昭和17年6月10日印刷　　昭和17年6月13日發行
第3卷第2號年四回（3月6月9月12月）各月13日發行

X 線

第三卷第二號

（卷頭言）

理想と現實……（57）

（研　究）

天然及び水和纖維素の相互轉移の研究(其の二)……久保輝一郎…（58）

金屬間化合物，所謂 Ag_3Al の組成に就て……小藤甫…（68）

金屬面上の鎖式化合物被膜の吸着性……田中憲三…（72）

（綜　說）

軟X線現象……林威…（77）

（講　義）

X線分光學（其の二）……澤田昌雄…（89）

（雜　纂）

レントゲン小傳……安藤良一…（97）

（抄　錄）

B. 裝置及び實驗法……（102）　　F. 金屬及び合金……（103）

G. 無機化合物……（103）　　I. 纖維及び高分子化合物……（105）

本邦に於けるX線學に關する文獻（其の六）……（106）

昭和17年6月13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	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	中泉正徳	長橋正道	仁科芳雄
	西原利夫	尾藤加勢士	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	渡邊得之助	
會計委員	蒲田政治	吳祐吉	寺阪八郎	
編輯委員	澤田昌雄	田中憲三	塘仁三	西山善次
	平田秀樹	渡邊得之助		
A 一般	伊藤千尋	中島浩吉	仁田勇	
B 裝置及び實驗法	島津新一	原田音次郎	宮崎清俊	
C 透過試驗	雄山平三郎	知田次郎		
D X線物理	枝本勇雄	平田秀樹	三宅靜雄	
E スペクトル	澤田昌雄	林威	吉田早苗	
F 金屬及び合金	小島公平	篠田軍治	西山善次	
G 無機化合物	安藤良一	蒲田政治	澤田弘貞	
H 有機化合物	大橋達夫	朴哲在	渡邊得之助	
I 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
J 電子線	柿木二郎	菅田榮治	田中憲三	山口太三郎

奇數月末日發行

物理化學の進歩

昭和17年7月發行

第十六卷　第四輯

——(內　容)——

原　報

酸化亞鉛—酸化クロム混合觸媒によるメタノールの分解……田村幹雄・志田正二

低速電子衝撃による吸着氣體の脫離(第一報)
白金板上に吸着せる水素の電子衝撃による脫離……石川義興

紹　介

有機反應と遊離基(其の一)……仲田幸男

ベンゼンの分解水素添加……山內鐵郎

ブタンの分解……金子正壽

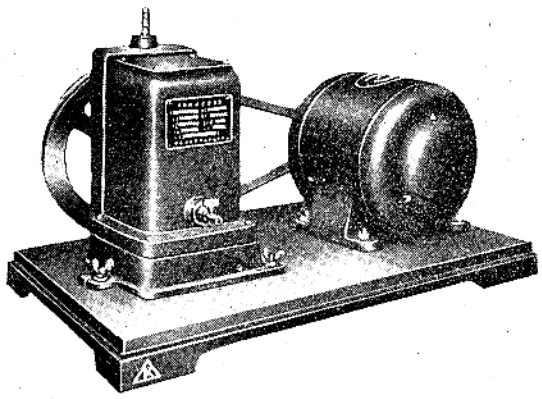
定價　1冊60錢　　會員會費　年3圓

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

大亞ハイバツク眞空ポンプ

到達眞空度(水銀柱)　0.0003粍　　排氣能力(毎分)　10立



◇本器は高度眞空の排氣操作に克く性能を發揮し研究室用として好適で高評を博しつゝあり

營業科目

高度眞空ポンプ各種　SS型電子廻折裝置
工業用分析用X線裝置及附屬品一式
電氣測定精密器械　パイロメーター類
理化學器械及器具　研究用變壓器電氣爐

京　科　社

大阪市北區曾根崎上二丁目二二
電話北四六四七番
振替口座大阪一五八一八番

X線文獻の抄錄に就いて

X線の理論並に應用に關する文獻は各種の學術雜誌に發表されて居り，專門の研究者ですら夫等の文獻の凡てを手にする事は出來ない現狀である．本誌は從來も內外諸雜誌に發表されたX線學に關する文獻の抄錄を行ひ來つたが，大東亞戰爭の勃發と共に事情は一變し，海外の文獻は全く入手不能の狀態となつた．此の機會に，國內のX線學に關する凡ての文獻を殘りなく抄錄する事は頗る有意義である事と感ぜられるので，少く共今後發表されたもの(今年度以降)に就いては完全な集錄を行ふ事となつた．然してその實行方法としては差當り若干の通報者を設けて文獻の發表さるる每に本會事務所に報告し，會より原著者に抄錄を依賴する事となつた．會員諸君に於かれても此の企に贊意を表され進んで協力さるる事を希望する次第である．

昭和十七年七月　　X線懇談會

(自17年3月1日 至17年5月31日) X線懇談會會費領收者氏名　(敬稱略)(○印特別會員)

辰本　英二 2.00	○住友電氣工業株式會社 100.00	岡村　一夫 2.00	武藤　二郎 2.00	
下鄕　伸雄 2.00	飯村富士郎 2.00	○日本電氣株式會社玉川向工場 200.00	中島　浩吉 4.00	
山村　浩 2.00	吉田　鎌一 2.00	中島　敏夫 2.00	鴨川　浩 2.00	中西　雄三 5.00
松本政一郎 4.50	田崎　秀夫 2.00	森野　米三 4.50	岩崎　純行 2.00	小野　滿雄 6.00
須賀　太郎 4.00	井手　一郎 4.50	中鉢　光雄 4.50	西山　善次 2.00	上野　修一 2.00
臺中州工業試驗所 4.00	塘　仁三 2.00	岡村　誠三 2.00	山村　四郎 4.00	
太田　資郎 4.50	平子甚之助 2.00	村上　照造 2.00	出井　司郎 2.00	向坊　隆 2.00
吉田　早苗 2.00	伏見　康治 2.00	牧田　新也 2.00	深谷　三男 2.00	岩本　政雄 2.00

合計金參百九拾七圓五拾錢也

理想と現實

各人の文化的活動が凡て理想と現實との二要素の上に行はれてゐることは今更斷る迄もない所であるが，各種の團體乃至國家の文化的活動がこの二要素の何れか一つを缺いても成立し得ぬことこれ亦明らかな所である．我がX線懇談會の活動もこの例外たる事を得ない．然らば何が我等の理想であり何が我等の現實であらうか．暫くこの點を反省してみたいと思ふ．

X線懇談會はもともと京都，大阪，神戸を中心として之等の都市或は之等の近傍に在住しX線に關係のある仕事に携はつてゐるものがこの名稱の下に春秋二回相集つて或は各自の仕事を發表して他の人々の意見を求めたり，或はX線に關する國外の學者の仕事を綜說的に紹介したりして和かな半日を過し，更に有志は食事を共にして交誼を厚くしてゐたのであつた．この事は各人に限られた知識才能を幾分たりとも育て上げるのに役立つであらうと考へた所から生じたのであつた．この爲にはもとより京阪神地方在住に限ることなくひろく日本全國にわたつて同志のものが相集るといふ事こそ理想として一層適切であること疑ひない．例へば東京地方には我國X線學の歷史に輝しき足跡を印せられた西川正治博士はじめ多くのX線學者が居られるのである．これは我が帝都としてもとより當然であらう．この他仙臺地方も亦多くのX線學者を生んだ所として甚だ著名である．之等の地方及びこの他の地方の學者と密接に連絡して互に虛心切磋する機會を得るならばまことに此の上ない事と思はるゝのであるが，これを一X線懇談會が短かい而して微々たる歷史を以て一擧に實現せんとすればこれによつて生ずる心理的，時間的及び經濟的負擔は決して輕くないと判斷せられたのである．そこでX線懇談會は會員の間に於てこの會が決して地方的派閥的な意識に捉へられてはならぬ事及び將來例へば西川博士を中心とした全國的な意義を有する有力な團體が結成せらるゝが如き場合の生じたる曉にはこの會は些の躊躇なく解消し進んで之と合流すべき事を申合せ，單に地理的の意味から京阪神を大體中心として會合して居たのである．かくて皇紀二千六百年の佳き歲に當り，從來の極めて漠とした形式から一つの成規の會を組立てることになり，同時に定期刊行物「X線」を發行することゝなつた．これによつて京阪神在住以外の學者技術家との連絡が紙上を通じて可能となり，上述の理想が一部實現されるに至つたわけである．爾來幸にしてX線懇談會の意の存する所が段々と廣く認められるやうになり，會員も全國的に增加して愈々發展の一路を步み續けてゐる次第である．

