昭和16年5月25日印刷　昭和16年6月1日發行
第2卷第2號年四回(3月6月9月12月)各月1日發行

X線

第二卷第二號

(卷頭言)

共榮する心……(53)

(研　究)

生ゴムの結晶化(其の三)……朴　哲　在…(54)

X線に依る電鑄金屬結晶組織成長の研究……平　田　秀　樹…(56)

結晶及び融解の現象並びに液體及び非晶固體の內部構造……吉　田　卯　三　郎…(66)

(綜　說)

超電子顯微鏡の近況……菅　田　榮　治…(79)

(講　義)

X線透過檢查法(其の三)……關　戶　信　吉…(87)

(抄　錄)

A. 一　般……(93)　B. 裝　置……(93)　C. スペクトル及び理論…(94)

E. 金　屬……(95)　F. 纖維及び高分子化合物…(96)　G. 無　機……(97)

H. 有　機……(98)　I. 電子線……(99)

本邦に於けるX線學に關する文獻(其の二)……(101)

學會消息……(102)

昭和16年6月1日

X線懇談會發行

X線懇談會役員並に編輯委員

會長	吉田卯三郎		
顧問	本多光太郎	西川正治	
賛助會員	青山新一	淺田常三郎	淺原源七
	荒勝文策	伊藤貞市	石野又吉
	宇野傳三	小野鑑正	茅誠司
	菊地正士	喜多源逸	木下正雄
	木村健二郎	木村正路	神津俶祐
	篠原健一	志村繁隆	高木誠司
	長橋正道	仁科芳雄	西原利夫
	藤原武夫	舟岡省吾	眞島正市
	水野敏之丞	八木秀次	山田光雄
評議員	吳祐吉	櫻田一郎	田中晋輔
	仁田勇	吉田卯三郎	
庶務委員	澤田昌雄	田中憲三	仁田勇
	渡邊得之助		
會計委員	浦田政治	吳祐吉	澤田昌雄
	島津新一	渡邊得之助	
編輯委員			
一般	伊藤千尋	中島浩吉	仁田勇
裝置	關戸信吉	原田菅次郎	
スペクトル及び理論	澤田昌雄	平田秀樹	三津木力
透過試験	雄山平三郎	關戸信吉	
金屬	小島公平	小藤甫	篠田軍治
	西山善次	平田秀樹	山口珪次
纖維及び高分子化合物	久保輝一郎	淵野桂六	俣野仲次郎
	松永義明		
無機	安藤良一	浦田政治	島津新一
	塘仁三	渡邊得之助	
有機	大橋達夫	朴哲在	渡邊得之助
電子線	柿木二郎	田中憲三	山口太三郎

生物學醫學用 應用電氣學

工學士 野澤典美著

規格A列5判 上製三五〇頁 定價五圓 送料一四錢

最近に於ける生理學界、生化學界、理學療法學界、農學界、醫學界等を一瞥するに生物と電氣との關係に屬する研究事項は極めて夥しく多數に上る然し乍ら之等の研究は各々その專門的立場より醫學者は醫學的に、技術者は技術的に又理學者は理學的に各々別箇に研究を進め其の間に於ける横の連絡の少いことは極めて遺憾である。著者は多年に亘る研究を纒めて生物體内の電氣現象、電流の生體に及ぼす作用及生體研究に使用される各種の電氣裝置に關し其の獨自の研究業績を一纒めにしたもので、我國醫學界及生物學界に齎らされた異色ある好著である。

X線

大阪帝大教授 理學博士 菊判二三〇頁

仁田勇著

價三・八〇 送料一四

本書はX線學の概要を記述し理論の大綱を示すと同時にX線の諸現象の關係を明にし斯學研究者或は學徒の研鑽の一助たらしめんとしたもので1章に於てはX線の實驗的研究に必要な基礎知識を敍べ、2章にはX線の本性に關する知識を纒め、3章はX線結晶學の大略を、4章にはX線分光學の全般を極めて平明詳細に述べた。

近藤厚實譯 理論應用電子工學 價七・五〇 送料二二

杉浦義勝著 電子物理學 價三・八〇 送料一四

須賀太郎著 高眞空工學 價二・三〇 送料一四

小林正次著 眞空管 價二・八〇 送料一四

山内二郎著 照明用放電管 價一・八〇 送料一四

中川重雄著 原子核物理實驗(電子) 價一・五〇 送料一四

圖書目錄 東京市神田區駿河台三丁目 振替口座東京四六〇七四番 電話神田一五一八・二六二四番

無代進呈

合資會社 共立社

X線懇談會入會申込書

勤務先

住所

氏名

私儀貴會正特別會員トシテ入會致度會費金　　圓也(但シ

第　卷第　號——第　卷第　號分)相添へ申込候也

昭和十六年　月　日

氏名印

X線懇談會御中

奇數月末日發行

物理化學の進歩

昭和16年5月發行

第十五卷　第三輯

——(内　容)——

原　報（歐文）

高分子化合物の溶液反應　ポリヴイニル・アセテートのアルカリ鹼化…堀　内　同　保
メタンと塩素の光化學反應 …… 田　村　幹　雄

紹　介

有極性液體の電媒常數に就て …… 山　北　逸　郎
酸及び塩基の電子理論 …… W. F. Luder　外　山　修　譯

抄　錄　物理化學、特に反應動力學、界面化學、光化學等の抄錄を主とせり

定價　1冊 60 錢　　會員會費　年 3 圓

物理化學文獻集（別冊附錄）新着外國雜誌（29 種）に掲載せる 物理化學關係の論文問題を集め毎月末會員希望者に實費年1圓にて配布す

發行所（入會申込所）　京都帝國大學物理化學研究室　日本物理化學研究會　振替◇京都6047番

販賣所　東京市神田區一ツ橋二ノ三　岩　波　書　店　京都市中京區河原町蛸藥師　丸　善　京都支店

通俗金屬材料　**金　　屬**　月刊雜誌七月

『陸軍特輯號』

技術に於ける軍官民一致の一助となさんが爲特に編輯され陸軍當局の御好意により實現し得たこの特輯號は必ず金屬技術家に多大の貢献あることを確信する

——(見逃せないその内容)——

金屬技術者の猛進を切望す	陸軍省兵器局長	管　晴次
兵器用特殊鋼の特性	大阪陸軍造兵廠　陸軍大佐	田村宣武
ニツケルクロム代用鋼の利用	陸軍兵器本部　陸軍大佐	有馬徹
金屬材料に於て特に研究を要する問題	大阪陸軍造兵廠　陸軍兵技大佐	小藪重行
本邦に於ける重要鋼製造の沿革	大阪陸軍造兵廠　陸軍兵技大佐	小藪重行
不足金屬の節約と代用	陸軍兵器本部　陸軍技師	小笠原一男
鑄造作業に於て特に注意すべき事項	大阪陸軍造兵廠　陸軍技師	百合藤馬
鍛造作業に於て特に注意すべき事項	大阪陸軍造兵廠　陸軍技師	藪内周三郎
金屬材料熔接上の諸問題	大阪陸軍造兵廠　陸軍技師	木下秀雄
金屬表面の精密化上法	大阪陸軍造兵廠　陸軍技師	木下秀雄
アルミニウム合金鑄物の研究	名古屋陸軍造兵廠　陸軍技師	細川技師
各種超硬質合金バイト切削能力比較の研究	名古屋陸軍造兵廠　陸軍技師	青木三樹雄
獨逸の資源狀態を顧慮したる代用鋼	豊田製鋼株式會社	田口由三
電氣磁氣金屬材料の趨勢に就て	東北金屬工業株式會社	山本達治

特輯グラフ　兵器はかくして造られる …… 陸軍兵器本部提供

特別附錄　ニツケルクロム鋼
代用鋼ＤＩＮ暫定規格

早速御申込みあれ！

（發行部數に限り有り賣切れぬ内）

（發行所）　**金　　屬　　社**
東京市麹町區麹町三丁目四番地ノ六
電話九段㊸4874番・振替東京98975番
大阪支社　大阪市西區靱中通三丁目四八番地
電話土佐堀㊷2592・振替大阪6213

購讀料　豫約　年2回發行の特別號を含む　1ケ年 8.00圓（送料不要）　半ケ年 4.00圓（送料不要）

共榮する心

自然科學は其の取扱ふ現象の種類によつて夫々の部門に別けられ各種の技術はその目的物の種類によつて夫々の部門に別けられる．そしてその部門を專門とする學者や技術者は夫々に懇談する機關を設けて互に相扶け，相勵まし發展を計つて居る．X線懇談會はX線に關する學問や技術を懇談する會合であると云へば少しもそれ等のものとは變つた所はない．然し近來X線の應用が科學，工學の各部門に擴められる樣になつてX線は只單なる研究の手段若しくは道具としか考へられない場合が非常に多い．X線懇談會での問題を理解する爲にはX線の知識よりも他の部門の知識の方が遙かに重要な場合が極めて多いのを見る．然しX線と云ふ現象で結び付けられて居る事は疑ない．從つて此懇談會は知識の擴張と云ふ事には誠に申分のない機關ではあるが此樣な手段化乃至は道具化したX線を命題とする會合の發展性には最初若干の疑惑を抱き非常な努力の必要なことを思はざるを得なかつた．然しそれは全く杞憂であつて今は見事な發展を遂げ益々盛大に成りつゝあるのは誠に慶賀に堪へない．一體學者や專門家はその關する範圍に於ては極めて深い知識を持ち優れた識見を有して居るが見界の狹いのを憂へられて居る．殊に日本の學者や技術者に於て最も著しいとは一般の評である．そこで學者や技術者がその知識を豐富にし向上せしめることは，その深さを高めると同時に廣さをも擴大しなくてはならぬ．此目的達成の爲めには手段化乃至は道具化した命題に依つて集るのが最も都合のよいものである．此意味に於てはX線懇談會は最も適當な命題であつて重要性の愈々大きいものであつたのだ．それで初め困難と思はれたに拘はらず之れを克服して異狀の發展を遂げたのである．此事は現下の科學振興の國策に沿つたものであるが，それよりも根本的な思想は學者の共榮する心にあつた事と思ふ．此心は志を同じくする者が相扶け相勵まして進步向上を計る心で，徒黨を組んで他を壓迫したり排擊したりする心ではなく，我國古來の美德である．現時未曾有の非常時に際會して今更の如く叫ばれ各種の統制とか翼贊とかの形で社會の凡ゆる方面に現はれ，扨は日本的科學の創造までが叫ばれる樣になつた．日本的科學と云ふのは日本に存在する物質の間に起る現象の科學であると云ふ意味も含まれて居るが，それよりも日本精神に立脚した共榮する心から生れた科學であると解される．學者や技術者は偏狹だと云つても心の奥には共榮する心が燃えて居る．かくして我がX線懇談會を發展せしめた思想は轉て日本的科學の創造に迄發展するものであらねばならぬ．

〔研　究〕

生ゴムの結晶化（其の三）

京都帝國大學理學部　朴　哲在

筆者は恩師吉田卯三郎先生[1]と共に本紙前號第十六圖に示す如く生ゴムリボンの靜的伸張に依る分子相互間の滑りの實驗的曲線を數式を用ひて表はさんと試みた．

最初の長さ l_0 の生ゴムリボンを伸張度 s_0 で瞬間的に伸張して直後熱湯中に浸し完全に收縮させて其の長さを測つて見ると最初の長さ l_0 より異つた長さ l_0' になつてゐる．勿論最初の長さより長くなつてゐる．今 l_0' を基本としての伸張度を s_0' とせば次の式で示す如くなる．

$$l_0(1+s_0)=l_0'(1+s_0')=L_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

こゝの L_0 は伸張した長さである．式(1)から s_0' を計算する事ができる．これが即ち實際の伸張度である．

觀測値 l_0' から實際の伸張度 s_0' が計算せられ次の表にその結果を示す．

第 5 表

S_0	1.5	2.5	3.5	4.5	5.2	7.0
l_0'/l_0	1.05	1.10	1.12	1.12	1.125	1.125
S_0'	1.38	2.18	3.02	3.91	4.52	6.12

長さ l_0 の生ゴムリボンを瞬間的に或る伸張度で伸張し，伸張したまゝ常溫で或る期間放置して後張力を外づして熱湯中に入れて收縮させその長さを l_f とせば l_f/l_0，又更に正確に l_f/l_0' は伸張狀態に於て放置期間中に分子相互間の滑りの結果ゴムリボンの延びた程度を示すものである．

或る伸張度で伸張したゴムリボンを t 時間放置した後，この試料に於て眞に收縮張力として働く伸張度を s で表はすと s と l_f との關係は次ぎの式で與へられる．

$$l_0'(1+s_0')=l_f(1+s)=L_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

既に本紙前號に於て述べた如く約5倍以上の高伸張度では分子相互間の滑りは殆んど起らないのでそこに於てはゴムの纖維狀結晶化の完成がも早遠くない事を意味する．それから約5倍以下の低伸張度に於ては試料の或る部分は結晶化してをり，その他の部分は結晶化しないでゐることはX線的研究からも充分確かめられる．だから結晶化度は伸張度の增加と共に增加する．それ故に生ゴム試料の殆んど結晶化してゐる部分に於てはゴム分子相互間の滑りが起らないと考へるのが自然で，その滑りは非晶質部分に於てのみ起るものと假定する．又滑りの量はこの非晶質部分に於て收縮張力として働く實際の伸張度の增加と共に增加するものとする．

次に試料全體に對する非晶質部分の割合は伸張度の增加と共に減少するが，これを大略伸張度の增加と共に直線的に減少するものと假定する．結晶化は實際の伸張度約4.52以上で完成せられるものと考へるから，その非晶質の割合は次の如くなる．

$$\frac{4.52-s}{4.52}$$

伸張度とゴム分子相互間の滑りの關係に於て非常に小なる伸張度 0.15 に於ては分子相互間の滑りは起らない．それ故に單位時間に起る滑りは $s-0.15$ に比例するものと假定せられる．

伸張生ゴムリボンに於て分子相互間の滑りが起る時は收縮力として働く實際の伸張度は減少する從つて單位時間に起る分子滑りの爲めに單位時間に於ける實際の伸張度の減少する割合は次の式で表す事ができる．

$$-\frac{ds}{dt}=\frac{\beta}{4.52}(4.52-s)(s-0.15) \quad \cdots\cdots (3)$$

ここの β は比例常數で t は試料を瞬間的に伸張してからそのまゝの狀態で放置した時間を表す．

式(3)を積分すれば次の如くなる．

1) U. Yoshida, C. Park: *Memoirs of Coll. of Science, Kyoto Imp. Univ.* **23**, 152 (1940)

$$\frac{s-0.15}{4.52-s}=\frac{s_0'-0.15}{4.52-s_0'}e^{-\beta' t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

ここの β' は新しい常數で次ぎの如き關係にある．

$$\beta'=\frac{4.52-0.15}{4.52}\beta$$

今 X 及び X_0 を

$$X=\frac{s-0.15}{4.52-s}, \quad X_0=\frac{s_0'-0.15}{4.52-s_0'}$$

と書けば式 (4) は

$$X=X_0e^{-\beta' t} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

となる．式 (5) の兩邊の對數を取れば

$$log_{10}\left(\frac{X}{X_0}\right)=-\beta' t\ log_{10}e \quad \cdots\cdots\cdots(6)$$

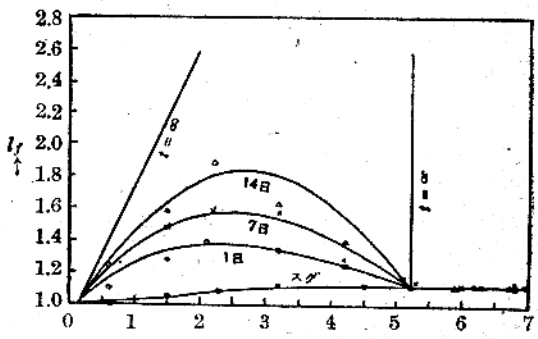
となる．

s_0 及び t の色々な値に對し式 (2) に依つて s の値，從つて必然的に X の値が計算せられてこの値を用ひて $log_{10}(X/X_0)$ と t との關係を圖示する事ができる．$t=1$日から14日に對しては略ぼ直線的關係で表はされるが $t=0$ から1日に對してはその關係は之れと異なり直線の傾斜は更に大である．この事は伸張した初めに於ては試料内の組織の變化が固定せず，從つて滑りが大で自然 β' の値も大きくなるが1日以後に於ては伸張に依り組織の變化固定して滑り難く且つ β' の値も前者より小さく，又一定となるものと解せられる．1日迄の放置に對する β' の値として 0.616，それ以上の場合に於ては 0.062 が適當であるやうに思はれる．

上述の如くして s の値と最初の伸張度 s_0' の値に對する l_f の値と t とが式 (4) と (2) から計算せられ，其結果を圖示すれば第19圖の如くなる．

第　19　圖

△：伸張後14日間放置
×：伸張後 7日間放置
○：伸張後 1日間放置
●：伸張後スグ



上圖に於て“スグ”で表はしてゐる曲線は伸張直後の l_f を示したものであり，$t=\infty$ で表はしてゐるものは伸張後非常に長い時間放置の l_f を示すものである．從つて放置時間が幾ら長くとも l_f はこの範圍を越へる事はないわけである．伸張度 0.15 以下の伸張に於ては分子相互間の滑りは起らないものと考へてゐる．上圖に於て l_f の實測値を點，小圓，十字又は小三角を以て示してゐる．それらは夫々伸張後スグ，1日，7日，又は14日間放置したものを示す．

この計算と實測は完全に一致してゐないけれども，この圖の一般的傾向は伸張狀態に於て分子相互間の滑りに對する微分方程式をつくる時に採用した立場を充分支持するものと思はれる．（終り）

終りに筆者は本研究の御指導を賜つた京都帝國大學教授吉田卯三郎先生に深甚なる感謝を捧げ又本研究の實驗に際し色々御便利を與へて下さつた京都帝國大學助教授田中憲三博士，同講師島津新一博士及び同蒲田政治氏に對し深く感謝の意を表はす次第である．

X線に依る電鑄金屬結晶組織成長の研究

京都帝國大學化學研究所宇野研究室 平田秀樹

緒論

金屬の結晶組織は如何なる機構によつて成長するものであらうかと云ふ事は，學術上將た工業上種々なる金屬並に合金の特性及び之等のものによつて製作せられた材料の性能等を深く究める爲め，先づ考慮せねばならぬ事項である．而して此の問題の考察に，電鑄の如き極めて單純な操作によつて新たに成長せしめた金屬或は合金の結晶組織をX線或は陰極線の廻折法で驗べた結果が有力な論材となるべきは茲に贅言を要せぬ．

前述の如き放射線の廻折を應用した電鑄金屬の內構査察の內，陰極線に依るものは比較的近年僅にFinch等[1]によつて着手せられたに過ぎぬが，X線に依るものの始めて企てられたのは可なり舊く，1922年 Kirchner[2]が銅，鉛及び鐵等に就て行つた研究を以て其の嚆矢とする．續いて其の翌年，我が大河內正敏博士[3]は此のX線に依る方法で電鑄鐵を査べた結果，之を構成する微結晶が加工金屬內のそれと同樣に所謂纖維狀組織（Fibrous structure）をなして配列する場合のある事に注目して居る．殊に Glocker 及び Kaupp[4]兩氏が種々なる金屬の電鑄薄膜の內，銅，鐵，鈷（ニツケル），クロム等に就て大河內博士と同樣な事實をX線的に檢證して以來，X線は多くの人々によつて電鑄金屬の內構査察に用ひられ，其の結果も續々と發表せられる樣になつた．就中，Bozorth[5]が銀，銅，鐵，コバルト，亞鉛，カドミウム等に就き，又 Fröhlich, Clark 及び Aborn[6]が鈷及び鉛[7]に就て，夫々 Glocker 等と同樣な研究を夙くから行ひ，電解によつて得た銅，鐵，鈷，クロム等の形成する纖維狀組織に關し種々と數量的考察をなした事は茲に特筆せねばならぬ．更に此の種のX線に依る內構査察としては，其の後 Westgren, Phragmén[8]兩氏及びKernsten[9]が電鑄せられたγ滿俺及び爆發性錦（アンチモニー）の如き不安定な析出物の微結晶內に於ける原子配列の時間的變化を夫々究めた事や，近年Wood[10]がβクロムの電着せられてゆく狀態を査べた事等，之を枚擧する遑がない．我が國に於ても佐々木熊三，關戶信吉の兩博士[11]が上記のWestgren, Kernsten 等と同樣な目的の下にβ及びγクロムの電鑄試料に就て行つた實驗の他，中居富太郎學士[12]の電鑄鈷及び山森末男學士等[13]の電鑄鉛に關する微結晶の指方性のX線的研究が發表せられて居る．加之，淺原源七及び笹原俊雄兩博士[14]のタリウムの轉移點の觀測並に竹山說三博士[15]の電鑄銅結晶組織に及ぼす陰極面の影響の究明等は，電鑄金屬の內構を査べる事のみを其の主眼としたものでないが之等の一部分も亦今考へて居る研究の範疇に屬すべきものと見做してよい．尙附言すべきは，以上述べた如く電解生成物が獨り單體として析出した場合のみならず，合金として電着せられた場合に就ても，中村素[16]，Dehlinger[17]，岩瀨慶三[18]及び其他[19]の諸氏によつてX線的研究が行はれ，Zn－Cu,

1) G. I. Finch, C. H. Sun: *Trans. Farad. Soc.* **32** 852 (1936)
2) F. Kirchner: *Ann. Physik* **69** 59 (1922)
3) 大河內正敏：理化學研究所彙報 第2輯 13, 36 (1923)
4) R. Glocker, E. Kaupp: *Z. Physik* **24** 121 (1924)
5) R. M. Bozorth: *Phys. Rev.* **26** 390 (1925)
6) P. K. Fröhlich, G. L. Clark,: *Z. Elektrochem.* **31** 649 (1925).
7) P. K. Fröhlich, G. L. Clark, A. Aborn: *Z. Elektrochem.* **32** 295 (1926)
8) A. Westgren, G. Phragmén: *Z. Physik* **33** 777 (1925)
9) H. Kernsten: *Physica* **2** 276 (1932)
10) W. A. Wood: *Phil. Mag.* **24** 772 (1937)
11) K. Sasaki, S. Sekido: *Trans, Electrochem. Soc.* **40** 442 (1931)
12) 中居富太郎：大阪工業試驗所報告 第8回 第16號 (1928)
13) S. Yamamori, S. Yoshimoto: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* **21** 75 (1938)
14) G. Asahara, T. Sasahara: *Sci. Papers Ins. Phys. Chem. Research,* **5** 79 (1926)
15) S. Takeyama: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* **13** 369 (1930)
16) 中村素：理化學研究所彙報 第4輯 71 (1925)

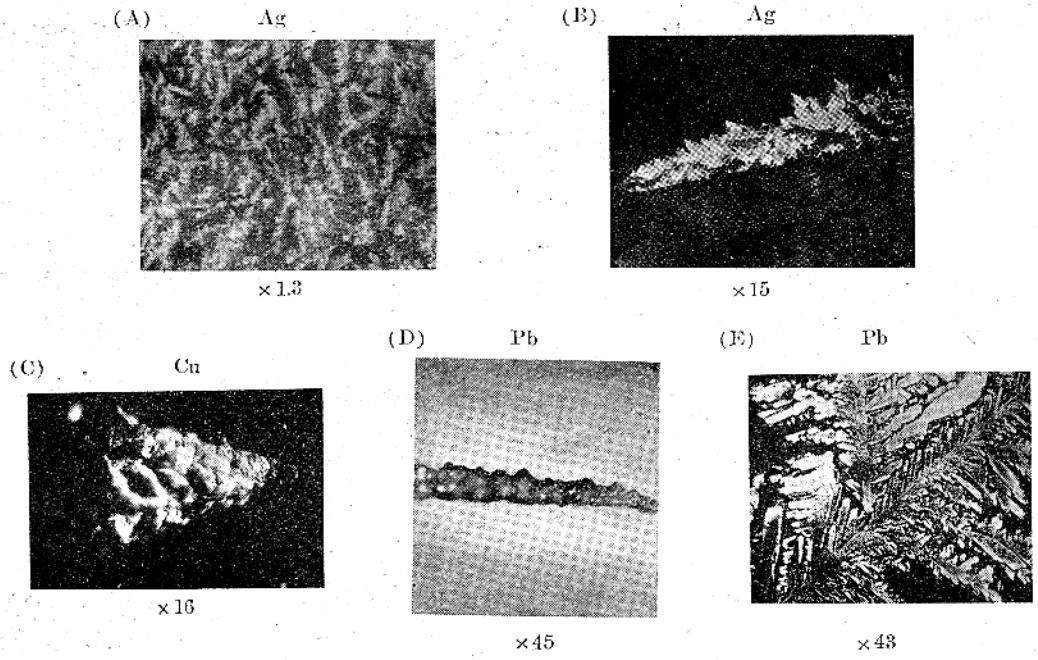
Fe−Ni, Cd−Ag, Cd−Sn, Cd−Ni 系等に屬する種々なる合金の電鑄試料の內構も亦開明せられ其の結果電鑄合金に於て成分金屬間の固溶範圍の著しく擴大する場合の發見せられた事である.

前揭の諸研究と相前後して，筆者等も曩に述べた電鑄金屬結晶組織成長の機構に關する問題解決の一助とする爲め，種々なる金屬を種々なる環境の下で單獨に或は同時に電解して得た單體及び合金試料に就き，主としてラウエ法に據る微結晶配列狀態のX線查察を繰り返して來た．次に其の結果を述ぶると共に，之を他の研究のそれと比較檢討しやう.

晶系に屬する金屬を單獨に電解して得た試料に就て實驗した[20)22)] [21)] [20)22)] [22)23)]．其の結果，電鑄せられた金，銀，銅，及び鉛の內構が大體判明したのであつた.

前述の諸金屬の內には，既に其の當時からGlocker, Borzorth 等によつて電鑄試料の內構查察の行はれたものもあつたが，之等の研究に於ては多く薄膜狀の試料が用ひられたのに反し，本實驗に於ては主として第1圖に見るが如き蘚苔狀或は犬牙狀等に相當成長したものゝ結晶組織を查べる事にした．第1表第3～5行は，本研究のみならず此の種の研究に今日迄に用ひられた等軸晶系に屬する金屬試料の電解條件の概略を示す.

第1圖　等軸晶系ニ屬スル電鑄金屬試料ノ外統



實驗結果

(i) 等軸晶系に屬する電鑄金屬內に於ける微結晶の配列：

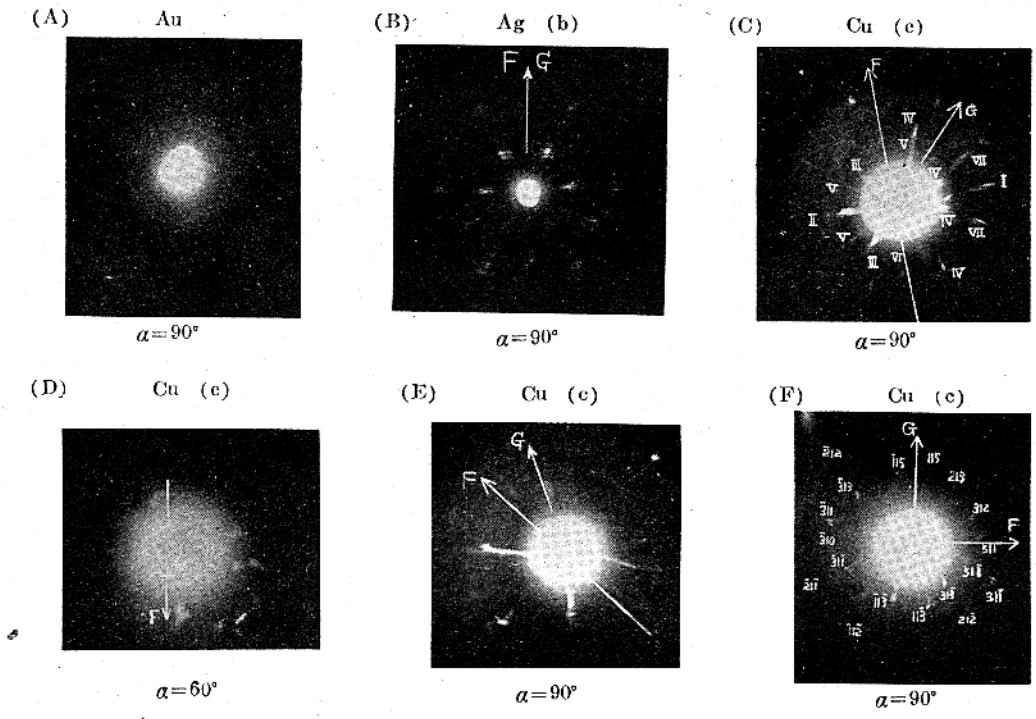
十數年以前筆者は本研究に着手するに當り，先づ小松原久治博士及び田中嘉穗學士と共に，等軸

今，前述のGlocker 等の研究に於て得られたラウエ寫眞を見ると，試料の膜面に斜にX線線束を衝てて撮つた干涉圖形上のデバイ・ハル環は普通一樣な强さとならず，或る規則的な角度的分布を

17) U. Dehlinger, F. Giesen: *Z. Metallk.* **24** 197 (1932)
18) K. Iwase, N. Nasu: *Bull. Chem. Soc. Japan* **7** 305 (1932)
19) e. g., A. Roux, J. Cournot: *Compt. rend.* **186** 1733 (1928); C. W. Stillwell: *Metal Ind.* (*Engl.*) **31** 47 (1933)
20) H. Hirata, Y. Tanaka: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* **15** 9 (1932)
21) H. Hirata, H. Komatsubara: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* **10** 95 (1926); *Zeits. anorg. u. allgem. Chem.* **158** 137 (1926)
22) 平田秀樹，田中嘉穗：京都帝國大學化學研究所講演集 第3輯 45 (1933)
23) H. Hirata, Y. Tanaka, H. Komatsubara: *Bull. Chem. Soc. Japan* **10** 391 (1935)

なす幾つかの濃い箇所が存在し，從つて上記の薄膜は輕度の纖維性を帶びたものと解せられる．然るに本實驗の結果によると，金は常に其の干涉圖形上に强さの一樣なデバイ・ハル環を生ずるが〔第2圖(A)參照〕，他のものからは普通第2圖(B)～(E)に示す如き長い放射帶或は放射帶狀に可なり延びたラウエ斑點が現れ，時には第2圖(F)に示す如く純然たるラウエ斑點に近いものさへ認められたのであつた．是れ，電鑄金の樣に其の內部で微結晶が常に全く不規則に配列するものを除けば，本實驗に用ひた多くの試料の內構が略ぼ完全な纖維狀組織から次第に單晶に近い組織に移行する過程にある事を表すものであらう．何れにせよ，筆者等の查べた試料內に於ても，電鑄金屬の微結晶は各々其の結晶學的方向の一つを共通軸として纖維狀に沈積せんとする傾向を有つものと見做さねばならぬ．[24] 尙，獨り第2圖に揭げたもののみならず，各試料に種々なる方向からX線線束を衝てて撮つた干涉圖形に就て，上記の共通軸の方向を吉田式結晶儀[25]で算定した結果，何れも旣に知られて居る如く，等軸晶系結晶格子の一つの晶軸——從つて一つの原子平面への法線——の方向と一致する事が判明した．曩に揭げた第2圖を首め，本編に再錄したラウエ寫眞に於て，F及びGで表した矢の方向は悉く，投射X線線束の方向の外，此の共通軸及び試料の結晶組織成長の方向の內の何れか一つを含む平面が夫々寫眞乾板面と交る直線を意味する．

第2圖　等軸晶系ニ屬スル電鑄金屬ノX線干涉圖形　(Mo 白色X線)



