸，ペプチドなど生体関連物質の解析を行ないながら研究者を養成する。事実，研究室発足当時の研究に参加した者は，他大学出身者も含めて工学部の出身者が多く，勝部幸輝(現阪大・蛋白研)，高野常広，植木龍夫，田中信夫(現東工大・理)，藤原隆二(現島根大学・理)らであった。

② 構造解析の対象とする蛋白質としては，その生化学的処理の指導が大阪大学内で十分に得られるものに限定し，まず，チトクロムc系の蛋白質およびタカアミラーゼAの解析を行なう。

③ 蛋白質の構造解析のため，最良の設備を早急に整備する。この設備整備の方針に沿って，1959年に米国G. E製単結晶回折計を導入し，1966年には我が国では初めての電子計算機(NEAC-2101)制御式の自動4軸回折計を理学電機KKと共同で開発した。

研究室の体制はこのような方針に基づいて次第に整備され，1972年に我が国で初めての蛋白質のX線構造解析，すなわち，カツオ・還元型チトクロムcの2.3Åの解析に成功し，また，1980年にはタカアミラーゼAの構造解析に成功した。その間に，次項で述べる全国共同利用施設である「蛋白質研究所付属結晶解析研究センター」が1978年に創設されるなど，設備面での充実もはかられた。また，この間の蛋白質研究所のX線グループの人の動きも活発で，まず笹田義夫が東京工業大学理学部へ，冨田研一が大阪大学薬学部へ，芦田玉一が名古屋大学工学部へ，植木龍夫が大阪大学基礎工学部へ，高野常広がカリフォルニア工科大学を経て摂南大学薬学部にそれぞれ転出，角戸研究室出身の田中信夫，松浦良樹，畑　安雄，楠木正巳が教官として，坂東佐知子(現摂南大・薬)が技官としてそれぞれ就任した。さらに，結晶解析研究センターには，大阪大学工学部から安岡則武(現姫路工大・基礎工研)が移籍し，同センターの発展に大きく貢献した。

1982年，角戸正夫は大阪大学を定年退官し，兵庫県立姫路工業大学学長となった。1983年，勝部幸輝が鳥取大学工学部から移籍し，角戸正夫の後任として物理構造部門を担当した。現在の物理構造部門の構成教官は勝部幸輝，松浦良樹，畑　安雄，佐藤　衛であり，角戸研究室時代と同様に蛋白質のX線結晶解析を主たる研究課題としている。

(2) 結晶解析研究センターの沿革

かって，日本学術会議結晶学研究連絡委員会は，我が国における結晶学研究の推進策として「結晶学研究所」の設立を検討した。これに基づいて日本学術会議は1967年，政府に「結晶学研究所」の設立を勧告した。一方，大阪大学においては，仁田　勇先生の御退官を記念して，渡辺得之助先生(現阪大名誉教授)や角戸正夫が中心となり，1960年に「結晶解析研究施設」の設置要求がなされ，その実現への努力が7年間も続けられていた。そこで，日本学術会議の勧告の全国共同利用施設「結晶学研究所」は大阪大学から，「結晶解析研究施設」に替えて設置要求することとなり，さらに7年間もの長い設置要求の活動が続けられた。しかし，この努力も時代の波に抗しきれず，計画を再々変更し，角戸正夫が蛋白質研究所所長時代の1978年に「蛋白質研究所付属・結晶解析研究センター」として設置が認められ，回転対陰極X線発生機をもった4軸自動回折計5台，振動写真法によるデータ収集装置1式，構造解析専用の大型電子計算機システム1式などが，新設

された1500m²の研究棟の中に導入された。創設当時のセンターの構成員は，角戸正夫(センター長)，安岡則武，松浦良樹，楠木正巳，坂口健一であったが，角戸正夫の退官後，勝部幸輝がセンター長に，安岡則武が姫路工業大学に転出，北川康行が新しく教官に就任するなどの移動があった。センター創立当初から，センターの運営やセンター利用者に対する研究指導は，物理構造部門と一体となって行なっており，過去10年間で，センターを利用して報告された論文数は800報におよんでいる。このことからも，結晶解析研究センターが我が国におけるX線解析の中心的役割を十分に果たしていることが窺われる。

1986年以降，遺伝子工学の急激な発展によって，生体中には極微量にしか存在しない生理的に重要な蛋白質や天然には存在しない人工的に変異させた蛋白質などが大量に得られるようになり，蛋白質工学が台頭した。この新しい技術の誕生にともなって，蛋白質X線結晶解析の需要は基礎学問の面からのみならず，応用面からも急激に増加してきた。そこで，1988年，結晶解析研究センターは，蛋白質X線結晶解析に対するこのような学問的・社会的な要求に応えるため，重点的に人材と資金を投じて再組織化し，蛋白質研究所付属「蛋白質工学基礎研究センター」として発展することになった。このセンターは，従来のX線結晶解析の研究グループを中心に，蛋白質の化学修飾やペプチドの化学合成を目的とする研究グループと，遺伝子操作を研究対象とする研究グループとを新しく加えて，蛋白質の立体構造と機能あるいは物性との関係を集中的に解明しようとする研究センターである。蛋白質工学基礎研究センターの構成人員は，教授2(内1名は外人客員教授)，助教授2，助手6，教務員および技官3名である。また，新センター発足に際し新しく導入された装置として，コンピュータグラフィックスシステム1式，多線式2次元X線検出器をもつX線回折計，DNA合成および配列決定装置，蛋白質アミノ酸配列決定装置，ペプチド合成装置などである。なお，蛋白質工学基礎研究センター長および同センター教授には物理構造部門と兼任で勝部幸輝が任命され，センターと物理構造部門との相補的関係あるいは協力関係は，従来の結晶解析研究センターの時と同じである。

(3) 研究業績

前項でも述べたように，物理構造部門創設当初は，アミド，アミノ酸やペプチドなど蛋白質関連物質の解析が主で，ベンザミド，サリチル酸アミド，ピコリン酸アミドなどの各種誘導体の解析，Gly-Pro-Leu-Gly, Gly-Pro-Leu-Gly-Pro, $(Pro\text{-}Pro\text{-}Gly)_{10}$ などコラーゲン基質類似物質やコラーゲンモデルの解析が行なわれ，この関連の解析で約45報の論文が公表されている。これらの研究には，角戸正夫と笹田義夫を中心に笠井暢民(現阪大・工)，勝部幸輝，芦田玉一，高野常広，植木龍夫，奥山健二(現東京農工大)などが参加した。また，この他，有機化合物や有機金属化合物の解析も行なわれ，約60報もの論文が公表されている。

蛋白質の構造解析は，実質的には1964年頃から始められ，1966年にカツオ・還元型チトクロム c の結晶化に成功，1972年に2.3Å分解能の解析に成功した。また，1979年にはその酸化型の構造を決定した。これらの研究には角戸正夫と芦田玉一を中心に，田中信夫，杉原耿雄(現大阪市工研)，山根　隆(現名大・工)，月原冨武(現鳥取大・工)，松浦良樹などが参加した。また，動物ミトコンドリア由来のチトクロム c と植物由来のそれとを比較するため，コメのチトクロム c の解析を1981年に行なった。タカアミラーゼAの結晶化に成功したのは1970年で，これは坂東佐知子に負うところが大きい。いくつかの困難を乗り超えて1980年にタカアミラーゼAの全構造を明かにすることに成功した。これは，当時の研究室の総力をあげて解析したもので，チトクロム c の解析に参加した者以外に，楠木正巳，田中　勲(現北大・理)，原田繁春(現阪大・工)，安岡則武，畑安雄などが参加した。また1970年に，畑　安雄と杉原耿雄らがリパーゼの低分解能の解析を，1981年には，安岡則武，樋口芳樹(現姫路工大)，楠木正巳らが硫酸還元菌由来のチトクロム c_3 の解析

を，また，田中信夫，原田繁春，R. Sarma らが放線菌由来のリゾチームの解析をそれぞれ行なった。これらの他，1978年，鳥取大学の月原冨武，福山恵一(現阪大・理)勝部幸輝などと共同で[2Fe-2S]型フェレドキシンなどの解析も行なった。

1987年，北川康行らがホウレンソウ由来の銅・亜鉛スーパーオキシドジスムターゼを，1988年，畑　安雄，佐藤　衛らが枯草菌由来のキシラナーゼをそれぞれ解析した。現在，セラチアペプチターゼ，α-アミラーゼ・インヒビター，イソプロピールマーレート脱水素酵素，グルタチオン合成酵素などについて，約3Å分解能の電子密度図の解釈を行なっている。これらはいずれも，蛋白質工学的手法によって改変された変異蛋白質をも合せて構造解析し，蛋白質の構造と機能との関連を詳細に知ることを目的としている。

5．無機材質研究所

中　沢　弘　基

「非金属無機材質に関する超高純度材質およびこれに類する材質の創製に関する研究を行う」ことを所掌業務として，1966年4月，本研究所は発足した。爾来21年，未だ学問の視点から歴史の評価の対象となる歳月は経ていない。

研究所設立の前史は，山内俊吉，坪井誠太郎，末野悌六の諸先学が「固体材質の物理的・化学的・鉱物学的基礎研究を行う」国立研究所の必要性を，政・経・学界に説かれることから始った(1962)。応用よりもむしろ基礎研究を目的とする国の機関という性格上，科学技術庁への所属が望まれ，以降，この計画は同庁の支援を受けることとなった。如何なる研究所とすべきかの構想は，同庁によって委嘱された民官学の関連研究所長等の著名な研究者によって段階的に審議され，最終的には，森谷太郎，定永両一，長倉三郎，鈴木弘茂委員等の小委員会の草案を経て，実現の運びとなった(以上，無機材研十年史より)。

固体の無機材質を扱う基礎研究所であるから，必然的に結晶学がその脊骨の一つとなる。しかし本研究所には研究組織としての結晶学部門はない。無機材質は，その生成時の履歴を反映して，構造や組織を容易に変え，物性や機能に著しく影響する。従って専門の異る研究者群が，共同で同一の物質を扱う学際的な研究組織が不可欠であると研究所設立に携わった人達は考えた。「合成―キャラクタリゼーション―物性の三結合」として，現在では広く普及しているが，当時の先見的な概念の一つであった。その具体化として，官制上初めて〝グループ制〟の研究組織を採った。研究対象の物質，研究プログラムを予め決め，10名程度の専門の異る研究員がグループを編成して5年間，多角的な視点から，基礎研究を行うシステムである。プロジェクトチームだけを経常の研究組織としたもので，大学の講座制や他の国立研究機関の部課制とは大いに異っている。設立後も討論をくりかえしながら育って来たこの研究システムは，当初描いた理想像のままではないとしても，学際的な集団研究であるが故に挙げ得た多くの成果があり，所内外の評価も得ている。しかし，学問の発展にとって不可欠な，継承―発展，同一の専門家集団による連綿とした研究の継続と深化といういわば大学の講座制の有する長所は，グループ制組織には求め得ない。この弱点を多少とも補遺するために，グループ以外の永続的研究組織を付加する努力は現在続けら

れている。

SiC を最初の研究対象として以来，BeO, VO_2, AlN, FeS 等比較的単純な化合物から，徐々に複雑な化合物に，更に最近では典型元素カルコゲナイトの如く，一群の化合物が研究対象として選ばれ都合57物質を数えた。結晶学，あるいは結晶学的手法を主研究手段とする研究者はそれらの物質のキャラクタリゼーションの中心的役割を果すと共に，学際的集団研究の中から，逆に結晶学固有の問題あるいは実験手法に寄与する成果も挙げて来た。

本研究所の設立に参画し，草創期の先導者でもあった中平光興は，VO_2 および VS を研究対象に選び一群の研究者を擁して，結晶化学の枠を越え，化学結合や結晶構造の安定性のみならず，物性を含めて遷移金属電子論に依って統一的に説明する努力を続け，遷移金属酸化物，同硫化物の研究史に一期を画した(1967～1974)。この伝統は，Ti, Mo 複硫化物を扱った川田功，イオン導伝性チタン酸塩の構造解析を進める渡辺遵等，物質の機能性を結晶化学の立場から理解しようとする研究姿勢として，本研究所員に広く受け継がれている。

FeS グループの一員として，X 線回折および当時普及する気配のあった電顕格子像法により，$Fe_{1-x}S$ の各種長周期超構造相を調らべて，空格子点の分布による変調構造の概要を明らかにした中沢弘基(1975)は，フォノンのソフト化の研究をしていた山本昭二を加え，共に de Wollf(1974)の「インコメンシュレートな構造は，多次元空間の周期構造を三次元空間の断面で見ることにより生ずる」という概念に基づいた変調構造解析法の確立を計り，山本の多次元空間構造因子表現の導出，同最小二乗プログラムの完成により，NC 型 $Fe_{1-x}S$，および斜長石等の複雑な変調構造の精密解析に成功した(1982，84)。変調構造を一般的に解く方法を初めて与えたものであり，場合によっては，超構造の解析にも有効であるので，その後山本は一般化のための多次元空間群の対称操作の図示化を進めている。

異能の研究者群を擁し，共同研究を本旨とする本研究所の所員が，中性子線，放射光等大型実験装置の建設に果して来た役割は特筆に値しよう。先鞭をつけたのは，川田功をはじめ，岡村富士夫，磯部光正等の，高エネルギー研ブースター利用施設への中性子線単結晶回折計の建設であった(1981)。1977年から始まった KENS 計画の中で，高い省庁間の壁を越えて費用のやりとりをして実現した同装置は，その後の共同建設の範となった。

放射光利用測定器の建設において，下村理，福長脩，等が中心となり，全国の高圧物理関係者と共同で完成した放射光高圧 X 線回折装置(MAX80)は国際的にも評価の高い独創的な実験装置で，関係者の分野の広さ，建設プロセス，運用等々，共同建設の粋と言えよう。

結晶の合成・育成，相関係あるいは新素材の探求を専門とする研究者群を擁する本研究所は，新しい結晶を次々と生み出している。それらの結晶構造の決定は，最も基本的なキャラクタリゼーションであり，結晶学の果すべき役割である。LaB_4, $PbWO_4$, H-Nb_2O_5, $Yb_3Fe_5O_{13}$ 等々，それらは主として加藤克夫により行なわれてきた。

堀内繁雄が1976年導入された 1MV 超高圧電顕の主使用目的を，波長の短かいことを利用して，分解能の高い電顕格子像の撮影に限定したのも，粉末でしか得られない新結晶の構造解析や，X 線単結晶法では求め得ない欠陥の構造解析等のキャラクタリゼーションを，よりよい条件で行うための選択であった。松井良夫，板東義雄，守吉佑介を加えて，彼等が明らかにした構造は，$4Nb_2O_5 \cdot 9WO_3$, $Bi_2W_2O_9$, $TiS_{1.46}$, $Yb_3Fe_4O_{10}$ 等々，枚挙に限りがない。

粉末 X 線回折プロファイルの解析と電子線回折を併用し，チタン硫化物の積層構造を明らかにした小野田みつ子(1980，81，83)，粉末試料の X 線，中性子線回折図形にリードベルト解析法を適用し粉末法の有効性を再認識させた泉富士夫，粉末 X 線回折の精密強度測定から結晶内の精密な電子分布を描く雪野健，大型単結晶を X 線トポグラフ法によって調べる本間茂，レーザー光集中加熱により超高温での X 線単結晶構造解析を可能にした井上善三郎，SiO_2 の鱗珪石多形の解

析を果し，放射光での異常分散効果を利用した動径分布解析に新しいガラス構造の解析法を求める貫井昭彦，ルーチン化した結晶構造精密化手法を一連の固溶系の結晶化学的性質の比較に用いる大橋晴夫，更に自から合成した結晶を，X線，中性子線，電子線回折，あるいは，光の干渉等結晶学的諸手法で調べる所員を含めると，本研究所で，回折結晶学の発展に寄与しつつある人材は，研究員総数の半数を越える。また個々の業績を捨象して，無機材研全体の結晶学への寄与もある。しかし何分，歴史の浅い研究所であるので，後年の評価を待つべく，研究員および研究支援部門の所員一同，当面の諸課題で研鑽を続けているところである。

6．分子科学研究所

鳥　海　幸四郎

文部省直轄の国立大学共同利用機関として愛知県の岡崎市に設置されたのは1975年の4月である。初代所長には赤松秀雄先生がなられ，「物質の構成単位である分子の構造と機能についての実験的および理論的研究」を推進するとともに分子科学研究の中心的な役割を果たすことを目的として，5研究部門2付属研究施設として出発した。その後，1981年に岡崎国立共同研究機構分子科学研究所と改称されたが，研究部門の整備は順調に進み，現在では5研究系(17研究部門) 7付属研究施設より構成されている。

分子科学研究所におけるX線結晶解析の歴史は，1976年に相関分子科学第2研究部門が新設され，物性研究所の齊藤喜彦が客員教授になったことに始まる。1977年には相関分子科学第1研究部門に伊藤翼と鳥海幸四郎が着任し，その翌年には理学電機製のAFC-5型の単結晶X線回折計が機器センターに設置され，分子科学研究所における結晶構造解析を基礎とする構造化学的研究が本格的にスタートした。結晶解析用プログラムは，1978年の電子計算機センターの本格的な稼動を待って，理化学研究所の桜井敏雄と小林公子の助力によりUNICS IIIプログラムシステムを分子研ライブラリィに登録し，所内外の利用者に公開した。その他，坂牧俊夫(物性研)，大場茂(慶應大学理工)らの援助により結晶解析プログラムの整備は順調に進んだ。また，1979年から2年間，液体窒素温度領域でのルーチン的な結晶解析を目的として共同研究を行い，伊藤徹三(理研)，今野美智子(物性研)，甲斐泰(阪大工)らの助言をもとに新しい型の低温装置を製作した。現在では，低温装置を付属した2台の単結晶X線回折計が所内外の利用者によって常時運転され，分子性結晶を対象とする結晶構造解析の一つのセンターの役目を果している。

分子科学研究所における結晶構造解析関連の部門は，おもに相関領域研究系と分子集団研究系の2つである。相関領域では，テトラアザシクロアルカン類を配位子とする種々の金属錯体の結晶構造を決定し，金属錯体の特徴の一つである酸化状態やスピン状態の多様さと分子構造との相関についての研究が行なわれた。また最近では，低次元化合物の一つとして興味深い物性を示すハロゲン架橋一次元金属錯体についての構造化学的研究を行い，スピン密度波状態の一次元金属錯体の開発などに成功している。分子集団研究系では，高温有機超電導体の実現へ向けての精力的な研究が行われている。森健彦，井口洋夫らによって数多くのBEDT-TTF関連化合物の結晶解析が行なわれ，high T_cへ向けての構造化学的な研究が続けられている。その他，有機金属錯体

や酸化物超電導体などについての研究も行なわれている。

また，1981年には実験室系でのEXAFS装置の開発とその応用に関する研究も始まっている。このプロジェクトの立案者である藤山常毅の急逝という事件もあったが，分子動力学部門の宇田川康夫・田路和幸らによって精力的に装置の開発が行なわれ，触媒研究に成果をあげている。

7．日本原子力研究所

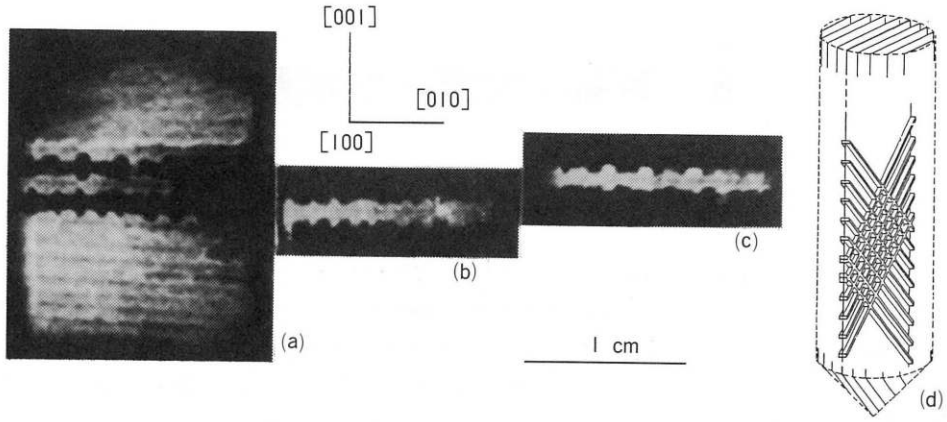
土　井　健　治

原子炉よりの熱中性子線の波長がX線の波長と同程度であることにより，結晶による熱中性子線の回折がX線の回折と同じく固体物理の研究にたいして重要な実験手段となることは，原子力開発の初期からフェルミらによって指摘され，その実験はアメリカではすでに1944年頃より行なわれて来た。日本でこの種の実験が可能となるのは，それより10年以上たった1960年に日本原子力研究所(原研)に研究用原子炉JRR-2が設置されるのをまたねばならなかった。その後同炉が1964年に10MWの全出力運転に入り，また，同様に中性子回折実験可能な国産研究炉JRR-3が1966年に全出力運転に入ったことにより，原研ひいては日本国内における中性子回折実験のための基盤は一応整備されることとなった。

JRR-2に設置された中性子回折装置は1962年に国内で始めての本格的な装置[1]として完成し(國富信彦，浜口由和，本橋治彦，皆川宣明)，これを用いて磁性体のスピン構造(UFe_2, Cr等)の解析(國富信彦，浜口由和，好村滋洋)が行われた。結晶構造の解析は，ごく初期にUF_4の粉末試料について行われた(國富信彦，浜口由和，土井健治)。これらの結果は1961年に京都で開催された国際磁気学結晶学会議，1963年のグルノーブルにおける中性子回折シンポジウムに報告された。日本の中性子回折実験がここで国際的にデビュしたことになる。さらにU_4O_9の単結晶試料についてその超格子構造の詳細な解析が行われた(正木典夫，土井健治，本橋治彦，皆川宣明)。これは，基本ブラッグ反射の10^{-3}程度の強度しか持たない超格子反射の積分反射強度の測定を系統的に行なったものであり，この種の実験としては世界的に見てかなり早い時期にぞくするものと思われる。

中性子の非弾性散乱を測定するための3軸型中性子分光器は1960年代に設置され，これを用いて，合金(Cu-Niなど坂本正誠)，イオン結晶(CaF_2など飯泉仁)の格子振動の研究，磁性体結晶のスピン波の研究が開始された。同じ時期にチョッパー型分光器も設置された。以後，大学共同利用のための非弾性散乱測定装置も主にJRR-2を中心として続々と設置されるに至り，日本の中性子線回折実験のための条件は，ここにようやく国際的水準に伍するにいたった。これらの中性子分光器の設置にさいして，原研が中心となり，国内外の多くの研究者の助力を得て蓄積したノウ・ハウは，我が国における中性子回折実験技術の確立のための基盤を形造ったものと思われる。この時期から1970年代にかけて行われた中性子非弾性散乱の実験で，主なものは次の通りである。

先ず，構造相転移の前駆現象としてのソフト・フォノンの測定により，相転移が結晶格子が潜在的に持つ不安定性に起因するという理論的予想をK_2SeO_4について実証することができた(飯泉仁，下司和男)。さらに，形状記憶特性を持つ銅合金のマルテンサイト相転移が格子振動と密接



第1図　ブリッジマン法で作製したCu-5%Ge合金単結晶のSubstructureのモデル(d)と，これを導く根拠となった中性子回折トポグラフィ（a～c)。
回折強度曲線の最大ピーク位置によるトポグラフ(a)で欠落している二箇所が，二つの小ピーク位置に於けるトポグラフ（b及びc）でよく補われている。
使用中性子波長＝1.8Å

な関係を持つことを明らかにした実験(飯泉仁，森井幸生，牧田知子)は，この種の合金の形状記憶現象の機構を明らかにする上で基礎的な知見を与えるものと評価された。また，MnTeの磁気非弾性散乱の実験により，我国始めてのマグノンの測定に成功した(舩橋達)。

これより先1970年頃より東大工学部との間で中性子トポグラフィをふくむ広義の中性子光学の実験技術の開発が行われた。シリコンのくさび形結晶に見られるペンデル縞の写真法による観察(菊田惺志，高良和武，土井健治，本橋治彦)をはじめとし，或る種の銅合金単結晶内の特殊な成長組織等の観察が，中性子線回折トポグラフィによって行われた(富満広，土井健治)，これらは同じ時期に東大物性研によって行われた，クロム単結晶の磁区の中性子線トポグラフィ観察(細谷資明，安藤正海)と共に，この種の実験の先駆的なものとして評価されている[2](第1図)，また完全度の高いシリコン結晶による遂次反射を用いて角度ひらき数秒程度の中性子線をとりだすことに成功し，これを用いて種々の干渉実験を行なうと共に，いわゆる極小角散乱の技術を開発し，これを用いて非晶質固体の内に存在する構造不均一性の観察を行なった(土井健治，菊田惺志，高橋敏男，富満広)。

1981年より日米協力研究の一環としてオークリッジ国立研究所の高中性子束炉に広角中性子回折装置を設置，相転移のカイネティクス等，過渡的現象に伴う構造変化の実時間観測を開始した(原研側：飯泉仁，舩橋達，森井幸生，片野進。オークリッジ側：R. Moon, R. Nicklow, H. Smith, R. Child)。

このようにして，最初の回折装置の設置以来30年になろうとする今日において，原研における中性子回折研究は，ようやくその独自な成果を産み出しつつある段階に達したと言えよう[3]。

(文　献)

1）Kunitomi, N., *et al.*, (1962), J. Phys. Soc. Jpn., vol 17, suppl. II, 354.
2）Schlenker, M. and Baruchel, J., (1986), Physica, **137B**, 309.
3）原研三十年史，(1985)，(日本原子力研究所，昭和60年)，p. 210.

8．京都大学原子炉実験所

渋谷　巖

1963年4月，全国大学協同利用研の一つとして，官制が布かれた京都大学原子炉実験所では，翌年6月1日にはその主たる設備のKUR(軽水減速，軽水反射体，定格熱出力5MW(当初2年間は1MW))が臨界に達した。これに先立ち，63年5月に東大物性研より配置換えされた渋谷　巖(現教授)はKUR附属実験孔に3軸型中性子回折装置を設計，設置し，高出力運転が開始されると同時に強誘電性$NaNO_2$ラジカルの回転に伴う相転移の模様をPatterson関数の温度変化の解析によりダイナミックに捕えた。さらに同年B-3実験孔に，4サークル型中性子回折装置を増新設するとともに，スタッフの増強にも着手した。阪大渡辺研より着任した岩田　豊(現助教授)を主軸とする構造グループは，SbSI, $NaNO_2$, CHI_3, $Pb_5Ge_3O_{11}$, $KD_3(SeO_3)_2$, KH_2PO_4, CsH_2PO_4, $Li_2Ge_7O_5$等極性構造の精密解析や相転移に伴う臨界散漫散乱の測定と解析を精力的に行った。同時に彼等はD−H法を具体化して水素以外のすべての原子を透明化すると共に，水素を拡大して観察出来る手法を事実上創始して，$KD_3(SeO_3)_2$などの水素の観察を容易ならしめた。また，理研伊藤徹三の協力を得て，X-N法に対する極性構造の位相精密化法を逐次近似法を提唱して，具体的に理論計算の可能な$NaNO_2$について実行し，理論値と寸分違わぬX-N図を求め，この方法の有効性を実証した。一方，阿知波紀雄(現九大理助教授)を中心とする磁気散乱グループは，化合物磁性体{$CsNiCl_3$, $CsCuCl_3$, $CsCoCl_3$, $RbFeCl_3$等}の磁気構造解析において先駆的実験を積み上げた。さらに，希土類金属の磁気構造，磁気相図，ヘリカル磁性体の磁化過程，ちょう密構造と磁気構造の関係，高圧中性子回折によるヘリカル磁気周期の変化等々，多彩な研究成果の積み上げに成功している。また，中性子粉末解析法，特にプロファイル解析法を吾が国で始めて実用化し，これを用いて，さまざまな粉末試料による結晶構造，磁気構造等の精密化を行い，現在，高温超電導体について，特にその酸素原子の欠陥の様相を，単結晶試料によるX線回折のデータとの併用により，詳細に解明しつつある。

なお，京都大学原子炉実験所としては，研究炉の性能向上と，現KURの更新の主として2つの観点から，この十数年来KUR-IIの設置を企画し，国のライセンスも十年前に得たのであるが，地元との合意が最終的に得られないまま，計画自体が次第に風化しつつあり，本格的な非弾性散乱の実験成果が未だ皆無に近い状態である事を非常に残念に思っている。

9．放射光実験施設(フォトン・ファクトリー)

高　良　和　武

放射光実験施設(フォトン・ファクトリー)は“2.5GeV電子ストーレジ・リングから発生するシンクロトロン放射(放射光—我が国では古くから略称SORも用いられているが，海外ではSRとよばれることが多い。最近は放射光とよばれるので，今後は，それに従う。)を紫外線からX線までの超強力な線源とし，全国大学の共同利用で広範な物質に関する研究を行う”という目的で，1978年4月に建設を開始した。82年2月にリングへの電子の貯め込みに成功，82年6月から運転を，83年4月には一部で共同利用を開始した。現在(88年4月)，ストーレジ・リングを囲む実験棟には15本の基幹ビームラインが設置され，44ヶ所のステーションで実験が行われている。1～2年後には，ビーム取り出しが可能な箇所はすべて利用され，合計23本のビームラインが設置される予定である。全国の大学，官公庁の研究機関のみならず民間企業の研究者たちが利用し，やく2,000人(内300人は民間)が共同利用実験に登録，年間やく500件の実験が行われ，世界最大規模の施設で，海外からの利用者も少くない。

放射光の出現により，X線回折，散乱および分光等の研究はルネッサンスともいうべき飛躍発展の時代を迎えた。フォトン・ファクトリーは世界で最大クラスの施設として，また安定した優れた光源と相まって，いろいろなユニークな実験装置により，多くの優れた成果が得られている。また文部省以外の官庁，および民間企業の研究者たちもフォトン・ファクトリーの施設のみならず，固有のビーム・ライン，実験装置を設置して，フォトン・ファクトリーは文字通り産・官・学の共同研究の場となっている。

我が国のX線結晶学者たちは，計画の推進から今日の利用にいたるまで，重要な役割を果たしてきた。計画の発端から実現の頃までの経過について，簡単に述べる。

放射光の超強力X線源としての可能性が，公開の場で最初に議論されたのは，シンポジウム“超強力X線束の発生と応用”(1971年4月8日，日本物理学会年会(X線・電子線分科会)，世話人高良和武)であった。このシンポジウムは，可能性のある超強力X線源について，費用や規模などの制約に捕われることなく検討しようという目的で，開かれた。放射光については，当時，東大核研(田無)の電子シンクロトロン(1.3GeV)からの放射光を使って，極紫外領域の分光学的研究が行なわれており，また極紫外領域の放射光専用のストーレジ・リングの建設が議論されており，また中性子回折専用の原子炉の話題も海外から伝わってきていた。これらが刺激になり，X線でも巨大施設を作れば桁違いの強度が得られるはずだ，ということになった。このシンポジウムでは，検討の対象として放射光のほかに，回転対陰極型X線管，メスバウアー効果，X線レーザーが取り上げられた。放射光については，その驚異的な威力について，菊田惺志(東大工助手，現在同教授)の報告があった。

一方，1971年度科研費総合研究B“超高出力X線発生装置建設計画”(代表高良和武)により研究班が組織された。この研究グループには，X線結晶学のグループのほかに，東大核研の電子シンクロトロンに続く次期電子加速器の建設を計画しているグループと，核研のシンクロトロンからのSORを使ってきた物性物理学のグループも加わった。極紫外からX線までのSORの本格的利用と同時に高エネルギー物理学実験を行う電子ストーレジ・リングについての検討が行われた。これに関連して次の3回のシンポジュウムが開かれた。

1．総合研究班シンポジウム“電子軌道輻射による超強力X線発生装置の研究”(1961年12月2日，東大工学部)

2．合同シンポジウム“フォトン・ファクトリー計画研究会”(“東大原子核研究所電子加速器次期計画”との合同シンポジウム(昭和48年3月17日，東大工学部)

3．シンポジウム“フォトン・ファクトリー計画”が物理学会春期年会(九大理)のX線・粒子線分科で開かれた。

昭和48年3月24日には，いわゆるフォトン・ファクトリーの構想がほぼ固まり，さらに広い科学分野の研究者たちによびかけ，フォトン・ファクトリー計画世話人会(世話人代表，高良和武，冨家和雄)が作られた。19の次の作業グループが作られた。加速器，高エネルギー物理，回折結晶学(非生物)，回折結晶学(生物)，X線光学，回折(非弾性)，回折(白色)，SX分光(原子，分子)，SX分光(固体)，光電子分光(物理)，光電子分光(化学)，分析，放射線生物学(生体細胞学)，放射線生物学(生体高分子損傷)，放射線医学，放射線非生物，放射線農学，放射線化学，計算機。その後，これらのグループは加速器，高エネルギー実験，分光分析，回折散乱，放射線効果にまとめて5月末までに調整を行い，概算要求に充分な内容をもった計画がつくられたが，客観的条件が熟さず，その公表は見送られた。フォトン・ファクトリー計画は規模が大きく，関連する分野が広範であるから，日本学術会議で審議を受け，政府に勧告をして貰うのがよいということになり，48年秋ごろから，関連の諸委員会で検討，支持を要請した。48年秋から49年春にかけて，その後の内外の情勢も考慮に入れて，計画の詰め，調整とくに共通系の施設，共同利用の体制などもが検討された。49年6月には，“フォトン・ファクトリー設立趣意書”が作られ，学術会議の諸部会に提出された。そして昭和49年10月の学術会議の総会で，“放射光総合研究所”の設立を政府に勧告することが，第4部(理学関係)から提案され，可決された。この提案には，原子核，鉱物，結晶，物理，生物物理，化学の諸研究連絡委員会も参加し，また小委員会(放射効果)なども計画を支持した。このように多数の研連が提案あるいは支持した勧告は例がないとのことである。50年1月には学術会議第4部に“放射光総合研究所設立準備小委員会”(委員長小野周，東大教養)が設置された。

この案では，加速器としては2.5GeVの電子シンクロトロンと2.5GeVの電子・陽電子のストーレジ・リングからなり，ストーレジ・リングは10本のビーム・ラインのうち8本はSOR用で，1本はγ-線用，残りの1本は高エネルギー電子用である。電子シンクロトロンはストーレジ・リングへの電子打ち込みと同時に高エネルギー物理の実験にも使われることになっていた。

なお，昭和49年度には科研費総合研究B“フォトン・ファクトリー計画”(代表高良和武)が認められ，フォトン・ファクトリー世話人会と協力して計画実現にむけて作業が進められた。世話人会では，これまでの作業グループのほかに，共通系，計算器，共同利用のグループが作られ，49年秋から50年2月にかけて，フォトン・ファクトリー実現のための準備作業が進められた。この研究班と上記の日本学術会議第4部放射光総合研究所設立準備小委員会(委員長，小野周東大教養教授)との共催で“放射光総合研究所にかんするシンポジウム”が50年2月27，28日，東大生産技術研究所で開かれた。このシンポジウムを中心に研究班の成果は“フォトン・ファクトリー計画資料11”にまとめられている。そこでは，第1部では原理，強度測定，利用の内外の情勢など5件，第2部では各分野での利用28件(回折散乱9件)，第3部では加速器，測定系，共通設備，共同利用など9件，計42件(回折散乱関係12件)，延べ80人の研究者が参加している。

シンポジウム終了後，フォトン・ファクトリー計画世話人会は発展的解消を行い，計画推進母体となる研究者組織として，約350名の会員からなるフォトン・ファクトリー懇談会(代表者高良和武)が結成された。常任幹事：江橋節郎，黒田晴雄，冨家和雄：幹事36名(作業グループ：飯高洋一，菊田惺志，橋爪弘雄，細谷資明たち17名，ユーザーズグループ：加藤範夫，高木佐知夫，

星埜禎男，森本信男，角戸正夫たち17名)。この幹事及び作業グループが計画立案の具体的作業を行った。

上記のように，当初は独立の研究所の設立が計画されたのであるが，早期に計画を立案するための諸問題を検討した結果，筑波学園都市にある高エネルギー物理学研究所の施設という形で出発するのがよいという結論になった。このような懇談会側の希望が同研究所に受けいれられ，研究所のスタッフと懇談会側の関係者からなる専門委員会が作られ，その夏には「放射光実験施設」という名称の施設として計画を実現するための概算要求が，高エネルギー物理学研究所から文部省に提出された。

その後，文部省の学術審議会に設けられた加速器専門委員会で，我が国の加速器の将来計画が検討されたが，その一環として“フォトン・ファクトリー計画”を推進する方針が打ち出された。このような経過を経て，1977年には調査費がつき，“放射光実験施設調査委員会”が設けられ，施設の組織，運営形態，研究設備その他について具体的検討が行われた。そして同委員会の調査結果にもとずいて4年計画で施設を建設するための予算要求案が作成されたのであるが，これは1978年度の政府予算に認められ，初代施設長として高良和武(3年2期)が就任，4月から建設が開始された。

この施設の中心となる加速器は，2.5GeVのストーレジ・リング(長径約70m，短径約60m)と，その入射器としての2.5GeVの線形加速器(全長約400m)である。ストーレジ・リングには第1期計画として，6ヶ所に放射光の取り出し口(4ヶ所は硬X線，2ヶ所は極紫外—軟X線用)が設置された。その後の経過については，冒頭に簡単に述べてある。

また加速器の建設と並行して，測定機器の開発研究と設計，製作のために，1978年に科研費総合Bが，79～81年の3年間に特定研究“物質のミクロ構造の動的解析”が認められた：(代表者)細谷資明，(総括)(光学系)高良和武，(検出系)飯高洋一，(トポグラフィ)長倉繁麿，(極端条件および非弾性散乱)深町共栄，岩崎博，(回折装置)竹内慶夫，(生体膜，筋肉)三井利夫，(電子線)渡辺伝次郎，(中性子)星埜禎男，新村信雄。

(文　献)

1) 特集：シンクロトロン放射とその応用—フォトン・ファクトリー計画を中心に，科学，(1974)，**44**.
2) 高良和武，冨家和雄，(1975)，日本物理学会誌，**30**, 574.
3) 特集・フォトン・ファクトリー計画，(1976)，18.
4) 高良和武，(1977)，応用物理，**46**, 348.
5) 高良和武，田中治郎，冨家和雄，佐々木泰三，(1980)，応用物理，**49**, 1066.
6) 浅見　明，木原元央，安藤正海，太田俊明，松下　正，(1983)，**25**, 85 , 172.
7) Photon Factory Actvity Report，(1982～83)，(1983～84)，(1984～85)，(1986)，National Laboratory For High Energy Physics, KEK, Oho-machi, Tsukuba City, Ibaraki-Ken, 305.

10. 小林理学研究所と結晶学

三宅静雄

小林理学研究所は実業家小林采男（ウネ）の公益的な寄附によって創設された。小林は大正8年に東大法学部を卒業後，商工省に勤務したが，やがて朝鮮における親譲りの小林鉱業株式会社の経営を受け継ぐようになった。この会社はタングステン鉱を当時として殆んど独占的に採掘し，昭和10年前後の急激な需要の伸びによって莫大な収益をあげるようになった模様である。小林はその一部を文化事業に寄与することを望んで，当時東大航空研究所教授であった音響学者佐藤孝二にはかった。佐藤の亡兄がかつて商工省において小林と心を許す同僚であったという関係からである。結局，佐藤が専門とする音響学以外の研究分野をも含めて，物理学の基礎研究を行なう小規模の研究所をつくるという構想がまとまり，設立の準備は1938年（昭和13年）から始められた。その後，1940年8月に財団法人の認可があり，同年11月には武蔵国分寺遺跡を見下ろす武蔵野台地の静寂な林の中に研究所の新屋が完成し，佐藤所長の下に本格的な研究活動が始動した。その初期に研究所に参加した研究者は岡小天（物性理論），三宅静雄（X線，電子線回折），河合平司（音響学），能本乙彦（超音波），小橋豊（音響学）らで，みな若く，ようやく最年長の岡が三十歳をわずかに越えていたに過ぎない。

余談ながら，小林采男は小林理研以外にもいろいろと無償の寄附をしていたらしい。近衛文麿公爵に関係して昭和研究会という政策研究団体が結成されていたことはよく知られているが，ある時期には小林がその資金源だったようである。

さて，小林理研は終戦をはさむ前後の時期に特徴ある研究活動を示したが，戦争の終結によって資金源であった小林の朝鮮における事業がすべて無となるという不幸に襲われた。佐藤所長らはその後の研究所の運営に懸命の努力を注いだが，ついにある時期から，やむなく研究規模を縮小し，音響学だけの研究所として存続を図るという方針を取らざるを得なくなった。このような経過を経て，小林理学研究所は現在も音響学に関する特色ある研究所として健在する。だが，理想的な研究所を作り上げる当初の夢がほぼ20年にしてすべて潰え去ったという事実は，残念ながら否定すべくもない。

しかし，小林理研の存在は決して無意義ではなかった。この研究所からは多くの研究者が育って行った。回折結晶学の分野に限っても，この研究所から恩恵を受けた研究者を列挙すれば，三宅静雄，本庄五郎，高木ミエ子，上田隆三，福島栄之助，菴原仁，加藤範夫などの名を挙げることができる。なお，このリストにさらに西川正治を別格で加えることができる。西川は東大を定年退職後続けていた理化学研究所の職を1949年に退くことになったので，この年から小林理研の理事に就任し，研究室に入って，1952年1月に没するまで研究指導に当った。なお，研究所に短期間滞在した研究者も少なくなく，高良和武もその一人である。

三宅は理化学研究所飯高研究室で金属，合金の表面酸化などの電子回折による研究に従事していたが，西川の推薦により小林理研の創設に参加することになり，1938年の暮から西川研究室において，西川の助言を得ながら将来の準備にかかり，取り敢えずロッシェル塩結晶のドメイン構造のX線回折による研究を始めた。1940年11月に国分寺に移ってからは，電子回折の研究を再開し，金属蒸着膜の問題を手がけたが，後には電子回折における動力学的回折効果の解明に，より深く関心をもつようになった。高木ミエ子（前姓久保）は女高師を卒業後阪大の聴講生となって菊

池正士教授の研究指導を受けていたが，戦争の深まった1943年に菊池が海軍の軍事研究に専心することになったため，菊池の依頼によってその後の高木の指導を小林理研において三宅が引受けることになったのである。高木は主として三宅のエピタクシの研究を助けた。高木が後に行なった溶融金属の研究のきっかけも小林理研時代にその種が得られていた。上田隆三の場合もまた，早大から派遣されて阪大仁田研究室で渡辺得之助教授に構造解析を学んでいたのであったが，1944年ころ研究室が疎開することになったため，依頼によって小林理研で引受けることになったのである。もっとも上田は招集に遇ったため，実際に研究にあたったのは終戦の直後からで，以前三宅がやりかけていたチタン酸バリウムの相転移の研究を前進させた。本庄五郎は海軍技術研究所で電子回折の研究に従事していたが，終戦後，1946年2月から小林理研に入り，金属酸化物の煙による電子回折デバイ環の異常構造の研究などを始めた。この題目は後により大きく展開した。

高良和武は九大篠原健一教授の下に特研生として電子回折の研究を始めていたが，1947年9月より3ヶ月間小林理研に留学滞在をした。そのとき以来かねて三宅が関心をもっていた一・二の電子回折における未解明の動力学的回折現象を，数年間共同して研究するようになった。その一部に，名大上田良二も共同研究に加わり，これらの研究は結果的に，わが国の研究者の動力学回折理論への関心をよびさます効果をももたらした。

1949年5月に三宅，本庄，高木がともに東工大に転出して後，前述のように西川正治が研究室の面倒を見ることになり，この年の11月には三菱鉱業株式会社研究所員菴原仁が，また翌年9月には名大上田良二教授の下から加藤範夫が西川を助けるために参加してきた。また同じころ福島栄之助も兼務でこのグループに加わった。福島は以前理研で西川の指導を受けて後，中島飛行機製作所の研究部門に勤務したが，終戦後は東京都立大学教授であった。菴原は以前からの研究課題であった浮遊選鉱の機構に関連して，引き続き浮選剤ザンセート類の鉱物表面における分子吸着を電子回折法によって研究し，さらにまたザンセート類結晶のX線構造解析を進めた。福島は水晶の研磨面と腐食面の境界でX線反射強度が特に強くなる異常効果を研究する一方，理論家大川章哉(1941年より岡研究室に在籍)と共同して，結晶転位のふるまいの泡模型による実験的研究を行ない注目をひいた。加藤は多面体小結晶による電子回折についてかねてより展開していた動力学的回折理論を，さらにフレネル回折像にまで拡張し，あるいは完全結晶によるX線ブラッグ反射強度式を厳密に導出するなどの理論的研究を行なう一方，上記の福島によって見出されたX線反射強度の異常を詳しく追求し，また結晶成長の現象にも関心を示した。

小林理研の創設時以来，所長佐藤孝二は西村陽太郎，河合平司らとともにロッシェル塩結晶の育成の研究に力を注ぎ，その研究成果を関連会社(小林理研製作所)における生産に結びつけるまでに至った。また，戦後のある時期，丸竹正一(1944年より河合研究室に在籍)らによって人工水晶育成の研究もかなり強力に進められた。当時の小林理研におけるこれらの状況と，大川章哉が後年結晶成長の理論に専心するようになった事実，あるいは加藤範夫が結晶成長の問題に後々まで関心を持ち続けるようになった事実などとは，おそらくたがいに無縁ではあるまい。なお，菴原仁，辻清雄により製作されたワイセンベルグ-カメラや，ビーバーズ・リプソン-ストリップが一時期市販され，結晶解析の初期の普及に大きく貢献した。

上述以外の当時の小林理研の貢献に関連しては，以下遺漏はあるが，ここに学び後に学界でそれぞれ指導的な役割を果した研究者として，岡小天(理論，高分子物理，生物物理)，斉藤信彦(理論，1941年より岡研究室に在籍。高分子物理，生物物理，統計力学)，大川章哉(理論，転位論，結晶成長論等)，河合平司(とくにポリフッ化ビニリデンの高圧電性の発見が顕著)，深田栄一(実験，1944年より河合研究室に在籍。生体高分子物理)，小川智哉(1953年より河合研究室に在籍，応用結晶物理)などの諸氏の名を挙げるにとどめる(音響学関係には触れない)。

文中に記した研究者の大部分は，それぞれある時期に小林理研から外の世界に去っていき，かくして当初小林理研に託された夢は確かに比較的短命に終った。しかし，かえりみて，当時のこの研究所はやはり学界に不滅のものを残したといえるのではあるまいか。

第3章　学会及び委員会

1．X線懇談会(1936)から日本結晶学会(1950)へ

渡辺得之助，定永両一

大阪大学理学部が実質的に開学したのは1933年である。当時の理学部長真島利行は，科学の進歩を市民にも伝えたいと考え，1935年には理化学講習会を開催した。このときの講義原稿がもとになって，仁田勇の「分子構造論」および菊池正士の「原子物理学」が刊行された。翌1936年には仁田の企画で「X線講習会」が催された。この講習会の特徴は，講義の外に実験を加えたことである。終講式での受講者代表の謝辞の中に，今後われわれ企業の技術者と大学との接触の機会をもたせて頂きたいとの要望があった。これがきっかけとなり，仁田は大阪大学の田中晋輔，沢田昌雄，呉祐吉，篠田軍治，渡辺得之助，京都大学の吉田卯三郎，桜田一郎，田中憲三等と諮り，先に述べた講習会の受講生にも呼び掛けて「X線懇談会」を結成し，会の事務所を大阪大学理学部に置いた。その後会合を重ねる中に，会の機関誌を刊行してはどうかとの提案があり，それに基づいて，1940年に雑誌「X線」が刊行された。内容は研究報告，講義，総説，用語調査，海外文献の抄録，本邦におけるX線結晶学資料調査等を含んでいる。臨戦体制から戦時体制へ移行した時期であったが，1941年には第2巻(1，2，3，4号)，1942年には第3巻(1，2・3，4号)，1943年から1945年にかけて第4巻(1，2，3，4号)を刊行した。会員数は増減があるが500～600名である。そして戦後も刊行を続けたが，内容は解説的なものが減少し，研究報告に英文アブストラクトが加えられた。雑誌「X線」はその後，新に設立された日本結晶学会の機関誌に指定されたが，1956年，第9巻を最後に，日本結晶学会誌にその使命を委ね，X線懇談会は解散した。

戦後，科学者の公的な国際交流の低迷していた時期に，P. P. Ewald は R. C. Evans と協力して，いち早く国際結晶学連合(International Union of Crystallography)の結成を図り，国際科学会議(International Council of Scientific Unions)への加入準備を整え，このようにして国際結晶学連合の創立総会を1948年7月28日より8月3日にかけてHarvard大学で開催することができた[1]。そしてその年の12月，Ewald より西川正治宛，日本もこの国際結晶学連合に加盟してはどうかとの勧誘の手紙が届いた。西川は日本物理学会，日本化学会，日本地質学会，日本金属学会，X線懇談会，電子回折研究会，その他の関係諸団体の意見を徴し，各団体の代表者の会合を催して，一定の基準の下に，本邦における結晶学の諸分野を代表すると思われる下記の17名の候補者*を選定して，それぞれに，日本学術会議会長より結晶学研究連絡委員を委嘱し，このようにしてわが国が国際結晶学連合へ正式に加盟を申請する国内手続きが完了し，1951年，Stockholm で開催された第2回総会で日本の加入が承認された。

結晶学研究連絡委員会(以下「結晶研連」と略称)の第1回会議(1949年6月25日，東京)において，研究連絡の国内の対象として，また研連の選挙母体として日本結晶学会を創立すべきことが

＊伊藤貞市(結晶学(鉱物学))，上田良二(電子線)，大崎健次(X線結晶学)，菊池正士(X線，電子線)，桜田一郎(高分子)，定永両一(結晶学，鉱物学)，篠田運治(X線工学)，高木佐知夫(電子線)，高橋秀俊(理論物理学)，田中憲三(X線，電子線)，西川正治(X線結晶学)，西山善次(金属物理学)，仁田勇(X線結晶学)，藤原武夫(結晶物理学)，本多光太郎(金相学)，三宅静雄(電子線)，渡辺得之助(X線結晶学)

決議された。この決議に従って直ちに創立準備委員会が構成され，この学会が中間領域をもその対象とし，また以後国際的に活動することが期待されていたので，会員の資格を厳にする方針が採られ，各地区分担の準備委員よりの会員候補者の推薦を経て，計102名の創立会員が選ばれて，1950年5月13日に東京で創立総会が開催された。

この創立総会には殆どの創立会員が出席し，満場一致で西川正治を会長に選び，西川会長は記念講演を行った。その内容は結晶学の歴史を説きおこし，その現況，更に将来に向かっての展望を述べた極めて意義深いものであった。本会の創立は間もなく国際結晶学連合の機関誌 Acta Crystallographica に報道され，本会の存在は世界に広く知られるに至った。その後，伊藤貞市および仁田勇を二代および三代の会長に迎え，X線懇談会発行の「X線」を機関誌として，本会はその発展の歩みを進めて行った。まず国際的には，本会は国際結晶学連合第2回会議以来，3年毎のその総会には必ず本会代表を派遣し，また日本学術会議より派遣される代表には種々の援助を与えた。これらの本会の活動は国際結晶学連合より高く評価され，そのために同連合よりはその機関誌 Acta Crystallographica の普及のための割引購入の特典が本会会員に与えられ，また本会会員はすべて同連合編纂の World Directory of Crystallographers に登録されることになった。また国内的には，日本学術会議の改選に際して，本会会員による選挙によって結晶研連の委員候補者を同会議に推薦して，選挙母体としての責任を果たしてきた。創立に続く10年間には，神津俶祐，本多光太郎，中村清二名誉会員，西川初代会長を始め7名に及ぶ会員が逝去されたが，本会創立発議より10年を経た1959年には，会員数も最初の102名から235名に増加したので，第四代会長藤原武夫によって創立10周年の記念事業の一環として本会機関誌「日本結晶学会誌」の発刊が実行に移された。このことは1957年秋の本会幹事会で渡辺得之助が，X線懇談会において「X線」を引続き刊行することが困難となった実情に鑑み，これを廃刊しうる何等かの方策を求めたことによって表面化したものである。この提案に基いて1958年4月には本会評議員会は「会誌発行および会則改正に関する調査委員会」を設け，この委員会は会員からのアンケートその他の各種必要事項の調査を行った上で，本会にとって会誌をこの時期に創刊することが極めて有意義であるとの結論を得，またそれを可能ならしめる会則の改正ならびにそれに伴う本会の運営方針の変革についての基本的なデータの蒐集を完了したので，評議員会は1958年10月に「会誌発行計画立案委員会」を設置して会誌に関する詳細な審議を委ねた。

この委員会の会合に要する費用を支弁しうる当もなく，また現在のような便利な複写機器は全く利用できない時代であったので，カーボン・コピーによって手紙の複数の写しを作成するなど連絡に苦労を重ねつつ，この委員会は会誌の内容，体裁，発行回数等について極めて慎重な討議を繰り返した。このようにして得られた結論は，総合報告，トピックス，ニュースなどを主とし，本会会員に結晶学界の現状を要領よく伝えることを目的とした邦文誌を年3回発行すること，および研究発表を主とした欧文誌を近く発刊しうるよう更に研究を重ねることの二点に要約しうるものであった。

上の結論に従って，1959年4月開催の評議員会および本会総会において，日本結晶学会誌創刊の件が最終的に決定せられ，創刊号編集委員会が構成されて，ここに本会機関誌が誕生し，本会のその後の発展の基礎が固まったのである。なお，本会会員三宅静雄・上田良二両氏が1955年度の朝日賞を受賞された際に，両氏から本会へ戴いた寄付金を資金とすることによって，日本結晶学会誌の発刊が可能になったことをここに記録に留め，三宅・上田両氏の御好意に感謝の念を新にする。

（文　献）

1）Ewald, P. P., (ed.), Fifty Years of X-ray Diffraction, (1960), 702.