昨年十二月八日畏くも米英に對し宣戰の大詔が下り，我國と諸外國との間が科學に於ても技術に於ても全く絕緣せらるゝに及び國家永遠の隆盛に對する科學者技術家の責務は俄かに增大した．X線懇談會も亦愈々その本來の目的を積極的に遂行すべき時代に入つたことを感ずるのである．例へば從來抄錄をなし來つた外國文獻の如きは入手不可能となつたが，この國外よりする研究への刺激が無に歸する事に對してX線懇談會は如何なる事業を以て之に代へ或は之に優る效果を求むべきであるか，これは一X線學の領域に限つたことではないのであるが，頗る重大な問題である．併しながらこの國外との科學的技術的絕緣といふ事は一方に於て之等歐米より輸入せられた科學技術を脫却して，日本が眞に內部よりその科學技術を育成せざるを得なくなつた事情を通じて科學者及び技術家に意義深い反省の機會を與へて呉れた事も事實である．例へば科學及び技術の用語の問題も從來より一層切實なる問題となつて來て居る．我がX線懇談會も有志が相集つてX線學用語調査をなして不完全乍らその結果の一部を前號に發表した．この仕事は標準用語選定の前段階をなすものであつて一度は必ず行はなければならぬものであつたのである．この標準用語選定の仕事は理想と現實との相剋最も甚しいものであつて甚だ困難なるものであるが，專門家が進んでこの困難にあたるの勇氣を缺くが如きことあらば，結局は無謀なる非專門家が之を設定するの必然に追込まれ將來多くの禍根と不滿をのこす事必定と考へられるのである．

上述の一二例より察するに凡て進取の氣象と廣大なる雅量とが現實を一層理想に近付けしむる文化的活動に缺くことの出來ぬ所のものであることを感ずるのである．この心を以て會員諸君が進んで問題や要求を提起せられX線懇談會本來の目的を益々有效に發揮するやう希望する次第である．

〔研　究〕

天然及び水和纖維素の相互轉移の研究（其の二）

大阪帝大産業科學研究所　久保輝一郎

（昭和十七年二月十六日受領）

〔VII〕 種々の加熱媒體による水和→天然纖維素轉移[1)]

水和纖維素の結晶格子を天然纖維素のそれに轉移せしめるには，先づ水和纖維素が溶媒分子によつて溶媒和され，ミセル，又は鎖狀分子が或程度相互に易動狀態に持來された後，熱處理を行ふことが必須の條件であつた．この時の纖維物質の溶媒和が，固相の双極子と液相の双極子との間の靜電的引力に基くものと考へるならば，それは溶媒の透電的性質によつて規定される量，例へば P，ε，或は μ 等の如き量との間に，何等かの相關性が存在すると考へられる．事實これらの關係については既に多くの研究者によつて認められた．

溶媒和が轉移に影響を及ぼす重要な因子であるならば，透電的性質の異る種々の溶媒を用ひて熱處理を行ふ場合に，それ等の性質と轉移度との間に相關性が存在すべきことが想像される．これらに就て本章に述べる．

(1) 實驗方法

種々の化合物中に於ける加熱溫度及び時間は附記なき限り 250°C，45 min である．

加熱處理後試料に附着してゐる處理媒體は，常溫に於て溶解除去した．その際の轉移に及ぼす影響は殆ど認められない．

水和纖維素試料としては前章と同じものを用ひた．

(2) 轉移度の表示法

轉移度の表示法としては最強點 A_4 を基準とし各干涉點の高さを A_4 に對する比で表はし，更に A_0'（水和纖維素の干涉點）のその値 I_{A_0} と，A_1，A_2（共に天然纖維素の干涉點）のその値 $I_{A_1A_2}$ との比 $I_{A_1A_2}/I_{A_0}$ を以て轉移度（Umwandlungsgrad）を表した．$I_{A_1A_2}$ を用ひたのは A_1,A_2の兩干涉點の裾が重なり合ひ，その强度を別々に求めることが出來なかつたためである．今若し A_1 と A_2 干涉點が，處理によつて全く表れないとすると轉移度は零，又 A_1と A_2 が强く表れ，且 A_0 が完全に消えるとすれば，上記の比の値は ∞ となる．しかし單に普通の市販人絹を種々の化合物で處理する時は，アルカリ纖維素，ヂアミン纖維素を經る時と異り，完全に A_0 が消えることはない故，何れも轉移度を示す値は有限の値となり相互の比較をなし得られる．

(3) 實驗結果並びに考察

水和纖維素を處理するに用ひた媒體である種々の化合物を分類し，轉移度とそれ等の物理化學的諸恒數との間の關係を示せば，次の如くになる．

第 11 表は酸アミドを用ひた場合である．

第　II　表

		分子容 V $\frac{M}{d.N}\cdot 10^{23}$C.C.	$\mu\times 10^{18}$ e. s. u.	$(\mu/V)\times 10^{24}$	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
フオルムアミド	$HCONH_2$	6.54	3.22	4.92	0.93*
アセタミド	CH_3CONH_2	8.40	3.6	4.28	0.76
ベンゾアミド	$C_6H_5CONH_2$	14.9	3.6	2.42	0.36

* この値は加熱溫度200°Cの時の値

1) 詳細は久保，工化誌，44 742 (1941) 參照．

前述の如く，水和 ⟶ 天然纖維素轉移の際に，水和纖維素の鎖狀分子又はミセルが溶媒和狀態に持來されることが必須の條件であるとするならば第11表の諸種の化合物の物理化學的諸恒數の中，溶媒和現象に對し鋭敏な指標とされてゐるμ/Vなる値は，轉移度との間に何等かの相關性を有するものと考へられる．

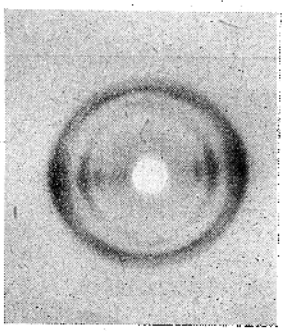
極性透電體の極性溶媒に於ける界面動電壓（ζ電位）に對し，μ/Vが一般にその定性的な尺度であり，ζ電位はまたその界面に於ける溶媒和度の徴示であることも知られてゐる．（金丸競氏等の研究）

この μ/V なる値と轉移度（$I_{A_1A_2}/I_{A_0}$）とは美事な平行性を示してゐる．即ち第11表は可成り双極子能率の大きな酸アミドの同族列系についての一例であるが，此の實驗値から一つの同族列系に於ては，双極子能率の大きい程，又分子容の小さい程轉移度が大きいことが示されてゐる．

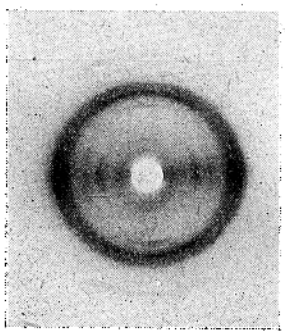
第12表にグリセリン及び其誘導體についての實驗結果を示す．之等のものに就ては未だ μ の値が測定されてないので，μ/V の値に代るべき指標として，假りに（活性基數/V）の値を求めた．此の値も轉移度と美事な平行性を示してゐる．

第12表に記載したものゝ中グリセリンによる轉移は前章に於て述べた（第23圖）．ヂグリセリンは活性基の數はグリセリンより多いが，分子容が大きいために，轉移度は低下してゐると考へられる．モノアセチンでは活性基の數は減少し，之に反しエステルとしての能率が新しく表はれることになるが，分子容の增大のためそれ等の影響は强く表はれず，全體として轉移度は低下する（第24圖）．トリアセチンは水酸基を全く含まず，しかも