第1表第6行目は前述の如くして定めた電鑄金屬微結晶の共通軸の方向を他の人々の實驗結果と對照したものであつて，同表では上記の方向を之に垂直な原子平面の屬する面群の指數で表して居る．此の第1表を見ても，金屬の種類によつて微結晶共通軸の方向は勿論，纖維狀組織を形成せんとする傾向——即ち所謂指方性傾向 (Orientation effect)——の强弱に不同のあるものと解せられる．更に假令同一種の金屬の場合でも，旣に知られて居る樣に，試料の沈積せられる際に於ける環

24) 第2圖等の α は微結晶の共通軸と投射X線線束との間の角を示す．又，(b), (c), ……等附記してある干涉圖形は其外貌が第1圖等に於て(B), (C), ……にて表された試料なるを意味する．

25) U. Yoshida: *Jap. Jour. Phys.*, 4 133 (1927); S. Takeyama: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* 11 467 (1928)

第　1　表

金屬の種類	格子型	電　解　液 *	電流密度 (in Amp/cm²)	陰　極	纖維軸の方向	研　究　者
Au	面心正立方	$AuCl_3$ の飽和水溶液 {140cc}+HCl {10cc}	0.14	金　板	不規則	平田，田中 (1932)
Ag	同上	$AgNO_3$ {0.1N}	0.010	白金板	(111) (001)	Glocker, Kaupp (1924)
		同　上	0.022	同　上	不規則	同　上
		CN－錯鹽	0.007	同　上	同　上	同　上
		同　上	0.005	鋼　板	同　上	Bozorth (1925)
		(A) Ag {7.5%}+NO_3H {1%}	0.02	銀の壓延板	(110)	平田，小松原 (1926)
		(B) Ag {7.5%}+NO_3H {0.75%}	同上	同　上	同　上	同　上
Cu	同上	$CuSO_4$ {0.1N}	0.03	銅　板	(110)	Glocker, Kaupp (1924)
		CN－錯鹽 {6.2%}+$Cu(CH_3COO)_2$ {2%}	0.007	同　上	不規則	同　上
		$CuSO_4$ {1.0m}+SO_4H_2 {0.7m}	0,005	同　上	同　上	Bozorth (1925)
		(C) Cu {4%}+SO_4H_2 {11%}	0.017	同　上	(110)	平田，田中 (1926)
		$CuSO_4$ {0.5～1N}	0.07～0.035	同　上	不規則	同　上
Pb	同上	$Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbSiF_6$), $Pb(BF_4)_2$, $Pb(ClO_4)$等の水溶液	0.03～0.000333	鐵，白金，鉛	(211)	Fröhlich等 (1926)
		(D)及び (E) $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ +$C_2H_4O_2$ を種々な割合に含む溶液	0.1～0.08	白金線	同　上	平田，田中，小松原 (1935)
		$Pb(NO_3)_2+HNO_3$	0.01	銅　板	同　上	山森，吉本 (1938)

* 第1圖 (A), (B), (C), ……に再錄せられた試料は，本欄に於て夫々 (A), (B), (C), ……なる記號を以て示す事にした

境によつて著しく影響せられる事は，第1表に示した電鑄銀の例に徴しても之を窺知するに難くない．尙，指方性傾向のみならず，一般に金屬の電鑄による結晶組織成長の狀況は環境の異るに從ひ全く一變する場合が多く，電流密度，電解液の種類及び濃度，陰極として用ひられた金屬の種類並に其の結晶組織等種々なる複雜な電解條件が相錯綜して，沈積した試料の外貌のみならず，內構にも差異を齎すものである．

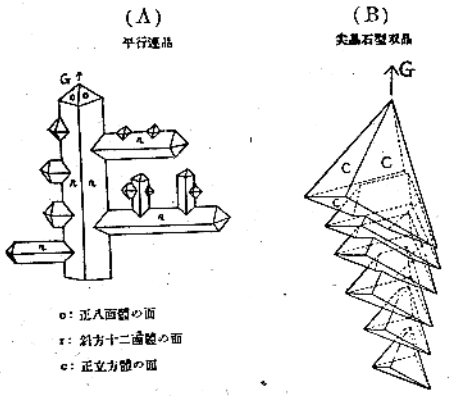
茲に於て，金屬が電鑄せられた際，如何なる機構によつて纖維狀組織が形成せられるものなりや又纖維軸となるべき結晶學的方向は物理學上如何なる特性を有するものなりやと云ふ事が問題となる．此の問題の解說の一部として，Bozorth[5]は纖維狀組織成生の原因を陰極面に堆積する水素の壓力の影響に歸して居る．又Glocker等[4]は之を結晶成長速度の方向的不均等に因るものとし，從つて纖維軸の方向が結晶組織成長の最も盛んな方向と一致するものと考へたのである．併し乍ら，坪井省吾學士[26]が硝酸銀溶液中に銅片を投入した際に電離壓の差異によつて析出した銀をX線で查べたとき，纖維軸の方向は本研究に於て同種の溶液から電鑄して用ひた試料と同じく，銀の微結晶の各々の斜方十二面體の面 (110) の一つへの法線と一致するに拘らず，結晶組織成長の最も著しい方向は其の偏菱形二十四面體の面 (211) の一つへの法線と略ぼ一致することを發見した．更に山森學士等[13]及び筆者等[23]の研究した電鑄鉛試料に於ても，各徵

5) 前　出　　4) 前　出

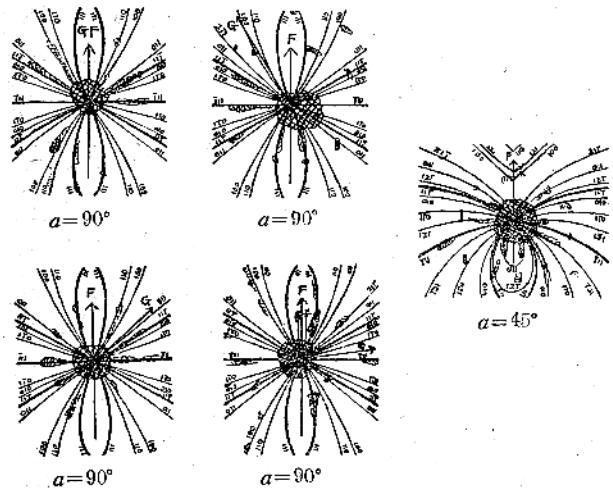
26) S. Tsuboi: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* 11 271 (1928)
13) S. Yamamori, S. Yoshimoto: 前出
23) H. Hirata, T. Tanaka, H. Komatsubara: 前出

結晶が其偏菱形二十四面體の面 (211) の一つに垂直な方向を共通軸として沈積する傾向を有する事は曩に Fröhlich[7] 等の査べたものと變りがなかつたが，結晶組織成長の最も盛んな方向は必ずしも上記の纖維軸の方向と一致せず，時には之れと結晶學的同價で，而も夫々 33°34′, 48°12′, 60° 及び 80°12′ の角をなす他の (211) 面への法線と平行する事が發見せられた．而して上記の事實から，何故第1圖(E)に示した様な電鑄鉛の木の葉狀試料が，互に約 30°, 48°, 60° 等の角をなす枝に分岐するかを說明出來たのであつた．尙，前述の如き結晶組織成長の最も盛んな方向と纖維軸の方向との不一致は獨り電鑄鉛の場合のみならず，筆者等[20)22)]が電鑄銅を査べた場合にも亦認められた．即ち，本研究の結果によると，電鑄銅試料は Glocker等[4]が査べたものと同じく，斜方十二面體の面 (110) の一つへの法線の方向を纖維軸とするが，其の多くは第2圖(C)及び(D)の如く，自然銅の平行連晶 (Parallel growth crystal) 〔第3圖(A)參照〕に近い組織に對應する干涉圖形を生ずる．更に詳言すれば，此の場合電鑄銅試料は其の干涉圖形から上記の纖維軸(110)と夫々 45° 及び 90° 傾いて居る正立方體の面 (100) に垂直な方向に大體成長し，而も之の表面に現れる最も大きな面を他の (100) 面と略ぼ平行せしむる様な組織のものなる事が究明せられたのであつた．加之，斯くの如き結晶組織をなさぬ他の電鑄銅試料は悉く，例へば第2圖(E)に再錄した干涉圖形を生ずる試料の如く，平行連晶と共に自然銅の結晶型式とせられて居る尖晶石型双晶(Spinel type twin)〔第3圖(B)參照〕に近い組織のものである事が確證せられた．之等の試料に於ては其の結晶組織成の最も著しい方向及び試料の表面に現れる最も大きな面への法線は，夫々纖維軸と 30°1′ 並に 90° 傾いてゐる偏菱形二十四面體の面(211)及び正八面體の面(111)に垂直な方向と略ぼ一致すべきは云ふ迄もない．次の第4圖は曩迹の電鑄鉛試料の種々なる方向にX線線束を衝てた場合に生じた干涉圖形と，吉田式結晶儀により上記の見解に本づいて算定した之に對する理論的曲線とを表す．又，第5圖は銅の平行連晶が(110)面への法線を軸として 19° 以內の廻轉を行つた場合の理論的曲線及び之と干涉圖形とを比較したもので，同圖の (A) 及び (B) は夫々

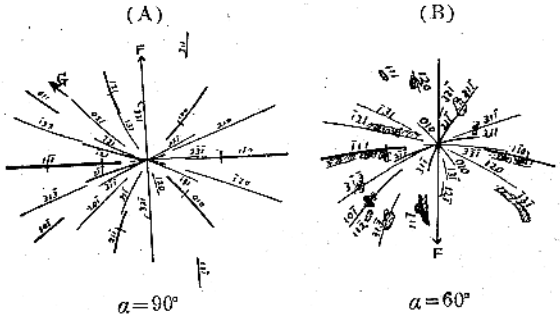
第 3 圖　自然銅の結晶



第 4 圖



第 5 圖



7) P. K. Fröhlich, G. L. Clark, A. Aborn: 前出
20) H. Hirata, Y. Tanaka: 前出
22) 平田秀樹，田中嘉穗：前出
4) R. Glocker, E. Kaupp: 前出

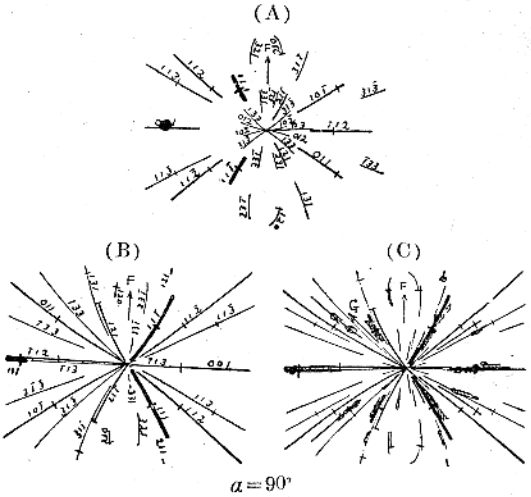
第2圖(C)及び(D)の干渉圖形と全く吻合して居る.[27] 更に，第6圖(A)及び(B)は尖晶石型双晶を形成する2個の銅結晶が其の双晶面(110)への法線を軸として，夫々 11° 及び 28° 廻轉した場合に生すべき放射帶の理論的位置を表したものであるが，之等を重合すれば同圖(C)に示す如く第2圖(E)の干渉圖形とよく一致する.

以上述べた所から判ずれば，前揭の Glocker 及び Bozorth 等の見解は少くとも如何なる場合でも正しいとは謂ひ難い．銅が電鑄せられた際に於ける如く自然銅と同様な結晶組織を生じること等から推察すると，電解成生物の沈積せられる機構は一般に固體が溶液から析出する場合のそれと大差なく，電解電流は單にイオンを集める作用をなすに過ぎぬのではあるまいかとも考へられる.

(ii) 等軸晶系に屬せざる電鑄金屬内に於ける微結晶の配列：

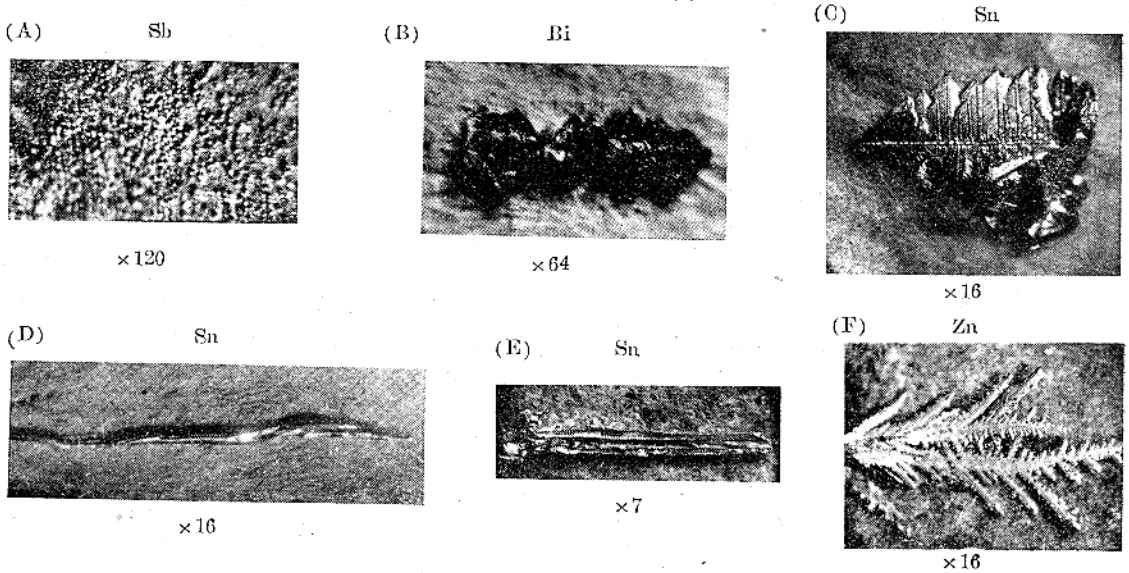
等軸晶系に屬する電鑄金屬に就て査べた結果，之等の金屬の結晶組織は纖維狀に成長して行く傾向のある事，及び此際纖維狀組織を構成する微結晶の共通軸の方向は其の原子平面の一つへの法線纖維軸の方向及び其の他の特殊な方向と一致するものは金屬微結晶の晶軸なりや，將た原子平面への法線なりやと云ふ問題が殘されて居る．茲に於て，小松原博士，田中學士の他，小藤甫博士，原

第　6　圖



光雄學士及び筆者は此の問題を解決する爲め，第2表第3～5行に示された様な電解條件の下に沈積した 銻,[28)30)] 蒼鉛,[28)30)] 白錫,[29)30)] 亞鉛,[30)31)] 及びカドミウム[30)31)]の

第　7　圖



と一致する事が判明した．然るに，此の種の金屬は其の晶軸が之に對應する原子平面への法線と一致する事を以てその特徵とする．夫れ故，一般に金屬の結晶組織が成長する際に於て形成せられる

27) 第2圖等に複寫せられた干渉圖形は之を原版と對照すると，左右が相反顚して居る.

28) H. Hirata: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* 11 429 (1928)

29) H. Hirata, H. Komatsubara, Y. Tanaka: *Aniversary Vol. dedicated to Prof. M. Chikashige* 201 (1930); *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* 17 144 (1934)

30) 平田秀樹：京都帝國大學化學研究所講演集 第3輯 58 (1933)

31) 平田秀樹，小藤甫，原光雄：京都帝國大學化學研究所講演集 第11輯 97 (1941)

如き等軸晶系に屬せざる諸金屬の試料を用ひて，X線査察を繰り返したのであつた．第7及び8圖は此の際用ひた試料及び之等から得た干渉圖形の一部を夫々示す．而して，之等の多くの干渉圖形を檢べて見ると，錦の微結晶は曩に述べた金の場合と同じく，常に何等の統制を有せず雜然と聚積して居るに過ぎなかつたが，蒼鉛，白錫，亞鉛及びカドミウムの四者に就ては參考資料となるべき結果が得られた．此の結果により，三方晶系錦型向を採るものは其の微結晶の一つの晶軸であると考へられぬでもない．併し乍ら，白錫から得た實驗結果を見れば，上述の見解が必ずしも妥當でなく，寧ろ金屬が電鑄せられる際に物理學的特性を示すのは其の原子平面の一つである様にも思はれる．

尙，之等の等軸晶系に屬せざる金屬も亦曩に述べた等軸晶系に屬する金屬と同じく，電鑄によつて纖維狀組織の形成せられる際，其の微結晶共通

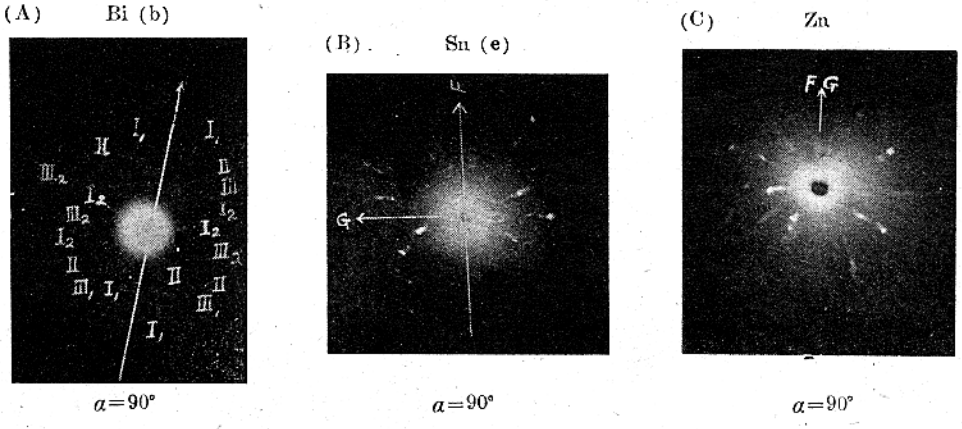
第　2　表

金屬の種類	格子型	電解液	電流密度 (in A/cm^2)	陰極	纖維軸の方向 共通面	纖維軸の方向 共通軸
Sb	錦型	(A) K_2CO_3 {113g} + Sb_2S_3 {54g} + H_2O {1L}	0.036	鑄造錦板	不規則	不規則
Bi	同上	HCl{42cc} + $NO_3(OH)_2$ Bi{18g} + H_2O {178cc}	0.07～0.036	鑄造蒼鉛板	殆んど不規則	殆んど不規則
		(B) HCl{84cc} + $NO_3(OH)_2$ Bi{9～18g} + H_2O {178cc}	0.025～0.036	同上	−	<211>
Sn	白錫型	(C) Sn{0.16～0.689%} + HCl{1.0～9.86%}	0.0005～0.007	銅板	複雜	複雜
		Sn{4.17%} + HCl{3.65%}	0.12	同上	同上	同上
		Sn{3.17%} + HCl{29.2%}	0.246	同上	同上	同上
		(D) Sn{57.52%} + HCl{28%}	0.0025～0.44	同上	(101)	−
		Sn{2～3%} + H_2SiF_6 {4～7%}	0.005	白錫板	(101)	−
		(E) Sn{5%} + SO_4H_2 {4.6～9%}	0.008	同上	(101)	−
Zn	緊密六方	(F) Zn{9.13%}を含有する $Zn(C_2H_3O_2)_2$の水溶液	>0.3	白金線	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	<100>
Cd	同上	Cd{11.00%}を含有する $CdSO_4$の水溶液	0.5～10	同上	複雜	複雜
		Cd{12.31%}を含有する $Cd(C_2H_3O_2)_2$の水溶液	0.2～10	同上	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	<100>

結晶格子を形成する蒼鉛の微結晶はその<211>なる晶軸の一つを共通軸として纖維狀に配列せんとする傾向が認められたのに反し，白錫が電鑄せられた場合に互に平行して纖維軸を形成するのは，正方晶系白錫型結晶格子の如何なる晶軸でもなく，(101)面[32]への法線である事が確められたのであつた．更に電鑄亞鉛及びカドミウムに於て其の纖維軸と一致するのは，之等の結晶を構成する六方晶系緊密結晶格子の<100>なる晶軸——即ち第二級六方柱 (Hexagonal prism of the second order) の柱面$(2\bar{1}\bar{1}0)$への法線なる事が判明した．之等の事實を綜合すると蒼鉛に就て査べた實驗結果により，金屬が電鑄せられる際に於て特殊な方軸の方向は必ずしも結晶組織成長の方向と一致せぬ事が發見せられた．例へば，亞鉛及びカドミウムの電鑄せられた場合，之等の結晶組織成長の方向は纖維軸<100>それ自身と平行する事もあつ

32) 白錫の結晶は今日一般に，$a_0=5.819$Å，$c_0=3.175$Åなる單位細胞内に4個の原子を有する正方晶系白錫型格子を形成するものとして取扱はれて居る．併し乍ら，嘗て A. E. van Arkel [*Proc. Roy. Acad.* (*Amsterdam*) **27** 97 (1924)] の用ひた表現法に從ひ，坐標軸の取り方を少し變へて，其の結晶格子を $a_0=8.228(\fallingdotseq 5.819\cdot\sqrt{2})$Å，$c_0=3.175$Åなる單位細胞内に8個の原子を有する正方晶系金剛石型格子と見做す事も出來る．斯る表現法によると，此の(101)面も(111)なる指數によつて表される事になる．

第　8　圖
(Mo 白色X線)



たが，時には之と 60° の角をなす結晶學的同價な他の ＜100＞ 軸の方向と一致した．殊に白錫に就て，Sn^{++++} イオンを含める電解液より沈積した試料の結晶組織成長の最大の方向は微結晶の共通軸となれる (101) 面への法線と平行するに反し，Sn^{++} イオンを含める場合のそれは上記の方向と垂直な他の (101) 面への法線と一致する事を，X線干渉圖形から知り得たのであつた．斯る事實は既述の電解條件の電鑄金屬に及ぼす影響の內，電解液中に於ける金屬イオンの化學價に因る電鑄金屬の結晶組織成長方向の變化に關し，考察に示唆を與へるものとして注目すべきであらう．

前と同樣なX線査察を繰返して見た．此の實驗に於ては，主として Sn^{++} 或は Sn^{++++} イオンの外少量の Fe^{++}，Mn^{++} 及び Cu^{++} イオンを夫々含有する電解液から第3表第2～5行目に示した樣な電解條件の下に沈積せしめた種々なる試料を用ひたのであつた．之等の試料の內，Fe^{++} 或は Mn^{++} イオンを含める電解液より析出したものは，第9圖(A)に示す如く犬牙狀をなし，分析の結果殆んど純粹な Sn と見做し得たが，之に反し Cu^{++} イオンを含める電解液より沈積したものは，第9圖(B) に示す如く樹枝狀晶 (Dendrite) に似た形狀をなし，Sn 96.8%，Cu 3.2% なる組成の一種の

第　3　表

金屬の種類	極電壓 (in V)	電解液	電解液中に於ける金屬イオンの濃度 (in g/100cc)	電流密度 (in A/cm^2)	電極 陽極	電極 陰極	溫度
Sn	2.35～2.65	(A) $H_2SO_4+H_2O+SnSO_4+FeSO_4\cdot 7H_2O$	Sn 約 5 Fe 約 3～5	8	錫板 5cm×6cm (in Area)	鉛板 2.5cm×6cm (in Area)	22～25°
		$H_2SO_4+H_2O+SnSO_4+MnSO_4\cdot 5H_2O$	Sn 約 5 Mn 約 3				
Cu－Sn系合金 (96.8% Sn 3.2% Cu)	0.3～0.5	(B) $(CuCl_2+H_2O+K_2CO_3+NH_4OH+KCN)+(SnCl_2\cdot 2H_2O+H_2O+K_2CO_3+NaOH)$	Cu 0.80 Sn 2.40	5～8	青銅板 (60% Sn and 40% Cu) 5 cm×10 cm (in Area)	白金板 1cm×1.5cm (in Area)	室溫

(iii) 電鑄金屬の內構に及ぼす異種金屬イオンの影響：

電解液中に存在する異種金屬イオンが，析出する電解成生物の內構に如何なる影響を與へるかを確める爲めに，筆者は既述の小藤，原兩氏の他，[33] 清水悅學士と共に，[34] 之等の電解成生物に就き大體合金と解せられた事は特筆せねばならぬ．尙，前揭の諸試料の他，本實驗に於ては Zn－Cu系 (Cu

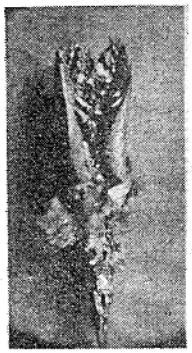
33) 平田秀樹，小藤甫，原光雄：日本金屬學會誌；3 460 (1939)

34) H. Hirata, H. Kotô, E. Shimizu: *Memoirs of Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. A* 22 209 (1939)

第　9　圖

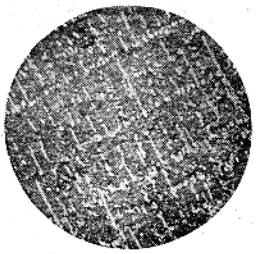
異種金屬イオンを含める電解液より析出した電解成生物の外貌

(A) Sn



×8

(B) Cu−Sn系合金

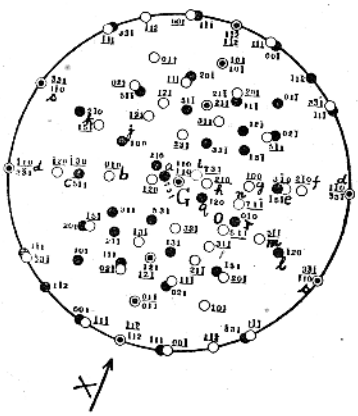


×51

84%, Zn 15%, 不純物 1%)並に Ni−Ag系 (Ag 90%, Ni 10%) 合金と見做し得る組成の電解生成物をも査べて見た.

此のX線査察の結果, 先づ少量の Mn^{++} 或は Cu^{++} イオンを異種金屬イオンとして含む電解液から得られた純白錫及び之を主成分とする Cu−Sn系合金の各微結晶は, 曩に述べた異種金屬イオンを含まざる場合に析出する白錫のそれと同様に

第　10　圖



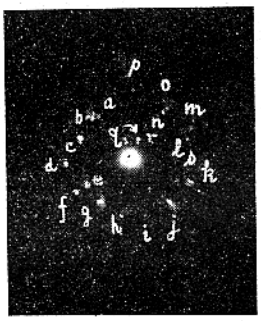
其の (101) 面への法線を共通軸として纖維狀に配列せんとする傾向を有つ事が發見せられた. 然るに, Sn^{++} イオンの他少量の Fe^{++} イオンを含んだ電解液から沈積した試料からは第11圖の如きX線干渉圖形が生じ, 之等の干渉圖形に就て曩に行つた様に吉田式結晶儀を用ひて吟味して見ると, 其の纖維軸の方向は各微結晶の (100) 面への法線と一致して居た. 例へば, 電解液が Fe^{++} イオンを含んだ場合の試料から得られた干渉圖形の內,

第11圖(A)は第10圖[35]に示す如き對座をなせる2個の白錫結晶にXなる矢で表した方向から投射X線線束が衝つて生じたものと解されたが, 第11圖(B)は斯る對坐をなす2組の白錫微結晶が試料の結晶組織成長の最大な方向Gを共通軸として聚合して居る場合に現れるものなる事を究明し得るのである.[36]

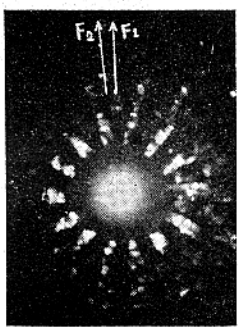
第　11　圖

(Mo 白色X線)

(A)　Sn (a)



(B)　Sn (a)

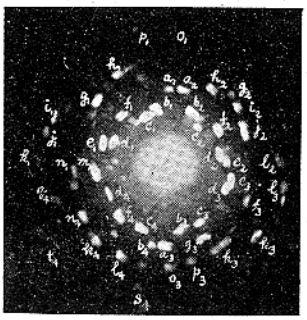


Sn^{++} イオンを含む電解液中に在つて, 此の電解液から Sn^{++++} イオンを含む場合と同じく其の纖維軸が結晶組織成長の最大な方向と平行する様に試料を沈積せしむる作用をなすものは獨り上記の Fe^{++} イオンのみではない. 既述の Mn^{++} イオンに就ても同様な作用が認められた. 夫れ故, Sn^{++} イオン中に少量混在する Fe^{++} 或は Mn^{++} イオンは, 電鑄白錫結晶組織成長の最大な方向に, 恰度 Sn イオンの化學價が2價から4價に變じた場合

第　12　圖

Cu−Sn系合金 (b)

(Cu 白色X線)

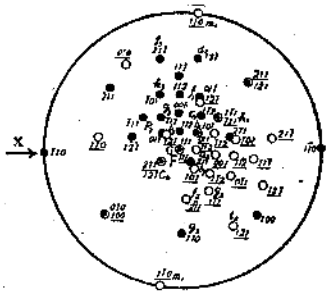


35) 此の第10圖に投射せられた各原子平面の指數は, 既述の〔脚註(32)參照〕Arkel の表現法に從つて表してある. 從つて, (100) 面は本圖に於て (110) なる指數によつて表される.

36) 今第10圖に示す如き位置をとる2個の白錫結晶の內, • で表した原子平面を有する單晶が圖の位置から, 試料の結晶組織成長の最大な方向 G に略ぼ平行な方向 F_1 を軸として左右に夫々 20° 及び15°, 又 ○ で表した原子平面を有する單晶が同じ位置から殆んど同じ方向 F_2 を軸として左に 55° 廻轉したとしやう. 然るときは, 第11圖(B)に於ける干渉圖形と吻合する理論的曲線が得られる.