2．電子回折研究会と電子顕微鏡学会

上　田　良　二

電子回折研究会は戦時中(1943)に，会員20名で発足し，その後の数年間に，31回の集会を開くほど熱心に活動した。集会では，もちろん，講演形式の研究発表も行ったが，各々の出席者が研究上の近況を報告して，互いに討論するのが，重要なことだった。また，物資不足の時代だったから，実験装置や材料についての情報を交換し，写真乾板や真空グリースなどの融通についても話し合った。集会の通知状や会員名簿などの資料が私の手元に残っていたが，昨年の結晶学会講演会(1987年11月，於名古屋)の際，学会の世話人にお渡しした。それは，何れ整理されて，保存されると思うから，詳細な記録に興味のある読者は，それをご参照願いたい。ここには，まず，発会の際の回状を再録する。

電子回折同好会を開催するに就いて

総力を挙げて米英と戦わねばならぬこの秋に当り，研究者相互の密接な連絡の要が強く叫ばれている事は皆様既に御承知の如くであります。

電子回折の研究はこの方面の仕事が我が国に於て先鞭を着けられたのみならず，其後も各位の優れた御研究に依りまして各国に比しまして勝るとも劣らぬ研究陣を張っている事は誠に御同慶の致りでありますが，研究者間の連絡は現在までは個人的な交渉か，或は数物学会*乃至学術研究会議**の如き極めて一般的な機関に依って成されている程度で密接であったとは申し難い状態にあります。この際電子回折の研究者を打って一丸とした学会の如きものよりも，より内輪な極めて密接な集まりを作り，或は屢々会合を開き，或は文書を以って絶えず連絡を保ちつつお互いに啓発され，援助し合う事に依り総力を挙げて斯学並びにこれの応用研究の進歩に資し国家の要請に報い度いとの声がおこっております。

今般西川，菊池両先生の極めて熱心な御賛同を得，以上の主旨をもって電子回折同好会とでも名附くべき会の発会を兼ねて，第1回会合を下記の次第により開催する運びに到りました。

電子回折の研究に努力されている各位に置かれましては以上の主旨に御賛同を賜り，もれなく参加せられん事を切望致します。

次　第

時　　昭和18年4月23日(金)　午后5時
所　　帝大赤門前　　鉢ノ木***(会費不用)
事　項　1．発会の趣旨と将来の方針に就き懇談
　　2．研究発表　　上田良二氏　　約1時間

世話人　三　宅　静　雄
　　上　田　良　二
　　鴨　川　　浩

＊日本数学物理学会。今日の物理学会の前身。

＊＊文部省に属した組織。当時，「物理学講演集」の刊行などを行なった。戦後の日本学術会議とは無関係。

＊＊＊この回状がタイプ印刷になっており，高級フランス料理の「鉢の木」で会費不要というのは，鴨川さんが会社(東芝)の偉い人を動かした結果だったと記憶する。

これを読むと，まず，おかしな文章と思うが，それはさておき，当時を顧みると，いくつかのことが思い出される。第一に，日本の電子回折に或る誇りを感じており，戦争で欧米との交流が絶たれても，我々独自の研究を進める自信があった。実際，戦争が終って，あちらの文献が入ってきても，特に驚くことはなかった。第二に，形式にこだわらず，学派の枠を越えて，会員が互いに連絡し，助け合って研究を進めようとした。第三に，三十才を越えたばかりの三人が，発起人だった。西川，菊池両先生のお耳には入れてあったが，先生方のお指図は全く受けなかった。私は無我夢中だったから，当時の話をされると，恥ずかしいことが多いが，それは純真な恥ずかしさである。戦後数年たって，この会も形式を整えようとし，私も会則を考えたりしたが，その頃から各方面の仕事が忙しくなり，電子回折の研究者が，小じんまりとまとまっていることの意義が失われた。その頃に(1948)，この会が消滅したのは，自然の成り行きだったと思う。

さて，電子回折は元来物理屋の縄張りだったが，電子顕微鏡は電気工学の領分だった。日本では，電気工学の瀬藤象二先生が産官学の壁を破った委員会(学術振興会第37小委員会)を組織して，電子顕微鏡の開発を始めた(1939)。その委員の主力は電気の先生方で，応用の面からは医学者が参加していた。電子回折研究会とこの委員会とは並行して存在していたが，両者は互いに無関心で，また全く異質だった。前者は，若造が勝手に作った会で，予算も何もなかったが，研究者なら誰でも入会できた。他方，後者は，大先生を長とする権威ある委員会で，委員は教授級に限られ，助教授さえ含まれていなかった。我々回折屋は，世界に先駆けた研究をしているとうぬぼれていたが，貧乏だったから，ドイツの後を追っている顕微鏡屋が金持ちに見え，ねたみ心を起こしたこともある。その委員会が発展的に解消して，電子顕微鏡学会が創立されたのである(1949)。

私の主観によることだが，結晶学会と電子顕微鏡学会も異質だった。前者の会員は理科系の真面目な先生ばかりだったが，後者は工学，医学の先生方のほかに企業の技術者も含まれていた。だから不真面目とは言わないが，講演会の雰囲気にも俗気を感じた。結晶屋から見れば，彼らは豪勢で，懇親会や二次会に出てみれば，両者の相違は歴然だった。そのために，電子回折屋が仕事の上では顕微鏡の領域に進出していても，電子顕微鏡学会には親しみにくかった。正直なところ，私も，最初はその一人だったが，後には親しく仲間入りすることになった。その理由の第一は，超高分解能電子回折装置を作ったとき(1951)，その設計製作に電子顕微鏡の専門家の助けを借りなければならなくなったことである。第二は，結晶体の電子顕微鏡像の解釈に動力学的回折理論が役立ち，それが私の興味をそそったことだろう。第三は，電子顕微鏡の結像に関するScherzerの論文が出たとき(1949)，電子顕微鏡学会にはそれを正当に理解する人がなく，この問題を神秘の煙に包んでいた。そこで私が，これは物理として明快に割切れることだ，と言ったところ，彼らは私を招待して，その話をさせてくれた(1952)。そして，それを評価してくれたので，快く仲間入りできたのである。

今日では，両学会の間の感情の壁は無くなったが，異質の伝統は，なお続いている。両生類の私が，あちらから見ると，結晶学会は真面目で高水準だが，魅力に乏しい。こちらから見れば，電子顕微鏡学会は俗気に満ちているが，最高の業績も出ているし，活気があるではないか。今日の日本では，結晶学者も，純粋に知的な追及のみでなく，新技術と結びつくほうが，学問的にも新鮮な発展を遂げうるのではあるまいか。本会の会員が，泥臭い新材料の開発などにも進出し，日本の結晶学を魅力のある実学に育て上げることを願っている。

(なお，日本物理学会編，日本の物理学史，上，歴史，回想編，上田良二：電子回折と電子顕微鏡，を参照願いたい。)

3．日本鉱物学会

森　本　信　男

鉱物学は地球および惑星を構成する固体物質の構成単位である鉱物を研究する学問で，地球科学の分野でも，もっとも古い歴史をもつものの一つである。鉱物の研究には，その始まりから二つの側面がみられた。一つは，鉱物の産状や共生鉱物の記載から，それらの鉱物が如何にして生成してきたかを知ろうとする側面で，岩石学や地球化学などと深い関係をもっている。もう一つは，鉱物の物性を明かにして，それを材料として用いようとする側面で，応用化学やセラミックスと深い関係をもっている。この二つの側面は，鉱物の物性，相平衡や結晶成長などの研究を通じて結び付いており，鉱物学の基礎理論とその応用にひろく貢献してきたのである。また，無機化学や結晶学は鉱物の研究を契機として生まれ，かつ発展してきた学問といえるのである。

西欧においては，鉱物学は長い間結晶学を独占し，その教育の重要な部分として育ててきた。しかし，Laue のX線回折発見はこの事情を一変した。最近50年間の結晶学の発展によって，鉱物学は結晶学の支配権を失った代りに，独立した結晶学から鉱物学本来の中心的課題を解く新しい可能性を得たのである。

日本における鉱物学分野での回折結晶学の応用は，西川正治の空間群論を用いたスピネルの構造解析(1915)が出発点であった。また，神津俶祐ら(1921)の月長石の超顕微鏡的な微細構造のX線回折による研究は，鉱物学者の鉱物学本来の中心的課題へのX線回折の応用として世界的に高く評価された。しかし，1930～1940年代の鉱物学は鉱物の産状の記載や鉱物の形態，化学組成，光学的性質の記述などが主な目的であった。鉱物の結晶構造の解析や熱的性質に関連した研究は，きわめて少なくむしろ新しい研究と見なされたのである。神津俶祐，坪井誠太郎，伊藤貞市らによる優れた研究も行われたが，まだスクールを形成するに至らず，世界の鉱物学に対する影響もすくなかった。鉱物学の研究で物理学や化学，結晶学と深く結び付いたものが急速に増加したのは第2次大戦後であった。

戦前から戦後にかけての全国規模の鉱物学関係の学会は，日本地質学会と日本岩石鉱物鉱床学会であったため，鉱物学分野の研究はそれらの学会のなかで分散して発表されることが多く，鉱物学者の相互の連絡は十分でなかった。戦後の鉱物学の発展と専門化，および研究者の急激な増加のため，鉱物学者の間に相互連絡の会である日本鉱物学会を設立しようという声が次第に高くなっていった。

その結果，1952年に日本鉱物学会(以下鉱物学会と呼ぶ)が日本地質学会の部会として出発した。その創立総会は1952年6月6日東京大学で行われ，原田準平を会長に，神津俶祐を名誉会員に推した。創立会員は127名であった。創立講演会では，1．メタミクト現象について(田久保実太郎)，2．結晶における不規則性について(原田準平)，3．粘土鉱物学の研究領域(須藤俊男)が行われたが，これらはある意味で当時の鉱物学において将来重要と考えられたテーマを示すものであった[1]。機関誌として鉱物学雑誌(日本文，年4回発行)と Mineralogical Journal(英文，年4回発行)を出版して現在に至っている。年会は毎年6月頃に開催されることになっている。

1950年代初期においては，鉱物学会が地質学会から完全に独立するということは，新しい秩序を作り出すことで，なかなか大変なことであり，円満に独立するためには部会として3年間の経過が必要であった。したがって形式上の鉱物学会の完全独立は1955年であるが，学会としての実

質的な創立は1952年であり，その後10年毎に鉱物学会の創立記念事業が行われてきた。とくに1982年には創立30周年記念式典が筑波学園都市で盛大に行われた[2)]。

鉱物学会が本来目標とした鉱物学研究者間の相互連絡と鉱物学の発展を進めるために行う年会と機関誌発行の外に，学会として二つの活動が重要である。一つは国内関係諸学会との協力活動である。そのため，鉱物学会は日本岩石鉱物鉱床学会および日本鉱山地質学会と共同で，3鉱学会連合学会を毎年秋に開催している。なお，これらの学会の連合体をつくることを希望する声も少なくないが，まだ共通会員名簿の発行にとどまっている。そのほかに，もともと関係の深い日本粘土学会，日本結晶成長学会，さらに人工鉱物討論会や高圧討論会などの研究発表会を共催もしくは後援し，多くの鉱物学会会員が活躍している。日本結晶学会とも共同で研究発表を行ったこともある。

もう一つは国際的な活動で，そのもっとも重要なのがIMA(International Mineralogical Association の略)に関連した活動である。1956年にIMAが創設され，一国一学会の会員制度という形で活動が始まった。鉱物学会は日本でのIMAの対応学会としての活動をおこなってきている。とくに1970年にはIMA総会が日本で行われ，非常な成功をおさめている。1986年スタンフォード大学(米国)で行われたIMA第14回総会には，会員の参加者は50名に達し，常置委員会や研究発表での活発な活躍がみられた。

鉱物学会には，すでにたびたび述べてきたように，鉱物学のもつ二つの面が明かに反映している。本来の地球を構成する物質を研究する学問として地球科学に結びついている面と，材料として鉱物を研究する材料科学とむすびついている面である。この二つの面がいかにうまく生かされていくかが鉱物学会の将来を決める鍵になって行くものと思われる。いずれの面でも，対象として鉱物(人工鉱物も含めて)を取り扱うのであり，用いる研究機器の近代化は，鉱物学のレベルをまさに階段的に向上させてきた。先に述べたように，X線回折は結晶構造を基礎とする新しい鉱物学をつくり上げる契機になったし，EPMAの使用は鉱物学と岩石学を結びつけるとともに，鉱物学とセラミックスの間をもつなげる上に貢献してきている。また，最近の電子顕微鏡の発達は鉱物の微細組織とその生成の解明という鉱物学の本来の課題を解決するためのより強力な武器が鉱物学に与えられたものといえよう。このように，近代的な研究機器の発達，その鉱物学への導入は鉱物学の研究の質的向上，研究者の専門範囲の増加を通して研究者の増加をもたらした。

1952年から35年間におよぶ鉱物学会の歴史をふり返ると，学会の活動が大体10年毎に変ってきているのを読み取ることができる。1952—1962年の最初の10年間は，学会としての体裁を整える幼年期であり，会員は創立会員の127名が直線的に増加し約550名に達しているが，年会での研究発表は大体50前後であまり増加していない。講演の内容も，どちらかというと鉱物の産状や化学組成などの記載に重点を置く古典的な研究が多かった。1962—1972年の10年間は青年期にあたり，会員数は前の10年間のような割合で増えていないが，750名にほぼ直線的に増えている。この時期は日本の経済的な発展の時期に当り，EPMA，コンピューター，X線自動回折計，電子顕微鏡など新しい装置が大学や研究所に導入される一方で，月面探査やプレイトテクトニックスに関連した新しい活動分野が衝撃的に展開された時期で，年会での研究発表も50から100を越えるようになってきている。IMAやIUCrの総会の日本開催も大体この時期の終りに対応している。

1972年からの10年間は会員数が大体700—800名で推移し，学会での講演数も120—140で推移しており，それらの増加はほとんど見られず，学会が成年期に達したことを示している。しかし，学会に出席する研究者や発表者の所属が多岐にわたりその分布も全国的になってきている。また，日本の鉱物学の研究レベルが国際的になり，世界から注目される研究が多数出るようになってきた。研究テーマも研究対象や研究方法に関して次のような変化が次第に見られるようになってきた。

鉱物の産状や共生鉱物などの記載，結晶構造や化学組成，物性などの記載は，もちろん，少なくないが，鉱物の相変化の追跡，結晶成長の研究，極端条件での構造変化の研究などに重点が移ってきている。とくに高温高圧下での鉱物の相平衡や相変化の研究，鉱物の高次構造およびその相変化のカイネティックス，珪酸塩鉱物の結晶成長の研究などが注目されている。これらのことは，今後の鉱物学会が形の上でも，また内容的にも飛躍的に発展するためのエネルギーを蓄積していることを示している。

(文　献)
1）鉱物学雑誌，(1952)，1，1～37，日本鉱物学会.
2）鉱物学雑誌，(1983)，16，日本鉱物学会.

4．人工鉱物工学会

野田稲吉，平野眞一

人工鉱物工学会の活動基盤となっている人工鉱物討論会は，日本化学会東海支部人工鉱物部会として1956年に発足している。この時期は，光学用アルカリハライド結晶が製造市販され，合成雲母結晶育成の実験もほぼ一段落した頃であるが，一方では米国のGE社からダイヤモンドの人工合成の成功が発表され，また，ベルヌイ法によるルビーやルチル結晶の育成もようやく工業化し，水晶を含めた電子工業用結晶の育成研究が盛んになり始めた頃でもあった。このような当時のわが国における結晶成長の潜在的ポテンシャルが高まっていた時に，第1回人工鉱物討論会が自然発生的に核生成した。この会の発足に当っては，アルカリハライドの単結晶育成や鉱物の高圧合成を行っていた京大の帰山亮教授，ルチル単結晶や水晶の工業化に貢献した山梨大の国富稔教授，圧電結晶や水晶の工業化につくした東北大の大原儀作教授，合成雲母結晶の育成を精力的に行っていた名大の野田稲吉教授らが中心となった。第1回の討論会は，合成雲母，人工水晶，ルチル結晶についての16件の研究発表をもって，名古屋大学で開かれている。この会では，帰山が高圧下鉱物の生成と高圧力発生装置についての特別講演をして，新分野への高圧力の利用を示唆している。

その後，人工鉱物，無機材料の基礎及び応用に関する研究者ならびに技術者による人工鉱物討論会は中断することもなく毎年1回開催されており，講演件数も増加してきている。昨年(1986年)10月に大阪で開かれた第31回討論会の講演件数は67件に達し，内容も広領域にわたっている。

この討論会の発展継続には，永年，事務センター長として運営に当った斎藤肇(現名大名誉教授)の貢献が大きい。1981年頃になると，講演内容の特許化のための承認等に係わる事務運営の一層の円滑化が求められるようになり，中重治名大教授(現人工鉱物工学会会長)や我国のベルヌイ法によるルビーの工業化を始め討論会発足当初から参加協力している広瀬三夫(信光社㈱)らが中心となって討論会の公認団体化が検討された。

その結果，時代の要請に合うように，26年間の人工鉱物討論会世話人会を発展継承し，人工鉱物に関する化学・技術の進歩，発展に寄与するとともに，人工鉱物に関連する産業の発達に貢献

することを目的とした学術団体としての人工鉱物工学会の発足が，1982年1月には特許庁より承認され，今日に至っている。

近年，特に人工鉱物，無機材料に対する学会，産業界の技術，情報への関心はますます高まりを見せているため，本会としてもこれらのニーズを受けとめ，シーズを出すよう努力しており，1983年からは，毎年4月に人工鉱物工学会特別講演会を，秋には，人工鉱物討論会を開催している。さらに，人工鉱物工学会特別講演会と人工鉱物討論会での3年間の招待講演と特別講演の内容を集大成し，「人工鉱物の進歩」が1985年に本工学会から刊行されており，1988年には第2巻目が出版されることになっている。

5．日本結晶成長学会

砂　川　一　郎

日本結晶成長学会(Japanese Association of Crystal Growth, JACG)は，1974年3月東京で開催された第4回結晶成長国際会議(4th International Conference of Crystal Growth, ICCG-4)を契機として，同年創立された。その目的は二つあり，結晶成長学の基礎および応用の進歩発展をはかることと，結晶成長国際機構(International Organization of Crystal Growth, IOCG)に対応する日本の国内組織としての役割を果すことである。IOCGは先進各国に設立された各国の結晶成長学会の連合体で，IUCr, IUPAP, IUPACの3連合に等分の形でアフィリエートしている国際団体である。JACGはその創立以後，結晶成長国内会議(NCCG)の主催団体としての役割を果すとともに，結晶成長の国際会議ICCGを日本で開催するときには主催団体となっている。また，年間4号(うち1号はNCCG予稿集，1号は合併号)の会誌を発行している。1988年の正会員数は約560名で，広い分野にまたがる研究者が構成員になっている。

JACGが，すでに活動を続けていた日本結晶学会とは別個の独立した学会として発足するようになったのには，それなりの理由と経緯があった。その間の事情には，ICCGの開始やIOCGの創立などとも共通したところがある。1966年ボストンで第1回の結晶成長国際会議ICCG-1が開催され，またそれより前からB. Chalmers(米)，F. C. Frank(英)らが中心となってIOCG創設の議がはかられていた。国際結晶学会議やIUCrとは独立に，ICCGやIOCGがはじまったうらには，それまでの構造解析，あるいは回折結晶学偏重の結晶学とは別個に，結晶成長学の旗を打ちたてる必要性があることを，結晶育成や回折以外の結晶学の研究にたずさわっていた研究者が痛感していたのだろう。

この雰囲気は，国際的にもりあがっていたので，ICCG-1には，予想をこえる多くの参加者があったし，この会議を契機として創刊されたJournal of Crystal Growthも順調な歩みを続けた。

新しい動きに対して，IUCrや日本結晶学会のような既存の団体が，その枠組みの中に結晶成長学をとりこもうと強い働きかけを行なった。しかし，この働きかけに対して同調せず，IOCGやJACGが創設された。ごく自然のなりゆきであった。この間のいきさつは，ICCG-1を組織し，以後ずっとIOCGの総務幹事をつとめ，JCGの編集委員長としても働いているイスラエルのM. Schieberの文[1]に詳しい。

JACGが創設され，ICCG-4が日本で開催される前には，国内にもこれを受けいれる素地が熟成されていた。一つは，1972年度から3年間にわたって行なわれた文部省科学研究費補助金特定研究による「結晶成長」の研究である。この研究を通じて，結晶成長学の応用面の発展とともに基礎論の研究が日本に根づくようになった。もう一つは，1969年からはじまった結晶成長国内会議（NCCG）の存在である。NCCGは1966年のICCG-1に刺戟され，日本にICCGを招致することを念頭におきながらはじめられた会合で，12学協会の協賛によって毎年1回開催され，JACG発足の1974年以降は，JACGが主催し，12学協会が協賛するという形をとっている。1988年度にはNCCG-20となる。NCCG発足以前から日本化学会に部会として人工鉱物討論会があり，また，応用物理学会の分科会に結晶工学分科会が生れたが，その中でNCCGがもたれるようになったのは，広い関連分野の中で結晶成長学に関心をもつ研究者が一つにまとまって発表の場をもとうという意欲がはたらいたからであろう。毎年のNCCGでは120～130編の論文発表が行われている。

このように，JACGが誕生する前には，それなりのもりあがった雰囲気があったわけである。雰囲気もりあげの陰の力となったのは当時名大の加藤範夫教授で，Harvard大やベル研時代に親交が生れたK. A. JacksonやR. A. Laudiseなどの結晶成長学の研究者からの刺げきがもとになったのであろう。加藤は当時東大金属にいた橋口隆吉教授をひきだすことによって，この動きを促進した。橋口は創立以後1986年まで日本結晶成長学会の会長として，日本の結晶成長学の発展に努めた。東北大学砂川一郎が，橋口会長のあとをつぎ，また15年ぶりで再度のICCG-9を1989年に仙台で開催する準備を進めている。

（文　献）

1）Schieber, M. M., : "The various institutions for crystal growth, How did they all start?", (1985)，日本結晶成長学会誌，12，307～311.

6．応用物理学会・結晶工学分科会

小　川　智　哉

応用物理学会・結晶工学分科会は，1956（昭和31）年12月に発足した「ADP委員会」に端を発している。このADP委員会というのはAmmoniun Dihydrogen Phosphate（ADP：$NH_4H_2PO_4$）結晶およびこれと類似な結晶の育成と応用を開発することを目的としたものであった[1]。すなわち，これらの結晶の電気光学的性質を利用した光変調器と瞬間シャッター，圧電光学共振子による音声の分析と合成装置の試作といったオプトエレクトロニクスのはしりともいうべき研究，電気機械結合現象に関する応用研究と，結晶の工業的スケールでの育成法などを含んだ総合的討論の場であった[2]。

このADP委員会は1959年6月に応用物理学会・結晶工学研究会になり，ADP類似結晶にとらわれることなく，結晶の育成と評価および結晶を用いたデバイスに関する討論の場と人物交流の場を提供していた。

結晶の工学的応用は，昭和30年代初頭では，未だ成熟しておらず，水晶・ロッセル塩などを用

いた圧電デバイス，イオン結晶の分光プリズム，高性能絶縁材としての雲母，耐摩耗性軸受材としてのAl_2O_3結晶などで，人工的に育成された結晶の種類も亦限られていた。これら受動的素子に対する需要の展開に較べると，半導体デバイス，固体レーザーなどの能働素子は，人々に強い関心をひきおこし，これらの目的を達成するための結晶に対する需要は急速にのびた[3]。このような社会的情勢を反映して，結晶工学研究会は1970年３月に応用物理学会・結晶工学分科会に昇格し，活動も全国的規模となった。

さらに1973年からは応用物理学会の学術講演会にも「結晶工学・素子技術」というセッションが開設された[4]。現在では単に結晶工学となったこの分科に，1987年春発表された演題は324件で，応用物理学会の柱の一つに成長した。

応用物理学会の分科会には，現在，光学，応用電子物性，放射線，薄膜・表面ならびに結晶工学の５つがあり，専門を同じくする人々の集団として，それぞれ独自の活動をしている。

当の結晶工学分科会について，その活動の一端を紹介すると，春・秋の学術講演会の折にはインホーマル・ミーティングとしてビデオ・セッションを設けている。こゝでは結晶成長過程のその場観察や計算機による結晶成長のシュミレーションなど視覚によって一層深い理解が得られるものが選ばれ，学術講演会では得られない討論と交流の場を与えてくれる。また，特別なテーマに関するシンポジウム形式の学術講演会が，年３～４回開かれ，さらに普及もかねて結晶工学に関する基礎についての講習会を主催している。現在，研究室に貼られている掲示は「ヘテロエピタクシー（界面の結晶工学）」となっているが，このような魅力ある企画と運営は分科会幹事（約20名）の手弁当的奉仕によって支えられてはいるものの，常にバイタリティーにあふれているように思える。

このように応用結晶学は，結晶工学分科会を軸として，着実に成長しつつある。

（文　献）

1）ADP 特集号，（1957），応用物理，**26**，No.10；（1958）同，**27**，No.11.
2）小川智哉，（1967），日本結晶学会誌，**9**，255.
3）小川智哉，（1982），応用物理，**51**，1287.
4）小川智哉，（1973），応用物理，**42**，547.

7．日本学術振興会・結晶加工と評価技術第145委員会

小　川　智　哉

日本学術振興会・結晶加工と評価技術第145委員会は，1977（昭和52）年10月１日に第１期５年間の設置が認可され，高良和武を委員長として，活動を開始した。この委員会の活動は設立趣意書にほぼ則っており，かつ，10年経った現在でもそれ程古くなっていないように思われるので，これを次に引用する。

結晶加工と評価技術研究委員会
設立趣意書

設立発起人代表　東京大学工学部　教授　高　良　和　武

近年，産業界においては，複雑かつ高度の科学機器，産業機器が要求され，その進歩には目ざましいものがある。それらにおいては，ほとんどの場合，単結晶素子が頭脳あるいは五官に相当する重要な役割をしており，機器・機械の性能は結晶素子にかかっているといっても過言ではない。このような機能素子として，水晶振動子，半導体集積回路，磁性体素子および圧電，光電などのエネルギー変換素子など，非常に多くの種類がある。

電卓など身近なものから医用診断，通信，コンピューター，自動制御などに至るまで広範な領域にわたり，多種類の結晶素子が活躍していることからも，うなづけよう。

いまや単結晶工業は，産業界において重要な地位を占めるに至ったが，その規模は，なお増大の一路を辿っている。たとえば，単結晶産業の代表とも云える半導体工業の生産高は，昭和49年度において，3,400億円に達し，これはアメリカ(6,600億)の半分，ヨーロッパ全体(3,500億)に匹敵し，間もなく鉄鋼産業を凌駕するだろうともいわれている。また，結晶素子を用いた製品は，わが国の輸出品目の中でも大きな比重を占めている。単結晶工業は附加価値の極めて高い，知識集約産業の典型であり，資源に乏しく人口密度の高いわが国産業の進むべき道の一つであろう。

単結晶工業は，原子の規則的配列にもとずく結晶の特長を利用するものである。従って単結晶の製造と加工工程において，原子の規則的配列に影響を与える不純物，格子欠陥の密度と分布を制御することが技術の基本であり，これらが結晶材料の品質，素子の性能，歩どまりの向上の鍵となっている。たとえば，最近の高性能のシリコン素子では，極微量の不純物や格子欠陥の存在が問題になり，それらを除去するだけではなく，反対に，目的に応じて特定の不純物を添加することが行われる。素材から素子組立までの各工程においては，この種の問題がさらに重要になり，多種多様のアプローチが展開されている。素材の形成と加工において発生する格子欠陥，不純物の混入などを最小限に抑えることが必要であるが，一方，異種物質の拡散，表面層の形成などにより，新しい特性を実現することが，むしろ普通になっている。また，結晶表面付近の不純物拡散について言えば，最近のシリコン超高密度集積回路では，素子間の巾を1ミクロン以下に抑えるサブミクロン加工が要求され，このためイオン打ちこみ，リソグラフィー，超精密電子ビーム加工などが開発された。また，劣化につながる要因を除去するゲッタリングなどに新しい手法が登場している。

結晶素子の性能を向上させるための加工技術の進歩に呼応して，結晶材料および素子の評価法の進歩・発展も著しい。不純物，格子欠陥の同定，原子配列の乱れの検査のために，種々の新しい方法がとり入れられている。低速電子回折(LEED)，電子分光化学分析(ESCA)，走査型電顕，イオン・マイクロアナライザー，プロトンチャネリング，X線トポグラフィーなど枚挙にいとまがない。最近はまた，極紫外から軟X線，X線にかけての波長域で在来の線源の強度を幾桁も上回るシンクロトロン軌道放射光が登場し，超微量分析，超微細加工のためのX線リソグラフィーなどに画期的な展開が起ろうとしている。

このような，結晶加工と評価の技術は多岐にわたり，広範な領域にまたがった学際的性格をもっている。単結晶工業の各分野は相互間の連絡も少ないこともあり，技術の急激な進歩を全体にわたって把握し取り入れることは困難で，分野によってかなりの偏りと格差がみられる。このような傾向を打破し，さらに従来ともすれば外国からの技術導入に頼ってきた安易な態度を克服し，

進んで新しい加工と評価の技術をわが国で開発するために，いろいろな専門分野の基礎および応用部門の研究者が参加し，討論と交流の場を開設することを目指して，発起人一同は「結晶加工と評価技術」研究委員会の設立を申請する次第である。

このようにして設立された第1期委員会には，高エネルギー物理学研究所に建設された放射光実験施設の活動に同期して，1981年に「放射光リソグラフィー」小委員会が付設された。この小委員会では，放射光のリソグラフィーへの応用のみならず，放射光の物理的性質，諸外国における放射光の利用法と利用状況などに関する調査報告なども発表された。

結晶加工と評価技術第145委員会は1982年10月に第2期として更に5年間の設置継続が認められた。この第2期委員会には，A, B, C, Dの4分科会が付置された。次に，これらの分科会について簡単に述べる。

A分科会はGaAs結晶中の不純物分析を目的としたもので，標準試料の作成とSIMS, SSMS, 赤外線吸収スペクトルの測定，放射化分析，格子定数の精密測定といった標準的な分析手段を用い，同一試料を参加の各機関を巡回して測定を行う方法(ラウンドロビン法)で行ったため，各機関に存在した系統誤差の除去に非常に役立った。A分科会は1年間という期限つきで活動したが，非常に多くの成果が上り，現在ではGaAs中の金属不純物はSIMSを用いることにより(半)定量分析が可能となっている。

B分科会は「放射光リソグラフィー小委員会」を発展的に解消したもので，単に「放射光利用」とし，放射光の学術的，技術的利用に関した広範囲な討論と交流の場になっている。

C分科会はA分科会の延長上にあり，中心テーマは(A分科会でやりのこした)化学分析である。化学分析は最も信用のおける分析法で，これによりA分科会で得られたSIMSの検量線の「質」が格段に向上することが期待される。

D分科会は21世紀を目ざした「生体高分子結晶」に関するもので，タンパク質を始めとする種々の生体高分子結晶の育成とこれらの評価が中心話題となって活動が続いている。

このような地味で着実な活動をしている結晶加工と評価技術第145委員会は，1987年10月から，高良和武委員長を中心として第3期の活動に入ることになった。

8．結晶学研究連絡委員会

星　埜　禎　男

結晶学の研究について内外の連絡を図る目的で1949年に日本学術会議内に設置された結晶学研究連絡委員会は，対外的には国際結晶学連合に対応する国内委員会として，また国内的には結晶学の振興発展のための研究連絡の組織として活動を続けて来ている。

戦争による廃虚から漸く立ち上って，世界の学界への復帰と学術研究水準の向上が策され始めていた1947年に，当時の日本学術振興会学術部に，第110小委員会が設けられた。この小委員会は「X線電子線的方法の鉱物学及び岩石学への応用」という名称であったが，研究対象は鉱物や岩石に限らず広く一般の物質を含めるとの考えで，伊藤貞市委員長以下11名の委員で構成されてい

た。1948年11月に京都大学で開催されたこの第110小委員会の第3回会議において，この年の7月にHarvard大学で設立総会が開かれた国際結晶学連合(IUCr)にわが国も参加すべきであるとして，その準備を進めることになった。その後12月になってIUCrの役員であり，また発刊が決っていたActa Crystallographicaの編集委員長でもあったP. P. Ewaldより，西川正治宛にIUCrへの日本の参加を勧誘する書簡が届いた。西川は日本物理学会，日本化学会を始め多くの学術団体の意見を徴した上で，それら団体の代表による会合を開き審議した結果，わが国における結晶学の諸分野から委員候補者を選出して，1948年に設立されたばかりの日本学術会議内に，結晶学研究連絡委員会(結研連)を設置することが提議されたのである。これを受けて1949年5月に，日本学術会議会長から17名の委員が委嘱され，こゝに結研連が設置された。そのようなわけで結研連は，学術会議内に設置されている研究連絡委員会の中では，物理学研究連絡委員会(物研連)などとともに最も古い歴史をもつ研究連絡委員会の一つである。

かくして設置された結研連の第1回委員会は1949年6月25日に開催され，この委員会の性格使命に関し，

イ．本委員会は日本学術会議法第15条により常置される
ロ．本委員会の世話は日本学術会議第4部が担当する
ハ．本委員会は原則として外国学界との連絡の中核となる
ニ．本委員会は研究費の配分は受けない

ということが確認され，西川正治が初代委員長に選出された。この第1回委員会において日本結晶学会の設立が提案され準備を進めることとなり，さらに11月に開かれた第2回委員会ではIUCrに加入する準備を始めることが決定されたのである。その後の努力の結果，翌1950年2月に日本は正式にIUCrに参加が認められ，結研連はIUCr対応の国内委員会(National Committee)となった。また同年5月には日本結晶学会の創立総会が開かれ，発足するに至ったのである。

日本学術会議は3年毎に改選されるので(改革に伴い第12期のみは4年間)，結研連の委員も期毎に改選され現在は第13期を迎えている。この間総計69名が委員を務めたが，その氏名は別表を参照されたい。これら委員の選出は，第5期からは日本結晶学会会員による選挙によって推薦されている。

結研連は，前述の如く初期の頃に，国際的並びに国内の結晶学の研究体制についての地固めを行った後は，IUCr総会への代表派遣，IUCrの各Commissionへの委員の推薦などを通じ，積極的な国際協力活動を行うと同時に，戦争によって著しくおくれをとった国内における研究の発展のための各種施策について審議し，それらの実現に努力した。初期の頃には，結晶計算のための計算機の輸入について各方面に働きかけ，このことは全国的な大型計算機網の設置にも役立ったのであった。1955年頃になって，日本で電子回折を中心テーマとした国際シンポジウムを1960年頃に開催する可能性の検討が始められたが，この計画は日本学術会議，日本物理学会，日本結晶学会の主催，IUPAPとIUCrの後援による国際磁気学結晶学会議として，1961年に京都での開催が実現し，三宅静雄を中心とする委員の努力で結晶学関係では，電子回折と中性子回折に関する国際シンポジウムとして成功裡に行われた。また少し遡るが，1957年にはMontrealでIUCrの第4回総会と会議が開催され，またその直前にBostonで結晶物理学会議が開かれたのであるが，この時は当時の藤原武夫委員長の努力により，10名近い研究者が海を渡り，これに在米の研究者も加わったので，結晶学関係の国際会議に初めて十数名の日本人研究者が参加することが出来た。このことはまた，前述の1961年京都会議を成功に導いた一つの要因ともなったのである。

この頃からわが国はいわゆる高度成長期に入り，物性研究所の設立を始め，多くの研究機関や大型設備の新設が進むこととなったが，結晶学のうち，その基本をなす結晶構造解析の分野では，欧米諸国にかなり水をあけられていた。これを憂えた結研連では，柿木二郎が中心となって結晶

学研究所構想の検討が進められた。数年に亘る努力の結果，1967年に結晶学研究所設立についての日本学術会議の勧告がなされるに至った。この構想はそのまゝは実現しなかったが，大阪大学に結晶解析研究センターが設置され，さらに結研連が中心となって物研連等と協力して推進した放射光実験施設(フォトンファクトリー)が建設される素地をも作ったものである。また，わが国で中性子回折研究を始めることが出来るようになったのも，結研連が物研連と共同で小委員会を設け，三宅静雄が中心となって努力した賜である。

以上の他にも結研連はわが国の結晶学研究の発展に種々の貢献をして来たが，こゝで1972年の第9回国際結晶学会議(京都)の開催を忘れてはならない。このIUCrの定例会議の日本での開催は，1966年に開かれた結研連の席上での仁田勇からの報告に始まり，以後数年十回以上もの結研連の会議で慎重な検討が進められた結果，1970年に日本学術会議主催の会議としての組織委員会(三宅静雄委員長)が設けられるに至ったのである。この大きな国際会議の開催と成功により，わが国の結晶学研究の戦後は終ったと言ってよいのではなかろうか。その後のIUCrの会議には，わが国からの出席者が急速に増加し，最近では100名近い研究者が参加するようになった。

最近では，文部省科学研究費の申請分科として，複合領域に結晶学分科が設けられたが，これも結研連からの申請に基くものである。さらに結晶学研究にも巨大施設の計画の推進が不可欠となっており，若手研究者の育成も大きな問題であるので，これからも結研連の果さなければならない役割の重要性は増大することであろう。

結晶学研究連絡委員会歴代委員
(カッコ内は委員に在任した学術会議の期)

伊藤　貞市（1～5）
桜田　一郎（1～3）
高橋　秀俊（1～3）
仁田　勇（1～8）
渡辺得之助（1～7）
森野　米三（2～6）
桐山　良一（4～7）
高良　和武（5～11）
星埜　禎男（5，7～13）
森本　信男（6～11）
床次　正安（8，12～13）
長倉　三郎（9）
朽津　耕三（10～11）
丸茂　文幸（10，12～13）
小川　智哉（12）
長倉　繁麿（12）
岩崎　準（13）
八木　克道（13）
上田　良二（1～7）
定永　両一（1～9）
田中　憲三（1～4）
藤原　武夫（1～6）
茅　誠司（2～4）
山田　光雄（2～3）
須藤　俊男（4）
齊藤　喜彦（5～11）
赤松　秀雄（6～7）
渡辺　武男（6～8）
橋口　隆吉（8，10）
細谷　資明（9～11）
砂川　一郎（10～13）
芦田　玉一（11～13）
菊田　惺志（12～13）
西永　頌（12～13）
勝部　幸輝（13）
大崎　健次（1～4，9）
篠田　軍治（1～4）
西川　正治（1～2）
本多光太郎（1）
永宮　健夫（2～4）
柿木　二郎（3～8）
本庄　五郎（4～5，8，11）
水渡　英二（5，7～8）
飯高　洋一（6～13）
今井勇之進（8）
五弓　勇雄（9）
山田　安定（9，11）
田中　郁三（10）
黒田　晴雄（11）
小村　幸友（12～13）
村田　好正（12）
千川　純一（13）
菊池　正士（1）
高木佐知夫（1～4，9～10）
西山　善次（1～4）
三宅　静雄（1～8）
三輪　光雄（2～3）
小川　四郎（4～7）
加藤　範夫（5～12）
竹内　慶夫（5～9，11）
角戸　正夫（6～12）
桜井　敏雄（8～10）
笹田　義夫（9，12）
渡辺伝次郎（9～11）
橋本初次郎（10）
植木　龍夫（12～13）
田中　通義（12～13）
井野　正三（13）
原田　仁平（13）

結晶学研究連絡委員会歴代委員長

第1～2期　西川　正治（第2期途中で逝去）
第2～5期　藤原　武夫
第6～8期　三宅　静雄
第9～10期　高木佐知夫
第11～13期　星埜　禎男

第4章　海外組織との交流

1．IUCr と結晶学会

加　藤　範　夫

国際組織の略号については第1表を参照戴きたい。また，国際組織と国内組織との関係を付録Aに記した。あらかじめ図を眺めて戴くと有難い。

(1)　初期の交流

御承知のように，IUCr は結晶学の中心的国際組織である。記録によると[1] 1947年4月7日に ICSU への加盟が正式に認められ，同年7月に IUCr 幹事会が Paris で開かれた。座長は P.P. Ewald であった[2]。

以上は準備段階で，翌年(7・28～8・2)，第1回 GA&C が Harvard 大学(米)で開かれ，定款と細則が正式に採択された。President に L. Bragg, Honorary President に M. von Laue(1代限り)が選ばれた。Ewald は機関誌 Acta の編集長となった。IUCr 設立の主旨は，彼の Acta 発刊の辞に述べられている。今日の結晶学を見通した貴重な文献である。

会議では3つの総合講演(X線，電子線，中性子線回折)と83編の論文が読まれた。その中にはノーベル賞授賞者 C.V. Raman(インド)や，後の授賞者 D. Hodgkin(英)の名が見られる。この会議には，我国からの出席者はいなかった。然し，発表論文リストには6編が記録され，我が国の関心が高かったことが窺える。著者名は次のごとくである(敬称略，順不同)。

仁田勇・永宮健夫・渡辺得之助・桜井帰一・桐山良一・小田孜・松原武生・冨家勇次郎・田口稲男・齊藤喜彦・塩野良之助・灰佐雅夫・阿閉正夫

我国が正式に IUCr に加盟したのは第2回 GA&C(1951，Stockholm)の折である。加盟組織は日本学術会議内の結研連であった。出席者は仁田・伊藤貞市・三宅静雄で，発表論文数はシンポジウムを含め25編を数えた。この時の GA で仁田は Acta の Co-editor および Structure Report の委員に，伊藤が Crystallographic Data の委員に選出された。

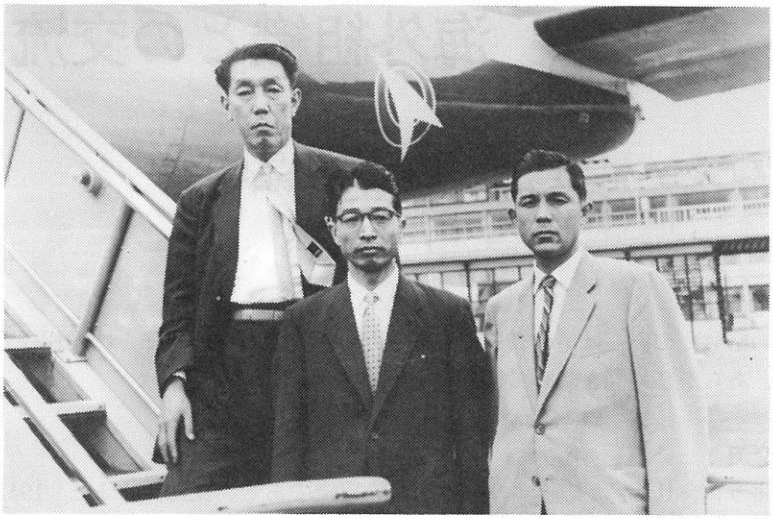
会議では L. Pauling の他に，後にノーベル賞を授賞した M. Perutz・J. Kendrew・W. Lipscomb・J. Karle・H. Hauptman の発表が記録されている。

第3回 GA&C は1954，Paris で開かれ，加盟国は20に達した。我国の対応はほぼ第2回のそれに近い。

(2)　Montreal 会議(1957)から京都会議(1972)迄

Montreal 会議は，戦後の我国結晶学の第1の転換期と言える。当時の我国は敗戦の痛手から立ち直りつつも，なお発展途上国の段階にあった。然し，国際交流の潮流と熱意が一段と高まり，結晶学会は企業その他から募金を仰ぎ，数名の派遣者に配分する努力を払った。他方，欧米の大学・諸機関は，日本の若手研究者の優秀さを認め，旅費及び滞在費を支給して研究の機会を与えた。なかでも Fulbright 委員会(米)，British Council や日仏協会の果たした役割は大きい。同じ敗戦国，独・伊ですら，日本の研究者を招いたのは文化に対する伝統の差であろうか。

その中には，白根元・是川正顕・神戸謙四郎・塩野・岡谷美治・阿閉等のように彼地で立派な



1957年 6 月29日，第 4 回国際結晶学会（カナダ，モントリオール）へ出席のため羽田空港を出発するところ。
左から　田中憲三，上田良二，小川四郎（提供　小川四郎）
（当時は国際会議出席者の写真を新聞社が撮りに来た。）

業績を挙げ，地位を確保した人も多い。彼らも IUCr の主催する学会に出席し，日本から直接出席した人々に何かと便宜を計ってくれた。これ等の方々が国際交流に果たした功績は高く評価されてよい。また，上記先進諸国の援助は，give and take の側面があったとは言え，我々として感謝すべきものと思う。

IUCr の組織も固まり，各種の委員会が常置された。第 2 表に，委員として活動した方々の名を記す。会議の論文数も急激に増した。詳しくは Abstract 集が Acta に収録されているので参照戴きたい。また，3 年置きの GA&C の他に Intra-Congress（IUCr 主催）や協賛学会が世界各地で開かれるようになった。”磁気及び電子回折に関する国際会議（1971，京都；IUPAP 共催）や ICCGIV（1974，東京；IOCG 主催）はその例である。

(3)　京都会議以後一個人的回想

京都会議の前後は，結晶学のみならず，日本の学術にとって第 2 の転換期であった。文部省や民間公益財団が国際集会に出席する人に費用を出すようになったのもこの頃からである。色々な意味で，先進諸国の仲間入りが始まった。国際会議に出ることは，もはや学会代表ではなく，全く個人ベースのものとなった。

この様な状況下では，IUCr と国内組織の公式的対応もさることながら，個人レベルの交流が大きな比重を占めている。この意味から公的記録については第 2 表に譲り，以下，私の個人的回想を中心に記述を進めたい。

(a)　**中国との交流**：　ICSU ならびに各 Union の如き国際組織にとって発展途上国との交流促進は重要な課題である。京都会議に先立ち，中国の ICSU 加盟の問題が取り沙汰されるようになった。IUCr でもそれなりの関心が払われた。私も Stony Brook 会議（1969）以来，EC 委員としてこの問題を勉強する必要を感じていた。当時，物研連の一部では関心が高く，小谷正雄等と，日中文化交流に情熱を傾けていた故中島健蔵と学士会館で会食し，中国事情を伺ったこともある。また，ピンポン外交で知られる故後藤鉀二（愛知工大学長）や有山兼孝（名大名誉教授）とも何度かお会いした。両氏のすすめもあって，両氏の訪中に際し，郭末若や中国外事部に当てて状況説明

を託し，中国科学者が京都会議に出席する可能性を尋ねた。詳しいことは知らないが，結研連からも直接打診を行ったようである。現実政治やマスコミの情勢も急速に展開し，結研連が交流を進めつつあることが新聞の一面トップ記事として報道された程である。

中国からは何の応答もなかったが，会議開催の一週間前に外事部から有山に丁重な手紙が届き，残念ながら代表派遣ができない旨を知らせてきた。また，Hodgkin(当時 EC 委員)も日本へ来る前に中国に立ち寄り，同様な事情が EC に伝えられた。私は，Hodgkin と相談し，日本側プログラム委員会にお願いして，彼女の"中国におけるインシュリンの研究"と題する講演を番外で加えてもらった。私はアジアにおける最初の GA&C で，曲がりなりにも中国の研究が紹介されたことに安堵した。今から思えば，中国も文化革命直後の流動期にあり，事柄の進みが遅々としていたのは止むを得ないことであった。ちなみに，京都会議の直後(9．29)，日中国交正常化の共同声明が調印された。

中国の IUCr 加盟は，歴代の President D. Hodgkin，A. Magnéli(スエーデン)の努力で，6年後の Warsow 会議(1978)で実現した。此の時の中国代表は Y. Tang であった。後に知ったが，彼は第2回の Stockholm 会議で L. Pauling と連名の発表を行っている。

ICSU に CAST が加盟したのは更に4年後のことである。その時の ICSU の President は D.A. Becoe(ガーナ)で，若い頃，Hodgkin の下で勉強し，自ら元 Crystallographer と言っていた。この頃，私は President の任期を終え，慣例によって，IUCr の代表として ICSU の委員会(GC)に加わっていた。このような事情もあって，ICSU 総会の前日，Hodgkin が自宅に，Becoe と私を招いてくれた。話題は当然中国問題であった。総会における彼の採配は誠に見事で，台湾の除名を見ることなく中国加盟が実現した。また，CAST の随員に Tang も加わっており，可決後二人で喜びを分かち合った。

(b) **IUCr の経済危機**：　もう一つの忘れがたい出来事は，私の President 在任中に生じた経済危機である。IUCr は ICSU 中でもユニークな存在で，科学者自らの手で Acta や Int. Tables 等の出版事業を行ってきた。これらは Ewald の構想に基くもので，商業主義に毒されずに，地味ではあるが諸科学の基礎となる結晶学の発展に少なからず寄与してきた。然し，インフレと為替レート変動のため，Acta の出版は赤字続きであった。

詳しいことは長くなるので割愛するが，1981年初頭には年末から翌年に掛けて破産状態に陥る恐れが生じた。実は，これに先立ち，出版経費を少なくするために In-House Computer(IHC)を購入する計画を進めていた。この IHC 計画が杜撰であった事は否めず，経済危機の直接原因でもあった。私は，長期的観点から，計画自体は推進すべきものと考え，各国から寄付を仰ぎ，危機を乗り切ろうとした。御承知のように，日本では約750万円の募金が実現したが，米国では Karle や R.A. Young の努力にもかかわらず，Ottawa の GA 迄に募金の目鼻がつかなかった。従って残された道は，とりあえず IHC 計画の中止と，Acta や加盟金の値上げ案しかなかった。特に加盟金の値上げは3年おきの GA で承認を得なければならず，焦眉の処置と考えた。GA では思わぬハプニングが起こり，執行部原案より値上げ幅の大きい英国案が採択された。

Ottawa 会議終了と共に，President のバトンを J. Karle に渡し，私はやれやれと思いつつも，将来が気がかりであった。幸い，皮肉にも欧州のインフレが終息し，"武士の商法"に対するいくつかの改善策が採られ，現在の財政事情は極めて健全な状態にある。

日本側の募金に当たって，上田良二・永宮健夫等の諸先輩が陰に陽に援助を与えてくれた。また，当時の結研連・結晶学会の指導的立場にあった齊藤・飯高・星埜・竹内の他，発起人に加わって戴いた85名の方々の御協力を忘れることが出来ない。この募金額は IHC 購入には不足であったが，そのまま IUCr に寄付された。Union 側は計画を縮小し，office computer の購入に当てた。現在，Chester(英)にある IUCr 本部の入口には

"The first IUCr office computer, purchased with the help of a generous donation from the Japanese crystallographic community, was formally placed in service on 1 January 1984" のプレートが打ちつけてある。特に，この募金が企業からでは無く，結晶学関係者の個人的寄附であった点は高く評価されたようである。

(c) **雑感**：　科学技術が多くの人々の協力に待つ所が多いとすれば，科学者による内外の組織が必要であることは自明である。他方，今日のように科学技術が社会と密接な関係を持つ状況下では，学術的組織が現実の政治・経済と無関係ではあり得ず，また社会も科学者の良識と専門的知識に期待しているかと思う。

国際交流の観点で，戦後，ICSU は二つの大きな命題を抱えて来た。一つは東西間の交流であり，他は南北間の交流である。IUCr はこの両者に少なからぬ役割を果して来たと思う。学術の上でも鉄のカーテンを取り払うに当たって，Bernal や Lonsdale が積極的な働きをしたと言われている。中国の加盟は後者の象徴的課題であったが，IUGG と IUGS に続き，中国は 3 番目の Union として IUCr に加盟した。このような事柄に対応することは，一学術組織にとっては誠に荷の重い課題であった。

今後，学術交流のみならず，大気汚染のような全世界的問題から，個別的学術分野の諸問題で我国も国際的役割を担うことが益々多くなるかと思う。私は時折，我国の現状に悲観的な想いに落入るのだが，項目(b)で述べた出来事に出逢って，我国の科学者の潜在的な善意と良識に希望を持って良いのだと思っている。また，近年原田仁平，浦上澤之等の努力でアジア結晶学連合の設立に漕ぎつけたことは大変喜ばしいことと思う。

(文　献)

1) Acta Cryst. 1 (1948) 45.
2) IUCr の歴史については，現在 Dr. Kamminga が執筆中で，近く Acta A に掲載される予定である (Dr. J. King による).