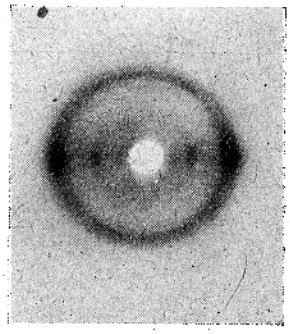
第 23 圖



第 24 圖



第 25 圖



第　12　表

	分子容 V	活性基數 / V	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
グリセリン CH_2OH / $CHOH$ / CH_2OH	12.05	2.48×10^{-1}	2.64
ヂグリセリン $C_3H_5(OH)_2$–O–$C_3H_5(OH)_2$	20.60	1.94	1.42
モノアセチン $CH_2(OCH_3CO)$ / $CHOH$ / CH_2OH	18.4	1.08	0.90
トリアセチン $CH_2(OCH_3CO)$ / $CH(OCH_2CO)$ / $CH_2(OCH_3CO)$	31.0	0	0

大きな分子容を有するため轉移度は 0 であつて（第25圖），轉移に對する水酸基の作用は非常に顯著なものであることが明らかに示されてゐる．

グリコール及びその誘導體に於てもグリセリンの場合と同樣な傾向を示してゐる．第13表に示した實驗結果はエチレングリコール，ヂエチレングリコール及びトリエチレングリコールに關するものであつて，これらの三化合物に於ては活性基の數は同一であるが分子容が異る．從つて三者の轉移に對する効果から，分子容が轉移作用に極めて著しく關係することが認められる．又メチルグリコールの轉移度の小さいのは前述のことから容易に理解し得る．

多價アルコールによつても，水和⟶天然纖維素轉移は可成りの程度に行ひ得る（第14表）．その結果は前記の規則に正しく一致してゐない．しかしこれ等の化合物の分子形態が明かにされないと，上の規則が適用し得るや否やも定められないのであつて，これ等に關する吟味は今後に委ねらるべきであらう．

又ヅルチツト，マンニツト等は上記の處理溫度に於て分解し易いためその實驗値も正しいものとは云へない．

1價アルコールに關する結果も前述の如く轉移度は分子容の增大につれて減少してゐる．（第15表）．

2價及び3價のフエノール類については簡單に前述の規則によつて律することは出來ない（第16表）．即ちこれらの化合物の分子形態の影響が大きいものと思はれるからである．

第　13　表

	分子容 V	μ	活性基數/V	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
エチレングリコール $CH_2OH \cdot CH_2OH$	9.23	2.28	2.21×10^{-1}	2.47
ヂエチレングリコール $O(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$	15.4	—	1.29	1.35
トリエチレングリコール $CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2OH$ / $CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2OH$	21.9	—	0.91	1.00
メチルグリコール $CH_2\cdot O\cdot CH_3$ / CH_2OH	12.9	—	0.077	0.75

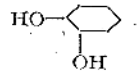
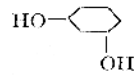
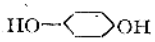
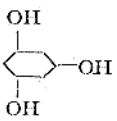
第　14　表

		分子容 V	活性基數/V	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
ペンタエリスリツト	$C(CH_2OH)_4$	16.06	2.49×10^{-1}	2.44
エリスリツト	$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	13.87	2.88	1.65
ヅルチツト	$C_6H_8(OH)_6$	20.50	2.98	(0.73)
マンニツト	$C_6H_8(OH)_6$	19.76	3.04	(0.28)

第　15　表

	分子容 V	μ	活性基數/V	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
エチルアルコール C_2H_5OH	9.63	1.70	1.03×10^{-1}	
ベンヂルアルコール $C_2H_5CH_2OH$	17.0	1.68	0.58	0.48
セチルアルコール $C_{15}H_{31}CH_2OH$	48.8	—	0.20	0.10
オレインアルコール $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CH_2OH$	51.6	—	0.19	0

第　16　表

	分子容 V	μ	μ/V	轉移度 $(I_{A_1A_2}/I_{A_0})$
プレツカテチン 	13.2	2.16	1.50	—
レゾルシン 	14.1	—	1.41	1.12
ハイドロキノン 	13.6	—	1.46	0.61
ピロガロール 	14.2	—	1.40	0.59

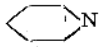
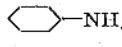
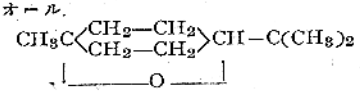
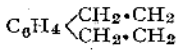
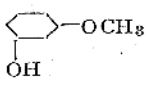
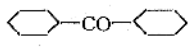
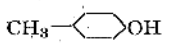
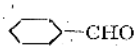
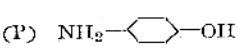
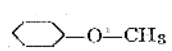
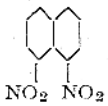
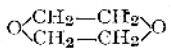
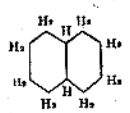
第17表はその他の種々の化合物による結果である．この場合には μ/v の値を示したが，大體の傾向としてこの値が轉移度と相關性があることが認められる．しかしベンツアルデヒドのやうな例外もある．ヂニトロナフタリン（1：8）は極めて μ の大きなものであるが，轉移度が 0 であることは注目せねばならぬ．無極性化合物では殆ど例外なく轉移度は 0 である．即ち水和纖維素に對し溶媒和作用が極めて弱いか又は全くないかによるものであらう．

以上の結果を一覽すると，双極子能率が相當に大きく且分子容が比較的小さい化合物を用ふると轉移度が大きいことが分る．かゝる事實は前章の轉移の機構に關する考察とも合致すると考へられる．即ち極性が大きく且分子容の小さいことは，これらの化合物により水和纖維素が强く溶媒和されることとなり，從つてミセル又は鎖狀分子が相互に，易動狀態に持來される程度が大きいからである．特に OH 基を有する化合物は轉移度が大きく，NH_2 基を有するものこれに次ぐ事實及び無極性化合物では轉移度が零である等の事實から纖維素の OH 基と溶媒の OH 基又は NH_2 基との間に，水素結合の生起も想像される．

以上は大體の傾向であるが，これに對し例外のあることも前に指摘した如くである．何れにしても纖維素とこれらの化合物との相互作用は可成り複雜なものであつて，それによつて影響される轉移度を簡單な規準によつて一律に定めることは困難である．

なほ本實驗に於て用ひたやうな Condensed phase に在る化合物が，常溫より可成りの高溫度にあるときの極性については，實驗的の數値に乏しく，常溫時の數値からこれを正確に類推することも出來ない．上記の關係は常溫に近い溫度のときの値を用ひて轉移度との關係を考へたのである．

第 17 表

	分子容V	μ	μ/V	轉移度 ($I_{A_1A_2}/I_{A_0}$)
ピリヂン 	13.2_9	2.11	1.58	1.0
アニリン 	15.0_2	1.56	1.38	1.0
シネオール 	27.3_6	—	—	0.63
テトラリン 	22.40	—	—	0.49
グワヤコール 	18.14	—	—	0.44
ベンゾフエノン 	27.6_4	2.99	1.08	0.35
クレゾール (P) 	17.2_9	1.64	0.94	0.33
ベンツアルデヒド 	16.7_3	2.75	1.64	0.28
アミノフエノール(P) 	—	1.83	—	0
アニソール 	18.0_1	1.23	0.682	0
ヂニトロナフタリン (1：8) 	—	7.1	—	0
オレイン酸 $C_{18}H_{34}O_2$	52.2_2	—	—	0
ベンゾール	14.6_5	0.06	0.0409	0
ヂオキサン 	14.0_6	0	0.0	0
デカリン 	25.7_1	0	0.0	0
流動パラフイン	—	0	0.0	0

〔VIII〕 水和→天然纖維素轉移物及び高配列ラミーの結晶構造[2]

(1) 水和→天然纖維素轉移物並びに高配列ラミーの Cu Kα 線による X 線圖

〔IV〕に述べた方法により市販人絹を LiCell I とし，これを高溫グリセリン處理を行つて得られた轉移物並びに〔VI〕に述べた方法によつて得られた高配列ラミーの X 線圖は各々第 7 及び第 18 圖に示した．

第 7 圖から見られる如く上述の處理によつて水和纖維素の強い干渉點は消えて略ラミー等の天然纖維素の干渉點の位置に新干渉點が表はれてゐる

ラミー，木綿等の天然纖維素では赤道上の干渉點 A_1 及び A_2 は可成り明瞭に分離して表れるが第 7 及び第 18 圖ではこの兩干渉點の略中間の位

2) 詳細は久保，工化誌，43 758 (1940)；*Z. physik. Chem.*, (A), 187 297 (1940) 參照.