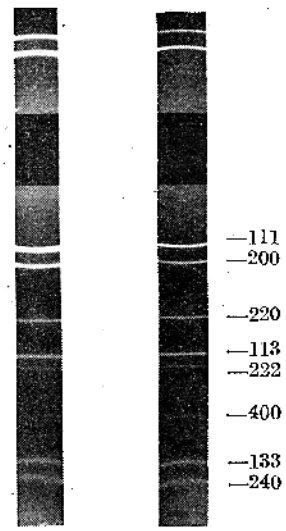
と同じ影響を及ぼすものと解せられる．加之之等の異種金屬イオンの混在が，電鑄白錫の双晶的關係及び其の他を多少變化せしむる事も究明出來たのであつた．

第 13 圖



尙，第12圖は電解液中の2種の金屬イオンが同時に析出する場合の電解生成物のラウエ寫眞の一例として，第9圖 (B)に再錄した Cu−Sn系合金の試料から得たものを表す．[37] 而して，此種の合金のX線粉末寫眞を撮つて見ると，白錫結晶によるスペクトル線のみが現れ，合金狀態圖から其の出現が豫期せられる Cu_6Sn_5 なる化合物の結晶によるスペクトル線は認められなかつた．夫れ故，斯る試料は異種金屬として少量混入した方の金屬——即ち此の場合の Cu ——をコロイド狀粒子として純粹に近い他の金屬——即ちSn——の結晶間に含有するものと考ふべきであらう．更に本實驗に用ひた Ni−Ag 系合金に就ても上に述べた所と全く同じ事實が認められた．然るに，Cu−Zn 系合金試料の粉末寫眞からは，第14圖に見るが如き同合金の α 固溶體の結晶によるスペクトル線も現れ，此の試料の嘗て中村博士[16]の指摘した樣に合金狀態圖に準據した結晶を成す事が判明したのであつた．

第 14 圖
(Cu 單色X線)



結　論

以上述べた所を綜合すると，次の結論が得られる．即ち，

(1) 金屬が電鑄せられる際，其の結晶は或る特殊な方向を共通軸として纖維狀に配列せんとする傾向を有つが，此の共通軸の方向は各結晶の原子平面への法線と一致する場合もあり，亦晶軸と平行する場合もある．而して，上記の共通軸の方向と，結晶組織成長の方向とは必ずしも一致せぬ．

(2) 電鑄金屬の具備する種々なる幾何學的規則性は，電解液中の金屬イオンの化學價及び其の他の電解條件によつて異つて來る．

(3) 異種金屬イオンを含める電解液から沈積した電解生成物は環境により或る場合純金屬として析出し，又他の場合合金として電着する．而して此の際得られた電解生成物を查べて見ると，其の結晶組織に變化の認められる場合が多い．斯る變化の內には，前述の金屬イオンの化學價の差異による變化と酷似したものがある．

終りに臨み，本研究に種々有益な御指導と御援助とを賜つた近重眞澄，吉田卯三郎及び宇野傳三の三敎授に謝意を表し度いと思ふ．尙貴重な實驗試料を下さつた木俣泰清，野澗朝亮の兩博士及び伊藤利末氏にも深謝する次第である．

37) 第12圖に現れたラウエ斑點と第13圖に示した2個の白錫結晶の原子平面との間には，次の如き關係が成立するものと解せられる．a_1, 321 & $\underline{123}$; b_1, 101 & $\underline{011}$; c_1, $1\bar{1}2$; d_1, $12\bar{1}$; e_1, $13\bar{1}$; f_1, $01\bar{1}$ & $\underline{1\bar{2}1}$; g_1, $03\bar{2}$ & $\underline{23\bar{1}}$; h_1, $\bar{1}11$ & $\underline{1\bar{1}\bar{1}}$; i_1, $0\bar{3}1$; j_1, $3\bar{1}3$ & $\underline{33\bar{1}}$; k_1, $15\bar{1}$; m_1, $\bar{1}10$; n_1, $\underline{230}$; o_1, $\underline{012}$; p_1, $\underline{12\bar{3}}$; a_2, $\underline{112}$; b_2, 211 & $\underline{101}$; c_2, 321 & $\underline{3\bar{1}2}$; d_2, $\underline{33\bar{1}}$; e_2, $53\bar{1}$; f_2, $\underline{2\bar{1}1}$; g_2, $\underline{\bar{1}11}$; h_2, $\underline{3\bar{1}3}$; i_2, $\underline{2\bar{2}1}$; j_2, 110; k_2, 311; l_2, $\underline{35\bar{1}}$; a_3, 132; b_3, 133 & $\underline{121}$; c_3, $\bar{1}13$; d_3, $22\bar{1}$; e_3, $32\bar{1}$; f_3, $21\bar{1}$; g_3, $\bar{1}12$ & $\underline{131}$; h_3, $2\bar{1}3$ & $\underline{115}$; k_3, $30\bar{2}$; l_3, $31\bar{1}$; o_3, 032; p_3, 011; b_4, 132; c_4, 121 & $\underline{211}$; d_4, $\underline{55\bar{1}}$; f_4, $\underline{4\bar{1}1}$; k_4, $\underline{5\bar{1}1}$; l_4, 141 & $\underline{301}$; n_4, 120; q_4, $35\bar{1}$ & $\underline{53\bar{1}}$; s_4, $13\bar{1}$ & $\underline{311}$; t_4, $\underline{7\bar{1}1}$;

16) 中村素：前出

結晶及び融解の現象並びに液體及び非晶固體の內部構造[1)]

京都帝國大學理學部　吉田卯三郎

緒　論

今一つの結晶を熱するとそれは其融解點に於て突然に且つ完全に融解してしまひ，吾々は融解を起すことなしにこれを其融解點以上の溫度に熱することは出來ない．又これと反對に同物質の液體を冷却する場合普通は其融解點と同一な凝固點に於て突然に且つ完全に結晶するのであるが，此際若し特別の注意を拂つて冷却を行ふと物質によつては液狀のまゝで其凝固點以下に冷却し所謂過冷却狀態を實現することが出來る．外部から特別に結晶種子を入れることなくして起る鎔融液の凝固は偶發的に其中に生ずる結晶核の成長に因るのであるから，若しかやうな核の數が非常に少いか或はまた其成長が何等かの事情で妨害せられるやうな事があれば鎔融液は結晶することなく過冷却狀態となるのである．結晶の融解と云ふ場合普通は結晶核よりは遙に大きな結晶（以下卓晶と云ふこととする）に就て云ふのであつて，これはかゝる卓晶の內部に於て起るのではなく，其全部の表面に於て同時に起るのである．

細模卓群（Cybotactic group）と卓晶

數年前著者[2)]は液體である水の中に氷の結晶の單位胞程度の極微結晶が存在すると云ふ說を提出した．かゝる極微結晶は勿論數箇の水の分子の結合によつて出來るのであるが，決して安定なものでは無く液中隨處隨時に偶發的に生滅すると考へられる．而して統計的に定まるその總量は溫度によつて變化し，溫度の下降と共に增加するとして，著者は水の比容及び粘性係數の溫度變化の說明を試みたのである．他方X線廻折法による液體內分子聚合狀態に關する多くの人々の研究は，彼等をして液體內に其の物質の結晶格子と類似の瞬間的な分子排列，即ち疑似結晶狀態の存在を想像せしめて居る．スチユワート[3)]は液體內に於けるかゝる疑似結晶を細模卓群（Cybotactic group），之の起る現象を細模卓現象（Cybotaxis）と唱へた．スチユワートは細模卓群として相當巨大な分子聚合體を考へ，且つ其分子排列が必しも結晶格子と同一で無く單に類似してゐる丈けである所謂疑似結晶であるとした點に於て著者の想像したものとは幾らか異るのであるが，根本的な點即ち液體內で多數の分子が瞬間的に隨處隨時に偶發的に或る形式に聚合し，且つ分解すると云ふ點に於ては同一である．それで以下著者の考へた極微結晶に對してもスチユワートに倣ひ細模卓晶（Cybotactic crystal）細模卓現象などの言葉を用ひ，之が必しも水とは限らず廣く一般に液體內に存在するものと考へて，之の總量と之以外の細模卓晶になつてゐない液體の自由分子の總量との間の平衡關係に就て考へて見る．

今細模卓晶狀態及び自由分子狀態全部を包括して液體の單位體積內に存在する分子の總數を N とし，x 個の分子によつて構成せられる細模卓晶の或る溫度に於て單位體積內に存する數を n とすれば，此溫度で液體の單位體積內に存する自由分子の數は $N-xn$ で表される．之等自由分子から細模卓晶が出來るので，單位時間內に細模卓晶となる自由分子數は $N-xn$ に比例する筈である．又これと同時に細模卓晶は隨處隨時に偶發的に分解して自由分子となるのであつて，これによつて單位時間內に液體內に生ずる自由分子の數は xn に比例する．以上細模卓晶の生成及び分解に際しての比例常數をそれぞれ α, β とすると平衡狀態は次式で表される．

$$\alpha(N-xn)=\beta xn \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

即ち

$$n=\frac{1}{1+\frac{\beta}{\alpha}}\frac{N}{x} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

比例常數 α, β は共に溫度によつて變化すること勿論，其他一個の細模卓晶の構成分子數 x 及び一つの分子が自由分子の狀態から細模卓晶の狀態に移る際の一分子毎の位置のエネルギー差 ϕ（之は

1) 吉田卯三郎：京大理學部紀要 A **23** 207, 225 (1941)

2) 吉田卯三郎：京大理學部紀要 A, **19** 271 (1936)

3) Stewart: *Rev. Modern Physics*, 2 116 (1930)

間接に亦構成分子數 x に關係する）の大小に因つても異るとすべきである．然し一つの液體に於ては，或る一定種類の細模卓晶に就て考へる場合は以上三つの影響の内の溫度以外のものは一定であつて α, β は溫度によつてのみ變化すると考へて差支へない．溫度が上昇すれば分子の熱運動のエネルギーが大きくなり，其爲め α は小に β は大となつて結局細模卓晶の數 n は (2) に從つて溫度の上昇と共に連續的に減少するのである．此溫度變化による細模卓晶の平衡關係は卓晶の場合其融解凝固が物質によつて一定せる其融解點のみに於て起り，之以外の溫度に於ては同一物質の液相固相は決して平衡して共存し得ないのと全然趣を異にするのである．卓晶の場合の融解凝固は細模卓晶に比して甚だ廣大な統計的に充分平均の取れる其液相との境界表面に於て起るのであるから，此際液相に解入すべき結晶格子を形成する境界表面上の分子の表面密度及び液相より結晶格子に填入すべき液相内の自由分子の表面密度共に時間又は結晶及び液の總量に無關係に一定である．今境界表面に於ける液相内の自由分子の表面密度を N_l, 結晶格子をなす分子の表面密度を N_c（之は (1) に於ける xn に相當する）とすれば融解凝固の平衡は

$$\alpha N_l = \beta N_c \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

に依つて表される．即ち (3) は同一時間内に結晶表面より液相に解入する自由分子數と液相内から結晶表面の格子に填入する自由分子數との等しい事を表すものである．若しも溫度が上の平衡關係に於けるよりも極めて僅かでも上昇することがあれば，結晶構成分子の平均の運動のエネルギーが增して結晶表面から液相に解入するに必要な位置エネルギー以上の運動のエネルギーを有する分子數が增すことになるから，β は溫度の上昇と共に增大する．之と反對に溫度上昇につれて液相内自由分子の運動エネルギーが增加すると，之を捕捉して結晶格子に填入せしめることは益々困難となる．即ち α は溫度上昇につれて小となるのである．それで結局極く僅かでも溫度が融解點より高くなると (3) の右邊は左邊よりも大となり，變化は結晶の融解する方向にのみ進行を續け，最後に全部が融解してしまうことになる．又之と反對に例令極く僅かでも溫度が融解點よりも低くなると變化は常に鎔融液の凝固する方向へのみ進行して全部が凝固することとなるのである．

細模卓晶の場合に於ては液相の單位體積内の細模卓晶の數 n は溫度と共に連續的に變化し，細模卓晶と自由分子間の平衡は (2) で表されるやうな溫度變化に應ずる n の變化によつて凡ての溫度に對して維持せられるのである．之と異り卓晶と液相との平衡に於ては其境界に於ける卓晶表面及び液相表面の分子の表面密度は各一定で溫度と共に變化しない．從つて此際固相液相間の相互の變換は其物質の融解點以外の溫度では平衡狀態を維持することが出來ないのである．要するに一物質の卓晶より鎔融液へ又は其逆方向への不連續變換の原因は，それが結晶又は液相の内部で起る現象で無く，丁度蒸發及び昇華の場合のやうに，結晶表面に於て起る表面現象であると云ふ點に存するのである．結晶核の發達による凝固の現象は，液相凝固の當初及び卓晶成長の途上其表面に於ても起る．著者の見解によれば結晶核なるものは單位胞程度の大きの細模卓晶が相當に成長して可なりの大きに達したものである．從つて之等は最早細模卓晶の如き偶發的且つ不安定な存在で無く，丁度融解點に達する迄のそれ以下の溫度に於ては殆ど安定で，結晶狀態を維持し得るものと考へられる．それで此場合には最早共液相との境界面なるものも考へられ，事情は卓晶の場合と同樣となり，卓晶と同じく（速度は小であらうが）融解點以上の溫度で鎔解しそれ以下で成長することになるのである．

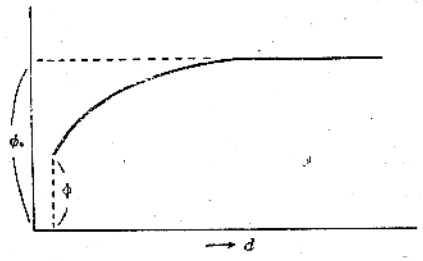
融解の潛熱と融解點

或る物質結晶の融解熱は主として其融解點に於て結晶と液相との境界表面に於ける結晶格子點に存する一つの分子を液相内に持ち出すに必要なる仕事に關係する譯で，之は一つの分子が液相及び格子點の二つの異る位置を占める時の位置エネルギーの差異に等しい．この位置エネルギー差に打ち勝つて一つの分子が結晶格子點より液相に移り得る爲めには熱運動による分子の運動エネルギーが之より大でなければならぬ．從つて此位置エネルギー差が大なれば大なる程結晶を融解せしめるに高溫度を必要とすることになる．即ち物質の1瓦分子に就ての融解熱が大なれば大なる程其融解點は高いと云ふことになる．元素に就て物質の1

瓦原子の融解熱が絶對溫度で表した其融解點に比例することが多くの物質に就て成立すると云ふことは既に識られてゐるところで，多くの人々[4]によつて理論的にも取扱はれて居る．此法則は金屬特に面心立方及び六方稠密の格子をなす普通の金屬(之等兩格子に於ける原子排列の仕方は略同一)に對してよく當て嵌まるのである．多くの物質の沸騰點と蒸發熱とに關しても同樣の法則がよく成立するのであつて，之はトウルートン(Trouton)の法則と呼ばれてゐるものである．

一つの結晶の表面に於て其格子點に一つの原子又は分子を嵌め込むための結晶の原子又は分子に對する吸引力は結晶が非常に小となつて細模卓晶程度にもなれば吸引する分子の數が非常に小となるため著しく弱くなるものと考へられ，從つて一

第　1　圖



つの原子又は分子を結晶の格子點から液相に移すために必要なる仕事即ち位置エネルギー差も之に應じて非常に小となると考へられる．圖1はかゝる位置エネルギー差 ϕ と結晶の大さ d との關係の要領を示したもので，ϕ は細模卓晶より始めて結晶の大さ d と共に增し，結晶核又は卓晶となるに從つて漸近的に最大の値 ϕ_0 に達するものと思はれる．このことは結晶の融解熱が卓晶より段々小さくなつて細模卓晶になるに從ひ相當小さくなることを意味するものである．上に述べた1瓦原子の融解熱が絶對溫度で表した融解點に比例すると云ふ事は同一物質について其結晶の大さが異る場合には嚴密に當て嵌まると考へられるから，細模卓晶で融解熱が小となると云ふ事は，顯微鏡的微結晶につきマイスナー[5](Meissner)が指摘した如く，細模卓晶の融解點が卓晶に就て云ふ普通の融解點より遙かに低くなることを意味するのである．細模卓晶は瞬間的存在のもので其存否は統計的に意義を有する丈けのものであるから，其融解點なるものは普通の場合とは幾分異るのである．融解點に於ては熱運動による分子運動の平均エネルギーは ϕ に等しく，それより高溫では細模卓晶の生成存在成長の機會即ち確率は減少し低溫ではこの確率は增加する．今こゝに過冷却狀態の液體内に一つの細模卓晶があるとする．之が若し何等かの機會でそれ自身の融解點より高い溫度で成長することがあつたとすれば，それに應じて其融解點は上昇し，更にそれ以上の成長の可能性が增すことになる．かくして之が成長すると其融解點は再び高くなつて，結局結晶は段々其安定性を增しつゝ成長することになるのである．かやうにして細模卓晶の融解點以下の溫度では其生成成長の傾向の方がそれの分解消滅の傾向に優り液相全部の急激なる結晶化が起るのである．

過冷却狀液相内に於ける結晶核の生成及び成長

過冷却狀態の液體内に於ける細模卓晶が偶發的に，上に述べたやうにして或る程度成長し，其融解點が液自身の溫度よりも高くなると其安定度は增し，それの成長のみ一方的に進行して遂に液體内に卓晶を生ずることゝなる．それで過冷却狀液體内に於ける結晶核なるものは，細模卓晶が相等程度に成長して永久的の安定性を得，其液溫に於ては最早熱運動による分解の危險の無くなつたものに他ならない．タンマン[6](Tammann)其他の人々の研究によれば過冷却狀液體内に於て偶發的に生ずる結晶核の數は溫度の下降と共に極大値に達して再び減少する．此極大を生ずる溫度以下での減少は液の粘性の非常なる增加に因ると考へられるのであるから，若し此の粘性の影響が無いものとすれば，吾々は一般に結晶核生成の可能性は溫度の下降と共に增加するものと考ふべきである．此結晶核數と溫度との關係は上述の過冷却狀液體内に於ける細模卓晶成長の考へによつて都合よく説明せられる．細模卓晶生成の可能性は溫度の減少即ち液内の分子の運動エネルギーの減少と共に增加する．溫度下降に伴ふ過冷却液體の粘性

4) F. A. Lindemann: *Phys. Zeits.* **11** 609 (1910); E. Grüneisen: *Verh. d. D. Phys. Ges.* **14** 330 (1912); W. Braunbeck: *Z. Physik.* **38** 549 (1926); etc.

5) Meissner: *Z. anorg. Chem.* **110** 169 (1920)

6) Tammann: *Kristallisieren u. Schmelzen.* 151 (1903)

の著明なる增加はかくして主に細模卓晶の數の著しき增加に因ると考へられる．細模卓晶の成長が其表面に液體の自由分子の添加することによつて起るとすると，非常なる低溫に於ては細模卓晶の數の增加に應じて自由分子の數が減少するため細模卓晶の成長は反つて妨害せられることになる．非常なる低溫に於ての結晶核數の減少が液の粘性の著しき增加によると云ふことは以上のやうに說明するとよく了解し得られるのである．

一旦結晶核が過冷却狀液體內に生ずると，其物質の融解點以下の溫度では之は最早永久の安定性を得，遂に卓晶に迄成長するのである．而してかやうな狀態に於ける結晶成長の速度は，溫度が昇ると一方に於ては熱運動による分子の運動エネルギーの增加のために減退するのであるが，他方に於ては結晶表面に衝突する自由分子數の增加によつて增進せられる．過冷却液體內での結晶成長速度の極大が結晶核數極大の溫度よりも寧ろ高溫側に於て起るといふことは上述二原因の內後者の影響の方が强いと云ふことを意味する樣に考へられる．かやうに考へると細模卓晶はそれが成長して結晶核となり，更に卓晶に迄なるのであるから，其結晶格子は其生成の當初に於て既に卓晶と同一物でなければならぬので，此點他の人々によつて想像せられた疑似結晶の考へとは異るのである．此點を區別するために著者はスチユワートの用ひた細模卓群なる言葉を避けて細模卓晶と呼ぶことにしたのである．著者は一つの液體內に於ける細模卓群として其構成分子數の異る數種のものがあり得ると想像してゐる．此構成分子數が2箇とか3箇位の小數では結晶の單位胞を形成するには不充分で，例へば體心立方では構成分子數9箇，面心立方では14箇を必要とするのである．それで將來結晶核に，更に卓晶に迄成長し得べき細模卓晶では其構成分子數が物質の種類によつて異ること勿論であるが，大體上述程度のものと考へてよいであらう．

液體としての水中に於ける細模卓晶

曾て著者[7]は氷の細模卓晶が卓晶と同一の融解熱及び比容を有つと假定したのであるが，融解熱に就ては之を訂正すべきであつて，こゝでは細模卓晶に就いての値は卓晶のそれに比して相當に小であると取つて見る．水は其氷結に際して膨脹する特性を有つて居り，そのために其融解點は壓力の增加と共に低くなるのである．之と並行して水の比容は4°Cで最小で之より溫度が下れば大きくなる．此比容最小の溫度は壓力の增加につれて下降し[8]，約2000氣壓の高壓下に於ては最早かゝる最小比容の存在すると云ふことすら認められなくなるのである．壓力變化に伴ふ水の粘性係數[9]も約30°C以下の溫度では異常變化を示し，壓力の增加につれて粘性係數は最初は減小して極小に達し，後再び增加する．水中に氷と同じ比容の細模卓晶が存在するとすれば，溫度上昇に伴ふ細模卓晶の數の減少は水の比容の減少を來し，他方分子の熱運動は溫度上昇につれて水全體として之を膨脹せしめる．低溫度に於ては細模卓晶の數の減少の影響特に著しく，このため4°Cに於ける比容の極小を來し，壓力增加に伴ふ細模卓晶數の減少は比容極小の溫度を段々低溫の側に移すものと考へられる．水の粘性係數は水の分子に比してその大きさの遙に大なる細模卓晶の存在により，及び液體の內部構造不變とするも强大なる壓力を加へて壓縮することにより大きくなるものと考へられる．それで水の粘性係數が或る壓力で極小を呈するといふことは，一方に於て壓力增加自體のための粘性係數の增加することゝ，他方に於て壓力增加に伴ふ細模卓晶の減少に起因する粘性係數の低下との合成結果であるとすれば，都合よく了解せられるのである．次に水の比熱に就て考へる．溫度一度の上昇による細模卓晶減少の度合は低溫に於ける程著しいと考ふべきで，これは水の比熱の値を低溫に於ける程高くする結果となるのである．實際に於て水の比熱の値は35°C附近に於て極小を示し，細模卓晶が水中に存在するといふ考へと定性的にはよく符號するのである．

次には水中に於ける氷の細模卓晶の量の推定如何といふ問題である．之は既に過去に於て著者[10]によつて試みられ，0°Cに於て約0.6%と推定せられたのであるが今こゝに之を訂正する．それで先

7) 吉田卯三郎：前出

8) Bridgeman: *The Physics of High Pressure*, 143 (1931)

9) Hauser: *Ann. Physik*, **5** 597 (1901); Bridgeman: *The Physics of High Pressure*, 347 (1931)

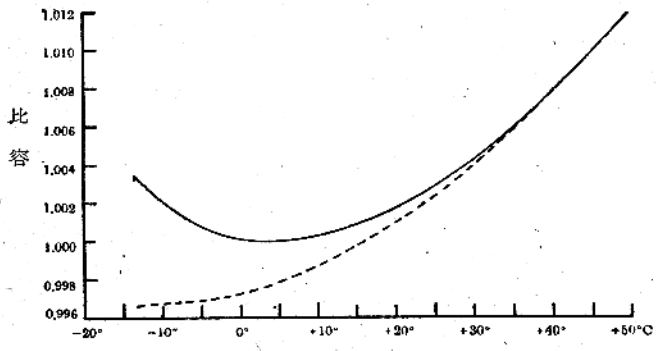
10) 吉田卯三郎：前出

づ其の推定の仕方の概略を述べる．水の比熱比容共に，若しも水中の細模卓晶の存在の影響を差引けば，之等は途中極小を示すやうな事なく溫度の上昇につれて素直に上昇するやうなものでなければならぬ．細模卓晶の量と溫度との關係に就ては著者は細模卓晶の量は攝氏溫度の指數函數の形ちで表されると假定した．之は溫度範圍のあまり廣くない時の分子聚合に對するボルツマン (Boltzmann) の式と一致するのである．それで溫度 t°C に於ける細模卓晶の分量を x とするとこれは

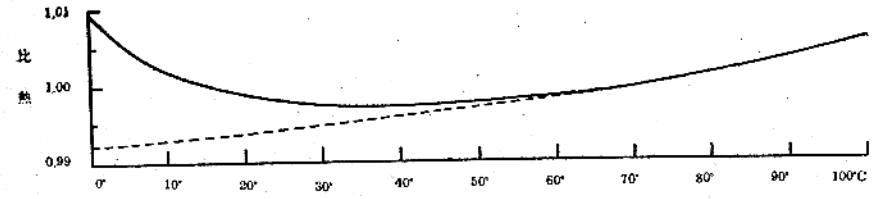
$$x=x_0e^{-\alpha t}$$

として表すことが出來る．こゝに x_0 は 0°C に於ける細模卓晶の分量で α は一つの常數である．嚴密に云へば上式は廣い溫度範圍に向つては適用出來ないのであるが x の溫度變化の大勢を近似的に示すものとしてこゝには之を使用する．

第　2　圖



第　3　圖



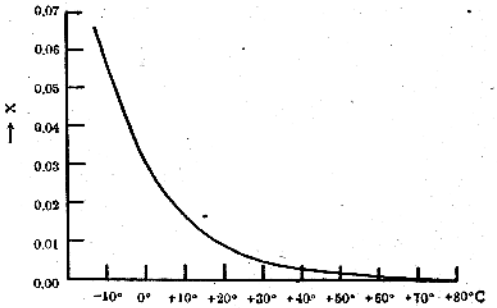
前研究に於て著者は氷の細模卓晶の融解熱を卓晶と同一として1瓦當り80カロリーと取つた．しかし之は細模卓晶の融解點が卓晶と同じく 0°C であると云ふ意味になり，水の過冷却狀態の存在と矛盾するやうに思はれる．著者の考へ方によれば一つの液體が其物質の凝固點以下の溫度で過冷却狀態に在り得る爲めには，此溫度は此物質の細模卓晶の融解點よりは高くなければならない．從つて結局これから細模卓晶の融解熱は卓晶の融解熱より小でなければならぬと云ふことになる．かやうにして細模卓晶の融解熱として著者は1瓦當り 16.3 カロリーの値を採用した．之に相當して $\alpha=0.063$, 0°C の細模卓晶量 $x_0=3\%$ の値を採用した．之等の値を用ひて種々の溫度に於ける x, $\frac{dx}{dt}$ を計算し，それから種々の溫度に於ける細模卓晶の存在及び分解のみによる水の比容及比熱の分値を求めて，その結果を2圖及3圖に表した．圖中の實線は何れも比容及び比熱の實際値であり，破線は細模卓晶の存在及び分解の影響を差引いた液體が自由分子丈けからなるとした理想化された場合のものである．上の計算に於て細模卓晶自身の比容及び比熱はそれぞれ氷の卓晶の値に等しいとして 1.0917 及び 0.5 の値を使用した．かく細模卓晶の存在及び分解の影響を差し引いた破線で表した曲線には最早極小はなく，之等は何れも素直に溫度の上昇につれて徐々に增加し，自由分子のみよりなるとせられた理想化された液體の取るべき條件を滿すのである．細模卓晶の分量及びそれの存在及び分解による上述の計算は一見非常に不確定のやうに見られるが實際は必しもそうでないのである．著者は x_0, α 及び細模卓晶の融解熱として系統的に種々異る値を取つて上記の計算を試みたのであるが，之等に對する前記以外の値では自由分子のみからなるとせられた理想化された水に對する條件は圖2, 3の如く都合よくは滿されないのであつて，從つて前記の値はよし正確ではないにしても大體に於ては適當且つ合理的なものと見做されるのである．

以上のやうにして推定計算された細模卓晶量の溫度による變化は4圖に曲線で示されてある．細模卓晶量は 30°C に於ける約 0.5% から溫度下降と共に增加し −10°C では約 6% に達する．5圖に示すやうに水の粘性係數は溫度の下降に應じて略細模卓晶量と同樣の傾向で增加するのであつて，これは少くとも圖に示す溫度範圍に於ける溫度下降に伴ふ水の著しい粘性係數の增加が主として細模

卓晶量の增加に原因するといふことを示すかに考へられる．

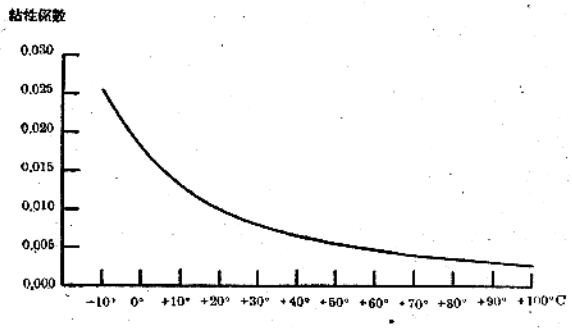
以上の論議に於ては著者は單に卓晶と同一の結晶格子を有ち，且つ其大さがその單位胞程度である一種類の細模卓晶のみの存在を考へたのであるが，實際に於ては構成分子數の異る幾種類かの異る細模卓群が共存すると考へる方が一層妥當らしく思はれる．スチユワート[11]は單色X線を用ひて水による廻折量の極大の位置を2°C から98°Cの溫度範圍で研究した．彼によれば最も著名な廻折量の廻折角は溫度の上昇に應じて僅かづゝ增加し，之より小なる廻折角で起る第二の廻折量は溫度の上昇と共に消失するのである．バーナル (Bernal) 及びフアウラー[12] (Fowler) は溫度が變れば水の分子聚合狀態が變ると考へ，4°C 以下ではトウリデイマイト—氷型，常溫では水晶型，それ以上374°C の臨界溫度以下の溫度に於ては稠密型の排列を取るものとした．之は著者の考へに符合するものである．異る種類の細模卓群の相對的の分量は溫度によつて變化するものと考へられる．而して廻折量は之等異る細模卓群による合成結果であるから溫度が變つて細模卓群の相對量が異れば廻折量の極大の位置がすれるのは充分期待出來ることである．今次のことを假定する．即ち一つの細模卓群を分解するに要する分子一箇當りの仕事は細模卓群を構成する分子數と共に增加するとする．そうすると細模卓群の融解點は其構成分子數と共に高くなることになる．換言すれば細模卓群の安定度は其構成分子數の增加に應じて高上するのである．他方に於て細模卓群の出來るチヤンスは其構成分子數の小なる程大きいと云ふことも考へられ，結局一般に細模卓群の分量の溫度變化は其構成分子數によつて異り，分子數小なるものは少く大なるもの程著明となると考へられる．從つて低溫では構成分子數の大なるものゝ方が多く，高溫では分子數の小なるものゝ方が多いと云ふ事になり，此點は大體に於て前述のバーナル及びフアウラーの考へと一致するのである．彼等は其相對量の溫度に依つて異る三種類の異る細模卓群の存在を考へた．其内彼等の云ふトウリデマイトー氷型は著者の考へた氷の細模卓晶に相當するのである．著者の推定では氷の細模卓晶の量は 0°C 以上の溫度では可なり少く 10°C にもなれば最早僅かに 1～2％に過ぎない．それでそれ以上98°C に至る迄の溫度でスチユワートに依つて研究された廻折量は構成分子數の遙に小なる他の細模卓群か又は無秩序に排列する水の自由分子に依るものとせねばならぬ．

第　4　圖



自由分子のみからなるとした理想化された水の比容及比熱を計算するに際して，著者は氷の結晶の單位胞程度の大さの細模卓晶の存在のみを考へ

第　5　圖



構成分子數のこれよりも小なる他の細模卓群の存在は之を無視したのである．之等構成分子數の小なる細模卓群に於てはその構成分子は氷の細模卓晶に於けるよりも一層緩く結合せられ，從つて其融解熱の一分子當りの値は後者のものよりは遙に小であると考へられる．更に構成分子數の小なる細模卓群内に於ける分子相互間引力の强さが自由分子相互間のものと餘り甚しくは異らないとすれば，分子間の平均距離從つて細模卓群の比容は自由分子のみから成る部分の比容と大差無いものと考へられる．自由分子丈けからなるとした理想化された水の比熱及び比容に就ての前の計算ではか

11) Stewart: *Phys. Rev.* **37** 9 (1931)

12) Bernal and Fowler: *J. Chem. Phys.* **1** 515 (1933)

ゝる構成分子數の小なる細模卓群の存在は考へなかつたのであるが，上のやうに考へると理想化された水と稱したものが結局自由分子の他構成分子數の小なる上記の細模卓群をも包含したものであるとすればよいのである．

硝子狀態即ち非晶固體

普通硝子は過冷却狀態の非晶質が固化したものであると考へられてゐる．多くの非晶固體に就てのX線廻折法による近時の研究は，之等が結晶狀態に於けると類似の規則正しき原子又は分子排列を有つてゐることを明らかにした．非晶固體によるX線の廻折暈は巾廣く且つぼやけてゐて，此點に於ては非晶固體は液體に似てゐる．他方に於て或る物質の非晶固體によるX線廻折暈の强さ極大の位置は，同物質結晶の粉末で得られる鮮鋭なる多くの廻折線をぼかしたと考へて其著明なるものゝ重心の位置と略ぼ一致する．之は非晶固體が同物質の超微結晶から成ることを敎へるかのやうである．しかし全然そうであるとも云へないので，