第1表　国際組織の略語表

ICSU	International Council of Scientific Unions
GC	General Committee
IUCr	International Union of Crystallography
GA&C	General Assembly and Congress
EC	Executive Committee
Acta	Acta Crystallographica (A, B, C)
JAC	Journal of Applied Crystallography
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IUPAB	International Union of Pure and Applied Biophysics
IUGG	International Union of Geodesy & Geophysics
IUGS	International Union of Geosciences
CODATA	Committee on Data for Science and Technology
COSPAR	Committee on Space Research
CST	Committee on Scientific Teaching
IOCG	International Organization of Crystal Growth
ICCG	International Conference of Crystal Growth
IFSEM	International Federation of Sciences of Electron Microscopy
IMA	International Mineralogical Association
CAST	Chinese Association of Science and Technology

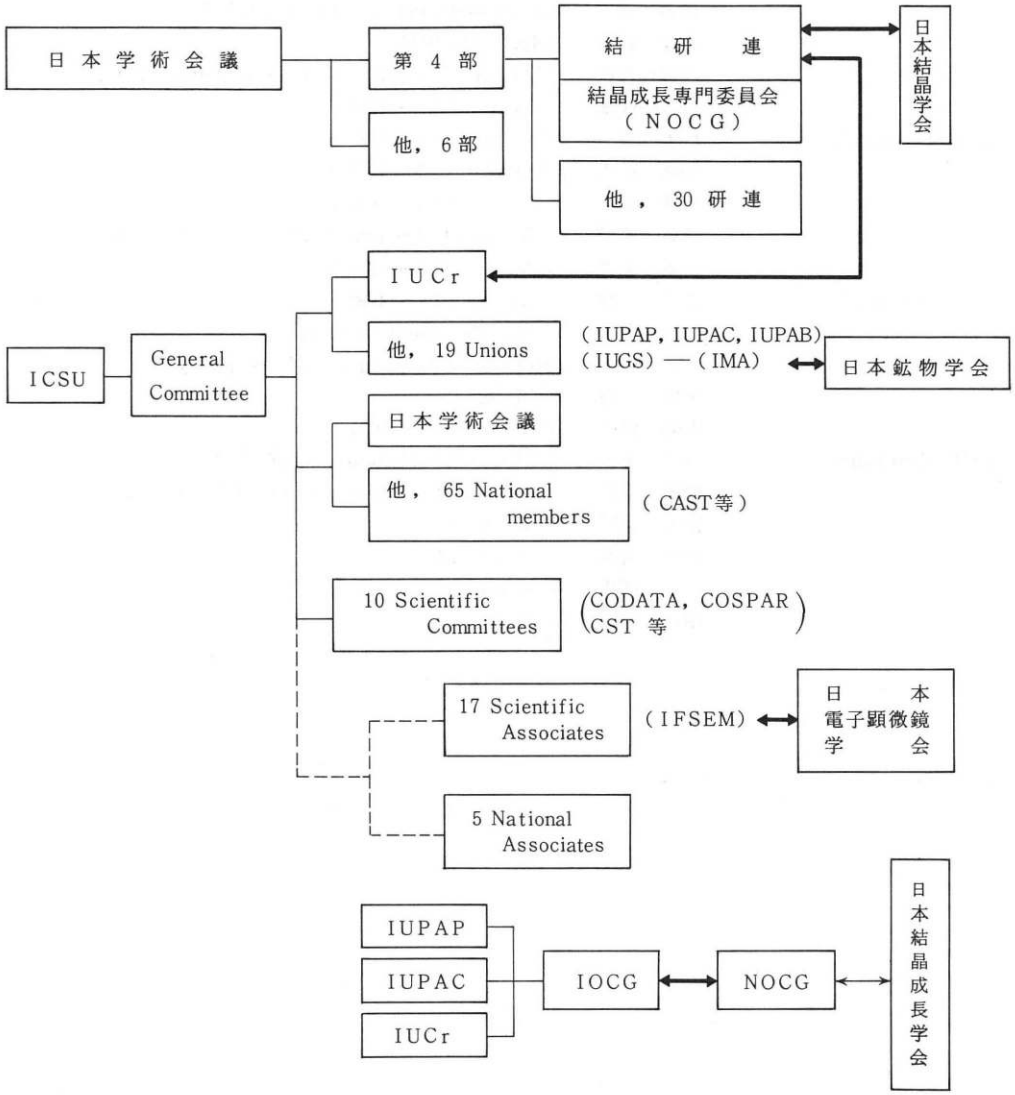
第2表　IUCr 諸委員会役員

(略語表) MEC：Ordinary member of Executive Committee
CC　：Chairman of Commission,
CM　：Member of Commission
Commision名は以下の番号で示す。就任の年は第1行に示し，退任の年は(～)で示すが，就退任がGAとGAの間で行われた場合には，若干不正確であることをお断わりする。
(1) Journals〔1969迄はActa Crystallographica〕；(2) Structure Reports；(3) Biological Macromolecules；(4) Charge, Spin and Momentum Densities；(5) Crystal Growth and Characterization of Materials〔1981迄はCrystal - Growth〕；(6) Crystallographic Apparatus；(7) Crystallographic Computing；(8) Crystallographic Data；(9) Crystallographic Nomenclature；(10) Crys - tallographic Studies at Controlled Pressure and Temperatures；(11) Crys - tallographic Teaching；(12) Electron Diffraction；(13) Neutron Diffraction；(14) Small Molecules

年（開催地）	氏名	役職
1948 (Cambridge, USA)		
1951 (Stockholm)	伊藤　貞市	CM on (8) (～1957)
	仁田　勇	CM on (1) (～1963)〔Co-editor of Acta〕
	仁田　勇	CM on (2) (～1960)
1954 (Paris)		
1957 (Montreal)	三宅　静雄	CM on (12) (～1963)
	仁田　勇	MEC (～1963)
	定永　両一	CM on (8) (～1966)
	上田　良二	CM on (6) (～1963)
	渡辺得之助	CM on (11) (～1960)
1960 (Cambridge, U.K.)	藤原　武夫	CM on (11) (～1963)
	渡辺得之助	CM on (2) (～1969)
1963 (Rome)	三宅　静雄	CM on (1) (～1971)〔Co-editor of Acta〕
	仁田　勇	Vice President (～1969)
	竹内　慶夫	CM on (7) (～1969)
	上田　良二	CM on (12) (～1972)
1966 (Moscow)	加藤　範夫	CM on (6) (～1972)
	森本　信男	CM on (8) (～1972)
	定永　両一	CM on (11) (～1969)
1969 (Stony Brook)	本庄　五郎	CC on (12) (～1975)
	加藤　範夫	MEC (～1975)
	高良　和武	CM on (11) (～1975)
	朽津　耕三	CM on (12) (～1978)
	小川　四郎	CM on (10) (1968～1975)
	桜井　敏雄	CM on (7) (～1975)
	上田　良二	CM on (1) (～1976)〔Co-editor of JAC〕
1972 (Kyoto)	星埜　禎男	CM on (13) (1973～1981)
	細谷　資明	CM on (6) (1968～1981)
	加藤　範夫	CM on (4) (～1978)
	加藤　範夫	CM on (5) (～1978)
	砂川　一郎	CM on (4) (～1981)
	高木佐知夫	CM on (1) (1971～1978)〔Co-editor of Acta〕

1975 (Amsterdam)	秋本　俊一	CM on (10) (～1978)
	芦田　玉一	CM on (7) (～1984)
	加藤　範夫	Representative to IOCG (1978)
	朽津　耕三	MEC (～1978)
	渡辺伝次郎	CM on (1) (1976～1984) 〔Co-editor of JAC〕
	渡辺伝次郎	CM on (12) (～1984)
1978 (Warsow)	秋本　俊一	CC on (10) (～1981)
	加藤　範夫	President (～1981)
	朽津　耕三	CC on (12) (～1981)
	齊藤　喜彦	CM on (1) (～1986) 〔Co-editor of Acta〕
	齊藤　喜彦	CM on (4) (～1984)
1981 (Ottawa)	岩崎　博	CM on (10) (～1987)
	加藤　範夫	Past President (～1984)
	加藤　範夫	Representative to ICSU (～1984)
	小松　啓	CM on (4)
	大崎　健次	CM on (8) (～1987)
1984 (Hamburg)	芦田　玉一	CM on (1) 〔Co-editor of Acta〕
	岩崎　博	CM on (1) 〔Co-editor of JAC〕
	橋爪　弘雄	CM on (6)
	田中　通義	CM on (12)
	月原　冨武	CM on (3)
	和光　信也	CM on (4)

附録 A　内外学術組織の関係



註 1.　日本学術会議関係は改組（昭60）後の組織を示す。

註 2.　ICSU関係は Year Books（ICSU; 1984）による。

2．国際磁気学結晶学会議

International Conference on Magnetism and Crystallography

と　き：　1961年9月25日～30日
ところ：　京都市京都会館

三　宅　静　雄

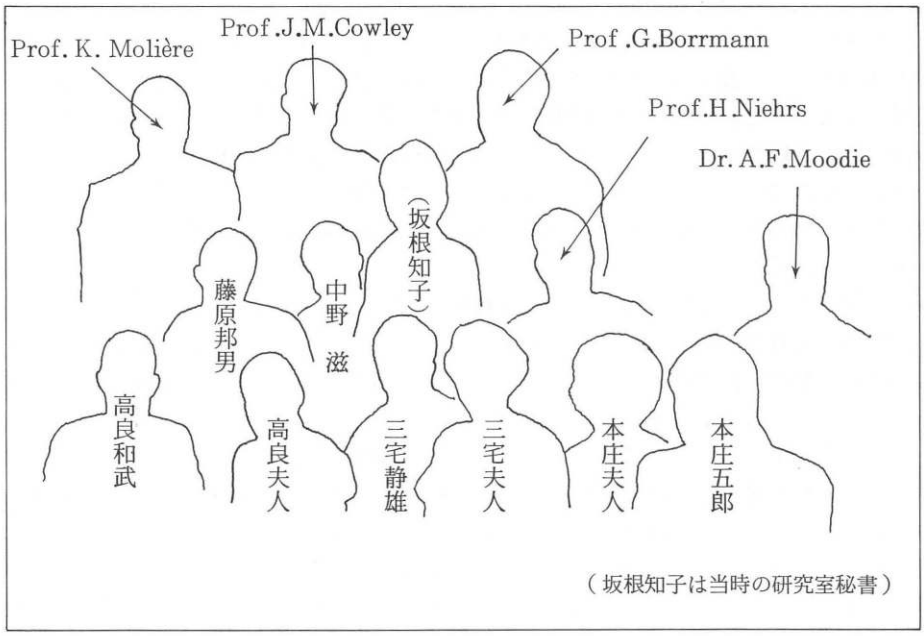
この会議はIUPAP主催のInternational Conference on Magnetism(第I部)とIUCr主催のInternational Symposium on Electron and Neutron Diffraction(第II部)を合体し，日本学術会議，日本物理学会，日本結晶学会が招待団体となって組織したものである。

わが国で電子回折に関する国際会議を開くという考えは，かなり以前から国内および国外の多くの人の念頭にあった案件であったが，1957年カナダ・モントリオールで開かれたIUCrの国際会議の機会に創設されたCommission on Electron Diffractionの初回の会合において，一致した意見として表明された要望にもとづき，国内における計画と準備が具体的に始まった。当時の結晶学研究連絡委員会で案をねった結果，電子回折のほかに中性子回折をも加えることになった。これは題目をもう少し拡げる方が，折角日本でやる国際会議としてはより有意義であろうということ以外に，わが国で始まろうとしている中性子回折研究に多大の刺戟をもたらし得るであろうという見込みからであった。その後一方の磁気会議の計画も熟し，合同の計画となったが，磁気学において重要性の大きい中性子回折の題目は，京都会議の第I部と第II部の間の有効な紐帯の役割を果すことにもなった。

京都会議への国外および国内からの出席者数はそれぞれ225名および800名に達した。出席者を第I部関係，第II部関係とはっきり分類することは出来ないが，回折結晶学者とよべるような，あるいは第II部に特に関心があると思える国外参加者数は70名を越え，国内参加者は150名弱であったかと思われる。第II部の組織に関係した1人として，当初筆者は，国際会議という以上，国外からの参加が余りに貧弱であっては困るが，40人来ればまずまず成功と目算を立てていたが，実際はその予想を遙かに上回る結果になった。第II部では，電子回折に関する約80編の論文と，中性子回折に関する20編の論文が，午前，午後および夜まで使った11セッションにおいて読まれた以外に，“磁性物質による中性子回折”に関する第I部と合同の2セッションがあり，そこで約20編の論文が読まれた。全体として，集まった論文数が予想を上回ったため，当初の予定より3セッションを追加せざるを得なかった。かつ，主人役である国内からの寄与が万一少なくては面目ないという心配も全くの杞憂で，むしろ，多い論文数のためプログラム編成には悲喜こもごもがあった。

全体的に見て電子回折，中性子回折に関する国際会議としてなかなかに充実したものであり，国内研究者が得た多くの刺戟までを含めて，大いに成功した会議と自他共に認め得るものであったと思う。今から考えて，あれはああしたらもっと良かったと感ずる点も多々あるが，組織に協

磁気結晶学会議の直後の1961年10月7日夜，三宅邸にて



力された多くの方々の熱心の効があって，組織者側としてはずかしい思いをしなければならなかった点は，まず無かったように思う。

正直にいって他国から遠いわが国で国際会議を開く仕事は，組織に当る側としても楽ではないが，国外の人にも負担が大きいのである。それにも拘らず国外からIUCrの会長Ewald先生を始めとし，掲げた題目に関連してこの際来て欲しいと思った第一線学者の大部分の参加を得たことは，大きい喜びであった。ただソ連のPinsker，カナダのBrockhouse，イギリスのMenter, Pash-

ley などの諸博士が，それぞれ止むを得ない事情で不参加となったのが残念であった。

国外からの参加者の大部分は，会議の前後日本の各地の研究室の訪問，研究会への出席，見物などで忙しい日程を送っていたが，その間むろんわが国の研究情況について認識を深くした点が多々あったであろうし，又日本の文化あるいは近代化に驚きの目を見張った人も少くないようであった。京都会議の後，別の企画になる西宮会議があり，これまた有効な成果を上げたと聞いている。全体を通じ，国内研究者がこれらの機会に国際会議の効用を十分利用して外人学者と接触し，これによって得るところ多大であったと思う。

3．結晶学および固体物理学資料集録に関する国際会議 —— 略称　西宮会議

International Conference on Scientific Information in the Fields of Crystallography and Solid State Physics

と　き：　1961年10月3，4日
ところ：　西宮市　関西学院大学

渡　辺　得之助

1960年を迎える頃，結晶学及び固体物理学に関する研究論文の数は自然科学の他分野と同様，或はそれ等にも比して増大し，発表雑誌も多岐に渉り，更にそれ等原論文の抄録が，一般の抄録雑誌に掲載された場合，重要な事項が脱落し，或は誤って記載された例などが指摘されつつあった。

このような情勢の中で，1961年9月京都で国際磁気学結晶学会議の開催された機会に，引続き日本で，結晶学および固体物理学に関する研究者と，documentation の専門家との合同の会議を催してはどうかと言う強い要望が，IUCr の Commission on Crystallographic Data の幹事 Olga Kennard 女史と委員 S.B. Bokij から定永両一委員に寄せられた。日本結晶学会は慎重な審議の結果，表題の国際会議を同年10月3，4の両日，西宮市関西学院大学で開催すること，同時に，この会議には ASTM-card 及び Crystal Data の編集に関する議題をも含めることを決定した。いろいろの手続に時間を要し，正式の通知を発送したのは同年5月であった。このような短期間の通知にも拘らず，国際結晶学連合，全米科学財団(National Science Foundation)，各国の関係学会，その他の援助を得て，参加者(国名アルファベット順)はドイツ　1，フィンランド　1，フランス　1，日本　39，オランダ　1，イギリス　3，アメリカ合衆国　10，ソ連　3，計59名に達した。

話題の中心は，各国における結晶学および固体物理学研究についての情報，Acta Crystallographica, Structure Reports, Crystal Data および ASTM-Powder Data File についてであるが，特に ASTM-Powder Data Compilation および Crystal Data の2つについては panel discus-

＊　1913年以降第一次大戦の初期に至るまでの結晶構造に関する文献の批判的抄録を集大成したものである。

sion が行われた。

結晶学の先達である許りでなく，優れた思想家であり，特に科学情報のあり方に深い関心をもたれている J.D. Bernal 教授が会の直前になって，出席不可能となったのは残念であったが，極めて示唆に富んだ Introductory lecture が O. Kennard 博士によって代読された。

先ず第一に挙げたいことは，会議の表題に相応はしい講演を依頼することができたことである。P.P. Ewald 博士は IUCr の生みの親であり，当時の会長である許りでなく，Strukturbericht* の創始者で，当時 Acta Crystallographica の編集責任者であり，結晶学情報分野の第一人者である。A.J.C. Wilson 博士は次の Acta Crystallographica の編集者で，当時 Structure Reports の編集責任者であった。J. Wyart 博士はパリ大学鉱物学教授で，博士の創められた科学文献抄録誌 Bulletin Signalétique は最も迅速で且つ正確であるとの定評を受けている。H.O'Daniel 教授は Zentralblatt für Mineralogie の編集主任，J.D.H. Donnay 教授夫妻は O.Kennard 博士と共に Crystal Data の編集責任者，Wm. L. Fink 博士は ASTM-cards を編集している Joint-Committee を代表して出席された。その外，ソ聯科学アカデミーの N.V. Belov 博士，フィンランドの V. Hovi 教授からはそれぞれの国の結晶学乃至固体物理学の研究について紹介があった。

以上の外，科学情報一般に関して H.L. Brownson 博士(Director for Documentation Research, National Science Foundation)，G. Waddington 博士(Office of Critical Tables, National Research Council)，平山健三博士(日本ドキュメント協会)，千原秀昭博士(Chemical Abstracts Service, 日本支部)，溝口歌子女史(佐々木研究所，ガン情報センター)から有意義な講演をきくことができた。これ等の講演はいずれも secondary および tertiary documentation が現在どの様に行われているか，そして将来どのようにある可きかについての研究を述べたものである。又，此度は IUCr が関与した結晶学情報に関する 4 度目の会合であったが，話題の広さと深さの面で，今迄の会合に比して最も充実したものであるとの評価を受けた。

本会議の大要は，日本結晶学会誌 3，第 3 号に，又，その詳細は本会発行の議事録 Scientific Information in the Fields of Crystallography and Solid State Physics (1962) に記載されている。

4．第 9 回国際結晶学会議

IX th Congress and General Assembly
International Union of Crystallography

と　き：1972年 8 月27日～ 9 月 6 日
ところ：国立京都国際会館

三　宅　静　雄

話のおこり

国際結晶学連合(International Union of Crystallography, IUC または IUCr と略記)の成立は1947年であり，その第 1 回の会議は1948年 7 月27日－ 8 月 3 日に米国ハーバード大学で開催された。そのときの参加者数は約300名，論文数はわずかに86編であったという。それ以来 3 年毎の会

議で規模が次第に大きくなり，参加者数と論文数はそれぞれ第6回(1963年)のローマで約1,300名，約600編，第7回(1966)のモスコーで2,500名以上(3,000名以上ともいう)，約900編，第8回(1969)の米国ストーニー・ブルックで約1,400名，約800編であった。

わが国は1950年にIUCrに加入し，第2回(1951)のストックホルム会議以来，出席者を出している。ところで従来の会議開催地を一覧すると，ヨーロッパで2回くらいやっては，北アメリカ大陸に1回移る，というパターンになっている。この間日本はといえば，遠隔の地でもあるし，一昔前の貧乏国では大会議の開催など思いもよらず，1961年に京都で国際磁気結晶会議の第II部という形で開いた電子回折および中性子回折のシンポジウム位の規模のものが，せいいっぱいと思われた。しかし，その後のわが国の経済成長も手伝って，そうばかりはいっておれぬ，という空気が次第に濃くなって来た。学術会議の結晶学研究連絡委員会でこの問題を具体的に議論し始めたのは，ローマ会議以後の1964—65年頃からであったろう。当時すでに，消極積極の差はあっても誰もが，好むと好まざるに拘らず早晩IUCr会議を日本が引き受けざるを得なくなる，と内心予感していたから，実のところ，会議を1972年に受けるか，その後に延ばすかというくらいの選択の余地しかなかったのである。それで，日本における会議の開催を歓迎する空気がユニオン筋にもあるかどうかを，もう少しはっきりさせるため，1966年のモスコー会議の折，仁田勇先生に非公式に打診していただこうということになった。当時，先生はユニオンの副会長であられたから，非公式な打診というものは，かえってやり難い立場におられ，しかも私などが「非公式に」という注文をつけたりしたものだから，大変ご苦慮をかけたと思う。しかし，会議開催を日本で真剣に考え始めているということは，これを機としてユニオンに伝わったのであり，ユニオン側もこの頃から，日本に逆によびかけようと考えるようになったらしい。ユニオンと研連の間で数次の意見が交換され，一方，国内では，学術会議を通じて政府の了承を得るための手続きが進められた。閣議了承は漸く1970年の9月に降りた。

IUCr会議の特殊性

近年わが国でも極めて多くの国際会議が開催されるが，日本側で発議され，各種ユニオンは共催という形のものが多い。これらでは，会議の運営のほとんどが日本側の自由になる。しかし，今回の会議はユニオン自体の重要行事であるため，その運営にはユニオンの方式に従わねばならぬ部分が多い。IUCrの場合，Acta Crystallographicaの刊行を除けば，3年毎の会議がユニオンの唯一，かつ最重要の事業といってよい。従って，IUCrはこの会議を特に大事にしている。いいかえれば，その開催方針には，原則的にユニオン自らが関与し，その目的のため毎回の会議ごとに役員会に直属するプログラム委員会が編成される。それの役割は，初期にはどうというものでも無かったが，会議の大型化とともに，責任と権限が大きくなった。従って，例えば，大型化以後のローマ，モスコーの会議のときも，プログラム委員長に開催国外の人が当たっていたのであり，中央統制の傾向が強かった。しかし，これでは次第に複雑になる会議の運営に不便を生ずることは明らかである。

この点がある程度考慮されたためか，今回の場合，1969年のストーニー・ブルックにおけるユニオンの委員会で，委員長を日本人学者にすることにきめたのは賢明であった。その結果，会議運営のかなりの部分が，少くも実質的に日本側にまかされた形になり，これは今回の会議が成功をもたらす一つの要因となった。しかし，プログラム委員長はユニオンの方針を通すと同時に，日本側の要望を最大限にとり入れなければならぬという，苦労の多い役割になる。1969年の会議のときにユニオンの新役員になられた加藤範夫氏を通じ，この年の12月頃までに委員長候補を推薦して欲しいというユニオンの要望があったので，当時の研連委員長としての私と加藤氏の合議の末，定永両一氏を最適任者と考え，ご無理を押して内諾を得るとともに，加藤氏を通じ，ユニオ

ンに推薦したのであった。少し遅れて加藤氏もプログラム委員に加わることが内定した。

当時の予定では，1～2か月後に定永氏がユニオンから正式にプログラム委員長に任命され，翌1970年の3月にロンドンでユニオンの役員会と同時に，第1回のプログラム委員会が開かれるはずであったので，日本もそのように備えるつもりでいたところ，このプログラム委員会は，なぜか開かれないということになり，会議計画の審議をどうするのかと，われわれは不審に思っていた。ところが，意外かつ遺憾にも正式のプログラム委員会を抜きにして，かなり大事なことがこのときの役員会できまってしまった。当時のユニオン事務局の内部事情のため，手を一つ抜いたらしい。もっとも，そのときの決定事項は，多少苦労の種になった細かい点を除けば，さして異議のあるものではなく，大要は，第9回の会議では前回のストーニー・ブルックで採用された方式を踏襲すること，ただし，従来毎回あったシンポジウム(または Topical meeting)の開催はやめる，というものであった。

前回の方式とは，参加者の提出論文はすべてアブストラクト集に印刷するという形で受理するが，口頭発表は予め選定された特定題目(Frontier topics)に適合するものに限ること，一方，その代わりに，誰でもが発議して臨時の会合(Ad-hoc meetings)が開けるようにすること，というものである。

従来，会議が次第に尨大雑漠になるにつれ，徒らに“はば”が拡がり，“深さ”が失なわれる傾向に多くの批判が出ていた。この“深さ”を追求すれば，大会議よりもいくつかのシンポジウムを開く方が良いという一方の意見になる。しかし，3年毎に多方面の結晶学者が一堂に会することの意義を重視し，従って“はば”を求める意見も，依然根強かった。ストーニー・ブルック方式はこれらの流れの中で提案された一つの試みである。ところで，いまこの方式において，その Frontier topics が“深さ”を，Ad-hoc meetings が“はば”を代表するものと解釈すると，この方式には，うまい妥協点がつくれる可能性がある。従って，一口にストーニー・ブルック方式といっても，運用によって相当にどうにでもなることは，始めから感ぜられていた。結果論であるが，今回の京都会議は，この方式を最大限に拡張解釈して，論文提出者すべての口頭発表を可能にするとともに，きめ細かいプログラム編成を図ることによって，“深さ”と“はば”の両方を欲ばって求め，きわどいところで比較的うまく行ったものといえるようである。会議の終了後，ユニオンの新会長 Hodgkin 教授から，“今回の成功は大会議解消論者を後退させたようだ”という手紙を私に寄せられたのは，主として上記の点を評価されたのであろう。しかし，境界条件が変われば，今度のような運営が後々の会議にも可能であるという保障は必ずしもない。

組織委員会の成立

1970年3月のユニオン委員会の報告を加藤氏から受け，5月頃から研連およびその委員以外の人も加わった準備委員会を毎月1回以上開き，京都会議場の視察，組織委員会の構成，プログラム編成の基本的な考え方などについて検討を重ねた。プログラム編成については，当時からすでに，前節にのべたような形に持って行くという考えが出されていた。組織委員会は専門と地域を考慮して約30名の方にお願いすることにし，その下に機動性をもった実行委員会，ならびに各種の小委員会を置くことにきまった。最初から，会議準備の庶務的な部分は主として東京側が分担し，いざ本番になっての現場での作業は京都側がやる，という考えであった。なお，展示会は会議に付随する重要行事の一つであるが，これには，商業展示とそうでない展示とがある。実は前者の方が実質的により大事なのであるが，経理を独立に行なう必要があるので，商業展示会は組織委員会に不即不離のものとして，その外に設けられた。

組織委員会の正式の第1回の会合は1970年の12月10日に開かれ，委員長(三宅静雄)，総務幹事(齊藤喜彦)，各小委員会の構成がきまったのである。ところで，会議の開催に無くてはならぬも

のは募金委員会である。今回の会議には最低5,500万円程度を必要とするというのが，ある段階での推算であった(実際にはさらに約1,000万円ほど多く支出された)。

ところで，当時，政府からの支出は1,400万円程度と予想されていた(実際もその通りであった)から，参加費を通常より高くしても，総経費の約半分，すなわち2,500万円から3,000万円くらいの募金を集める必要が予想された。しかも，これの達成が会議の成功の成否につながるから，無理にでも有力な方々にこれをお願いするほかはなかったのである。幸いにして，募金委員会の委員長に仁田先生，副委員長に茅先生が当たっていただけることになり，1971年1月来数回準備委員会を開いた。正式の募金委員会は6月1日に第1回の会合を開いた。当初，大口会社に主として両先生が当たられた。8月のドル・ショックのため，暫く足踏みの期間があり，それをやり過して翌年(1972)の2月から，より広い範囲の会社に対する依頼が各委員によって一斉に始められた。依頼後の各会社に対するしめくくりの作業には，主として齊藤，本庄の両氏が当たられた。これらの結果，募金成績は最後に尻上がりとなり，最終的に会議の運営を円滑に進めるために十分な約3,200万円の拠金を得ることができたのである。

一方，商業展示会には，それ自体の収入がある。これは前述のように組織委員会とは独立経理であったが，会場借料，バス・サービス，ティー・サービスなどの綱目について，相当額の分担を商業展示会の側から得たことが，組織委員会の負担を軽減することに大いに役立った。

プログラム編成まで

会議の公式開催通知(Announcement)と予備登録カードは1971年1月に各国に発送された。会議内容を詳細に説明するFirst Circularは，この年の7月4～6日にマルセーユで開催されるプログラム委員会(定永委員長)，および同時に開催されるユニオンの役員会の検討を経て，9月に発送する予定であった。このスケジュールに間に合うように，その草稿は早くから定永氏の手によって準備されていたが，それに盛るべきとくに重要な事項はFrontier topicsのリストであった。

これの選定については，前年の暮に定永氏より各国結晶委員会(National Committee)にアンケートが発せられ(わが国では日本結晶学会に依頼して全会員にアンケートを発した)，その回答に基づいて5月6～7日の両日にわたり開催された国内のプログラム小委員会(高良委員長)において，47題目が選ばれた。実は，これはさらに小数にしぼる必要があったが，その作業は，マルセーユにおける定永委員会にまかせることになった。小委員会では，このほかにGeneral lecturesの題目と講演者についての議論があった。会議記念講演を仁田先生にお願いする提案は直ぐにきまったが，その他のものについては収斂に手間どり，結局，数を極小に二つにしぼって，その一つを生物学的重要物質に関するもの(講演者は後にPhillips氏に決定)他の一つを，電子線回折に関するもの(講演者は後に上田良二氏に決定)とすることにきまった。

7月のマルセーユの会議には定永，加藤の両氏が出席し，ここで日本からの提案のFrontier topicsが38にしぼられたほか，General lectureとしてさらに中性子回折に関するもの(講演者は後にShull氏に決定)を追加するという提案がなされた。これらはいずれも有益な決定であった。しかし同時にユニオン側からは不毛の提案もいくつかあった。たとえば，会議へ提出するアブストラクトを各国に分散するプログラム委員が分担してチェックする，ということがきめられたのである。この方針の実行の結果をながめてみると，適切有効な作業をしたプログラム委員も小数あったが，日本の組織委員会側の事務をより煩鎖にすることに貢献した委員の方が多く，結果においてはマイナスと判断せざるを得ないものになった。今回のような国際会議の運営の実務を，国際的な協力の形で進めるのは望ましいことではあるが，それを口でうたっても実をあげることは難しいものである。定永氏が各国に求めたアンケートに対しても，充実した回答を寄せてきた

のはアメリカとソ連だけであったことも，同様の一例である。しかし，めんどう，かつあまり実質がなくても，一応各国が関与したという形式を整えること自体に意味があるのかも知れない。

さて，会議参加とアブストラクトの申込期限は1972年3月15日ときめられたが，その時期以前に，各Frontier topicsの組織座長の決定，および各座長が推薦する招待講演者の選定と交渉などの複雑な問題があった。後者に関する作業は定永氏の責任において行なわれたが，数十名が相手であるから，これは重労働になったに違いない。Frontier topicsの制度は今度が2回目であるが，各topicsに対して招待講演者を選定することは初めての試みであり，これが今回のプログラム委員長の責任と作業の労をますます重くしたのである。このような招待講演者を置く考えは，最初から組織委員会自体にもあったが，ユニオン側も同時にこれを考え出したらしく，結局必要な旅費をユニオンと組織委員会とが半分ずつ持つという方針で実行された。Frontier topicsを予め選定する方式には，招待講演者を早い時期に予定して交渉できるという便利さが確かにある。今回の会議で招待講演者を多く招いたことは，プログラムの充実に極めて大きい効果があった。

論文アブストラクトがほぼ集まった頃の4月10～11日の両日，高良氏の司会の下に各Frontier topicsの座長全員からなる座長会議を開催し，集まった約750編の論文のプログラム編成に当たった。こうして一堂に会して互いに連絡調整ができたから，きめの細かいプログラムの成立が可能だったのである。

Ad-hoc meetingsについては，この座長会議の前後に，Frontier topicsに入らない論文を編成したPre-planned ad-hoc meetingsが，いくぶん作為的にいくつか作られたが，さらに後になって，熱心な世話人が何人か現われて，結局，Frontier topicsから洩れた論文がすべていずれかのPre-planned ad-hoc meetings，またはOpen Commission meetingsに取り入れられることになった。恐らくこのような形は，ユニオンないしプログラム委員会の当初の意向からは逸脱したものだと思うが，Pre-planned ad-hoc meetingsを禁止しない限り，また会議が日本で行われる限り，落着くところはきまっていたといえる。しかし，このようにしてセッションの数が増えたことに対する非難は，それほど聞かれなかった。その理由の一つとしては，各セッションの配合にかなり苦心が払われたということがあげられる。

これらの忙しい作業の間を縫って，参加者に対する注意事項を記載した2nd Circularが5月に，アブストラクト集が6月に出来上がった。プログラムには細かい小変更が引き続いて起こったため，その印刷は会議直前までかかった。これらの前後，京都では会場の準備，接待行事の準備などのための活動が白熱状態に達していたと思う。

会議は始まる

開会式は8月26日（日）1時半より会場の大ホールで行なわれた。壇上にはユニオンの役員のほか，日本側からは学術会議越智会長，京都を代表する水渡英二氏，および私が並んだが，私の隣で越智会長は座席のがわを眺めて，“これはいい入りだ”とつぶやいておられた。約800人くらいホールに入っていたようである。

定刻に天井のライトが消え，演奏者だけを照し出して箏曲六段の合奏が始まった。これに続いて，越智会長と私，およびユニオン会長のGuinier教授のあいさつがあった。私のあいさつは，アジア地区で始めて開催されたこの会議への参加者に対する歓迎の辞をのべるとともに，最近，科学の多様化と専門化の傾向が著しいが，諸科学の中にあってつねにそれらの共通の広場を提供してきた結晶学には，この現在の傾向を緩和する貴重な機能があり，その意味においても，この結晶学会議が有意義な役割を果たすことを期待したい，ということを強調したものであった。Guinier教授は，日本側に対する感謝の辞をのべられるとともに，ユニオンの目的は終局的に各研究者の研究室における作業を助けるという点にあることを忘れてはならないこと，しかし，この

開　会　式（8月27日）

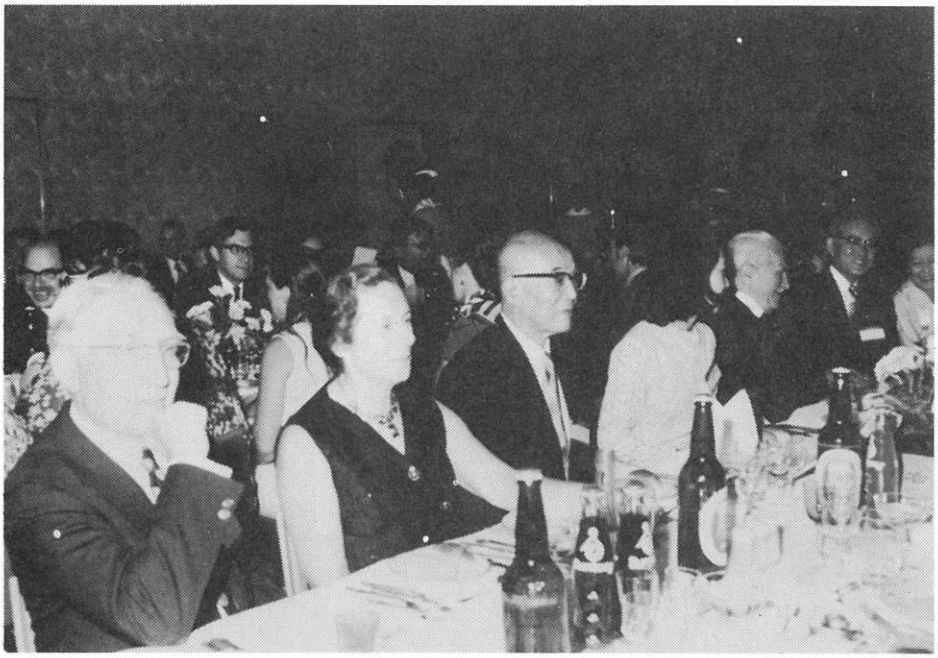
三宅　ギニエ（佛）　ウオレン（米）　ラーベス（西独）　クルックシャンク（英）　ビエロフ（ソ）　加藤（日）　リネック（チェコ）　シューメーカー（米）

目的を達成するための国際協力には努力と苦心が必要であり，IUCr の会議では研究発表の会議(Congress)とユニオンの総会(General Assembly)が同時に開かれることがその一つの特徴になっているから，会議への参加者は総会にも出席して，ユニオンの事業に関心を持って貰いたい，という希望などをのべられた。

これらのあいさつに続いて，仁田先生の“結晶研究における日本の寄与”と題する会議記念講演があった。周到な準備，練り上げられた表現を兼ね備えたこの講演は，外国人学者に格別の感銘を与えたもののようである。これで開会式は終了したが，われながら驚くばかり，予定した時間通りに進行し，さいさきの良いすべり出しだと，ほっとした。この日は忙しい一日で，その後ユニオンの総会が続いた。また，7時からは京都ホテルで学術会議会長の招待によるサービス万点のレセプションがあり，参加者はすべて気を良くしたものと思われる。

研究発表の各セッションは，翌28日(日)の午前から始まった。ときどき会場を覗いて見たが，会場設備も会場掛りの訓練も申し分なく，また各会場がそれぞれ相当の入りを示していた。多くの方の準備の苦労が形に現われて，順調に流れている様相を見るのは，快いことであった。

このような順調な進行が，最後まで調子が落ちずに続き，会議全体として活気が失なわれなかったことは特筆に価する。確かに今回の会議はいろいろの好運や好条件に恵まれた。例えば，有名



コングレス　バンケット（8月30日）

水渡夫人
水渡英二
ビエロフ
中村夫人
（仁田先生令嬢）
仁田　勇
ギニエ夫人
ギニエ

な京都の暑さも，会議期間中小康を得たし，しかも晴天が続いたことは運がよかった。また10日間もその中で過して見ての実感であるが，京都国際会館が居心地のよい気分の落着く建物であることの影響も無視できない。学術の会議場だけを目的にして造られていないための多少の不便はあるが，今回の程度の規模の会議に，これ以上の場所は他には見出し難いだろう。しかし，何といっても，発表された論文が比較的質が良く，またそれらのプログラム編成が良かった点が大事である。比較にあげては悪いが，前2回ほどのIUCr会議では開催国から出た雑多な論文が全体の平均点を下げている傾向であったが，今回の場合，そのような傾向があまり目立たなかったことは幸いであった。さらに，記念講演を含め，四つの一般講演がいずれも見事で成功し，これらが全体のプログラムの中の良い布石になったことが挙げられる。

ソーシャル・イベントも会議に活気を与える無視できぬ効果をもった。これらとしては，初日のレセプションに続き，30日(水)の晩，都ホテルでコングレス・バンケットがあった。これは有料だったが約600人が出席し，橋本初次郎氏の司会によって大変賑やかに終わった。9月1日(金)の二手に分れたエクスカーションに，私は琵琶湖，比叡のコースの方に参加したが，なかなか良かった。もう一つの奈良のコースの方も良い評判を聞くことができた。9月2日(土)晩，京都会館で催された京都交響楽団(福村芳一氏指揮)によるコンサートも予想以上の出来であった。1961年の京都会議のときの機会以来，この楽団を聞くのは始めてであったが，格段の進境である。欧米でも，主要都市を除けば，この程度の技倆の楽団がざらにあると思うと間違いである。従って，

嵐山の嵐亭における IUCr 役員ならびに各国代表の招待宴（8月28日）
左より Dr. King　Secretary of IUCr
　　星埜　　組織委員会庶務委員長
　　橋本　　京都地区副実行委員長
（3人は会議中の実務運営に当った。）

尾高，近衛，外山氏らの日本人の作曲を配した当夜のプログラムを楽しんだ外人学者は多かったと思う。これらのほか，レディース・プログラムが連日くりひろげられ，これには男性学者の参加者もかなりあったと聞いている。総括的にいって，この会議はよく学びよく遊んだといえる。

なお，商業展示会は8月27日から8月31日まで会館内で開催され，日を追うて人だかりがしていた。

会議の閉会式はユニオン側の司会により9月6日(水)の午前11時からAホールで開催され，Guinier 会長，Laves 副会長，およびイタリー代表によって，日本側に対する謝辞や讃辞がのべられた。かくして，あと少数の小行事を残して京都会議は無事に終了したのである。

組織委員会を中心とする2年余にわたった労苦の多い準備は，美事な実りをあげたと思う。その間私は委員長の立場にあったが，初めのうち，委員の皆さんに，はやくエンジンが掛かれば良いが，ということくらいを心配しただけで，いざエンジンが掛かり始めるや，私などの出る幕は急速に無くなってしまった，というのが実状である。お蔭で，いつかはわが国が負うべきであった国際協力の責務の一端が無事に果たせたことは喜ばしい。この事業に協力された多くの方々に心からの感謝を捧げつつ，筆を置くことにする。

第1表　組織委員会の構成

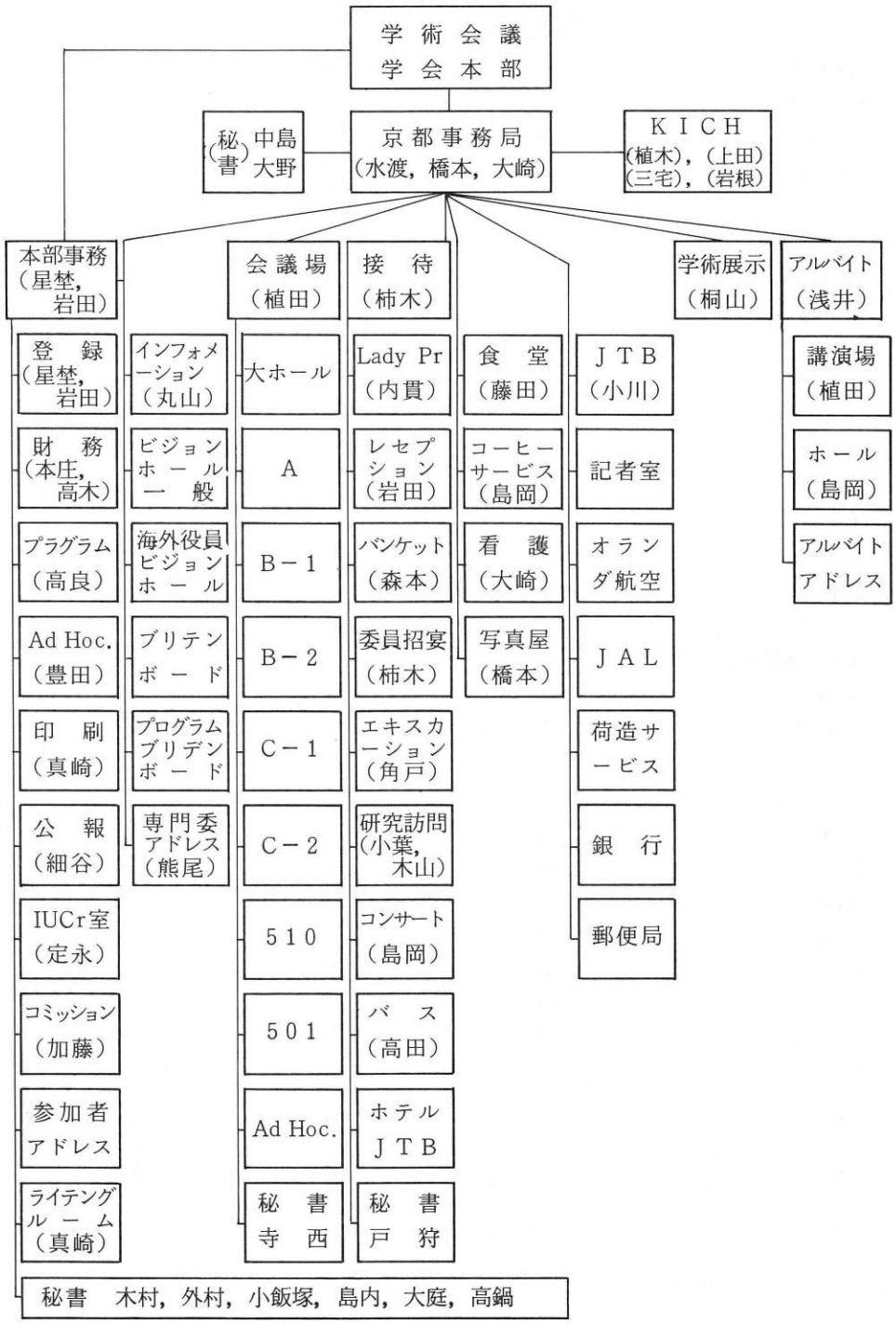
組織委員会	委員長	三宅静雄
	総務幹事	齊藤喜彦
	庶務委員長	星埜禎男
	財務委員長	本庄五郎
	プログラム委員長	高良和武
	京都地区委員長	水渡英二
	京都地区総務	橋本初次郎
	接待委員長	柿木二郎
	展示委員長	上田良二
	展示副委員長	桐山良一
委員		浅井健次郎，藤井　隆，橋口隆吉，東　晃，細谷資明 飯高洋一，井村　徹，角戸正夫，笠井暢民，加藤範夫* 朽津耕三，小村幸友，森本信男，小川四郎，岡野　澄 岡崎　篤，大崎健次，定永両一**，桜井敏雄，関　通彰 高木ミヱ子，高木佐知夫，高富味津雄，竹内慶夫，植田　夏 渡辺伝次郎 ＊IUCr執行委員・プログラム委員，＊＊IUCrプログラム委員長
顧問		藤原武夫，今井勇之進，伊藤貞市，茅　誠司，菊池正士 森野米三，永宮健夫，西山善次，仁田　勇，野田稲吉 田中憲三，渡辺武男，渡辺得之助

第2表　国　別　参　加　者　数

	Member	同　伴　者	Total
Australia	30	4	34
Belgium	1	1	2
Brazil	3		3
Canada	18	4	22
Chile	1		1
Czechoslovakia	3		3
Finland	4		4
France	34	7	41
B.R.D	35 (1)	4	39
D.D.R	4		4
Hong Kong	2		2
Hungary	1		1
India	8		8
Iran	2		2
Israel	5	3	8
Italy	25	2	27
Netherlands	13	2	15
New Zealand	2		2
Norway	8		8
Poland	2		2
Portugal	2		2
South Africa	3		3
Spain	5 (2)		5
Sweden	15 (1)	2	17
Switzerland	7	2	9
U.S.S.R.	33		33
U.K.	40 (1)	3	43
U.S.A.	166 (9)	79	145
Venezuela	1		1
Yugoslavia	1		1
国　外　計	474 (16)	113	587
国　　内	761 (105)	32	793
総　　計	1,235 (121)	145	1,380

(　)内はStudent member

会期中の実務構成


学術会議
学会本部
京都事務局
(水渡，橋本，大崎)
(秘書) 中島
大野
KICH
(植木)，(上田)
(三宅)，(岩根)
本部事務
(星埜，岩田)
会議場
(植田)
接待
(柿木)
学術展示
(桐山)
アルバイト
(浅井)
登録
(星埜，岩田)
インフォメーション
(丸山)
大ホール
Lady Pr
(内貫)
食堂
(藤田)
JTB
(小川)
講演場
(植田)
財務
(本庄，高木)
ビジョンホール一般
A
レセプション
(岩田)
コーヒーサービス
(島岡)
記者室
ホール
(島岡)
プラグラム
(高良)
海外役員ビジョンホール
B－1
バンケット
(森本)
看護
(大崎)
オランダ航空
アルバイトアドレス
Ad Hoc.
(豊田)
ブリテンボード
B－2
委員招宴
(柿木)
写真屋
(橋本)
JAL
印刷
(真崎)
プログラムブリデンボード
C－1
エキスカーション
(角戸)
荷造サービス
公報
(細谷)
専門委アドレス
(熊尾)
C－2
研究訪問
(小葉，木山)
銀行
IUCr室
(定永)
510
コンサート
(島岡)
郵便局
コミッション
(加藤)
501
バス
(高田)
参加者アドレス
Ad Hoc.
ホテルJTB
ライテングルーム
(真崎)
秘書
寺西
秘書
戸狩
秘書　木村，外村，小飯塚，島内，大庭，高鍋

5．第7回サガモア会議

（結晶内の電荷，スピン，運動量分布に関する国際会議）
7th Sagamore Conference

と　き：　1982年8月25日～30日
ところ：　日光金谷ホテル

齊藤喜彦

サガモアはニューヨーク州北部の高原にあり，ここで1964年にインフォーマルな「電荷とスピンの密度」に関する会議が開かれた。その後関係者の努力で3年毎に定期的に会合が持たれ，1975年にはIUCrの中に「電荷，スピン，運動量に関する委員会」の設置が認められた。今回はこの委員会の主催，日本結晶学会および応用物理学会の後援ではじめて日本で開催された。国内組織委員会委員長は齊藤喜彦であった。参加指は国外14ケ国より同伴者を含めて56名，国内81名であった。わが国が極東にあり，旅費がかさむこともあって，外国よりの出席者は若い人よりも優れた業績のある有名な学者が多く，これに対し，国内からの参加者中には若手研究者が相当多く含まれていた。

会議は一会場で，綜合講演15件，口頭発表15件があり，別にポスターセッションにおいて75件の論文が発表された。この会議は参加者全員が会場のホテルに泊り込んで，ごくインフォーマルな討議をするという伝統があるので，お互い膝を交えて十分な討論や意見の交換を行うことができた。

会議の主題は(i)結晶内の電荷分布，(ii)スピン分布，(iii)運動量分布の三つに大別することができる。しかし，今回は学問の動向に鑑み，とくにシンクロトロン放射光の応用と題するセッションを設け，またパネルディスカッションを行って今後の見通しを検討した。会議の最終日の午後にはこの会議の創始者であるWeiss教授と国際結晶学連合，電荷，スピン，運動量分布に関する委員会委員長Cooper博士よりサガモア会議の沿革についての話があった。

綜合講演および口頭発表においては，その後で活発な討論が行なわれ，これらを通じて結晶内の電子の挙動を研究するいろいろな手段および電子のふるまいを記述する理論について，全体の見通しや最新の研究成果が明らかにされたので，参加者一同大いに感銘を受けた。またポスターセッションは予想以上に討論が盛に行われ，発表者，参加者双方に大きい収穫があった。サガモア会議の目的の一つは，若い優秀な研究者を発掘し育成しようということであり，若手研究者が国内外の先輩から温く励まされ，大きい刺激を受けたのは当然のことであった。本会議を契機としてわが国における結晶内の電子のふるまいに関する研究とくに電子密度分布に関する研究は一層盛になった。

6．結晶学計算国際研修会

International Summer School on Crystallographic Computing

と　き：　1983年8月18日～27日
ところ：　京都市関西セミナーハウス

芦　田　玉　一

国際結晶学連合(International Union of Crystallography, IUCr)の結晶学計算国際研修会は欧米では何度も開かれ，その都度好評を博してきた。その成果は単行本として出版され，多くの結晶学者に愛用されてきた。しかしながら，わが国からはどの開催地も遠く，希望者は多いが殆ど参加できないという状況であった。研修会は最新の方法論や技術の解説，討論，演習が主で，第一級の研究者からまとまった話が聞けるだけに，わが国でも機会があればぜひ同様の会を開催したいものと考えていた。主催者のIUCrのComputing Committee(当時わが国からは筆者がメンバーであった)は非常に意欲的で，日本でも研修会を開きたいと考え，1981年にその可能性を打診してきた。これに応じて，国内では日本結晶学会主催で1983年に京都市で開催することになった。芦田玉一が組織委員長となり多くの先生方に顧問・募金委員として，また実務を担当する組織委員として会の運営を担当して頂くことができた。

研修会は10～12日の長期間泊り込みで行うのが慣例である。これは講師と一般参加者の交流を促し，随時の討論，議論で会を盛り上げるためには最も良い方法である。そこで京都市市街地東北の静かな山麓にある関西セミナーハウスとその近くにある松ケ崎会館を利用することとした。時節柄，資金の工面は難しい問題であったが，1982年度には文部省科学研究費補助金総合研究(B)が採択され，会の準備を円滑に進めることができた。次に国内の多くの財団と企業からの後援を受け，また国外からはIUCr, ICSU(国際学術連合会議)，COSTED(ICSU Committee on Science and Technology in Developping Countries)からは発展途上国からの参加者への旅費等の援助を目的とする資金援助が得られた。アジアからの24名の参加者の内17名の滞在費全額及び3名の旅費の全額または一部を負担することができた。

講師は，大家というよりは，無名でも活躍中の学者が選ばれた。ベテランよりも若手の講師が多かったが，ほとんどすべての講師の熱意と真剣さは非常に印象的であり，多くの参加者は感銘を受け，満足したように見受けられた。講義に際しての言葉は最大の問題の一つであったが，各講師が明確な発音を心がけてくれたので，英語が余り得意でない多くの参加者にも理解しやすかったようである。また講師の協力を得て，国内参加者には予稿集を開会より50日も早く配布することができ，予習の時間を取れるように配慮することができたのも良かったと思っている。通常，午前中が講義に当てられ，回折理論から始まり，実験法，構造決定法，精密化，グラフィックス，データ・ベースと構造解析の全体がカバーされ，最後には電顕と電子線回折のレビューが加えられた。午後はときには夕方までも数グループに分かれてワーク・セッションが開かれた。小人数で熱心な講師と一般参加者との間に気軽な質疑，応答，討論が交わされ，好評であった。ポスター・セッションにも一午後が当てられた。

その他の行事としては，レセプション，バス観光旅行(奈良)，研究室見学(大阪大学蛋白質研究

所結晶解析研究センター)，懇親会等があり，いずれも好評であった。

参加者は予期以上に多く，15カ国から，167名になった。うち海外からの招待講師21名，国内からの講師7名，アジアからの参加者24名を含めて海外からは47名が参加した。

最後に，この研修会に際してわが国には国際的に評価され利用されているソフトウェアシステムが少ないことが痛感させられた。欧米の結晶学者のコミュニティーから地理的にまた言語的にも隔絶しているために，難しい問題であるが，残念なことである。広く認められ利用される独創的なソフトの出現を強く望むものである。現在その萌芽は現れつつある。

ともかく研修会は大成功であった。その成果は，"Methods and Applications in Crystallographic Computing," ed. by S. Hall and T. Ashida, Clarendon/Oxford, 1984として出版された。

7．JCPDS 国内協力委員会

竹　内　慶　夫

西宮会議(II．4．3参照)の外国人参加者の中には，JCPDS--ICDD(Joint Committee on Powder Diffraction Standards -- International Centre for Diffraction Data)[1),2),3)]の当時の委員長 Wm. Fink 博士の顔が見られた。会期中，Fink 博士は当時の結晶研連委員長藤原武夫教授に JCPDS への日本の協力を申し入れた。それは具体的には，日本で刊行され日本語で書かれた学術誌からの粉末回折パターンの収録と新しいパターンの作成であって，それに要する経費は JCPDS が賄うという内容のものであった。藤原委員長はこの問題は鉱物学に深い関係があるものと判断されて，定永両一教授に諮問され，直ちに委員会を組織して協力態勢を作られた。委員の顔ぶれは(五十音順，敬称略)飯高洋一，梅垣嘉治，角戸正夫，久保輝一郎，齊藤喜彦，定永両一(幹事)，土肥壮祥，竹内慶夫(幹事)，広川作太郎，藤原武夫(委員長)，細谷資明，森本信男であった。これが JCPDS 国内協力委員会である。組織されたのは西宮会議が終って間もない1961年の秋であった。最初の十年間程は毎年一回委員会を開き，協力活動も順調に進められたが，次第に新しい試料の調達に困難を来たすようになった。その頃，日本赤外データ委員会が保有するかなりの量の有機試料が協力委員会の注目の的となった。JCPDS が有機データの収集に高い関心を持っていたため，協力委員会は故島内武彦教授のお計らいでその有機試料を拝借し，粉末データを作る作業が始められた。それは主として東大鉱物学教室で行われた。

1980年に藤原委員長が死去されたため，齊藤委員が委員長を引き継がれた。然しながら，1984年に至る間に幹事がすべて定年退官したため，協力委員会の活動は事実上停止に近い状態となった。それまでの25年余りの間に，協力委員会は約700件の有機物質，約50件の無機物質(鉱物を含む)の新しいデータを作成した。データの収録，作成の仕事ばかりでなく，この委員会は広く一般に粉末法の進歩，発展について JCPDS の諮問に応じる役割をも演じ，またその運営にも深いかかわりを持った。JCPDS 執行部の諮問に答えて，その刊行物の日本における総代理店の推薦を行ったのはその一例である。1977年に筆者は日本および極東地区の consultant を委嘱され，PDF (Powder Data File)の利用とそれに関連する教育，更に一般に粉末法の発展，普及について JCPDS に答申する立場におかれた。

西宮会議の際にFink博士が日本に協力を求めたのは単に日本語の学術誌からのデータ収録が困難であるとの理由ばかりではなく，英国，オランダ，西独等ヨーロッパ諸国には強力な協力組織があったという背景も見逃すわけにはいかないであろう。学者の奉仕活動で成り立っているこの非営利団体であるJCPDSが日本に深い関心を持つ理由は他にもあった。それはアメリカ以外の諸国の間では日本のユーザが圧倒的な数に上るという事実である。

前記の如く協力委員会がその活動をやむなく中断するに至った事情は1985年3月のJCPDS年会の際に開かれた理事会の席上で筆者により報告された。これに対して当時のG.J. McCarthy委員長は長年にわたる協力活動を高く評価し，それに対して謝意を表わすとともに一日も早く活動を復活することを要望する主旨の発言を行った。それは議事録に留められた。そもそもこれだけ有用な大型データベースの充実，改善には"国境を超えた協力"が必要であることは申すまでもない。特に，"驚く程"多数のユーザをかかえる日本は，単にユーザに留るのみならず，積極的にその活動に参画するのは事の理と言うべきであろう。

McCarthy委員長の要望に対する対策を協議するため，1985年7月に東京地区の有志が齊藤委員長の下で会議を開いた。参会者は浅田栄一，飯高洋一，加藤誠軌，床次正安，松倉利通，丸茂文幸，重藤芳雄の方々の他，委員長と筆者の9名であった。議論の末，JCPDSとの協力態勢を永続的なものにするには，従来の委員会を改組して新しい組織を作り，それをしかるべき学協会付置の形にするのが好ましいとの結論に達した。そして，その学協会として社団法人窯業協会(現在日本セラミックス協会)が候補に上った。従って，齊藤，定永，竹内が世話人となり，その主旨の提案を同協会に行った所，1985年11月26日の同協会理事会にて承認された。具体的には同協会の科学技術研究委員会の中に「粉末回折データ専門委員会」として1987年3月に発足した。委員は次の通りである。石沢伸夫(東工大)(幹事)，宇田川重和(千葉工大)，遠藤幸雄(協会副会長)，岡村富士夫(無機材研)，加藤誠軌(東工大)，金丸文一(阪大・産研)，竹内慶夫(日大文理)(委員長)，床次正安(東大理)，丸茂文幸(東工大工材研)，安井至(東大・生産研)，柳田博明(東大工)，山中高光(阪大教養)(幹事)。四半世紀余り続いた旧協力委員会は1987年3月20日をもって解散を宣言した。

(文　献)
1)竹内慶夫，(1977)，日本結晶学会誌，**19**，222.
2)松崎尹雄，(1980)，日本結晶学会誌，**22**，292.
3)竹内慶夫，(1985)，日本結晶学会誌，**27**，40.