置に一つの干渉點が表れる．これは元の A_1 及び A_2 なる 2 個の干渉點と無關係に表れたものであるか，或は兩干渉點が相互に接近して 1 個の干渉點の如く見られるに到つたものか，この解決は重要な事と思はれる．この干渉點はフイルムと試料の距離を 100 mm として撮影しても，更に又この位置に於て Cr の Kα 線によつて X線圖を撮影しても二つに分離出來ない．（しかし Cr の Kα 線を用ふると A_1 と A_2 が分れて表れたかの樣に見えることがある．これは W の La 線による A_4 の位置が前記の干渉點のすぐ內側にあるためであつて，これに就ては下記を參照されたい.[3]）

しかし所謂 "Höher orientierte Präparat" を用ひ (2) に述べる方法により兩干渉點の位置の相互移動は容易に認め得られた．

(2) B—纖維素，Valonia ventricosa 及び Tunicin の內部構造と其のX線圖

B—纖維素，Valonia ventricosa 及び Tunicin 等の內部構造は，K. Weissenberg の Anisotropieklassen の IV 群に屬し，結晶格子の 3 軸が何れも選擇的配置をとつたものである．即ちこれ等の膜狀の天然纖維素に於ては膜面に對し (101) 面は平行に，$(10\bar{1})$ 面は殆ど垂直に，從つて (002) 面は約 45° の傾きをなして所謂 "höher orientierte präparate" を形成してゐる．Valonia ventricosa は纖維素の分子鎖相互が約 78° の角度をなして 2 方向に存在し，B'— 纖維素及び Tunicin では選擇的環狀纖維組織を形造つてゐる．

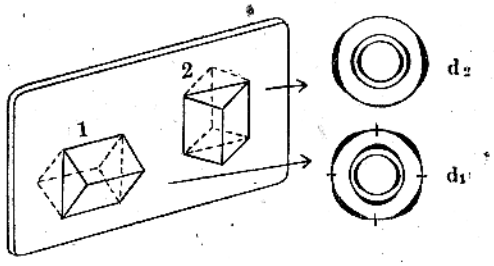
本研究に於ては Acetobacter Xylinum の作用で作らせた B— 纖維素を脫蛋白し水洗後緊張して乾燥して "höher orientierte Präparat" を作り用ひた．

X線寫眞は伸長方向及び膜面に平行にX線を照射して撮影した．その際認められる干渉點は，その位置並びに强度により B— 纖維素中に於けるミセル配置に準據し，Meyer 及び Mark 等の單位胞を基礎として說明し得られる．其時 2樣のクリスタリットの配置が起つてゐるが（第 26 圖），强度の關係から見て 1 の配置の方が起り易い．

3) 久保，工化誌，**43** 255 (1940)；*Naturwissenschaften*, 27 857 (1939)

1 の場合には，伸張の方向に平行にX線を投射すると d_1 型の X線圖 即ち (101) は赤道上に，(002) は赤道から約 45° 上及び下に，$(10\bar{1})$ は上下の子午線上に表れる．同樣に 2 の位置のクリスタリットからは理想的の場合には (101) は赤道上に表れ，(002) 及び $(10\bar{1})$ は表れない．しかし實際にはクリスタリットは理想的に配列せず可成りの偏倚が膜面內で存在し d_2 型の圖が得られる．今 d_1 及び d_2 の兩型の圖が同時に表れるから（d_1 型の方が强度が大）兩圖の重つたものが實際のX線圖として認められる．

第 26 圖

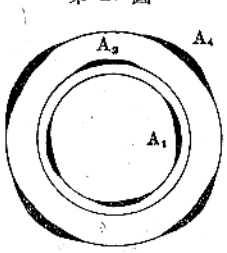


(3) B—纖維素，Valonia ventricosa 及びこれらから作つた水和纖維素の熱グリセリン處理によるX線圖の變化

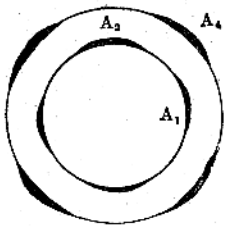
B—纖維素及び Valonia を NaOH 20% (重量) 溶液にて處理し，マーセル化纖維素とした．これを再び上記の苛性ソーダ溶液に浸漬し，ナトロン纖維素となし，室溫にてグリセリンに浸漬放置後 250°C のグリセリン中で 30 分處理し，水洗乾燥後X線寫眞を撮影した．なほ高配列ラミーを得る方法を B—纖維素及び Valonia に行ひX線寫眞を撮影した．

第 27 圖及び第 28 圖に熱グリセリンを行ふ前後の B—纖維素のX線圖のスケツチを示す．X線は膜面並に伸長方向に平行に投射した．すると處理前には A_1 及び A_2 に相當して赤道及び子午線上に二つの干渉點が表れてゐたが（第27圖）處理後はその視射角の大きさは互に接近して，極めて近接した直徑を有する二つの圓

第 27 圖



第 28 圖



第　1　8　表

	$4\sin^2\theta/\lambda^2$		
	A_1	A_2	A_4
B－纖維素	0.0265	0.0353	0.0637
B－纖維素⟶マーセル化⟶轉移B－纖維素	0.0301	0.0302	0.0620
B－纖維素⟶轉移B－纖維素	0.0301	0.0305	0.0630

周上に表れる様になる(第28圖). それ等の干渉點に就ての測定結果を第18表に示す.

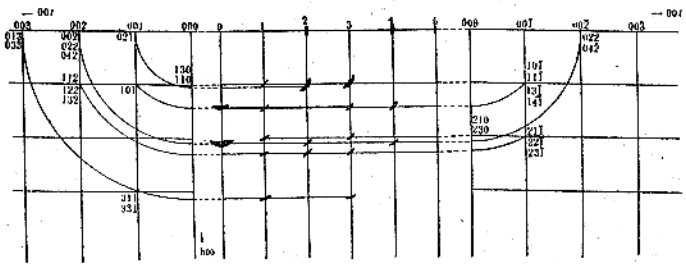
第18表中の A_1 及び A_2 の兩干渉點の $4\sin^2\theta/\lambda^2$ の値の差違は轉移B—纖維素に於ては可成り小さく一見測定誤差の範圍に入るやうにも見えるが上記の値は數十回の計測の平均値であつて確かに差の存在を示す値と考へられる.

このことから, 天然ラミー及び水和纖維素（人絹, マーセル化ラミー）を熱グリセリン處理して得られる轉移物のX線圖に於て, 赤道線上の最內部の干渉點は天然纖維素に於ける A_1 及び A_2 の兩干渉點が互に近接した位置に表れるため一つの干渉點として見られるに到つたことを知り得る.

(4) 高配列ラミー及び水和⟶天然纖維素轉移物の單位格子

高配列ラミー及び人絹から得た天然纖維素轉移物の單位胞の決定を E. Sauter の圖法によつて行つた. 一例として第29圖に逆格子の回轉投影によつて得られた高配列ラミーの Indicesfeld を示した. その結果を天然ラミー及びマーセル化ラミーのそれと比較對照して第19表に示した.

第　2　9　圖



第　1　9　表

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	EV(Å³)
天然ラミー	8.28	10.3	7.89	83.5°	669
マーセル化ラミー	9.17	10.3	8.22	61.8°	684
高配列ラミー	8.23	10.3	7.92	88.5°	671
水和⟶天然纖維素轉移物	8.05	10.3	7.98	89.0°	662 [1]

X線圖上の各干渉點の計測結果は第 20 表の如くである.

1) 淵野桂六氏（化學纖維研究所講演集第4輯昭14）はザンテート糸を熱グリセリン中で分解して殆んど之に近い單位胞の纖維素を得てゐる.