第 6 圖

非晶固體の比重は概して同物質結晶の比重よりも小さく，兩者間に著しき比重の相異が存するのである．普通に非晶質と云へば之は構成分子の無秩序な排列を意味するのであるから，硝子質を非晶質と見るのと結晶質と見るのとは普通の意味に於ては互に矛盾するのである．然し液體及び過冷却液體に關する著者の細模卓論を更に低溫の場合に擴張して考へると，此矛盾は直ちに消滅するやうに思はれる．過冷却液體は細模卓群と自由分子とから成り，其中で細模卓群の自由分子に對する相對量は溫度の降下と共に增加する．それで溫度が細模卓群特に細模卓晶の融解點以下になると相當大部分の分子は細模卓晶の狀態になり，比較的少數の自由分子が其間隙に存在して，丁度6圖に示すやうな狀態になると考へられる．この狀態に於ては箇々の細模卓晶の永存度即ち其安定度は最早相當良好なものと思はれるが，しかしそれは決して絶對的のものではなく，極めて徐々ではあらうが細模卓晶より自由分子への分解及び逆に自由分子より細模卓晶への凝結は平均して幾らかは行はれてゐるものと考ふべきである．而して此際平衡狀態に於ける細模卓晶と自由分子との相對量が溫度に依つて連續的に變化するために非晶固體は卓晶のやうな明確な融解點を有たぬのであるとすれば此點明瞭に了解し得られるのである．かやうに考へると非晶固體或は硝子狀固體なるものは，相當高溫の融解點を有する細模卓晶を含む液體が常溫に於て極度に過冷却せられてゐる狀態であると云ふことになる．非晶固體のX線廻折寫眞が同物質結晶の粉末X線廻折寫眞に非常によく似てゐると云ふことは，前者の場合の寫眞が主として非晶固體の相當程度以上の成分である細模卓晶からの廻折によるものとすれば簡單に說明し得られるのである．細模卓晶又は細模卓群は液體內に於て隨所に偶發的に出來る．それで過冷却液體の溫度が下り其過半部分が細模卓晶となつて非晶固體の狀態になれば殘餘の自由分子は隣接細模卓晶の狹い間隙に不規則に分布せられ，其爲めに非晶固體の比重が同物質卓晶の比重と異るものと考へられる．

非晶固體に於て其過半部分の成分である細模卓晶の融解點はそれが固體である溫度よりは遙に高いのであるから，或る細模卓晶乃至はそれの相當に發達せる結晶核が近隣自由分子を取入れて成長するといふことは勿論可能な筈であるが，他方に於て細模卓晶があまりに密集してゐるため結晶發達に必要なる細模卓晶間隙に存する自由分子の數があまり小であるのと其轉移の自由が束縛せられてゐる事情もあるので，結局硝子質內の結晶成長即ち其失透現象は低溫では起り難く，寧ろ高溫に於て起るものと解釋せられる．これは既に述べた過冷却液體內に於ける結晶成長速度の場合と同樣である．

一つの非晶固體が其軟化溫度範圍の邊に於て完全に固化してゐないとき，例へば常溫に於ける固飴のやうなものは之に徐々に力を加へる場合には之は流動性を有ち，粘りのある可塑性變形をするが，極めて急激なる衝擊に對しては甚だ脆く，吾々は金槌の一擊を以て之を片々に破壞することも出來る．非晶固體のかやうな狀態に於てはその相當な部分が細模卓晶の狀態にあり，之より自由分子への分解及び自由分子より細模卓晶への凝結が隨所に或る程度迄は行はれて居るものと想像せられ，其結果徐々に力を加へた場合には緩徐なる細模卓的變換を介して流動的の變形が行はれるもの

と考へられる．しかし極めて急激な衝撃を受けた場合は，緩徐なる細模卓的變換では之に應じて流動的に可塑性變形を行ふ暇無く，試片の細模卓的組織其まゝの狀態に於て片々に破壞するのである．

金屬研磨表面のベールビー（Beilby）非晶層

金屬の研磨表面が其金屬の非晶固體としての薄層で被はれて居ると云ふベールビーの假說は，近時電子廻折法により多くの人々によつて研究せられた．この際電子波の廻折像が液體又は非晶固體特有のぼやけた巾廣い廻折暈であることから，或人々はベールビーの假說が正しいと考へた．しかし又一方に於てかゝる廻折暈の强さ最大の位置が其金屬結晶微粉で得られる主要廻折線の位置に相當するので，之から考へると金屬研磨層は其金屬結晶の單位胞に比して非常に大きくはない極微結晶から成るとも考へられる．之は一見互に相矛盾してゐるやうではあるが，著者の細模卓說の觀點からすると決してそうでは無い．金屬研磨表面が非晶固體であるとする最大の難點は，それが非晶固體となる前に磨耗研磨によつて先づ鎔融しなければならぬことを說明する點にあると思はれる．しかし之は磨耗研磨によつて金屬表面の結晶が其單位胞程度に迄破壞せられ，且つそれ等の結晶格子が甚大なる歪を受け，其爲め其融解點が氷の細模卓晶の場合に考へた如く著しく低くなると考へると容易に說明し得られる．次にかゝる狀態の金屬表面を研磨すると之によつて起る局部的加熱は場所により容易に之を融解すると考へられる．しかもかゝる加熱融解が全く局部的であるために，融解した部分は融解と同時に，非常に急激に結晶成長の暇無く冷却して，そこに細模卓組織の所謂非晶固體が出來るものと考へられる．かやうに金屬研磨表面の薄層が相當量の細模卓晶を含む非晶固體であるとし，それからの電子線廻折像が主としてかゝる細模卓晶によるものとすれば，金屬研磨表面の薄層が一方に於て非晶質と見られ，又他方に於て結晶質であると見られてもそこに何等の不思議矛盾は無いのである．

非晶固體又はベールビーの非晶層によるX線又は電子線の廻折像が同物質結晶粉末によるものと大勢上は前述のやうに一致するのであるが，正確には必しもそうで無い．結晶の單位胞程度の細模卓晶に於てはX線或は電子波を廻折する原子面の原子密度は卓晶（粉末であつても細模卓晶に比すれば充分巨大としてよい）の相當原子面の原子密度とは全然異るのである．細模卓晶の實際の形ち大きが全く不明であるから，此點に關し詳しく立入ることは勿論不可能であるが，少くとも兩者に於て異る原子面による廻折波の相對强度は相當に異り得ると考へて差支ないのである．

常溫加工を受けた金屬の再結晶

數年前著者及び小柳[13]は常溫加工を受けた金屬の再結晶理論を提出したのであるが，今こゝに之に多少の訂正を加へることゝする．此理論は最も根本的な次の假定に立脚したものである．即ち多結晶金屬の結晶はそれらの境界に於て鎔融し易く，且つ格子歪の大なる結晶粒程鎔融し易い．而して卓晶に成長すべき結晶核は，再結晶溫度範圍で加熱するとき，結晶粒境界のかく鎔融せる部分に生ずる．之等の假定の他著者は更に金屬結晶粒子の小なる程鎔融し易いと云ふ本論文に於て考へたことを追加して假定することにする．常溫加工によつて金屬結晶は結晶面の滑りを起し同時に隨所に破壞細分せられ，中には細模卓晶程度に迄細分せられるものもあらう．且かゝる細分と同時に結晶粒子は相等の格子歪を受けるものと考へられる．かやうな狀態の金屬が尙加工を受けると金屬内部に於て諸處局部的に特別高溫に加熱せられる部分が出來，そこでは融解點の下つた格子歪の甚しく且つ細分された結晶粒子は容易に鎔融される筈である．しかしかゝる加熱鎔融は全く局部的であるため鎔融と同時に極めて急激に冷却が起り，結晶粒成長の暇無く鎔融部分は過冷却狀態として直ちに固化し細模卓組織の非晶固體となると考へられる．次にかゝる狀態の金屬が再結晶溫度範圍に加熱せられると結晶境界のかゝる細模卓組織の非晶固體の部分は軟化して過冷却狀態の液狀となり，同時に極度に細分され且つ格子歪を受けながら未だ融解されなかつた部分も鎔解してその中に歪のない健全な結晶核が生ずる．尙加熱を繼續すると鎔融液は更に之に接する細分され且つ格子歪を受けた微結晶を融かして其領域を擴大し，同時に鎔融液内に生じた歪のない健全な結晶核は鎔融液中

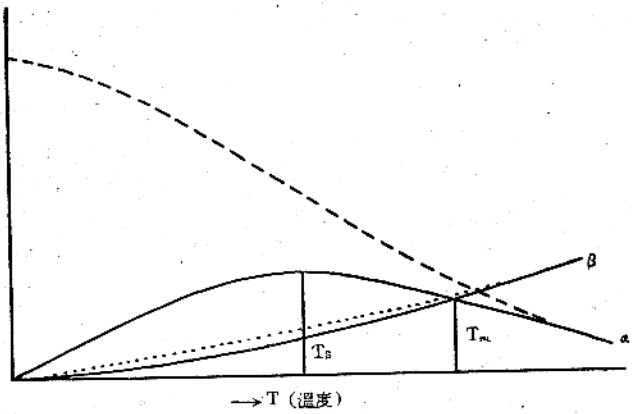
13）吉田，小柳：京大理學部紀要 A, 18 9 (1935)

の原子を其格子表面に取り入れて成長する．かくして歪を受けた舊組織が全部歪なき健全なる新結晶組織で置き換へられるとき，始めて再結晶は完成されるのである．

硝子質の粘性

硝子を燒鈍するとき其燒鈍溫度に於ける粘性は極めて大きく，或る一定溫度に相度する平衡値に達するには相當の長時間を要する．初め平衡値より粘性の大なるものを燒鈍すると其粘性徐々に低下し平衡値に達し，始め小なるものを燒鈍すれば粘性增大して平衡値に達する．かゝる平衡値に達する時間即ち後れは溫度が高い程短い．若しも硝子質の構成分子が相互に全然獨立して分子聚合又は化學變化をなすやうな事が無ければ，或る一定

第　7　圖



溫度に相當する粘性係數の平衡値は試料全部が其溫度に達したとき，少しの後れも無く直ちに達せられる筈である．それで粘性係數が其平衡値に達するのに甚だ大なる時間の後れを要するといふことは分子聚合狀態又は化學的結合狀態の變化が加熱中起らなければならぬことを意味する．此事は凡ての種類の非晶固體に共通な現象であるから其原因を化學變化に求めることは出來ず，こゝに吾々は是非無數の細模卓群又は細模卓晶の存在を考へなければならぬ．粘性のみならず熱膨脹，比熱，光學的性質及び電氣傳導其他硝子の物理的性質の多くは比較的低溫での加熱に際しては著しい時間の後れ即ち履歷現象を呈するのであつて，これは著者の細模卓晶論を有力に支持するものと思はれる．それで此燒鈍操作を細模卓晶論の觀點から見ると，之は試料の部分部分によつて異る細模卓的組織を燒鈍溫度に特有な平衡狀態に揃へ，以て組織の不均一を除去すると云ふことにある．

單位體積内の分子數を N，細模卓晶の數を n，一つの細模卓晶を構成する分子數を x，自由分子が細模卓晶になるときの比例常數を α（以後之を結晶化係數と稱する），細模卓晶が分解して自由分子となるときの比例常數を β（以後之を分解係數と云ふ）とすると或る溫度で平衡狀態にあるときの細模卓晶の數 n が次の (2)式で表されることは既に述べたのである．

$$n=\frac{1}{1+\frac{\beta}{\alpha}}\frac{N}{x} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

既に述べたやうに或る種の液體内に於ける或る種の細模卓晶に對しては α，β 共に溫度のみによつて變化するものと考へてよい．あまり低溫で無ければ溫度の上昇に伴ふ分子の熱運動エネルギーの增加により結晶化係數 α は減少し，分解係數 β は增加する．それで結局 (2) により明かなやうに細模卓晶數 n は溫度の上昇に從つて漸次減少するのである．しかし n の非常に大きくなつた比較的低溫の硝子狀態に於ては事情は大に異り，α，β の溫度關係は 7 圖に實線で示したやうになるものと想像せられる．今假りに α が β に等しくなつて，半分が自由分子半分が細模卓晶である溫度 T_m を細模卓晶の融解點と呼ぶことにする．此溫度以下に於ては細模卓晶として結合せる分子數は溫度降下と共に更に增加するので，此際の細模卓晶及び自由分子の分布狀態は大體 8 圖に示すやうなものと想像せられる．此狀態に於ては細模卓晶の分解に必要なる分子の熱運動のエネルギー不充分となる結果，細模卓晶の安定度即ち其平均壽命は著しく增長するであらう．更に其安定度は之に働く强大なる壓力下に於て起る細模卓晶の分解に伴ふ膨脹の困難により幾分增加せられ，β の値はかゝる壓力などなしとした理想的の場合よりは幾分小となると考へられる．7 圖の β に對する點線部分はかゝる理想的の場合を示すものである．次に結晶化係數 α も理想的の場合よりは遙に減少するものと考へられる．何となれば

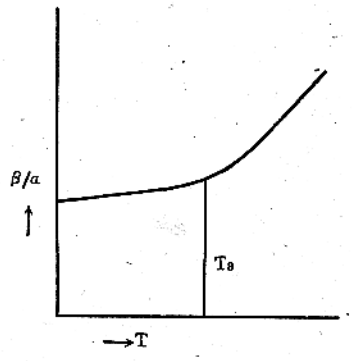
第　8　圖

此際細模卓晶があまりに密集して其の狹い間隙内では一定の形，及び大きの細模卓晶が出來得ない事情と，其狹い間隙内の分子數では一個の細模卓晶を形成するに不足であると云ふ事情があるからである．α に對する7圖の破線部分はかゝる結晶化に對する妨害なき理想的の場合，實線部分はかゝる妨害作用の存する場合を想像して其大勢を示したものである．以上のやうな結晶化の妨害作用は低溫になつて細模卓晶數が增加する程著しい譯であるから α は圖の如く溫度の下降に伴ひ一つの極大を經て再び減少するものと考へられる．低溫になつて α の減少する上述の傾向は多成分硝子に於て特に著しいと考へられる．多成分硝子に於ては構成分子の種類及び數の異る異種の細模卓晶の存在が想像せられ，しかも各の細模卓晶は特定種類の分子の特定數を選擇して始めて構成される譯で，此選定の困難は一層細模卓晶構成を妨害するからである．低溫に於て α, β の値が低下すると云ふことは各細模卓晶狀態及び自由分子狀態としての平均壽命が長くなることを意味するもので，換言すれば細模卓晶狀態と自由分子狀態との相互の轉換に長時間を要すると云ふことである．かくして低溫に於て溫度變化があつた場合，之に應ずる平衡狀態は，硝子の粘性其他の物理的諸性質に於て見られる如く著しい時間の後れを經過した後始めて達せられることになる．

硝子を燒鈍する場合，其燒鈍溫度範圍の最低限を歪點と呼ぶ．燒鈍操作中溫度を極めて徐々に下げて遂に歪點に達すると，試片を爐より取り出して急冷しても，最早硝子に永久歪を生じない．既に述べたやうに結晶化係數 α が或る溫度で極大値を取るとすれば，β/α の溫度變化は大體9圖の曲線で示すやうなものと考へられる．溫度が增加する場合大體 α の極大に相當する溫度 Ts 迄は β/α の增加は極めて小に，それを超過すれば極めて急激となる．かく Ts 以下の溫度での β/α は Ts に於けると殆ど變りなく，Ts に於ける細模卓晶量の平衡値はそれ以下常溫に於けると殆ど同一であると云ふことになる．それで Ts で充分長く燒鈍した硝子は之を急に室溫に冷却しても全試片を通じて内部組織の變化は起らぬことになる．かやうにして Ts が歪點であると考へられるのである．

Ts 以下の溫度で β/α の變化は僅小ではあるが決して絶無でなく，溫度下降に從ひ僅かながら減少する．β/α が減少すれば細模卓晶數 n の平衡値は之に應じて增加するのであるから，硝子を歪點 Ts から急に室溫に取り出すと，硝子は其後極めて緩漫に其平衡狀態に近づかんとして收縮する．之が即ち新しく造られた寒暖計の零點の永年上昇である．此氷點の永年上昇は寒暖計を 100°C に熱して其硝子に組織的膨脹を與へ，次に之を急に冷却することによつて一時的に之を低下せしめることが出來る．

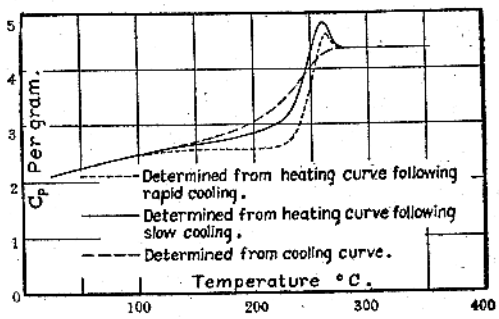
第　9　圖



硝子の比熱

トーマス(Thomas) 及びパークス[14](Parks) は輻射熱量計により種々溫度を連續的に變化して酸化硼素硝子の比熱を測定した．試料は先づ白金坩堝で 900°C に 8 時間熱せられ，次に溫度 500°C の銀製熱量計中に注がれ，後約 30 分間で 50°C に迄冷

第　10　圖

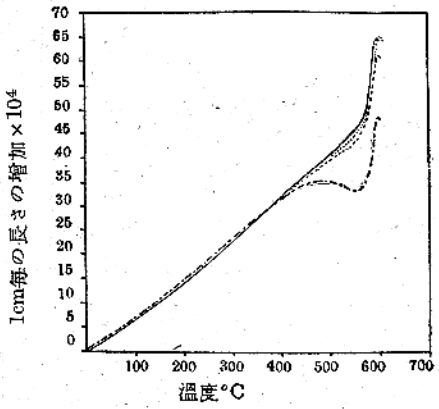


却せられた．此急冷せられた試料の比熱は先づ溫度を 33°C から 345°C に 14 時間かゝつて徐々に上昇しながら其途中途中で測定せられた．次に硝子を 332°C から 112°C に迄18時間かゝつて徐々に冷却し，其冷却の途中途中で再び比熱を測定した．最後に試料を再び徐々に 35°C から 325°C に加熱して，其途中途中で比熱を測定したのである．10圖は其測定結果を示す．圖から明かなやうに酸化硼素硝子の軟化溫度範圍に於て比熱の急激な增加が

14) Morey: *The Properties of Glass*, 213 (1938)

あるのである．著者の細模卓論からすれば此説明は極めて簡單である．即ち溫度上昇の際軟化範圍に於て細模卓組織の弛緩が起り，細模卓晶の相當量を融解するための潛熱を要するからである．10圖で溫度の上昇下降に伴ふ三本の曲線の一致しないのは，丁度粘性係數の場合のやうに細模卓組織變換に於ける時間の後れ，即ち履歷現象に起因するのである．急冷後の加熱曲線から得られた比熱は緩冷後の加熱曲線から得られたものより小である．之は履歷現象のため前者の場合の細模卓晶量は後者に比して比較的高溫の平衡値に近い値を取るから小であり，從つて之を加熱する際，細模卓晶を鎔融するに要する熱量が少くてすむからである．以上の加熱行程で得られた二つの曲線共にそ

第　11　圖



れが平らになる手前の溫度で瘤が出來る．之も亦細模卓組織變化の履歷現象に起因するもので，加熱行程中後れてゐた細模卓晶の融解が此溫度で全部一時に行はれるためである．細模卓組織變化の履歷現象の模様は冷却後の加熱行程に於ける比熱曲線と冷却行程に於ける比熱曲線とを比較して見ると更に明瞭に了解せられる．加熱行程での比熱は細模卓晶融解の後れの爲に低溫では冷却行程での値よりも小であるが，この後れた部分の融解が高溫になりて一時に行はれてそこに瘤を生ずる．三つの比熱曲線共275°C 以上の溫度では完全に一致して居る．これはかゝる高溫では試料は全く柔くなつて最早細模卓組織變化の後れが著しくないからである．三本の比熱曲線は又 100°C 附近以下の溫度では殆ど一致する．此際細模卓晶量は場合によつて相當異るものと考へられるのであるが，かゝる低溫では細模卓組織變化の後れ極度に甚しく，結局溫度が變化しても組織は變化しないで其まゝの狀態で固まり，構成分子の熱運動が極度に束縛せられるものと考へられる（液體又は過冷却液體内では分子の位置は絶えず移動し運動は自由であるが）．

硝子の熱膨脹

硝子の溫度を上げて之が膨脹するとき，轉移點と呼ばれる溫度迄は硝子は溫度と共に殆ど直線的に膨脹するのであるが，此溫度を超へると更に急激に膨脹する．これは溫度が上昇して轉移點に達すると分子の熱運動エネルギーが增し，其爲に細模卓晶の分解が始まり固い固體としての細模卓組織の弛緩が起るからであると考へられる．ターナー(Turner)[15] 及びウインクス(Winks) の實驗によれば，高溫から急冷された硝子の熱膨脹は11圖最下の曲線で判るやうに，轉移點附近で異常變化を示すのである．之を燒鈍された硝子と比較すると轉移點より少しく以下の溫度で其膨脹は著しく減少し，轉移點より再び增加する．高溫から急冷された硝子では其細模卓組織はよく燒鈍されたものに比較して高溫度の平衡狀態に近く，從つて其細模卓晶量少く，之を轉移點に近い溫度に迄熱したとき細模卓晶の分解で無く反つて其生成によつて平衡狀態に達せられるために，こゝに熱膨脹の異常減少を來すものと解せられる．かゝる膨脹係數の異常減少は，試料の熱處理履歷及び膨脹測定の際の溫度上昇の速さを適當に調節すると更に急激に起るやうにすることが出來る．リツトウルトン(Littleton) 及びモーレー(Morey)[16] は此現象を次のやうに考へて居る．即ち之は低溫に於て硝子が内部的平衡狀態に達して居ない爲めであつて，之が轉移點附近の溫度に熱せられると其粘性の減少によつて今迄凍結狀態にあつたものが急に弛み，後れてゐた變化がこゝで一度に行はれるとしたのである．彼等の見解は全然著者と一致するものでたゞ彼等の云ふ内部的平衡を細模卓組織の平衡と解すればよいのである．

硝子の電解傳導

普通の硝子を高溫に熱すると，之が電解傳導體になることは一般によく識られてゐるところである．適當な實驗操作を行ふと固體としての曹達硝

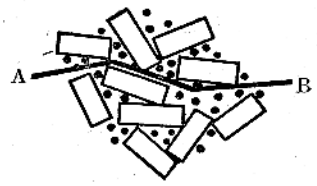
15)　Morey: 前出 266
16)　Morey: 前出 267

子を通してその一側から他側へ電解的に Na イオンを運ぶことも出來る．かゝる硝子の電氣傳導性につき其比抵抗の溫度變化は多くの人々によつて研究せられたところで，溫度變化に伴ふ比抵抗の變化は，大體其粘性係數の變化と平行するのである．換言すれば比電導率が流動性と大體平行して變化するのである．溫度上昇による流動性の增加が主として細模卓晶の分解による自由分子數の增加によると考へられるのであるから，高溫に於ける硝子の電解電導性も同樣の原因によるものとしてよいやうである．即ち電氣が細模卓晶を構成するイオンでなく，細模卓晶間の間隙に存する自由狀態のイオンによつて運ばれると考へられるのである．高溫になると尙固體狀態であつても細模卓晶から自由分子の狀態への分解及び逆に自由分子から細模卓晶への凝結が偶發的に隨所に或る程度迄は行はれてゐるのであるから，イオンが細模卓晶內部を突貫したり又は甚だ狹い間隙を辛うじて通過するやうな無理な考へ方をせずに，イオンは細模卓晶が分解してゐるとき其場所を經て次々と移動するとすれば高溫になる程電傳度の增す點はよく了解せられるのである．リツトウルトン(Littleton)[17]及びウエツトモーア(Wetmore)は同一組成の硝子の始めよく燒鈍せられたものと始めに高溫より急冷せられたものを取り，種々異る加熱溫度に於ける之等の電氣抵抗の時間的變化を測定した．其結果によれば始め急冷されたものゝ抵抗は加熱時間と共に增すのであるが，始めに燒鈍されたものでは其抵抗は始め急冷されたものゝ値より大きい値から出發して時間と共に漸次減少し最後に兩試料同一の其溫度に於ける平衡値に達するのである．之は細模卓組織變化の履歷現象の結果であつて，始めに急冷された硝子の細模卓晶量は急冷前加熱された實驗溫度よりも高い溫度の平衡値に近いので，之は實驗溫度の平衡値よりも小さく，始め燒鈍されたものでは其細模卓晶量が實驗溫度よりも低い始めの燒鈍溫度の平衡値を取つて實驗溫度の平衡値よりも大なる値から出發するからであると考へられる．

硝子の低溫に於ける彈性破壞及び高溫に於ける流動性

室溫に於ける硝子の彈性は其彈性限以下では殆ど完全と稱してよいのであつて，其可塑性變形は室溫に於ては非常に長時間連續して變形力を加へて置くので無ければ殆ど認めることは出來ない．更に硝子に內部歪がある場合，之は室溫では非常に長時間をかけても容易に取り去ることは出來ないのである．細模卓晶論の立場から見ると之は細模卓晶と自由分子間の細模卓組織變化が全然では無いが殆ど起らないと云ふことを意味する．硝子の引伸試驗の際荷重を連續的に增加すると硝子は其彈性限に達して忽ち破壞し，普通金屬等で見られる可塑性變形を一切示さないのである．硝子は引伸べ，壓縮，捩り衝擊等種々異る仕方で之を破壞するがとが出來るのであるが，何れの仕方でも破壞は結局に於ては部分的に現れる張力によつて起ると考へられる．グリツフイス(Griffith)[18]及びヨツフエ(Joffé)[19]の研究によれば，本當の究極的の引き伸べ强度は分子間引力による筈であるから引き伸べ强度の實驗値が理論的計算値よりも遙に小であるといふことは試料表面の搔痕又は破隙の存在に原因するものであるらしく考へられる．グリツフイスは硝子內では分子が群團をなしてゐる爲めに特に結合力の弱い方向があり，之が破隙を生ずる根源となるのであらうと考へてゐる．之と同樣の事は細模卓晶論からすれば一層明瞭に考へられる．12圖に示すやうに，細模卓晶の分布は全然無秩序であるから隣接細模卓晶間の間隙及び其中の自由分子の密度には大小種々異るものがあり，從つてそこでの結合力の强さは，場所により大小種々と異るものと考へられる．それで初期破隙は圖で A B の線で示したやうに細模卓晶の間隙に沿つて，其結合力の特に弱い部分を連ねた面であるとすればよい．

第 12 圖



普通の多結晶金屬が外力を受けて其彈性限を超えて變形する場合普通そこに可塑性變形が起る．この金屬の可塑性變化は普通金屬結晶の或る原子面に沿つての滑りによつて行はれると考へられて

17) Morey：前出 462

18) Griffith: *Trans. Roy. Soc. London, A,* **221** 162 (1920)

19) Joffé: *The Physics of Crystals* (1928)

居るのである．金屬微結晶内でかやうな滑りが起ると其部分では結晶は非常に小さく細模卓晶の程度に迄も細分せられ，又其結果結晶格子は同時に著しい歪を受けるものと想像せられる．かく歪を受け，且つ細分されたものゝ融解點は非常に低くなつてゐると考へられるから，滑りの過程中に於ける局部的加熱によつて之等の或るものは容易に鎔解せられ，それと同時に極めて急激に冷却固化して細模卓組織の非晶固體となることが考へられる．それで一度可塑性變形が行はれた後は其行程中に出來る弱點が以上のやうにして出來た非晶固體の強い結合によつて相當程度以上に補强せられるため，金屬は再び加へられる外力に抗して彈性變形をなし得るものと思はれる．

硝子の場合では金屬と違つて細模卓晶以外に卓晶を有つてゐないのであるから，其變形が或る原子面に沿つての滑りによつて行はれると云ふやうな事は考へ得られないのである．それで硝子の一部分に其彈性限を超えた充分强い張力が或る方向に作用すると，可塑性變形をすることなしに大體其方向に直角な初期破隙の面を堺として二つの部分に分れ，そこに破壞が起るものと考へられる．此際金屬結晶の時のやうな滑りは起らず，局部加熱による硝子の軟化及び固化と云ふやうな一度生じた弱點である破隙を補强するに必要な現象が殆ど起らない爲めに常温の硝子では彈性限を超へて起る可塑性變形は見られないで其彈性限に達して直ちに破壞するのである．しかし此際若し既に述べたやうな細模卓晶と自由分子との間の相互變換が或る程度行はれるものとすれば，之によつて分離しかけた破隙は直ちに補强せられるであらうが之は常温に於ては殆ど認めることが出來ない．此點に關してスペンサー[20](Spencer)の實驗は甚だ興味のあるものである．彼は硝子糸を直徑2cmの圓筒に捲いて數ケ月其まゝに放置した後之を切り離したところ，糸は直徑60cmのコイルに開いたのであるがそれ以上は開かないで，そこに一見永久變形が起つたかのやうに見えた．次に之を水銀表面に浮べて長く放置して見ると糸の曲りは段々減少して殆ど眞直になるのであるが，五ケ年後に於ても尙極く僅の曲りは取れなかつた．スペンサーの實驗は硝子の細模卓組織の變換が常温では數ケ月經過しても殆ど認められない程度の緩漫なもので，圓筒に捲きつけた變形が殆ど破隙の擴がりに起因したものであることを示すのである．硝子表面の磨耗及び研磨の場合では事情が大變違ふので此場合には金屬の場合と同樣局部加熱による表面薄層の軟化及び流動が起ると想像せられる．

硝子を加熱して其温度が軟化範圍の附近になると細模卓變換は稍活潑となつて，普通室温に於けるよりも細模卓晶數の減少の方向に進むやうになる．此狀態で硝子は幾分流動性を有つこととなり異る部分の流動變形も出來，別々の硝子片を單に接するか或は押し着けるかによつて之を接着することが出來る．之は全く細模卓變換によるものと解してよい．硝子の流動性と關聯して金屬結晶粉の燒結(Sintering)について一言する．ゼツフリース(Jeffries)及びアーチヤー[21](Archer)は次の如く述べて居る．「よく間違つて金屬粉末はそれの融解を起すに充分な壓力を加へるのでなければ單に加熱する丈けでは之を燒結させて一塊とすることは出來ないと云はれて居る．實際に於てタングステン粉末はそれ自身の重量の他別に壓力を加へることなしに其融解點以下の温度で之を燒結さすことが出來る．金屬粉末塊に壓力を加へると，其融解點はむしろ上昇するのであつて，それが下降するなどの事は非常に考へ難い．」普通の意味に於ける結晶物質の融解點は其卓晶が其鎔融液と平衡して共存する温度である．此意味に於ては金屬の融解點は壓力に影響されること少く，若しありとしてもそれはゼツフリース，アーチヤーの云ふ樣にタングステン等の場合ではむしろ壓力によつて融解點が高くなるのである．然し既に考へたやうに壓力によつて結晶が極度に細分せられて細模卓晶の大きに近づき，且つ格子歪を受けると其安定度即ち其融點は著しく下降するから，高温高壓下での結晶粉末の燒結は丁度金屬結晶の滑り面にベールビーの非晶層が出來るのと同樣に考へて容易に了解し得るのである．粉末結晶の燒結が普通非常に高温で行はれると云ふことは細分された極微結晶の鎔解を容易にし，其ため粉末結晶塊は流動性を得て容易に固く密着した一塊となると考へられる．終りに本研究は文部省科學研究費の援助を得て行はれたものであることを附記する．

20) Morey: 前出 318

21) Jeffries, Archer: *The Science of Metals.* 132(1924)

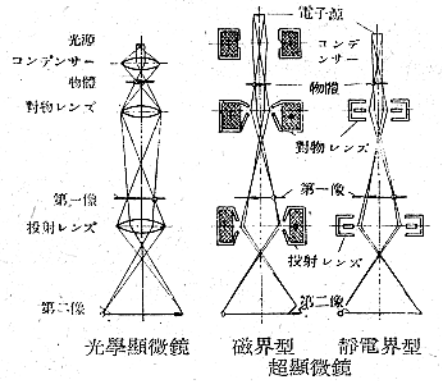
〔綜　說〕

超電子顯微鏡の近況

大阪帝國大學工學部　菅　田　榮　治

本日茲に綜合報告をなさせて頂きます所の超電子顯微鏡は透過型のものであります．即ち檢鏡せんとします物體を，電子線の透過を許す様な薄いセルロイド又はコロヂオン等の有機物の膜（厚さが 20mμ 位）の上に載せまして一方向より高速度の電子を以つて照射しますと物體の質量と厚さの