8．戦後の国際交流のきっかけ

渡　辺　得之助

戦後，曲りなりにも，研究の成果が少しずつ，まとまりかけた頃，東京の日比谷公園にSCAPと呼ばれる図書館が開設された。これは進駐軍(占領軍)の好意で，アメリカで出版された新刊書や雑誌を備えたもので，その中には学術雑誌も含まれていた。我々は交代で夜行列車で上京し，

一日をこの図書館で筆写に過し，夜行列車で帰阪して，お互に新しい知識を分ち合った。その頃の或る日私は英国大使館に曽ってのアテネ・フランセでの恩師 Redman 夫人を訪ね，夫君（後の駐日英国大使）に紹介して頂き，イギリスでも SCAP のような図書館を開いて頂けないだろうかと懇願した。答は決して甘いものではなかった。然し，その後，神戸総領事館の中西氏から，数回に渉って大使館で不用となった雑誌を届けて下さった。その中には"Nature"誌も含まれており，それによって国際結晶学連合 International Union of Crystallography が組織されつつあり，その創立総会が1948年7月28日～8月3日，Harvard 大学で催されることを知った。私は California Institute of Technology の Linus Carl Pauling 教授宛，我々はこの第一回総会には出席できぬと思うが，論文を受付けて頂けないだろうかと手紙で問合わせた。同教授よりは折返し返事があり，個人としては貴君の申出を歓迎する。しかし，その時期には自分はヨーロッパに旅行を予定しているので，Robert Edward Hughes 博士に貴君の申出を伝えておくから，同博士宛，論文抄録を送るようにとの暖かい返事を頂いた。私はこの返事を仁田先生及び永宮教授にも伝え，大阪大学より数篇の論文抄録を Hughes 博士に送り，それ等は総会の学術講演のプログラムに載せて頂くことができた。又，同じく Redman 氏に依頼して"ベリリウム・オキシアセテートの相轉移"と題する速報論文を"Nature"誌に掲載させて頂くことができた。これは同誌に戦後日本からの論文が掲載された最初のものではなかろうか。

第Ⅲ部　流れの中に

第1章　むかし話

1．ラウエ斑点

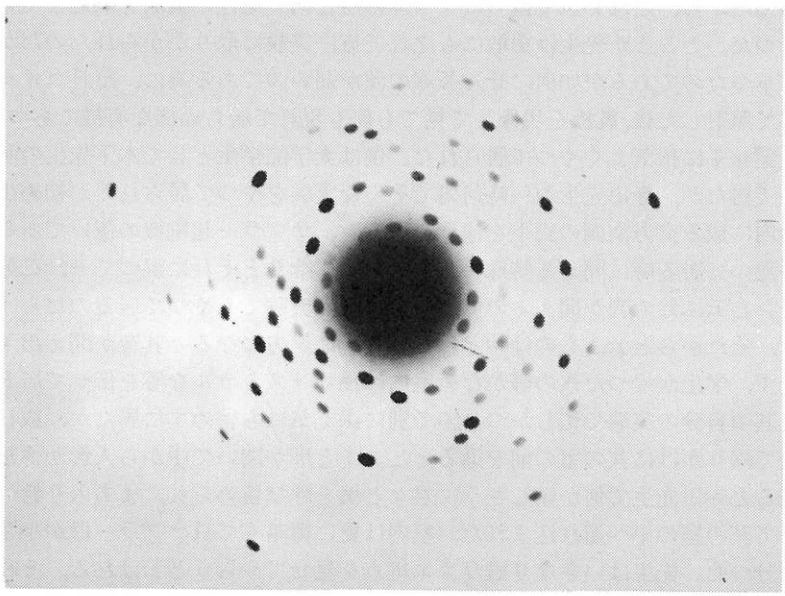
西　川　正　治(談)

明治から大正に変った年の頃であつた。東大物理学教室の談話会(コロキウム)を三つの新発見が賑はして居た。一つはウヰルソンの霧室によるX線の飛跡の写真，いま一つはクーリッヂの真空管に於ける熱電子の応用，第三はラウエの結晶によるX線の干渉写真であつた。丁度其頃教室には若い元気な三先生が居られ，英国で放射能作学を修めて帰朝後間もなかつた木下先生は第一の問題に興味をもたれ，藤先生は第二の応用電気問題に，そして第三の問題に特に注目されたのは寺田先生であつた。

ラウエの発見は一口に云へば，X線と云ふ未知の意味を以て名付けられた放射線の十数年間に亘る謎を解いて其の本体を明かにする端緒を与へたものである。ラウエはX線が短波長の電磁波であると云ふ仮定の下に，結晶の分子から成る空間格子の廻折を理論的に計算し，其の結果を門弟をして実証させた処予期の如く所謂ラウエ斑点の写真を得たのである。今日から見れば何でもなく思へるが当時に於ては其の理論も中々難解で殊に実験は容易でなかつた。しかも当時の東大の物理学教室にはX線管と云つても頗る旧式なホンの教室実験(デモンストレーション)用の小さいものが二つ三つあるばかり，之れを働かせる装置として普通に用ひられる感応コイルも貧弱なものが二組ばかりあつたのみであつたから，之れを以て直ちにラウエの所と同一条件の実験を繰返して見ることは思ひもよらなかつた。ところが先生は勇敢にも之れで直に実験に取りかかられたのだが，実際寺田先生から後に承つたのであるが如何にせんX線の源が弱いのである為に，毎日コイルを働かして一週間も続けて照射した後，乾板を現像して見ても何も現れて居らぬ様な有様であつたのださうで，それでも失望せずに根気よくやつて居られた。僕は大学院学生として木下先生の所で放射能作の実験をやつて居たが，寺田先生が何時何処でそんな実験をやつて居られたか初め少しも知らなかつた。其の内に或る夕方南側の廊下を通つて居ると，テプラー起電機の置いてある実験室で，いつもそれが廻つて居る時に聞える特殊のブーンと云ふ唸りとそれに混つて一，二分毎に廻転数を知らせるチンと云ふ鈴(ベル)の音が聞えるので誰かが電気の実験でもやつて居るのだらうと思つて居たのであるが，それからと云ふものは殆ど毎日のやうに夕方になると其音が聞え出す，併し別に人の気配もせず，学生が帰つた後の静かな教室内に独りリズミカルな響を伝へて居るかのやうに思へた。僕も其頃自分の実験で忙しかつたので別に深く気にも留めずに居たが，或日少し遅くまで実験して居て帰りがけに其の室の前を通るとヒヨイと扉(ドア)が開いて中から人影が薄暗い廊下に飛び出した，見ると寺田先生で何か嬉しさうに君々と僕を呼び留められ，まあ入り給へと手を取らんばかりにして其の室の中へ連れ込まれた。室内は更に薄暗くて只テプラー機が小さい火花を放つて居るのが分つた。先生はいきなり君ラウエ斑点(スポット)を見せてやらうと云はれる，それではたうとうラウエ写真が撮れたのでそれを見せて下さるのだなと思つて居ると，こつちへ来給へと云つてテプラー機の前の実験棚の所へ連れて行かれた。其処には厚い鉛の衝立が立つて居て其の向ふにX線管が緑色の蛍光を放つて居た。勿論其の頃のX線管は旧式のイオン管ではあつたが教室で見た

事のあるものよりも大きく如何にも強力さうに思はれた。鉛の衝立の中央に径1センチ位な円孔があいて居て，そこから幽かな光が洩れている。先生は片手に岩塩のかなり大きい結晶片をつまんで其の孔のすぐ前へ翳し，片手に持たれた蛍光板を少し離して覗きながら，そら見えるだらうと云はれた。蛍光板の中央に円い孔の形が径2センチ位に美しく輝いて居る中へ岩塩の影がうつつて居るのが見えるが，他には別に何も見えない。先生はラウエ斑点が見えるだらうと云はれたに相違ないが，ラウエの写真にあるやうな小さな美しい斑点を想像して居た僕には，てんで何も見えなかつた。先生は結晶を少し動かしながら，そら斑点が動くではないかと云はれるがまだ分らない。成程先生のやうな心眼をもつて居られる方には見えるのだが，我々の節孔同様な眼では分らないのだなと情けなくなつた。先生は僕に岩塩と蛍光板を渡されて自分でやつて見ろと云はれるので其の通りにやつて見たがそれでも見えない。その中に眼が次第に暗黒に慣れて来たのだらうが，結晶を動かすと同時に，フト蛍光板の上に光るものが動いたやうな気がした。ハツと思つてよく見ると，見える見える沢山の光斑が諸所に見えて，それが結晶を動かすと共に動いて行き光を増したり消えたりする，而もそれは写真にあるやうな斑点ではなく径1センチ以上もあるボツとした斑点であつた。先生は「斯うやつて見て居ると実に面白い，色々な結晶でそれぞれ特徴があり，又単結晶に限らず他のものでも面白い模様が見える事もある」と云つて色々説明して下さつた。

それから間もなく先生の御研究は東京数学物理学会で報告された。又“Nature”と云ふ科学雑誌にも簡単に発表された。先生の方法はラウエの所のやうに数時間を費してやつと一枚の写真をとるのではなく，結晶を動かしつつ直接斑点の変化を見る事が出来るので非常に都合がよく，従つて之れから斑点の出現の原理を難かしい数学を借らずに平易に「結晶格子中の網平面による反射」と云ふ云葉で云ひあらはされたのであつた。それと殆ど同時に英国でブラッグ父子が同じ様な解釈を与へた，ブラッグ父子は此の方面の発展に大に貢献したと云ふかどで後にノーベル賞を獲得したのであるが，若し我国の地理的不利や研究設備の相違がなかつたならば此の栄冠は寺田先生が得られたのではないかと思はれて残念でならない。実際寺田先生が実験に使用されたX線



スピネル（$Mg\,Al_2O_4$）ラウエ斑点
（西川正治撮影〜1914年）

管は，医科の方で不用になつたものを貰つて来られたのださうで，それを苦心して再生させて使はれ，又テプラー起電機も初めて応用して此の発見をされたのであつた。併し其の功績によつて我国で第七回目の学士院恩賜賞を授けられたのは，せめてもの慰めであらう。

其の後一ケ年程此の方面の研究を続けられたが，其の間に岩塩を曲げた場合のラウエ斑点の変化とか或は明礬結晶の分子排列などを研究された。後者の如きは複雑な分子式を有し斯様なものの結晶構造など当時に於ては手をつけて見ようとする者もなかつた位であるのに非常に巧みなやり方で或る程度迄之を明かにされたのである。此の場合に限らず，何時も先生は一見どこから手をつけてよいか分らぬやうな問題に最初の緒を見出して後進を導かれたのは誰もよく知つて居ることで，僕なども先生の御勧めでX線の方をやり出したがいつも行きつまりさうになると必ず先生に道を示して頂いたものであった。

『思想』（岩波書店）寺田寅彦追悼号（1936年3月）より岩波書店の許可を得て転載

西川正治（1884（明治17）—1952（昭和27））

1884年　東京八王子生まれ
1921年　から1949年まで理化学研究所主任研究員
1924年　から1945年まで東京大学教授
1949年　日本学術会議結晶学研究連絡委員会，初代委員長
1950年　日本結晶学会初代会長
1951年　文化勲章受賞
1952年　没　68歳

寺田寅彦の影響を受けてX線回折の研究を行った。世界最初の繊維構造組織の研究をはじめ，空間群論を適用したスピネル構造の解析，フリーデルの法則からの背反現象など極めて独創性の高い研究を行うと共に多数の弟子を育てた。日本の結晶学の生みの親とも云えよう。

2．電子回折事始めの頃

菊　池　正　士

表題は編集者から与えられたものなのですが，私が理研で西川先生の御指導のもとに電子回折の仕事をやった前後のことを中心に私自身の個人的な思い出話になってしまいました。編集者の意に沿わなかったかもしれないけれど許してください。古い日づけなどについて誤っている点がないとも申せませんのでそのつもりでお読み下さい。

私が大学へ入ったのは関東大震災のあった大正12年でした。西洋暦では1923年になります。その頃の物理学上の重要な発見はどんなものであったかと申しますと，一年前の1922年にComptonのCompton効果の発見があり，1923年にはde Broglieの物質波動論が出ております。Schrödingerの論文は1926年ですから私がちょうど卒業した年になります。私は高校の頃から物理が非常に好きだったので大学へ入るときから，一体物理学の最前線はどこにあるのか，早くそれを見極めて第一線に出て見たいという希望に燃えており，がむしゃらに勉強しました。ちょうど上にの

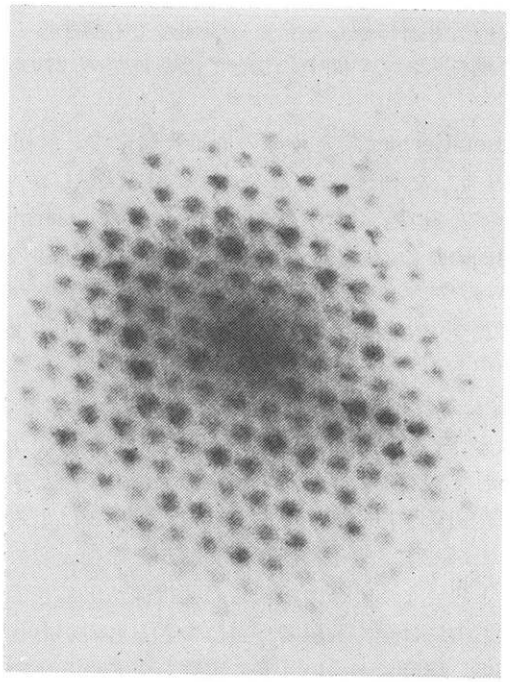
1967年1月23日理研シンポジウムで「電子回折事始めの頃」の講演中の菊池先生

べたような時期でしたから電子回折の実験を始めたのは至極自然なのですが，そこに至るまでに多少の曲折がありました。その頃は三年生になると(大学は三年制)，それぞれの先生について卒業研究を始めることになっていましたが，そのテーマは自分の方で選ぶわけにはゆきませんでした。先生の方で決められて割当制になっていました。しかし当時の先生は，長岡半太郎，中村清二，田丸卓郎，木下季吉，寺田寅彦，西川正治，高嶺俊夫等々の大物ばかりでしたからどこへ回されても文句を言うことはないはずでしたが，それでも決まる前には皆であだこうだと言ったものでした。私は木下先生の研究室に行くことになりました。先生は日本の放射能作学(その頃 radioactivity のことをこう呼んでいた)の元祖です。Wilson chamber を日本で始めて作られていろいろ仕事をしておられました。私はそれをひきうけて，まずうまく働かせて写真をとるようにするのが一苦労でしたが，さて何の写真をとるかについて最初は見当がつきませんでしたが，結局，細いくもの巣に古い Rn 管の壁からとった RaD+E+F のサンプルを塗って，これを霧箱の中に張って写真をとり，D，E，F からの放射能を分析することにしました。当時はまだ Ellis-Wooster の実験の前でしたから β 線の連続スペクトルについて二通りの見解がありました。一つはドイツの Meitner 等によって代表される説で，核を離れる時 β 線は一定のエネルギーで出るのだが二次的の効果，たとえば二次電子を出してエネルギーを部分的に失うというようなことが考えられていたし，一方 Ellis は核を出る時からスペクトルが連続になっているというのです。われわれの分析の結果は E から出る β 線は常に一本の β 線であって，二次的帯電粒子を伴っていないということになり，Meitner の説より Ellis の説に有利でした。われわれの発表して数か月後に例の有名な Ellis-Wooster の実験が出ました。私共の実験もその頃 Rutherford 先生によって Nature 誌に紹介され大変光栄に思いました。話が横にそれてしまいましたが，大学の三年の時と次の大学院二年間にわたって仕事をしていたのですが，私の本当の興味はあまりそこにはなかったのです。放射能の問題は当時としては明かに第一線の問題でしたが，私には一気に核の問題にとりつく前に核外原子の問題があるように思えました。そしてそれを象徴して，問題が光の波動性と粒子性の相矛盾する二つの性質をどうして調和させるのかという点に集約されているように思えたのです。私の三年の時にはすでに de Broglie の波動論は出ていたはずですが，物質粒子の波動性ということはまだあまり明らさまには議論になって来てなかったように覚えています。de Broglie の論文を十分に評価できなかったのでしょう。当時は物理学教室のコロキュームがあり三年の学生はこれに加わりました。学生が一つ何かやり後に二つばかり大先生が当時の重要な論文を紹介される習慣になっていました。このコロキュームはわれわれにとっては何か非常に重大な権威をもった存在でした(よい意味で)。私は三年のときのコロキュームで Bothe の Compton 効果に関する研究を紹介したのを覚えています。当時 Compton 効果は一つの elementary Process として Compton 自身がやったような粒子性を基本とした説明の他に，なんとかして波動性と調和させようと考えた結果 Bohr-Kramers-Slater の仮説があり，それによると Compton 効果のような個々の elementary process ではエネルギーや運動量の保存律は成立しないのではないか。すなわち，保存律は統計的には満足されても一つ一つの process では満足されないという非常に大胆な仮説でした。Bothe の考えは，もしそうなら Compton 散乱の場合に，recoil 電子と散乱 γ

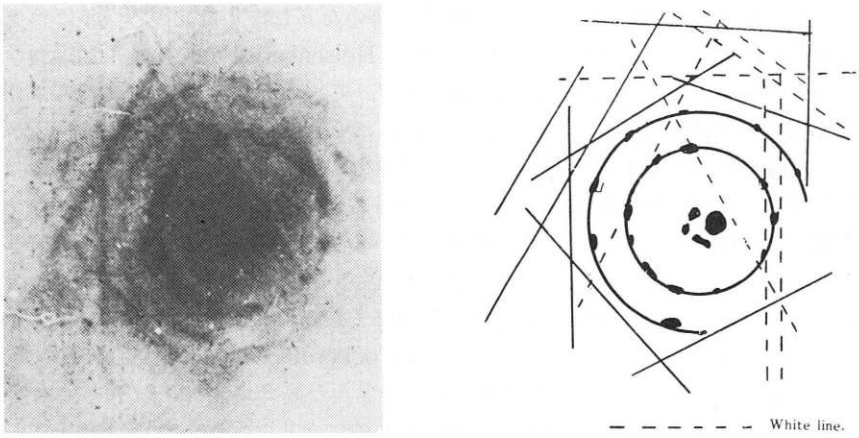
線の間に一対一の対応がないはずだというのです。それを今日いうカウンターのコインシデンスの実験ではっきりさせたわけですから，実験の方法としても画期的だし内容も非常に重大なものでした。コロキュームでも大変盛んな質疑応答があったのを覚えています。初めてde Broglieの論文が紹介されたのもこのコロキュームで，たしか田丸卓郎先生がなされましたのですが，私にはまだあまりピンとこなかったのはなさけないことですが，とても実験にかかる代物でないように思ったのかもしれません。光の粒子性と波動性の矛盾ははっきりと認識されていましたが，物質粒子にも同じ面があり，それと量子論がからんでいるという認識が当時はまだ充分でなかったようです。そんなわけで，3年生が終ったときまだWilson chamberの実験が残っていたので大学院に入ってそれをつづけたのですが，私の本当の関心は光の粒子性と波動性の問題に集中していました。大学院の第一年目がちょうど1926年になりますが，この年に二つ忘れることのできない論文が出ました。一つはSchrödingerの波動力学です。これは始め例のコロキュームで発表されたのですが，確か亡くなられた落合さんが紹介されたように覚えています。とにかくこの方法は一般の系の定常状態のエネルギーの計算の方式を一義的に与えたし，また遷移の確率の計算も一般的にできるということなので，その驚きは大変でした。先生方も明らかに興奮の面持でした。私はその日の帰り偶然寺田寅彦先生と一緒になりました。正門を出て本郷三丁目の方に歩いていったのですが，先生も何んとなしにいつもとちがいました。青木堂(今でいえば喫茶室だがその頃は大変風格があった。夏目漱石の三四郎などにも出てくる店)の前へきたら先生入ろう入ろうといわれ，とうとう御一緒に中で一時間ばかりお話をしました。先生と二人きりだったように覚えています。先生はあのようなオリジナリティーのある仕事をやらねばいかんといって，散々はっぱをかけていただいたのを覚えています。寺田先生は，私は学問の上ではあまり関係はなかったのだけど，私はその頃弘田竜太郎先生の所でピアノを習っていたのですが，先生はバイオリンを習いにきておられ，よく一緒になり，時にはやさしいモーツアルトやベートーベンのソナタを御一緒にやったりしていたので非常に親しみをもって何んでも勝手なことをお話しできました。先生が青木堂の時のように熱を入れて学問上のことで話されたのは初めてで，私の心に長いこと強い印象を残しました。

今一つの論文はDavisson-Germerの電子線の回折実験です。最初にわれわれが気づいたのはNatureに出た論文でありました。波動論がこのような形で実験にかかってくるということは，実はあまり予期していなかったので全く驚ろきました。Davisson-Germerももともと電子の波動性を実証するために実験を始めたのではなく，金属表面からの電子線の反射を調べていたので最初は単結晶は使っていなかったのですが，ある時装置をこわして真空が破れ金属表面がよごれたので，きれいにするために真空中で長いこと熱してガス出しをやり，また，もとの実験を始めたところおかしな極大極小が出るのでいろいろしらべて行くうちに，長いこと熱していたために単結晶ができていたことが判り，結局Broglie波の回折ということに考えついたのだそうです。この実験の話を知った時，私はどうしても回折の実験を自分でやりたくなり，大学院を二年で切上げて西川先生に無理にお願いして1928年の4月から理研に入れていただきました。当時，理研の西川研究室は西川先生の他に仁田勇さんのような方がおられ，X線による結晶の回折についてはまさに世界一といってよかったのです。電子線回折の実験がその後大変スムーズに進んだのも全くこの両先生のお蔭であったと思います。わけの判らぬ回折像が出てきても，たちどころに明確に解釈を下される西川先生のお力には全く敬服の一言につきるものがありました。まあそれはそれとしてまた後で述べるとして，理研でどういう風に実験をすすめるかについても常に西川先生の御指導をいただきました。初めはDavisson-Germerの実験にとらわれていた面もあって，ニッケルの単結晶を使い，電子線のエネルギーも百ボルト程度のものを使う予定でありました。ただしD-Gの実験は装置全体をガラス管に封じ込む方法で真空を作るにはよいけれど，装置を作るのが非

常な技術を要し，その上結晶の交換とか，入射角やアジマスを変えること等かなり不便と思われたので，全金属製のX線の真空スペクトロメーター式のものを作って一挙にたくさんのinformationを得ることを目標としました。一応装置は4月中旬にはできて実験にかかったのですが当時の真空技術はまだまだ非常に初歩の時代でなかなかうまくゆかない。油拡散ポンプなどはまだなく水銀ポンプを使う以外になくそれも国産では得られずドイツのライボルト製を買うような始末でしたが一番困ったのは真空のシールでした。第一にボディーの鋳物に問題があり，その上動く部分が沢山あるので方々にスリ合せもあるし，構造上ハンダづけとかwaxどめとかいろいろのものがあり，すべて始めてやって見るようなことばかりだったので，とうとう電子線を出すに必要な程度の真空度が得られないまま二三か月がすぎてしまいました。私はせっかちだもんだから少々イライラして来ました。それでもっと簡単なことでなんとかやってみたくなり低エネルギーの電子線は一応あきらめて二三万ヴォルトの陰極線を使って薄い雲母膜でやったらと考えたのですが，西川先生は一度やり始めたものを二三ヵ月でうまくゆかないからといって放り出すようなことは決して許して下さるような先生ではないと思っていたので困っていたのですが，ある時ちょっと先生にその話をしたら意外にも一言のもとに賛成して下すった。先生もその方がいいと思って居られたらしかった。そうしてそれから驚ろいたことにどうやって陰極線を出すかというようなことは先生は実に詳しく，その場でスケッチでもって実験装置を書いて下すった。なるほどX線を散々やられたのだし昔は皆陰極線を使ってX線を出したのだからそのはずです。まっすぐに出すために細い注射針の穴をスリットとして使うことなども先生の沢山のお智恵の中のほんの一部のどっかにしまってあるレパートリーという具合でした。注射針を使うことは当時のようなプリミティヴな方法を使う場合実にうまく考えた方法なのである(説明は省くが)。さて簡単な装置は二三週間ででき上がった。問題は雲母膜を作り試料板にのせることにありました。私は



34KeVの電子線によるマイカのN-パタン
Kikuchi, S., (1928), Jap. Jour. Phys., 5, 83より転載



やや厚いマイカによる電子回折像．L—スポットと菊池線
Kikuchi, S., (1923), Proc. Imp. Acad. Japan, 4, 275より転載

装置のできて来る間もっぱらそれに当りました。まず大きな厚い雲母を手に入れてそれを手ではがすのですが，質の悪い雲母ではとても駄目だということがすぐ判りました。始めから大きくて厚さが一様できれいにすき通ったものがよいので東京中の(大げさにいえば)鉱物屋さんを回って雲母を探した。国産のものは皆小さくて駄目で南米産のに良質のがあることが判り手のひら大のものをいくつか手に入れることができました。そしてそれを一枚一枚はがしにかかったのですがなかなかうまくゆかない。しかしどうかすると随分薄いと思われる部分がはがした膜のふちにくっついて来ることがあるのでそれをねらうことにしてやっているうちにとにかく一応の納得のゆくものができたので装置に入れることにしました。始め数回は失敗だったがやがて何か回折像らしきものが出始めたのはその年つまり1928年の梅雨の頃だったと覚えている。その時のうれしかったことは言うまでもない。4月に理研へゆき3か月か4か月のうちにそこまで進んだのは全く西川先生はもちろんのことだが理研の工作の方々が非常に協力して下すったお蔭でした。それから陰極線と雲母膜の間に磁場を入れて陰極線のエネルギーを均一にしたために回折像が非常に明白になりました。始めて均一のエネルギーでとった写真があまりきれいに出たので，ちょうどその時病気で家で寝て居られた先生の所へ持込み先生の寝床の上でおめにかけたのを覚えています。回折像の解釈については先生は神様みたいなもので，新らしい像をお目にかけると即座にどんどん説明され，後でちがっていたというようなことはほとんどなかった。この仕事を始めて発表する時私は私一人の名前で発表することに抵抗を感じ西川先生に出ていただこうと思って散々お願いしたのだが，先生は頑として応じられず私一人の名前で世に出ることになりました。

次の問題は雲母膜だけでは応用範囲が狭いので一般の結晶に応用したいということであったのですが，これも大した苦労なしに rock salt や zincblende の劈開面の写真がとれるようになりました。そんなわけで1928年はあわただしくすぎたが豊富な結果が得られました。私はもともと波動性の実証に興味が集中していたのでその頃からこの実験をそれ以上続ける興味が薄らいで来たので方針を変えてドイツ行の決心をしてしまったのです。私より一年おくれて理研へ来られたのが，山口太三郎君と武藤俊之助君でこの二人に仕事をおゆずりした形で1929年の早春に神戸をたってドイツへ向いました。ヨーロッパでは電子回折の実験をする積りはなく，柄にもなく私の興味は量子力学そのものに移ってしまっていました。あれほど私の関心をそそっていた波動と粒子の問題も Heisenberg の不確定性原理によって解明されたといってよい。それも1927年のことでした。ドイツでは一年間ゲッティンゲンで Max Born 先生の所で学び Heitler, Nordheim 等と

知り合いになり，特にNordheimとは一緒に論文を書いたりしました。後の一年はライプチッヒへ行きHeisenbergのもとで学びました。ここで私はHeisenberg-Pauliの量子電磁力学の勉強をし勉強の一つの方法としてCompton散乱を取りあげ，ちょうど数年前私が東大のコロキュームで話をしたBotheの実験の理論的解釈，言いかえればCompton散乱の電磁量子力学的説明をやって見た。理論的にそんな面白いことではないけれど私としては波動と粒子の問題の総決算をつけるような感じでした。それをすまして日本へ帰ることにしたのですが，その頃もう大阪大学の話があり数年後には私もそこへ行くことに決っていました。帰ったらまた何か実験をやる積りでした。ドイツを引あげる時ゲッティゲンのBorn先生を訪ねいろいろ私の気持をきいていただいた時先生は実験をやって行く積りならこれからは原子核の世界になると思うが日本でそんな仕事ができるかというような話から(当時(1931年)はCockcroft-Waltonの人工転換の実験はまだ出ていない)最近，カリフォルニアのLawrenceという人が高エネルギー粒子を出す面白い装置を考えている。あれはきっと原子核の実験に大切なものになるにちがいない。カリフォルニアへ行ったらどうかと盛んにすすめて下すった。私は随分気持が動いたけど帰ることにきめていたので残念ながらまたの機会にすることにしました。サイクロトロンの将来をあの時期にあのように的確に把握されておられたBorn先生にはトキドキ当時を想出しては敬服したものでした。

二年半留守をして理研に帰って来た時，西川研究室には篠原氏が入られて電子回折をやって居られたし，また山口太三郎君また三宅静雄君，上田良二君もそれぞれ西川先生の指導で実験を始められその後の日本の電子回折研究の隆盛の基礎を築いて下すったのですがその頃のことは私よりも上記三君の方がよく知って居られると思います。私はその後一年半ばかりして大阪へ行って原子核の研究を始めることになりましたが，その間中川重雄君と一緒に西川研究室でさらに回折の実験を続けました。その時はモノクロマティックの電子線を出す技術にしても真空技術にしてもずっと進んで居り，ずっと精密な実験ができました。われわれが第一種第二種の異常反射と称するものをはっきりさせたのはその時でした。いわゆるKikuchi-Bandの理論的の解明については遂に西川先生も私も最終的な理論を出すことができなかったのですが，それについては1934年頃にLaue先生が理論を出され，さらにずっと後になって1950年頃に名古屋大学の飼沼氏の大変美事な理論が出て結末がついたといってよいでしょう。

(日本結晶学会誌(1970), **12**, 170頁より転載)

菊池正士(1902(明治35)—1974(昭和49))

1902年　東京生まれ
1934年　大阪大学教授
1951年　文化勲章受賞
1955年　東京大学原子核研究所初代所長
1956年　日本原子力研究所理事長
1974年　没　72才

理化学研究所で西川正治のもとで電子回折の研究を行い，菊池像を発見し，その業績に対して1932年帝国学士院メンデンホール記念賞を受けた。

3．X線結晶学むかし話

仁田　勇

この51年(1976年)の結晶学会の年会をここで開くことになりまして，私も多少関西学院の理学部に関係がございますので，何か年寄り会員としてお話するようにということですが，何分にも19世紀の遺物でございまして皆様のためになるような，サービスになるようなお話ができないのは残念に存じます。が，せめて，昔私が東京大学の化学教室を卒業いたしまして理化学研究所の西川先生のところでX線結晶学の初歩を教えていただいた，その前後のお話をしてみたいと思います。

仁田先生御夫妻とエワルド教授
1961年，国際磁気学結晶学会議の際大阪駅にて

ご承知のように，世界には結晶学者のグループができておりますが，その世界の中で結晶学の一番の長老の一人としてはEwald先生がおられると思います。

Ewald先生は1888年のお生まれで，今年満88歳と了解いたしております。Ewald先生が格子論的な光学理論の論文を作られるということがきっかけになりまして，Laueの発見がMünchenの大学で行なわれたということはご承知のとおりであろうかと思います。

その辺の事情は，“X線回折50年”というEwald先生の編さんされました本の中に非常に詳しく出ております。

ついでではございますが，私は1923年に西川先生の研究室に入れていただきまして，24年にW.L. Braggさん，お子様の方のBraggさん，がRoyal SocietyのProceedingsにアラゴナイトであるとか，カルサイトであるとかというようなものの結晶の複屈折の理論を出されたので，私はそれに非常に感心いたしました。

当時は結晶解析のいろいろな事柄がプリミティブであった訳ですけれども，何とかしてこういうような考え方を結晶の構造の解析に使うことはできないか，利用することができないかというのが私の気持でございました。よく調べてみますと，この結晶の光学というものは先程申しましたように，Ewald先生が非常に立派な理論を出されております。私は化学をやったにもかかわらず，Ewald先生のような理論物理の先生に付くというのは，はなはだ無謀な話ではございましたけれども，1930年から1931年という時にEwald先生の研究室に伺いまして，先生の結晶光学の理論を勉強した次第でございます。そういうようなことで，ついでではございますが，なぜ私がEwald先生の御厄介になったかということを最初に申し上げておきたいと思います。

ご承知のように，1912年にLaueの発見がされまして，その翌年寺田先生が蛍光板を用いて，肉眼でこの“ラウエ・スポット”が結晶の運動とともにどういうふうに動いていくかということを観察されました。これは非常に独特の方法であって，立派なお仕事であったと思います。そして“網平面”の反射というようなことを見つけられたわけでございます。その辺の事情につきましては，岡邦雄さんという科学史の専門家がおられまして，科学史研究(1961年度)の中にその辺の事情が非常に詳しく研究されておりますから，関心のおありの方はそれをご覧になっていただきたいと思います。

この寺田先生の有名な実験というのはMünchenの大学でも繰り返され，Ewald先生も“寺田先生の実験が繰り返されたときのスリルは未だに忘れることができない”そういうふうなことを言っておられました。

寺田先生はラウエ反射の実験をされてから，文献によりますと，ミョウバンなどの結晶の構造を少し研究されたようでございますが，X線のお仕事は，むしろ西川正治先生の方に多く伝わったというふうに考えられます。

西川先生のお仕事につきましては，先程柿木さんのお話の中にもございましたように，1913年に繊維状の物質，あるいは層になったような物質，あるいは粒のようになった物質がどのような回折像を示すかというような研究を西川先生と，小野澄之助さん(故人)とが大学院の学生の時代に研究をされました。皆様のご承知のように，繊維状の物質では今日で言えば，微結晶系の繊維状組織のような考え方で回折像のいろいろな挙動を説明しうるというようなことをすでにやっておられるわけでございます。その他，西川先生は，同時に，いろいろな金属に関するお仕事もかなりやられたわけでございます。

なお西川先生の有名なお仕事といたしましては，スピネル類の結晶構造というものを1915年に発表しておられますが，その研究におきまして初めて空間群というものを使うと，非常に有効に，また合理的に解析に利用することができることを示されたわけでございます。どうして西川先生が空間群のことをお知りになられたかということについては，私は直接に伺わなかったのでありますけれども，三宅静雄さんのお話によりますと，それは“スペース・グループの理論というものがあるよ”と，寺田先生から聞かれたということでございまして，実際，X線結晶解析の仕事というようなものもだんだんに伝統が伝わっているのだという感じを非常に深くする次第でございます。

私は，1923年(大正12年)に東京大学の有機化学を出まして西川先生の研究室に入れていただいたわけでありますが，その時分には，西川先生の研究室には数元さんという若い方がおられ，当時，今の東京理科大学でございますが，物理学校の夜学に通っておられました。私が先生のところに御厄介になりますと相前後して，東京大学の医学部を出られた中泉正徳さんが先生の研究室に入られ，またそれまで海軍の機関学校の先生をしておられました，私より先輩でございますが，向坂義太郎さんが浦和の高等学校の物理の先生になられまして西川先生のところに来られたのです。また少し後になりますと，鉱物教室から学生の大江二郎さんという方が西川先生のところにみえた。こういうようなわけで，西川研究室の空気というものは，何と申しますか今日で申しますと，学際的な接触と申しますか，いろいろな人が集って研究室をつくっていたというふうに考えられます。

このように，西川先生が非常に広くいろいろな学問とX線の物理学あるいはX線結晶学と，他の学問との間の関係というものに早くから関心をもたれておられたことは，これは一つには寺田先生の影響も非常にあると思いますけれども，著しいことであったと思います。

西川先生は，先程ちょっと申しましたように，外国に留学中にLondonで，W.H. Bragg先生のところでイオン化箱X線分光計の使い方を学ばれ，日本に帰ってこられて理化学研究所の工作室でこの式のイオン化箱X線分光計をつくらせ，それを実験に使うというふうなことで，先生のお部屋にはその分光計がデーンと控えておったわけです。

その頃，西川先生は斜方結晶の消滅則，そういうものがそこいらにころがっている時代ではございませんから，そういうものを自分でつくられて一枚持っておられる。私もそれを写して使わせていただきましたけれども，先生は，斜方結晶の系統的な解析をやろうと考えておられたらしいのです。そしてアラゴナイト(アラレ石)の結晶を手がけられ，あるいはまた，斜方結晶ではございませんけれども，水晶の結晶の構造を決めるというような仕事をしておられました。ところ

が，そういうお仕事ができ上がった時分に，イギリスでBraggの研究室で水晶の解析も報文になってでますし，それからアラゴナイトの仕事も発表されてしまう。私どもも考えて非常に残念だというふうに思ったわけですけれども，何と言いますか，先生は非常に目標が高いわけですから，人がやったものを続いてやってもおもしろくないというようなお考えだったんでしょうか。それまでの研究をやめられたわけです。

先生は，向坂さんには物理的な問題を与えられました。最初は，向坂さんは斜方硫黄をやってみないかということでした。これは先程の西川先生が斜方結晶の解析をやろうというお考えからだと思いますけれども，やってみますと，単位格子の中にとにかく128個の硫黄原子が入るというような非常に複雑なものとわかったので，これは途中でお手上げになってしまったというわけでございます。

そこで西川先生は向坂さんに，いろいろな結晶の表面を処理するということによって，X線のブラッグ反射がどんな影響を受けるかというような仕事をやるようにといわれ，このような仕事を向坂さんは非常によくやられたわけであります。これは私の思うのに非常に意味の深いことでありました。X線結晶学を一歩さらに進めようという時には，反射強度についていろいろな注意深い実験的経験の基礎がなければならないわけであります。イギリスにおきましては，ご承知のようにW.L. Bragg, R.W. James, C.H. Bosanquetなどというような人がそういう方面の仕事をやっていたわけです。

私には，西川先生は“君は有機化合物の結晶をやりたまえ。私は有機化学者ではないから，勝手にいろいろな結晶を選んでやるように”というようなことでございますが，私はほんの青二才でございましたから経験が全然ない，とにかく論理的に考えれば，有機化合物の結晶で一番簡単なのはメタンの誘導体である。メタンの誘導体の結晶から始めなければならない。まあ今から考えてみますと，もっと他の結晶を選んだ方が有効であったかも知れませんけれども，非常に苦労してメタンの誘導体の結晶をさがして解析をやりました。最初に手がけましたのはヨードホルムの結晶でございましたが，これは六方結晶でありまして，c軸の方のラウエ写真の対称にはディスシンメトリーがある。というのはhklとkhlの強度が一般に違う。そういうことを利用いたしまして，ただ強度の大きさの不等関係だけでヨードの位置，x, yを決めることができたので，これはちょっとおもしろかったかと，思うわけでございます。

当時は，X線の管もすでに市販されておりました。今の東芝の前身でございます東京電気製のX線管がございまして，球状ガラス管に封入されたタングステン対陰極のもの，それからモリブデン対陰極のものです。私どもが習いましたのはラウエ写真を使って結晶解析をする。そういうことでございましたので，そのX線管は，たとえばタングステンの対陰極のものですとすれば6万ボルト位，そうして3ミリアンペア位ではたらかせました。それでラウエ写真を撮るのに5時間も6時間もかかるというような時代でございました。そうしてラウエ写真を撮ります写真の乾板はイギリス製のものでございまして，イギリスでつくられてインド洋の暑いところを船で1カ月以上40日もかかってきて古くなったものを使うというようなわけでまことに今から考えると滑稽なことでございます。

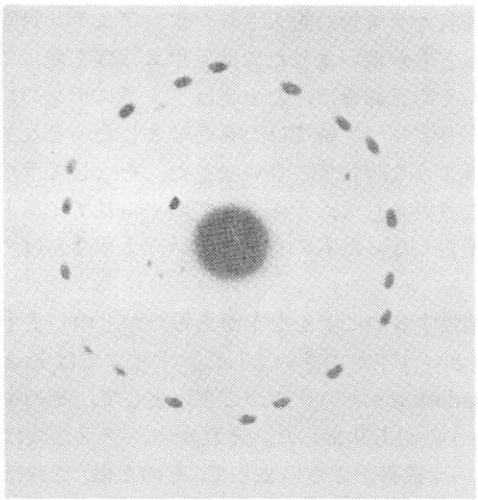
その時分に，私どもが勉強するのにどんな本があったかと申しますと，X線ではイギリスのG.W.C. Kayeの“X Rays”という本がございました。ドイツではE. Marxという人の編集いたしましたHandbuch der Radiologieというのがございまして，その中の第5巻にMarxの書いた“Röntgenstrahlen”というのがありました。それから，フランスにはここにもって参りましたConferences Rapportsという叢書がございまして，その1冊，これはMaurice de Broglie, Louis de Broglieの兄さんですが，書いた“Rayons X”です。このConferences Rapportsという叢書にはいろんな本がございまして，きょうは持ってこなかったのですけれども，たとえばCharles

Mauguin, あの Hermann-Mauguin 記号の Mauguin の結晶構造の本がございます。ボロボロになってきょうはこの本は持って来られなかったのですが，フランスではこんな本が使われていました。

それから結晶構造の方につきましては，Bragg さん父子の“X-rays and Crystal Structure”という本が有名でございました。これにはイオン化箱X線分光計を使ってどういう結晶解析ができるかということが非常に実際的に書いてある。これが1915年頃から出ております。1923年になりまして，Ewald 先生の“Kristalle und Röntgenstrahlen”という立派な本が出ました。フランスでも先程申しましたように Charles Mauguin のこういうふうな本がでました。これが，1924年です。それからまた，Wyckoff さんが，1924年にアメリカから“The Structure of Crystals”という本をだされて，西川先生流のラウエ写真を使って結晶解析をする方法が非常に詳しく述べられています。

私どもが，西川先生に御厄介になりました年には関東大震災がございまして，我々がせっかく作り上げたX線の装置がガチャンとこわれてしまって，またそれを組み立てる。組みたてるとまたそれがあくる年の１月の半ばに大地震がございまして，またこわれるというような大変な苦労を重ねたわけでございます。

さいごに私が撮りました，1925年頃の写真ですから今からちょうど50年前になりますか，ヨードホルムの写真で六方晶系の晶帯がでています。先程申しましたように，この強度が違うわけです。ディスシンメトリーがあり，このディスシンメトリーを使って定性条件からパラメーターを決めるというわけです。このラウエ写真の解析というのは，こういうシンメトリカルな写真を撮っただけではいけないので，ずっとわざと曲げまして，いろいろな波長でそのスポットがどんな強度でてくるかということを見ますと，当時はタングステンの対陰極を使いましたが，タングステンの連続スペクトルの強度分布がでてくるわけです。ただ，ご承知のとおり，写真の乾板には銀が含まれておりますし，臭素も含まれておるというようなわけで，銀の吸収端，あるいは臭素の吸収端がみとめられ，その短波長側は写真の黒さが著しく強くなります。それで特性吸収端がございますと，その波長を知って単位格子の大きさというものが決められるというわけであります。このヨードホルムの場合にはヨウ素が入っておりまして，その特性吸収端から単位格子の大きさを知ることができたわけです。



ヨードホルム

30分程というお約束がちょっとのびまして，非常につまらない話ですが，今から50年前はどんなにプリミチブであったか，それから50年の間にどのように分化，発展，専門化したかということを，私は先程お話を伺ってしみじみ感じておる次第でございます。どうもありがとうございました。

質問(上田良二)アトムフォームファクターという考えはいつごろから出ましたか？　それに対して西川先生はどういう役割をなさいましたか？

応答　アトムフォームファクターにつきましては，理化学研究所(西川研究室)に坪井忠二さんが当時おられまして，坪井さんは私より3年下で菊池正士さんと同級ですが，卒業研究も西川先生のところでやっておられて，方解石($CaCO_3$)の温度を上げたならばCO_3のOがどういうふうに動くかという問題をやられた時分にアトムフォームファクターのことに関心をもたれました。理化学研究所では昭和2年に“物理学文献抄”(岩波)という本を出したわけです。これには量子力学の始まりの論文がいろいろ紹介され，非常におもしろい本で朝永さんも非常に貴重だと言っておられますが，その本の中に坪井忠二さんがアトムフォームファクターはどういうものであるかという解説(古典的な)をされたわけです。これは1927年です。ご承知のようにアトムフォームファクターの量子力学的な計算というのは，Sommerfeldのお弟子にHönlという人がありまして，Hönlの計算が私もはっきりしませんがおそらく量子力学的には最初ではないかと思います。

日本結晶学会誌，**19**，269(1977)に出た仁田勇先生の年会特別講演の記録から，第Ⅰ部の記事と重複する部分など一部省略して，再録した。

＊その後1980年結晶学会創立30周年の仁田勇氏の講演で，次の事がつけ加えられた。

「その後坪井氏に直接たずねましたところ，自分より前に東北大の山田光雄氏が研究の上でこれにかかわられたといわれました。」

また三宅静雄氏によると

「西川先生は1919年から1920年までロンドンのユニバーシテイ・カレッジの物理学教室に滞在された。先生はこの教室で当時はまだ十分に確立されていなかった原子半径の概念や原子形状因子(原子散乱因子)の概念についてのご自分の考えの話をされたということである。」　(編者注)

仁田　勇(1899(明治32年)—1984(昭和59年))

1899年　東京市小石川生まれ
1923年　東京帝国大学卒業，理化学研究所に入所
1933年　から1960年まで大阪大学教授
1961年　から1968年まで関西学院大学教授
1955年　から1957年まで日本結晶学会会長
1963年　から1969年までIUCr副会長
1943年　帝国学士院賞受賞
1966年　文化勲章受賞

西川正治の指導の下にX線回折による有機化合物構造研究の基礎を作った。その後この方面の指導者として，構造化学，結晶物性，天然有機化合物などに多彩な研究業績を残すと共に多数の後進を育てた。

4．新しい芽に花を咲かせ実を結ばせよう

藤原武夫

天然鉱物を対象としたものにはじまった結晶学は，回折結晶学，結晶物理学，結晶化学を生み，現在では応用結晶化学，応用結晶学等の成立が期待されるまでに発展している。

我国における結晶学もまたこれにつれて発展し，現在では大学，研究所，その他において，広義の結晶学の各部門にわたって，みるべき成果がつぎつぎにあげられている。従って国際的な活動もまたより盛んになり，国際結晶学連合における我国の結晶学研究連絡委の地位も著しく高まってきている。これは神津，本多，西川の諸先生をはじめとし，諸先輩並びに会員各位の努力の結晶であることはいうまでもないことで，ご同慶の至りである。

しかし，我々は現状に満足していてよいのであろうか。そこで，過日某新聞の“導入技術から独創的技術へ”と題した社説を思い浮べたい。特に，その中に「朝永博士がノーベル賞をもらわれたが，我国の科学界も技術界も，もう世界一流に達したなどとはだれも考えていない。おしなべていえば，独創性がなく，外国からすぐ借りてくる，いつも二番せんじで追いかけていて，まだ世界的には二流である。この二流の域からどうやってぬけ出すかが，当面の課題だといわれよう。そのためには，科学技術の長期的総合的振興策をたてるべきである」との意味のことが述べてあったが，これは傾聴に値するものである。

自分は，今ここに，X線回折結晶学を主体とした研究所の設立，その他を含む結晶学の長期計画が，日本学術会議によって一日も早く実現することを切望するものである。また，目下，科学技術庁において設立が進められている材料科学に関する研究所は，広義の結晶学その他の基盤の上に立つもののようにきく。これは，研究所が将来真の成果をあげるために当を得た措置であるとかたく信じ，かくあることを期待してやまない。

次に，“独創性がなく，いわゆる二番せんじで追いかける……”の社説に関連したことについて，自分が日頃から考え，かつ自らを誡めているものの一つ二つを述べてみたい。

一般に，独創的なもの，すなわち新しいものが造り出されるのは，はじめての考え・思いつきか，はじめての現象または試料か，はじめての手段・方法または装置か，のもとで事がなしとげられたときであるといえるであろう。新しいものとは，国際的なものであることは勿論であり，はじめての考え……，はじめての現象……，等はみな独創的な新しいものの芽ともみなされるものである。従って，これらは，真に新しい芽であることがあらゆる角度から検討されたものであり，いわゆる独りよがりのものではない。

自分らは，自分で思いついた，見つけた，造った新しい芽に，花を咲かせ，実を立派に結ばせるべきである。そのためには“人まねをしない”という心構えで，目的に向って，邁進しなければならないことはいうまでもない。特に，いわゆる二番せんじで追いかけることがあってもやむを得ないが，そのときは，必ず，追いついて，更に追い越すべきである。このとき視野を広く開いておれば，いいかえれば，先入主をすてて，いわゆる前車のわだちを，あらゆる角度から見直

しながら追いかけておれば，新しい芽を見つけたり，思いついたりすることが度々あることを，自分らは忘れてはならない。また，この新しい芽が，早く育てあげねばならないものであるときは，追うことをやめるべきである。

（日本結晶学会誌(1966)，8，1より転載）

藤原武夫(1897(明治30年)—1981(昭和56年))

明治30年　広島県加茂郡加茂町に生まれる
大正13年　京都帝国大学理学部物理学科卒業
大正14年　東京電気株式会社入社
昭和8年　広島文理科大学教授
後学制改革により，広島大学教授
理学部微晶研究施設，施設長などを歴任
昭和36年　広島大学定年退官

金属の結晶学的研究の指導的立場にあり，日本学術会議結晶学研究連絡委員会の設置，日本結晶学会の創立にあたった。研連委員長，学術会議会員，日本結晶学会会長などを歴任。
金属単結晶による物理的性質の異方性の解明により，昭和23年日本学士院賞を受賞した。
昭和56年6月没　83歳

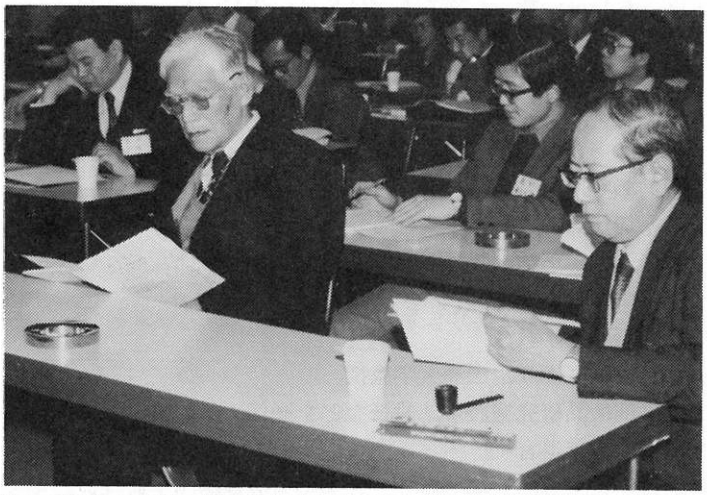
5．結晶学の問題

伊　藤　貞　市

自然科学にはそれぞれ特有の問題がある。その問題も大きな発見や劃期的のアイデイアの発展につれて時代と共に変化し，昨日の大問題も今日は既に問題でなく，今日の重要テーマは明日は顧みられないこともあり得る。しかし幾十幾百年を通じて変ることなく重要な問題として残り，たとえ表現の上では移り変りがあってもいつ迄も未解決のものもある。20世紀の初めに当り，ヒルベルトは今世紀の数学の大問題として23の問題を掲げて数学者の指標としたことはよく知られている。それらの問題が後進の数学者の努力によって，我，高木博士の類体論を始めとして着々解決されて行きつつあるのは真に壮観であるが尚，ヒルベルトの問題の過半数は未解決として20世紀後半に持ち越されているようである。

我らの結晶学での事態はどうであるか。結晶学では他の自然科学と仝じく，数学に於けるごとくはっきりと不易の問題として抜き出して考えることが出来ない。研究者はしばしば自ら問題を提出して自ら答える場合が多く，問題の変遷がはげしく数学と仝じように語ることは出来ない。そして我らは目前に流れる問題に追われて，長い年月を通じて未解決の重要問題を忘れることが多い。されば時々はそれを想い出し，我らが毎日やっている研究活動はそのような我らの結晶学に伝来する根本問題にどこで関聯するか(或いは関聯しないか)を省みることが必要であると思うのである。

さてその問題であるが，結晶学のヒルベルト的存在でない限り，それをここに提出することは



討論参加の伊藤貞市学士院会員(左)と定永両一東大教授(右)(提供　髙野幸雄)

全く不可能である。が過去にさかのぼってたとえば今次の大戦直前の頃，何が問題であって，そしてそれが現在如何に解決されているかを想い出して見るのも興味があるであろう。問題はたくさんあったが，今，かりにX線結晶学に範囲を限定すると誰でもすぐ想い浮べられる問題の一つとして結晶構造解析に於ける相の問題，他の一つとして粉末X線写真の一般的解読の問題をあげることに異論はないと思う。現在我らはブラッグ氏やワイコフ氏のその頃の著書に或ははっきりと或は暗々にこれらの問題がうたってあるのを知っている。そしてこの両者共に未だ不満足の点はあるにしても原則的に既に解決されているのである。もうすこし前の時代になるとグロートの掲げた所謂結晶学の根本問題がある。すなわち結晶化合物の化学成分と結晶の形態や物理的諸性質の関係という問題である。

この問題の「形態」という字句は後にゴールドシュミットによって「構造」と書き代えられたがX線結晶学の最近の進歩にかかわらずこの問題の本質的な進展は未だないと云ってよいと思う。近時アメリカに於いてグロート研究所が創設された最大の学問的の動機はこの問題の解決であるのは疑いないのである。しかしこの問題の解決に，これまでのように一歩一歩データを積み重ねるだけで果して足りるか，それともラウエの発見の結晶構造論に於ける如く，大きな発見，劃期的なアイデイアの出現で始めて真の発展の段階に入るか。後の人だけが知るであろう。

(日本結晶学会誌(1960)，2，1より転載)

伊藤貞市(1898(明治31年)—1980(昭和55年))

1898年　大阪市生まれ
1923年　東京帝国大学卒業
1933年　から1959年まで東京大学教授
1953年　から1954年まで日本結晶学会会長
1956年　から1959年まで日本鉱物学会会長
1947年　日本学士院賞受賞
1958年　ロブリング・メダルを米国鉱物学会より受賞

P. Niggli, W.L. Braggに学び数理結晶学者として，また鉱物学を精密科学の域に高めるのに大きな貢献をした。ケイ酸塩鉱物の結晶構造，多像現象の解明，X線粉末図形解析法などに多くの業績を残すと共に日本の鉱物結晶学の中心的指導者であった。

第2章　故人の思い出

1．坪井誠太郎(1893～1986)

（元東京大学教授）

先生は大正6年東京帝国大学理科大学地質学科を卒業され，直ちに同大学に奉職され，昭和3年教授に任命され，昭和29年に御退官になるまで，37年の長期にわたって，御研究と研究者の育成に尽力された。

大正中期から，昭和20年代後半にわたる時代は，先生の専門である岩石学が記載学的学風から脱皮して，物理化学ことに相律の面から岩石の成因を考えて行く学問に転換し，この傾向による研究成果に花が咲いた時期であった。

先生は，岩石の構成要素は鉱物，殊に珪酸塩鉱物である，岩石の成因を読みとるためには，造岩鉱物の物理化学的性質を知り，研究している岩石には，どのような組成をもった鉱物が含まれているかをよく知ることが大切である，と言う考えに徹しておられた。

このため先生は，岩石の薄片を偏光顕微鏡下で観察し，その結晶光学的諸性質を定量的に測定して，その組成を推定する方法の開発に力を注がれた。簡便に斜長石の劈開片の屈折率を測定して，この鉱物の組成を推定する方法は，“坪井”の方法として，世界的にも知れわたり，その他の鉱物についても，種々な方法，見解を発表されている。また，この影響を受けた門下生達も，種々この方面での業績を残した。これによって，わが国の造岩鉱物の研究水準は，Oxford, Cambridgeと相並んで，世界的なものとなることができた。

先生は，これ等の方法で知り得た岩石中の鉱物組成に関する情報を，造岩化学系の物理化学に照らして，岩石の成因を考察することに非常に深い洞察を下された。岩漿進化の過程における結晶と残液間の反応の進行度と冷却速度あるいは，結晶と残液の分離に関する理論的考察，火山岩研究において斑晶と石基を分けて考えねばならないことの指摘等は世界的にも注目されるに到ったのである。又輝石の結晶過程に関して多くの卓見を残しておられる。

1950年前後から先生は，岩石の成因の考察の中に結晶構造に基づいた観点を導入させるよう，皆を刺激しておられた。丁度日本結晶学会が創立された前後のことである。

1954年に退官された後，先生は益々，皆を本当に自由な気持で物を考え，論理の通った考察を進める方向に導く努力をされていた。

（飯山敏道）

2．向坂義太郎(1893～1969)

(元埼玉大学教授)

先生は大正7年(1918)に東大の理論物理学科を卒業された(当時物理学科は理論と実験にわかれていた)。しかし，後年の研究はすべて実験的研究であり，それらは理化学研究所の西川研究室において行なわれたものである。先生は大学卒業後，海軍機関学校教授を経て当時新設された浦和高等学校(旧制)に教授として赴任された。一方西川正治先生は欧米への留学から大正9年(1920)に帰国され理研における西川研究室の店開きをなされた。数元伊之助氏は当時以来の西川先生の助手であったが，この時期に向坂先生は嘱託として西川研究室に参加され，週の半分以上は理研にかよって，研究に専念された。

向坂先生の研究中いちばん有名なものは，Proc. Phys-Math. Soc. Japan **12**(1930)189－202の論文である。これは，二結晶分光計の第1結晶として完全結晶に近い方解石または水晶を使い，調べる結晶を第2結晶として，9種類の結晶につき，結晶表面の研磨によってX線反射強度曲線の高さ，幅などに生ずる変化を系統的に観察し，それぞれの場合に，1次消衰と2次消衰のいずれの変化が大きいかを見分け，もとの結晶の不完全性の型を推定したものである。考察はダーウィンのいうモザイク構造にもとづくもので，現象論的であったことは当時としてやむを得ない。しかし，X線反射強度と固体物性とを結びつけようとする異色の先駆的研究であった。この研究はJamesの有名なOptical Principle of the Diffraction of X-Rays(初版1948)に2頁余にわたって詳わしく紹介されている。

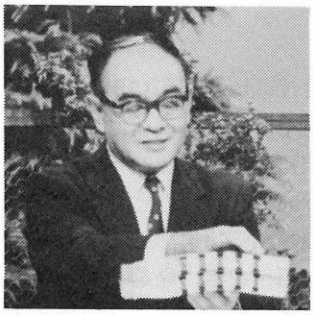
この研究のほかに，結晶の厚さと消衰効果の関係(1927)，温度こうばいがあるときの回折線の変化(1931，数元氏との共著)，圧電気振動下にある水晶板からのX線回折(1931－1934，西川，数元氏との共著)などの研究がある。これらも，やはりJamesの本に説明されているが，とくに2番目のものは，写真入りの紹介である。この写真は，水晶板のラウエ像であって，温度こうばいがないとき各ラウエ斑点が二つに分裂し，それがあるとき強い一様な斑点になることが示されている。当時，斑点の分裂は，結晶の表面部分にひずみが残っているためと解釈された。しかし実はこれはボルマン流のエネルギーの流れの考えで説明すべきものであることが後年明らかにされた。したがって向坂先生らの解釈は単純にすぎたわけであるが，これは先生らの責任ではなく，研究が2～30年早すぎたのである。

筆者が昭和9年に理研に入ったときは，向坂先生はもはや月に1～2回しか見えなかった。“怠けているようで，西川先生に叱られはしないかと思うと，ますます，しきいが高くなってね”と言訳けをしておられた。しかし，ずっと後まで研究の意欲は失なっておられず，“何とかして，理想的な二結晶X線分光器を作って，結晶の完全性の研究を今度は徹底的にやりたいものだ。研究費獲得には協力しないが”などとよく洩らされていた。幸にして，その後先生の抱負に対応するような研究が，わが国で活発に行われるようになった。現在隆盛となったわが国の回折結晶学の研究の大部分は，西川先生がひかれたレールの延長線上にあるが，その一つの分流の頂点は向坂先生によってしめられている。

(三宅静雄)

3．福島栄之助(1902～1975)

(元東京都立大学教授)



福島さんのお仕事でよく名が通っているのは，泡模型によるディスロケーションの研究かも知れない。しかし私は，福島さんが“X線トポグラフィー”の実質的な創始者であった点を重視したい。福島さんは1930年頃と1935年前後の二回にわたって理研西川研究室に滞在された。第一回目のときは(直接私は知らないが)，結晶(水晶)内の弾性的歪みと反射強度の関係を研究され，広島大学に移られてからもこれは続いた。西川，向坂，数元によって追求された研究問題の一環である。

二回目の理研時代には，結晶板内にある程度制御できる弾性歪みの分布をつくり，板上の各位置に対するX線反射強度を測定して強度の分布図を求め，また定性的な理論的説明を与えられた。当時はむろんディスロケーションなどは問題でなかった。だが福島さんの方法は，写真法ではなく分解能も悪かったとはいえ，まぎれもなく“X線トポグラフ法”の最初の適用例であった。ただ残念なことに，この研究の主論文は邦文であった。欧文であったらその影響力はもっと大きかったと思われる。

これらの研究の前後に，他の興味ある研究も行なっておられる。その一つは水晶表面の腐食部分とそうでない部分の境界に現われるX線反射の強度異常である(これは福島効果とよばれることもあり，後に加藤範夫氏によってより詳しく追求された)。さらに，角度をつけた結晶表面による非対称ブラッグ反射の強度曲線の実験測定を殆んど完成されていた。この研究は(戦後，発表をおすすめしたことがあったが)印刷されずじまいとなったので，Renningerや高良のより高度の研究が出現するまで20年以上も待たなければならないことになった。

戦後には，大川章哉氏とともにブラッグとナイが始めた泡模型によるディスロケーションの挙動に関する研究を展開された。しかしこの研究も決してブラッグらの二番煎じではなかった。実は福島さんの脳中には古くから温められていたアイディアがあったと思われる。いまは少数の人の記憶にしかあるまいが，第二回目の理研時代，上述のような当時の研究に関連し，小さい構造要素を集めた二次元結晶モデルを作って，その周辺に力を加えた場合の各要素の移動をこのときすでに調べておられたことを思い出す。

福島さんには，私などの知らない分野での大きい貢献がある。それは航空機の性能改善に関するものである。1936年中島飛行機製作所に入られ，終戦まで研究技術部長の要職にあった。「戦争中の飛行機には相当貢献されたのでしょう」とお尋ねしたとき「それはずいぶんなものだよ」とだけ答えられた。この方面の貢献については，然るべき方によって記録を残しておいて頂き度いものである。