第 20 表

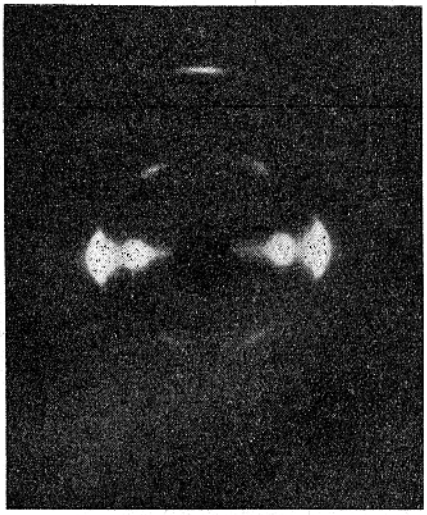
干渉點	sin θ		
	天然ラミー	高配列ラミー	人絹→天然纖維素轉移物
A_1	0.1254	0.1356	0.1350
A_2	0.1421		
A_4	0.1981	0.1952	0.1947
I_0		0.0767	
		0.0887?	
I_1	0.1216	0.1189	
I_2		0.1618	
I_3		0.2043	
		0.2254	
I_5	0.2955	0.3003	0.3018
I_7	0.3334		
II_0	0.1507	0.1502	0.1500
II_1	0.1775	0.1787	0.1775
II_2			0.2278
II_3	0.2513	0.2578	0.2598
III_1	0.2420	0.2425	0.2450
III_2	0.2626	0.2618	0.2638
III_3	0.2936	0.2931	0.2945
III_5	0.3625	0.3627	
IV_0	0.2981	0.3116	0.3130
IV_1	0.3305	0.3306	0.3132
IV_2	0.3558	0.3570	0.3474
V_0		0.3951	0.3867

(5) 轉移の機作に就て

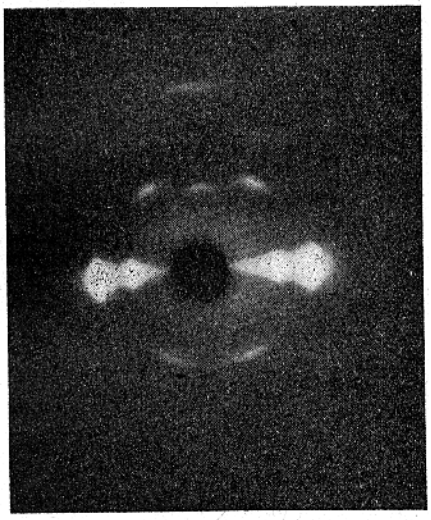
高配列ラミー及び水和→天然纖維素轉移物のX線圖の天然ラミーのそれに對して特徴とするところは，赤道線上の干渉點の配置の差違以外に，子午線干渉點相互の强度の變化が擧げられる．即ち（020）の强度は天然ラミーに於ては（040）に比し遙かに弱く，轉移物に於ては（040）のそれに略々近くなつてゐる．兩者の强度を比較するために，天然ラミー（第 30 圖）及び高配列ラミー（第 31 圖）に就て傾斜振動X線寫眞を撮影した．

この子午線干渉點の强度變化の因をなす結晶構造の變化に就ては單位胞の中心とその四隅にある纖維素分子の主價連鎖の相對位置のズレ及びグルコーズ基中の 1 價アルコール基の位置の變化とが考へられる．（第 32 及び 33 圖參照）．今原子の空間占有に就ての考慮を拂はずに，上の 2 變位が全く自由に起つた場合の（020）及び（040）の强度

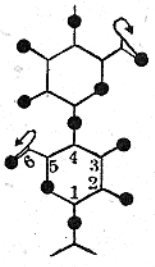
第 30 圖



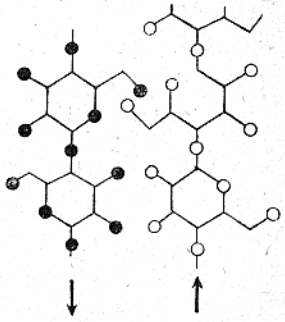
第 31 圖



第 32 圖



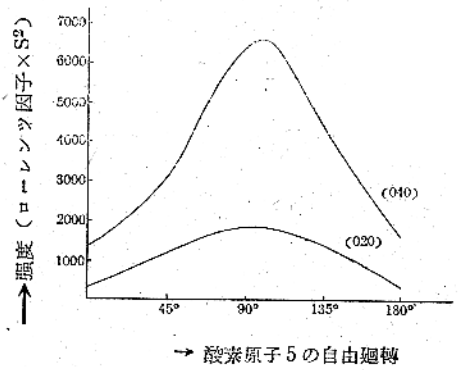
第 33 圖



の變化を計算すれば次の諸圖の如くになる．

之等の圖中の曲線の計算の基礎としては，K. H. Meyer 及び L. Misch (Helv. Chim. Acta, 1937, 20, 232) の與へた原子のパラメーターの値を用ひて强度の計算を行つた．

第 34 圖

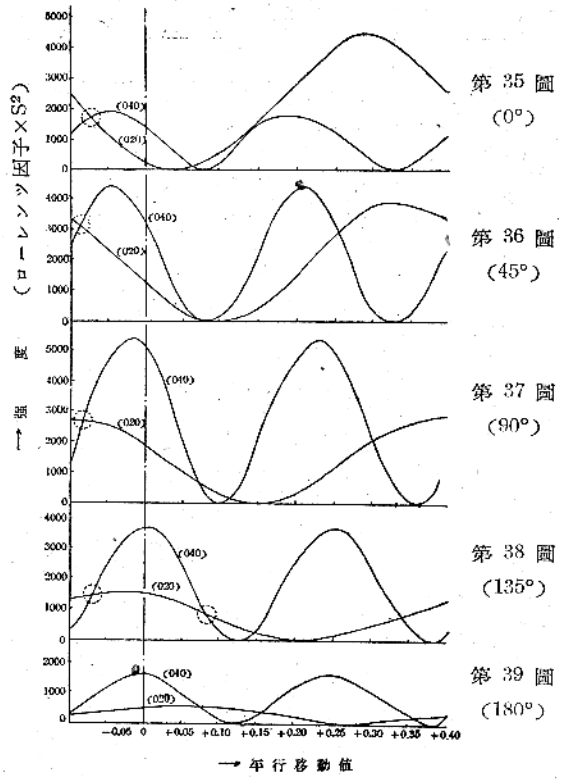


第34圖は K. H. Meyer 及び L. Misch のセロビオーズの原子模型に於て $C^{(5)}-C^{(6)}$ 結合の周りに $O^{(5)}$ 原子の自由回轉を考へ，兩氏の與へた $O^{(5)}$ 原子の位置から 45°, 90°, 135° 及び 180° 回轉せしめた時の (020) 及び (040) の强度變化の狀態を表してある．縱軸には上式から求めた I の値，橫軸には前記の角度だけ回轉した時の角度値を示す．この曲線から見る如く，回轉のみでは $O^{(5)}$ 原子の位置により兩干涉點の强度がほゞ等しくなることは起らない．

第35圖は $O^{(5)}$ 原子の位置はそのまゝとして，單位胞の四隅の纖維素分子鎖に對し中心のそれが相對位置を變化した場合の (020) 及び (040) の强度變化の狀態である．　軸は K. H. Meyer 及び L. Misch の與へた位置から上下へのズレをパラメーターの値で示し，＋及び－は上及び下の兩方向を示す．

第36～39圖は $O^{(5)}$ 原子が各々 45°, 90°, 135° 及び 180° 回轉した時，同時に兩主價連鎖が相互にズレを起したと考へた場合の I の値の變化を示す．

之等の色々の場合の曲線から見る如く，(020) と (040) の强度が同程度になる機會は，單に主價連鎖の相互のズレのみ起つた場合及び更にこれに $O^{(5)}$ 原子の回轉が伴つた場合に生ずる．各曲線群の中からかゝる場合のズレ及び $O^{(5)}$ 原子の回轉角を摘記すれば第21表の如くになる．



第 21 表

回轉の角	主價連鎖相互のズレの値			
0°	−0.072	+0.06	+0.155	
45°	−0.087	+0.05	+0.26	
90°	**−0.08**	+0.08	+0.12	+0.34
135°	**−0.07**	**+0.09**	+0.145	+0.34
180°	−0.10	+0.08	+0.16	+0.36