第　1　圖

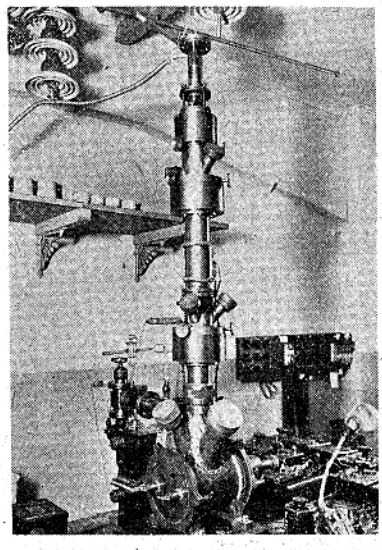


分布狀態に依つて決定されます粗密の彩どりを受けました所の透過電子線が得られます．此電子線に所謂電子レンズを作用せしめ，此粗密の彩の像を結ばしめる事に依りまして擴大像を得る型の超顯微鏡であります．反射電子を用ひます型の電子顯微鏡も目下研究中でありますが超顯微鏡の名を付けるには今日尚早い様であります．透過型電子顯微鏡では今日既に數十萬倍にも擴大する事が出來る様な分解能を持つた像が得られて居ります．光學顯微鏡では精々數千倍しか擴大することが出來ないことを思ひますと超の冠字を與へてもよい様に思ひます．超電子顯微鏡と光學顯微鏡を對比して見ますと第1圖の様になります．第2圖は阪大にて第一回に試作使用中のものであります．

（I）　世界各國に於ける研究の現情

先づ世界各國でこの超顯微鏡が如何なる狀態で研究されて居り，又實用されて居るかを申上げます．超顯微鏡の誕生地は獨逸のベルリン工科大學の高電壓研究室でありまして1931年に M. Knoll 氏が磁界型電子レンズを用ひて金屬板に穿つた孔を擴大しこれを電子顯微鏡と呼びました．1932年には既に電子顯微鏡は分解能が光學顯微鏡に比して遙かに高め得る事を理論的に述べ其將來性を豫見して居ります．[1] M. Knoll 氏と共に初期の研究をして居りました所の E. Ruska氏が工科大學より Siemens 會社の電子幾何光學研究室に移り此處にて B. v. Borries 氏の傘下にて超顯微鏡を目標として最初から研究を續けました．そして1938年に至り一應の完成を見たと考へる事が出來ます．爾來各方面の研究者と協力して應用の分野を開拓します一方研究室にては電子が超顯微鏡內にて如何に振舞つて居るかを實驗にて觀察し，これに依るデータを基にして種々の實際的計算を行つて居ります．ですから一番堅實な歩みを續けて居る様に思ひます．Siemens 會社の超顯微鏡にて

第　2　圖
大阪帝大の超顯微鏡



1) M. Knoll, E. Ruska: *ZS. f. Phys.* **78** 318 (1932)

は電子の加速電壓は102kv 迄に上昇されて居ります。[2] 電子レンズは磁界型のものであります。

一方 Siemens會社と比肩して立つ獨逸の二大電機製造會社の一つでありますAEG會社では其基礎研究室にて E. Brüche 氏等に依り 1932年靜電界型電子レンズを用ひて電子放射體表面を擴大して電子の放出分布，高溫に於ける金相學的研究に用ひました．そしてこれを電子顯微鏡と名付けました．此型では自ら電子を放出して居ります表面を電子線に依つて擴大しますから電子の加速電壓は低くあります．從つて分解能も低くありまして超顯微鏡ではありません．併し 1938年以前には AEGの型の方が Siemens 會社のものに比して見榮のする寫眞を發表して居りますので電子顯微鏡の活用範圍は超顯微鏡としてよりも却つて此方面にありはしないかと疑はれる狀態にありました．然るに前にも申し上げました様に，1938年に至りまして俄然 Siemens の研究室より超顯微鏡にて葡萄狀菌を 20,400倍[3]として發表されました．茲に於て一擧に世界の注目と注意は Siemensの磁界型レンズを用ひる超顯微鏡に向けられました．併しAEG の研究室は最初から靜電界型電子レンズを用ひた電子顯微鏡を活用して居りましたから高速電子を用ひます超顯微鏡に對しても靜電界型電子レンズを使用し度いといふ希望を棄てず其研究を續けた譯であります．靜電界型電子レンズは電子加速電壓とレンズ用電壓とが一定の比例關係を保ちつゝ變化する限りに於きましては電壓の變動に關らず焦點距離が一定であるといふ特徵があります．從つて電子加速電壓として非常に平滑な高壓直流電源を用ひる必要がないといふ利點があります．併し電子加速電壓が高くなりますと電子レンズ用電壓を高くし而も狹い電極間隙 (2～3mm) に高電壓を加へなければ短い焦點距離の電子レンズを得る事が出來ないといふ欠點があります．此難點を克服するために努力が續けられました結果今日 2～3mm の電極間隙に 50～60kVの電壓を加へる事が出來る様になりました．從つて 60kVの加速電壓を用ひ而も焦點距離を 3mm に縮めることが出來ました．そして1939年に靜電界型電子レンズを用ひた超顯微鏡を世に送り出すことが出來ました．[4] 靜電界レンズに依る AEG の超顯微鏡は非常にスマートでありまして簡單に見へます．コツホ研究所にもこの型が設備されて，コツホが光學顯微鏡下に發見し得なかつた微小菌の發見へ一役を擔つて居ります．分解能は物質の點間に對しては 15mμ，孔に對しては 8 mμ が得られて居ます．[5] 獨逸にはこの二會社の外に M. v. Ardenne 氏に依りまして超顯微鏡が製作され研究されて居ます．同氏は昨年度 (1940 年) 萬能超電子顯微鏡と稱しまして兩型の電子レンズを自由に交換していづれの型の電子レンズをも用ひる事が出來る様にしました．[6] これを用ひて 3mμ の分解能を得た様に發表して居ります．同氏はこの外に以前から各種の收差を分解して其大きに對する論文を數多く出して居ります精力的な人であります．

米國では電子幾何光學の研究はテレビジョンに關聯して相當に行はれて居りましたが超顯微鏡を對照とした研究は餘りなされて居りません．所がラヂオ及びテレビジョンで有名な例の RCA 會社はベルギーのブラッセル大學に在つて電子顯微鏡を用ひて最初に (1934年) 生物細胞の像を撮る事に成功しました[7] L. Marton 氏を招聘し來り超顯微鏡の製作に專念させました．そして昨年度に磁界型レンズを用ひるものをつくりました．[8] 更に同社ではカナダのトロント大學の物理學教室にて超顯微鏡を研究して居た James Hillier氏も此研究のスタフに加へまして矢張磁界型レンズを用ひる超顯微鏡を今年 (1941) の四月に發表しました．[9] 米國ではこの外に Eastman Kodak會社の C. E. Hall, A. L. Schoen 兩氏が磁界型の超顯微鏡をトロント大學の指導にて組立て寫眞乳劑の臭化銀粒子の研究に用ひて居ります．[10] 又醫學方面ではワ

2) B. v. Borries, E. Ruska: *Z. Physik*, **116** 249 (1940)

3) B. v. Borries, E. Ruska: *Wissenschaftlinche Veröffentlichtungen aus den Siemens-Werken.* **17** 99 (1938)

4) H. Mahl: *Z. techn. Physik*, **20** 316 (1939)

5) B. v. Borries, E. Ruska: *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **19** 280 (1940)

6) M. v. Ardenne: *Z. Physik*, **115** 339 (1940)

7) L. Marton: *Bulletin de la classe des Sciences* **5** 439 (1934)

8) L. Marton: *Phys. Rev.* **58** 57 (1940)

9) V. K. Zworykin, J. Hillier, A. W. Vance: *E.E.* No. 4 157 (1941)

10) C. E. Hall, A. L. Schoen: *J.O.S.A.* **31** 281 (1941)

シントン大學にて之を用ひて居る事が報ぜられて居りますが未だ結果の發表を私は見て居ません.[11]

英國では1937年に L. C. Martin 氏が 20kV の加速電壓で倍率が3000倍迄行けるものを建造したことを報告して居りますが*其後は何も出て來ませんから餘り研究して居ないではないかと思ひます.

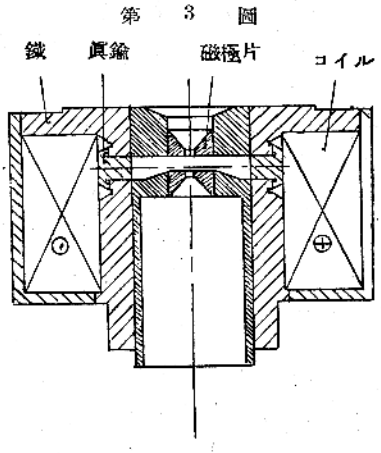
吾國では一昨年（1939）日本學術振興會に於て長岡半太郎先生が超顯微鏡の必要なる事を强調されましたのに應じまして笠井完博士等が主唱され第三十七小委員會が結成されました. そして東大の瀨藤象二教授を委員長として超顯微鏡の製作と其理論に對する研究が開始されました. 過去二ケ年間少く共隔月に委員會を開催し研究及調査の報告を行ひまして着々と製作に向ひ努力しました結果, 幸に昨年度には理研,[12] 電氣試驗所第四部, 東京芝浦電氣マツダ支社[13]及び阪大等[14]にて第一回試作品を組立て, 其像を出す事が出來る樣になりました. 今年度には其等に依る實驗的データを基にして種々の研究がなされ, 又超顯微鏡に依る像が發表される事と思ひます.

〔II〕 各種型の電子レンズ系の進歩

(i) 磁界型電子レンズ

昨年度としては別に進歩はありませんでした. 磁極片の形を適當にしまして磁界强度分布を變へそれに依る收差の減少を圖る事の實施は未だ行はれて居りません. 今日では照射電子線の開き角を小くして球面收差（開き收差）を小さくする方法が採られて居ります. ですから電子レンズ系の發達狀態は光學レンズ系の最初期の時代と同一方向に向つた使用方法がなされて居ると見る事が出來ます. 磁界型電子レンズを用ひる超顯微鏡では大抵第一段は 100 倍前後第二段では200～300倍位の擴大を行ひ全體としての電子幾何光學的な擴大は 3萬倍位であります. そして檢鏡せんとする物體から寫眞乾板迄の距離は 1 米前後でありまして其中間に投射レンズがある譯であります. レンズの焦點距離を短縮し得る限度は磁極片の磁氣飽和と其內徑に依つて與へられます. 內徑は直徑で1～2 mm 位として居りますが斯の樣なレンズの焦點距離は電子加速電壓を 100 kV とする時, 對物レンズでは 3mm 投射レンズでは 1.5mm が得られて居ます.[15] 最初 Siemens 會社より發表されました投射レンズは電子加速電壓が 80kV の時, レンズと乾板との距離を 40cm として 400 倍の倍率を得る樣設計されてあります. 此數値を基にして磁界の實効强度及其軸方向の有効作用範圍を計算して見ますと夫々19,000 gauss, 2mm となります.[16] ですから非常に狹い範圍に强い磁界を集中して作用させねばなりません. コイル軸上の磁束密度が 19,000 gauss となります時には磁極片の磁性材料

第 3 圖



は相當に飽和して居りますから一段にての倍率は精々500位のものでせう. 從つて短縮し得る最短焦點距離も 1mm 位のものであります.

磁界型電子レンズは從來多くコイル電流にて勵磁して居りましたが, 永久磁石を用ひて勵磁する事も勿論出來ます. これを試みました結果の一例は 50kV の加速電壓を用ひます時, 焦點距離は對物レンズで 7.5mm, 投射レンズで 2.7mm となつて居ります. そして7900倍の擴大が得られて居ます.* 第 3 圖は私共の研究室にて現在使用して居ります磁界型電子レンズです. 磁極片は高飽和値の

11) G. Scott: *Electronics* No. 1 76 (1940)

* L. C. Martin, R. V. Whelpton, D. H. Parnum: *J.S.I.* **14** 14 (1937)

12) 木村廉, 東昇: 日本醫學及健康保險 昭和16年5月 No. 3234 P. 15

13) 犬塚英夫: マツダ研究時報 **16** 174 (昭和16年)

14) 菅田榮治: 科學人 **1** No. 2 137 (昭和16年)

15) B. v. Borries, E. Ruska: *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **19** 280 (1940)

16) 菅田榮治: 電氣學會雜誌 **59** 290 (昭和14年)

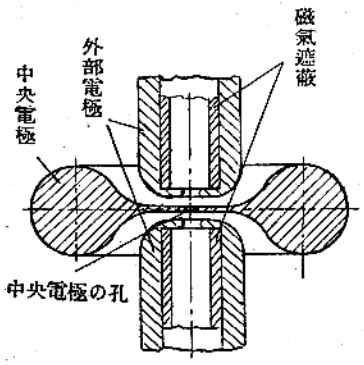
* B. v. Borries, J. Krumm, O. Müller: *Naturwiss.* **28** 351 (1940)

磁氣的性質の良い材料で製らなければなりませんから之を自由に交換し得る様にして居ります．

(ii) 靜電界型電子レンズ

M. v. Ardenne 氏に依つて製られました靜電界型レンズは第3圖の如きものであります．電極間の距離は 0.6mm 位でありますが此間にて60kVに耐へる事が出來，從つて 60kVにて 2.5mm の焦點距離が得られたと言つて居ります．電極はよく磨いて突起部が無い様にしてからクロムメツキをし，更に其上を良く磨く事により 500kV/cmの電位傾度に耐へる事が出來る様になつたと述べて居ります[17]．AEG の研究所では Ni−Cr−鋼を電極材料とすると電極間に放電が起つても面が荒される事が少い外に 275 kV/cm の電位傾度に耐へ，電極間を 2.2mm の間隙にする事が出來て焦點距離が 60kV にて 3mm, 30kVで 2.5mm のレンズを製る事が出來たと報告して居ります[18]．

第　4　圖



この様にして電極材料と其處理の研究によりまして高速電子に對しても短い焦點距離の靜電界レンズを得る事に成功しました．

(iii) 電子を波動的に觀た研究

運動電子を波動的な觀點から研究して居る者に AEG の Boersch氏があります．氏は先づ電子源の像が出來る面に現れます物體の廻折像（所謂第一像）を適當に遮る事によりまして物體の電子像（所謂第二像）が變化することを Laue の Interferenzfunktion を應用する事に依つて理論的に考察し又其實驗をも行ひました．そして電子に依る明視野像の外に暗視野像をも結ばし得る事を明らかにしたのであります[19]．今日獨逸の上に述べました三つの型の超顯微鏡はすべて暗視野像をも撮る事が出來る様になつて居ります．又靜電界レンズを用ひ電子を非常に小さい點に集めることに成功しまして非常に小さい擴りを有する電子源をつくる事が出來ました．即ち電子の加速電壓が 30 kv のとき，焦點距離が 5.6mm と 8mm の二つの靜電界レンズに依りまして直徑が 0.1 mm のタングステン線の 2×10^{-3} cm の微細構造を 1/3600 に縮少し，直徑が僅々 6mμ の電子源をつくる事が出來ました[20]．之に依りまして Fresnelsche Elektronenbeugung を實驗し光學理論から得られました數式が電子波に對しても正確に成立する事を確めて居ります[21]．又此の電子源を利用しまして Schattenmikroskop の實驗をして居ます．之でも 50 mμ の分解能を持つ像を得て居ります．即ちこの小さい電子源に極近く（1.9×10^{-2} cm の距離）物體を持來る時は電子源より直進する電子に依り影が投ぜられまして1500倍位に擴大された像が出來ます．これを引伸して 23,000倍位として上に述べました 50mμ の分解能を有つことを示して居ります．近似的な計算でありますが Fraunhofersche Beugung の數式から計算されます分解能の 40mμ と大體一致すると述べて居ます[22]．

〔III〕 超顯微鏡像の性質の收差及分解能

(i) 超顯微鏡像の形成される機構

超顯微鏡に於きまして透過電子に依り如何にして像が結ばれるかといふ機構を明らかにしますには，物質の薄層を高速電子が貫通する際の様子を知る必要があります．電子が高速度（50～100kVに相當した速度）を以つて物質薄層に衝突し，之を貫通します時には或電子は物質原子と種々の非彈性衝突をしまして其エネルギーを失ひ且其方向を變じますが，或電子は殆んど物質原子には何等の影響を及ぼされる事なく最初の速度を保ちつゝ直進して貫通します．此方向を殆んど變化する事なく直進し貫通する電子の數Nと最初に入射した

17) M. v. Ardenne: *Naturwiss.* **27** 614 (1930)

18) E. Gölz: *Jahrbuch der A.E.G.-Forschung* **7** 57 (1940)

19) H. Boersch: *Ann. Physik.* **26** 631 (1936)

20) H. Boersch: *Z. f. iechn. Physik.* **20** 346 (1939)

21) H. Boersch: *Naturwiss.* **28** 709 (1940)

22) H. Boersch: *Z. techn. Physik.* **20** 346 (1939)

電子の數 N_0 との比 N/N_0 は電子の入射する點の物質密度 γ と厚さ x との積 γx に逆比例します．電子像を結ぶ爲に使はれます部分は此殆んど直進する電子即ち檢視せんとする物體の微細構造による零次及第一次の廻折像に屬する電子であります．そして高次に廻折され散亂されまして，速さの低下した電子は電子レンズ中の機械的絞り (Blende) に捉へられて螢光板に達しないか又は達したとしましても收差のため像は結ばず螢光板を一樣に光らせます．斯の樣な超顯微鏡中にて電子が取ります經路を圖示しますと第5圖の樣になります[23]．被觀察物體の一點 P に電子源の大さとコンデンサーの屈折力で決定されます所の角 a_K を以つて入射しました電子の中で像を作るに役立つ電子は廻折角を a_B としますと

$$\left.\begin{aligned} a_K+a_B&=a_0\\ a_B&=\frac{\lambda}{d}\end{aligned}\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

λ：電子波の波長，d：分解される二點の距離なる角 a_0 內にあるものであります．光學顯微鏡ではこれと少しく趣を異にしまして對物レンズへの光線の入射角は a_{0B} であります．超顯微鏡にても最初は此樣に考へられて居ましたが，今では a_0 をとる方が實驗とも一致する樣であります．之等の開き角は今日次の樣な程度のものであります．

$$a_{0B}\fallingdotseq 10^{-2}\qquad a_B\fallingdotseq 10^{-3}\qquad a_K\fallingdotseq 10^{-3}$$

ですから被觀察物體が非結晶質のものでありますれば超電子顯微鏡像は其物體の Massendicke γx の分布を與へる事になります．併し薄い結晶を檢視する場合には趣を異にして來ます．F. Kirchner[24] によりまして結晶の傾きが電子線に對して變化しますと結晶の空間格子に於ける干涉によりまして貫通します主電子線の强さが非常に變化する事が示されました．此現象が超顯微鏡にて薄い結晶の像を撮る時にも現れまして結晶を僅かに（角で 10^{-3} 程度）傾けますと像中に最初明るく出て居ました結晶が暗くなり逆に暗らかつた結晶が明るくなります．ですから此樣な場合には乾板の黑化の程度から直ちに γx の大さを結論する事は危險であります[25]．

(ii) 各種の收差[26]

電子レンズには光學レンズと同樣に各種の收差があります．今日未だ收差の修正を特に行つたレンズは超顯微鏡には使用されて居ません．超顯微鏡に現れます主な收差を物體上にて分離分解する事が出來る最短距離を δ で以つて表はしますと次の樣になります．

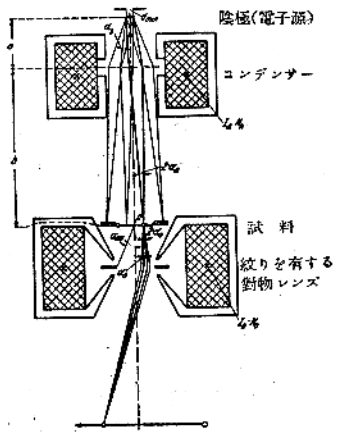
(a) 廻折に基く收差　δ_B

$$\delta_B=\lambda/a_0=\lambda/(a_K+a_B)\quad\cdots\cdots(2)$$

(b) 球面收差（開き收差）　$\delta_{\ddot{o}}$

これは物體の一點から出る電子線が對物レンズに對して入射する角に基く收差であります．

第　5　圖



$a_K>a_B$ の時には　$\delta_{\ddot{o}}=C\cdot a_0^3\cdots\cdots(3)$

$a_K\ll a_B$ の時には　$\delta_{\ddot{o}}=8C\,a_B^2\,a_K\cdots(4)$

定數 C は實測によりまして對物レンズの焦點距離が磁界の作用範圍と略等しい樣な磁界型レンズに對しましては1500*位となる事が求められて居ます．

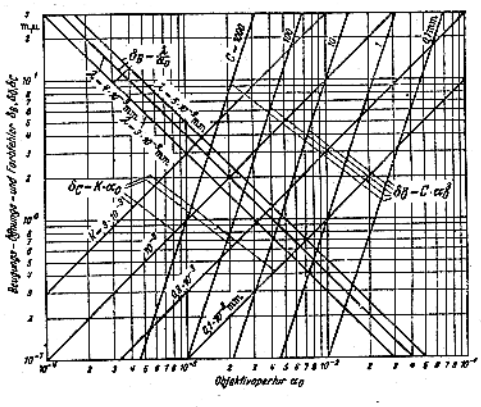
(c) 色收差　δ_C

これは像を結ぶに用ひられます電子の速度が一樣でない爲に起る所の收差であります．此速度の不均一は種々の互に無關係な原因に依つて起ります．電子加速用直流高電壓中に含まれます交流整流に基く脈動及時間的變化，電子レンズ用力場をつくる電流，電壓の變化，電子源より出る電子初速度の偏差及被觀察物體中に於ける電子速度の低

23) B. v. Borries, E. Ruska: *Naturwiss.* **27** 281 (1939)
24) F. Kirchner: *Ann. Physik.* **13** 38 (1932)
25) B. v. Borries, E. Ruska: *Naturwiss.* **28** 367 (1940)
26) B. v. Borries, E. Ruska: *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **19** 260 (1940)
* B. v. Borries, E. Ruska: *Z. techn. Physik,* **20** 225 (1939)

下等であります．最初の二つは技術的の問題でありまして色收差を無害の程度に迄低下するための設備に對する要求を決定します．後の二つは避け得られないものでありますが Massendicke γx の大きい物體中に於きましては電子速度の低下は大きく且つ電子が物體を離れます時の角度の擴りも大きくありますから密度が大きくて厚い物體を透過型の超顯微鏡にて擴大しますと其像は鮮明度が惡くなります．W. Glaser 氏[27]の計算に依りますと

第　6　圖



高い屈折力の磁界型對物レンズに對しましては次の様になります．

$$\delta_C \leqq \left(\frac{\Delta U}{U_S} - 2\frac{\Delta H}{H}\right) f \cdot a_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

U_S:　電子加速電壓

ΔU:　電壓變動又は物體中に於ける速度低下

ΔH:　レンズ用磁界强度の變化

f:　對物レンズの焦點距離

例へばタングステンからの熱電子放射の半價域をとりますと $\Delta U \fallingdotseq 0.2$V となります．割に大きい δ_C となる様に

$U_S = 70$kV　　$f = 2$mm　　$a_0 = 5\times10^{-3}$

と假定しますと $\delta_C = 0.03\,\mathrm{m}\mu$ となりまして他の收差に比すれば小さくあります．又 10^{-7}cm 程度の分解能を保ちますには上のデータと (5) 式とから高壓電源の變動は 0.05% 程度に保たねばならぬことが計算されます．

物質薄膜中に於きましての電子速度の低下は，P. Lenard 氏に依つて測定されて居りまして電子速度の函數でありますことは御承知の通りであります．これ等の收差を現今の電子レンズに對しまして妥當な定數を用ひて計算し同一圖面上に表したものが第 6 圖であります．[28] a_0 は $1\sim3\times10^{-3}$ 位でありますから三收差は略近い値を有する狀態にあります．色收差，球面收差の修正を行つた電子レンズが現れましたならば更に a_0 を大とする事が出來る譯であります．

(iii)　像の鮮明度[29]

微細構造が良く現れた像程鮮明度が良い譯でありますが上に申上げました各種の收差によりましてこれには一定限度があります．第 6 圖に依りますれば a_0 を 1.5×10^{-3} 位にしました時が一番各種の收差が小さいことになります．此様な小さい開き角を得ますには電子源の擴り d min (第5圖) を小さくしコンデンサーにて餘り電子線を集束しない方が宜ろしくあります．又試料を出來るだけ薄くしまして a_R を小さくする様にした方が宜しい事になります．即ち像の鮮明度は各種の收差，從つて a_0 に關係します．

(iv)　像のコントラスト[30]

これは像の明暗の變化の様を示すものでありますが第 5 圖の a_{0R} が大きくなります程コントラストは惡くなります．これは物體中にて高次の廻折を受け又は散亂しました電子が對物レンズの絞りに捉へられることなく乾板に達しまして一様に乾板を黑化するからであります．コントラストの良い像を得ますには a_{0R} を小さくする必要があります．

(v)　像の深さ(Tiefenschärfe) と實體寫眞撮影

對物レンズの焦點距離を一定として置きます時物體とレンズの距離を Δa だけ變化しましても物體上にて距離 d にある二點が尙且つ分離した所の像をつくるものと致しますと $\Delta a/d$ を像の深さと稱します．

$$T = \frac{\Delta a}{d} = \frac{1}{\sin a_0} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

超顯微鏡では a_0 は非常に小さくありますから T は大きくなります．此性質を利用しますと實體寫眞を容易に採る事が出來ます．即ち試料を對物

27)　W. Glaser: *Z. Physik*, **116** 56 (1940)

28)　B. v. Borries, E. Ruska: *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **19** 267 (1940)

29)　B. v. Borries, E. Ruska: *Z. techn. Physik*, **19** 402 (1938)

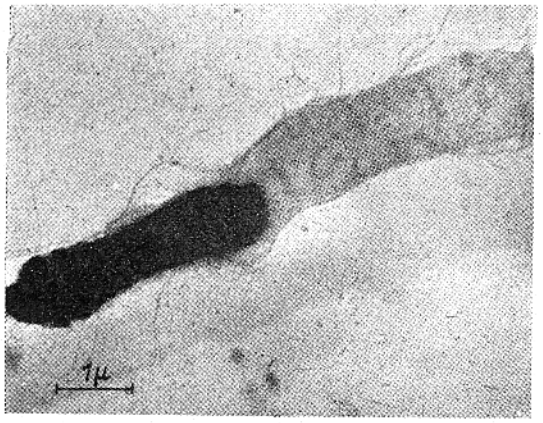
30)　B. v. Borries, E. Ruska: 前出

レンズ軸に對しまして 5°～15° 傾けまして二枚の寫眞を撮りましたならばこれが實體寫眞の一對になる譯であります．

〔III〕 應　用

超顯微鏡の應用されます分野は今日既に廣くなつて居りまして此處に一々枚擧する事が出來ません．更に使用技術の進歩と共に拓け行く事を確信します．金屬コロイドの形も擴大して見る事が出來ました．細菌殊に桿狀菌では其內部組織も見る

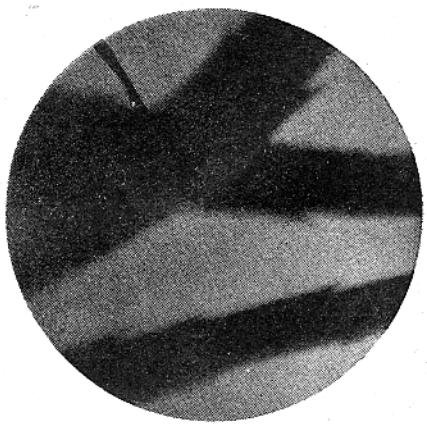
第　7　圖
Bazillus tertius
Alter: 1 Tag, Stamm 148 Zeißler.　(AEG)
Vergr.: 10,000:1.