福島さんは情宜に厚く，その快活な闊達さは接する人に喜びを与えずにはおかない人柄であった。表には出されなかったが，本来は苦労人であった。その一生には変転があったが，研究一筋の人であった。この点，研究者として，また人生の指導者として尊敬されていたのは西川正治先生であった。逝くなる一，二日前，あの世におられる西川先生の夢を見られた。西川先生は“福島君，何をぐずぐずしている。早く来ないか。君にやって貰いたい実験が待っている”といわれ

たという。この話を奥様から伺って，眼頭が熱くなった。　（三宅静雄）

4．中平光興(1911～1982)

（元岡山理科大学教授）

先生は明治44年広島県福山に生まれられ，昭和16年東京帝国大学理学部地質学科を卒業され，戦争中及び戦争直後にかけて理化学研究所で研究生活を送られた。昭和31年～昭和34年には米国ペンシルバニア州立大学で，G. W. Brindley 教授らと粘土鉱物の研究に従事され，帰国して東京大学理学部鉱物学部鉱物学教室の講師として学生の指導に当たられた。昭和42年に発足後間もない科学技術庁無機材質研究所に移られ，第三研究グループの総合研究官として「酸化バナジウム」の研究に当たられた。この頃は研究所の創成期で，未だ東京の仮住まいで，装置の点でも恵まれない環境であったが，同時期に入所した若い人々を指導して先生独特の自由闊達な気風を植えつけられた。先生は後年になっても，当時の「寺子屋的雰囲気」を大変懐しんでおられた。昭和47年には無機材質研究所は筑波へ移転し，またまた筑波研究学園都市創成期の不便な生活環境の中で，60才を過ぎたお歳で(当時先生に年齢の話をすると機嫌がお悪かった)単身赴任で頑張られ，我々グループ員を手製の巻き寿司で御馳走して下さったこともあった。研究グループのテーマもその頃から「硫化バナジウム」となり，酸化物から硫化物へ移った場合のバナジウム及び他の遷移金属原子のｄ電子の挙動を追究された。そしてこの研究グループが一応軌道に乗ったところで，昭和49年に岡山理科大学に移られ，先生が青春時代を過された岡山の地で，バナジウムのセレン化物，テルル化物の研究をなさる傍ら，同大学への大学院博士課程の設置に尽力され，それを実現された。

先生といえばいつもあまりきれいでない手拭を腰にぶら下げ，文献をよく読み，粉末Ｘ線回折パターンの指数づけを自分でやっておられた姿を思い出す。そして議論ではよく「君は木を見て森を見ていない」と叱られたものである。また，いつもごく気軽に外国出張に出かけられ，欧米に多くの友人が居られるので我々に最新の情報を与えて下さると共に，若い人々にそれらの海外の研究室への留学の道を作って下さった。先生は酒は嗜まれなかったが，コーヒー好きと麻雀好きは有名で，先生の生活圏のどこにでも行きつけのコーヒー店があり，また研究が一段落した夜には同好の士を集めて卓を囲まれることが多かった。

岡山理科大学を御退職になった後は，筑波の桜村に新築された御住居に奥様とくつろいで過され，時々我々のところへも顔を出しながら，年来の構想である「物質の系図」についての著書を執筆されることが夢であった先生が，その夢の実現のわずか一週間前に忽然と世を去られた。

（川田　功）

5．柿木二郎(1912～1986)

(元大阪市立大学教授)

先生は明治45年大阪府にお生れになり，昭和11年大阪帝国大学理学部物理学科を卒業され，直ちに同学付属繊維科学研究所(現大阪大学理学部高分子学科)に就任されました。新制大学の発足に伴い，昭和24年には大阪市立大学理工学部物理学科の教授となり，その創設に尽力されました。昭和51年には大阪市立大学を定年退職されましたが，新設の私立摂南大学の教授，また同学教養科科長に任ぜられ，摂南大学の振興に貢献されました。

先生は非晶質薄膜の電子回折による研究を繊維研究所で始められ，有機高分子薄膜の回折図形が数多くのハローから成り，結晶状態では異なった回折図形を与える物質でも，非晶質状態の回折図形は非常に類似したものとなること，またこの図形は薄膜を構成している原子の原子間距離による回折効果として説明出来る事を明らかにされました。炭素の蒸着薄膜の構造，また熱処理による構造変化の研究では，非晶質炭素の原子配列はグラファイト的配列とダイヤモンド的配列からなること等を示され，国際炭素学会で注目を浴びられました。積層不整に関する研究では，積層構造を持つCu-Alマルテンサイト等の回折図形に現われる異常を積層の一次元的不整による効果と解釈され，その解析法として行列法を開発されました。この成果は国際学会でも注目を浴び，この研究に対して「朝日学術奨励金」を受けられました。また層状結晶の多形についても研究されました。

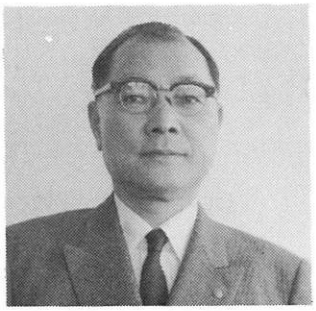
先生はこの様に優れた研究を通して，数々の研究者を養成されましたが，物理学の一般教育にも深い関心を御持ちになり，物理教育学会大阪支部の理事，また名誉理事として同学会の発展に寄与されました。

先生は昭和29年より昭和48年まで日本学術会議の結晶学研究連絡委員として本邦の結晶学の発展のために尽力され，また昭和42年には日本結晶学会会長として本学会の発展に貢献されました。昭和59年にはこれらの学術的業績に対して，勲三等旭日中綬賞が授けられました。　(井野　正)

6．志村義博(1916～1971)

(元理学電機株式会社社長)

志村さんはX線回折機器の専門メーカーの社長であったという点で，わが結晶学会員中の異色であった。会社経営の才能に唯ならぬものがあったことは，事業を戦後の微々たる状態から国際的なメーカーにまで持ってこられたことで明らかであるが，さらに開発研究に，最後まで社中で自ら先頭に立って，精魂を傾けてこられた一個の研究者であったという点では，事業家としても類の少ない存在であった。



志村さんは楽学の人でなく力行の人であった。戦前数年間，東大工学部冶金学教室において志村繁隆教授の実験助手としてX線の研究に入られたが，その前後には生活のためにいろいろのご苦労があったようである。戦後，前からあった理学電機という会社の看板を引継いで殆んど無から事業を始められた。昭和二十七年頃からX線ディフラクトメーターの国産化に成功されるとともに，X線螢光分析にも手を伸ばされ，事業は急速に拡大した。

すでに触れたように，志村さんはその間，多くの開発研究を最後まで意欲的に遂行された。昭和35年に工学博士を得られているが，その学位論文は“連続自動記録高低温X線回折装置の研究とその冶金学的応用”と題するもので，この研究に対してはその翌年大河内賞が授けられている。回転対陰極X線発生装置の開発にも自ら陣頭指揮を取られた。大河内賞のほかに，科学技術庁長官賞(昭和40年)，東京都科学技術功労賞(昭和42年)および勲賞などを得られている。

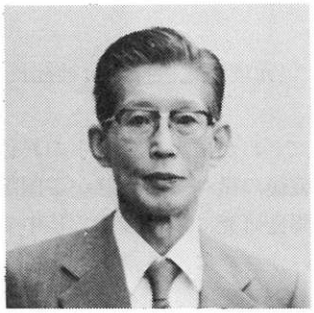
志村さんは仕事の鬼で，それがまた命を削ったにちがいない。直情径行の方で，人との衝突もあったと聞いているし，またその性急な陣頭指揮に，下の方々が辟易されたことも多かったらしい。しかし，今やそれらは多くの人々にとってむしろ志村さんを偲ぶ懐かしい思い出の種であろう。私との接触は側面的な淡いものであったが，その純粋な人柄に終始敬愛の念を持ち続けて来た。志村さんはご自身で研究をやられた方であったから，一般に研究者を尊敬し大事に思っておられる一貫した態度がいつも感じとられた。もっとも，大学の研究者によく意見を求められはしたが，それの取捨には志村さん独自の判断があったようである。「ディフラクトメーターが国内で7～8台出たとき，この後どんな風になるでしょうと或る大学の先生に意見を伺ったところ，“もうこの辺で頭打ちですね”といわれましたが，その後何百台も出ました。むろん私の方も冷汗ものだったのですが。」と笑い話をしておられたことがある。

志村さんは若いときからかなり進歩的な思想の持主だったと聞いているが，それと必ずしも無関係ではあるまい，中国との貿易には大きい熱意を持たれていた。あるとき「中国に物を出すと実は欠損になるのですが，中国との交易は私の信念として推進しております」と語られたことがある。志村さんは学問や文化に多面的な理想や憧がれを持たれ，それを追求された方であった。

(三宅静雄)

7．桜井帰一(1916～1986)

(元大阪教育大学教授)



先生は大正5年茨城県で出生され，昭和13年大阪帝国大学理学部化学科を卒業され，卒業と同時に化学教室に勤務され，故仁田勇教授のもとでX線結晶学の研究に従事された。昭和38年に大阪教育大学に移られ，同大学院修士課程の設立に尽力された。先生が就任された当時は殆ど設備は整っておらず恵まれない研究環境であったが，X線グループのリーダーとして若い人たちの指導と設備の充実に努力される一方，モノハロゲノベンズアミドの結晶

構造解析及び関連物質の積層不整構造の研究をされてきた。

昭和56年大阪教育大学を御退官後暫くして奥様と神戸の鈴蘭台へ居を移され，空気がきれいで健康な毎日を送っていますという便りを頂いたが，一年もたたない昭和61年1月24日急性心不全のため他界された。先生がお亡くなりになって暫くして，渡辺得之助先生の御発案により桜井先生を偲ぶ小冊子を作ることになり，大崎健次先生の多大な御尽力により，「桜井先生の思い出」が出来上り，先生の御命日に贈ることが出来ました。この小冊子を作るに当たって多くの方々からの御寄稿を頂きましたが，先生の御人柄については渡辺先生の「桜井君は己には厳しく，後進に対しては請われれば親身になって指導の労をいとわなかった姿が目に浮かぶ」につきると思います。一方，研究面では何人もの方々が不等式法に関する“桜井のチャート”がどんなに当時の研究者に新鮮な刺激を与えたかを述べておられます。先生もこの当時のことをよく思い出され，お好きなアルコールが入った時には，しばしば我々にSayreの式の発表された時のショックがどんなに大きかったかを聞かされましたが，お話の後で必ず「あの頃は病気がちだったからなあ」とおっしゃったのを思いだします。

先生は御退官後奥様を師として俳句の道に進まれ，「最近は主人の方が選に入る数が多いですよ」といわれるまで上達しておられました。（高木義人）

8．秦　宏有(1917～1966)

秦宏有氏といっても誰か分る人は少いと思うが，性能のよいワイセンベルグゴニオメーターを製作し極めて低廉な価格で提供して下さった方である。

筆者が秦さんと始めて知り合ったのは，旧制大阪高等学校で同じクラスの秦卓也君(同氏の令弟)から兄ですと紹介されたのがきっかけであったと思う。秦さんは文科，われわれは理科であったから，あまり気にも止めなかった。その後京都大学へ進まれたことを知ったが，間もなく戦争が始まり，いつとはなしに忘れてしまった。敗戦後筆者が大阪市大理工学部に勤務していた時代に再び秦さんと相知るに至ったのである。当時はジーグバーン型の開放型X線管球を使用しており，ガラス配管で一々油拡散ポンプで引きながら使用するタイプのものであった。秦さんは真空用グリースや真空用接着剤の製造販売をやっておられたので再びお付合がはじまったわけである。敗戦後諸外国からいろいろの文献が入るにつれて，わが国のX線結晶学の立ちおくれが眼立ちはじめ，外国に較べて10年以上おくれていることが明らかになった。実験装置の面ではX線カメラ特にワイセンベルグカメラがないことが何よりの痛手であることがはっきりした。

敗戦となって疎開地から帰って来た大阪大学理学部の仁田，渡辺研究室にはワイセンベルグカメラは僅かに2台しかなく，しかも一台はドイツのSeemann型の大変使いにくいもので，それと同じ型の白井松器械舗製のものがもう一台あるに過ぎなかった。阪大にはその内にオランダのノニウス社の製品が輸入され，何とか息がつけたようであったが，大阪市大の方は予算も十分でなく高価な外国製品を輸入することなどは思いもよらぬことであった。外国の研究はすべてワイセンベルグカメラを用いて行なわれ，我々が旧式の振動写真を撮って行なった構造解析でははずか

しくて発表できないようになり，何とかしなければ手も足も出なくなってしまうという状況においい込まれてしまった。国内で何とかしてワイセンベルグカメラを作ることはできないかと考えた。いろいろ思案をした結果秦さんに装置の大体の構造と原理をお話し，重要な部分の寸法を指定して相談にのっていただいた。元来慎重な秦さんはしばらく考えていた後，装置の精度がその位ならば自分の方の工場で何とかやれると思うから，一つやって見ましょうということになった。何回も筆者の宅に来られ，夜おそくまで相談をくりかえし，段々それらしいものが出来上って来た。設計の要点は丈夫で確実に作動し，長く使用している内にどこか磨耗しても部品をとりかえるだけで直ちにもと通りに調整できること，日本国内どこの小工場ででも修理が可能であることなどを考えに入れ，少々スマートでなくても丈夫で長持ちするという事を目標とした。

予定よりも大分おくれたが第一号機が完成し美事なワイセンベルグ写真が初めて撮れたときの喜びはいまだに忘れることができない。思えば随分無理を言ったものである。親しい友人であるという気安さからいろいろ難しい注文を出した揚句値段をなるべく安くせよ，しかも支払は分割でなどと，ふつうなら相手が怒り出しそうな位無理をお願いしたにも拘らず，実におおらかな秦さんはそれを全部受入れて実によい仕事をして下さったと思う。

秦さんは大阪の南の郊外に長く続いた旧家の長男に生れ，日々の生活に関しては全然心配する必要のなかった人だけにワイセンベルグカメラに関しては全く利益を度外視しておられたようである。第一号機(現在大阪市大理学部黒谷研究室にある。)につづいて第二号機(同じく島田研究室にある。)が作られたが，一台一台に工夫改良が行なわれ性能が向上して行った。第三台目は東大理学部化学教室に納入された。この頃から続いて注文が来るようになり，東洋レーヨン基礎研究所，大阪大学蛋白質研究所など各所で使用されるに至った。昭和32年には筆者と全く同じ考えのもとに小林理研の蒔原仁博士はサッパーのワイセンベルグカメラを模して国産のワイセンベルグカメラを辻清雄氏の協力で製作されたので，春の応用物理関係連合講演会において，ワイセンベルグカメラについて東西合同のシンポジウムが開かれ，いろいろの経験を語り合ったのは楽しい思い出であった。

現在，東京大学物性研究所の筆者の研究室にも秦さんの手になるワイセンベルグカメラが２台とプレセッションカメラが１台動いている。秦さんのワイセンベルグカメラで研究を行なって居られる研究者の数は現在相当な数にのぼることと思われる。

いまや電子計算機の普及と相俟って我が国で発表される結晶構造関係の論文は質量ともに向上の一途をたどりつつあるが，ここに至るまでに秦さんが蔭の人として果された功績はまことに大きいものがある。

(齊藤喜彦)

9．本庄五郎(1918～1987)

(元東京工業大学教授)

先生は大正７年兵庫県にお生まれになり，昭和17年９月東京帝国大学物理学科を卒業，同年同月海軍省に入省，昭和19年５月海軍技術大尉に任ぜられ，昭和20年９月予備役となった後，昭和21年２月財団法人小林理学研究所に入所，昭和23年４月同所副研究員，昭和24年５月東京工業大学助教授に就任，昭和33年５月東京工業大学教授に昇任，昭和54年４月東京工業大学を定年退官と同時に東京工業大学名誉教授の称号を授与されました。

また，学会活動としては，昭和32年4月より多期にわたり結晶学研究連絡委員会委員として活躍されたほか，日本結晶学会評議員を8期，日本結晶学会幹事，日本電子顕微鏡学会および日本結晶成長学会の評議員を歴任し，さらに昭和53年には日本結晶学会長としてわが国の学会活動に重要な役割を演じてこられました。さらに，国際結晶学連合のComission of Electron DiffractionのChairman，国際磁気学結晶学会議組織委員会委員，第9回国際結晶学会議組織委員会委員をつとめ，学問の国際交流にも貢献されました。

先生の御研究は電子回折法および電子顕微鏡法による物質構造の研究を中心として主として薄膜，表面を対象とされましたが，その最初の顕著な成果として電子線の複屈折現象の研究が挙げられます。この研究には，異常吸収効果の発見が含まれており，電子回折の基礎的問題に留まらず，その後に発展した電子顕微鏡法の中で重要な因子として世界各国で数多く引用されてきた先駆的な研究でありました。その後，電子回折法による立方晶の氷の構造解析，固体硫化水素の構造解析と続き，電子線の動力学的回折効果を実験的に研究されました。また，結晶の格子振動に起因するX線，電子線回折図形にあらわれる特有の散漫散乱を発見し，格子振動および相転移の研究の発展に大きな寄与をしました。一方，先生の御研究の特徴は，新しい研究の発展には，常にそれに必要な装置の開発を行なってきたことにあります。このことは，世界に先駆けて，電子顕微鏡法における試料加熱装置，試料冷却装置，極低温試料装置，電場印加装置，蒸着装置を組み込んだその場観察装置，超高真空電子顕微鏡が挙げられ，さらに東京工業大学全学共同利用装置である世界で初めての超高電圧，超高真空，高分解能電子顕微鏡の建設には指導的役割を果たされました。特に，上に述べた試料冷却装置の開発により昭和32年日本電子顕微鏡学会より瀬藤賞が授与されております。これらの装置を駆使した御研究も多岐に渡り，その代表的なものとして，岩塩，チタン酸バリウム等の無機結晶の二次構造，強誘電体の分域構造と相転移，薄膜成長のその場観察による核生成過程および層成長過程，シリコン表面のステップ構造，金属の吸着過程，表面の相転移等一原子層レベルでの研究が挙げられ，この成果は世界で大きな反響を呼び，オランダのノースホランド社，ドイツのシュプリンガー社の依頼による総合報告に纏められ，この方面の研究進展の大きな原動力となりました。そして，これらの研究は見事に弟子達に引き継がれ，現在世界から注目を集めている同研究室の華々しい活動の基礎を築かれました。これらの業績に対して，昭和62年12月勲3等旭日中綬賞が授けられました。　（美浜和弘）

10. 岩井津一(1919～1980)

（元東京工業大学教授）

岩井津一先生は昭和18年9月，東京帝国大学理学部鉱物学科を卒業，同年10月東京工業大学窯業研究所の助手に就任されて以来36年余の長期に亘って同大学において学生の教育と窯業に関係する多くの無機物質の構造化学的研究に従事された。

粉末X線回折計を我国で初めて試作されたのが岩井先生であったことを知る人は案外少ない。記録として残っている，このことに関する最初の文献は昭和25年4月の日本地質学会における先

生の講演の要旨であるが，昭和25年と云えば未だ戦後の混乱期にあり，このような時期に既に粉末X線回折計の重要性を認識し，自らこれを試作された先生の卓見と行動力には敬服させられるものがある。岩井先生はその後も実験装置の開発には非常に力を入れられ，特に単結晶による高温X線回折実験では，独特の境地を開かれた。例えば，Acta Crystallographica Vol. B36に1900℃におけるコランダムの構造精密化の結果が報告されている。一般に高温におけるX線回折は特殊条件下におけるX線回折という見方がなされているが，岩井先生は室温における実験こそ室温という特殊条件下での実験であり，種々の温度での高温回折実験は「汎温度域回折実験」であるという，いかにも窯業研究者らしい立場をとられた。又，先生は無機結晶の熱分解反応の機構，特にいわゆるトポタキシーについて深い関心を寄せ，我国におけるこの分野の研究者の中心的存在として活躍された。

（丸茂文幸）

11. 島田　章(1922～1973)

（元大阪市立大学教授）

島田章博士は第二次大戦の最中に大阪帝国大学(現大阪大学)理学部化学科を卒業され，直ちに軍務に服されましたが，戦後大阪大学理学部副手，旧制甲南高等学校教授をへて，甲南大学講師に就任されました。昭和30年9月より約1年半米国ペンシルバニア州立大学に客員研究員として滞在の後，帰朝されると間もなく甲南大学助教授に昇進されました。昭和35年4月大阪市立大学に移り，助教授をへて教授に任ぜられ，28年の永きにわたって結晶化学の研究と学生の教育に専念されたのであります。

島田博士は有機化合物の結晶構造の研究に没頭され，とくにその精密解析に重点をおいて研究を進めてこられました。有機砒素化合物，有機硅素化合物の分子構造を精密に決定し，それらの立体構造，As, Si原子の結合様式，d軌道が結合に関与する程度の大小によって原子間距離や結合角が変化する状況を明らかにされました。また生理作用を有する天然有機化合物の構造化学的研究や結晶中におけるO-H…N型水素結合の研究などは高く評価されています。

島田教授は化学教育にも熱意を示され多くの著書，訳書を世に出されました。中でも「結晶の構造」化学同人(1969)は結晶化学のすぐれた入門書として広く知られております。

島田氏は情誼にあつく誠実な人柄で，ユーモラスな一面をもっておられました。また大変細かいところまで気のつく方で，学生の教育，指導は懇切丁寧でひろく学生の信望を得ておられました。

（齊藤喜彦）

12. 冨家勇次郎(1923～1967)

(元関西学院大学教授)

冨家君は，日常の生活も，教育や研究の状態も不自由であった戦争時代の最中に，浪速高等学校から大阪(帝国)大学理学部化学科に入学された。昭和22年9月，理学士となり，引き続き理学部の副手，それから助手となられた。

冨家君が最初に解析された物質は，水素結合性の結晶である硫酸ヒドラジン $(H_3NNH_3)^{2+}SO_4^{2-}$で，以来いろいろのヒドラジン塩や，ヒドラジン誘導体の結晶を手がけ，結晶化学や構造化学の立場から，貴重で興味ある多くの知見を得られた。ことにジフォルミルヒドラジン OCH-NH-NH-HCO の研究は意義のふかいもので，一方においてX線解析で分子内の原子結合間隔や原子ないし原子団に配分される電子数をくわしく測定し，他方において分子軌道法による計算から分子の電子的構造を求めて，これを比較し，分子構造の認識に大きな貢献をされた。

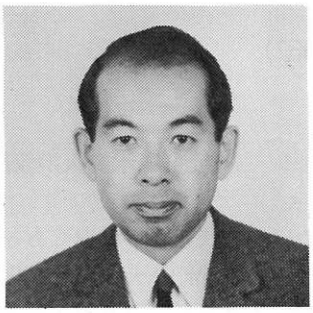
昭和31年から33年にわたって，冨家君は，英国 Leeds 大学 E. G. Cox 教授の許に留学されたが，この間に同君の豊かな学殖と研究に対する燃えるような情熱，そしてまた同君の限りない善意と友情とは，周囲の英国学生に対して，感銘ふかい影響を与えたと，Cox 教授は感謝の手紙を私のところによせられた。この留学の前後，冨家君は，原子構造因子や結合水素原子の電子密度分布の計算などを行ない，これに引き続いては，X線結晶学と物性論とを関連させる多彩な研究に没頭され，昭和35年には大阪大学助教授に任ぜられた。

昭和36年，関西学院大学に理学部が設置され冨家君はその教授として，新しいX線結晶学の研究室の開設に力を尽された。この出発に当っては，RCA 研究所より RCA 助成金を，また仁科記念財団より研究奨励金をうけ，大きな抱負とはげしい意欲とをもって研究を開始し，同時に若い研究者の養成にも心を砕かれた。たまたま，名古屋大学理学部の有機化学者，平田義正教授から，フグ毒テトロドトキシンの含臭素誘導体の結晶解析を依頼されてきたが，冨家君はただちにおどろくべき精力をもってこの仕事に当り，見事にその解析に成功された。そしてこれを機会に，複雑な天然有機化合物の解析法につき，有益な寄与をしたいと念願し，昭和39年度の朝日新聞社学術奨励金をうけ，この方面に力をそそがれた。以来，数多くの天然有機化合物の構造が解明されていた。不幸にも病を得てにわかに不帰の客となられた。　(仁田　勇)

13. 是川正顕(1927～1985)

(元 Frankfurt 大学教授)

是川氏は京都大学理学部地質学鉱物学教室を1952年に卒業した後，1955年から東京大学理学部鉱物学教室で助手として勤務し，鉱物の結晶の研究と教育を行った。1959年から1962年まで，



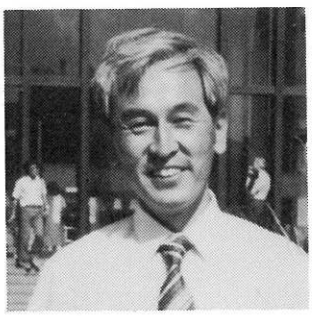
Wurtzburg(ドイツ)の珪酸塩 Max-Plank 研究所において Alexander von Humbold 奨学生として，鉱物の超構造の研究を行った。1964年から，Munchen 大学に移り，Jagodzinski 教授の率いる結晶学教室の研究助手として超構造の解析を進めた。その間に，斜長石の超構造に関する有名な研究を行い，その結果を Jagodzinski 教授と連名で発表した(1967)。1972年に Frankfurt 大学の結晶学鉱物学教室の教授に就任し，それ以来同大学で結晶学および鉱物学の研究と教育にすぐれた業績を残した。1979年には同大学の地球科学部部長となり，研究・教育だけでなく行政面でも大いに活躍したが，不幸にして1980年病を得て帰国，1985年に帰らぬ人となった。

是川氏のもっとも有名な成果は斜長石の超構造の解析(Korekawa and Jogodzinski, 1967)である。この問題は1940年に Chao と Taylor により発見されてから，鉱物学における最重要問題の一つとして，Megaw らの Cambridge 学派と Laves らのドイツ学派との激しい論争の的でもあった。是川氏はドイツで Jagodzinski と共にドイツ学派の先頭に立ってその問題に対して重要な貢献を行った。この問題には私達やその他のグループも入り乱れ，最終的な解決は1970年代末までもちこされたが，その間での国際学会での是川氏とのホットな討論は今となっては，なつかしい思い出である。是川氏の斜長石の超構造の解析，またその基礎になった超構造解析の数学的取扱いはこれらの討論の基礎をなすもので，教科書にも必ず引用されている。

ドイツで，一度でも是川氏の世話になった人は，爽やかな語り口，ゆきとどいた心づかい，それを表面に出されない神経のこまやかさを感じとったに違いない。是川氏は音楽とドイツ語と結晶学をこよなく愛した人だった。そして，お訪ねするたびに感じた洋子夫人との暖かい家庭生活，ドイツでのひろい分野での御活躍，斜長石の超構造などの是川氏に関する思い出には，その三つがわかちがたく結びついているように思われるのである。　(森本信男)

14. 川田　功(1935～1985)

(元無機材質研究所総合研究官)



川田功博士は1959年東京大学理学部(鉱物学教室)を卒業，次いで同大学大学院へ進学，修士課程，博士課程を経て1964年大学院修了と同時に理学博士の学位を授与された。在学中は竹内慶夫助教授(当時)の下で一貫して層状珪酸塩鉱物の研究を行ない，そのうちの新しい型の珪酸塩層を持つパイロスマライト系鉱物(Mn, Fe)$_8$ [Si_6O_{15}] (OH, Cl)$_{10}$の結晶構造の解析と，その構造に固有のポリタイプの様式の研究に対し，学位が与えられた。

大学院修了後ドイツ連邦共和国へ渡航，1964年11月から Marburg 大学鉱物学教室において客員研究員として研究生活を始めた。当時は主任教授の E. Hellner 教授が同大学へ着任して間がなく，丁度教室の建設時期にあたり，川田博士もそれに参画すると共に，以後1969年6月帰国する迄に複雑な超構造を持つ硫塩鉱物，有機化合物，錯塩等の結晶構造について幅広い研究活動を行なった。

帰国後1969年7月に科学技術庁無機材質研究所へ入所，1972年迄は酸化バナジウムの研究グ

ループに，次いで複合バナジウム硫化物の研究グループに属し，これ等の物質の結晶化学的な研究に従事した。1974年5月からは中平光興博士の後をうけてグループ・リーダに就任，このプロジェクトを完成させた。その後1977年からは複合チタン硫化物の研究，1982年から1985年の不慮の死に至る間は複合モリブデン硫化物研究のグループ・リーダとして，これらの研究グループを指導した。このグループ・リーダとしての仕事と並行して，1977年から高エネルギー物理学研究所で始まったKENS計画に参画し，ブースタ利用施設への中性子回折装置(四軸型回折計：FOX)の建設を推進し完成させた。この装置を利用した研究を開始したものの，本格的な研究活動が始まる前に不帰の人となったのは惜しまれる。この時期の川田博士の活動の意義については，無機材質研究所の項に詳しく述べられている。

川田博士は，大学院在学中より日本結晶学会へ入会し研究発表などの活動を行なうと共に，1970年から1975年まで日本結晶学会誌の編集委員として同誌の発行に寄与した。また常に透徹した眼で物事を見ることにより，すぐれた解説記事(1973，1981)等を同誌に寄稿している。

(大政正明)

第Ⅳ部　資　　料

日本結晶学会の歩み

1948　国際結晶学連合（IUCr）が設立された。
1949　学術会議結晶学研究連絡委員会が設立された。
　　第１回委員会において日本結晶学会の創立が提議された。

会長

1950

西　川　正　治

1950年５月13日東京大学理学部２号館で
　創立総会が行われ、また第1回学術大会が行われた。
　会員の資格を、結晶学の諸分野において
　貴重な研究を発表せるもの、と定め102名の研究者が創立会員となった。
　会費は年額100円であった。
　本多光太郎、中村清二、神津俶祐を名誉会員に推薦した。
　事務局は東京大学理学部鉱物学教室に置かれた。
国際結晶学連合（IUCr）への加盟が認められた。

1951　６月の第２回IUCr総会（ストックホルム）に
　伊藤貞市、仁田勇、三宅静雄が結晶研連から日本代表として派遣された。
西川会長が文化勲章を受賞した。

1952　１月５日西川会長死去。

1953

伊　藤　貞　市

1954　第３回IUCr総会（パリ）に藤原武夫、伊藤貞市、
　仁田勇が研連から代表として派遣された。
本多光太郎名誉会員死去。

1955

1956

仁田　勇

1957

野田稲吉　学士院賞受賞。

1958

1959

藤原武夫

創立10周年記念式典および講演会　会員数235名
日本結晶学会誌創刊　年3回発行
ダニエル　ギニエ賞が高木義人に贈られた。

1960

中村清二名誉会員死去。
結晶研連委員候補選出規則の改正が日本結晶学会で検討され（P, C, M）案が採用された。
検討委員会（高良、上田良二、定永、小川、三宅）

1961

渡辺　得之助

磁気・結晶学国際会議が開催された（京都）。
結晶学・固体物理学情報国際会議が開催された（西宮）。

1963

三　宅　静　雄

森本信男　アメリカ鉱物学会賞受賞
仁田勇　IUCrの副会長に就任した。

1964

森野米三　学士院賞受賞
アメリカ結晶学会からハワイでの学会の共催の打診があったが、アンケートの結果断った。
評議員選挙規則検討委員会が作られた。
（上田、小川、森本、角戸、星埜）

1965

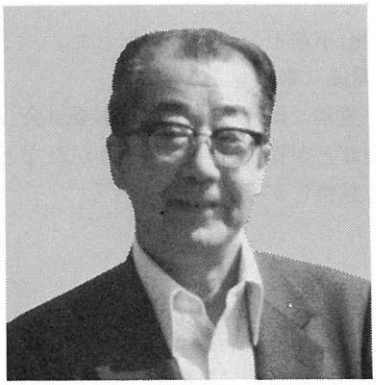
小　川　四　郎

この頃から大型コンピュータの結晶解析への利用、若手グループによる結晶学研究会などが活発に行われるようになった。
学会賞委員会が設置された（小川、渡辺、三宅、定永）。
装置委員会準備世話人会（小村、冨家、星埜、新関）が作られた。

1966

国際電子顕微鏡学会連合の主宰で
国際電子顕微鏡学会議が開催された（京都）。
仁田勇　文化勲章受賞
計算機委員会が、研連の計算機小委員会を引き継ぐものとして発足した（委員長、桜井敏雄）。

1967



柿　木　二　郎

第48回学術会議総会で結晶学研究所の設立が勧告された*。
装置委員会が発足した（委員長、新関暢一）

1968

伊藤貞市Roebling Medal受賞
会誌発行を年4回とする。
評議員を20名から30名に増員する案が採択され、経過措置がとられた。
「結晶解析ユニバーサルプログラムシステム（UNICS）」が発行された（桜井）。

1969

IUCr 京都会議準備委員会発足

これ以後京都会議に向けて各種の準備が行われた。

桐　山　良　一

1970

会誌編集を産業開発社に委託することになった。

1971

高　木　佐知夫

会誌の発行が年 6 回となった。

1972

高　良　和　武

事務局を学会事務センターへ移転した。

IUCr 総会開催（京都）。

この頃より翌年にかけて、臨時行事委員会、臨時制度委員会などが作られ学会のありかたなどにつき全面的な見直しが行われた。

1973

結晶学会独自の年会が行われることになり、秋にその第 1 回が行われた（大阪）。

これに伴い総会も年会の時に行われることになり出席者も増大した。

1974

齊藤喜彦

第4回結晶成長国際会議（ICCG-4）が開催された。（東京）。
結晶学会年会（名古屋）で、ポスターセッションが初めて取り入れられた。

1975

結晶学会賞の制度が制定された。

1976

定永両一

第1回結晶学会賞（岩崎準）が授与された。
会長の任期を1年とし、次期会長候補者をあらかじめ指定しておくこととなった。

1977

角戸正夫

1978

本　庄　五　郎

加藤範夫がIUCrの会長に就任した。
ハワイのACAの年会に協賛した。

1979

細　谷　資　明

1980

竹　内　慶　夫

創立30周年記念式典および講演会が行われた(東大)。
　会員数約750名
IUCrの財政危機に対する個人寄付が行われた。

1981

大崎健次

結晶研連委員選出規則の改正を行い、委員の若返りをある程度実現した。

1982

加藤範夫

第7回サガモア会議が開催された（日光）。

1983

森本信男

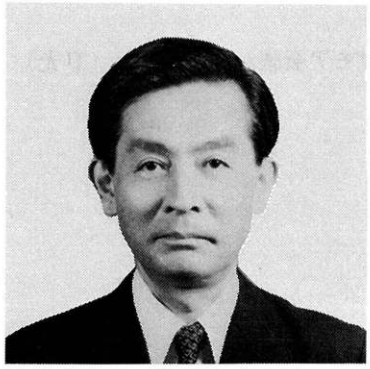
結晶学計算国際研修会が開催された（京都）。
西川先生記念会（篠原健一）からの寄付を基に西川記念講演会が発足した。

1984

長倉繁麿

情報委員会を常置委員会とした（委員長、芦田）。

1985



飯高洋一

終身会員の制度が発足した。
結晶学会主催の講習会の開催推進。

1986

星埜禎男

アジア結晶学者の為のニュースレター発行。
分子の三次元構造と薬理活性シンポジウム
（東京駒場）開催。
「材料の構造解析と評価ーシンクロトロン放射の
可能性」講習会開催。

1987

桜 井 敏 雄

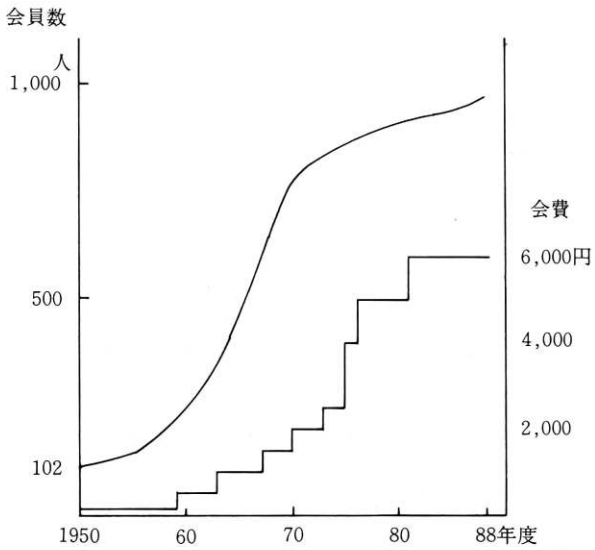
結晶学会事務局をリアライズ社に移転した。
8月アジア結晶学連合発足。
同連合に対し会員個人有志からの寄付が贈られた。
牧島象二終身会員からの寄付で、若手会員のための講演会
科学技術情報センター（JICST）の結晶構造データベースへの協力が始まった。
「粉末結晶回折」講習会開催。
「表面の評価」講習会開催。

1988

小 村 幸 友

「日本の結晶学」を発行した（桜井）。
「蛋白質結晶構造解析入門」講習会開催。
「粉末結晶回折法入門」講習会開催。
茅　誠司名誉会員死去。

＊ 結晶学研究所は結晶研連より学術会議に提案されたものであるが、その経過は
日本結晶学会誌（1968）、**10**、102
〃　（1979）、**21**、316
に記録され、また研連の第12期、13期を通じて長期計画の一部として議論され1988年7月「結晶学研究長期計画」として報告されている。



会員数(曲線)及び会費(直線)の推移

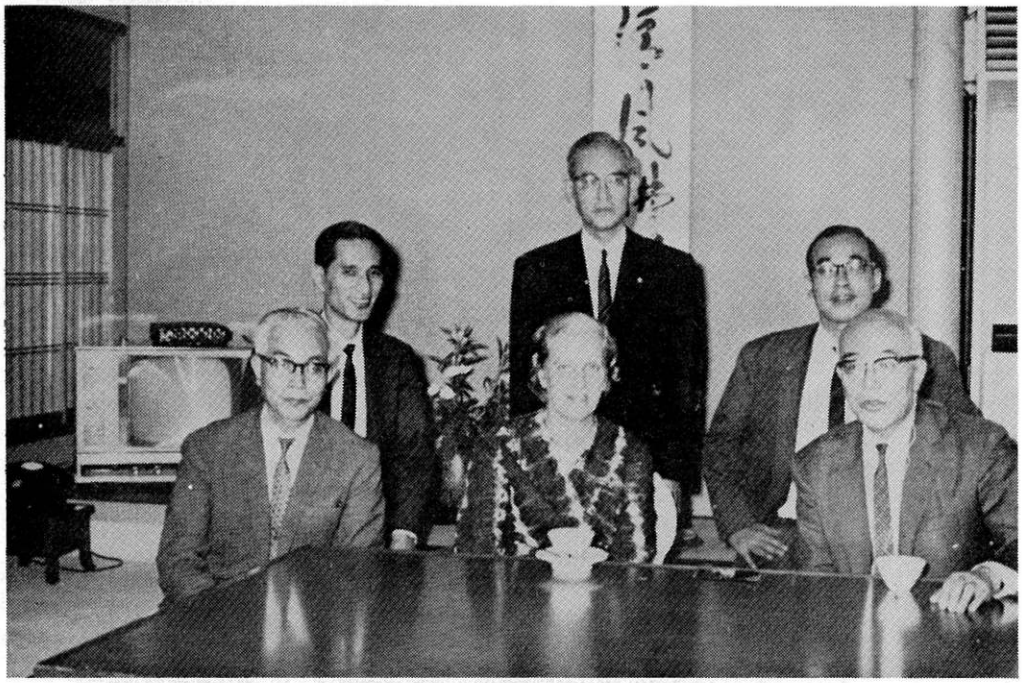
学会役員等

	会長	庶務幹事	会計幹事	編集委員長	行事委員長*	計算機委員会 情報委員会**	装置委員会	年会 開催地	年会 組織委員長	学会賞受賞者
1950	西川正治	定永両一	定永両一							
1951	西川正治	定永両一	定永両一							
1952	伊藤貞市									
1953	伊藤貞市									
1954	伊藤貞市									
1955	仁田勇	定永両一	定永両一							
1956	仁田勇	定永両一	定永両一							
1957	仁田勇	定永両一	定永両一							
1958	藤原武夫	定永両一	竹内慶夫							
1959	藤原武夫	定永両一	竹内慶夫	三宅静雄						
1960	藤原武夫	定永両一	竹内慶夫	三宅静雄						
1961	渡辺得之助	竹内慶夫	森本信男	三宅静雄						
1962	渡辺得之助	竹内慶夫	森本信男	三宅静雄						
1963	三宅静雄	細谷資明	定永両一	本庄五郎	高良和武					
1964	三宅静雄	細谷資明	定永両一	本庄五郎						
1965	小川四郎	星埜禎男	定永両一	高木佐知夫						
1966	小川四郎	星埜禎男	竹内慶夫	飯高洋一	藤原邦男	桜井敏雄				
1967	柿木二郎	高良和武	竹内慶夫	桜井敏雄	森本信男	桜井敏雄	新関暢一			
1968	柿木二郎	高良和武	定永両一	桜井敏雄	大崎健次	大崎健次	新関暢一			
1969	桐山良一	森本信男	竹内慶夫	桜井敏雄	大崎健次	大崎健次	新関暢一			
1970	桐山良一	森本信男	竹内慶夫	細谷資明	丸茂文幸	大崎健次	新関暢一			
1971	高木佐知夫	藤原邦男	竹内慶夫	細谷資明	芦田玉一	大崎健次	新関暢			
1972	高良和武	飯高洋一	細谷資夫	笹田義夫	菊田惺志	大崎健次				
1973	高良和武	飯高洋一	細谷資明	笹田義夫	村田好正	大崎健次		大阪	桐山良一	
1974	斉藤喜彦	星埜禎男	細谷資明	長倉繁麿	桜井敏雄	大崎健次		名古屋	加藤範夫	
1975	斉藤喜彦	丸茂文幸	笹田義夫	長倉繁麿	岩崎準	大崎健次		仙台	渡辺伝次郎	
1976	定永両一	武田弘	長倉繁麿	土井健治	岩崎準	大崎健次		西宮	中津和三	岩崎準
1977	角戸正夫	笠井暢民	丸茂文幸	土井健治	床次正安	大崎健次		東京	本庄五郎	菊田惺志
1978	本庄五郎	八木克道	長倉繁麿	岩崎準	原田仁平	大崎健次		広島	小村幸友	井野正三 中沢弘基
1979	細谷資明	村田好正	菊田惺志	岩崎準	小沢徹	大崎健次	渉外幹事	名古屋	芦田玉一	三井幸雄
1980	竹内慶夫	小沢徹	菊田惺志	村田好正	山中高光	大崎健次		東京	飯高洋一	深町共栄
1981	大崎健次	笠井暢民	富田研一	村田好正	真崎規夫	桜井敏雄		福岡	上田幾彦	古崎昭雄
1982	加藤範夫	芦田玉一	原田仁平	大政正明	美浜和弘	桜井敏雄		東京	桜井敏雄	高柳邦夫 田中信夫
1983	森本信男	真崎規夫	北村雅夫	大政正明	金丸文一	桜井敏雄	原田仁平	仙台	渡辺伝次郎	大橋裕二 田村彰
1984	長倉繁麿	入戸野修	八木克道	菊田惺志	岩崎不二子	芦田玉一	原田仁平	京都	森本信男	大田通義 福田承生
1985	飯高洋一	大隅一政	板井昭子	菊田惺志	岩崎不二子	芦田玉一	原浦上沢之	筑波	大政正明	飯田澄男 橋爪弘雄
1986	星埜禎男	村田好正	板井昭子	三井幸雄	橋爪弘雄	芦田玉一	浦上沢之	名古屋	原田仁平	山本昭二 高間俊彦
1987	桜井敏雄	村田好正	大橋裕二	三井幸雄	橋爪弘雄	大政正明	入戸野修	長岡	長倉繁麿	平賀賢二 月原冨武
1988	小村幸友	堀内弘之	大橋裕二	大隅一政	植木龍夫	大政正明	入戸野修	大阪	笠井暢民	一宮彪彦 西川恵子

* 行事委員長が出来たのは正式には1974年以降であり、それ以前は複数の行事幹事が決められていた。1973年以前に記載された名前は幹事の内の一人である

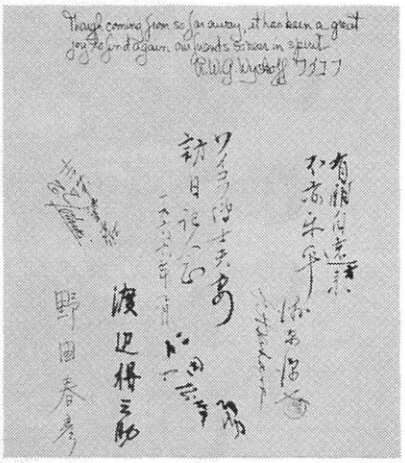
** 1975年情報委員会が計算機委員会を受け継ぐ形で出来たが、1984年から常置委員会となった。

思 い 出 の 写 真

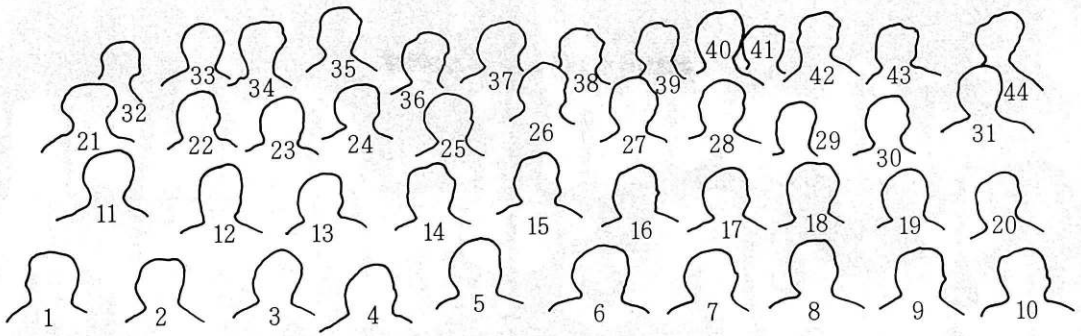


昭和41年　Hodgkin 夫人を囲んで（京都にて）

前列左より　渡辺，Hodgkin 夫人，仁田
後列左より　大崎，水渡，角戸

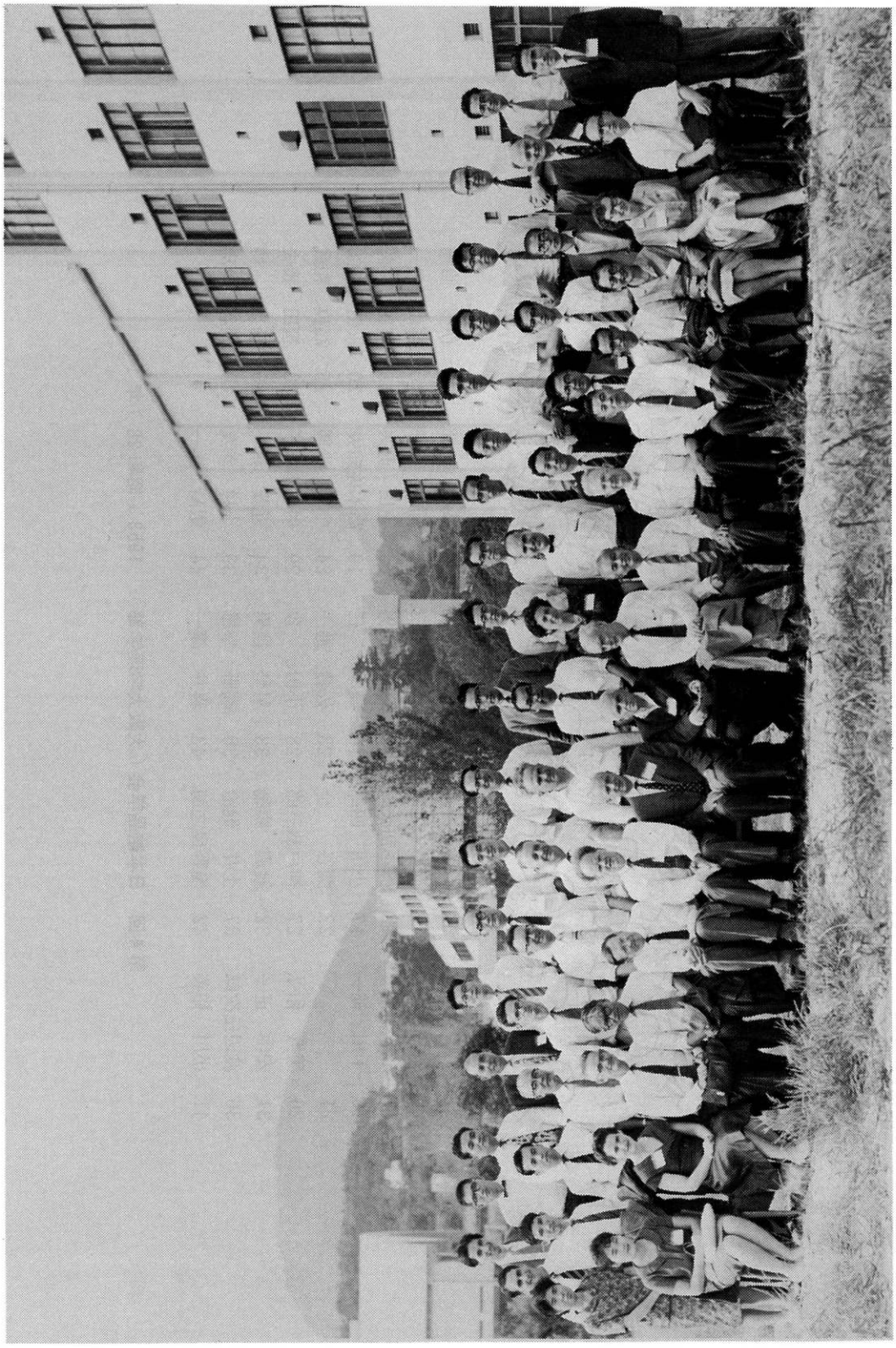


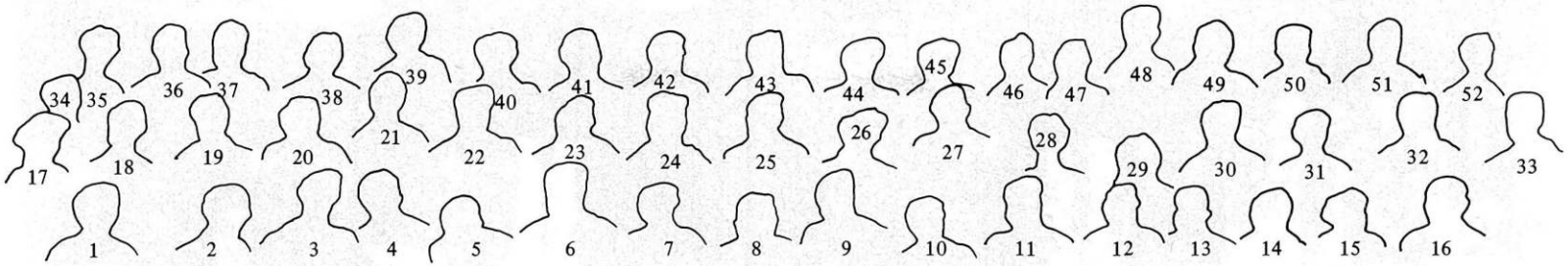
ワイコフ博士夫妻来日記念



1. 上田　良二	2. 三宅　静雄	3. 三輪　光雄	4. 桜田　一郎	5. 伊藤　貞市
6. 藤原　武夫	7. 福島栄之助	8. 森野　米三	9. 柿木　二郎	10. 桐山　良一
11. 紀本　静雄	12. 橋本初次郎	13. 森本　信男	14. 上田　健夫	15. 富田　隆詮
16. 千川　純一	17. 小川　四郎	18. 蔭原　仁	19. 高木佐知夫	20. 永田　三郎
21.	22. 関谷　全	23. 佐藤　進一	24. 中平　光興	25. 高良　和武
26. 美浜　和弘	27. 神戸恭三郎	28. 小田　孜	29. 射場本秀子	30. 笹田　義夫
31. 安中　正一	32. 渡辺　康義	33. 星埜　禎男	34. 近藤　精一	35. 森　博
36. 渡辺伝次郎	37. 土井　健治	38. 高野　幸雄	39. 小村　幸友	40. 岡谷　美治
41. 小川　和英	42. 塩野良之助	43. 岩井　津一	44. 飯高　洋一	

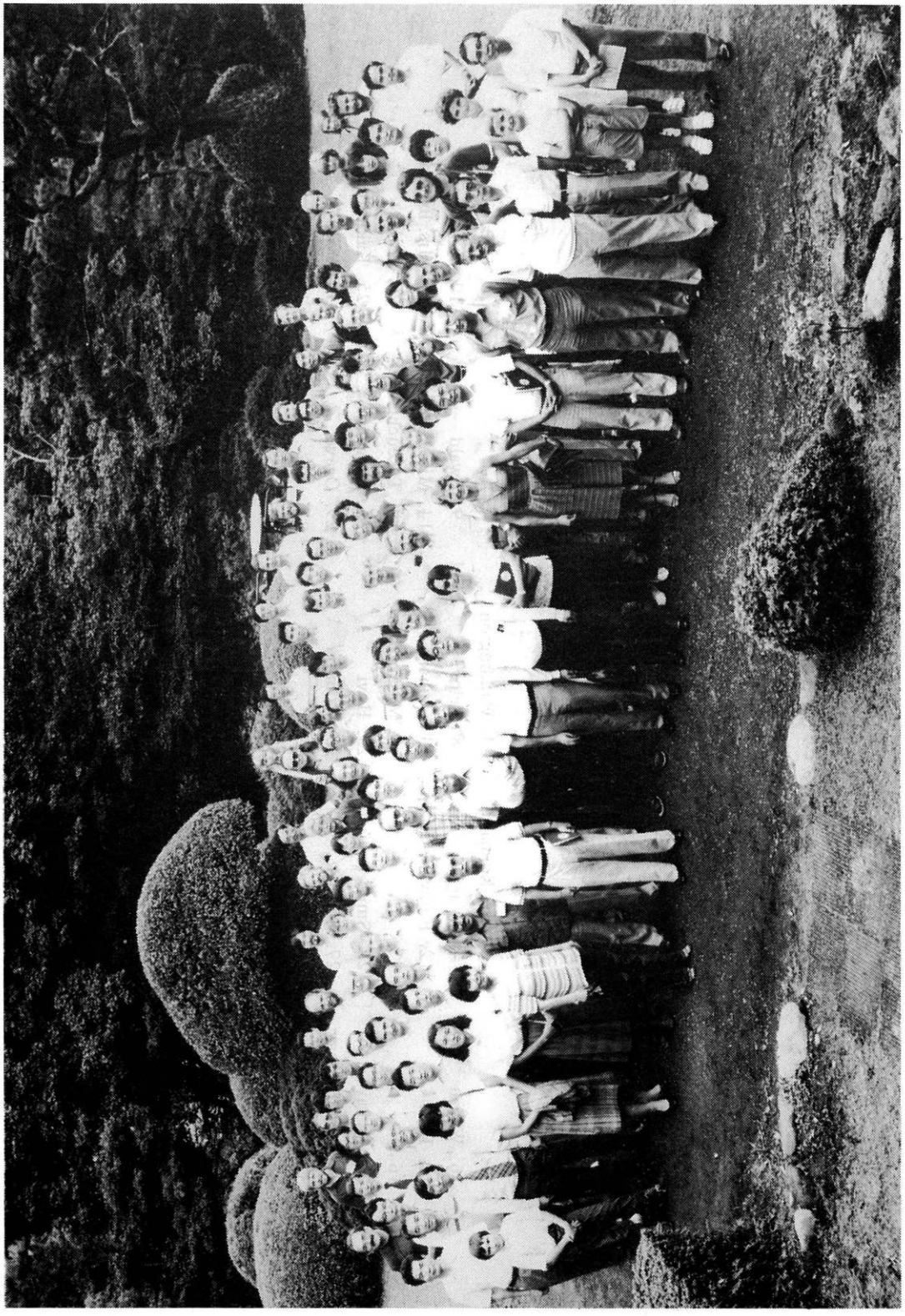
第 4 回　日本結晶学会（大阪大学理学部）　1953（昭和 28）年

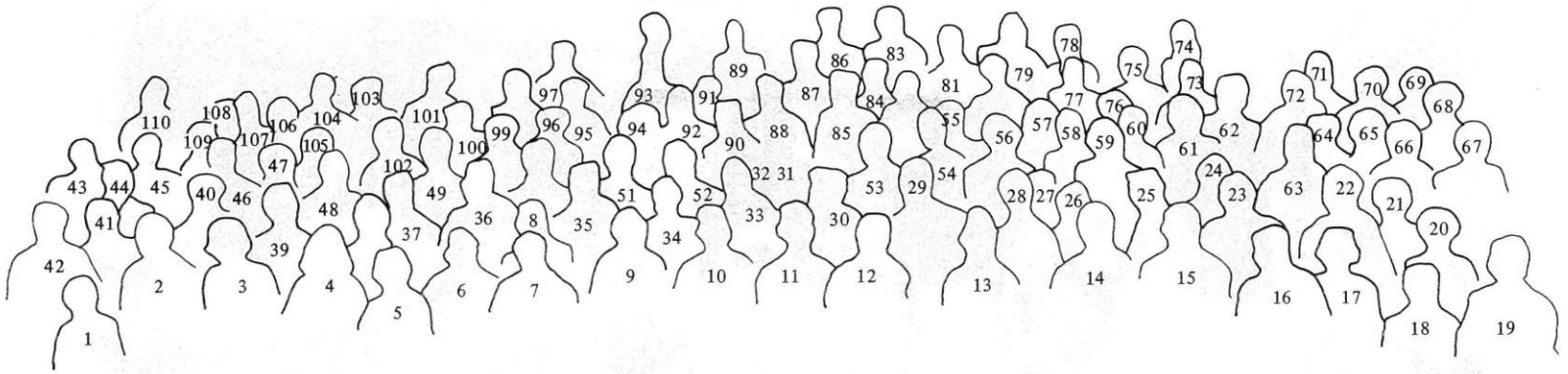




1.
2. Mrs. Kennard
3. Waddington
4. Ito
5. O'Daniel
6. Wilson
7. Wyart
8. Belov
9. Ewald
10. T. Watanabe
11. Fink
12. Fujiwara
13. Chihara
14. Miss Mizoguchi
15. Mrs. Brownson
16.
17.
18. Masaki
19. Takeuchi
20. Nitta
21. Mckay
22. Smits
23. Hovi
24. Lobachev
25. Kakudo
26. Mrs. Donnay
27. Bigelow
28. Komura
29. Ogawa
30. Hosoya
31. Sakamoto
32. Donnay
33.
34.
35. Osaki
36. Momoki
37. Shimada
38. A. Watanabe
39. K. Sakurai
40. Kubo
41. Tomiie
42. Sadanaga
43. Tomita
44. Y. Nakamura
45. Saito
46. Kanzaki
47.
48. Hirayama
49. Seki
50. Morimoto
51. Birnbaum
52. Oda