これらの (020) と (040) が同强度となる可能の場合の中，次の考へを基として排除し得る場合が存在する．即ちたとへ溶媒和狀態にあるとは云へ固體中で起る主價連鎖のズレはあまり大きな値は考へられない．又兩干涉點が同程度の强度となつても，それが元の (020) の强さよりも弱くなつてはゐない．これらの排除によつて吟味の價値ある場合は表中太字の如く數個の場合となる．

このやうな主價連鎖のズレと $O^{(5)}$ 原子の回轉とが起つたときに，現在の原子の空間占有に關する我々の知識を滿足させ，且つ他の干涉點の强度が最もよく一致する場合を選擇して轉移物の空間模型が決定される．

(6) 天然に存在する纖維素と轉移物の構造上の關係

從來各種の纖維素は何れも單一な所謂"天然纖維素"から成つてゐるものと考へられてゐたが，天然のラミー纖維素を基準として總ての植物纖維素の結晶構造が嚴密にラミーのそれと同一であるや否やは問題の存するところであらう．事實既に R. O. Herzog 及び W. Jancke (1928) の研究結果に見るも纖維種により赤道干涉點の視射角に可成りの相違が見られる．

著者は各種の植物纖維に就てそのX線寫眞から赤道干涉點の面間隔を算出した．これらを水和⟶天然纖維素轉移物並びに高配列ラミーのそれと對比して第22表に示した．

これらの試料は何れも標準纖維素抽出法により可及的に純粹なものとして X 線寫眞を撮影した．

第22表は比較的少數の植物纖維原料に就て行つた實驗結果であるが，これからも知る如く，天然纖維素はそのX線圖により大體二群に分類し得る．

第 22 表

	A_1(Å)	A_2(Å)	A_4(Å)
ラミー	6.02	5.34	3.89
黃麻	6.03	5.37	3.88
木綿	6.01	5.35	3.88
芭蕉	5.96	5.43	3.92
針葉樹 (usボレガード α-Cell=88%)	5.70		3.94
棕櫚	5.53		3.88
ココ椰子	5.57		3.97
龍舌蘭	5.62		3.89
稻藁	5.68		3.99
稻藁 (α-Cell=90%)	5.73		3.98
小麥藁	5.79		3.99
桂竹	5.70		3.97
竹 (タイ國産 α-Cell=89%)	5.72		3.97
蔗	5.65		4.11
カミヤツデ	5.85		4.14
葦 (α-Cell=94%)	5.71		3.96
バガス (α-Cell=88%)	5.72		3.97
山毛欅 (α-Cell=92%)	5.73		3.94
藺草	5.73		3.96
人絹→天然纖維素轉移物	5.67		4.02
ラミー→高配列ラミー	5.67		3.94

即ち (1) ラミー群；赤道干涉點 A_1 及び A_2 が明かに分離してゐるもの．

(2) 蔗　群；赤道干涉點 A_1 及び A_2 が合して，見掛け上一つの干涉點として認められ，且つ A_4 の面間隔が(1)よりも幾分大きいもの．

なほ多數の天然纖維素試料に就て實驗すれば，それ等は2群の中の何れかに屬するものと思はれる．前述の水和⟶天然纖維素轉移物及び高配列ラミーは (2) に屬すると考へられる．

第22表から分るやうに，兩群に分けて考へられる天然纖維素の內に於ても，少し宛の偏倚が存在するのであるが，これに就ては更に詳細な研究が必要である．この 2 群に分類する際に次のことを考慮せねばならない．即ち種々の纖維素を2群の何れかへ歸屬させることは，多くの場合，干涉點が不鮮明なために，確實に行ひ得ない場合がある．しかし天然纖維素に異つた形態があると云ふことは，確かに考へられることである．

かく天然纖維素に關して種々の形態があると考へるのはそのミセル構造から見ても妥當な考へ方であつて[5]，それは天然に生じた同形 (Isomorphie) 又は同質多形 (Polymorphie) に關聯したものと考へることも出來る．即ちこれらの狀態にあるものは，前述の轉移處理に於て爲された如く，ある適當な條件の下に於て轉移せしめることが出來ると考へられる．

更にまた次のやうに考へることが出來る．即ち結晶領域內に非纖維素物質が存在することが，此現象に對して大きな役割を演じてゐる．即ちラミー型の纖維素はその纖維素原料から纖維素を非常に純粹な形態で容易に抽出し得るが，これに反し蔗型の纖維素原料は强固に結合した比較的多量の非纖維素物質を含有し，Norman の所謂 "Lignocellulose" 又は "Cellulosan" 等の形で纖維素が存在するため，純粹な形態の纖維素を抽出することが前者に比し困難である．こゝに結晶構造がラミーのそれと少し異つた天然纖維素が存在し，前述の如き構造を示してゐるのであらうと考へられる．(これらに就ては別の機會に詳論する)．

5) 之については K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk, *Z. Elektrochem.*, **47** 353, 1941 參照．

金屬間化合物，所謂 Ag_3Al の組成に就て[1)]

三菱鑛業研究所 小藤甫

（昭和十七年五月五日受領）

緒論

アルミニウム・銀合金系に於ては，一般に二つの金屬間化合物が認められて居る．即ち一つは立方晶系 β−Mn 型結晶格子の Ag_3Al（β′ 相）であり，他は六方晶系緊密結晶格子の Ag_2Al（γ相）である．

本實驗に於ては，前者即ち Ag_3Al に該當する試料を作り，精細なる化學分析，顯微鏡的研究並に X 線的研究を試み，從來 Ag_3Al なる分子式にて示されたる金屬間化合物の組成は，寧ろ $Ag_{16}Al_5$ に近い結果を得た．これらに就て茲に述べたいと思ふ．

試料

造幣局製の純度 $\left(\frac{1000}{1000}\right)$ の最純銀を採り，これを黒鉛坩堝中の食塩の融液中に沈下せしめて熔融した後，佛國製の純度 99.996% を有するアルミニウムの計算量を添加し，よく攪拌合金せしめた．かくて，食塩の融液層を流し出したる後，鐵製鑄型に鑄造して，第1表に示せる如き種々なる組成

第 1 表

秤量値 アルミニウム(%)	分析値 アルミニウム(%)
7.6920	7.56
7.6000	7.54
7.5000	7.34
7.4074	7.33
7.3000	7.09
7.2000	6.84

の合金を作つた．今これらを 700°C に於て 1 時間燒鈍後，350°C 及び 200°C まで徐冷して，同溫度より氷水中に燒入し，更にガラス管に入れ，眞空となした後，これを密封して，350°C 及び 200°C に於て，それぞれ，15 日間及び 70 日間燒鈍し，その溫度で，何れも氷水中に燒入した．斯くして得たる試料の成分は，Gay-Lussac 法により，銀の方を分析して精確に決定したのであるが，今その結果を示すと，第1表の通りである．

顯微鏡組織の研究

前述の如くして作製し，熱處理を施した各試料を鏡査するに，350°C に於て，燒入した試料の組織は PL.I, Photo 1 に示す如く，Al 6.84% を含有する試料では，β′ の外に，少量の α が認められ，又 Al 7.09% 及び 7.33% を含有する試料は，Photo 2 及び 3 の如く，いづれも單相より成つて居る．然るに Al 7.34%，7.54% 及び 7.56% を含有する場合にありては，Photo 4～6 の如く，γ と β′ との兩相が現はれてゐる．

次に，200°C に於ける燒入試料の顯微鏡組織を調べて見たところが，PL. I, Photo 7～11 の如

第 2 表

分子式	重量 % Al
Ag_3Al	7.69
$Ag_{34}Al_{11}$	7.51
$Ag_{31}Al_{10}$	7.46
$Ag_{28}Al_9$	7.44
$Ag_{25}Al_8$	7.41
$Ag_{22}Al_7$	7.37
$Ag_{19}Al_6$	7.32
$Ag_{16}Al_5$	7.22
$Ag_{13}Al_4$	7.14
$Ag_{10}Al_3$	6.98
Ag_7Al_2	6.67
Ag_4Al	5.88