事が出來ましたし又菌の分裂も脫皮も撮る事が出來ました．第7圖は AEG の靜電界型超顯微鏡に依るものであります．[31] 第8圖は阪大の磁界型超顯微鏡によりまして蜉蝣の翅の葉脈を約一萬倍にしたものでありまして光學顯微鏡にては視る事が困難な矢頭式の突起が歷然と見へます．第9圖は同じく阪大にて撮りました蝶の翅の鱗片であります．

最近迄超顯微鏡を用ひて金屬表面を擴大して見る事が仲々に困難でありましたが，第10圖の樣に試料を傾けて（$\beta=8°$ 位）これに電子線を當て表面の凹凸を見る事が出來る樣になりました．この方法で倍率を 14,000 倍としまして分解能も 25～50mμ を保ちつゝ像を直接觀て居ます．[32] 燒入組織の Karbide も見る事が出來ると報告されて居ます．又吾國のスンプ法式の如く金屬表面に彫塑性

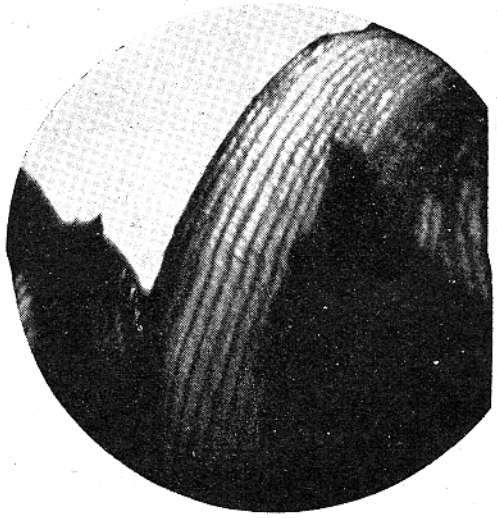
第　8　圖　　蜉蝣の翅の葉脈
電子光學的に 約10,000倍
阪 大 撮 影



の強い酸化金屬等の薄膜を作りこれを剝いで超顯微鏡にて覗きますと表面の結晶組織を見る事が出來ます．第11圖は AEG 研究所に於てニツケルの結晶境界を見たものであります．[33]

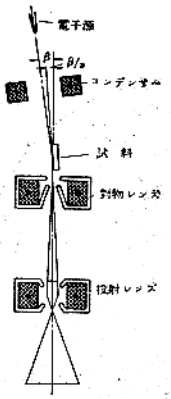
超顯微鏡其物の應用の外に私共は電子幾何光學を電子線を用ひる諸器機に應用しましてこれを改良し其性能を上げることを忘れてなりません．例へば Schattenmikroskop に用ひられました小さい電子源を小さいX線源に用ひますならばX線顯微鏡の可能性があります．[34] 電子廻折裝置も亦改良

第　9　圖　　蝶の翅の鱗片
電子光學的に 3,000倍
阪 大 撮 影



31) A. Jakob, H. Mahl: *Jahrbuch AEG-Forschung* 7 81 (1940)
32) B. v. Borries: *Z. Physik*, **116** 370 (1940)
33) H. Mahl: *Z. techn. Physik* **22** 33 (1941)
34) F. Malsch: *Naturwiss* **27** 854 (1939)

第 10 圖



する事が出來ると思ひます．

以上に於きまして至つて概略でありましたが，超顯微鏡に對する世界の研究の現情及びこれに對する理論的立場を御報告申し上げました．茲三四年の間に實に多くの報告が獨逸からなされて今日に至つて居ります．未だ若い裝置でありますので將來大いに發展する事は間違ない所でありますが，我國でもこれが數多く活用され，それに依る研究成果が擧る日が近く來ることを期待します．

此報告を終るに當りまして私は各方面に深い感謝を捧げたいと思ひます．楠本阪大總長閣下を始め理工學部長，敎室主任等の方々より常に御激勵と御援助を頂き研究室員一同は熱心に努力致して居ります．日本學術振興會の第三十七小委員會にては，委員長を始め委員一同から種々敎示を頂きました．又昭和報公會，服部報公會及日本學術振興會よりは大なる御援助を賜りつゝあります．製造に當つては白井松製作所の厚意的製作を受けました．私はこれ等各方面の方々に萬腔の謝意を表し駑馬に鞭ちつゝ更に精進したいと思ひます．御鞭撻を願ひます．

第　11　圖

Abb. 11. Korngrenzenätzung bei Nickel
(Oxydabdruck; Vergr. 18,000 : 1)
(AEG)

〔講　義〕

X線透過檢査法（其の三）

島津製作所　關戸信吉

第三章　寫眞材料

第一節　特性曲線

既に述べた(8)又は(9)式は，欠陷 K′ の下方とその周圍とに出るX線の量の比であつて，これは目に見ることが出來ないのであるから，これを適當な方法で檢知して，初めてX線檢査が出來る譯である．或特殊な場合には（後述）X線量計を用ふると便利なこともあり，又後章で述べるやうに螢光板に受けて直接に目で觀察するのが經濟で便利な場合もあるが，通常は寫眞フイルムに受けてX線寫眞を撮るのである．

寫眞フイルムに光又はX線があたると光化學的變化が起り，これを現像すると銀の粒子が黑く沈澱する．そこで今强さ L_0 の光で或黑さのフイルムを照すとき，透過光の强さが L であるとすると，$T=L/L_0$ は透明度で，$1/T$ は不透明度即ちフイルムの黑さを表はすわけであるから，これの對數を以て黑さを數量的に表はすこととし，これを黑化度と名づける．即ち

$$\text{黑化度 } D=\log\frac{1}{T}=\log\frac{L_0}{L}$$

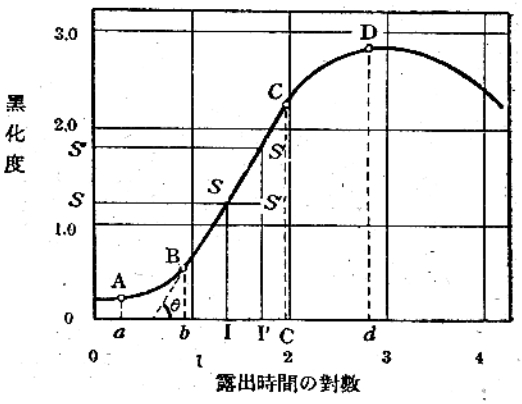
である．從て例へば $D=2$ と云ふことは $T=1/100$ であつて，そのフイルムにあたつた光の百分の一だけが透過するといふことであるから，かなり黑いものである．通常吾々の用ひる黑さは黑化度1乃至2くらゐのものである．

次に一つのフイルムに於て黑さの異る二つの部分が接してゐる場合に，これを一定の强さの光で照したときの透過光の强さを，それぞれ L_1 及び L_2 とすれば，L_1/L_2 の値が大なるほどその二つの部分の黑白の相違は明瞭であるが，その對數 $\log L_1/L_2$ を以てその對照度と云ふ．

さてフイルムを種々の程度の光に露出して一定の方法で現像定着を行つた後，その黑化度を測定すると第28圖に示したやうな曲線が得られる．この曲線をそのフイルムの特性曲線と稱する．

この曲線は先づ露出の零に於て，少しく黑化のあることを示してゐる．これは所謂カブリと稱せられるものであつて，現像液と感光膜との化學作用によるものである．このカブリの程度はフイルム及び現像液の種類とその新鮮の程度により異り現像液の溫度や現像時間などにも關係する．カブリの少いものでも0.1，不良なものでは0,6～1.0くらゐの値にもなるが，0.4以上のものでは使用に堪へない．

第　28　圖



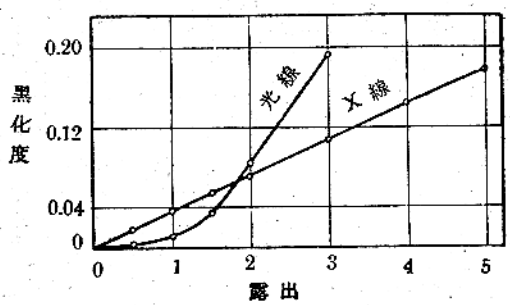
特　性　曲　線

圖の點A以下の小なる露出では黑化度はカブリと同じである．即ちこの量以上の露出によつて初めてフイルムに對して光の作用が顯はれて來るのであつて，この露出の値を閾値と云ふ．閾値の大小はそのフイルムの感光度の大小を示すものである．AよりBまでは黑化度は露出とともに緩かに增すものであつて，淡いフイルムとなり露出不足の部分である．BからCまでは曲線が殆ど直線的に上昇する部分であつて，露出と黑化度とが比例的に增加する．從てこの部分は實際の光の明暗をフイルムの上に再現するものであつて最も適

當なる露出の部分である．CからDまでは露出が增しても黑化度の增す割合が少く，對照度の小なる黑過ぎるもので露出過度の部分である．D以上の露出を與へると却て黑化度は減少し所謂反轉の現象を呈し，黑白は反對となり，部分的には陽畫となる．

直線部分BCの横軸上への射影の長さ bc は露出の餘裕を表はすもので，この範圍の露出ならば實物の明暗を正しくフイルム上に再現する譯である．これをこのフイルムの寬容度と云ふ．又直線BCが横軸となす角が大であれば對照度は大となる．例へば第19圖の I 及び I' の値が第28圖の I 及び I' の點に相當するならば，このX線の量はフイルムの黑さとしてはそれぞれ s 及び s' となり，黑化度の差は $S'S''$ の長さで表はされる．從て直

第　29　圖



特性曲線に於ける光線とX線の相違

線BCが横軸となす角 θ が大なる程對照度は大である．$\tan\theta$ を通常 γ で表しこれを對照係數と名づけてゐる．

普通の光線とX線とが寫眞の感光膜に對する作用の相違は，光の場合には前述の如く閾値が存在するが，X線の場合にはこれが存在しないことである．即ちX線は極めて小量でもフイルムにあたるとこれを黑化せしめる（第29圖）．

現像定着を終へたフイルムに强さ L_0 の光をあてたとき，或像とその周圍とを透過する光の强さをそれぞれ L_1 及び L_2 とすれば，この像の對照度 K は前に述べたやうに $\log L_1/L_2$ であつて

$$K=\log\frac{L_1}{L_2}=\log L_1-\log L_2$$
$$=(\log L_0-\log L_2)-(\log L_0-\log L_1)$$
$$=\log\frac{L_0}{L_2}-\log\frac{L_0}{L_1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

となる．然るに $\log L_0/L_1$ 及び $\log L_0/L_2$ は像とその周圍との黑化度であるから，これをそれぞれ D_1 及び D_2 とすれば

$$K=D_1-D_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

となる．即ち或像の對照度は像とその周圍との黑化度の差を以て表はされる．

第二節　X線フイルム及び增感紙

X線フイルムはベースの兩面に感光乳劑が塗布されてゐる．X線はフイルムによつて1%程度吸收されるのみであるから兩面の感光乳劑は殆ど同じ黑さになる．乳劑が一面のみの場合の像とその周圍との黑化度をそれぞれ D_1 及び D_2 とじその對照度を K_1 とすれば $K_1=D_1-D_2$ であるが，兩面の場合には黑化度はその二倍 $2D_1$ 及び $2D_2$ となるから對照度を K_2 とすれば $K_2=2D_1-2D_2=2K_1$ となる．即ち兩面に塗布すれば片面に塗布した場合の2倍の對照度となる．またX線寫眞に於ては次に述べる增感紙と稱するものを用ひるが，これも乳劑が兩面に塗布されてゐると二枚用ひ得るので露出時間の短縮が著しくなる．

近頃X線ペーパーと稱するものが發賣されてゐるが，これは一種の印畫紙である．この場合には一枚の增感紙(後面用)のみを用ひるのである．印畫紙の特性曲線はフイルムに比し，γ の値が小さく且つ寬容度も小さい．これは印畫紙では乳劑に於ける黑化銀の量の如何に拘らず或程度の光は必ず紙の表面で反射散亂するので黑化度に對しては或限度があるからである．故に厚さの相違の大なる物體の檢査にはX線紙は不適當である．X線紙の效能はフイルム法と螢光板法との中間である．

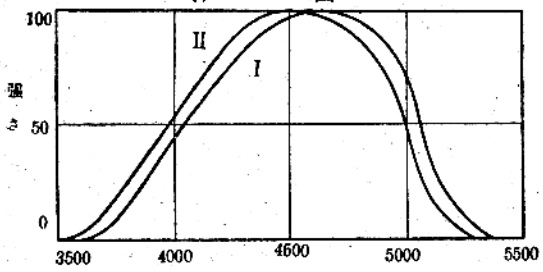
フイルムが黑化するのは感光乳劑膜に吸收されたX線のエネルギーによることは勿論であるが，それは膜面にあたるX線量の僅か數パーセントに過ぎない．露出時間を短縮するために增感紙と稱するものを用ひるが，これはタングステン酸カルシウムを厚紙に一樣に塗布したものである．これにX線があたるとその强さに應じて螢光を放つことを利用したものである．增感紙から出る螢光の色は第30圖に示す如きスペクトル分布を有しX線フイルムの感光度のスペクトル分布をこれに一致せしめてある．

增感紙は通常前面用と後面用との二種を一組とし，フイルムを挾んで密着せしめて使用する．後

面用のものは前面用のものよりも螢光物質を厚く塗布してある．螢光物質の結晶粒は寫眞フイルムの銀の粒子よりも大きいのでこれを用ひると像の鮮鋭度は低下し多少ボヤける．螢光物質の結晶粒子を大にすると增感度は大になるがボヤける程度も亦大となるを免がれない．又增感紙とフイルムとがよく密着してゐないと像はボヤける．

增感紙にはX線照射後もなほ暫時輝き所謂殘光のあるものがある（燐光）．この殘光時間が長く露出後暗室でフイルムを取出す時もなほ續いてゐるとすれば，フイルムに感光して不都合であるが，普通の製品ではこの心配はない．然し非常に强いX線（例へば第24圖で說明した物體の周圍にあたる不要X線を遮斷しない場合）を長時間あてゝゐると增感紙は疲れて殘光が長く續くやうになり使

第 30 圖



I：X線フイルムの感光度のスペクトル分布
II：增感紙の發光の强さとスペクトル分布

用に耐へなくなることもあるから注意を要する．この場合增感紙を直ちに輕く溫めると回復することもある．

增感紙を用ひる撮影ではフイルムの黑化はX線による部分よりも光による部分が大であることを記憶すべきである．從て特性曲線なども光に對するものゝ方がX線に對するものよりも寧ろ重要である．X線によつてフイルムが感光する場合には，その强さを i とし露出時間を t とすれば．it が一定であれば寫眞效果は一定である（Bunsen-Roscoeの法則）が，光の場合には it^p が一定なるときその效果は一定である（Schwarzschild の法則）．p の値は乳劑の種類によつて異るが，普通は 0.85～0.95 である．從て，例へば或距離の撮影とその三倍の距離の撮影とを比較すると，增感紙を用ひないときは距離の自乘に逆比例の法則から 9 倍の露出時間を與へると同じ黑化度のフイルムが得られる譯であるが，增感紙を用ひた場合には光による寫眞效果が大であるから，上の法則によつて露出時間は 9 倍よりも少しく增さねばならない．今 p を 0.9 と假定して

$$it^{0.9}=IT^{0.9}=\frac{1}{9}iT^{0.9}$$

これから $T/t=11.5$ となる．即ち露出時間は 9 倍に非すして 11.5倍なるを要し，距離の自乘に反比例の法則で計算するよりも約30%增さねばならない．實際の露出時間はそんなに正確に行ふ必要もないから，これは理論として記憶して露出に手加減を加へる程度でよいと思ふ．

第三節　寫眞像の觀察

X線寫眞を撮影する場合にどの程度の黑化度を與へたならば黑化度が僅かに異なつた二つの隣り合つた部分でもよく識別し得るかと云ふことは實際上重要な問題である．先づこの問題に對しては Weber－Fechner の法則を考へねばならない．この法則は刺戟の比の値が等しければ感覺の差は等しいと云ふのである．從つて眼に作用する光の强さが 1:2:4:8:16:……であれば，これらは眼には同じ階段として感ぜられる．但しこの法則は光の强さが中等度であり，面の大さが餘り小でなく且つ境界が鋭く移り變つてゐる場合に限られるのである．

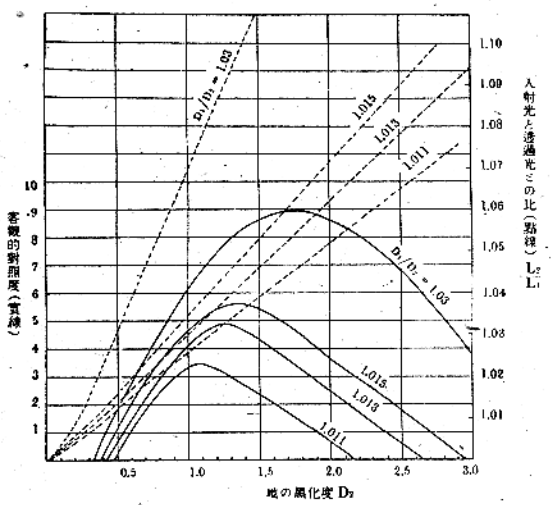
この法則をフイルムを透かして觀察する場合に應用して見よう．既に寫眞像の對照度として(13)及(14)式を與へた．即

$$K=D_1-D_2=\log\frac{L_0}{L_1}-\log\frac{L_0}{L_2}=\log\frac{L_2}{L_1}$$

であるから，客觀的に測定した對照度 K は，光の强さの比 L_2/L_1 で定まるものである．然るに Weber－Fechner の法則では L_2/L_1 が一定であれば，感覺は同一であり，又上式から L_2/L_1 が一定であれば客觀的に測定した對照度 K は一定となる．即ちこれを逆に云へば，フイルム全體の黑さは如何であつても，客觀的に測定した對照度 K さへ一定であれば，同じ感覺となる譯である．然るに Neeff の實驗によると日中一樣に雲で覆はれた空の日光によつて觀察すると，一定の黑化度の差に對する肉眼の感覺は地の黑化度に關係するので

ある．この肉眼の感覺による對照度は黒化度計の如き器械を用ひたものでなく，多くの觀察者の肉眼的感受性に訴へたものであつて，これを主觀的對照度と稱し，前の(13)式で定義した客觀的對照度と區別することにする．

第　31　圖



第31圖の實線は Neeff の結果であつて横軸に地の黒化度を採り縦軸に主觀的對照度を採つてある．例へば $D_1/D_2=1.03$ (3%の黒化度の相違)の場合には地の黒化度1.75の附近で主觀的對照度が最大である．なほこの場合には地の黒さが約0.33以上でないと肉眼では觀察し得ないことを示してゐる．この曲線から D_1/D_2 の値が大きいときには，小なる場合よりも，實際上地の黒さは濃くすることが必要であることを知る（この場合觀察用の光の强さは一定なものとする）．なほこの曲線から黒化度が 1～2％程度の僅かな差の場合には主觀的對照度の最大値は地の黒化度が0.9～1.5位の範圍にあることを知る．

第2表は第31圖の $D_1/D_2=1.03$ の曲線から，客觀的對照度 D_1-D_2 と，フイルムにあたる光とこれを透る光との强さの比 L_2/L_1 と，主觀的對照度の値を，地の黒化度 D_2 の値に對して計算したものである．第31圖の點線はこの表の最後の欄を描いたものである．Weber－Fechner の法則からすれば L_1/L_1 が大なる程對照度は大であるべきであり，從つて第31圖の實線と點線とは同じ傾向を辿るべきである．

第　2　表

$D_1/D_2=1.03$ ノ場合ニ於ケル地ノ黒化度ノ變化ニ對スル主觀的及客觀的對照度

地ノ黒化度 D_2	客觀的對照度 D_1-D_2	主觀的對照度	透過光ノ比 L_2/L_1
0.4	0.012	1.0	1.03
0.6	0.018	2.8	1.04
0.8	0.024	4.6	1.05
1.0	0.030	6.1	1.07
1.2	0.036	7.4	1.09
1.4	0.042	8.2	1.11
1.6	0.048	8.8	1.12
1.8	0.054	9.0	1.13
2.0	0.060	8.7	1.15
2.2	0.066	8.0	1.16
2.4	0.072	7.3	1.18
2.6	0.078	6.3	1.20
2.8	0.084	5.1	1.21

然るに Neeff の曲線は地の黒化度が大になると或所から低下するのはフイルムを常に同じ强さの光（日中の散亂線）で觀察したからである．大なる黒化度のためにフイルムの照明が Weber－Fechner の法則のあてはまる範圍よりも弱過ぎたのである．これがため主觀的對照度が再び低下したのである．同じ考へが非常に小なる黒化度の値に對してもあてはまるので，この場合にはフイルムの裏の照明が强過ぎるのである．光源の明るさが極めて廣い範圍に變化し得られて，どんな黒化度のフイルムでも Weber－Fechner の法則の滿足する様な範圍に持ち來ることが出來るならば地の黒さに對して餘り問題は起らないものである．

乾板又はフイルムの小なる黒化度のものを觀察する場合には，白い下敷の上に置いて直角の方向から見るとよい．これは光がフイルムの黒くなつた層を二回透つて眼にあたるので，光の比が二倍になるからである．

對照度の値は大なる程よい譯ではあるが照明如何によつては眼に眩しい感じを與へることもある．通常對照度は1.2～1.5位が最も適當であるとされてゐる．即ちフイルムの最明部の黒化度が零であるならば，最暗部の黒化度が1.2～1.5位がよい．黒化度が 3.0 以上になると最明部の光を遮斷することなく觀察することは困難であるから，

斯様に大なる黒化度は全く意味がない．

フイルム觀察の照明の問題は極めて重要であるに拘らず比較的輕んぜられてゐるやうである．

第四章　X線像の形

X線寫眞に顯はれる像の形は一種の影繪に過ぎない．光の影繪とX線寫眞の像の形との相違はX線は物質を透過するが，光は物質を透過しないといふことに基因するだけである．X線寫眞は物質による吸收を考へた影繪であるから，像の形は容易に幾何學的に定まる．

先づX線管の焦點が非常に小さく，點と見做し得る場合に就て考へよう．

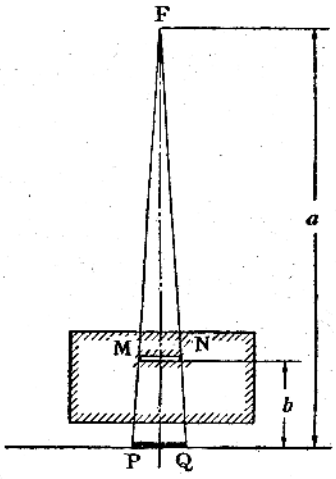
第32圖に於てFを焦點とすればMNの像はフイルム上に於ては擴大されてPQとなる．

$PQ/MN=a/(a-b)$

がその擴大率である．

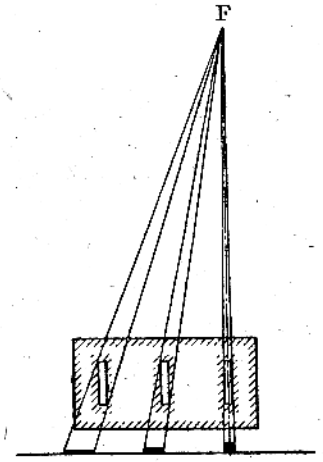
第33圖は物體中にある細き裂け目の如きものゝX線の方向による像の形を示すものである．X線の方向に對して傾斜せるものは像の形は長くなつて檢出容易の如く考へられるが，像とその周圍との黒さの差即ち對照度が小なるため檢出は困難である．第34圖はX線の方向によつては像は必ずしも欠陷の原形とは相似ではないことを示すものである．

第 32 圖



像 の 擴 大

第 33 圖



方向による像の變化

實際のX線管の焦點は相當に大きいものである．X線管の焦點の大きさを考へると，像の周圍に半影が出來て，像の輪廓はボンヤリする．

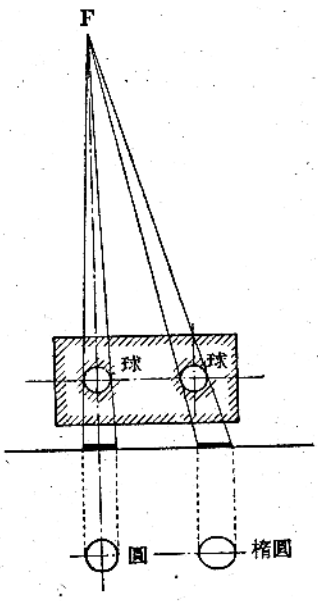
第35圖に於て，Fを焦點の大きさとすれば，本影Kの周圍に出來る半影Hの大きさは

$$H=\frac{F\cdot b}{a}$$

である．半影Hの幅の大なる像は鮮銳度が悪いと云はれる．この式から鮮銳度をよくするためには，X線管の焦點Fはなるべく小なるを要し，焦點とフイルムとの距離はなるべく大きくあり，物體とフイルムとの距離はなるべく小さくあるがよい．

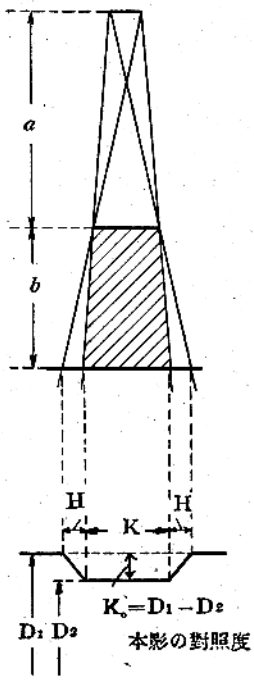
米國の汽罐檢査規定では上圖に於て$(a+b):b$は7以上と規定してゐるが，これは像の擴大の程度を制限し，同時にX線の方向の傾斜による像の形の歪を制限し，かつ鮮銳度を制限したものである．今F=2mmとし，$(a+b):b=7$とすると H=0.33mmとなり，相當の大きさを有するものである．$(a+b)$を大に

第 34 圖



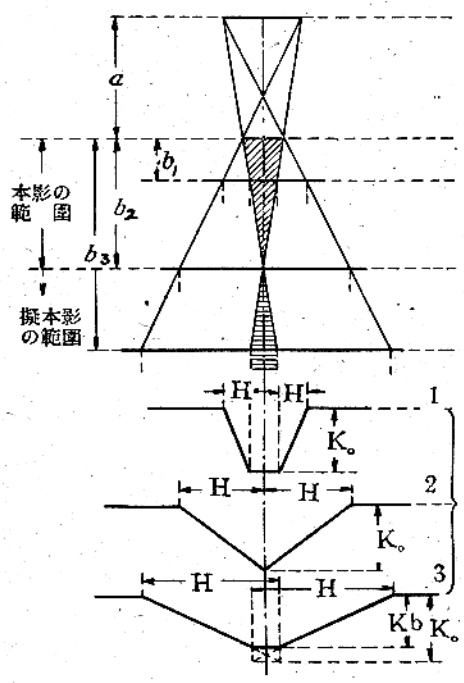
方向による像の歪

第 35 圖



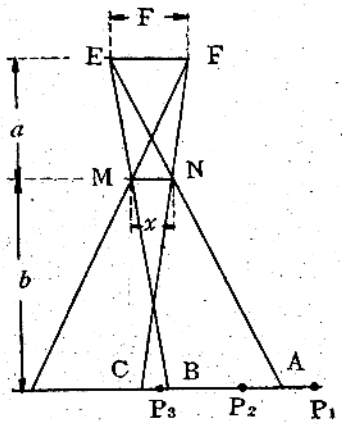
すれば露出時間が大になるので，通例は $(a+b):b=10$ くらゐで我慢する場合が多い．第35圖の下方に描けるものは，本影と半影と地の部分にやつて來るX線の量を示したものであつて，半影の部分では直線的に變化してゐるやうに描いてあるが，焦點の形や欠陥の形によつては必ずしも直線的に變化するとは限らない．

第　36　圖



L1, L2, L3 =於ケル黒化度ノ變化

第　37　圖



第36圖は焦點よりも欠陥が小なる場合を示すものであるが，欠陥の直ぐ下の L_1 の位置では本影の周圍に半影が出來るが，L_2 の位置ではこの本影は消失して半影のみとなり，L_3 の位置では擬本影が出來てその周圍に大きな半影が出來る．この場合に於て，フイルムの各點にやつて來るX線量は圖の下方に描いた様な關係になる．今 L_3 の位置に就て各點にやつて來るX線量を第37圖に就て說明して見よう．一つの點Pに來るX線量は，Pと焦點EFの兩端を結ぶ角の大きさで定まるから，Pが P_1 の位置にあれば，欠陥MNには無關係であつて，地の黒さを與へる．Pが P_2 の位置にあると，EP_2F の角の一部分は欠陥MNによつて遮ぎられるから，半影となる．P_2 がA點からB點に近付くに從ひ EP_2F 角内の MN の部分は漸次大になるから半影AB内ではAからBに至るに從ひ，黒化度は地の黒さから漸次直線的に變化する．B點に於ては MN の全部が角EBF内に入るから黒化度は最大となる．これから更にCの方へ進んで P_3 の如き位置になつても，角 EP_3F 内ではMNの全部がこの角内にあることはB點と同樣であるから，擬本影BC内では黒化度は一定であつて，B點に於ける値に等しい．而して半影ABの範圍に於ける黒化度變化の有樣は，欠陥MNのMの方がもつと延長してゐる場合と同樣であるから，AC間で黒化度は $k_。$（第36圖參照）だけ變化すると同樣である．それ故に本影の對照度を $k_。$ とし，擬本影の對照度を k_p とすると

$$\frac{k_p}{k_。}=\frac{AB}{AC}=x\frac{a+b}{a}\times\frac{a}{Fb}$$

$$=x\frac{a+b}{F\cdot b}=x\left(\frac{a}{bF}+\frac{1}{F}\right)$$

となる．即ち欠陥が小さい程，焦點Fが大きい程フイルムが物體より離れてゐる程又X線管が物體に近い程 k_p は小となり識別は困難となる．

又上式に於て $k_p/k_。=1$ とすると L_2 の位置になる．これから

$$b=\frac{xa}{F-x}$$

を得る．

[抄　　錄]

A 一　般

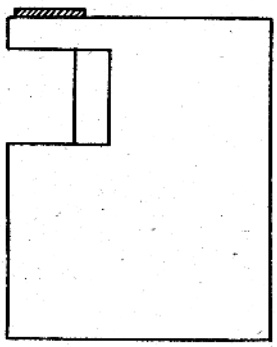
○結晶のフーリエ解析と金屬電子の密度に就いて. A. Sommerfeld: *Naturwiss.* **28** 769 (1940)

B 裝　置

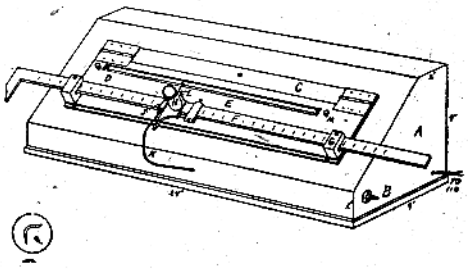
○X線管用ベリリユーム窓　結晶廻折法には成可く線强度の大きなX線管を使用するのが望ましいが，それにはX線管の窓の材料にX線を透過し易い材質を用ふる樣特別な考慮が拂はれなければならない．X線管の窓にこの目的のためベリリユームを使用すべきことが提言されたことはあるが，通常には現在迄 0.001″ の Al 薄箔を用ふるのを標準としてゐる．然るに通常のX線よりも一段と長波長のX線は，例へば Mo $K\alpha$ 線の如きものは上記標準程度の Al 箔でも，相當强く吸收される．この窓に Be を用ひるとき Al の場合に比してどの程度透過性が大となるかを見ると，次の如くなる．

使用X線	Al (0.001″厚)	Be (0.008″)
Cu $K\alpha$	0.72	0.94
Cr $K\alpha$	0.36	0.84

表中の數字は透過して得られた線の割合である．この表から判る樣に 0.008″ 程度の厚さの Be の薄板が出來ればよい．この小論では Be の造り方が述べられてある．Be は常温で非常に固く，且もろい．それ故通常ではグラインダー仕上乃至機械加工が不可能とされて來た．著者等はこの不可能視された加工を完成し，2 年近くも著者等の製作にかゝる窓を用ひてゐる．即 0.5″×0.5″×0.008″の Be の板を製作するに成功したのである．先づ 1″×1″×0.0625″ の純粹な Be の板をハクソで大體 0.5″×0.5″×0.0625″ にする．これを素材として次の2つの方法で共に所期の薄板を得てゐる．第 1 の方法．Be の板をデコチンスキーセメントで眞鍮製圓筒狀保持器に取りつける．マイクロメーターで板をとりつけたまゝで板と支持器を含めた厚さを測定する．支持器の上部をドリルのチヤツクでつかみ，プレス面上に 120 グリットの研磨布を廣げて研磨する．研磨の際の運動は廻轉運動を加味した左右運動である．研磨に於ては固着劑がとけない樣に注意しなければならない．研磨が進むと面にそりが出るから 0.015″ 位磨いた時その都度研磨の運動を調整し直す必要がある．Be の厚さ 0.016″ 位になつてからは 0.004″ 毎に調整直しをし，尙研磨布は 400 グリットのものを使用した．第 2 の方法は圖に示す樣な眞鍮製の台の表面を磨き上げ，その上に Be 板を載せておく．之を旋盤のチヤツクに取りつけ，0.004″ 以下のカットで旋盤加工をなす．加工中隨時台にある切込みを利用してマイクロメーターにより測尺する．以上の方法で著者は Be 窓を得るに成功してゐる．Harold P. Klug: *R. S. I.* **12** 155 (1941) (原田)



○X線廻折フイルムの精密測定　粉末及び廻轉寫眞で線位置の正確なる測定は，總ての精密廻折研究に於て問題となる．この問題は廻折線が，地のかぶりの中へぼけようとする爲に高倍率の普通のコムパレーターでは不向である．是迄X線フイルムを測定するため多くの考案がなされたが，是等の殆んどは非常に正確に刻んだ測尺又は螺旋測微計の使用を基礎とされて居る．主なる問題は可動指針或は十字線を正確に廻折線の端，又は中心に置くことである．此の爲フオトメーター，又は陰極線オツシログラフ等の補助裝置が組合せられるが，測定裝置そのものが非常に高價なものとなる．此處に記載した裝置は簡單に取扱はれ，充分正確に又粉末及び廻轉寫眞の何れもに滿足出來，組立に經濟的な樣に設計されて居る．單



に標準の間に合せの部分品と簡單な機械細工を要するだけである．圖は完全なる測定裝置圖である．基礎は傾斜前面のある木箱 A で蝶番附の背面が有り，その中に嵌められた照明用光源の出入が容易に出來る．光源は各 2.5×4.5 cm, 15 ワット晝光色マツダランプを有する晝光色螢光ランプ單位である．一枚のミルキーガラスが光源とフイルム保持器との間に置かれ均一な滿足な照明源となる．安價にする爲クリスマス裝飾用ランプも又用ひられるが滿足性は前者に劣る．測定連續中フイルム及び測尺の暖熱，膨脹防止の爲，箱の中に通つて居る眞鍮管 B の中へ壓搾空氣を吹込み冷却される．箱の後側に冷

却空氣循環用空氣穴がある．C は 46.45×12.5×0.469 cm のアルミ合金 (17ST) で三點に於て木箱に取り付けられ，木箱の照明用長孔の上の位置に 2.5×35 cm の口を持つて居る．C 面と同高表面の一枚の板硝子が此の口にはめられ，各端でスプリングクリップ D に依り，その位置に一時保持する 2.5×32.5 cm の粉末寫眞の保持器として役立つ．E は同樣のアルミ合金板で 46.45×8.75 cm あり上端は C に蝶番で接續する．之には 1.25×35 cm の傾斜した長孔が有り C の口の上へ合はされる．E はフイルム挿入の時上げられ元の位置へ戻される．フイルムが最後に測定される爲正確な位置へ調節された時，C へ通つて居る可動つまみ捻 (Removable thumbscrew) M に依り C と E の間に堅くクランプされる．板 C, E は平滑な良い表面を持つ必要がある．測尺 F は 0.5mm 目盛に分割され 0.02 mm 讀取可能の遊尺附のキヤリパーである．それは E に固定された溝型金具 G に依り板 E の上 1.875 cm の位置にクランプされる．遊尺を讀む爲，管狀焦點架台 H に 2.5cm 4 倍のレンズが可動切欠き (Movable jaw) にクランプされる．遊尺は管 J の中の 2.5 ヴオルトの豆電球に依り照明される．一方の接觸は可撓線 K に依り J の端にてなされ，他は裝置の金屬部分を通じて行はる．箱の左端の肘スキツチ (Toggle switch) は 2 ケの乾電池又は小變壓器からの電流を制禦する．矩形レンズは遊尺の讀取に良好な界域を與へる．可動切欠きには又 L の穴があり，指針 P を保持する爲固定螺旋を備へらる．圖には又水平位置に用ひられた P の詳細圖を示されて居る．指針の角度は約 15° 位が滿足である．又指針の尖端は恰度フイルムの上に一枚の紙が入る位に調節され，それに依つて視差に依る誤差を除かれる．此の型式の指針と低率の讀取レンズに依り容易に正確に廻折線の端又は中心に合す事は可能である．例へば不偏倚光線像の位置を決定するには，單獨据付が出射光線に關して對稱的に位する五對の線の各々の上に於て行はれる．是等の測定は光線像の位置に對して 36.308, 36.305, 36.306, 36.305, 36.307 で平均 36.306 であつた．廻轉寫眞は裝置に挿入され，測定の位置に順次に層線をもたらす樣置換へらる．Harold P. Klug: *Ind. Eng. Chem.* 12 753 (1940) (佐々木)

○アンヂオグラフイー Otto Dyes: *Fort. auf dem geb. Röni.* 63 5 (1941)

○人體內部の異物測定 A. Bouwers, Philips: *Tech. Rev.* 5 316 (1941).