結晶学・固体物性情報集録国際会議（西宮，1961）

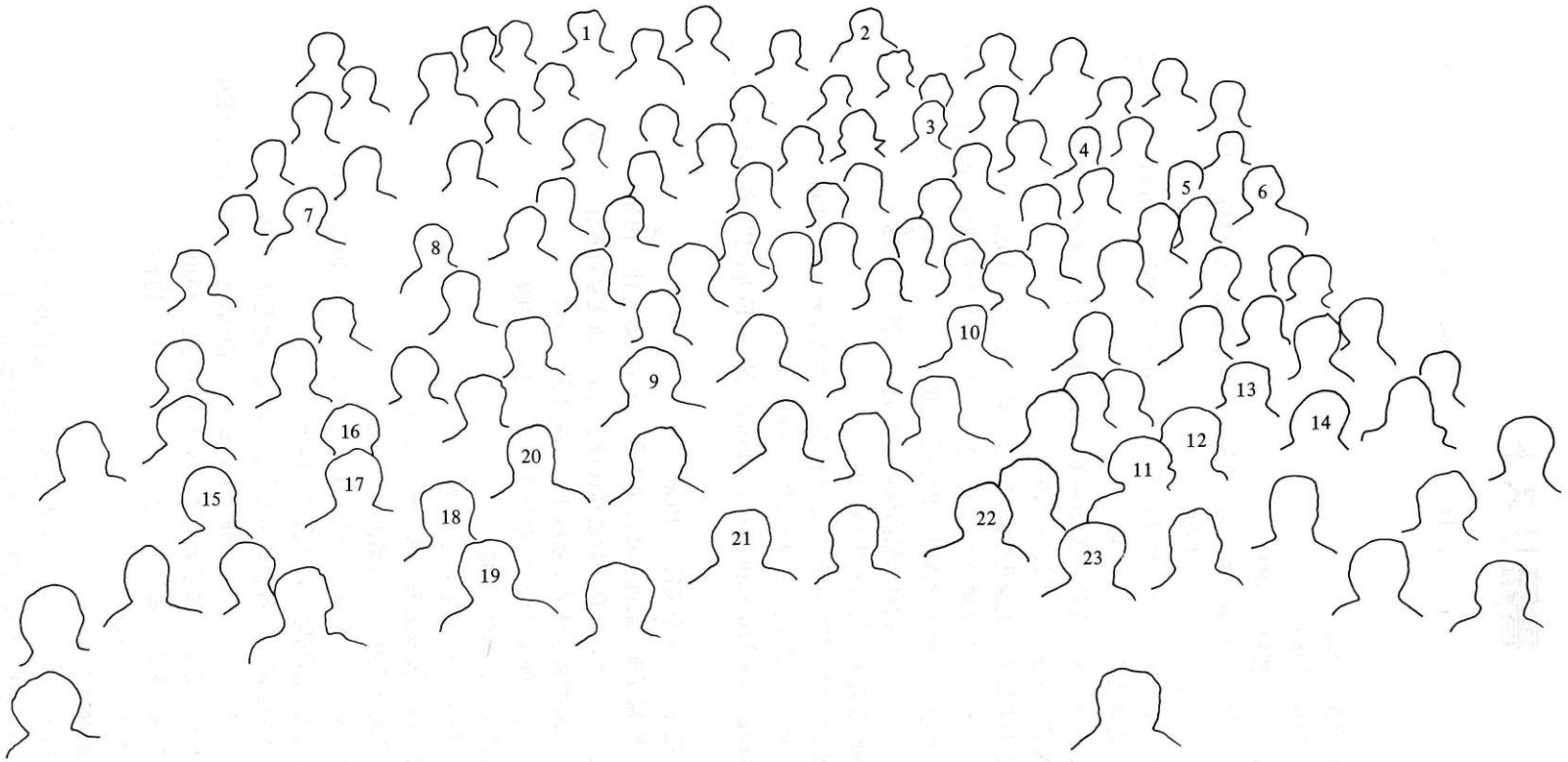




1. Master Vidal
2. K. Namikawa
3. Miss Kato
4. Miss Nakamura
5. Mrs. Saito
6. N.S. Satya Murthy
7. Y. Saito
8. T. Yonezawa
9. J. Callaway
10. T. Sakurai
11. H. Sekizawa
12. G. Loupias
13. F. Gasser
14. F. Itoh
15. J. Felsteiner
16. P.M. Paillere
17. M. Kimura
18. Master Becker
19. Y. Kashiwase
20. Miss Becker
21. Mrs. Kato
22. J.G. Gasser
23. P. Coppens
24. C.S. Wang
25. E.N. Maslen
26. Y. Wang
27. Mrs. Moon
28. R. Colella
29. V.H. Smith, Jr.
30. P.J. Brown
31. Y. Yamaguchi
32. H. Kabayashi
33. J.B. Forsyth
34. S. Konaka
35. S.M. Dubiel
36. R.P. Ozerov
37. S. Hosoya
38. Y. Takeuchi
39. T. Yamanaka
40. R. Uno
41. H. Nara
42. K. Iwai
43. S. Berko
44. N. Shiotani
45. M. Ito
46. T. Akahane
47. Y. Noda
48. F. Marumo
49. G. Bauer
50. T. Koga
51. K. Tanaka
52. T. Ishiguro
53. O. Johnson
54. Y. Komura
55. Y. Nakao
56. F. Maniawski
57. M. Shimotomai
58. A. Schweig
59. R.M. Moon
60. M. Iwata
61. H. Fuess
62. J. Schweizer
63. W. Schülke
64. S. Iwata
65. K. Takano
66. T. Kobayashi
67. I. Higashi
68. B.G. Williams
69. Mrs. Lunell
70. Miss Lunell
71. S. Lunell
72. A.M.F. Delapalme
73. M.J. Cooper
74. R.N. West
75. N. Kato
76. Mrs. Schweizer
77. A. Lahmam-Bennani
78. Mrs. Becker
79. P. Becker
80. A. Kodama
81. P. Suortti
82. N. Sakai
83. J.R. Schneider
84. S. Ohba
85. R.J. Goddard
86. K. Toriumi
87. I. Fujimoto
88. T. Ohba
89. T. Saka
90. T. Ashida
91. J.P. Vidal
92. S. Wakoh
93. Mr. & Miss Vidal
94. Y. Kainuma
95. I. Ueda
96. F. Iwasaki
97. O. Nomura
98. K. Kurki-Suonio
99. N. Miyata
100. R.M.H. Sälke
101. T. Mitsuhashi
102. P.E. Mijnarends
103. R.J. Weiss
104. Y. Kubo
105. T. Iijim
106. M. Taguchi
107. N. Haga
108. Mrs. Swepston
109. T. Ito
110. P.N. Swepston

SEVENTH SAGAMORE CONFERENCE **NIKKO, JAPAN AUGUST 25–30, 1982**

INTERNATIONAL SUMMER SCHOOL
ON CRYSTALLOGRAPHIC COMPUTING



1. G. Bricogne
2. J. Karle
3. J.S. Rollett
4. H.D. Flack
5. U.W. Arndt
6. N. Issacs
7. M.M. Woolfson
8. W. Clegg
9. W. Furey Jr.
10. J.L. Sussman
11. I.D. Brown
12. I. Karle
13. R. Shirley
14. R. Diamond
15. E.N. Maslen
16. J.N. Varghese
17. M.A. Spackman
18. P. Murray-Rust
19. S.R. Hall
20. H. Schenk
21. J.E. Johnson
22. J.W. Pflugrath
23. F.A. Quiocho

（ただし外国人招待講師のみ）

結晶学計算国際研修会　（ 1983 年，京都 ）

書籍リスト

((C), (D), (E)を除いて1960年以前のものにとどめた)

(A)(和書，1960年以前)

1．和　田　維四郎：金石識別表（1877）
2．小　藤　文次郎：鉱物学初歩（1885）
3．和　田　維四郎：日本鉱物誌（初版）（1904）
4．神　保　小　虎・瀧　本　鐙　三・福　地　信　世編：日本鉱物誌（改訂版）（1916）
5．大　沢　興　美：X線と其応用　カニア（1926）
6．浅　原　源　七・笹　原　俊　雄：化学に於けるX線の応用（岩波講座）岩波書店（1932）
7．遠　藤　美　寿：X線（岩波講座）岩波（1933）
8．神　津　淑　祐・高　根　勝　利：鉱物のX線現象（岩波講座）岩波書店（1933）
9．志　村　繁　隆：応用X線工学概説　工政会（1934）
10．仁　田　　勇：X線化学実験法（実験化学講座改装版8）共立社（1934）
11．山　田　光　雄，西　山　善　次：金属及び合金とX線（実用金属材料講座）共立社（1934）
12．山　田　光　雄：X線分析法（実験工学講座）共立社（1934）
13．吉　田　卯三郎・田　中　憲　三：物質の結晶構造とX線　三省堂（1935）
14．菊　池　正　士：原子物理学概論　岩波全書50（1935）
15．志　村　繁　隆：応用X線化学（最新化学工業大系15）　誠文堂新光社（1935）
16．伊　藤　貞　市：福地信世—本邦鉱物之形態的研究（1935）
("Beiträge zur Mineralogie von Japan, Neue Folge I"の福地信世の記念号)
17．仁　田　　勇：分子構造論（岩波全書77）（1936）
18．志　村　繁　隆：工学的X線写真（最近写真科学大系）誠文堂新光社（1936）
19．中　泉　正　徳：医学的レントゲン写真（最近写真科学大系）誠文堂新光社（1936）
20．茅　　誠　司：強磁性結晶理論（科学文献抄4）岩波書店（1936）
21．武　藤　俊之助：強磁性の量子理論（科学文献抄1）岩波書店（1936）
22．大日方　一　司：X線金相学　金属社（1939）
23．柴　田　栄　一：無機化学原論—結晶化学論（1939）
24．田　中　正　道：X線管並びにX線装置　共立社（1939）
25．田　中　正　道：X線（物理学実験）　河出書房（1939）
26．吉　田　卯三郎・田　中　憲　三：X線結晶分析法（物理実験学）河出書房（1939）
27．水　島　三一郎：分子構造論の諸問題　岩波書店（1940）
28．関　戸　信　吉：X線透過検査法（最新金属学大系2）誠文堂新光社（1940）
29．西　川　正　治，吉　田　早　苗，三　宅　静　雄：X線（岩波講座）　岩波書店（1940）
30．西　山　善　次：X線分析法（最新金属学大系2）誠文堂新光社（1940）
31．山　田　光　雄：X線分光法（最新金属学大系2）誠文堂新光社（1940）
32．仁　田　　勇：X線　共立社（1940）
33．高　橋　喜久雄：X線物理実験法　丸善（1941）
34．田　中　晋　輔：X線陰極線検査（金属材料検査叢書4）　常磐書房（1941）
35．仁　田　　勇・渡　辺　得之助：X線結晶解析法（化学実験学第I部、物理化学V）　河

出書房（1943）
36. 柿　木　二　郎：化学研究における電子線による研究法（化学実験学 6 ）河出書房（1943）
37. 吉　田　卯三郎・田　中　憲　三：X 線結晶学　三省堂（1943）
38. 田　崎　秀　夫：X 線　日本出版社（1947）
39. 宮　原　将　平：強磁性体論　自文堂（1947）
40. 久　保　輝一郎：X 線廻折による化学分析法　修教社（1947）
41. 三　宅　静　雄編：最近の電子廻折研究（1949）
42. 三　宅　静　雄：X 線の廻折　朝倉書店（1949）
43. 本　庄　五　郎：電子線回折（物性論叢書 2 ，実験技術 2 ）朝倉書店（1949）
44. 上　田　良　二：陰極線の回折（物性論叢書15）粒子線回折　朝倉書店（1950）
45. 桐　山　良　一・桐　山　秀　子：構造無機化学　I　共立出版（1952）
桐　山　良　一・桐　山　秀　子：構造無機化学　II　共立出版（1953）
桐　山　良　一・桐　山　秀　子：構造無機化学　III　共立出版（1954）
46. 三　宅　静　雄：電子線　岩波全書　181　岩波書店（1953）
47. 柿　木　二　郎：電子線回折(化学の領域　増刊15　最近の物理化学実験法(3)) 南江堂(1954)
48. 齊　藤　喜　彦：X 線結晶解析（最近の物理化学実験法，第 3 集）化学の領域増刊15（1954）
49. 久　保　輝一郎・加　藤　誠　軌：X 線回折による化学分析　日刊工業新聞社（1955）
50. 上　田　隆　三：X 線結晶解析法（工業物理学講座）日刊工業新聞社（1956）
51. 田　中　憲　三：表面電子回折（実験化学講座 4 ，固体物理化学）丸善（1956）
52. 水　渡　英　二・植　田　　夏：電子顕微回折法（実験化学講座 4 ，固体物理化学）丸善（1956）
53. 赤　松　秀　雄・高　橋　　浩：X 線粉末法の応用（実験化学講座 4 ，固体物理化学）丸善（1956）
54. 飯　高　洋　一：X 線回折装置（実験化学講座 4 ，固体物理化学）丸善（1956）
55. 渡　辺　得之助・齊　藤　喜　彦・島　田　　章：
結晶解析法（実験化学講座 4 ，固体物理化学）丸善（1956）
56. 角　戸　正　夫：X 線小角散乱法（実験化学講座4，固体物理化学）　丸善（1956）
57. 柿　木　二　郎：電子線回折(高分子実験学講座2，高分子の固体構造）共立出版（1958）
58. 仁　田　　勇編：X 線結晶学（上、下）丸善（1959，1961）

（B）（洋書，1960年以前）

1. Schönflies, A.M. : Krystallsysteme u. Krystallstruktur (1891)
2. Hilton, H. : Mathematical Crystallography (1903)
3. Groth, P. (ed.) : Chemische Krystallographie I ～V (1905～1919)
4. Ewald, P.P. and Hermann, C. : Strukturbericht I ～VII (1913～1939)
5. Bragg, W.H. and Bragg, W.L. : X-rays and Crystal Structure. (1915)
6. Niggli, P. : Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig (1919)
7. Wyckoff, R.W.G. : The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Group. Carnegie Inst. (1922)
8. Ewald, P.P. : Kristalle und Röntgenstrahlen (1923)
9. Wyckoff, R.W.G. : The Structure of Crystals. New York. (1924)
10. Bragg, W.L. : The Crystalline State. I. A General Survey (1933)
11. Compton, A.H. and Allison, S.K. : X-rays in Theory and Experiment. van Nostrnad

(1935)
12. Bragg, W.H., Laue, M. and Hermann, C. : International Tables for the Determination of Crystal Structures. (1935)
13. Bragg, W.L. : Atomic structure of minerals. (1937)
14. Evans, R.C. : An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge Univ. Press (1939)
15. Miller, W.H. : A Treatise on Crystallography. (1939)
16. Thomson, G.P. and Cochrane, W. : Theory and Practice of Electron Diffraction. (1939)
17. Buerger, M. J. : X-Ray Crystallography. John Wiley & Sons, Inc. (1942)
18. Zachariasen, W.H. : Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Wiley (1945)
19. Lonsdale, K. : Crystals and X-rays. G. Bell & Sons Ltd. (1948)
20. James, R.W. : The Crystalline State II, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. G. Bell & Sons, London. (初版1948, 1951)
21. Henry, N.F.M., Lipson, H. and Wooster, W.A. : The interpretation of x-ray diffraction photographs. Macmillan, London (1953)
22. Lipson, H. and Cochran, W : The Crystalline State III, The Determination of Crystal Structures : G. Bell & Sons, London (1953)
23. Klug, H.P. and Alexander, L.E. : X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. J. Wiley & Sons, N.Y. (1954)

(C) 日本人の書いた洋書

1. Ogawa, T. : Minerals of Japan. (日本鉱物誌の英訳)
2. Wada, I. : Beiträge zur Mineralogie von Japan. 1 ～ 5 号, (1905-1915)
3. Itoh, T. : Beiträge zur Mineralogie von Japan (Neue Folge I) (1935)
4. Itoh, T. : Beiträge zur Mineralogie von Japan (Neue Folge II) (1937)
5. Itoh, T. : X-ray Studies on Polymorphism. Maruzen (1950) ("Beiträge"の特別号)
6. Jona, F. and Shirane, G. : Ferroelectric Crystals. Pergamon Press, Oxford. (1962)
7. Profiles of Japanese Science and Scientists. Kodansha Ltd. (1970)
8. Kakudo, M. and, Kasai, N. : X-ray diffraction by Polymers. Kodansha Ltd and Elsevier Pub. (1972)
9. Jackson, K. A., Kato, N. and Mullin, J. B. (eds) : Crystal Growth, North-Holland, Amsterdam (1974)
10. Callomon, J. H., Hirota, E., Kuchitsu, K., Lafferty, W.J. and Maki, A. (eds.) : Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Landolt-Börnstein (1976)
11. Eliel, E.L. and Allinger, N.L (eds.) : Topics in Stereochemistry, vol. 10, Saito, Y. (p.p. 95-174). John Wiley, New York. (1978)
12. Saito, Y. : Inorganic Molecular Dissymmetry. Springer Verlag, Heidelberg. (1979)
13. Tadokoro, H. : Structure of Crystalline Polymers. Wiley-Interscience (1979)
14. Douglas, B.E. and Saito, Y. (eds.) : Stereochmistry of Optically Active Transition Metal Compounds. ACS Symposium Series 119, (1980)
15. Photon Factory Activity Report. KEK (1982/1983), (1983/1984), (1984/1985), (1986)
16. Engel, P., Matsumoto, T., Steinmann, G. and Wondratschek, H. : The Non-characteristic Orbits of the Space Groups. Oldenbourg, München (1984)
17. Hall, S. and Ashida, T. (eds.) : Methods and Applications in Crystallographic Computing.

Claredon (1984)
18. Hosoya, S., Iitaka, Y. and Hashizume, H. (eds.) : X-ray Instrumentation for the Photon Factory. Dynamical Analyses of Micro Structures in Matter. KTK/ Reidel (1986)
19. Callomon,J.H.,Hirota,E., Iijima, T., Kuchitsu, K. and Lafferty, W.J. (eds.) Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Landolt-Börnsteim (1987)
20. Iitaka, Y. and Itai, A. : Three-dimensional Structures and Drug Action. Univ. Tokyo Press (1987)

(D)結晶学（広義）の歴史に関する出版物

1．「思想」寺田寅彦追悼号（岩波書店）(1936.3)
2．仁　田　　勇：X線回折の50年，科学，31，470-475 (1961)
3．渡　辺　得之助：結晶解析装置の今昔，化学と工業，16，1169-1173 (1963)
4．三　宅　静　雄：日本における初期のX線結晶学，化学と工業，16，1166-1168 (1963)
5．仁　田　　勇：流れの中に　一科学者の回想，東京化学同人 (1973)
6．三　宅　静　雄：X線結晶学事始と日本，自然，8月号，48-56 (1973)
7．小　泉　菊　太：わが国におけるX線管の歩み　ソフテックス映像研究所 (1976)
8．日本物理学会編：日本の物理学史（上，下）東海大学出版部 (1978)
9．日本化学会編：日本の化学百年史　東京化学同人 (1978)
10．上　田　良　二：雑文抄 (1982)
11．西川先生記念会：西川正治先生　人と業績 (1982)
12．宮　田　親　平：科学者たちの自由な楽園　—栄光の理化学研究所—　文芸春秋 (1983)
13．加　藤　八　千　代：激動期の理化学研究所　共立出版 (1987)

(E) 結晶学の歴史に関する本

1．Bijvoet, J.M., Burgers, W.G. and Hägg, G. (eds.)
Early papers on diffraction of X-rays by crystals. I. Oosthoek's (1969)
Early papers on diffraction of X-rays by crystals. II. Oosthoek's (1972)
2．Ewald, P.P. (ed.) : Fifty Years of X-ray Diffraction. (1960)
3．Murata, Y. and Murakami, S. : Electron Diffraction 1927-1977 (1978)
4．Goodman, P. (ed) : Fifty Years of Electron Diffraction. (1981)
5．McLachlan, D. Jr. & Glusker, J.P. : Crystallography in North America. (1983)
6．Fujita, H. (ed.) : History of Electron Microscopes. (1986)

御寄付いただいた方々（敬称略）

味の素株式会社中央研究所
上野製薬株式会社
大阪曹達株式会社
九州日本電気株式会社
協和醱酵工業株式会社東京研究所
黒田精工株式会社
コロンビア貿易株式会社
サイテックリサーチ株式会社
三洋情報システム株式会社
三共株式会社
塩野義製薬株式会社研究所
株式会社島津製作所
株式会社裳華房
住友化学工業株式会社愛媛工場
武田薬品工業株式会社中央研究所
東京田辺製薬株式会社
中外製薬株式会社研究本部
東芝セラミックス株式会社中央研究所
株式会社豊田中央研究所
仁木工芸株式会社
日東化成株式会社
日本電子株式会社
日本電気株式会社
日本フィリップス株式会社
日本電波工業株式会社
株式会社日立製作所中央研究所
微生物化学研究会
藤沢薬品工業株式会社
マック・サイエンス株式会社
松下電器産業株式会社技術本部
ミズノ株式会社
三菱電機株式会社
三菱化成株式会社
株式会社村田製作所
明治製菓株式会社中央研究所
桃谷政順氏
吉富製薬株式会社
理学電機株式会社

年表1（X線一般及び結晶解析）

年号	世　界	日　本
1895	X線の発見(W.C.Röntgen)	
1912	結晶によるX線の回折(M.von Laue)	
	原子網面によるX線の反射(W.L.Bragg)	
1913	X線スペクトロメータ(W.H.Bragg)	結晶格子面によるX線の反射(寺田寅彦)
	NaClなど結晶構造の決定(W.L.Bragg)	繊維状，層状，粒状物質によるX線回折
	特性X線スペクトル(W.H.Bragg)	(西川正治)
	X線回折強度の表裏同等(Friedel)	
	原子の熱運動とX線反射強度(Debye)	
1915	フーリエ解析の可能性(W.H.Bragg)	空間群を利用する結晶構造決定(西川)
1916	粉末X線法(Debye-Scherrer)	
1917	X線回折の動力学理論(P.P.Ewald)	ざくろ石の結晶構造(西川)
1918	混晶によるX線回折の理論(Laue)	
1920		金属のX線的研究(西川，浅原源七)
		月長石などのX線分析(神津俶祐，遠藤)
1921	逆格子の利用(Ewald)	
1922	回転結晶法(Schiebold)	理研 西川研究室の発足
	空間群の表(Wyckoff)	
1923	イオン半径の表(Wasastjerna)	
1924	X線測角器(Weissenberg)	KBr-KCl 固溶体のX線分析(笹原俊雄)
		タリウム転移温度のX線的測定(浅原)
1925	フーリエ級数の利用(Duane)	
	原子構造因子の計算(Hartree)	
1926	振動結晶法の完成(Bernal)	ヨードホルムの結晶構造(仁田勇)
	反射強度の定量的取扱い(W.L.Bragg)	ペンタエリスリトルの結晶構造(仁田)
		長隙スリットラウエ法(吉田卯三郎)
1927	重原子法による構造決定(Cork)	結晶球儀(吉田卯三郎)
	回転対陰極X線管(Muller)	
1928	結晶化学の法則(Goldschmidt)	チオ尿素の結晶構造(Déming, 仁田)
	Strukturberichtの刊行(Ewald)	異常分散とZnSの半面像(西川，松川)
1929	イオン結晶構造の規則(L.Pauling)	液体によるX線回折(田中晋輔，辻)
1930		酸性白土のX線的研究(磯部甫，渡辺)
1932		繊維素のX線的研究(桜田一郎，淵野)
1933		タイカイト等の結晶構造(渡辺得之助)
		阪大 仁田研究室の発足
1934	パターソン関数(Patterson)	
	フーリエ求和の工夫(Beevers，Lipson)	$BaCa_2$(propionate)$_6$の解析(仁田，渡辺)
1936	ハーカー関数(Harker)	液体四塩化炭素のX線回折と分子の相互配置
	結晶構造因子の式の表(K.Lonsdale)	(仁田，渡辺)
	構造因子のチャート(Bragg-Lipson)	
1938	International Tablesの刊行	ペンタエリスリトルのフーリエ解析
	X線粉末図形による同定(Hanawalt)	(仁田，渡辺)
1939	電子密度の精密決定の試み(Brillら)	

年表（結晶解析）（つづき）

年号	世　　界	日　　本
1941	最小二乗法による精密化(Hughes)	
	ASTM粉末データのカード化	
1942	乱れた格子によるX線散乱(Hendricks-Teller)	
1944	プリセッション・カメラ(Buerger)	柔粘性結晶のX線回折(小田孜，渡辺)
1946	パンチトカードによる計算(Shafferら)	
1947	不等式法の導入(Harker-Kasper)	
	X－RACの建設(Pepinsky)	
	国際結晶学連合(IUCr)の創立	
1948	微分フーリエ法(Booth)	
1949	異常分散による有機絶対構造の決定	
	(Bijvoetら)	粉末回折図形の一般解法(伊藤貞市)
	反射強度分布の統計(Wilson)	結晶構造の乱れによる散漫散乱(松原)
	解析精度に関する統計的理論(Cruickshank)	学術会議結晶学研究連絡委員会の設立
	乱れ格子によるX線散乱(Jagodginski)	
1950		日本結晶学会創立
1951	パターソン関数の求像法(Buerger)	日本IUCrに正式加盟
	光学式フーリエ求和機(von Eller)	
	D－フーリエ法(Cochran)	層状不整格子のX線回折(柿木，小村)
1952	電子計算機の利用(Kendrew)	ノレルコ粉末回折計の導入(東大)
	ヘリクス構造によるX線の散乱(Crick-Cochranら)	回転対陰極X線発生装置(三宅，星埜ら)
		図解による不等式法(桜井帰一)
1953	位相決定への統計法の導入(Hauptman-Karle)	電子求像機(野口照雄)
		圧電気検出装置(飯高洋一)
1954		異常分散による錯塩の絶対配置(斉藤)
1955		Ps(u)関数の導入(岡谷，斉藤)
		X線回折による化学分析(久保輝一郎)
1956	異方性熱振動の取扱い(Cruickshank)	ワイセンベルグカメラの国産(秦)
	対称心のない場合の重原子法(Perutz)	
	中性子回折による結晶解析(Bacon)	計数管による単結晶X線解析(飯高)
1957		フーリエ求和用ストリップ(小林理研)
		リレー計算機の利用(飯高，桜井)
1958	Mercury，Pegassusなどの利用(英国)	
1959		PC-1による結晶解析計算(飯高，桜井)
1961	Linear Diffractometer(Arndt)	NEAC2203による最小二乗法(大崎)
1963	Symbolic addition法(Karle, Karle)	計算機制御による単結晶回折計(岡谷)
		京都大学原子炉実験所の開設
1966		東京大学計算機センター共同利用開始
1967		UNICSプログラムシステムの刊行
1970	MULTANの出現(Woolfsonら)	
1972	Cambridge 結晶データファイル公開	結晶学国際会議(第9回)を開催(京都)

年表2（鉱物関係）

1596		「本草綱目」に金石類161種の記載(李時珍)
1669		面角一定の法則(N.Steno)
1800頃		有理指数の法則(R.J.Haüy)
		「雲根志」(鉱物の記載)(木内石亭)
1808		晶帯の法則(C.S.Weiss)
1824		斜交軸の導入(C.F.Naumann)
		3次元の規則的配列よりなる結晶格子(L.A.Seeber)
1830		32晶族の存在の証明(J.F.C.Hessel)
1832		「雪花図説」(土井利位)
1839		結晶記述の近代的手法の確立(W.H.Mueller)
1849		ブラベ格子(A.Bravais)
1867		晶族決定理論の完成(A.Gadolin)
1873	明6	東京開成学校で鉱物の結晶について講義(K.Schenck)
1877	10	「金石識別表」(和田維四郎)
1879		第一種の対称操作のみからなる空間群の導出(L.Sohncke)
1885	18	「鉱物学初歩」(小藤文次郎)
1887		32晶族の群論的取扱い(B.Minnigerode)
1888	20	カイチョウ石結晶の測角(菊池安)
1890ごろ		空間群の理論(E.S.Fedorov),(A.Schoenflies),(W.Barlow)
1904	37	「日本鉱物誌」の初版発行(和田維四郎)
		「Minerals of Japan」(同上訳)(小川琢治)
1905	38	「Beitrage zur Mineralogie von Japan」の創刊(和田)
1912		東北大学地質学鉱物学教室の創設
1916	大5	「日本鉱物誌」改訂版(神保小虎，滝本鐙三，福地信世)
1923		氷長石，月長石の閃光に関する研究(神津俶祐)
1924		複円測角器の導入(伊藤貞市)
1928		日本岩石砿物砿床学会の創設
1933	昭8	「砿物のX線現象」(岩波講座)(神津，高根勝利)
1935		「斜方輝石の対称について」(伊藤の問題)(伊藤貞市)
1935-41		「本邦鉱物図誌」Ⅰ～Ⅳ(伊藤貞市)
1938		双晶空間群の提唱(伊藤貞市)
1947		「日本鉱物誌(上)」(伊藤，桜井欽一)
1950		「X-ray Studies on Polymorphism」(伊藤貞市)
1952		日本鉱物学会の創立(日本地質学会の部会として)
1956		国際鉱物学連合(IMA)の設立
		人工鉱物討論会の発足(日本化学会東海支部の部会として)
		ADP(Ammonium Dihydrogen Phosphate)委員会の発足
1959		空間群論の拡張Ⅰ(定永両一)
1960		ADP委員会から応用物理学会・結晶工学研究会となる
1963		空間群論の拡張Ⅱ，結晶混群(定永)
1968		回折対称の上昇(定永，武田弘)
1970		日本におけるIMA総会
		応用物理学会・結晶工学分科会に改組

年表3（X線物理）

1912	結晶によるX線回折の運動学理論(M.von Laue)
1914	X線消衰効果の理論(C.G.Darwin)
1916-7	X線回折の動力学理論(P.P.Ewald)
1921	消衰効果の実験的研究(W.L.Braggら)
1928	X線回折におけるフリーデル則の不成立(西川正治，松川久司)
1930	2軸X線分光計による反射曲線の測定，研磨の効果(向坂義太郎)
1931	X線回折の動力学理論(M.von Laue)
	X線消衰効果の実験，温度勾配を与えた水晶板(向坂，数元伊之助)
1931-4	水晶発振子における圧電振動モードの決定(西川，向坂，数元)
1933	X線消衰効果の実験，外力を加えた試料(福島栄之助)
1935-6	水晶板内強度分布の2次元的測定(福島ら)
1940	X線の異常透過の発見(G.Borrmann)
1941	水晶板に強電場を長時間かけた時のX線反射強度の増大(柿内賢信)
1941-7	ロッシェル塩からのX線反射強度における温度，電場，応力の影響，ドメイン構造の発見(三宅静雄)
1943	水晶発振子からのX線反射のストロボ的測定(兼松陽平，和田八三九)
1954-6	水晶研磨面の境界におけるX線反射強度の異常(福島，加藤)
1955	完全結晶によるX線反射の積分強度式(加藤範夫)
1958	Lang法の開発・転位の観察(A.R.Lang)
1959	X線トポグラフによるペンデル干渉縞の観察(加藤，Lang)
	結晶中のX線エネルギーの流れに関する理論(加藤；Ewald)
1959-68	非対称ブラッグ反射を利用する超精密角度測定(高良和武ら)
1960-8	X線回折の球面波理論(加藤)
1962	シリコン単結晶中における積層欠陥の観察(高良和武，吉松満)
1962-9	入射波，反射波の複素振幅に関する連立偏微分方程式(高木佐知夫)
1963-4	歪みをもつ結晶の動力学的回折理論(加藤)
1964	ダイヤモンド中の板状欠陥に起因する散漫散乱X線トポグラフの観察(高木ミエ子，Lang)
	異常分散効果を利用する180°分域の観察(新関暢一ら)
1966	X線トポグラフによる反強磁性体結晶NiO，CoOの磁区の観察(下村保光ら)
1968	X線用ビジコンカメラを用いるX線トポグラフのその場観察(千川純一ら)
1972	運動学的回折強度の差による分域壁像の観察(鈴木茂雄，高木ミエ子)
1976	消衰効果の新しい理論(加藤)

年表4（電子回折）

1927	Ni単結晶による低速電子回折(C.J.Davisson, L.H.Germer)
	金属多結晶薄膜による高速電子回折(G.P.Thomson)
1928	雲母薄膜による菊池パターンの発見(菊池正士)
	閃亜鉛鉱などの劈開面による反射高速電子回折(西川正治，菊池)
	電子回折の動力学理論(H.Bethe)
1929	結晶粉末からのデバイ環(武藤俊之助，山口太三郎)
1930	ガラス上のAg薄膜によるデバイ環(松川久司，篠原健一)
1930-2	電子線屈折効果による結晶内部電位の測定(山口)
1932-3	Betheの動力学的回折理論による菊池像の解析(篠原)
1933	菊池バンドにおける強度反転の観察(松川，篠原)
	閃亜鉛鉱へき開面による鏡面反射電子像の強度異常(菊池，中川)
1935-9	金属・合金表面の初期酸化や腐蝕の研究(三宅静雄)
1939	Theory and Practice of Electron Diffraction(G.P.Thomsonら)
	収斂電子線による回折像(W.Kossel, G.Moellenstedt)
1940-2	金属蒸着膜におけるエピタクシャル層の研究(上田良二)
1943	電子回折研究会の発足(上田，三宅の呼びかけ)
1943-54	菊池・中川の発見した鏡面反射におけるNon-Bragg極大の解明(三宅，高良，高木ミエ子)
1943-55	電子回折におけるフリーデル則の違反(三宅，上田，高良和武)
1944	わが国最初の気体電子回折装置(上田，森野米三)
1947-54	多重屈折に起因する回折斑点の分裂(本庄五郎，美浜和弘)
1948-53	小多面体結晶における多重屈折の動力学理論(加藤範夫)
1949-58	熱振動する結晶内原子による電子散乱の動力学理論(高木佐知夫)
1950-54	電子回折における異常透過及び異常吸収(本庄，美浜)
1950-55	菊池像の強度分布の理論(飼沼芳郎)
1951	超高分解能電子回折装置(上田)
	モアレ縞の発見(光石知国，長崎博男，上田)
1953	万能電子回折顕微鏡(田中憲三，橋本初次郎)
	回転セクター付気体電子回折装置(井野正)
1953-57	同時反射の実験と動力学理論(神戸恭三郎，三宅)
1953-57	電子線の異常吸収を含む動力学理論(吉岡英)
1954	二重屈折による斑点の分裂(上田，市ノ川竹男，深野泰茂；橋本)
1955	結晶像における等厚干渉縞の解析(日比忠俊，神戸恭三郎，本庄)
1957	転位像の観察(Hirsch)
	結晶モアレによる転位像の観察(橋本，上田)
1958	規則合金における長周期格子像の撮影(小川四郎，渡辺伝次郎，渡辺宏，菰田孜)
	モアレ模様のコントラストおよび原子位置との関係(橋本，内貴俊夫，万波通彦)
1959	電子波の多重散乱の理論(藤原邦男)
1959-60	行列形式の多波理論(藤本文範)
1961	ディラック方程式にもとづく電子回折の動力学理論(藤原)

年表5（電顕）

1931	最初の電子顕微鏡写真(M.Knoll, E.Ruska)
1936	Metropolitan-Vickers-AEI EM-1(20kV, $>10^4$ Å)
	Emission type電顕の試作(菅田栄治, 日比忠俊)
	三段レンズ電顕の開発(H.Boersch)
1938	細菌の電顕像の発表(M.v.Borries, E.Ruska)
1939	商品としての電顕の登場(シーメンス社UM100(100kV,70Å))
	学振第10常置委員会 第37小委員会の発足(瀬藤象二)
	我が国最初の電顕(菅田, 東昇)
1940	東芝No.1発表, RCA EM-A発表
1941	日立HU-1, 電試試作品, 東芝No.2, 東大TU-No.1発表
	10,000～20,000倍の写真の発表つづく
	RCA EM-B(45kV, 200Å)
1942	超電子顕微鏡(Ardenne)の日本語版の出版
	等傾縞の観察(R.D.Heidenreich)
	日立HU-2(50kV,50Å)を発表
1943	等厚干渉縞の観察(Kinder)
	フレネル回折縞(H.Boersch)
1946	島津SM-1(40kV, 30～50Å)を達成
	Metropolitan-Vickers-AEI EM-2(50kV,100Å)
1947	日本電子試作品DA-1を発表
	制限視野回折の導入(J.B.LePoole)
1948	Carl Zeiss EM-7(50kV, 20Å)
1949	電子顕微鏡学会創立
	電顕の結像に関する理論(Scherzer)
	日本電子JEM-1(回折併用)(50kV, 30Å)
	Philips商用電顕 EM-100(100kV, $<$50Å)
	金属実物薄膜の観察(R.D.Heidenreich)
1952	高分解能電子顕微回折装置の試作(三宅, 上田, 日立)
1953	明石製作所 SUM-80(80kV, 50Å)
1955	汎用電顕が(100kV, 10Å)のレベルに達する
1955～8	300kV電顕の開発(島津)
1956	結晶格子像(11.9Å)の観察(J.W.Menter)
1962	ツールーズ超高圧電顕(1500kV)の完成
1963	金(111) 格子像(2.35Å)の観察(日立, 日本電子)
1962～4	500kV電顕の開発(金材技研-島津, 名大-日立)
1966	1,000kV電顕の完成(日本電子, 日立)
1968	輝度の高い電界放射型電子銃の研究開始(日立)
1970	3,000kV電顕(4.6Å)の完成(阪大-日立)
	分析用電顕 JEM-100Bの出現(日本電子)
1978	格子像 0.62Åの観察(日立)
	電子線ホログラムの撮影(日立)

年表6（中性子回折）

1932	中性子の発見(J.Chadwick)
1943	中性子断面積の測定(木村一治，橋口隆吉)
1945	米国初の中性子分光器
1955	日本原子力研究所(原研)の設立，JRR-2建設の決定
	JRR-2に中性子回折装置の設置を決定
1957	中性子回折小委員会(学術会議 結晶学研究連絡委員会)の設立
1960	JRR-2 試験運転開始(2～3MW)
1961	粉末用回折装置(原研)
	2軸分光器(中性子偏極装置付)(通研)
	3軸分光器(物性研)
	国際磁気学結晶学会議(京都)—中性子分科会
1963	京都大学原子炉実験所(KUR)の設置
	構造解析用分光器を建設，1台は偏極中性子の利用可能
1964	KUR 5MW(定格熱出力)を達成
	JRR-2 最高出力10MWを達成
1965	JRR-3にTOF分光器(原研)
	偏極中性子分光器(物性研)
	4軸型分光器(物性研)
1966	米国に高中性子束原子炉建設
	HFBR(BNL)，HFIR(ORNL)
	ヨーロッパ共同のILL研究所設立
	文部省科学研究費による総合研究班を初めて結成
	東北大学原子核理学研究施設(核理研)の新設
1968	東北大学にパルス中性子源による回折実験装置
1969	小型4軸分光計(物性研)
1970	物性研に中性子回折部門が新設(平川金四郎，伊藤雄而)
	JRR-2に東北大学の分光器(石川義和)
1971	JRR-3に東北大金研の偏極中性子分光器(渡辺浩，山口泰男)
1972	物性研分光器の更新
1975	京都大学原子炉実験所第2号炉の政府承認
1980	高エネルギー物理学研究所に中性子回折設備
	日米科学研究協力事業による本格的な協力研究
1986	日英協力事業(パルス中性子回折)

人名索引

（あ）

阿知波　紀　雄……288
阿　閉　正　夫……116, 259, 309
阿　部　秀　夫……240
阿　部　隆　治……252
相　神　外司郎……264
相　川　信　之……239, 265
相　津　　敬……198
相　原　茂　夫……139
藍　原　有　敬……253
青　　武　雄……263
青　木　克　之……70, 143, 275
青　木　貞　雄……237
青　野　正　和……211
赤　堀　四　郎……60
赤　堀　　宏……137, 171
赤　松　秀　雄……238, 285
秋　光　　純……239, 251
秋　本　俊　一……83, 280, 134, 135
秋　山　盛　雄……149
明　山　正　元……163
朝　日　孝　尚……272
浅　井　健次郎……157, 257
浅　田　栄　一……170, 334
浅　野　荘一郎……164
浅　野　　肇……89, 237
浅　原　源　七……10, 274
浅　沼　　満……233
旭　　健　一……275
芦　田　玉　一……57, 62, 68, 71, 139, 156, 181, 215, 255, 259, 281, 332
東　　健　策……261
東　　昇……164
天　野　嘉　次……261
雨　宮　慶　幸……148, 159
網　崎　孝　志……141
綾　部　　直……163
有　井　達　夫……254
有　住　徹　弥……240
有　山　兼　孝……310
有　山　正　孝……40
粟　原　敏　治……245
安　達　健　五……88, 97
安　藤　正　海……31, 47, 240, 278, 287
安　藤　義　則……253
安　藤　弥　彦……268
安　中　正　一（旧姓：間宮）……31, 249

（い）

五十嵐　信　行……211, 245
五十嵐　真　澄……49
井　野　　正……49, 252, 253, 264
井　野　正　三……40, 89, 238, 276, 209, 211
井　上　直　久……211
井　上　善三郎……284
井　上　正　敏……266
井　上　幸　信……236
井　川　博　行……243
井　口　洋　夫……279, 285
井　村　　徹……156, 214, 253, 255
伊　賀　祐　一……141
伊　勢　典　夫……150, 257
伊　藤　英　司……135
伊　藤　　翼……285
伊　藤　　順……129
伊　藤　順　吉……86
伊　藤　貞　市……5, 15, 52, 82, 126, 127, 128, 129, 130, 169, 170, 239, 241, 242, 257, 296, 299, 306, 309
伊　藤　徹　三……76, 181, 182, 238, 250, 275, 285, 288
伊　藤　正　時……248, 275

伊藤正久……275
伊藤雄而……45, 151, 277
伊藤一夫……220
衣幡晃一……57, 245
飯泉仁……286, 287
飯島欣哉……50, 249
飯島孝夫……49, 233, 238, 250
飯島澄男……38, 85, 202, 211, 255
飯田厚夫……31, 240
飯田修一……113
飯高一郎……22, 274
飯高洋一……15, 57, 61, 140, 143, 146, 158, 174, 180, 181, 239, 242, 290, 311, 333, 334
飯塚英策……147, 251
飯村康紘……275
池田拓郎……180
池中徳治……141
池野進……253
石井八万次郎……5
石井深雪……180
石川稚佳子……141
石川哲也……31
石川博……147
石川義和……44, 88, 117, 234
石黒孝……244, 251
石坂正綱……242
石沢伸夫……334
石田宏一……244
石田興太郎……29, 35, 47, 241, 250
石田寿昌……57, 144, 266
石田秀信……31
石塚和夫……34, 85
石塚哲夫……211
石野又吉……256
石橋善弘……253
石原初太郎……5
石政勉……101
泉隆俊……148, 159, 174
泉富士夫……284
和泉義信……150, 233
磯野清……275
磯部光正……284
磯前誠一……245
板井昭子……58, 182, 242
一宮彪彦……35, 211, 254
一色貞文……169
市川禎彦……211
市川禎宏……40, 89, 276
市川昌和……211
市川新松……255
市川渡……255
市田光……238
市ノ川竹男……35, 121, 228, 246, 252, 253
逸見千代子……268
逸見吉之助……267, 268
稲垣道夫……253
犬塚英夫……6, 127, 128
猪子洋二……149
今井直哉……246, 247
岩井津一……83, 136, 170, 171, 242, 245, 363
岩崎重三……5
岩崎博……101, 276, 291
岩崎準……54, 75, 76, 180, 181, 259, 275, 279
岩崎不二子……57, 180, 249
岩崎万千雄……49
岩崎裕……195, 198
岩住俊明……236
岩田深雪……76
岩田豊……288
岩永政也……219
岩橋和幸……140
岩本振武……72
岩本信也……263
岩柳茂夫……149, 275

（う）

宇梶剛……49
宇田川重和……138, 334
宇田川重行……242
宇田川康夫……286

宇野良清……78, 250
上江州由晃……247
上田幾彦……180, 181, 273
上田健夫……257
上田隆三……14, 120, 152, 246, 293
上田良二……22, 34, 49, 109, 161, 162, 174, 187, 200, 201, 202, 209, 224, 238, 252, 273, 293, 296, 297, 311, 323, 346, 351
植寛素……237
植木龍夫……69, 149, 180, 215, 260, 262, 281
植田夏……34, 221, 257
潮真澄……253
内田朗……245
内田登喜子……250
内田直也……197
梅垣嘉治……269, 333
梅野正隆……261
浦上澤之……29, 47, 241, 266
浦部和順……243

（え）

江口鐵男……272
江橋節郎……147, 290
枝本勇雄……15, 152, 234
遠藤将一……135
遠藤美寿……14, 235
遠藤久満……261
遠藤康夫……235
遠藤幸雄……334

（お）

小川雨田雄……6
小川和英……259, 262
小川和子……180
小川恵三……143
小川四郎……15, 22, 38, 88, 92, 101, 109, 209, 238, 241, 276
小川泰……237
小川周一郎……211
小川建男……194
小川琢治……5
小川智哉……188, 249, 293
小倉哲也……71
小澤徹……239
小田孜……14, 56, 259, 265, 309
小野鑑正……16, 272
小野周……290
小野澄之助……8, 79, 146, 348
小野田みつ子……284
小野塚喬……105
小野寺利浩……198
小橋正喜……262
小原誠……164
尾上守夫……194
越智宏……139
越智勇一……324
生越久靖……141
織田三郎……16
大井俊一郎……264
大石宏文……141
大江二郎……12, 348
大川章哉……188, 249, 293, 357
大河内正敏……12
大河原六郎……260
大久保準三……164, 235
大久保賢一……245
大胡……69
大崎健次……14, 56, 62, 68, 179, 180, 257, 258, 259, 361
大幸甫……48
大沢與美……15, 107
大島広行……149
大島忠平……211
大嶋健一……89, 237, 254
大嶋隆一郎……109
大隅一政……54, 239
大岳望……279
大塚和弘……109, 237, 240, 263
大塚信雄……90, 243
大塚良平……247
大槻信夫……155

大槻義彦……29, 35, 247
大槻樵夫……173
大友惇……193
大西勲……250
大庭卓也……105
大野俊之……244
大野和郎……278
大橋達夫……258
大橋晴夫……285
大橋裕二……69, 72, 76, 180, 245, 248
大原儀作……188, 193, 301
大場茂……76, 182, 248, 285
大政正明……180, 236, 239
大村能弘……33
大森啓一……126, 235
大屋正吉……15
大山哲雄……104
大日方一司……15, 169
太田陸奥雄……264, 268
太田裕子……180
岡邦雄……347
岡小天……292
岡二朗……268
岡宗雄……109, 263
岡崎篤……44, 105, 116, 273
岡下英男……219
岡田健吉……87
岡田健二……181
岡田利弘……273
岡田正和……269
岡部俊夫……256
岡部亘雄……260
岡村誠三……257
岡村富士夫……181, 239, 284, 334
岡本健一……236
岡本浩一……35
岡本哲彦……112, 268
岡本尚機……90
岡本佳男……69
岡谷美治……68, 75, 121, 182, 259, 309
沖憲典……106
奥田省吾……261
奥野源次郎……256, 261
奥山健二……147, 249, 282
桶谷繁雄……22, 90, 243
落合……343
長我部信行……211, 245
長村光造……257
恩地勝……211

（か）

甲斐泰……58, 69, 140, 181, 260, 285
可知祐次……88
名務芳樹……243
加藤益……261
加藤克夫……138, 284
加藤誠軌……137, 138, 170, 178, 243, 334
加藤敏郎……241, 271, 272
加藤信義……164
加藤範夫……23, 27, 32, 34, 46, 156, 182, 187, 214, 238, 252, 253, 266, 290, 292, 293, 303, 321, 357
加藤好博……265
飼沼芳郎……21, 35, 156, 209, 252, 346
墻内千尋……202, 266
柿内賢信……20, 43, 86
柿木二郎……16, 22, 32, 50, 79, 109, 170, 238, 258, 264, 307, 348, 359
柿谷悟……269
角戸正夫……57, 62, 68, 71, 83, 139, 147, 150, 174, 181, 214, 259, 260, 266, 280, 291, 333
角替靖男……141
角野浩二……276
郭末若……310
蔭山博之……69
笠井完……164, 227

笠井暢民……58, 68, 140, 147, 150, 260, 282
笠野裕修……272
笠見和代……180
葛西定治郎……173
柏瀬和司……157, 244, 253
柏野節夫……59, 267
柏原泰治……254
梶谷剛……89, 276
梶原節夫……109
春日部進……201
糟谷忠雄……113
片岡幹雄……149
片川武……29, 253
片田欽也……50, 264, 266
片野進……287
片山信夫……6, 127, 239, 241
片山正夫……11, 274
片山忠二……182
勝部幸輝……57, 68, 140, 180, 266, 281, 282, 283
桂木久雄……44
兼松陽平……20
金沢秀夫……33
金丸文一……259, 263, 334
金子元三……147, 233
金森弘雄……245
甲千寿子……57
上垣戸修己……252
上條長生……265
上村みどり……58
神田貞之助……86
神谷芳弘……37, 46, 209, 252
神谷和秀……62
神谷信夫……141, 275
神戸謙四郎……309
神戸恭三郎……24, 34, 244
鴨川浩……23, 297
茅誠司……43, 112, 188, 233, 277, 323
川合良一……267
川井直人……134, 261
川口信一……71
川口健美……265
川田功……138, 239, 284, 366
川辺秀昭……261
川村隆明……40, 211
川面博司……250
河合七雄……263
河合平司……292, 293
河嶋千尋……242
河田末吉……256
河田洋……245
河津璋……210
河原昭……239, 241, 268
河野重昭……180, 181
河野広志……88
河村雄行……135, 268
河村幹雄……136

（き）

木内石亭……4
木下勇……264
木下是雄……210
木下幸夫……71, 143
木下季吉……339, 342
木原国昭……54, 255
木舩弘一……105
木股三善……236
木村一治……23, 45
木村克美……49
木村雅男……49, 233, 253
木村嘉孝
紀隆雄……268
紀本和男……23, 200, 209, 252
喜多源逸……274
帰山亮……301
橘川淳一……141
菊田惺志……31, 47, 157, 211, 240, 241, 287, 289, 290
菊地實……90, 243
菊池正士……21, 35, 160, 238, 272, 274, 293, 295, 297, 341
菊池安……4

北川康行……282
北島貞吉……272
北野保行……102, 269
北浜克熙……181
北村一泰……145
北村則久……244
北村雅夫……257
清浦雷作……242
清野節男……234
清山哲郎……272
桐山秀子……259, 263
桐山良一……14, 56, 82, 120, 195, 259, 263, 309

（く）

具　廷会……56, 76
工藤　博……237
工藤康弘……135, 239
久司佳彦……264, 269
久保輝一郎……16, 79, 137, 138, 146, 150, 169, 170, 171, 242, 258, 333
久保昌二……49
久保ミヱ子（高木）……23, 209
久保亮五……200
久米昭一……135
草地　功……268
楠　隆……90
楠　美智子（旧姓：豊島）……243
楠木正巳……140, 281
楠本健次……264
朽津耕三……49, 181, 238, 251, 253
国富　稔……188, 193, 301
國富信彦……44, 258, 276, 286
熊尾章宏……266
熊谷寛夫……86
熊倉成和……180
熊沢峰夫……134, 135
熊田明生……198
栗山昌郎……90, 278
栗山捨三……272
栗山秀夫……253
黒田登志雄……187, 234, 249
黒田晴雄……60, 238, 290
黒田玲子……72
黒田泰弘……137
黒谷壽雄……70, 73, 264
桑野範之……106
桑原茂也……16, 268
桑原辰雄……136

（こ）

小泉光恵……263
小木曽基弐……35
小坂丈予……136
小崎　茂……156
小島公平……15, 170, 256, 258
小島誠治……237
小島丈児……269
小谷正雄……113, 310
小出重直……195
小寺　明……49
小寺悦子（旧姓：岸田）……264
小寺士郎……244, 264
小藤文次郎……3, 238
小藤吉郎……134, 138, 239, 263
小藤　甫……256
小橋　豊……292
小中重弘……50, 233
小西　孝……147
小沼茂樹……249
小林昭子……76, 238
小林恵之助……85, 164, 218, 257
小林一介……157
小林速男……60, 250
小林采男……292
小林公子……181, 275, 285
小林国男……209, 244
小林謙三……121, 246, 247
小林禎作……187, 234
小林雅通……16, 80, 258
小牧研一郎……241
小松計一……147
小宮山好道（旧姓：谷戸）70, 251, 264

小村幸友……32, 76, 101, 259, 264, 269
小山泰正……244
小山裕三……62, 71, 181, 264
好村滋洋……149, 269, 286
呉　祐吉……16, 79, 146, 170, 251, 258, 295
神津俶祐……14, 82, 126, 235, 296, 299, 352
河野省正……211
高良和武……16, 23, 30, 34, 46, 148, 155, 157, 159, 215, 240, 241, 252, 273, 287, 289, 292, 304, 305, 323, 357
古賀逸策……194
古我知峯雄……266
五弓勇雄……240
国府俊一郎……149
後藤英一……180
後藤鉀二……310
後藤芳彦……40
郷原寿一……254
菰田　孜……38, 84, 225
是川正顕……239, 257, 309, 365
近衛文麿……292
近藤清治……136
近藤宗夫……147
近藤連一……242
今野美智子……248, 285

（さ）

佐川真人……103
佐川　敬……234
佐佐木行美……72, 238
佐々木教祐……140, 181
佐々木　聡……182
佐多敏之……246
佐藤　衛……281
佐藤孝二……188, 292, 293
佐藤史郎……155
佐藤進一……32, 108, 157, 234, 263
佐藤昭一……121, 279
佐藤友宏……145, 147
佐藤能雅……141, 242
佐藤亮策……164
佐分利敏雄……109
佐分利信介……268
佐山好弘……209
斉藤信彦……293
斎藤　肇……301
斎藤弥八……254
斉藤嘉夫……266
齊藤喜彦……14, 54, 57, 60, 62, 70, 76, 83, 248, 259, 264, 277, 285, 309, 311, 322, 323, 331, 333
坂　貴……253
坂井利夫……278
坂井　渡……272
坂口健一……282
坂田　誠……254
坂東佐知子……282
坂本正誠……44, 116, 286
坂本義雄……13, 54, 269
坂部貴和子……140, 253
坂部知平……62, 140, 143, 156, 181, 253
坂牧俊夫……278, 285
坂柳義巳……237
阪田巻蔵……265
榊　米一郎……164, 224, 226, 255
目　武雄……73
崎川範行……243
向坂義太郎……11, 19, 248, 274, 348, 349, 356, 357
作道恒太郎……237
桜井郁子……275
桜井帰一……14, 56, 82, 258, 259, 265, 309, 360
桜井醇児……269
桜井敏雄……58, 60, 76, 83, 139, 145, 174, 179, 180, 181, 242, 251, 275, 285
櫻井利夫……280