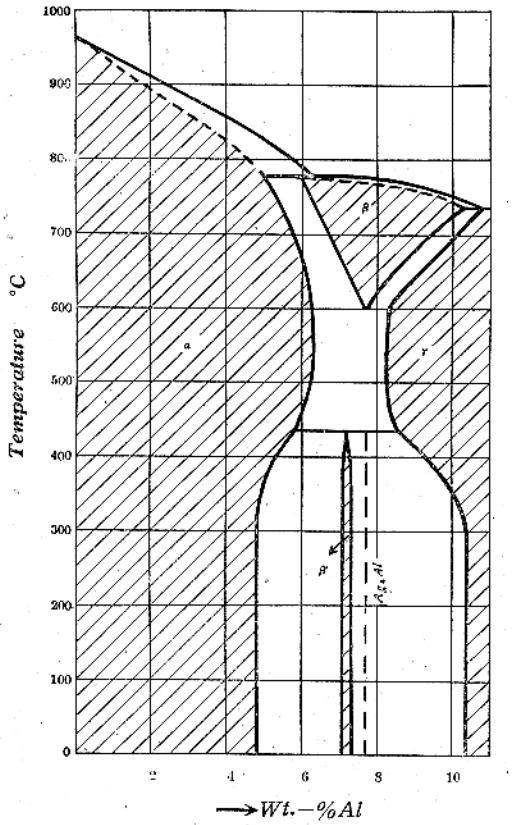
1) 小藤甫：京大理學部紀要 A, **23** 321 (1941)

き組織が得られた．これらの組織を窺ふに，350° C燒入の際と，何等本質的な差異は認められなかつた．

以上，顯微鏡試驗の結果より，所謂，Ag_3Al なる化合物の組成は，Al 7.33% と Al 7.09% との中間，即ち Al 7.21% に位するものと見做すべきである．從つて，今，第2表に示すやうな種々なる分子式を作つて見ると，Al 7.22% に相當する分子式 $Ag_{16}Al_5$ に接近して居ることが判る．

なほ，Al 7.33%，7.09% を含む合金を 350°C 及び 200°C から燒入した場合の顯微鏡組織は，何れも單相を示すから，第 1 圖の如く，β' は約 Al 0.24% の固溶體範圍を持つものと見られる．

第 I 圖



X線による結晶分析の研究

本研究に於ては，直徑 7.03 糎の圓形カメラを用ひ，試料は細かい粉末狀になし，絕えず，これを廻轉しながら，投射X線を衝てた．

PL. II, Photo 12～21 は，350°C から燒入した場合に於けるこれらの粉末結晶から得た CuKα 示性X線のスペクトルである．

今これらの粉末X線寫眞を窺ふに，Al 6.84% を含有する試料から得たものは，Photo 14 の如く狀態圖から推知した所と同樣に，β' 相の反射線と數本の α 相の反射線，例へば (200)，(113) 等よりなる．また，顯微鏡的には單相組織である Al 7.09% 及び 7.33% を含有する試料の粉末X線寫眞 Photo 15 及び Photo 16 に於ては，γ 相と β' 相との反射線が大部分重合せるためか，特に γ 相よりの反射線と見做し得るものは認め難かつた．併しながら顯微鏡的に二相よりなる Al 7.34%，7.54% 及び 7.56% を含有する試料の粉末X線寫眞 Photo 17～19 に於ては，β' 相の反射線の外に，γ 相の $(11\bar{2}2)$ 反射線が幽かながら認められたので，γ 相と β' 相とを區別することが出來た．なほ，Al 9.00% を含有する試料からは，X線寫眞上に，Photo 20 の示す如く，上記の β' 及び γ なる二相の明瞭に看取し得たことは言ふまでもない．以上のほか，200°C から燒入した場合に於ても，殆ど同樣なスペクトルを得たが，茲にはこれを省略した．

以上の實驗を綜合するに，顯微鏡的試驗の結果をば，X線的研究の結果に照し，これを明瞭には斷定され得ない嫌ひはあつたが，大體に於て，兩種の研究結果は一致することが判つた．

結　論

上述の研究結果より，所謂 Ag_3Al なる金屬間化合物の組成は寧ろ $Ag_{16}Al_5$ に近いと推定することが出來る．尙，從來所謂，Ag_3Al は Al, Ag いづれとも固溶體を作らぬものとされて居たのであるが，以上の如くに多少の固溶體範圍を持つことが明かとなつた．

終りに臨み；本研究中，終始御懇篤なる御指導を賜つた京都帝國大學宇野傳三教授並びにX線に關し種々有益な御助言を賜つた平田秀樹助教授に深甚なる謝意を表したいと思ふ．更に，試料の分析に就て御盡力下さつた造幣局小松原久治博士，分析の勞を執られた近內權一氏及び本研究に御援助下さつた藤長田造船所中村定學士に對しても厚く感謝の意を表し度いと思ふ．尙，本研究は文部省自然科學奬勵金の交附を仰ぎ遂行し得たことを茲に附言して深謝する次第である．