○フイルムの寫眞濃度測定用裝置 J. M. Ledeboer, Philips: *Tech. Rev.* 3 331 (1941)

○2,3 の誘電體の破壞强度及び短絡電壓に對する X線の影響 E. A. Walker: *J. Appl. Phys.* 12 215 (1941)

○計數管による强度の大なる線强度測定に對する一方法 Adolf Trost: *Z. Physik.* 117 257 (1941)

C スペクトル及び理論

○タングステン，三酸化タングステン及び白金の原子價エネルギー帶と L準位との間の電子移動に因る X線スペクトル 固體結晶內の原子價エネルギー帶の干與する X 線の吸收並に發輝スペクトルの形狀を實驗的に查べた結果が，此エネルギー帶の電子によつて充たされた部分と然らざる部分との狀態密度に關する考察から說明し得る事は，旣に二三の人々によつて指摘せられた所である．本研究に於ても，*W*, *WO*$_3$ 及び *Pt* の原子價エネルギー帶と L 準位との間の電子移動に因る X 線の發輝及び吸收スペクトルを二重結晶分光計 (Double crystal spectrometer) によつて查べた結果，*W* の吸收端の形狀に就ては，之等が 5d 及び 6s 電子帶の狀態密度に關する Manning 及び Chodow 〔*Phys. Rev.*, 56 787 (1939)〕の計算とよく一致する事を驗證して居る．併し乍ら，*W* の發輝スペクトル線の幅は，上記の電子帶內の電子によつて充たされて居る區域に就て得た計算結果より 4.5 電子ボルト丈狹くなる事が觀測せられた．更に，*W* の單體と之の酸化物とのスペクトルを比較して見ると，(i) L_{II} 及び L_{III} 兩吸收端に於ける最初の極大吸收は何れも酸化物から生じたものゝ方が數電子ボルト其の幅を增す事 (ii) L 系列の發輝スペクトル線は其の單體より生じたものなると化合物より生じたるものなるとを問はず各々大體同一の位置に現れるが，L 吸收端は酸化物から生じたものゝ方が 2.5 電子ボルト丈振動數の高い方の側に移動する事，(iii) 酸化物の L 系列に屬する發輝スペクトル線は單體のそれよりも約 3 電子ボルト程幅を增す事が認められたのであつた．而して，前述の如く酸化物と單體とが其の X線スペクトルに差異の生ずるのは，O 元素が著しく陰電氣的性質を帶びて居る事から定性的に說明出來る．尙，*Pt* に就ては此の元素の呈する電子的な比熱，高溫度に於ける電氣抵抗の異常な溫度係數，著しい常磁性の如き諸性質から豫想し得る所と一致した構造の吸收端が認められた．又 Veldkamp 〔*Physica* 2 25 (1935)〕等の實驗に於けると同樣に，同元素の L_{III} 吸收端は L_{II} 吸收端に比して著しく其の强さが低い事も發見せられたが，L_{II} 及び L_{III} の兩準位に對應する量子數の內唯 j のみが異る事から，斯る差異も畢竟原子價電子の運行と旋回との交互作用に歸因すべきものと思考せられる．J. A. Bearden, T. M. Snyder: *Phys. Rev.* 59 162 (1941) (平田)

○溶液中のイオン並に氣體の放つ K螢光 X線 二重結晶分光計 (Double crystal spectrometer) を用ひ，C. H. Shaw 〔*Phys. Rev.* 57 877 (1940)〕が改良した强さの

精密な測定法に準據して，先づ化合物として存在するコバルト，鉛，銅及び臭素の放つ K_α 螢光X線を之等の元素の單體となつた際に放つそれと比較した．其の結果，K_α 線は元素の化合に因り其の幅を增大し，且つ其强さの對稱性を更に減少せしめる事が發見せられた．而して斯る變化はコバルトに於て最も著しく，鉛，銅の順に減退し，遂に臭素に於て認め難きに到つた．原子或はイオン間に作用する化學的及び物理學的結合力は本質的に同じものであるから，X線の發輝スペクトルに於て上記の如き化學的結合狀態のそれに似た影響が，物理學的狀態を變換せしむる事によつても亦認められるべきものと豫想せられる．然るに，前述の種々なる元素の化合物を水に溶かした場合に就て更に査察を行つた結果，之等の放つ K_α 線は溶解によつて變化する事なく，而も溶解の濃さの如何に係らず一樣に現れる事が發見せられた．加之，臭素に關しては之の氣態及び液態となつた場合に放つ K_α 二重線を査べて見たが，二つの狀態の間に何等差異が認められなかつたのであつた．T. M. Snyder: *Phys. Rev.* **59** 168 (1941) (平田)

○電子線に於ける輻射X線轉移　量子數 n の變化しない N-N 及び M-M 線は數種の元素について觀測されて居つたが，新しく L-L 線として，ナトリウム (375A)，マグネシウム (317A) 及びアルミニウム (290A) をば $L_I - L_{II,III}$ なる轉移に依るものとして說明した．これより硅素よりクロームに至る元素に對する推定 IL_1 準位の値を推定して居る．D. H. Tombonlian, W. M. Cady: *Phys. Rev.* **59** 422 (1941) (澤田)

○ソヂウム，マグネシウム及アルミニウムの L- 發射帶　傳導電子が L 電子殼中の空位を充した時に放射されるX線は電導電子のエネルギー分布を示し，これは理論値とよく一致す．この發射帶の長波長に"尾"が觀測されるがこれに就て新しい解釋が附加されて居る．連續X線を强度の標準としたときに，L 帶の全强度はソヂウムよりアルミニウムになるにつれ，19 倍も强くなる．W. M Cady, D. H. Tomboulian: *Phys. Rev.* **59** 381 (141) (澤田)

○ C. V. Raman 及 P. N: Lakantam に依つて觀測された擴X線廻折像に就て　W. H. Zachariasen: *Phys. Rev.* **59** 207 (1941)

○鹽化加里の結晶による X線擴散射の實驗的研究　S. Siegel: *Phys. Rev.* **59** 371 (1941)

○ $_{15}P^{32}$ の β-粒子によつて勵起された連續X線　C. S. Wu: *Phys. Rev.* **59** 481 (1941)

○結晶に依るX線の變波長反射の理論に對する註解　G. E. M. Jauncey: *Phys. Rev.* **59** 456 (1941)

○プラツグの角以外のX線廻折最高强度　P. Kirkpatrick: *Phys. Rev.* **59** 452 (1941)

○軟X線の範圍に於ける二三の酸化物及純粹元素の發射スペクトルに就て　D. Coster, S. Hof: *Physica*, **7** 655 (1940)

○結晶中に於けるX線の古典的及び量子的反射　C. V. Raman, P. Nilakantan: *Nature* **146** 686 (1940)

○ラウエ寫眞上の擴反射　K. Lonsdale: *Nature* **146** 806 (1940)

○ダイヤモンドの量子的X線反射　C. V. Raman, P. Nilakanton: *Nature* **147** 118 (1941)

○ラウエ寫眞の格外斑點　G. E. M. Jauncey: *Nature* **147** 146 (1941)

○二三の有用なX線の數値　E. W. Pike: *J. Applied Physics* **12** 206 (1941)

○光學的及びX線干涉に依る薄い金屬膜の厚さの測定　F. Odenback: *Ann. Physik* **38** 469 (1940)

○X線吸收スペクトル　林威　**物理學講演集** (I) 141 (1941)

○X線分光分析に就て　高橋錄太郎　**オーム** 335 (1941)

○X線防禦スクリーンとしてのタリウムの鉛當量　R. Jaeger: *Phys. Zeits.* **41** 393 (1940)

○銀 $K\alpha_1$ 線に依りて金屬より放出される X線電子　C. J. B. Clews, H. R. Robinson: *Proc. Roy. Soc.* **A 176** 28 (1940)

○原子スペクトルの南線及完全電子殼よりの電子の勵起に就て　Ja-You Wu. *Phys. Rev.* **58** 114 (1940)

○岩鹽に依る銅 $K\alpha$ X線の變波長反射　G. E. M. Jauncey, O. J. Baltzer: *Phys. Rev.* **58** 1116 (1940)

E 金　屬

○空間格子の應力對歪圖　今日迄金屬材料の應力と歪との間の關係は，或る一定量の荷重に對する試片の外形變化によつて査べられて來た．然るに，此の種の研究にX線が應用せられる樣になつた今日では，試片の外形變化の代りに一定量の荷重に對する空間格子內の原子の變位を考慮する必要がある．茲に於て，應力對歪圖としても既存のものと異り，荷重と結晶內の原子平面の面間距離との間の關係を示す空間格子の應力對歪圖 (Lattice stress-strain diagram) と呼び得るものが要求せられる事になる．一般に金屬は一方向に引伸ばされると之に垂直な方向に收縮するものであるが，本研究では前述の理由により，此の收縮と荷重との間の關係を純鐵の (310) 面の面間距離に就てX線的に査べて居る．其の結果，從來降伏點と外形上命名せられて居る箇所迄は，測定の誤差範圍內に於て荷重と面間距離の收縮との間に Hookの法則に從ふ直線的關係の成立する事が判明した．然るに降伏點を超えると，收縮の割合は漸減し，遂に却つて面

間距離の膨脹の起るに到るのが認められた．從つて，原子間隔の收縮量は或る極限値に達した後，減少するものと解される．次に荷重を取り去ると，一旦收縮した面間距離は降伏點以下では全く最初の狀態に復するが，降伏點以上では逆に最初よりも膨脹し，此の膨脹した狀態が常溫に於ては其儘永續する事を見た．尙，此の際の荷重が高い程，之を取り去つた後の膨脹量も大きかつた．更に，斯くして一旦面間距離の膨脹した試片に荷重を加へると，先づ荷重を取り去つたときの長さ迄收縮し，然る後最初から荷重を取り去らなかつた場合と同樣な經路を辿つて其の面間距離に變化を起す事が發見せられた．上記の如き事實に本づいて定めた空間格子の應力對歪圖によると，從來の應力對歪圖で不可能とせられた金屬の內部狀態を窺知出來る．即ち，空間格子の應力對歪圖に於ける實驗結果を示す曲線により，加工の際には 2種の操作が金屬內で行はれるものと推定せられる．其の一つは當然豫期せられる如く外形の變化に對應して原子間隔を收縮せしむる操作であり，他の一つは降伏點以上で起る溫度の上昇のときと同樣な或る歪を金屬に與へて之を膨脹せしむる操作であつて，此の場合の膨脹は荷重を取り去つた後にも加工に因る潛在エネルギーとして保たれる事になる．何れにせよ，斯る關係を更に詳細に研究すれば，從來漠然と內部歪と云ふ言葉で表されて居た現象に對して更に的確な說明が得られるであらう．W. A. Wood, S. L. Smith: *Nature* **146** 400 (1940)，(平田)

○X線に依るアルミニウム疲勞過程の研究 アルミニウム合金 17S-T の板を 950°F から燒入して疲勞試驗を行ひ，同時に疲勞の途中で圓型カメラの中心に試料を置いてX線寫眞をとつた結果，疲勞による破斷の前には必ず組織の破壞があり，結晶粒は回轉し，微結晶は分裂するか又は歪を生ずる．但し之は破壞の直前に現はれるものであり，破斷しないやうな荷重下では變化は起らない Spencer, Marshall: *J. Appl. Phys.* **12** 191 (1941)(篠田)

○X線の合金研究への應用 H. Lipson: *Nature*, **146** 798 (1940)

○Al-Cu 合金の K 吸收スペクトルと時效硬化 小久保定次郎，林 威：東北帝大理學部紀要 I, 29 384 (1940)

○Cu-Si 系合金の Cu 側狀態圖 (II)，伊澤猛三郎：日本金屬學會誌，**4** 398 (1940)

○Ni-Sb 系合金のX線的研究 大澤與美，柴田仁作：日本金屬學會誌，4 362 (1940)

○Al-Mo 系平衡狀態圖 山口建次，清水恭治：日本金屬學會誌，4 390 (1940)

○ヂユラルミンの溶體化熱處理（第1報） 大日方一司，田幡柱三：日本金屬學會誌，4 324 (1940)

○X線による超ヂユラルミン時效硬化の研究（第3報） 篠田軍治：日本金屬學會誌，4 347 (1940)

○銅及び銀に對する二三の元素の溶解度 E. A. Owen, V. W. Rowlands: *J. Inst. Metals*, **66** 361 (1940)

○Cu-Ni-Be 系合金の研究（第2報）Cu-Be 系及び Cu-Ni-Be 系平衡狀態圖 岩瀨慶三，岡本正三：日本金屬學會誌，5 82 (1941)

○軌道用鋼材の疲勞に因る破壞機構のX線的研究 Ju. Terminassow, G. Kagan: *J. techn. Phys.* (russ.) **10** 873 (1940)

○航空工業に於けるアルミニウム合金のX線的張力測定の應用に關する智識 A. Hentsch: *Aluminium*. 23 27 (1941)

○Duralumin の冷間壓延板の燒鈍，再結晶並に硬化 M. Hansen, G. Mority: *Aluminium*. 23 14 (1941)

○高溫抽出法に依るフエロータングステン中の酸素定量に及ぼす鐵氣化の影響 G. Thanheiser, R. Paulus: Arch. Eisenhüttenwesen, 13 381 (1941)

○Ni-W 系平衡狀態圖 F. H. Ellinger, W. P. Sykes: Trans. *Amer. Soc. Metals.* **28** 619 (1940)

○液狀金屬の構造（評論） A. Latin: *J. Inst. Metals* (*Adv. copy*) **66** 177 (1940)

○Sb-Cu 及び Sb-Pb-Cu 合金のX線的研究 W. Hofmann, *Z. Metallk.*, 33 61 (1941)

○Fe-Ni 合金に於ける規則格子の中性子による研究 *Phys. Rev.*, 12 1031 (1940)

F 纖維及び高分子化合物

○X線による纖維物質の研究法（第1報） 第一にX線による結晶構造を知るに必要な知識即ち空間格子，ブラッグ方程式，ラウエ斑點，廻轉結晶カメラによる寫眞圖等の意味を說明し，更に粒子の大小によるデバイ・シエラーの粉末法の干涉弧の差異を述べ，これによる金のコロイド粒子の大き決定法等の應用を論述し，最後にアルミニウム粉末寫眞より格子常數の計算法を載せた．要約すればX線の基礎と應用とを簡單に例を以て說明してゐる次報が如何にX線による纖維物質の研究法を述べるかが期待される．H. Nowotny: Milliand *Textilberichte*. **26** 117 (1941)(松永)

○纖維物質中に於ける高度分散せる分配狀態のX線的研究．纖維素の模型の論議． 著者はX線寫眞上の Primary beam の附近の黑化度の分布狀態から試料中に於ける種々の大さの粒子の量的分配狀態を決定する方法を研究した．そのために中心黑化の研究に便利な廻折カメラを持つたX線裝置を記述してゐる．即ち扇形にしぼる樣なスリットを用ひ，Al の對陰極により 45 kV で操作した．この裝置によれば 8700 Å の面間距離の干涉點も認め得る．試料としては纖維狀 3 醋酸纖維素，精製及び未精製

ラミー，Hess の Grenzdextrinacetat 2, Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$, monodisperses Paraffin 等を用ひた．實驗に用ひたすべての纖維素纖維はミセルの厚さに關し何れも似通つた頻度分布を示す．即ち極めて薄い數本の主價連鎖から成つてゐるミセルが最も多く存在し，厚さの厚いものは稀にしか存在しない．厚さの限界は確實に 400 Å 以下である．之に反しミセルの長さの頻度分布は全く異り，明瞭な極大値を示し，それより小さい値のものは急激に減小し，より大きな値のものは漸減する．この極大値の位置は個々の纖維によつて非常に異る．ラミー纖維に於ては少く共 3000Å の所にあり，3 醋酸纖維素に於ては粘度的に測定した鎖長は 3500Å であるが 200Å にある．Grenzdextrinazetat 2 に於ては球狀のミセルと考へられるが，68Å の直徑を有するものと考へられる．實驗的に測定した頻度分布を基にして，種々の纖維素の模型を考へると，その結果は Kratky 及び Mark の個立しないミセル說及び Gerngross, Herrmann 及び Abitz の總狀ミセル說と最もよく一致する．Hosemann : *Z. Elektrochem.* **46**, 535, (1940) (久保)

○ゼラチンに結合せる水　水及び有機化合物の水和中心及び活性中心の數及び場所の見地から，含水ゼラチンの格子常數及び赤外線吸收を說明したもの．前者に對して大略を記せば次の如くである．Bernal 及び Fowler によれば水の分子は球狀をなし，この中酸素核を中心とする四面體の各頂點に 2 つの水素核及び 2 つの殘留負電荷があり，この 4 點が活性中心となり他の分子と結合する．有機化合物の X 線分析によれば四面體の頂點の電荷の配布は酸素及び窒素に特有なものであり，蛋白質の水和中心はポリペプタイド連鎖の脊骨にあるものとアミノ酸殘基の端にあるものとある．ゼラチンが 288 個のアミノ酸殘基よりなるものとすれば，その端の水和中心は含有酸の種類により 94 個あり，活性中心は 348 個ある．脊骨に對しては水和中心は 576 個あり，これに對して活性中心もあるが，長鎖形成の狀態により，空間的制限のため實際結合し得る場所の數は活性中心の數より減少する．絕對乾燥に近い含水量 2% のゼラチン，風乾狀態の同じく 15% のもの，膨脹せる 33% のものなど即ちゼラチンの 1 連鎖に對して結合せる水の分子の數が夫々 5, 260 750 等の如きものについて，Hermann. Gerngross 及び Abitz が X 線圖より求めた格子間隔は，脊骨に沿ふ反復距離に於ては變化なく何れも 2.8 Å，側鎖の長さ（即ち脊骨の巾）に對しては 10.4 より，11.3, 13.0 と變化して著しく增大し，脊骨の厚さは初めの 2 つの場合には變化せず 4.4～4.3Å であるが，水分 33% のときは 3.7 Å となる．この最後の場合は脊骨の厚さと水の分子の大さ 3.5Å の和の二次線に基くものとし，又別に 7.5Å の間隔に相當する環も現れるから，この狀態では脊骨の厚さに沿ふても水の分子が結合したとする．斯樣にすれば水の分子は脊骨の內に入ることはなく，先づ側鎖の端に結合し，これが充滿すれば脊骨の厚さの方向に入り，こゝに結合することが結論される．O. L. Sponsler, J. D. Bath, J. W. Ellis : *J. Phys. Chem.* **44** 996 (1940) (俣野)

○鎖狀ポリアマイドの結晶的擧動．熱處理の影響　Polyisobutylene の X 線圖的研究は已に Brill 及び Halle (Natur. **26** 12 (1938) によつて行はれてゐるが著者等はより深く立入つて考察して次の結果を得た．i. 纖維周期は Brill 及び Halle の場合と一致して 18.63±0.05Å である．ii. 傾斜撮影から纖維軸に垂直な面內では (00l) の偶數次の反射が表はれ，しかも 8 次の反射の强度が强い事から纖維周期內には 8 個の isobutylene が 1 : 3 の結合をして存在し helical の鎖構造を有してをるものと考へられる．iii. a=6.94A°　b=11.96A°　c=18.63±0.05A° iiii. 分子量の大なる Polyisobutylene の纖維圖に對する伸長の効果は天然ゴムの場合と類似してゐる．C. S. Fuller, W. O. Baker, N. R. Pabe : *J. Amer. Chem. Soc.* **62** 1905, (1940), 同, 3275 (1940) (淵野)

○ゴムの結晶格子　L. C. Misch, A. J. A. Van Der Wyk : *J. Chem. Physics* **8** 127 (1940)

○ X 線廻折に依る商品ゴム汯煙の實際的評價　G. L. Clark, H. D. Rhodes : *Ind. Eng. Chem.* **12** 66 (1940)

○インシュリン分子に對する構造の Patterson 投影　D. Wrinch : *Nature* **29** 1018 (1940)

G 無　機

○液狀アルゴンの X 線廻折　液狀アルゴンの X 線廻折寫眞を，結晶に依つて反射せしめて得たる Mo の K_α 線にて撮影した．氣體アルゴンを直徑 1.7mm の薄壁パイレツクスガラス製細管に入れ，50 lb/in^2 の壓力の下で絕體溫度 90 度迄冷却するとアルゴンは液狀となつた．眞空カメラを用ゐて滿足すべき濃度の廻折寫眞を得るには約 140 時間の露出を必要とした．かくして得たる寫眞のマイクロホトメーターに依る濃度分布曲線を見ると，三つの山が有り，一番强い山は $\sin\theta/\lambda=0.154$，其次は $\sin\theta/\lambda=0.280$，弱いのは $\sin\theta/\lambda=0.415$ の所にある．そしてこれ以外には $\sin\theta/\lambda=1.20$ の所まで他の山は見えない．フーリエ解析の結果原子の分布曲線 $[4\pi r^2\rho_{(r)}r]$ に於て距離 3.90Å の所に 7 原子，約 5.05 の所に 5 原子ある．三番目の山は距離 7Å 以上の所にある原子に依つて現れたものである．以上の結果は，液狀アルゴンの原子配列は結晶アルゴンのそれとは全く異つてゐることを示してゐる．結晶ならば近接して 12 個の原子が存在

せねばならない. A. Eisenstein, N. S. Gingrich: *Phys. Rev.* **58** 307 (1940) (蒲田)

○斜長石に於ける同形置換及び超格子構造 種々の斜長石についての振動及び廻轉X線寫眞からその構造の形式は次に述べる如くに化學成分に支配される様である事が見られた. 即ち純粋な曹長石から少くとも 22% の灰長石を含むものに到る迄は曹長石構造を有する同形族が存在し, その單位胞の大さは大體 $8\times13\times7$Å で $NaAlSi_3O_8$ の分子又は NaSi の代りに CaAl の入つた分子4個を有してゐる. 又純粋の灰長石 $CaAl_2Si_2O_8$ の近くでは軸長 $8\times13\times(2\times7)$ Å の灰長石構造を有するが勿論曹長石構造によく似た同形族の範圍が存在する. この中間の斜長石のX線寫眞の特殊な圖形は曹長石及び灰長石の薄板が交互になつてゐる構造の模型によつて説明された. 然しここでは未だ完全な説明にはなつてゐない. 註. 斜長石は長石族の中主として曹長石成分と灰長石成分とより成るもので. 連續固溶體を作り, 總ての割合のものが知られてゐる. S. H. Chao, W. H. Taylor: *Proc. Roy. Soc., A.* **176** 76 (1940) (島津)

○窒化ヴナヂンのX線による探究 I. ヴナヂン酸アンモンの熱分解過程と窒化ヴナヂンの生成. この研究は硬く熔融し難い化合物を得る研究の一部であつて文獻に依れば窒化ヴナヂンは研磨劑として商品價値が大である. X線粉末寫眞法で 99.4% の NH_4VO_3 の熱分解過程を NH_3 氣流中でしらべた. 加熱温度は 125°, 200°, 300°, 400°, 600°, 700°, 800°, 900°, 1100°C で 4~8 時間燒鈍した. 物質としては NH_4VO_3, V_2O_5, V_2O_4, V_2O_3, VO, VN, を檢出した. この結果 NH_4VO_3 の分解は 125°C で V_2O_5 を伴つて起るのを認めた. V_2O_5 の % は 300° で 90% に達する. 400° 附近の温度範圍では VN が出來て來る. 600° では V_2O_5 はなくなる. 700° で V_2O_3 になり, 900° では酸化物は VO のみになる. 1000−1100°C に上げると酸化物はなくなり全く VN のみ得る. この結果から VN の結晶格子は NH_4VO_3 が VO に還元して了つた後に VN になるのでなく分解の途中に酸化ヴナヂンの還元と同時に生ずることを知つた. V. Epelbaum, A. Brager: *Acta Phycico-chim. URSS* **13** 595 (1490) (安藤)

○窒化ヴナヂンのX線による探究 II. 窒化ヴナヂンの等軸格子常數の精密測定. 前の文獻では NaCl 型であつて a=4.28Å と出てゐる. (Z. Physik, **31** 268(1925)) 今回第1報で記した如き方法で得た窒化ヴナヂン VN の粉末寫眞を撮り, NaCl 型であることを認めたが, 格子常數は a=4.129±0.001Å と得た. これと獨立に Dawihl, Rix: Z. anorg chem. **244** 191 (1940) に同じく VN の格子常數が 4.13Å と得て, これとよき一致を示してゐる. A. Brager, V. Epelbaum: *Acta Physico chim. URSS* **13** 600 (1940) (安藤)

○エヂプト青のX線粉末寫眞による研究. エヂプト青として知られてゐる美しい青色顔料の數種の試料についてX線粉末寫眞を撮つた. この顔料は埃及第四王朝時代から知られ, 羅馬帝國にはかなり擴つてゐる. これは他の研究により $CuO\cdot CaO\cdot 4SiO_2$ の組成の化合物なることがきめられ, 800°~900° C. の範圍で製つたものでないと美しい青色は示さぬとされてゐる. 紀元前數十年の Vitruvius の記錄にエヂプト青 (Caeruleum の名で呼ばれてゐる) は砂と天然曹達と銅からつくると記されてゐるこのX線研究で粉末法の線の一致をしらべた處, 繪畫中の極めて細い粉末に於ても尙, アルミレ酸銅 $CuAl_2O_4$ と一致する線を確めた. エヂプト青の青色は恐らくこの物質によるものでなからうかと思はれる. 古代科學の問題がかう云つたやり方でわかつてゆくのは興味のある事柄である. E. M. Jope, G. Huse: *Nature* **146** 26 (1940) (安藤)

H 有 機

○沃度ピクリールの結晶構造 この物質の單位細胞及び空間群は既に E. Hertel, G. H. Römer により決定せられ, $a=7.03$, $c=19.8$, $P4_12_12$, $Z=4$ なる結果が得られてゐる. 著者等は [001], [100], [110] の周りのワイセンベルク寫眞をとり, 上記の結果を確め, フーリエ解析により電子密度の (110) 及び (100) 面への投影を求めた. 尙フーリエ級數の求和に際し, 收斂をよくするため適度な温度因子を用ひてゐる. 分子は二回廻轉軸を有し, 二つのオルトのニトロ基はベンゼン核の平面と 80° の角をなす平面上に, パラのニトロ基は核と同一平面上にあり, 分子の面は c 面に對し 51.5° の傾斜をなしてゐる. 分子の大きさ ; I−C = 2.10 ; ベンゼン核の C−C=1.39 ; パラの C−N=1.35, ∠O−N−O=120°; オルトの C−N=1.45, ∠O−N−O=127°. 單位細胞中に分子は, その二回廻轉軸を c 面の對角線に平行にして, 四回螺旋軸により關係づけられた四つの層をなして排列してゐる. 沃素原子は同じ二回廻轉軸上にある隣接分子のニトロ基とは I−O=3.3 の間隔を有するが, 他の隣接原子とは約 4Å 離れてゐる. G. Huse, H. M. Powell: *J. Chem. Soc.* **1940** 1398. (櫻井)

○二臭化ヂフエニルセレニウムの結晶構造 Groth 及び Gilta に依ると Orthogonal bipyramidal にしてその軸率は著者の Goniometric data の簡單なる轉換により一致することが分つた. 振動寫眞を三軸の周りに CuKα で撮る. 結晶は b 軸の方向の針狀結晶にして, a 及び c 軸の周りの寫眞の强度測定は餘り有效ではなかつた. 單位細胞は $a=13.95\pm0.03$A, $b=5.78\pm0.03$A, $c=$

15.40±0.03A　$Z=4$　空間群は $D_{2h}^{14}-P_{bcn}$ に一義的に決つた．パラメーターは Se に 1 又は無，Br に 3，C に 18，合計 21 又は 22 あるが Phenyl 基が通常の構造をもつとせば 7 又は 8 に減ずる．重原子 Se 及び Br の位置を決める爲に (010) 及び (100) に投射された Patterson 圖形を求めた結果 Br に對して $x=0.149$ $y=0.078$, $z=0.157$, Se に對して $y=0.080$, Br と Se が殆んど等しい y を持つことより Br−Se−Br bond angle が 180° であると結論される．Phenyl 基の Orientation を決める爲に Fourier 解析を (010),(100) の兩面に就き行つた．その時 [Fhkl] の符號には Br 及び Se が寄與するものとした．その結果 Patterson 解析の data は確認せられ，Phenyl 基の投影位置は (010) からは明かにせられたが (100) からは分らなかつた．故にその Orientation を決める爲に次の四つのパラメーターを考へることにした．i. φ; C−Se − C bond angle ii. ϑ; C−Se −C 面と Br −Se −Br 軸とのなす角 iii. ω; C−Se −C 面と Phenyl 基面とのなす角 iv. Se −C bond distance φ が 180° 近い場合，ω が 90° 及び 0° に近い場合は何れも結晶化學の知識と單位細胞の大さとから考察して消去することが出來る．ϑ は殆んど 90° である事が Fourier 解析から分つた．かくて $\varphi=110°$, $\vartheta=90°$, $\omega=60°$ Se−C=1.91A° と置くと (010) Fourier 圖形を良く說明し得ることが明かにせられた．更に Phenyl 基の y 成分即ち b− 軸に對する向きに關しては尙二様の可能性が殘されてゐるが，模型及び强度計算により一方に決着した．かくて分子は 2 回對稱軸を有ち，結晶は光學異性をなす二種の分子から成るが溶液中では Se−C 結合軸の周りの Phenyl 基の廻轉の爲分離は困難であらう．Se−Br の間隔が 2.52Å で此は一個結合半徑の和 2.31Å より大きい．其は Unshared Pair electron の存する結果として bond が延びると考へられるのである．*J. Am. Chem. Soc.* **63** 803 (1940)　(友松)