桜田一郎……79, 146, 170, 257, 274, 295
笹川久吾……164
笹田義夫……57, 62, 69, 71, 144, 180, 215, 245, 259, 280, 182
笹原俊雄……12
定永両一……15, 43, 53, 82, 128, 170, 179, 239, 283, 319, 321, 323, 324, 333
里洋……97, 107
猿渡正俊……197
沢入明弘……245
沢岡昭……261
沢口悦郎……121, 244
沢田正三……122
沢田昌雄……15, 170, 256, 258, 295
沢田弘貞……128
澤本紘……135
三本木孝……233

（し）

清水謙一……90, 108, 263
清水武雄……164
清水紀嘉……211, 245
清水正徳……79, 147
志賀武彦……6
志水隆一……261
志村繁隆……12, 136, 170, 173, 240, 260, 360
志村義博……155, 173, 213, 359
塩崎洋一……121, 233
塩尻詢……202, 266
塩野良之助……182, 259, 309
重藤芳雄……334
七里公毅……253, 264
篠田軍治……15, 170, 217, 256, 257, 261, 295
篠原健一……16, 21, 273, 275, 293, 346
芝彦一……12
柴田栄一……269
柴田周三……49, 248
柴田雄次……70
渋谷巌……44, 87, 121, 279, 288
島敞史……272
島内武彦……333
島内浩喬……57, 245
島岡公司……121, 124, 244, 266, 279
島田章……57, 68, 180, 259, 264, 364
島津源蔵……217
島津新一……15, 164, 256
島村薫……268
嶋崎吉彦……239
嶋崎重一……256
下司和男……286
下村保光……47, 263
下村理……135, 284
下村義治……269
正田篤五郎……239
庄司彦六……108, 255
庄野安彦……135
植寛素……237
白井俊二……23, 209
白石和男……90, 243
白川勇記……112
白木健一……196
白根元……116, 121, 195, 309
城始勇……62
素木洋一……242
新谷隆一……56, 261
新中康弘……271
進藤大輔……39
神保小虎……4
神力喜一……243

（す）

数元伊之助……11, 19, 348, 356, 357
須藤俊男……6, 83, 128, 170, 239, 299
寿栄松宏仁……236
水渡英二……218, 257, 324

末永勝二……14
末野重穂……236, 239
末野悌六……135, 283
菅義夫……23
菅田栄治……164, 261
菅原洋子……275
苣木浅彦……272
杉晴夫……148
杉井清昌……195
杉浦孝三……137
杉浦精治……255
杉浦義一……252, 253
杉浦義勝……227
杉尾成俊……141, 144
杉田吉充……256
杉田愃……198
杉野弘……141
杉原耿雄……282
杉山隆二……6
鈴木カルロス……31
鈴木邦夫……278
鈴木啓介……60, 265
鈴木三郎……275
鈴木和郎……44, 121, 244
鈴木謙爾……89, 276
鈴木茂雄……46, 122, 159, 209, 245
鈴木重夫……164, 227
鈴木達朗……261
鈴木俊明……90, 243
鈴木俊治……266
鈴木弘茂……242, 283
鈴木皇……32, 78, 241, 250
鈴木平……89
鈴木秀次……108
鈴木哲郎……109, 237
砂川一郎……126, 187, 235, 302, 303
住友吉佐衛門……111
住吉義博……253

（せ）

瀬戸恒夫……148
瀬藤象二……164, 298, 223, 227
関集三……14, 56, 87, 123, 260, 265
関井宏……39
関戸信吉……15, 107
関崎正夫……256
千田斉……256

（そ）

副島吉雄……261
宗宮重行……242

（た）

田賀井篤平……239
田賀井秀夫……242
田口稲男……14, 56, 80, 173, 259, 265, 309
田久保実太郎……257, 299
田崎秀夫……16, 23, 268
田路和幸……286
田嶋桂子……148
田所宏行……16, 56, 80, 258, 259
田中勲……141, 233, 282
田中京子……209, 245
田中憲三……15, 22, 36, 43, 162, 169, 218, 256, 257, 271, 295
田中清明……76, 182
田中信夫(1)……139, 181, 245, 261, 262, 281
田中信夫(2)……254
田中晋輔……15, 256, 257, 260, 295
田中秀洋……148
田中通義……39, 234, 244
田中正治……144
田中嘉穂……257
田仲二朗……58, 156, 253
田丸卓郎……342, 343
田村今男……109
田村千尋……57, 62, 144

田村初江……262
多賀　徹……64, 257
多賀谷正義……260
多田　潔……164
大門信利……253
大門　寛……238
高木佐知夫……23, 29, 35, 46, 241, 250, 290
高木貞治……353
高木　秀……113
高木ミヱ子（旧姓：久保）……34, 46, 121, 157, 159, 244, 292
高木　豊……44, 113, 121, 253
高木義人……57, 61, 180, 259, 265
高木幹雄……194
高須新一郎……239
高根勝利……14, 82, 126, 235
高野幸雄……53, 128, 239, 241
高野幸男……240
高野常広……68, 139, 144, 180, 281, 282
高橋　研……245
高橋喜久雄……169
高橋健治……141
高橋　昇……23
高橋重敏……49, 163
高橋泰洋……258
高橋秀夫……35
高橋秀俊……49, 180
高橋恒夫……47
高橋敏男……211, 240, 280, 287
高橋　暁……256
高原　靖……194
高間俊彦……157, 234
高村仁一……257
高村正治……261
高嶺俊夫……342
高柳邦夫……202, 209, 244
高柳素夫……272
滝本みどり……245
瀧　貞男……193
瀧本鐙三……4
竹内耕造……13, 172
竹内　栄……108
竹内慶夫……15, 53, 82, 128, 135, 170, 180, 239, 251, 291, 311, 333, 334, 366
竹下俊雄……164
竹田精治……102
竹田武弘……253
竹中章郎……58, 69, 144, 245, 265
竹村松男……255
武上善信……69
武沢和義……234
武田　弘……54, 128, 135, 181, 239, 241
武田泰宏……145
武田秋津……193
唯木次男……109
只野文哉……162, 164
立木　昌……97
辰本英二……112, 268
谷　克彦……54
谷　久也……69
谷　安正……164
谷口友彦……265
谷口雅男……243
谷崎茂俊……121, 271
谷城康真……245, 211
種橋清志……90, 243
種村　栄……253
俵　国一……10
団野隆暲……250

（ち）

千賀芳雄……268
千川純一……47, 155, 156, 158, 214
千葉明夫……147, 233, 247
千原秀昭……320
近浦吉則……47, 244
近角聡信……113
茶谷陽三……16, 80, 249, 258

（つ）

津田　覺……23
津田恭介……62
津田一哉……245
津田紀年……266
塚田治道……57, 245
塚田益祐……147
月田承一郎……148
月原冨武……139, 266, 282, 283
築山　宏……219
佃　芳子……180
槌田龍太郎……70
辻　皓……256, 260
辻　清雄……174, 293, 362
塘　賢二郎……258
塘　仁三……256
角替靖男……141
坪井誠太郎…126, 238, 283, 299, 355
坪井省吾……256
坪井忠二……12, 274, 351
坪井正道……61, 146, 242
坪山セイ……58, 275

（て）

寺内　暉……157, 265
寺崎　治……39, 234
寺田　保……280
寺田寅彦……3, 7, 19, 52, 237, 339, 342, 343, 347
寺田正純……261
寺本　K……97

（と）

戸村光一……170, 217, 261
戸田弘子……141
戸山征二……244
十川銑一……78, 249, 278
土居通安……108
土井健治……31, 239, 286, 287
土井光暢……266
土肥壮祥……333
徳永史生……149
徳光　直……23
床次正安……37, 78, 134, 180, 239, 263, 278, 334
外村　彰……226
飛田守孝……268
留岡和重……239
富満　広……287
冨家勇次郎……32, 56, 62, 76, 180, 259, 265, 309, 365
冨阪武士……271
冨田克敏……257
冨田研一……57, 62, 71, 141, 143, 259, 260, 281
富田隆詮……244, 248
富吉昇一……276
朝永振一郎……352
豊島美智子(楠)……90
豊田博夫……195
豊田英義……6
豊田耕一……180
豊田博司……164
鳥海幸四郎……77, 181, 285

（な）

奈倉正宣……251
内貴俊夫……37, 266
中　重治……253, 301
中井　泉……236
中井　裕……258
中井靖男……38, 252
中泉正徳……11, 274, 348
中川重雄……22, 40, 346
中沢弘基……284
中島章夫……257
中島健蔵……310
中津和三……58, 69, 75, 180, 181, 259, 264, 265
中西繁光……266
中西典彦……105, 109

中西八郎……81, 245
中野滋……24, 40, 241, 249
中原勝儼……251
中原昭次……71, 264
中東清隆……47, 266
中平光興……136, 170, 239, 284, 358, 367
中村和郎……140, 181, 242
中村英二……269
中村斉……244
中村伸……141
中村清二……113, 296, 342
中村勝吾……261
中村俊雄……256
中村雅敏……245
中村幸之助……136
中村素……12
中村晃……69
中村浩……262
中村吉男……90, 243, 244
中本明……6
中本一男……60
中谷宇吉郎……124, 187, 188, 233
中谷登……261
中山貫……31, 240
中山治人……149
中山知信……211
仲井俊雄……136
仲田和明……265
永井克彦……272
永澤耿……109, 264, 266
永嶋伸也……143
永田三郎……16, 258, 261
永田睨……250
永宮健夫……14, 43, 56, 113, 309, 311, 335
長岡半太郎……111, 227, 342
長倉三郎……279, 283
長倉繁麿……46, 90, 211, 243, 245, 251, 291
長崎博男……25, 36, 252
長崎誠三……88
長沢正……39
長島晋一……154, 263
長山三男……164
夏目漱石……343
並河一道……40, 278
納繁男……265
成田耕造……141
縄田喜治……58
南波嘉幸……265
難波啓一……147

（に）

二国二郎……146
仁田勇……7, 19, 56, 60, 71, 75, 82, 120, 144, 146, 169, 172, 173, 180, 188, 238, 257, 265, 267, 272, 274, 280, 295, 296, 308, 309, 321, 323, 325, 335, 343, 360
新関暢一……47, 174, 180, 195, 215, 239
新村信雄……121, 151, 180, 276, 291
西成基……156
西文人……239, 250
西川治……212
西川正治……3, 8, 19, 35, 52, 56, 79, 82, 146, 160, 238, 272, 274, 292, 295, 296, 297, 299, 307, 339, 341, 342, 347, 348, 352, 356, 357
西川正夫……62
西田孝……239, 241
西田功……201, 209, 253
西永頌……240
西原利夫……170
西村秀雄……257
西村陽太郎……293
西山善次……15, 88, 107, 112, 152, 170, 218, 257, 262, 276
入戸野修……47, 244

（ぬ）

貫井昭彦……285

（ね）

稔野宗次……106, 109, 260

（の）

野口照雄……179
野尻貞雄……12
野副鉄男……57
野田稲吉……136, 187, 188, 194, 252, 253, 301
野々山実……37, 252
能本乙彦……292

（は）

長谷俊治……140
長谷川賢一……159
長谷川M……47
長谷川剛……211, 245
長谷川博理……244
長谷田泰一郎……87
長谷部勝彦……272
灰佐雅夫……59, 120, 259, 265, 267, 309
芳賀信彦……182, 239
蒔原仁……23, 193, 229, 275, 292, 293, 362
箱嶋敏雄……144, 145
橋口隆吉……23, 240, 303
橋爪弘雄……31, 47, 148, 159, 240, 246, 290
橋本真也……276
橋本初次郎……25, 36, 162, 218, 222, 252, 257, 261, 266, 268, 326
橋本一二……170
橋本文雄……264
畑安雄……139, 281, 282, 283
秦宏有……173, 361
八田一郎……149
服部浩之……253
塙輝雄……210, 261, 264
馬場茂……71
浜口由和……44, 286
濱田賢作……144, 267
濱田文將……157, 257
浜中俊明……149, 262
浜野健也……242, 246
浜村賢治……244
早川和延……40, 277
早川幸男……156
林威……234
林羅山……4
林久夫……157
林主税……202
林光彦……252
原郁夫……269
原三郎……141
原哲彦……271, 272
原田篤也……147
原田一明……58
原田繁春……69, 140, 260, 282, 283
原田準平……233, 299
原田仁平……157, 244, 254, 312
原田和嘉子……141
原田嘉晏……84
針谷宥……233
板東義雄……284

（ひ）

比企忠……4
日比忠俊……25, 36, 235
樋口泰一……57, 68, 180, 264, 265
樋口芳樹……140, 266, 282
柊弓絃……150
東以和美……78, 275
東晃……47, 157, 233
引地邦男……147, 233
彦阪忠義……113

人見　茂……90, 243
平井西夫……268
平岡　毅……112
平賀賢二……39, 89, 102, 277
平川金四郎……44, 277, 273, 279, 280
平木研司……149
平田秀樹……15, 256
平田義正……62, 365
平田森三……12
平野貫一……253
平野　均……195
平林莞爾……40
平林　潔……147, 251
平林　真……15, 39, 85, 88, 101
平山健三……320
広岡公夫……262
広川作太郎……56, 249, 259, 333
広瀬三夫……301
広田栄治……49
広津　建……57, 69, 265
広根徳太郎……43, 113, 276
広野修一……141
引田竜太郎……343
弘津禎彦……90, 243, 251

（ふ）

冨家和雄……240, 290
深田栄一……293
深野泰茂……36, 252, 253
深町共栄（旧姓：山岸）……33, 159, 250, 278, 291
深町正利……244
深見　章……164
深見芳雄……136
福井謙一……275
福島栄之助……11, 19, 292, 293, 249, 357
福島邦雄……280
福田承生……195, 239
福田明治……233
福地信世……4
福長　脩……284
福原　明……35
福原美代子……275
福村芳一……326
福山恵一……140, 266, 267, 283
福山　力……50
福代　誠……69, 180, 264
伏見康治……60
藤井　敏……143, 260
藤井保彦……279
藤岡由夫……200
藤下豪司……279
藤田和夫……266
藤田茂雄……58, 245
藤田英一……109, 261
藤田広志……218, 260, 263
藤永保夫……244
藤貫　清……10
藤野清志……239
藤目　智……276
藤本　勲……47, 155
藤本文範……34, 241
藤本弘文……234
藤山常毅……286
藤原武夫……15, 43, 112, 188, 249, 256, 268, 270, 296, 307, 333, 352
藤原邦男……34, 241, 276, 277
藤原史郎……210
藤原　浩……268
藤原隆二……58, 143, 260, 267, 281
二馬秀夫……121, 233
淵野桂六……79, 147, 170, 257, 274
舟木好右衛門……243
舩橋　達……287
古市二郎……233
古川弘三……62, 257
古崎昭雄……62, 180, 233, 265

（ほ）

朴　哲在……79, 256
星埜禎男……44, 88, 121, 153, 174, 237, 244, 259,

277, 279, 280, 291, 311
細谷資明……33, 47, 78, 90, 158, 159, 180, 239, 241, 277, 280, 287, 290, 333
堀内繁雄……85, 284
堀内弘之……138, 239
本庄五郎……23, 34, 36, 125, 162, 209, 212, 220, 243, 244, 252, 293, 323, 362
本陣良平……149, 256
本多光太郎……14, 88, 107, 112, 170, 262, 276, 296, 352
本堂武夫……233
本間茂……253, 284
本間敏夫……105, 108

（ま）

真崎規夫……62, 149, 179, 180, 257, 258, 259
真島利行……295
真武友一……272
間庭秀世……121, 244
間宮正一(安中)……200
馬越淳……147
前田雄一郎……148
前田祐宣……268
牧正志……109
牧田知子……287
牧野勇夫……154
正木典夫……286
益田峰一……135
増本量……88, 112, 170
増山博行……272
増山義雄……112
俣野仲次郎……79, 170, 261
松井良夫……284
松井義人……135
松井正典……14, 135, 256, 265
松浦良樹……69, 139, 181, 281, 282
松尾欣枝……266
松川久司……11, 21, 274
松倉利通……334
松崎尹雄……64, 141
松下正……31, 47, 240
松下嘉明……210, 244
松島正明……141
松田春雄……56, 60, 62
松永義明……79
松原一郎……148
松原央……140
松原武生……14, 56, 309
松平升……33
松本圭司……264
松本嶸生……54, 239, 255
松本徳智……79, 256
松山英太郎……15
丸川健三郎……234
丸木利雄……70
丸竹正一……293
丸茂文幸……54, 76, 83, 138, 239, 246, 279, 334
丸勢進……255
丸山稔……264
丸芳十郎……256
万波通彦……37, 158, 257

（み）

三井利夫……121, 147, 195, 198, 233, 262, 291
三井幸雄…140, 145, 146, 181, 242
三井惟靖……233
三井田陸郎……278
三浦政治……269
三浦保範……271, 272
三木邦夫……69, 141, 260
三角壮一……58
三谷裕康……109
三宅静雄……16, 20, 32, 34, 43, 120, 150, 153, 162, 170, 209, 213, 224, 241, 244, 252, 273, 274, 277, 292, 296, 297, 307, 309, 322, 346, 348
三宅康雄……150, 233

三輪光雄……22, 200
美浜和弘……24, 35, 209, 244, 252, 253, 255
御厨正博……265
岬真太郎……267
水島三一郎……48
水谷惟恭……243
水野襄二……276
水野洋……143
水野幸夫……33
溝田忠人……272
溝口歌子……320
光石知国……25, 36, 252
皆川宣明……286
皆川照章……265
湊秀雄……239, 241
南宣行……266
箕村茂……280
宮沢信太郎……195, 197
宮澤辰雄……280
宮本正道……239, 241
宮本直興……31
宮原将平……113, 233
宮前博……250

（む）

武藤俊之助……21, 277, 345
宗宮重行……242
村岡範為馳……217
村川淼……113
村上俊一……40
村上英夫……60
村上敏明……199
村田顕二……261
村田好正……40, 49, 210, 238, 250, 253, 280
室善助……256, 261

（も）

茂木博……121, 279
本橋治彦……286, 287
物延一夫……268
守谷亨……113
守吉佑介……284
森博……53, 82, 128
森健彦……285
森勉……109
森井幸生……287
森川耿右……141, 145
森川日出貴……246
森田雄平……139
森谷太郎……283
森野米三……23, 48, 162, 238, 252, 274
森本信男……15, 53, 58, 82, 128, 134, 239, 257, 263, 291, 333
森本英武……252, 253

（や）

八木克道……202, 209, 244
八木健三……233
八木健彦……135
八木直人……148
八谷繁樹……201, 254
矢田慶治……38, 235
矢部長克……126
安井至……334
安井正則……140
安岡則武……69, 140, 141, 180, 181, 260, 266, 281, 282
安川第五郎……227
安川克巳……262
安田源……69
安田賢治……157
安田幸夫……209
柳和利……245
柳川禎章……29, 35
柳田博明……334
山内俊吉……135, 136, 170, 242, 283
山県ゆり子……143
山岸共栄（深町）……78
山岸浩利……244
山口珪次……12

山口唆司……147
山口貞衛……88, 276
山口太三郎……21, 160, 345, 346
山口成人……23, 48, 274
山口泰男……45, 276
山口富広……139
山崎博史……70, 275
山下次郎……33, 78, 278
山下祐彦……268
山下利夫……256
山下英男……164
山田朝治……261
山田安定……44, 109, 116, 121, 258, 262, 280
山田紘一……250
山田光雄……14, 187, 233, 234, 351
山田久夫……242
山田T……47
山田智秋……195, 197, 198
山中高光……334, 239
山根隆……139, 282
山羽真士夫……49
山本政一……262
山本勝久……253
山本健麿……187
山本昭二……83, 284
山本敏行……35
山本英宣……157
山本惶史……272
山本隆……272
山本直紀……245, 251
山本美喜雄……187
山本善雄……140

（ゆ）

結城平明……69
湯川玄之助……108
雪野健……284

（よ）

横井政時……49
横山文義……268
吉岡英……23, 35, 252
吉岡寛……58, 265
吉沢英樹……280
吉田卯三郎……15, 79, 169, 256, 271, 295
吉田梅次郎……164
吉田早苗……250
吉田進……23
吉田寿勝……70
吉田善一……141
吉田鎗……268, 270, 240
吉松満……46, 150, 156, 216, 273
吉村豊文……233
支村順一……240
吉森昭夫……113
芳田奎……113
依田博……194
米田泰治……16, 155, 273
米田速水……269
米原弘……279

（り）

李時珍……4
李英法……254

（わ）

和久茂……194
和光信也……33, 78, 278
和田維四郎……4
和田敬四郎……140
和田伸彦……201, 252
和田八三九……20
和田宏……164
若島健司……244
若槻雅男……236
若槻康雄……70
若原章男……145
若林克三……147, 262
若林健之……148
早稲田嘉夫……89

渡瀬武男……260
渡瀬秀夫……56, 61
渡辺一江……141
渡辺遵……284
渡辺俊平……164
渡辺武男……238
渡辺伝次郎……15, 35, 88, 92, 209, 234, 252, 276, 277, 291
渡辺得之助……11, 43, 56, 62, 69, 70, 82, 172, 179, 181, 256, 257, 258, 259, 260, 265, 281, 293, 295, 296, 309, 361
渡辺昇……45
渡辺浩……45, 116, 276
渡辺宏……37, 224
渡辺康義……249
渡辺泰成……181, 275
渡辺祐一……141
渡辺……84
渡辺博士……245
渡部昭典……197

（A）

Alter, W.……71
Anderson, J. S.……60
Ardenne,……165
Arldt,……197
Astbury, W. T.……79
Authier, A.……29, 46
Azaroff, L. V.……53

（B）

Bacon, G. E.……44
Bailar, Jr., J. C.……71
Bain, E.C.……108
Bak, P.……101
Baker,……34
Balibar,……47
Ballman, F.……195
Barlow, W.……3, 52
Barnes, W. H.……122
Barth, T. F. W.……131
Bassett, W.……209
Batterman, B.W.……277
Becoe, D. A.……311
Beevers, C. A.……175
Bein, K.……71
Belov, N. V.……320
Bénard, M.……78
Bennema, P.……186
Bergman, B. G.……101
Bernal, J. D.…61, 68, 123, 139, 312, 320
Bernoulli, J.……194
Bethe, H.……21, 34, 274
Bijvoet, J. M.……61, 74
Blaurock,……149
Bloch, F.……28, 113
Blow, D. M.……139
Bobeck,……198
Boersch, H.……25, 38, 220
Bohr, N.……342
Bokij, S. B.……319
Bollmann, W.……108
Bonse, U.……47
Born, M.……345, 346
Borrmann, G.……27, 356
Bosanquet, C. H.……349
Bothe, W.……342, 346
Bouwers, A.……152
Bowles, J. S.……108
Bragg, W. H.… …7, 10, 19, 27, 82, 122, 130, 172, 274, 340, 348
Bragg, W. L.……7, 15, 19, 82, 127, 130, 172, 235, 239, 249, 309, 340, 347, 349, 350, 354, 357
Bravais. A.……3
Brewster, D.……3
Bridgman, P. W.……123, 187
Brill, R.……75
Brindley, G. W.……358
Brockhouse, B. N.……116, 318

Brownson, H. L. ……320
Buerger, M. J. ……53
Bunn, C. W. ……80
Burton, W. K. ……186
Busing, W. R. ……135, 182

（C）

Cabrera, N. ……186
Campbell, W. ……10
Carlisle, C. H. ……61
Caslavsky, J. ……47
Chalmers, B. ……302
Chao, S. H. ……131, 366
Child, R. ……287
Chukowski, ……29
Clay, R. E. ……152
Cochran, W. ……146, 174
Cochrane, W. ……22
Cockcroft, ……346
Compton, A. H. ……346, 341
Condon, E. U. ……71
Cooper, M. J. ……33, 331
Coolidge, W.D. ……339
Cowley, J. M. ……34, 85, 211
Cox. E. G. ……14, 365
Crewe, A.V. ……39, 84
Crick, F. H. C. ……139, 143, 146
Crowfoot, D. ……61, 139
Curie, J. ……193
Curie, P. ……193
Czochralski ……187

（D）

Dana, E. S. ……4
Dana, J. D. ……3
Dana, ……255
Darwin, C. G. ……19, 27, 356
Davey, W. P. ……169
Davisson, C.J. ……21, 343
de Broglie, L. ……341, 349
de Broglie, M. ……349
Debye, P. ……8, 21, 48, 169
Delaunay, B. ……53
DeMarco, J. J. ……32, 76
Démeny, L. ……11
Denis, L. M. ……10
de Laszlo, ……48
Dewar, R.B.K. ……57
de Wolff, P. M. ……53, 83
Dickerson, R. E. ……139
DiDomenico, ……198
Donnay, G. ……129
Donnay, J. D. H. ……129, 320
Dornberger, ……53
Dowell, W. C. T. ……84
DuMond, J.W. ……152
Dunitz, J. D. ……61

（E）

Eikonal, ……29
Ellis, ……342
Engel, D. W. ……64
Engel, P. ……54
Evans, ……63
Evans, R. C. ……295
Ewald, P. P. ……7, 20, 27, 46, 295, 307, 318, 320, 309, 311, 347, 350
Eyring, H. ……71

（F）

Fedorov, E. S. ……3, 52
Fermi, E. ……89, 286
Fink, Wm. L. ……320, 333, 334
Fischer, E. ……73
Foshag, W. F. ……13
Fourier, J.B.J. ……14
Fournet, G. ……150
Fowler, R. H. ……123
Frank, F. C. ……186, 302
Frank-van der Merwe ……209
Franklin, R. ……146
Freeman, H. C. ……71

Frevel, L. K. ……34, 169
Friauf, J.B. ……100
Friedel, G. ……11, 75
Friedmann, H. ……170
Friedrich, W. ……7

(G)

Gabor, D. ……84
Gadolin, A. ……3
Geiger, H. ……76, 170
Germer, L. H. ……21, 39, 343
Giauque, W. F. ……123
Gilmer, G. H. ……186
Gjønnes, J. ……39
Glossop, A. B. ……95
Goldschmidt, V. ……5
Goldschmidt, ……134, 354
Goodwin, T. H. ……14
Green, D. W. ……139
Grimm, H. G. ……75
Groth, P. ……13, 354
Guinier, A. ……150, 169, 324, 327

(H)

Hägg, G. ……169
Hahn, A. ……5
Hall, S. ……333
Hanawalt, J. D. ……138, 169
Hart, M. ……47
Hauptman, H. ……83, 309
Haüy, R. J. ……3, 184
Heidenreich, R. D. ……25, 108, 166
Heisenberg, W. ……113, 345, 346
Heitler, W. ……345
Hellner, E. ……366
Hendricks, S. ……32
Hermann, C. ……75, 350
Herzog, R. O. ……79, 272
Hessel, J. F. C. ……3
Hilbert, ……353
Hillier, J. ……34
Hirsch, P. B. ……25, 36, 108
Hodgkin, D. C. …61, 140, 309, 311, 322
Hoffmann, ……72
Hooke, R. ……184
Hoppe, H. ……64
Hönl, H. ……351
Hosemann, R. ……150, 152
Hovi, V. ……320
Howie, A. ……28, 37
Hughes, R. E. ……335
Hull, A. W. ……169
Huxley, A. ……149
Huxley, H. ……146
Hyde, B. G. ……130

(I)

Ingram, ……139

(J)

Jackson, K. A. ……186, 303
Jaeger, F. M. ……12
Jagodzinski, ……366
James, R. W. ……74, 349, 356
Johansen, H. ……77
Johansson, C. H. ……91
Johnson, C. K. ……182

(K)

Kamb, B. ……123
Karle, J. ……49, 64, 83, 265, 309, 311
Karle, I. L. ……49, 64
Kartha, G. ……140
Katz. J. R. ……79
Kaye, G. W. C. ……349
Kendrew, J. C. ……139, 146, 280, 309
Kennard, O. ……319, 320
Kepler, J. ……184
Kinder, ……25
Kirchner, ……22
Knipping, P. ……7

Knoll, M.……164
Koehler, W. C. ……117
Kohn, J. A. ……53, 89
Kossel, W. ……186
Kramers,……342
Krastanov, ……210
Kratky, O. ……147, 214, 272
Krenner, J. A. ……4
Kuhn, W. ……71
Kurdjumov, C.V. ……108

（L）

Landau, L. D.……187
Lang, A. R.……27, 46, 253
Laudise, R. A. ……303
Laue, M. v.……3,
7, 20, 27, 35, 79, 82,
123, 130, 146, 152, 299,
309, 339, 346, 347, 354
Laves, F.……100, 130, 131, 327, 366
Lawrence, E. O. ……346
Leadbetter, A. J. ……124
Lehmpfuhl, G. ……35
Le Poole, J. B. ……220
Levy, H. A. ……182
Lipscomb, W. N. ……309
Linde, J. O. ……91
Lipson, H. ……175
Llewellyn, F. J. ……14
Lonsdale, K. ……312
Loupias,……33

（M）

McCarthy, G. J ……334
Magneli, A.……311
McLauchlan, ……209
Maiman, T.H. ……194
March, ……33
Mark, H. ……11, 48
Marks, R. ……211
Marx, E. ……349
Mason,……278
Mathieu, J. P. ……71
Mauguin, C. ……350
Maxwell, ……29
McRae, E. G. ……40
Megaw, H. D. ……195, 366
Meitner, L.……342
Menter, J. W. ……25, 36, 84, 225, 318
Meyer, K. H. ……16
Miller, W. H.……3
Minnigerode, B.……3
Moffitt, W. ……71
Molière, K. ……24, 40
Moodie, A. F. ……34, 85
Moon, R.……287
Mooney, R. C. L. ……80
Moseley, H. G. J. ……9, 218
Müller, A. ……152
Müller, W. ……171
Mulliken, R. S. ……60
Mullins, W. W. ……187
Mulvey, T. ……160

（N）

Nacken, ……193
Nagaswa, ……33
Nathans, R. ……32, 76
Natta, ……80
Naumann, C. F.……3
Nichols, E. L. ……10
Nicklow, R. ……287
Niggli, P. ……15, 82, 126, 127, 239, 354
Nordheim, ……345
Nye, J. F. ……249, 357

（O）

O'Daniel, H. ……320
O' Keefe, ……38
Onsager, L.……123

（P）

Pabst, A. ……13
Pake, ……86
Pashley, D. W.……209, 318
Parker, R. L. ……5
Patterson, A.L. ……14, 75
Pauli, ……247
Pauling, L. ……13, 76, 123, 146, 309, 311, 335
Pendry, J.B. ……40
Penning, P. ……29
Pepinsky, R.……68, 75
Perneski,……198
Perutz, M. ……139, 146, 309
Peters, C. L.……75
Peterson, S. W.……123
Pfund, ……200
Phillips, D.C. ……323
Pick, R.……97
Pinnow, ……197
Pinsker, Z.G. ……318
Polanyi, M. ……79
Polcarova,……47
Polder, D. ……29
Porod, G.……150
Prewitt, C. T. ……135

（R）

Raman, C. V.……309
Ramsdell, L. S. ……53, 101
Redman, ……335
Rees, A. L. G. ……34
Remeika, J.P.……194
Renninger, ……357
Rich, ……57
Riehl, N. ……123
Riemann, G.F.B. ……29
Ringwood, ……134
Rinn, H. W. ……169
Robertson, J. H. ……61
Röntgen, W. C. ……152
Rosenhain, ……10
Ross, M. ……54
Runge, ……53
Ruska, E. ……164, 211, 227
Rutherford,……342

（S）

Sachs, ……108
Sanders,……38
Sarma, R. ……283
Sarma, S. ……141
Sayre, D.……64, 361
Schenck, K. ……4
Scherrer, P. ……8, 169
Scherzer,……298
Schieber, M. ……302
Schiff, K. ……53
Schmid, E. ……15
Schmidt, G. M. J. ……81
Schönlies, A. M. ……3, 10, 52
Schrödinger, E. ……341, 343
Schubert, K.……97
Schulke,……33
Schultz, ……135
Scilard, ……84
Seeber, L. A. ……3
Seemann,……173
Seitz, F. ……234
Sekerka, R. F. ……187
Sheldrick, ……182
Shoemaker, D. P. ……101
Shull, C. G.……44, 116
Shull, ……323
Siegbahn, M. ……13, 169, 218
Sims, S. P. ……64
Slater, ……342
Sleight,……199
Smith, H. ……287
Smith, ……211
Sohncke, L. ……3
Sommerfeld, A.……7

Spezia, ……193
Steinmann, G. ……54
Steno, N. ……4, 184
Stewart, J. M. ……182
Stockberger, ……187
Stoeckenius, ……149
Stranski, I. N. ……186, 210
Sturkey,……24, 34

(T)

Tammann, G.……123
Tang, Y. ……311
Taylor, A. ……153
Taylor, W. H. ……82, 366
Teller, E. ……32
Temkin, ……186
Thomson, G. P.……21, 160
Thomson, J. J. ……160
Timmermans, J. ……14
Toth, R. S. ……97
Trillat, J. J. ……22, 243
Trömel, G. ……137
Turberfield, ……117

(U)

Unwin, ……149

(V)

van der Merwe, F. ……209
van't Hoff, J. H.……14
Verneuil, ……194, 301
Villain, J. ……97
Volmer, M.……186
von Eller, G.……176, 179

(W)

Waddington, G. ……320
Wadsley, A. D. ……130
Walton, ……346
Warren, B. E. ……32
Wassermann, G. ……15
Watson, J. D. ……143, 146
Websky, M. ……4
Wechsler, ……108
Weiss, C. S. ……3
Weiss, R. J. ……76, 331
Weiss,……32
Weissenberg, K. ……11
Werner, A. ……70, 75
West, J.……15
Whalley, E.……123
Whelan, M. J. ……28, 37
Wierl, P. R. ……48
Wilkins, M. H. F.……146
Wilson, R. R. ……153
Wilson, A. J. C.……32, 320
Wilson, ……339, 342
Witte, H. W. ……100
Wolff, P. M. de ……53, 83
Wollan, E. O. ……44
Wondratschek, H. ……54
Woodward, I. ……62
Woolfson, ……182
Wooster, ……342
Wyart, J.……320
Wyckoff, R. W. G. …4, 10, 52, 350, 354

(Y)

Young, R. A. ……311

(Z)

Ziegler, K.……80

事項索引

（あ）

アイ電子測器 ……229
アクチンフィラメント ……148
アデニン塩基 ……145
アトムフォームファクター ……351
アノーサイト領域 ……132
アハラノフ・ボーム効果 ……226
アポ蛋白質 ……149
アミラーゼ ……141
アモルファス…189, 236, 251, 256, 264, 276
アルカロイド……61
アルデンネ超電子顕微鏡 ……165
アルニコ磁石 ……111
アルバイト領域 ……132
アンチコドン ……143
亜群（groupoid） ……53
青木堂 ……343
青山学院大学 ……251
明石製作所……165, 227
「悪魔の階段」理論 ……101
朝日新聞社科学奨励金 ……162
圧電——
　テンソル ……195
　デバイス……194, 304
　気結晶……86, 189, 195, 198, 249, 263, 301
　効果……81, 193, 242
　光学共振子 ……303
　材料 ……187
　振動……20
　単結晶 ……194
　定数……81
圧力誘起半導体 ……280
油回転ポンプ ……161
油拡散ポンプ……68, 344, 361
網平面 ……347
泡模型 ……249, 293, 357
暗視野像 ……37, 166

（い）

イオン——
　ビーム散乱法 ……276
　マイクロアナライザー ……305
　打ち込み ……276
　化箱X線分光計 ……172, 274, 348
　加速器 ……247
　管……177, 339
　結晶 ……211, 286, 304
　散乱装置 ……246
　スパッターガン ……245
　性結晶構造の安定則……13
　導伝性 ……284
　取込み機構……63
　の拡散経路 ……138
イメージング・プレート ……159
インコメンシュレートな構造 ……284
インシュリン……140, 253
インターカレーション ……144
インバー合金 ……113
インヒビター ……141
異極鉱 ……82, 127
位相——
　決定……139, 175, 265, 278
　差コントラスト・トポグラフ ……278
　変調……96
　問題……63, 181, 354
異常——
　吸収 ……24, 37, 244, 252, 363
　吸収コントラスト……37
　吸収係数 ……29, 37, 249
　効果……22, 38
　散乱 ……73, 278
　透過 ……24, 30, 261
　分散……11, 21, 53, 64, 175, 181, 250, 274, 285

伊藤の式……53
伊藤の方法（Ito's method）……53, 82
遺伝子工学……282
遺伝情報……143
石原産業……171
石綿……8
一次元金属錯体……285
一次元格子像……84
一次元積層不整……57
一次元検出器……150
一次固溶体……88
一次消衰……356
一次相転移……124, 269
一軸性配向……79
一電子理論……71
一本鎖RNA……144
位置敏感型検出器……148, 158, 159, 171
位置敏感比例計数管……148, 159
市川鉱物研究室……256
色収差補償レンズ……224
陰極線——……24, 344
　回折……24
　反射……24

（う）

ウィルス……144, 146
ウィルソンシール……49, 153, 155, 214, 218
ウイルソンの霧室……339
ウイロイド……144
ウエネルトカバー……154
ウエルナー錯体……70
ウエーブ・セオリ……31
ウルトラ・マイクロトーム……166
宇宙塵……202
渦巻成長理論……186
雲根志……4
運動学的回折強度……47
運動学的回折理論……27
運動量分布……242, 331
雲母……21, 36, 128, 194, 304
雲母膜……274, 344

（え）

エネルギー——
　計算……14, 134, 258
　分解能……159, 278
　分散型固体検出器……33
　分散型X線回折…159, 171, 250
　分散型X線分光装置……221, 233
　分析……38
　分析装置……86, 224
　変換素子……305
エピタキシャル技術……192
エピタキシャル成長……89, 162, 186, 198, 238
エピタクシ……22, 187, 198, 209, 293
エルドマン塩……70
エレクトロメータ……173
エーレンベルグ型微小焦点X線装置……218
永久磁石……111
永久磁石材料……103, 277
衛星反射……95, 279
液相急冷非晶質多元合金……89
液体——
　急冷合金……244
　急冷準結晶構造……277
　融体回折計……246
液滴様合体……209, 210
円筒——
　カセット……172
　形カメラ……169
　形回転対陰極……153, 218, 263
　状磁区……198
　対称パターソン関数……146
円二色性……145
円偏光二色性スペクトル……71, 145, 278
塩化フタロシアニン銅……84, 221
遠赤外線検出器……199

（お）

オイルシール……155, 214
オプトエレクトロニクス……187, 303

オペレータ遺伝子 ……144
オランダ・フィリップス社 ……213
オリゴヌクレオチド ……144
オリビン型構造 ……134
オンサガーの厳密解 ……118
オンライン制御（回折計の）……174, 180
オージェ電子 ……40, 211
お茶の水女子大学 ……248
王子ゼミナール ……187
応用微生物研究所（東京大学）……279
応力測定装置……215, 261
大型計算機センター（全国共同利用）……
……63, 275
大阪科学資材研究所 ……173
大阪教育大学 ……265
大阪市立工業研究所 ……260
大阪市立大学 ……264
大阪大学——
ペプチドセンター ……280
結晶解析研究センター（蛋白質研究所付属）……281, 308, 332
産業科学研究所 ……16, 257
蛋白質研究所 ……57, 83, 134
繊維科学研究所（理学部付属）……
……16, 79, 258, 359
蛋白質工学基礎研究センター（蛋白質研究所付属）……282
超高圧電子顕微鏡センター ……260
大阪電波 ……229
大阪府立大学 ……266
大阪薬科大学 ……266
黄血塩 ……195
岡山大学地球内部研究センター ……134
岡山理科大学 ……266
沖電機工業……180, 229
温度散乱（電子回折の）……29, 241

（か）

ガイガー——
計数管 ……76, 170, 174, 213
フレックス ……242
・ミュラー計数管……136, 171
蚕の吐糸機構 ……147
ガイド管（中性子）……45
カエル骨格筋 ……148
カゴメ類似網面 ……101
ガス封入管 ……170
ガス放電式電子銃 ……218
ガスレーザ ……196
カツオ還元型チトクロムc……139, 281
ガラス性結晶 ……124
ガラス——
構造……23
転移 ……124
毛細管 ……169
カルコゲン化合物……263, 284
カルルスバット式双晶 ……4
カーボンブラック ……200
カーボンレプリカ法 ……209
火炎吹き付け法……83
火炎溶融法 ……194
加算機……49
化学研磨法 ……109
化学修飾 ……282
化合物磁性体……112, 288
化合物半導体……192, 263
可変時定数型X線回折計……217, 261
科学技術庁……275, 283
科学計測研究所 ……235
科学研究所……218, 275
回折——
コントラスト……36, 47
トポグラフィ ……20, 156
強度異常 ……277
結晶学 ……7, 184, 272, 277, 292
対称……53
対称の上昇……53, 239, 275
斑点の分裂 ……252
X線強度分布……46
回折計制御……159, 180
回折巾 ……121
回転——
セクター付き電子回折カメラ……
……163, 253
異性……49

結晶カメラ……68, 172, 173
結晶写真……13
障壁……49
振動写真……172, 173
多面体鏡 ……198
対陰極……157, 218
対陰極型X線管……16, 152, 155, 170, 218, 289
対陰極型X線発生装置……150, 156, 214, 244, 245, 250, 273, 276, 281, 360
引き上げ法 ……189
開放型X線発生装置 ……170, 173, 177, 255, 276
改変蛋白質 ……141
界面構造 ……210
塊状合金……97
外部変調デバイス……197, 198
柿木・小村の理論……32
核酸—— ……62, 143, 146
オリゴマー ……144
塩基 ……58, 143
繊維 ……143
-蛋白質相互作用……58, 144
核散乱 ……116
核磁気構造 ……117
核四重極子共鳴……87
核成長……209, 211
核融合炉関係材料 ……270
学士院恩賜賞 ……341
学術研究会議 ……23, 297
学習院大学 ……249
籠型分子 ……238
金沢医科大学 ……256
活性発現……63
神奈川工業大学 ……250
茅カンファレンス（第23回） ……187
管状構造模型 ……267
環状ヌクレオシド ……144
間接型X線テレビ ……159
完全結晶……19, 25, 27, 46, 186, 270
完面像対称……11, 52
完浴法 ……172
関西学院大学 ……265
関東大地震 ……11, 274
貫入錯体 ……113
感応コイル ……160, 217, 339
含弗素金雲母 ……194
含水結晶……86
岩塩 ……8, 19, 130, 340
岩漿進化 ……355

（き）

キャラクタリゼーション ……186, 263, 283, 284
キュービック・プレス ……135
希ガス中蒸発法 ……201
希釈冷凍クライオスタット ……117
希土類金属間化合物 ……269
希土類磁石 ……112
希薄合金 ……270
輝尽性現象 ……148
記号和の方法……64
気体——
吸蔵……15
電子回折……48, 181, 233, 238, 249, 274
電子回折装置……23, 162, 163, 253, 274
X線回折 ……48, 250
気体用セクター装置 ……49, 253
規則——
格子……91
格子合金 ……92, 109
格子反射 ……39, 40, 92, 243
格子分裂反射……96
構造像……39
合金……88, 101, 276
規則—不規則——
強磁性理論 ……113
転移 ……121
変態……89, 91
貴金属基形状記憶合金 ……105
機能性高分子材料 ……249
機能素子……271, 305
擬弾性材 ……263

擬二元系 ……101
擬二元合金 ……269
菊池——
バンド……21, 35, 274, 346
線……21, 35, 253, 274
線交差法……39
像……21, 35, 252, 277
像の副極大 ……253
絹セリシン ……147
絹フィブロイン ……147, 251, 272
逆フーリエ変換……84
逆位相——
境界……93
長周期……95
領域……91, 95
逆 Hoogsteen 型（塩基対）……143
逆格子ベクトル……53
吸収スペクトル微細構造……234, 258
吸収端 ……9, 249, 256, 278, 350
吸着超格子構造 ……211
球面——
収差係数 ……85, 222
状螢光板……40
波近似……28
波動力学回折理論……46
波入射……29
波理論 ……28, 46, 253
巨視的双晶……53
共生鉱物……299, 301
共鳴効果……40
京科社……68, 150, 173
京都工芸繊維大学……218, 266
京都市工業研究所 ……136
京都大学——
原子炉実験所 ……44, 87, 288
2 号炉……117, 288
鏡面反射（電子の）……22, 40
強磁性体 ……47, 111, 116, 202
強磁性単結晶 ……268
強磁性理論 ……113
強制固溶体マルテンサイト……90
強弾性体……198, 246
強度変調……97
強誘電体——……14, 20, 47, 120, 194, 198, 244, 247, 269, 272, 279
相転移 ……87, 121, 246, 271
結晶 ……47, 86, 189, 195, 198
分域構造 ……245
強誘電的秩序相 ……123
強励磁レンズ ……224
強励磁型対物レンズ……85
強力 X 線発生装置 ……152
局所秩序構造 ……276
局所原子配列……89
局部対称 ……53, 128
極紫外領域 ……289
極性——
結晶 ……242
構造 ……288
微粒子 ……266
極小角散乱 ……287
極点図形測定装置 ……213
極冷温度クライオスタット ……119
近畿大学 ……266
近似的周期パターン ……131
近接波……84
禁制反射 ……34, 244
筋肉 ……147
金石類……4
金石識別表……4
金相学……9, 257
金属——
クラスター……202, 275
タリウム……12, 70
間化合物 ……100, 260, 269
固溶体 ……260
黒 ……200
酵素モデル錯体 ……275
錯体……58, 70, 236, 249, 269, 285
蒸着膜 ……22, 292
多結晶薄膜……21
単結晶……15, 268, 270
超格子 ……265
煤 ……200
薄膜 ……23, 160
ひげ結晶……47

微粒子 ……200
X線管球 ……261
金属材料技術研究所……167, 218
金属材料研究所（東北大学）……
……14, 16, 234, 276

（く）

クライオ電顕 ……222
クラスター……201, 211
グラフィックス……181, 332
グリコシド結合 ……143
クリスタリット……79
グリース（真空用） ……162, 177, 297
クロスブリッジ回転説 ……149
クロマチン ……144
グロート研究所 ……354
クーリッジ管 ……170, 217, 339
久保理論 ……201
空間亜群……53
空間群……3, 10, 52, 82, 128, 181, 348
空間群理論……3, 9, 52, 299, 341
空間分解能 ……158
空格子点 ……284
楔型結晶 ……31, 36, 287
屈折効果（電子線の）……22
組み立て式X線管球……68, 150, 170
繰り返し双晶（Ito twin） ……52,
82, 128, 131
黒鉱鉱床 ……238
黒白群……54
黒田精工株式会社 ……229
群論…… 3

（け）

ケラチン……79
ゲージ理論 ……226
計算機問題小委員会 ……180
螢光——
板……8, 161, 201, 340
X線 ……74, 277
X線分析装置……218, 233, 257, 273
珪酸塩鉱物……82,
265, 269, 272, 301, 354, 355
珪肺 ……136
形状——
記憶……244, 263, 286, 287
記憶効果 ……260
記憶合金……105, 109
軽水——
減速 ……288
反射体 ……288
欠陥構造……131, 269
欠陥水素結合 ……124
血清アルブミン ……150
結合電子……77, 83
結晶——
アナライザー……31
デバイス……189, 198
モノクロメータ……159, 213
モワレ……36
育成……184, 186, 189, 195, 240, 301
軌道 ……54, 255
球儀……15
形態学 ……4
光学 ……7, 136, 347
格子 ……3, 19, 234, 286
格子エネルギー ……255
格子縞……36
格子振動 ……35, 279
格子像……38, 220, 225
構造シミュレーション……134, 135
構造因子 ……39, 47, 63, 168
構造解析 ……9,
19, 52, 172, 175, 184, 264, 275
構造像 ……38, 222
磁気異方性 ……112
診断学 ……126
成長 ……47, 159, 184, 249,
263, 293, 299, 301, 302
成長機構……184, 240, 244, 264
素子 ……305
塑性 ……262
相反応……245, 248
転位 ……293

内部平均電位 ……274
変態 ……112
方位依存性……34
粒子の大きさの測定 ……171
結晶解析ユニバーサルプログラムシステム
……181, 275
結晶解析研究センター
（大阪大学蛋白質研究所）
……280, 281, 308, 333
結晶学研究所……281, 308
結晶学研究連絡委員会 ……43, 180,
281, 295, 306, 317, 321
結晶学的 shear 構造 ……129
結晶形 ……4
結晶工学研究会 ……303
結晶工学分科会（応用物理学会） ……303
結晶性高分子 ……258
結晶成長国際会議……187, 302
結晶成長国内会議……187, 302
結晶相反応……69, 72, 245, 248
結晶面 ……4
結晶の泡模型……249, 293
結晶の boundary line ……36
結晶場……77
結像レンズ ……219
月長石 ……14, 82, 126, 235, 299
月面探査 ……300
煙結晶 ……244
煙粒子……24, 36
研究用原子炉……42, 115, 229, 279, 286
検光子 ……194
顕微吸収スペクトル……60
原子——
クラスター……39
構造因子 ……32, 244, 351, 365
散乱因子……9, 32, 39, 74, 278
網面 ……8
原子価——
拡張……58
分布……13
原子核スピン ……117
原子対相互作用モデル……89
原子力研究三原則……43
原子核理学研究施設（東北大学）……45, 276
減圧円筒カメラ……81

（こ）

コッククロフト・ウォルトン型高圧電源……
……166, 167, 226
ゴニオメーターヘッド ……172, 173, 229
コリメーター ……146
コロナ放電 ……167
コントラスト効果……38
コントラスト変化法 ……150
コンパレーター ……169
コンピューター——
……175, 179, 180
グラフィックス……181, 282
プログラム……178, 275
コンプトン——
散乱……29, 33, 250, 278
プロフィル……159, 278
ゴーシュ形 ……48, 274
小坂鉱山（秋田県鹿角郡） ……70
小谷の理論 ……113
小林鉱業株式会社 ……292
小林理学研究所……120, 174,
176, 188, 193, 275, 292, 362
小林理研製作所……174, 293
古地磁気学 ……261
固相——
液相転位 ……149
光化学反応 ……267
重合 ……81, 245
重合反応……81
反応 ……137, 237, 242
反応機構……236, 264
固体——
レーザー……197, 304
検出器 ……250
清浄表面 ……222
地球物理 ……134
電子回折…… 49
惑星物質 ……239
固体内電子のプラズマ振動 ……224

固溶限……88
固溶体——……12, 15, 83, 100, 121, 131, 134
　結晶 ……126
　合金 ……269
孤立電子対 ……77, 123
互層構造……87
光化学サイクル ……149
光学——
　ベンチ ……150
　異常 ……239
　異性体……71, 73
　回折装置 ……179
　活性 ……71, 73, 247
　活性錯体 ……269
　活性物質……11
光学用アルカリハライド結晶 ……301
光合成バクテリア ……149
光電吸収……29
光電子——
　回折 ……211
　顕微鏡 ……246
　倍増管 ……159
　分光……234, 250, 261, 290
広角中性子回折装置 ……287
抗菌性……61
抗生物質 ……61, 144, 242, 279
交換相互作用……40
交流電孤真空蒸着法 ……243
格子——
　エネルギー計算……256, 269
　幾何……53
　欠陥 ……21, 123, 159, 166, 215, 233, 234, 244, 248, 257, 261, 268, 269, 270, 276, 305
　欠陥制御……260, 305
　磁化……40
　振動……249, 272, 286, 363
　像 ……25, 36, 38, 83, 132
　定数……12, 68, 252, 265
　転位 ……252
　歪……20, 47, 166, 210
　複合体 ……15, 269
　不変変形 ……108
　変調……96
格子の規約化 ……181
格子間炭素原子クラスター……90
神戸工業 ……171
高エネルギー——
　電子線回折 ……277
　物理学研究所……45, 83, 117, 135, 158, 229, 236, 240, 276, 291, 306
　物理学研究所
　ブースター実験施設……45 229, 284, 367
高スピン型……77
高圧——
　ダイアモンドセル ……135
　合成（鉱物の—）……263, 301
　磁気相 ……119
　中性子回折 ……288
　中性子散乱装置 ……119
　X線回折装置 ……284
高圧討論会 ……300
高温——
　高圧相……134, 135
　超伝導酸化物 ……251, 256, 277
　超伝導体……118, 288
　粉末X線回折 ……171, 173, 174
　有機超電導体 ……285
　粉末カメラ ……173
　X線回折カメラ……15, 137, 153, 174, 243
　X線回折計……137, 243
　X線回折実験……137, 364
高感度——
　画像記録装置……86
　結晶旋光計 ……247
　X線テレビ ……159
　X線歪計 ……247
高輝度——
　回転対陰極型X線管……247, 273
　超強力X線発生装置 ……234
高次——
　ボルン近似……34

構造（鉱物の）……82, 131, 301
構造（転移の RNA の）……145
高調波回折線……118
高真空微焦点X線装置……218
高速——
イオン線束……241
電子回折……21, 35
X線回折……148
高中性子束原子炉……44, 45, 287
高電圧電子顕微鏡……166
高電気伝導度……140
高分解能——
格子縞……235
像観察……85, 234
電子回折……34, 36, 162, 244, 252, 253
電子顕微回折……224, 257
電子顕微鏡……83, 84, 101, 105, 251, 257, 268, 269, 277
透過型走査電顕……84
透過電子顕微鏡法……89
高分子——
ウイスカー……268
液晶……251
固体構造……258
繊維……79
非晶質構造……268
溶液……257
甲殻類横紋筋……148
構造因子チャート……176
構造因子計算……68, 175
構造解析像……38
構造構成の原理……82
構造相転移……109, 135, 237, 272, 286
構造相変態……276
構造像……89
構造不整……84
構造ゆらぎ……237, 265
鉱物会……5
鉱物学雑誌……299
後段加速法……39
降伏応力……270
厚生省統計調査部……49
酵素……63
合金——
磁石……111
状態図……276
単結晶……276
濃度……101
微粒子……202
薄膜……95, 209, 276
合成——
ポリペプチド……146
雲母……188, 253, 301
繊維……80
氷の残余エントロピー……123
氷結晶……123, 233, 256
国際学術連合会議（ICSU）……295, 332
国際結晶学連合（IUCr）……7, 238, 295, 306, 309, 317, 319, 320, 331, 332, 335, 352
国際結晶学会議（京都）（第9回）……47, 86, 139, 239, 266, 308, 320
国際磁気学結晶学会議……44, 115, 286, 307, 310, 317, 321
国際炭素学会……359
国際電子顕微鏡学会……164, 220, 228
骨格筋収縮過程……148
極低温試料装置……363
極冷温度クライオスタット……119
混合原子価錯体……72
混合原子価……106
近藤理論……113
5回対称……89, 103, 238

（さ）

サイズ効果……202, 228
ザイフェルト社……171
サイン型構造……116
ザウターカメラ……173, 174
ザクロ石……4
サバール板光学フィルター……194
サブミクロンバブルデバイス……198
サブミクロン加工……305

差フーリエ法……139, 176
再結晶機構……268, 270
細管式X線回折装置……171, 218
最高被占軌道……60
最小値関数の作像機 ……179
最小二乗法……177, 180
最適平面 ……180
最密詰め込み構造……32
最低空軌道……60
細束X線ビーム ……171
埼玉工業大学 ……250
埼玉大学 ……248
錯イオン……73, 76
錯体 ……70, 264
錯体結晶……70
桜井のチャート ……361
撮像管 ……159
皿型対陰極 ……153
三角格子反強磁性体 ……279
三結晶法……47
三次元——
　最小二乗法……63
　電子密度……60, 81
　パターソン関数……14
　フーリエ合成 ……179
　偏極解析装置 ……119
　ペンローズ・タイリング・モデル ……104
三軸型——
　回折計……63
　回折計（偏極中性子の） ……279
　中性子回折装置……279, 288
　中性子分光器 ……44, 286
3鉱学会連合学会 ……300
3段結像レンズ……36, 220, 224
3中心結合 ……78, 275
3波近似……21
3d電子 ……32, 76
3d遷移金属 ……44
酸化物——
　強誘電 …… 245
　高温超電導体 ……192, 193, 199
　磁石 ……111
　超電導体 ……286
　被膜……201, 274
酸素8面体強誘電体 ……198
酸素の非共有電子対……76
散漫散乱……56, 89, 244, 249, 265, 276, 363
散漫散乱X線トボグラフ……46
散漫状層線……14
散乱振幅……32
散乱像……21
散乱行列……34
散乱γ線 ……342
残留γ相 ……90
残留磁気 ……233

（し）

ジアステレオマ……73
シアー面 ……108
シリコン——
　素子 ……305
　単結晶 ……46, 158
　単結晶ウエーハ基板 ……194
　超高密度集積回路 ……305
　半導体 ……192
シンクロトロン—— ……83, 289
　軌道放射光……305, 331
　放射……159, 289
　放射光実験施設 ……148
　放射光分光学 ……258
シンチレーション計数管 ……76, 150
ジーグバーン式開放型X線管……74, 69, 177, 217, 361
ジーグバーン式X線分光器……217, 268
シーメンス社 ……164
シーラー管 ……260
四面体的詰込み構造 ……101
四面体配位子場……77
志村式発生装置 ……136
試料——
　加熱装置 ……137, 71, 213, 228, 244, 246, 363
　冷却装置（電顕用） ……244, 248, 363
　冷却装置（X線用） ……171, 248, 363

試験法 ……9, 19, 68
視細胞デイスク膜 ……149
視察法（気体電子回折の解析法）……49
脂質二重膜 ……149
自己整流……68
自動——
　解析システム ……181
　記録式X線回折計……76, 213, 217
自発——
　磁化 ……112
　歪み ……198
　分極……198, 269
時効——
　硬化……16
　析出 ……276
時分割X線回折……148, 159
磁化——
　過程 ……288
　曲線 ……112
　容易軸 ……112
　率 ……113
磁界レンズ ……218
磁界型（電子顕微鏡） ……164
磁気——
　クラスター ……119
　シール……157, 215
　バブル ……198
　モーメント……113, 118
　異方性……112, 270
　共鳴 ……86, 113
　形状因子 ……116
　構造……45, 113, 115, 276, 288
　散乱……116, 288
　相互作用 ……113
　相図 ……288
　超伝導体 ……119
　抵抗……112, 268
　非弾性散乱 ……287
　ひずみ ……111
磁区構造 ……244
磁区密度……47
磁性——
　原子 ……113
　材料 ……276
　酸化物 ……113
　超伝導体 ……118
　電子……40
　薄膜……198, 268
　流体 ……215
磁性体—— ……12, 286
　結晶……233, 286
　素子 ……305
磁歪……112, 113, 244, 268
塩見理化学研究所……12
軸比異常 ……90, 107
静岡大学 …… 248
芝浦製作所……12
島津製作所……15, 6, 154, 162, 164, 165, 167, 169, 171, 213, 217
島根大学 ……267
射影行列の方法……35
写真——
　乾板 ……160, 162, 297
　濃度測定 ……173
斜長石——……131, 272, 355, 366
　固溶体 ……131
斜方輝石 ……128
斜方照射……84
弱強磁性……113, 119
酒石酸……74
周期電位……97
周期的逆位相境界……38
周期的格子不整……96
集中法カメラ ……169
集片構造 ……239
集片双晶……53
収束——
　コイル ……161
　電子回折 ……34, 39, 221, 222, 234
重原子同形置換法……139, 146
重原子法……63, 68, 175, 181
重水素核共鳴（DMR） ……87
柔粘性結晶 ……14, 56, 250
縮環化合物……57
縮合二量体……68
瞬間シャッター ……303

準結晶……89, 103, 237
準固体 ……212
準平面波……30
準周期配列……89
小円基準 ……5
小角散乱ゴニオメータ……150, 213
小角度X線散乱装置 ……148, 247, 257
小多面体結晶……25
昭和研究会 ……292
消衰距離……29
消衰効果……11, 19, 120, 172, 181, 182, 266, 356
消滅則 ……19, 52, 128
照射レンズ ……219
照射損傷……166, 240
床上浮上式分光器（中性子） ……229
晶形 ……4
晶族 ……3
晶帯 ……5
晶帯の法則 ……3
晶癖 ……4, 36
晶癖面 ……108
晶面……6, 103
焼結磁石 ……103
焼鈍 ……9
焼鈍硬化 ……260
上智大学 ……250
城西大学 ……250
常磁性——
　塩水和物……86
　理論 ……113
蒸着——
　金属薄膜 ……276
　結晶……84
　単結晶薄膜……92
　薄膜結晶モード ……244
　膜 ……22, 89, 92, 268
蝕像 ……255
触媒研究……243, 260
白井松器械舗……173, 213
新ユニバーサルカメラ ……13, 172
新幹線方式 ……157
新技術開発事業団……202, 228
新鮮マルテンサイト……90
新K. S.鋼 ……111
真空——
　グリース ……162, 177, 297
　シール ……344
　スペクトロメーター ……344
　ポンプ……68, 128, 177
　鐘 ……201
　蒸着合金薄膜 ……88, 276
　蒸着法 ……202, 243, 276
　配管 ……161, 177, 213
　へき開 ……210
滲炭……90
滲窒法……90
信州大学……251, 258
神経——
　ミエリン鞘 ……149
　伝達物質 ……259
侵入型——
　規則構造……89
　合金……88
　合金固溶体……88
針状陰極 ……226
振動——
　回転カメラ……68
　スペクトル……50
　回転写真法……13
　写真……60, 74, 172, 281
　陽極……15, 152, 234
人工——
　雲母……188, 253
　結晶 ……27, 189
　鉱物……251, 300
　鉱物討論会……188, 300, 301, 302
　脂質 ……149
　水晶……193, 293
　超格子 ……210
　宝石……184, 194
10H型結晶 ……53
10π電子系……57

数理結晶学 ……52, 255
煤状物質 ……200
砂時計構造 ……5
住友通信 ……164
住友特殊金属 ……103
摺(す)り合せ……161, 162, 177, 344

(せ)

セクション・トポグラフ……47
セクター法（気体電子回折の）……49, 163, 253
セラミックス……136, 189, 277, 300
セルロース……79
ゼーマン型背面反射集中写真法 ……276
瀬藤委員会 ……25, 164
正規の位置 ……5
正四面体構造……56
生成空間群……54
生体——
　高分子 ……63, 256
　高分子結晶 ……306
　膜……149, 275
生物活性 ……61, 143
生物活性物質……63, 260, 267
生理活性ペプチド ……266
清浄表面研究……211, 245
成長速度（結晶の） ……184
制限——
　酵素 ……144
　視野絞り ……228
　視野電子回折……25, 104, 109, 166, 201, 220
精密構造解析 ……186
整合—不整合変態 ……245, 272, 276
静電型電子顕微鏡……164, 235
赤外スペクトル……80, 258, 306
赤外線の検出……200, 252
析出型合金 ……111
積層——
　欠陥 ……31, 37, 46, 109
　欠陥エネルギー……32
　欠陥四面体 ……270

(す)

スクリュー——
　磁気構造 ……113
　磁性 ……113
スタッキング相互作用 ……144
ステップ構造……37
ステレオ投影 ……5
ステロイド……61
ストレージ・リング ……289
ストーナー励起 ……118
スパイラル磁気構造 ……113
スパレーション中性子源……45
スピネル——……9, 52, 131
　型構造 ……134
　の構造……82, 299, 341
スピノダル分解……88, 131, 268
スピン——
　グラス系の磁気構造 ……119
　交換相互作用 ……277
　構造 ……286
　波……118, 286
　波光学分枝 ……116
　分布 ……331
　偏極 ……250
　密度波……118, 285
スリット・カメラ ……150
スーパー・コンピューター ……182
水銀——
　拡散ポンプ ……161, 272, 344
　間接冷却方式 ……154
水晶——
　……4, 19, 348
　振動子……194, 305
　発振子……20
水素——
　吸蔵 ……234
　結合……14, 56, 68, 86, 123, 263, 267
　結合結晶 ……123
水熱温度差法 ……193
水熱合成……193, 253
垂直照射……84

構造……100, 284
順序……54
条件……54
長周期構造 ……131
不整……32, 102, 264, 359, 361
積分型2次元検出器……148
積分反射強度……25, 215, 286
接合界面 ……251
絶対——
構造の決定……63, 83
測定……77
配置……11, 64, 68, 71, 73, 264, 278
閃亜鉛鉱 ……82, 130
旋光強度 ……278
旋光能……71, 198, 278
遷移金属——
イオン……77
クラスター……77
合金 ……266
錯体 …70, 75, 76, 248, 250, 278
炭化物 ……243
電子論 ……284
複酸化物 ……243
繊維——
科学研究所(大阪大学理学部) ……16, 79, 258, 264, 359
構造 ……341
高分子 ……80, 257
高分子材料研究所……58, 81
試料測定装置 ……213
図形 ……79, 146
電位計 ……127
繊維状生体高分子 ……146
繊維素……79
線形加速器……276, 291
線状コントラスト……36
繊毛 ……147
前面反射用円筒カメラ ……169
全反射 ……31, 273
全米科学財団 ……319
全方位形状記憶合金 ……105
全域対称……53

(そ)

ソフト・フォノン ……121, 245, 286
ソレノイド ……160
その場観察……137, 162, 186, 209, 239, 244, 255, 363
その場蒸着……202, 245
阻害剤……63
双極イオン構造……57
双極子対向構造……86
双晶——
……5, 52, 82, 128, 131, 188
機構……15
空間群 (双空間群) ……52, 128, 239
操作……6, 128
走査——
REM……211
型トンネル顕微鏡……212, 246
形電子顕微鏡……228, 305
形X線マイクロアナライザー (EPMA) ……228
透過型電子顕微鏡 ……255
相対論的効果 ……35, 277
相転移 ……14, 87, 121, 124, 126, 135, 137, 173, 234, 237, 244, 247, 254, 257, 265, 269, 271, 279, 287, 288, 293
相反定理……35
相平衡 ……299
相変態 ……105, 117, 159, 162, 266
層形成の影響度……32
層状——
珪酸塩鉱物 ……366
水和物……87
水分子構造……87
層成長理論……186, 209
造岩鉱物……15, 257, 355

(た)

タカアミラーゼA ……141, 150, 281

ダイヤモンド——
……7, 19, 46, 82, 130
アンビル……83, 05, 135, 246, 280
格子コンプレックス……15
合成……127, 301
ダニエル・ギニエ賞 ……265
タリウム錯体……70
多核錯体……264, 265
多形 ……6, 53, 265, 266
多結晶粒集合体 ……189
多座配位子 ……278
多次元——
空間構造因子表現 ……284
空間群 ……284
多重——
フィルム法……68
回折対称……54
散乱 ……34, 40, 277
双晶粒子……89, 201, 210, 238, 276
非弾性散乱……35
結合……77
多準位モデル ……186
多線式位置敏感型二次元検出器……148, 282
多像現象 ……354
多体効果 ……114
多電子理論……71
多波——
電子回折……34
結像……95
効果……21
合成……85
動力学的理論……34
多面体結晶 ……34, 293
楕円偏光 ……239
対陰極 ……12, 177
対角マトリックス近似……63
対称心の判定 ……174
対称操作 ……3, 53
対称入射……38
対掌体……64, 73
帯基準測角 ……5
帯溶融法 ……187
耐熱ゼーゲル錐 ……136
大角度収束電子回折法……39
大環状配位子……72
大腸菌 DNA ……145
大屯硫黄 ……7
大日本窯業協会誌……135, 136
第二種異常……40
第六晶属 ……4
高木方程式……46
高木理論……47
単位胞レベルの双晶 ……128
単位胞集片双晶……53
単円測角器 ……5
単結晶——
ゴニオメーター……46
デバイス ……189
基板 ……192
自動X線回折計……76, 83, 215, 279
素子 ……305
の育成……186, 187, 188, 192, 195, 244, 263
薄膜 ……92, 189, 199, 244
広巾 PMR ……87
X線回折計……83, 127, 174, 246, 281, 285
単原子フィルター像……86
単色X線 ……8
単体微粒子 ……202
短距離秩序 ……88, 269
炭素の正四面体構造 ……11, 14, 56, 274
蛋白質——
結晶……139, 173
工学 ……282
工学基礎研究センター ……282
構造解析プログラム ……181
分解酵素 ……141
弾性—
散乱 ……32, 45, 116
散乱強度……32
散乱波……38
定数 ……81, 135
波 ……134
歪 ……357

（ち）

チタン酸バリウム……189, 194, 293, 363
チタン酸バリウム研究会 ……195
チトクロムc ……139, 281
チャンネリング現象 ……241
チヨコラルスキー法（CZ法，回転引き上げ法）
……187, 189
チョッパー型分光器 ……286
千葉大学 ……249
地球深部物質……134, 135
置換型合金……89
遅延線法一次元計数管 ……159
逐次近似法 ……177
蓄電器 ……161
縮み効果……50
窒化物セラミックス ……243
秩序化相転移 ……123
秩序無秩序配位 ……269
秩序無秩序配列 ……131
中間錯体……72
中間真空排気方式 ……214
中性子——
スペクトル変調法 ……280
回折……42, 57, 87, 88, 116, 121, 123, 258, 269, 276, 277, 286, 317
回折シンポジウム ……286
回折トポグラフィ……278, 287
回折計……279, 284
回折委員会……43
回折装置 ……88, 116, 229, 276, 286, 288, 367
光学 ……287
散乱……23, 116, 234, 237, 258, 287
散乱断面積……23
小角散乱装置 ……119
線束 ……116
線トポグラフ……47, 278, 287
単結晶回折計 ……284
非弾性散乱……286, 287
粉末解析法 ……288
分光器 ……42, 44, 118, 229, 258
偏極回折装置……44, 229, 258
偏極の崩壊 ……119
稠密——
構造 ……90, 288
積層位置 ……109
長周期——
規則格子……91
規則合金……88, 91, 101, 276
逆位相構造……276, 277
格子像……25
格子不整……96
構造……121, 244
磁気構造 ……116
積層構造 ……102, 109, 269
超構造相 ……284
長石……82
長隙スリット……15
長鎖化合物薄膜……22
超イオン導電体……244, 279
超音波光偏向デバイス ……197
超過消滅則……53
超強力X線発生装置 ……155, 156, 234, 253, 255, 257, 263, 289, 290
超群……54
超高圧——
結晶構造解析 ……83, 246
発生装置……134, 261
X線回折装置……135, 280
超高温——
結晶解析……83, 246, 284
硬度計 ……228
超高電圧——
電子回折……35
電子顕微鏡……34, 39, 85, 162, 168, 218, 222, 226, 234, 245, 252, 255, 257, 260, 261, 266, 272, 277, 284
高分解能電子顕微鏡 ……240, 243, 244, 245
超交換相互作用 ……113

超格子——
構造……83, 121, 131, 209, 245, 286
反射……88, 254, 286
超高真空——
技術……210, 222, 277
高速反射電子回折法……211
走査型電子顕微鏡……246
電子顕微鏡……211, 245, 363
微焦点X線発生装置……46, 244, 245
表面解析装置……160, 246
RHEED……40, 160
超高速電子回折……29
超構造……131, 138, 263, 284, 366
超高分解能——
電子回折装置……298
電子顕微鏡……85, 222, 261
超精密——
ゴニオメーター……30
角度測定技術……31
電子ビーム加工……305
X線測角技術……171, 240
超弾性……109
超超高電圧電子顕微鏡（3000kV）……226, 252, 260
超伝導……105, 237, 250
超伝導薄膜……249
超電導臨界温度……199
超軟X線検出器……228
超微細加工……305
超微小角測定……30
超微小元素分析……221, 228
超微粒子……202, 252, 254, 276
超微量分析……305
直交格子像……84
直射平行投影……5
直衝突イオン散乱法……211
直接法……63, 175, 181, 265
直線状3原子分子……238

（つ）

ツールーズ電子光学研究所……166, 222
坪井の方……355

（て）

ディスシンメトリー……349, 350
ディスロケーション……357
ディラック方程式……35
デオキシリボ核酸……143
デジタル・メモリー……194
デチャンネリング……247
テトラヘドラルアンビル型超高圧装置…134
テトロドトキシン……62, 265
デバイ・シェラー環……21, 36
デバイ・シェラー写真法……276
テプラー起電機……8, 339
テルペン……61
デンドライト成長……210
データ・ベース……198, 332
手回し加算器……179
定状波法……31
帝国大学工科大学……240
低エネルギー——
電子回折……246, 261, 305
電子線……344
低温——
蒸着金属薄膜……89
蒸着法……123
秩序相……123
低結晶質無機物……245
低次元——
凝集体……59
磁性……118
磁性体……279
物質……236, 263
低速電子回折（LEED）……21, 39, 210, 250, 261, 277, 305
低炭素マルテンサイト……90
低融点金属……244
鉄ひげ結晶……47, 244
鉄炭化物薄膜……243
点群……3, 54
点欠陥……131, 269, 270
点収束小角散乱装置……257
点接触トランジスタ……198

点分解能……84
天然——
ウラン……116
真珠……146
水晶……193
蝕像……5
転位——
……31, 36, 108, 166, 186
ループ……270
像……25, 36, 235, 252
密度……270
転移——
温度……12
RNA……144
伝導——
性結晶……250
電子……97, 113
物質……233
電荷——
移動……60
移動型錯体……249, 250, 265
移動型相互作用……144
移動型分子間化合物……279
移動理論……60
移動量……60, 76
分布……20, 269, 331
電解研磨法……109
電界——
イオン顕微鏡……212, 260, 261
放射型電子銃……226
放射型陰極……261
電気——
機械結合係数……194, 198
機械結合現象……303
光学テンソル……195
光学横効果……197
旋光効果……247
伝導性有機錯体……60
分極……20
電気試験所……164, 227
電気通信大学……249
電気的中性の規則……76
電子——
エネルギー損失分光法……211, 246
シャッター……198
シンクロトロン……48, 289
ストーレジ・リング……289
チャンネリング……35, 166
ライナック……45
レンズ……84, 155, 164
過剰……77
加速器……289
可変カラーフィルター……198
干渉顕微鏡……235
軌道輻射……290
供与体……76
受容体……60, 76
伝達機構……139
伝達系ヘム蛋白質……140
濃度……101, 269
の波動性,……21, 342
の非弾性散乱……252
波……21
波動関数……51
波動波……37
不足……77
分光化学分析（ESCA）……305
電子回折——
……21, 34, 36, 88, 160, 200, 234, 238, 241, 243, 252, 258, 264, 274, 276, 284, 292, 293, 298, 307, 317, 332, 341, 343, 359, 363
デバイ環……293
パターン……89
フーリエ解析……243, 244
強度測定用セクター……49, 163, 244, 253
顕微鏡……16
図形……36
装置……22, 36, 160, 164, 209, 218, 219, 252, 253, 273, 274
動力学的理論……24, 34, 252, 273
像……21, 274
電子回折研究会……22, 297, 298

電子回折同好会 ……297
電子顕微鏡——
…25, 46, 84, 147, 148, 149, 162, 164, 201, 209, 218, 219, 223, 227, 243, 252, 256, 260, 261, 270, 277, 298, 300, 363
直接観察法 ……108
ゴニオメーター ……244
コントラスト……95
格子像……132, 284
像……34, 38, 46, 252, 298
内蒸着……209, 210
用グリッド・メッシュ ……201
電子顕微鏡活用研究会 ……109
電子顕微鏡学会 ……25, 298
電子受容体……76
電子計算機……83, 177, 178
電子銃 ……155, 160, 218
電子照射効果 ……210
電子線——
……160, 343
ホログラフィ ……226
干渉現象……23
鏡面反射……24
損傷……166, 222
の吸収……25
の非弾性散乱……25
複屈折 ……244
電子密度——
フーリエ解析 ……173
精密測定 ……248, 275, 279
投影……68
分布……13, 60, 72, 75, 83, 97, 138, 182, 246, 250, 279, 331, 365
電子陽電子ストーレジ・リング ……290
電子科学研究所 ……219
電磁レンズ……164, 227
電磁式偏向装置 ……220
電鋳金属 ……256
電鑄法 ……169
電着金属 ……256
電着膜……22
電電公社電気通信研究所……44, 180, 194, 195, 197, 229
電場印加装置 ……363
電離槽式X線分光計 ……7, 19, 127, 172
電離箱……7, 19, 127
電流磁気効果……112, 270
澱粉分解酵素 ……141

（と）

トポグラフ……28, 31, 47, 158, 244, 248, 250, 278
トポタキシー ……364
トポタクチック反応 ……136, 137, 246
ドメイン構造 ……20, 27, 120, 274, 292
ドラム型対陰極……153, 155
トランス型 ……48, 274
トロポロン……57, 62
トンバック・チューブ ……161
ドーパント ……124
富山大学 ……256
等厚干渉縞……25, 31, 34, 36, 46, 201, 235, 252
等式法……64
等傾角ワイセンベルグ法……69, 76
等傾縞……25
等電子構造……77
等方性温度因子……68
透過型電子顕微鏡 ……39, 160, 164, 201, 245, 246, 270
透過電子回折 ……92, 211
透電恒数……14
東海電極株式会社……12
東京開成学校 ……4
東京原子工業 ……229
東京工業大学——
工業材料研究所 ……245
天然物化学研究施設 ……245
東京高等工業学校 ……242
東京商船大学 ……249
東京電気株式会社（東芝） ……128, 135, 164, 170, 171, 194, 213, 217, 268, 349

東京数学物理学会 ……340
東京大学——
大型計算機センター ……181
原子核研究所……238, 289
物性研究所……43, 229, 277
理工学研究所 ……174
東京都立大学 ……293
東京農工大学 ……249
東京理科大学……250, 348
東芝中央研究所 ……127
東邦大学 ……250
東北大学理学部原子核理学研究施設
……45, 276
東レ科学技術財団 ……252
凍結空孔 ……270
統計的動力学理論……182, 266
同位体効果……89
同価位置占有 ……131
同形置換法 ……139
同時反射……24, 34
同素変態……88
銅フタロシアニン ……38, 221, 225, 228
銅金規制合金……25
銅ひげ結晶成長機構 ……244
動的構造因子……33
動的磁気構造解析……118, 262
動力学的——
回折現象……30, 240, 244, 249, 293
回折効果……85, 277, 292
回折実験 ……240
回折理論 ……7, 21,
27, 34, 46, 210, 241, 250,
252, 273, 274, 293, 298
消滅……39
同時反射……96
特性X線……9, 74, 177
特性X線波長 ……218
徳田製作所……153, 276
突然変異誘発作用 ……143
鳥取大学 ……266

（な）

ナノプローブ ……222
奈良女子大学 ……266
内部回転（エタン誘導体の）……48
内部双晶 ……108
中島飛行機製作所……293, 357
長岡技術科学大学 ……251
名古屋大学理学部工作室 ……51, 163
名古屋大学人工結晶施設 ……253
鉛ガラスキャピラリー ……146
斜め蒸着磁性薄膜 ……268
軟X線……233, 234, 261, 262

（に）

ニューセラミックス ……263
二核錯体……72
二結晶回折計……30
二結晶X線分光計 ……356
二結晶法……47
二元規則合金……39
二元合金 ……276
二次核形成 ……209
二次核成長 ……210
二次元——
イジング反強磁性体 ……118
フーリエ解析法……11, 68
逆位相領域構造……96
結晶……186, 188
結晶モデル ……357
格子像……84
氷……87
合成波……84
3角格子……118
時分割システム ……148
長周期構造……94
伝導性結晶 ……250
領域……93
二次——
構造……19
消衰 ……356

X線 ……277
二次的帯電粒子 ……342
二軸——
ゴニオメーター ……136
X線分光計……19
型中性子回折装置 ……279
中性子分光器……44
二重——
らせん……57, 143, 146
屈折 ……162
包接体 ……264
二重鎖RNA ……147
二色性（多色性）……70
二波近似……29, 34
二波近似理論……37
二本鎖DNA ……144
二本鎖RNA ……145
二本鎖合成RNA ……145
20面体対称性……89
日米科学技術協力……45, 279, 287
日仏協会 ……309
日本学術会議 ……43, 280, 290, 295, 306, 317, 352
日本学術振興会……45, 152, 164, 223, 227, 298, 304, 306
日本岩石砿物砿床学会……126, 299
日本金属学会 ……109
日本結晶学会……26, 295, 317
日本結晶学会計算機委員会 ……180
日本結晶学会誌 ……39, 295
日本結晶成長学会 ……302
日本原子力研究所……43, 229, 258, 276, 279, 286
日本鉱山地質学会 ……300
日本鉱物誌 ……5
日本式双晶 ……6
日本数学物理学会 ……23, 297
日本セラミックス協会……135, 170
日本赤外データ委員会 ……333
日本大学 ……250
日本地質学会……136, 295, 299, 363
日本電気㈱……180, 196
日本電子光学研究所……165, 219
日本電池株式会社 ……217
日本粘土学会 ……83, 300
日本物理学会誌……39
日本分析化学会 ……170
西宮会議……319, 333
西山の関係 ……276
入射波……27
尿素アダクツ……60

（ぬ）

ヌクレオシド ……62, 143
ヌクレオチド ……143

（ね）

熱陰極放射型電子顕微鏡 ……164
熱外中性子散乱 ……119
熱散乱（電子線の）……24, 31
熱散漫散乱 ……35, 252
熱散漫散乱補正……182, 254
熱刺激脱分極電流 ……123
熱弾性型マルテンサイト ……263
熱中性子線 ……286
熱電子X線管 ……170
熱電子放出型電子顕微鏡 ……235
熱誘起 ……109
粘土鉱物……83, 136, 242, 244, 247, 255, 269, 299, 358

（の）

ノニウス社……173, 361
能動素子 ……304
農林省蚕糸試験場 ……147

（は）

パイロスマライト系鉱物 ……366
バウマン型カメラ ……174
バクテリオロドプシン ……149

パターソン関数……14, 68, 75, 146, 175, 181
バナールのチャート……68
パラメトロン――……180
　計算機（PC-1）……49, 63
パルス――
　X線発生装置……157
　中性子回折……45
　中性子源……45, 118, 229
　中性子散乱……118
　レーザ発振……194
ハル式粉末カメラ……217
ハロゲン架橋一次元金属錯体……285
バンデグラフ……165
バンド構造……113
バンド理論……78, 278
バーガス・ベクトル……31
パンチカード……49
π結合電子……77
刃状転位……84
波動ベクトル……34
場の量子論……29
配位子場……77
配位説……75
配向繊維……145
配向不整……271, 272
配向無秩序結晶相……123
配置間相互作用……78
背面反射カメラ……169, 172, 218
排気式X線管球……169, 177, 213
白色X線――……8, 32
　ペンデルビート法……234
　回折法……171, 234, 278
薄膜――
　成長……209, 363
　成長機構……276
　電子回折……265
　X線回折……171
発癌プロモーター……62
発光分光分析法……241
発散X線法……218, 268
発振子……194
柱近似（column approximation）……28
八面体配位子場……77
反位相分域構造……131
反強磁性――……113
　スピン波……116
　構造……115
　磁区……47
　体……40, 47, 113, 116
　転移……87
　配置……117
反強誘電相……121, 122
反強誘電体……87, 198, 244
反磁性磁化率……35, 113
反磁性体……113
反射――
　スペクトル……22
　回折像……21
　強度式……29
　典線……19
　高速電子回折（RHEED）……21, 39
　消滅則……19
反射電子回折――
　像……22, 24, 274
　斑点……34
反射型電子顕微鏡……220, 245
反応機構……72
反応空間……72
反応の中間錯体……72
半金属……201
半水素統計構造モデル……123
半導体――……47
　デバイス……192, 304
　レーザー……189, 192, 197
　結晶……276
　検出器……158, 159, 171, 278
　集積回路……305
半面像晶族……11
汎温度域回折実験……364
板状欠陥……46
万国地質学会……255

万能——
電子回折顕微鏡 ……162, 257, 266
X線カメラ……13, 137, 172

（ひ）

ビジコン撮像管……156, 158
ヒストン蛋白質 ……144
ビタミン……61
ピツエイン ……13, 177
ビデオ撮像器 ……194
ビニロン ……275
ピリミジン塩基 ……143
ビーム実験専用炉 ……117
日立製作所 ……154, 164, 165, 167, 198, 223, 229
日立製作所中央研究所……155, 162, 163, 224
比例計数管 ……159
比例検出器 ……159
非回折結晶解析……86
非共有電子対……76
非経験的分子軌道法……78
非結合ポテンシャル……80
非結合相互作用……81
非晶酸化物 ……263
非晶質——
構造 ……89, 276
固体 ……287
合金 ……89, 263
氷 ……123
多元合金……89
体 ……189
炭素 ……359
薄膜……264, 359
非整数——
長周期規則構造 ……276
周期変調構造 ……277
非線形——
光学デバイス ……198
光学テンソル ……195
光学定数測定装置 ……247
非対称——
ブラッグ反射……31, 240, 357
回折……30
非弾性散乱——
……32, 35, 116, 166, 222, 252, 286, 288
測定 ……118
測定装置 ……286
電子……21, 35, 37, 38
非調和——
ポテンシャル……50
熱振動 ……138, 181, 182, 246, 279
非分解溶融 ……195
非ヘム鉄蛋白質 ……140
非ベンゼン系芳香族化合物 ……57, 245
飛行時間法 ……276
微斜面 ……5
微小——
ガス炎試料加熱装置……137, 246
結晶……8, 172, 256, 264
焦点X線発生装置 ……46, 218
点欠陥集合体 ……269
歪 ……240
微小部X線回折……171, 218
微分フーリエ法 ……180
光エレクトロニクス ……192, 195, 198
光デバイス……189, 192
光ファイバー……189, 197
光応答機能性材料 ……265
光記憶 ……195
光散乱トモグラフィー ……249
光信号電送媒体 ……189
光情報処理技術 ……189
光電子回折 ……211
光二量化反応……81
光偏向デバイス ……197
光偏光媒体結晶 ……197
光変調器 ……303
歪焼鈍法 ……112
歪波 ……118
左巻き——
二重らせん ……144
Z型DNA ……144
姫路工業大学 ……266
氷長石……14, 126, 235

表面——
エネルギー ……234
マイクロトポグラフ ……186
回折像……22
緩和 ……210
吸着原子 ……245
共鳴反射……24
結晶学 ……210
検査法 ……160
構造……245, 266, 269, 276
構造解析 ……210, 211, 240, 246, 261
構造相変態……40
層構造 ……276
弾性波……194, 198
電子顕微鏡 ……246
表面の磁性 ……118
表面波共鳴 ……40, 244
表面波共鳴条件 ……211
表面波励起 ……277
標準濃淡スケール ……173
兵庫県立中央工業試験所 ……171
広島大学理学部付属微晶研究施設 ……269
広島文理科大学 ……268
広幅 PMR ……87

（ふ）

フィリップス社……127, 170, 213, 255
フィルター法トポグラフ ……278
フィールドイオン顕微鏡 ……106
フェリ磁性体 ……116
フェルミオン ……113
フェルミ面……97, 101, 242
フェレドキシン……266, 283
フォトメーター ……169
フォトン・ファクトリー……48, 148, 240, 289, 308
フォノン散乱 ……253
フタロシアニン……38, 84
プラズマ振動 ……224
プラズマロス・スペクトル……38
プラズモン非弾性散乱……33
フラックス法……186, 194
フラックス引き上げ法 ……197
ブラッグ——
式スペクトロメーター……82, 127, 172, 217
条件……22
反射……21, 31
反射巾……47
フラッシュX線回折計 ……265
フラウンホーファー回折像……24
プリセッション・カメラ……174, 255
ブリッジマン法……112, 187
ブリルアン帯 ……97, 101
フリーデル則……21, 34, 53, 252, 274, 341
プリン塩基 ……143
ブルックヘブン国立研究所……117, 279
フレオンガス ……167
フレネル回折縞……25
フレネル回折像 ……24, 293
プレートテクトニクス ……300
ブロック構造……38
ブロック対角近似最小自乗法……69
ブロッホ波……34
ブロッホウエイブ・チャンネリング ……166
プロトンチャンネリング ……305
プロトンポンプ機能 ……149
プロファイル解析法 ……288
プロファイル法 ……211
フーリエ級数 ……14, 56, 75, 175
フーリエ合成 ……63, 175, 179, 180
ふぐ毒……62, 265, 365
不一致転位 ……210
不確定性原理 ……345
不完全結晶……47
不規則配向……11
不整構造 ……122
不整合——
構造相転移 ……247
・整合転移 ……272
相 ……245
不斉——
水素化反応……69, 72
接触還元……72
接触水素化反応……69

要因……72
不定——
比化合物……83, 244, 263
比組成 ……131
不等式法 ……361
富士写真フィルム㈱ ……148
富士通……180, 229
浮遊選鉱……275, 293
部分対称……53
封入型X線管……12, 170, 177, 178, 213
副極大 ……36, 162
福島効果 ……357
複円測角器……4, 5, 239, 241
複核錯体……71
複屈折——
……24
結晶 ……194
現象……239, 363
斑点……24
複合——
金属酸化物……85
材料 ……277
酸化物強誘電体 ……195
酸化物結晶デバイス ……199
体結晶……57
複酸化物セラミックス ……243
複素ポテンシャル……35
複素振幅……29
複素電位 ……252
物質波動論 ……341
物質の同定 ……169
物質粒子の波動性 ……342
物性物理学 ……277
物性論懇談会 ……23, 113
物理学研究連絡委員会……43
古河鉱業合名会社 ……5
粉末——
写真 ……8, 12, 13, 172, 173
試料 ……169
図形の指数付け ……239
用ディフラクトメーター ……173
粉末回折——
データ ……137, 138, 181, 238, 246, 249, 265
データ・ベース ……137
データ専門委員会……170, 334
パターン……333, 354
粉末X線——
回折カメラ……169, 173, 218, 260
回折計……63, 136, 170, 171, 173, 213, 217, 364
回折図形 ……169
回折法……57, 91, 136, 169, 242, 243
分域構造……159, 245
分域壁像……47
分割球型アンビル ……134
分割剤イオン ……269
分極反転 ……121, 194, 198
分極反転電圧 ……194
分光プリズム ……304
分光増感作用……59
分光増感色素 ……265
分散面……34
分子——
コラム軸……84
ポンプ ……156
軌道法……76
吸着 ……293
錯体 ……51, 275
振動……50
動力学的理論 ……135
複合体……141, 143
分光学……50
力学……71
分子間——
化合物……56, 59, 60, 76
相互作用……14, 56, 60
力 ……265
分子性——
結晶……250, 285
超伝導物質 ……250
分子内——
大振幅振動……50
OH-π 水素結合 ……58
ヘム-ヘム相互作用……140

力場……49
分岐水素結合……57
分析電子顕微鏡（AEM）……221, 263
分別結晶……73
分裂斑点対……35

（へ）

ベクトル対称……54
ヘテロエピタクシー……304
ヘテロポリ酸……238
ペプチドセンター（大阪大学蛋白質研究所）……280
ヘモグロビン……146
ヘリカル——
磁気周期……288
磁性体……288
構……116
ベルクバレット法……46
ベルヌイ法……187, 301
ベル研究所……195
ペロブスカイト型遷移金属化合物……78, 237
ペンタエリスリトール……11, 56, 172, 274
ペンデル干渉縞……32, 47, 253, 287
ベーテ近似……272
ベーテ理論……34
平均内部電位……22
平行連晶……102
平面トポグラフ……31
平面波近似……27
平面波入射……29
平面七員環境骨格……57
へき開面……21
偏極中性子——
……116, 276
法……280
回折装置……44, 118, 276, 279
分光器……44, 45, 117
偏光顕微鏡……12, 136, 238
偏光子……194
偏赤外吸収スペクトル……80, 146
変異蛋白質……283
変形スピネル……83, 134
変態——
の伝播過程……108
レリーフ……108
機構……108
変調構造……83, 90, 101, 121, 131, 236, 276, 279, 284
変調構造解析法……284
遍歴電子系……119
鞭毛……147

（ほ）

ポイント・オキサイド……228
ポイント・フィラメント……235
ホスト・ゲスト分子錯体……267
ホモメトリー関係……54
ポリエチレン……80
ポリビニルアルコール……80, 275
ポリタイプ……54
ポリヌクレオチド……145
ポリペプチド鎖……146
ボルマン効果……241
ボルマンの扇……30
ホルモン……61
ホログラフィックメモリ……197
ボロメータ……200
ホローコーンビーム法……39
ポーリングの電気的中性……76
ホール効果……112
保磁力……103
母相……103, 108, 276
方解石……12, 30, 160, 194
方向性珪素鋼板……240
蛍石……15, 234
放射化分析……306
放射光——
……240, 289
実験施設（高エ研）……48, 135, 148, 150, 158, 162, 236, 240, 246, 253, 276, 289, 306, 308
リソグラフィー小委員会……306
放射X線……48
放射性鉱物……239, 257

放射性廃棄物処理 ……239
放射線重合 ……81, 275
放射線損傷 ……222, 257, 270
放射能作学……339, 342
放電管……160, 161
放電電流 ……160
包接化合物 ……58, 60, 72, 260
防衛大学校 ……249
北海道大学低温科学研究所 ……233
本草綱目 ……4

（ま）

マイクロ――
　カメラ ……218
　ディフラクション ……228
　ラウエカメラ ……146
マグネリ相 ……244
マグノン ……287
マグロ還元型チトクロムc ……139
マックスウエル方程式……29
マルチウエーブ法位相決定 ……278
マルチ・スライス法……34, 85
マルテンサイト――
　……88, 107
　相 ……276
　転移 ……16, 286
　薄膜 ……243
　変態 ……32, 107, 111, 237, 260, 262, 266, 276
　変態国際会議 ……109
マンガン団塊 ……233
マントル ……83, 134
松下電器㈱ ……197
松原の理論……14, 56

（み）

ミエリン鞘 ……149
ミオグロビン ……139, 146, 280
ミオシン分子 ……148
ミクロフォトメーター……13, 128, 173
ミュラーのカメラ ……172
右巻き――
　A型DNA ……144
　B型DNA ……144
水分子の双極子対向構造……86
未知物質の同定 ……169
三菱原子力工業株式会社 ……229
三菱重工 ……155
三菱電機株式会社……171, 229
密度ゆらぎ……31
明礬結晶 ……8, 184, 341

（む）

無秩序系磁性 ……118
無定形――
　試料……80
　炭素……12
　有機膜……23
無転移シリコン ……188

（め）

メスバウアー核干渉性散乱……29
メスバウアー効果 ……261, 269, 289
メタミクト――
　化 ……256
　現象 ……299
　鉱物 ……236
メタリックス管 ……127
明視野像……37
面角一定の法則……4, 184
面基準測角 ……5

（も）

モアレ――
　縞 ……25, 47, 210
　像 ……252
　模様……25, 36
モザイク――
　結晶……27
　構造 ……19, 356

モノリシック・クリスタル・フィルター…194
モルフォロジー（結晶の）……187, 188
目視法 ……6

（や）

焼き入れ炭素鋼 ……107
焼き入れ型永久磁石 ……111
焼き戻し機構……90
山梨大学……193, 251

（ゆ）

輸送現象 ……269
有機——
　金属化合物……260, 265
　珪素化合物 ……264
　高分子薄膜 ……359
　錯体……60
　錫化合物 ……260
　精密合成……69
　薄膜 ……269
　半導体……238, 263
有限結晶……24
有効電荷……77
有理指数の法則 ……3
誘電体結晶 ……233
誘導ミサイル ……200
誘導回転式（管球）……152, 154

（よ）

ヨハンソンの湾曲結晶 ……234
ヨードホルム ……349
陽子系再配置運動 ……124
陽子磁気共鳴（PMR） ……86
陽子配置 ……124
陽電子消滅 ……241, 270, 277
養殖真珠 ……146
溶接化学反応 ……263
溶融金属 ……293
溶融合成法 ……194
窯業協会 ……334
吉川英治文化賞 ……163
吉岡項 ……252
吉岡の吸収……37
吉岡の理論……35
四軸型——
　回折計 ……63, 172, 182, 233
　分光器（中性子用）……44
　自動回折計 ……69, 134, 159, 281
　X線回折計……76, 215, 248, 249, 250, 253, 255, 272
　中性子回折装置……44, 279, 288, 367
四重結合……78
四波近似……40

（ら）

ラインプリンター ……180
ラウエ——
　カメラ ……217
　関数……91
　写真 ……9, 10, 52, 172, 173, 235, 276, 339, 349
　の理論……35
　斑点……126, 158, 339, 347
ラウンドロビン法 ……306
ラザフォード散乱分析 ……247
ラセミ化……72
ラセミ体……71
ラボ・オートメーション ……182
ラマン分光法……48, 80, 258, 275
ラマン非弾性散乱……33
ラメラ構造 ……149
ラング——
　カメラ……46, 218, 245
　トポグラフ法 ……255
　法 ……46, 253
ラーベス相合金……32
らせん構造 ……80, 146
卵黄粒子配列 ……256

（り）

リアルタイム・トポグラフィー ……159

リアルタイム観察……155, 214
リソグラフィ……156, 305
リゾチーム……141
リボヌクレアーゼ……140
リレー計算機……63, 179
リンデマンガラス……127
リートベルト解析法……284
理化学研究所……10, 19, 163, 172, 213, 274, 279, 285, 292, 341, 347, 356, 358
理化学研究所工作室……161, 162, 274
理化学講習会……295
理学電機株式会社……46, 155, 156, 170, 171, 173, 213, 229, 242, 359
理学電機製作所……162, 169, 170, 173, 213
立教大学……251
立体——
　規則性高分子……80
　規則性触媒……80
　選択反応……69
　障害……71
　選択性……58, 71
　特異性……69, 71
　配座……58
立命館大学……266
硫塩鉱物……366
離溶現象……126
離溶構造……82
両性物質……57
量子電磁力学……346
量子論……343
臨界——
　散漫散乱……288
　試料厚……168
　電圧現象……168
　電圧効果……35, 39, 234, 252
　電圧法……39
燐酸塩化合物レーザー……197

（る）

ルビー……187, 194

（れ）

レオロジー……275
レプリカ法……108, 209, 220
レプレッサー蛋白質……144
レーザー——
　活性元素……196
　光源……189
　プリンター……198
　ホスト結晶……196
　光集中加熱……284
零温度係数……194, 198
冷中性子源……45
錬金術……187
連続高温カメラ……218, 360
連続X線……169

（ろ）

ロッシェル塩……20, 120, 188, 194, 274, 292, 303
ロブリング賞……239
ロータリックス……276
ローターユニットU型……155
ローレンツ顕微鏡法……234
6配位錯体……70
六方晶氷……124
6π電子系……57

（わ）

ワイセンベルグカメラ……14, 63, 68, 74, 173, 174, 255, 273, 293, 361
ワトソン・クリック型塩基対……143
歪焼鈍法……112
和田標本（地質調査所）……255
湾曲結晶モノクロメーター……169
湾典薄膜結晶……36
湾典楔型A1結晶……98

(A)

ab intio Hartree-Fock 法 ……77
A_3B 型規則格子 ……92, 93
Acta Crystallographica ……7, 296, 307, 311, 319, 321
ADP 委員会……303
Aicom-C2 電子計算機……69
AFC-5……236, 285
Al_2O_3結晶 ……304
ANS (Advanced Neutron Source) ……119
antiphase domain ……15
ASTM card ……170, 319
ASTM-Powder Data File ……319
AT 塩基対 ……143
AU 塩基対 ……143

(B)

Bain 関係……108
BEDT-TTF 関連化合物 ……285
Beevers-Lipson strip ……176, 179, 293
Beiträge zur Mineralogie von Japan ……5
bend contour ……37
BENDIX G-15 ……179
bent bond ……76
Bethe 近似 ……272
Bethe 理論……34
Bloch 波……28
BNL ……44
Bohr-Kramers-Slater の仮説 ……342
Borrmann の扇……27
Bothe の実験 ……346
Bouman 型カメラ ……174
boundary line ……36
Bragg——
　の条件……27
　反射……27
　case……29, 47
Bravais 格子 ……182
Bridgmann-Stockberger 法……187
British Council ……309
Bulletin Signalétique ……319

(C)

Ca 制御……147
$CaCu_5$型基本層 ……102
Carl Zeiss ……165
CAST ……311
CCD デバイス……194
CD (円二色性) ……145
cell twinning ……129
CNDO/2 ……76
Cockcroft-Walton の人工転換の実験…346
Commission on Crystallographic Data ……309, 319
Compton 効果……341
Compton 散乱……342
Cowley-Moodie の理論 ……38
Cowley-Moodie のマルチスライス法…34, 85
CP-5 (研究用原子炉) ……43
CPDS-ICDD ……333
Crystal Data ……319
COSTED……332
CSGG ……199
Cu-Au 合金 ……91, 276
CuAu 合金単結晶膜……92
Cu-Pd 合金 ……276
CVD ダイヤモンド薄膜……251
Czochralski法帯溶融法 (CZ法) ……187, 189, 195, 197, 198

(D)

d 軌道……58
d 電子……83
d 電子分布……76
D 合成……57, 76
DA-1 ……165, 219
Davisson-Germer の電子線回折実験 ……343
de Broglie 波 ……343
Delaunay 格子既約 ……53
de Wolff による方法 ……83
DMR ……87

DNA——
……57, 143
オリゴマー ……144
繊維 ……145
B型構造 ……145
-RNA ハイブリッド ……144
documentation ……319
D3F（理学電機製X線発生装置）……68
D-H 法……288

（E）

Eikonal 理論……29
Ellis-Wooster の実験 ……342
EPMA ……300
ESR スペクトル ……72, 86
EXAFS ……159, 236, 257, 265, 268, 275
Ewald-Laue 理論 ……29
E1T ……213
ESCA ……305

（F）

FACOM——
128……179
202（PC-2）……180
230-60 ……69
Fe-C 系侵入型合金固溶体 ……88
Fe-C 合金……276
Fe-Ni 合金 ……276
Fermi 面効果 ……89
FIM ……212
FOX ……367
Franks カメラ ……148
Friedel——
則……73
の概律……11
対……64
Fritz-Haber 研究所 ……24
Fulbright 委員会 ……309
Fo-Fc 合成 ……81

（G）

GABA 受容体……259
Gaco Seal ……153
GA&C（General Assembly and Congress）
……309
GC 塩基対 ……143
GE single crystal orienter ……69
GF 行列 ……80
GGG ……198
Goldschmidt の方法 ……5
Geiger counter ……170
Geigerflex ……213
Gjφnnes-Moodie line ……39
Green 関数……29
Groupoid ……53
GSGG ……199
Guinier-Hägg の集中法カメラ ……169
GX-1 ……217

（H）

Hartree-Fock 近似 ……78
hcp-fcc 変態 ……88
HEED ……160
Hendricks-Teller の取扱い ……32
Hermann-Mauguin の記号 ……350
hexagonality ……101
HFBR 原子炉……44, 117
HFIR 原子炉 ……44, 117
Hilger-Watts 自動回折計……250
HITAC——
5020……63
5020E ……69, 180
Hoffmann 型包接化合物 ……72
Hoogsteen 型（塩基対）……143
host lattice ……72
Howie-Whelan の理論 ……28
HU-1 ……164, 223
Huxley-Holmes カメラ ……148

（I）

IBM——
　統計機 ……179
　650 ……63
　704 ……63
　709 ……63
　7090 ……63, 69, 180
ICCG ……187, 302, 310
ICCGIV ……187, 310
ICEM ……84, 220
ICSU ……309, 310, 311, 312, 332
ILL 研究所 ……44
IMA（International Mineralogical Association）……300
IMP（Inosine 5'-monophosphate）……143
incommensurate structure ……131
In-House Computer（IHC）……311
International Summer School on X-ray Dynamical Theory and Topography ……47
IOCG ……302
Ito twin ……53, 128
Ito's method ……53
ITV カメラ ……174
IUC ……320
IUCr ……295, 300, 302, 306, 307, 309, 313, 317, 319, 320, 331, 332, 335
IUCr（第 1 回）……70, 295
IUCr（第 9 回）……266
IUGG ……312, 313
IUGS ……312, 313
IUPAC ……302, 313
IUPAC 命名法 ……75
IUPAP ……302, 313

（J）

JACG ……302
JCCAPD ……170
JCPDS ……137, 170, 333
JCPDS-ICDD ……333
JEM-1 ……165, 219
JEM-4A ……220
JRR-2原子炉 ……43, 116, 229, 276, 279, 286
JRR-3 原子炉 ……44, 116, 229, 258, 276, 279, 286

（K）

Karle の記号和の方法 ……64
KDP ……194
KENS I ……119, 151, 276, 284, 367
KID ……276
Kohn 異常 ……89
K. S. 鋼 ……111
K 吸収端 ……73, 108
K 吸収端波長 ……74
KDC-1 ……180
Kikuchi band ……346
KUR 原子炉 ……44, 116, 288
Kurdjumov-Sachs の関係 ……108
Krustallos ……122

（L）

Landort-Börnstein ……50, 198
Lang 法 ……28, 215
lattice complex ……54
Laue case ……31, 47
Laves 相 ……102, 269
LED ボンピング ……197
LEED ……39, 210, 277, 278
LEED パターン ……39
Leybolt 社 ……13
Linear Diffractometer ……215

（M）

MAX80 ……84, 284
MBE ……187, 265
Meisenheimer 錯体 ……58
MCF ……194

MINI-SEM ……228
M. K. 鋼 ……111
Mineralogical Journal ……299
Minerals of Japan ……5
missing row 構造 ……211
MLEC ……187
MOCVD ……187
modulated structure ……131
Moffitt の理論 ……71
Mo-Mo 結合 ……78
Mulliken の電荷移動理論 ……60
MULTAN ……64, 182
MUSASINO-1B ……180
MWPC ……148

（N）

N 関係 ……108
NaCl ウィスカー ……253
NAD 補酵素 ……144
NCCG ……187, 302
NCO ……54
NEAC——
2101 ……68, 180, 281
2200 ……181
2203 ……68, 180
2206 ……180
NHK 基礎研究所 ……158, 214
Non-characteristic orbit ……54
NONIUS 社 ……173, 361
Norelco粉末X線回折計 ……150, 170, 171, 173, 213, 233

（O）

OH-π 水素結合 ……58
OH-π 弱相互作用 ……58
OKITAC——
5090 ……180
5090H ……180
OP 磁石 ……111
OPW 法 ……40
ORFLS ……182
ORNL ……44
ORTEP ……182

（P）

P相 ……101
Parker の方法 ……5
Patterson 関数 ……75, 288
PbO ビジコン撮像管 ……156
PC-1 ……32, 49, 63, 180
PC-2 ……49, 63, 180
PDF (Powder Data File) ……170, 319, 333
PDSM ……170
PF（フォトン・ファクトリー） …148, 289
PIX 分析 ……247
PMR ……86
POLTO ……258, 276
polymorphism ……128
polytype ……128
projection topograph ……28
Ps 関数 ……75
pseudomorphism ……209
pseudopotential の方法 ……40
PSPC ……148, 246, 257
PVA ……80

（Q）

Q塩基 ……143
quasicrystal ……103

（R）

R相 ……101
Ramsdell の記号 ……102
RCA ……165
recoil 電子 ……342
REM ……245
RHEED ……21, 39, 160, 209, 211, 276
RHEED パターン ……40
Rietveld 法 ……83, 246
RKKY 相互作用 ……113
RNA——

……143
オリゴマー ……144
分解酵素……140, 144
RNase ……140, 144
RU-1……214
RU-1500……156, 214
Robert L. Parker の方法……5
rock salt ……345
roughening transition ……186

(S)

SANDMAN ……170
Sauter 式逆格子撮影 ……173, 174
SAW……194
SAW デバイス ……198, 199
Sayre の等式法……64
SCAP ……334
Schrödinger の波動力学 ……343
secondary extinction ……29
section topograph ……27
Seemann カメラ……173
sequence fault ……102
shear 構造 ……130
SHELX ……182
Siegbahn 型X線管 ……13, 169, 177
Siemens ……166
SIMS ……306
single crystal orienter ……69
SM-1 ……165, 218
SOR ……211, 289
SOS デバイス ……194
space groupoid ……53
SR……289
SSD ……250, 278
SSMS ……306
STM……212
Stranski-Krastanov 型成長……210
Structure Reports ……7, 70, 319
Strukturbericht ……7
superlattice structure ……131
superstructure ……131
Supper 型カメラ……174
Syntex ……273
s-d 相互作用 ……113
s-f 相互作用……113

(T)

Takagi equations ……29
Taylor 型管球……155
TCNQ ……60
TEM……245
TGS ……121
The North American Philips Co.……213
The Structure of Crystals ……10
The Wollastonite Group……6
TOF 中性子回折……276
TOF 分光器 ……44
TOG 中性子回折装置 ……258, 276
Top-bottom 効果……38
TUNS ……258

(U)

UNICON project ……69
UNICS システム ……181, 265, 275
UNICS IIIシステム ……181, 285

(V)

van de Graaff 静電起電機 ……226
VENUS ……181
von Eller のフーリエ合成装置 ……176, 179
V. Goldschmidt の方法……5

(W)

Wilson chamber ……342
WMIN プログラム ……135
Wolff の式……53
Wyckoff position ……52

(X)

X線——

カメラ ……169, 173, 233
カントメーター ……219
シンチレーション用単結晶 ……199
スペクトル……16, 234, 256, 258, 274
スペクトロメータ……82, 127, 213
ディフラクトメーター……173, 276, 360
テレビ ……155, 158, 214
テレビ検出器 ……148
トポグラフ……29, 46, 121, 155, 159, 186, 195, 233, 244, 245, 250, 256, 273, 276, 284, 305, 357
ビジコン……47, 156, 158
フィルムのテスト……174, 253
フォトン ……159
マイクロアナライザー ……219, 228, 247, 261
ラウエ写真……52
ラウエ法 ……235
リソグラフィー ……305
レーザー ……289
衛星反射 ……121
回折計（粉末）……170, 171, 217, 238, 242, 247, 248, 255
回折顕微法カメラ ……215
回折装置……12, 136, 177, 213, 217, 240, 257
回折像……52
管球 ……127, 170, 339
吸収端微細構造 ……159
共鳴散乱……250, 278
強度分布……46
極点図法 ……240
金相学……15
螢光分析……218, 360
結晶学 ……4, 6, 56, 347
検出器 ……84, 158
顕微法カメラ ……214
講習会 ……295
光電子分光法 ……238
懇談会 ……295
散漫散乱…56, 245, 265, 268, 271, 272
小角回折パターン ……159
小角散乱 ……150, 247, 251, 260, 262, 268
繊維回折法 ……145
繊維図形……79
定在波 ……240
発散スペクトル ……258
発生装置……68, 255, 272
反射強度……19, 293, 356
粉末回折法……12, 88, 242, 243
粉末写真 ……6, 8, 354
粉末図形解析法 ……354
粉末パターン解析（伊藤法）……82
分光 ……40, 159, 234, 250
分光器 ……258
分光計 ……9, 11, 13, 20, 172, 274, 348
分光分析……177, 218
分析……14
分析研究懇談会 ……170
分析討論会 ……170
溶液散乱法 ……150
臨界散乱 ……121
CT……199
Huang 散乱 ……89
X線用ビヂコン撮像管……47
X-N法……288
X-ray Studies on Polymorphism……6, 128
X-RAY SYSTEM ……182
XRD-5……276

（Y）

YAG レーザ ……196

（Z）

Z型 DNA ……144
zincblende ……345
zone-melting 法……187

（α）

α マルテンサイト ……107
α デンプン ……146
α ヘリックス ……146
α らせん構造 ……146
α-ファクター ……186
α-β 相転移 ……254
α-Fe ……88

（β）

β シート構造 ……146
β デンプン ……146
β マルテンサイト ……107

（π）

π 結合電子……77

（χ）

χ サークル全周回転構造 ……215

編集後記

この企画は公式には1985年2月渡辺名誉会員から長倉会長へ手紙で提案されたことから始まった。4月の評議員会で桜井評議員が調査を行うことになった。その後，元評議員などへのアンケート調査，東京，大阪地区での意見交換会などを経て，11月に準備委員会が作られた。86年4月の評議員会で出版の方針が決まり出版編集委員会が作られた。その後東京，名古屋，長岡などでの編集委員会の外，関西地区および，東京地区での数多くの地区会議が開かれ，編集の基本方針が決まり，執筆依頼，寄付の募集が行われた。また学会からの事務経費のほかに「分子の三次元構造と薬理活性シンポジウム」の益金の一部が運転資金として提供された。

執筆者にはそれぞれの分野で中心となって仕事をされた方にお願いした。それでも結晶学のような広い分野では，限られた紙数の中でどれだけの事を記載するか苦労されたことと思う。編集委員会としてはたとえ重複があっても抜け落ちのないようにと心掛けたつもりである。しかしそれでもとてもこれで十分だとは言い切れない。こうした本には資料的価値があることを考えれば，内容に誤りがあってはならないのは当然である。しかしこれもまた完全とは言い切れないところが残る。またほんの数十年前のことでも今の編集委員ではもう判らなくなっていることもある。たとえば第4回結晶学会の写真（383頁）の中で21番目の方の名前が記載されていない。

そこで本書の内容について，誤り，記載もれ，また当然取り上げなければならないのに言及されていない人名や事項など，気のついたことがあったらどんな小さな事でも結構ですから編集委員または学会事務局までお知らせ下さるようお願いします。

（桜井，大崎，福代）

日本の結晶学

—その歴史的展望—

©日本結晶学会 1989年 Printed in Japan

平成元年1月12日 初版発行

編 集 日本結晶学会「日本の結晶学」出版編集委員会

発 行 日本結晶学会
〒113 東京都文京区湯島2-16-13
斉藤ビル2F
電 話 03(815)8514㈹
振替口座 東 京 3-121777

印刷所 株式会社 善光堂印刷所