I 電 子 線

○ヂメチル・クロラミンとメチル・ヂクロラミンの分子構造　D. P. Stevenson, V. Schomaker: *J. Amer. Chem. Soc.* **62** 1913 (1940)

○電子廻折による纖維素とその誘導體の薄膜の研究　J. Kakinoki: *Proc. Phys-Math. Soc. Japan* : **22** 1010 (1940)

○化學反應によつて作られた $KHCO_3$ 薄膜の電子廻折「N 圖形」　S. Yamaguchi: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **38** 146 (1940)

○鹽化物水溶液によつて侵されたマグネシウム表面の電子廻折研究　S. Yamaguchi: *Nature* **146** 654 (1940)

○炭化珪素の表面層の研究と SiC のクリストバライトへの變遷　H. G. Heine, P. Scherrer: *Helv. Phys. Acta* **13** 489 (1940)

○二鉛化ヘキサメチル $Pb_2(Me)_6$ の分子構造　H. A. Skinner, L. E. Sutton: *Trans Faraday Soc.* **36** 1209 (1940)

○蒸氣相に於けるアルミニウム・トリメチルの分子構造　J. A. C. Hugill, H. A. Skinner, L. E. Sutton: *Trans Faraday Soc.* **36** 1226 (1940)

○NO_2 と HNO_3 の分子構造　L. R. Maxwell, V. M. Moseley: *J. Chem. Phys.* **8** 738 (1940)

○鑄鐵の磨耗面の電子廻折に依る研究　德光直：理研彙報 **20** 87 (1941)

○電子廻折法による金屬腐蝕の研究（續）　S. Yamaguchi: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **38** 204 (1941)

○電子線廻折圖形に及ぼす分子內原子運動の影響　ガス分子の電子線廻折圖形は廻轉セクターの進歩により，大體 s^{-4} に比例する地の黑さの急激な減少を防止して實在せる極大を得る様になつた．從つて分子廻折の項 $\Sigma(z-f)i(z-f)jAij$ をかなり精密に强度測定が行へる様になつたので，之に對應して分子內の振動並びに廻轉に基く圖形の變化の理論を提出し且新たな動徑分布曲線を提出吟味した．**二原子分子の振動**．原子間距離を $l\pm\Delta$ とし偏差の分布を *Gauss* の誤差函數と考へ最終的に影響する項として $A_{12}=e^{-s^2\frac{\overline{\Delta^2}}{2}}\sin sl/sl$ ($s=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$, θ: 散亂角) を得た．即ち殆ど大部分零點エネルギーのみに依り溫度變化は考へなくてよい．五番目の極大で位置の變化は無視出來るが强度は振動のない時の 37% に減ず．**多原子分子の振動**．CO_2 の場合のみスペクトルのデーターを使つて $\sqrt{\overline{\Delta^2}_{C-O}}=0.035$Å $\sqrt{\overline{\Delta^2}_{O-O}}=0.021$Å を得て之は大體實驗誤差と同程度である．**自由廻轉**．完全に解くには圖に依つて積分を行ふしかない．Cl CH_2 CH_2Cl につき $Cl-Cl$ 距離が cis の位置 l_1 及び trans の位置 l_2 の近傍をとる二種の部分に分けて計算した．此の場合强度は s^{-1} でなくて $s^{-\frac{3}{2}}$ で減少する．**優占位置**．Cl CH=CH Cl の例に於て trans の位置の近くで往復振動する時 $A=\left(\frac{V}{2\beta T}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\sin\left(sl_2-\frac{\pi}{4}\right)/sa\sqrt{sl_2}$ にて與へられる．V：トランスからシスへの廻轉に要するエネルギー．位置も少しずれるが强度がやはり $s^{-\frac{3}{2}}$ で減少する．**動徑分布曲線**．廻轉セクターを使つて得られた强度曲線 $I_{(s)}$ を用ひて $D_{(r)}=\int_0^\infty I_{(s)}s\sin srds$ を求むればよい．これは實際の分布曲線 $P_{(r)}$ と $D_{(r)}=\frac{\pi}{2}c\frac{P_{(r)}}{r}$ の關係になる．但し c は $(Z-f)i(Z-f)j$ なれど常數とした．二原子分子の振動の極大の面積を測

れば $\int D_{(r)}dr=\frac{\pi}{3}\frac{c}{l}$ となり之は原子の種類を表はす．廻轉がある時は $D_{(r)}=\frac{c}{\pi}\frac{I}{\sqrt{(r^2-l_1^2)(r^2-l_2^2)}}$ となり $r=l_1$ 及 l_2 で極大が出る．c を常數としないで $c=c_0(1-e^{-\alpha s})$ とおけば實際の曲線は c を常數とした上記の $D_{(r)}$（之は原子核のみとした時と同じ）から $c_0e^{-\alpha s}$ より生ずる $D'_{(r)}$（核のまはりの電子に基く項）を引いたものが與へられ shielding effect が出てくる．二原子分子の振動の場合には主極大の兩側に僅かの谷が生ずる筈なり．以上の如く極大に關する微細構造に迄云ひ及んで來た事になる．P. Debye: *J. Chem. Phys.* **9** 55 (1941)（柿木）

○電子廻折に於ける動徑分布方法 ガスの電子線廻折圖に於ける極大，極小（<0）の形をその附近で $I(s)=I_{sk}\cos\pi(s_k-s)/2a_k$ とおいて新たな動徑分布函數 $D_{(r)}$ を得た．a_k は單位で測つた山又は谷の半價巾．$r^2D_{(r)}=K'''r^2\sum_k\left\{\frac{a_k\cos a_kr}{\pi^2-4a_k^2r^2}\right\}I_{sk}s_k^2\frac{\sin s_kr}{s_kr}$．$a_k$ はすべての山及び谷で同じとみてもよくその時は { } の項は Σ の外に出る．s_k^2 の項は非常に接近した距離の分解能を增す．色々の例につき他の色々の型の $D_{(r)}$ と比較した．山のみでなく谷も使ふ方がよく且その數も多い方がよい．Isobutane で CH=1.16Å を得た．J. Walter, J. Y. Beach: *J. Chem. Phys.* **8** 601 (1940)（柿木）

○ di-lead-hexamethyl の分子構造の電子線廻折研究 Pb−Pb = 2.88±0.03Å Pb−C=2.25±0.06Å．故に單結合の Pb の covalent 半徑=1.44±0.02A．H. A. Skinner, L. E. Sutton: *Trans. Faraday Soc.* **36** 1209～1212. (1940)（柿木）

○三メチル・アルミニウムの氣相に於ける分子構造の電子線廻折研究 エタン樣の構造をとる．Al−Al=2.02±0.06Å, Al−C=2.05±0.05 ∠C·Al·Al=105°±10°．想像し得る種々の分子模型を述べてゐる．*Trans. Faraday Soc.* **36** 1212～1225. (1940)（柿木）

本邦に於けるX線學に關する文獻（其ノ二）

前號に於て大正14年，15年中の文獻を採錄洩れしたために本號にて補つてをきます．

○Röntgen 放射線の遠達作用に關する實驗的研究 增本誠一郎：大阪醫會 **24** 1337（大14, 1925）

○Röntgen 線的分析法に依る生物組織の原子的構造に關する實驗的研究 廣瀨：北海醫 **2**（特別號）1（大14, 1925）

○ソラマメ及エンドウに對する軟,硬兩X線の及ぼす生理及び細胞學的變化 小室英夫：植 **39** 233；*J. J. B.* **2** 133（大14, 1925）

○X線の蠶に及ぼす影響 勝木喜重：蠶試報 **6** 475（大14, 1925）

○レントゲン放射線の赤血球沈降速度に及ぼす影響（第1報） 村松篤治：醫中 **22** 1283（大正14, 1925）

○皮膚局面に於ける藥物の作用がレントゲン放射線の効果に及ぼす影響 渡邊貞惠：國民衛生 **3** 563（大14,1925）

○種々の炭酸カルシウムの內部構造のX線的研究 大澤與美：東北理報 I **14** 33（大14, 1925）

○X線分析より見たる電解眞鍮の組織 中村素：理研報 **4** 71；*Sc. P. I. P. C. R.* **2** 287（大14, 1925）

○Röntgen 線の cholesterin 及び其の他の物質に對する影響 濱野貞行：農化 **2** 465（大15, 1926）

○Avitaminose に及ぼすX線及び紫外線の影響 高橋通磨：外科 **27** 143（大15, 1926）

○深部 Röntgen 線の消化器系統に及ぼす影響 武田俊光，結緣主計：岡山醫會 **432** 80（大15, 1926）

○X線放射の血清蛋白への影響 中瀨眞亮：十全 **31** 689（大15, 1926）

○副腎に及ぼす Röntgen 放射線の影響 松田知三：慶醫 **6** 793（大15, 1926）

○副腎のレ線放射と血糖量の變化 松田知三，岡添武：慶醫 **6** 831（大15, 1926）

○Röntgen 線放射睾丸機能の藥物學的研究 鈴木元晴：朝鮮醫會 **62** 321（大15, 1926）

○Röntgen線に依る化學分析と眼科學への應用（II） 中泉：東醫會 **40** 1226（大15, 1926）

○X線による Mg−Oxychloride Cement の研究 前田勤：Sc. P. I. P. C. R. **5** 95（大15, 1926）

○X線に依る金屬の研究 志村繁隆：日鑛 **42** 115（大15, 1926）

○鐵—窒素系合金のX線的研究 大澤與美，岩泉脩次郎：金屬 **5** 71（昭3, 1928）

○鐵—亞鉛系合金のX線的研究 大澤與美，小川芳樹：金屬 **5** 102（昭3, 1928）

○冷間加工を鋼線及鋼板の靑熱彈性 兒玉晋匡，三村善之亮，森寺一雄：製鐵研 **7**（3）25（昭2, 1927）

○X線分析による電鍍ニツケルの組織 中井富太郎：大工試 **8** 16, 1（昭3, 1928）

○固溶體の格子常數と比重の關係 關戶信吉 金屬 **5** 154（昭3, 1928）

○金屬の双晶に就て 田村綉一：日鑛 **44** 267（昭3,1928）

○アルミニウム單一結晶に及ぼす撓屈の影響 田中意三：電評 **16** 489（昭3, 1928）

○內亞鉛鑛の半完面とX線反射 西川正治，松川久司：*P. I. A.* **4** 96（昭3, 1928）

○チオ尿素の結晶構造 仁田勇：*Bull. C. S. J.* **3** 128（昭3, 1928）

○ニツケル單結晶の磁氣的研究 茅誠司：東北理報 **1** 7 639（昭3, 1928）

○アルミニウム單結晶の延伸變形の研究(其一)スリツプバンドとの關係 山口珪二：理研報 **7** 363（昭3,1928）

○燒入鋼の密度及內部歪のX線的研究（英文）關戶信吉：東北理報 **1** 17 679（昭3, 1928）

○種々のレントゲン管球よりのレントゲン線放射の源に就て（第1報） 角田勤也：マツダ **3** 1（昭3, 1928）

○電鑄蓄鉛並錦內に於ける微結晶の配列（1）平田秀樹：電評 **16** 651（昭3, 1928）

○麻留田成生に關するX線的研究 本多光太郎，關戶信吉：金屬 **5** 197，鐵鋼 **14** 493，東北理報 **1** 17, 743（昭3, 1928）

○電鑄蓄鉛並に錦內に於ける微結晶の配列（2）平田秀樹：電評 **16** 761（昭3, 1928）

○水晶のX線反射强度と其の表面狀態との關係 向坂義太郎：理報 **7** 748（昭3, 1928）

○アルミニウム單結晶の延伸變形の研究（其 2—3），山口珪二，研野作一：理研報 **7** 646, 668（昭3, 1928）

○X線に依るアルミニウム合金の改良に關する研究 篠田軍治：日鑛 **44** 544,（昭3, 1928）

○99.8%アルミニウムインゴツト（X線に依る鑄物の研究(3)） 篠田軍治：水曜 **5** 593（昭3, 1928）

○テトラエチル沃化アムモニウムの結晶構造（英文）仁田勇：*P. I. A.* **4** 286（昭3, 1928）

○雲母に依る陰極線の廻折 菊池正士：*P. I. A.* **4** 271, 275（昭3, 1928）

○收斂X線にて撮りたるラウエ寫眞 藤原武夫：京理紀 **11** 283 マツダ **3** 91（昭3, 1928）

○流動性物質に對するX線的研究 藤澤米次郎：物理化學 **2** 176（昭3, 1928）

學會消息

昭和16年度日本金屬學會春期大會 (4月, 於東京)

電子廻折型直流高壓計用標準金屬結晶體に關する考察 東大教授 三島德七, 東大工學部 桶谷繁雄

Cu-Mg 系合金平衡狀態圖に就て 旅順工大助教授 伊澤猛三郎, 旅順工大講師 室町繁雄

輕合金の疲勞と減衰能に就て 阪大教授 篠田軍治, 阪大工學部 天野嘉次

Al を主體とせる Al-Cu-Mg 系合金の時効硬化の研究 (1) 自然時効硬化に及ぼす放置溫度の影響 (2) Rückbildung 現象を起す條件及びその機構 古河理化研究所 幸田成康, 同上 郭大弘

Cu-Si-Mn 三元系狀態圖に就て 旅順工大助教授 伊澤猛三郎, 旅順工大冶金學教室 一村重幸, 同上 七島章

Fe-Ni-Al 系に於ける α 型結晶の二相分離機構のX線的研究 東北帝大金研囑託 木內修一

Mn-Al 系に現るゝ磁性合金と其の結晶構造 東北帝大教授 石原寅次郎, 梅本興作

工業化學會第四四年會 (昭和16年4月, 於東京)

乾電池用二酸化マンガンの研究 (第1報) 二酸化マンガンのX線觀察 株式會社日本電氣化學研究所 松野四郎

木材組織のX線的研究 (第4報) 南洋材の X線的研究 大阪帝大產業科學研究所 久保輝一郎

昭和16年度日本數學物理學會年會 (昭和16年4月, 於廣島)

X線吸收スペクトルの理論に就て 林威

非晶質のX線吸收スペクトルの微細構造 澤田昌雄, 今村和男

銅の $K_{\beta 1}$ 線の微細構造について 林威

酸化物及弗化物の酸素及弗素 K_α 線非日表線の發生源に就いて 澤田昌雄

二元運動陽極型X線管球 枝本勇雄

X線スペクトルの强度測定と $K_{\beta 1,3}$ タブレットの分離 枝本勇雄

收斂X線法によりて得る白黑X線廻折線の發生機構に就て 藤原武夫, 谷本常雄

異常 Laue 斑點に就て 澤田昌雄, 喜連川隆, 吉松誠一

Rochelle 鹽結晶に依る X 線反射に於ける溫度並に電場効果 (續報) 三宅靜雄

純アルミニユーム並に之を主成分とせる合金の結晶によるX線の異常反射 平田秀樹

細管X線管による發散 X線反射圖形と結晶方位其他の決定方法に就て 藤原武夫, 竹下伊佐雄, 藤原成巳

日本化學第63年會 (昭和16年4月, 於東京)

固體の光學的及び電氣的性質と電子エネルギー準位 (其一) 化合物のX線スペクトルと電子エネルギー準位 上原康夫

Al-Ag 合金の晶結方向と熱處理變化との關係に就て 宇野傳三, 佐藤義次

Zn - Al 合金の晶結方向と熱處理との關係に就て 宇野傳三, 大川禎三

エチレンヂアミン, アヂイピン酸鹽結晶の單位結晶格子及び空間群 大橋逵夫, 吳祐吉

結晶化學的研究 (第 12 報) シアン化ナトリウムの多形轉移 小田孜, 仁田勇

結晶化學的研究 (第13報) X線に依る熱膨脹係數の測定 (其二) 渡邊得之助, 仁田勇

本邦產鐵物に關する結晶化學的研究 異常混晶の問題 (地球化學討論會) 渡邊得之助

第39回理化學研究所學術會 (昭和16年6月11～13日)

電子廻折法に依る磨耗現象の研究 (續) 磨擦面に於ける變態に就いて 德光直

纖維素 Ⅱ に對するアルカリの作用の X 線圖的研究 淵野桂六, 田中正也

電子廻折に依る結晶構成メカニズムの追跡: $ZnCl_2$ が水溶液から晶出する場合 山口成人

電子廻折と合金の耐蝕薄膜 (續) : 耐硫酸フエロシリコンの表面構造 山口成人

電子廻折に依る吸濕物質の結晶構造の決定 : $ZnBr_2$ 結晶 山口成人

結晶化學的研究 (第14報) プロモフオルムの轉移に就いて 關集三, 小田孜, 仁田勇

第十一回X線懇談會例會 (昭和16年5月, 於 大阪)

Beilby layer と金屬再結晶に就いて 京大理學部 吉田卯三郎

家蠶蠶セリシンの構造並に絹纖維の形成に關するX線的研究 農林省蠶絲試驗場 淸水正德

超顯微鏡の近況 阪大工學部 菅田榮治

X線懇談會特別會員名簿 （申込順）

白井松器械舖殿 （壹口）
島津製作所殿 （壹口）
住友電氣工業株式會社殿 （壹口）
蒲田政治郎殿 （壹口）
日本電理工業所殿 （壹口）
澁谷レントゲン製作所殿 （壹口）
東洋レーヨン株式會社殿 （壹口）
東京芝浦電氣株式會社殿 （參口）
日本醫療電氣株式會社殿 （壹口）
理學電氣製作所殿 （壹口）
富士寫眞フイルム株式會社殿 （壹口）
帝國人造絹絲株式會社殿 （壹口）
日本電氣株式會社殿 （貳口）

寄附 淺原源七殿 金參百圓也

「X線」創刊號目次

創刊の辭 …… 吉田卯三郎
發展を望みて …… 仁田勇
X線智識の普及 …… 櫻田一郎
挨拶 …… 田中晉輔

（研究）
石炭のX線的研究 …… 松永義明
生ゴムの結晶化（其の一） …… 朴哲在
纖維内クリスタリットの配列決定法に就いて …… 吳祐吉

（綜說）
金屬材料學方面へのX線應用 …… 田中晉輔

（講義）
X線透過檢査法（其の一） …… 關戸信吉

（抄錄）
A. 一般　B. 裝置　C. スペクトル及び理論
E. 金屬　F. 纖維　G. 無機
H. 有機　I. 電子線

第二卷第一號目次

（卷頭言）
使命を擔ふ

（研究）
生ゴムの結晶化（其の二） …… 朴哲在
パラフイン薄膜内の分子排列 …… 田中壽三
高級脂肪酸，高級アルコール，高級アルコールの硫酸エステルの Na 鹽結晶に於ける種々の變態の共存に就て …… 淵野桂六

（綜說）
結晶に依るX線の異常反射 …… 澤田昌雄

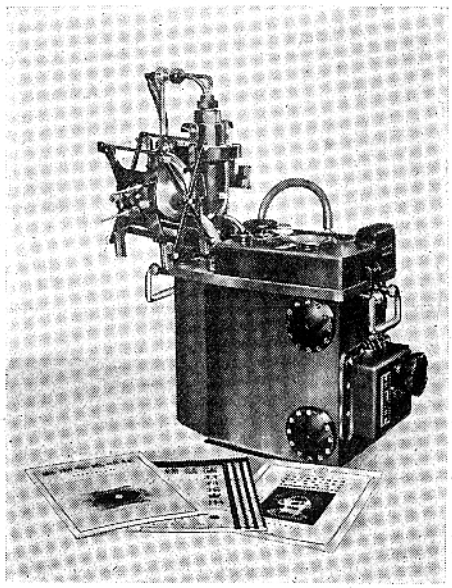
（講義）
X線透過檢査法（其の二） …… 關戸信吉

（抄錄）
A. 一般　B. 裝置　C. スペクトル及び理論
D. 透過試驗　E. 金屬　F. 纖維及び高分子化合物
G. 無機　H. 有機　I. 電子線

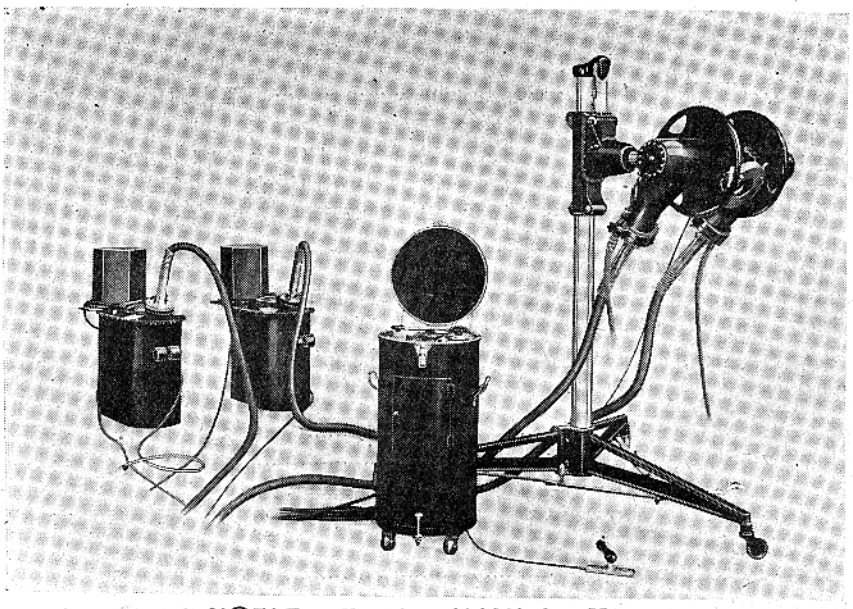
本邦に於けるX線學に關する文獻（其の一）

東京芝浦電氣株式會社マツダ支社製

材料檢査用X線裝置
結晶分析用X線裝置
電子廻折裝置
各種試驗用直流高壓發生裝置



マツダ可搬型デイフレツクス分析用X線裝置



マツダG型テステツクス材料檢査用X線裝置

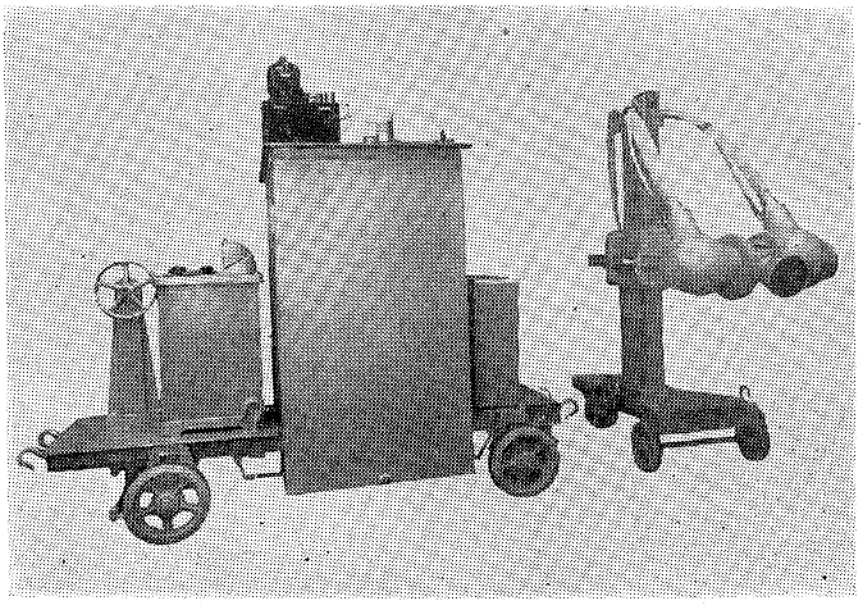
一手販賣元

日本醫療電氣株式會社

工業X線課

東京市京橋區銀座西五丁目弐番地・電話銀座(57)一七八八番一七八九番

營業所　東京・大阪・名古屋・福岡・札幌・臺北・京城・大連・天津・上海



現代X線工學最高の技術を誇る吾社製X線裝置は三十有餘年の歴史によつて確固搖るぎなき御信賴を得て居ります。醫療用並に工業用X線裝置に於て我國最高水準に在る島津X線裝置の眞價は今更喋々を要せぬ所であります。

金屬檢査用X線裝置

ウエルテス

OMVH—300型

全油浸・防電撃・防X線

最大使用電壓	260KVP
連續X線管電流	4 MA

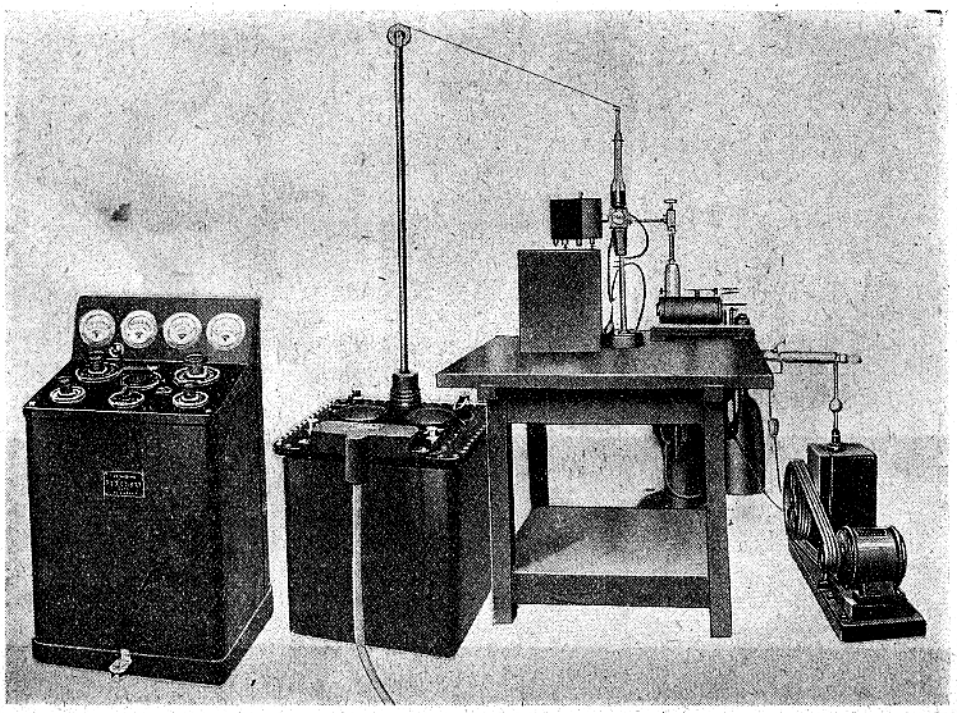
株式會社 島津製作所レントゲン部

京都・大阪・東京・福岡・新京・大連・奉天・北京・京城・臺北・名古屋

SHIRAIMATSU & CO., LTD. **HANDEX** SHIRAIMATSU & CO., LTD.

ハンデツクス分析用X線裝置

特許 第一三五、四三五號 第一三三、五七〇號 第二七六、八五八號(新案) 第一三五、四三六號



▼詳細カタログ文獻呈上

製作品目

ハンデツクス分析用X線裝置
ハンデツクス特許X線分光寫眞機
ハンデツクス集注法X線カメラ
ハンデツクスX線メタログラフ
ハンデツクスミクロフオトメーター
ハンデツクスN-I型金屬管珠
ハンデツクスW-I型X線カメラ
ハンデツクス高溫X線カメラ
ハンデツクス工業用透過X線裝置
ハンデツクスコンパレーター

株式會社 **白井松器械舖 工業X線部**

大阪市東區道修町二丁目廿三番地
電話北濱㉓360・361・3616・6918番

枝谷工場 大阪市東成區鶴橋南之町一丁目五七七五番地
都島工場 大阪市北區都島南通五丁目七八番地

滿洲白井松器械工業株式會社

奉天市大和區平安通九番地
電話 ③2042番

X線懇談會會則

第一條　本會ハX線懇談會ト稱ス

第二條　本會ハX線ニ關スル理論並ニ應用ノ進歩ヲ圖リ併セテ其ノ知識ノ普及ト會員相互ノ親睦ニ資スルヲ以テ目的トス

第三條　本會ハ前條ノ目的ヲ達スルタメニ左ノ事業ヲ行フ

イ，X線ニ關スル研究ノ懇談會ヲ開催スルコト

ロ，X線ニ關スル機關誌「X線」ヲ年四回刊行シ臨時必要ニ應ジ特輯號ヲ發行スルコト

ハ，前各號ノ外本會ノ目的達成ニ必要ナル事業ヲ行フモノトス

第四條　本會ハ事務所ヲ左ノ所ニ置ク

大阪帝國大學理學部內

第五條　會員ヲ正會員特別會員及ビ賛助會員トス

正會員ハ年額二圓ヲ納ムルモノトス

正會員ハ本會機關誌ノ無料頒布ヲ受ク

特別會員ハ個人又ハ團體ニテ本會ノ事業ヲ賛助シ年額百圓以上ヲ納入スルモノトス

賛助會員ハ本會ノ事業ヲ賛助スルモノニシテ會長之ヲ委囑スルモノトス

第六條　本會ニ左ノ役員ヲ置ク

一，會　長　　一　名

二，評議員　　若干名

三，庶務委員　　若干名

四，會計委員　　若干名

五，編輯委員　　若干名

第七條　會長ハ總會ノ出席會員ノ選擧ニヨツテ定ム

評議員及ビ委員ハ會員中ヨリ會長之ヲ依囑スルモノトス

役員ノ任期ハ二ケ年トス，但シ再選スルコトヲ得

第八條　本會ノ會計ハ會費，寄附金及ビ其他ノ收入ニヨリ之ヲ支辨ス

第九條　本規則ノ改正ハ總會ノ決議ヲ經テ之ヲ行フ

昭和十六年五月二十五日印刷　　昭和十六年六月一日發行

定價1冊　㊊　金50錢　　送料三錢

發行兼編輯印刷人　伊藤千尋

印刷所　京都市中京區錦小路烏丸東入　株式會社 鈴木尙美社

發行所　大阪市北區中之島四丁目 大阪帝國大學理學部內　X線懇談會

日本出版文化協會々員 第204003番

配給元　東京市神田區淡路町二丁目九　日本出版配給株式會社

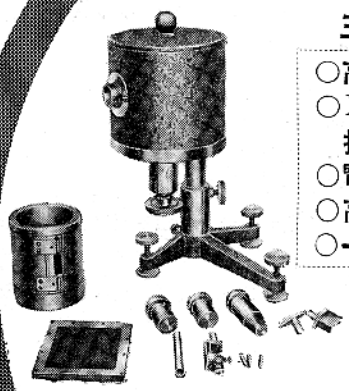
電話神田㉘4710～4713番

TRADE MARK

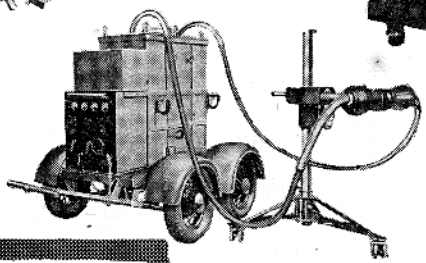
工業用X線並電子廻折法裝置一式

主要營業品目

○高度眞空油ポンプ
○X線透過・分光・回折裝置及附屬品一式
○電氣測定機械器具
○高級電氣機械器具
○一般理化學機械器具

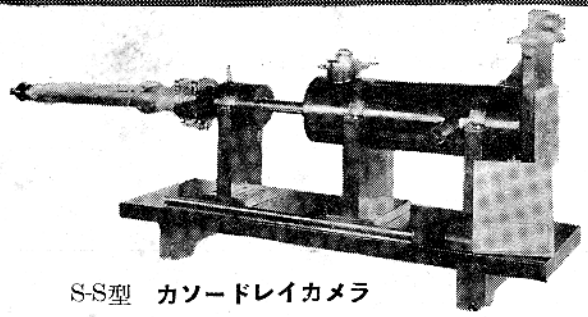


S-E型 セミユニバーサルX線カメラ



運搬用無電撃X線發生裝置 ベネトラ號

S-O型 運搬用無電撃X線透過裝置



S-S型 カソードレイカメラ

顧問
工學博士 志村繁隆

株式会社 理學電機製作所

社長 大槻樵夫

東京市神田區材木町27
電話浪花(67)0535・1263番