PL. I

（眞空中にて 350°C に於て 15 日間燒鈍後，同温度より氷水中に燒入）

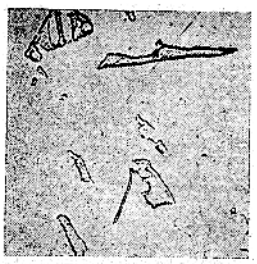


Photo 1. 6.84% Al × 160

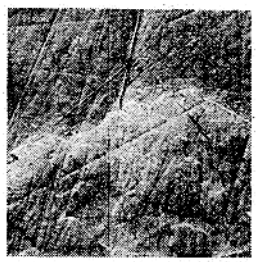


Photo 2. 7.09% Al × 160

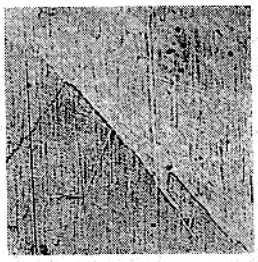


Photo 3. 7.33% Al × 160

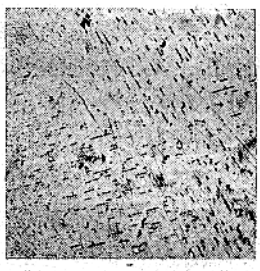


Photo 4. 7.34% Al × 160

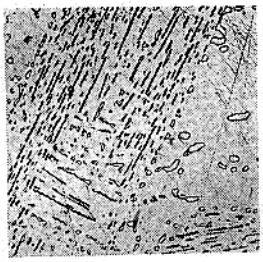


Photo 5. 7.54% Al × 160

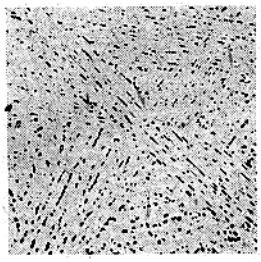


Photo 6. 7.56% Al × 160

（眞空中にて 200°C に於て 70 日間燒鈍後，同温度より氷水中に燒入）

Photo 7. 6.84% Al × 160

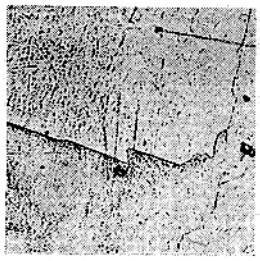


Photo 8. 7.09% Al × 160

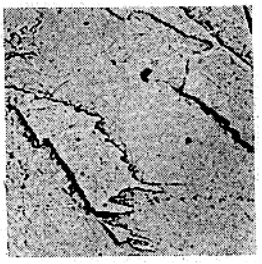


Photo 9. 7.33% Al × 160

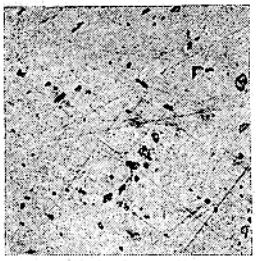
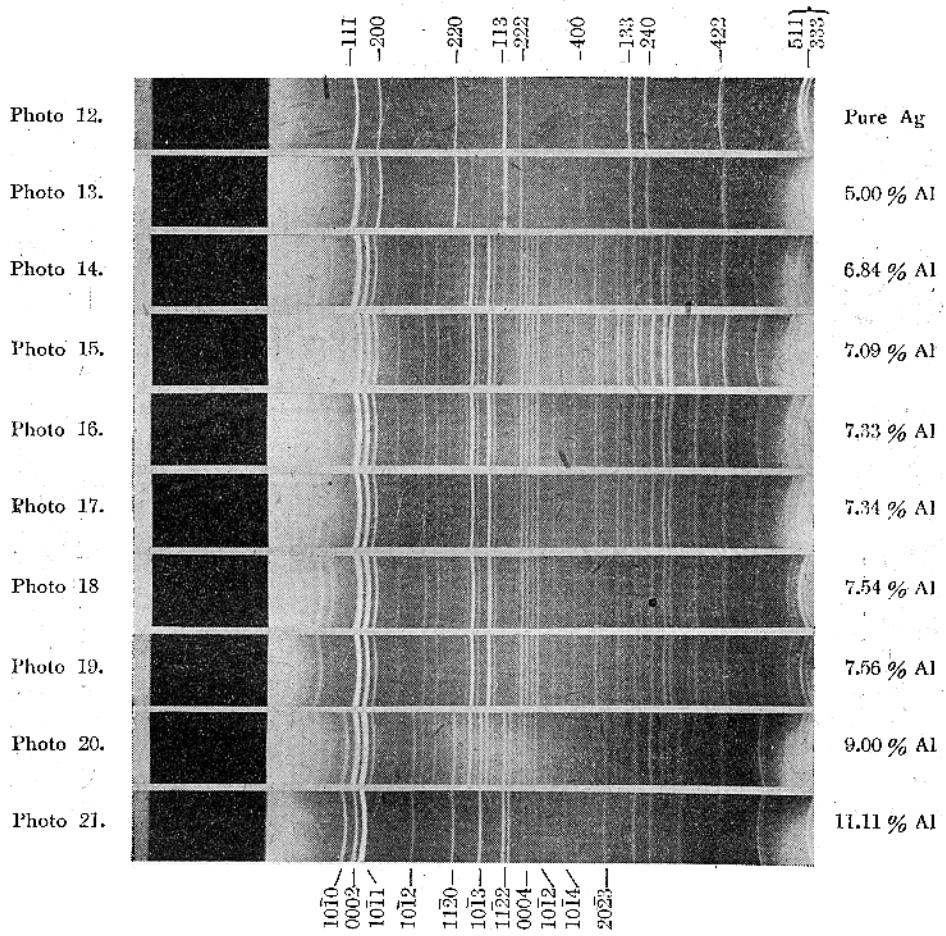


Photo 10. 7.34% Al × 160

Photo 11. 7.54% Al × 160

PL. II

（眞空中にて 350°C に於て 15 日間燒鈍後，同温度より氷水中に燒入）



金屬面上の鎖式化合物被膜の吸着性

京都帝國大學理學部 田 中 憲 三

（昭和十七年五月三十日受領）

1. パラフイン

前報告[1]に於ては金屬面上に作つたパラフイン系炭化水素並びにパラフイン蠟の被膜表面の分子の平行排列はその物質の融點以上の物質によつて一定せるある高溫度（遷移溫度）に於て始めて崩壞するものであり，その溫度は膜の厚さに關係なく一定でまた分子の長さと直線的關係にあることを述べた．このことは融點以上に於てはこれ等物質の鎖式分子が平行排列を維持してゐるのは融解せる液態膜の最表面にある分子層に限られてゐることを示すものでその厚さは遷移溫度の直線性より恐らく單分子層的のものと考へられる．從つて遷移溫度は液體表面の單分子層の融點と見做さるべきものである．從つてこの溫度は臺の金屬の種類並にその表面の粗滑等の影響を受けないものであることが豫想される．

この點を確める爲め一例として炭化水素 $C_{32}H_{66}$ を選んで，これを種々の金屬の表面に平均約 1000Å の厚さに溶液より蒸發附着せしめた．この試料を電子廻折裝置中にて溫度を上昇及び降下せしめて同一被膜についてその遷移溫度を繰返し四回測定した．その結果を第1表に示す．この表に於て上と印したのは溫度上昇の際，下と印したのは降下の際の測定値である．何れの場合に於ても最初に測定せられた遷移溫度は第二回以後のものよりは少しく低く其後は殆ど一定である．このことは最初の加熱によつて揮發性不純物が蒸發し去るか又は表面分子の排列が第二回以後は安定化する爲めであると考へられる．この表より見て一定となれる遷移溫度は臺の金屬の種類に殆ど關係なきことが判る．測定値の多少の差は金屬臺の形やその熱傳導度の違ひによる溫度測定の誤差と思はれる．この事實及び前報告に述べた如く遷移溫度

1) 田中憲三：X線 2 7 (昭 16)

第 1 表 $C_{32}H_{66}$ の遷移溫度 °C

臺	上	⟶ 下	⟶ 上	⟶ 下
銅腐蝕面	87°	90°	90°	89.5°
鐵研磨面	82°	85°	85°	85°
銀 〃	86°	88.5°	88°	88°
眞鍮 〃	87°	89°	89°	89°
アルミニウム 〃	85.5°	87°	87.5°	87.5°
亞鉛 〃	84.5°	86°	86°	86°

が膜の厚さに關係なきことは何れも炭化水素の遷移現象は單なる表面現象で臺の影響を受けるものでないことを示してゐる．

第2表はパラフイン蠟についての同樣な測定の結果で，膜は融點 42°—44°C の蠟の少量を臺の上にて加熱融解せしめて作つた厚膜である．測定は同一被膜の同一箇所について繰返し行つたものである．この場合も亦最初の數回の測定後遷移溫度は一定値に達する．このことはパラフイン蠟の場合は長さの多少異る分子の混合物であるから測定を繰返すことによつて比較的に長い分子が次第に膜の表面に排列して來る爲めであらうと考へられる．又一度高溫度に加熱した後に遷移溫度が上昇することも同じ理由及び比較的に短い分子が蒸發し去つたことによるものと考へられる．

第 2 表 (42°—44°C) 蠟の遷移溫度°C

銅研磨面		鐵研磨面		眞鍮研磨面	
上	下	上	下	上	下
59°	63°	50°	56°	57.5°	63°
67°	67°	67°	67°	65°	66°
67°	67°	67°	67°	66°	66°
67°	(90°迄加熱後)	67°	67°	66°	(89°迄加熱後)
71.5°	71.5°	67°		70.5°	70.5°
123°迄加熱後蒸發		100°迄加熱後蒸發			

以上は相當厚い膜の場合であるが膜が極めて薄い場合には遷移溫度は臺の影響を受けることも考へられる．この點を檢べるに適した一樣な薄膜を溶液の蒸發によつて作ることは困難である爲め臺の金屬を加熱してその上で少量のパラフイン蠟を融かしそれが凝固せぬ內にこれを薄紙にて充分拭ひ去り極めて薄い被膜を作つた．この種の試料を用ひて測定してもその遷移溫度は用ひた臺の金屬の種類に關係なく殆ど厚膜の場合と一致した．しかしその遷移溫度を通過して後溫度を降下せしめると以前の蠟による廻折圖形が消滅し臺の金屬による圖形が現れて既に蠟が蒸發し去つたことを示した．また時には最初の加熱中未だ遷移溫度に達しない內に蠟が蒸發し去る場合もあつた．これ等の事實よりこの種の分子の臺の金屬面への吸着力は極めて弱いものであることが判る．またその吸着力も臺の金屬の種類には殆ど無關係であつた．

2. アルコール

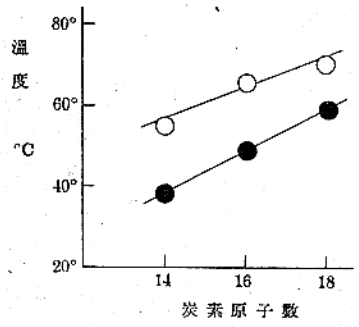
次にアルコール類の被膜の性質を檢べる爲め試料として三種の高級飽和一價アルコール（C_{14}, C_{16}, C_{18}）を用ひた．アルコール被膜による電子廻折圖形はパラフイン類のものと同樣で分子の平行排列を示し，その厚膜はパラフイン類と同樣の遷移現象を示す．遷移溫度を繰返し測定せる結果の一部をセチルアルコール（C_{16}）について第3表

第 3 表　セチルアルコールの遷移溫度

銅研磨面		鐵研磨面		眞鍮研磨面	
上	下	上	下	上	下
62°	66°	58°	64°	63°	66.5°
66°	蒸發	65°	65°	67°	67°
		65°	65°	67°	67°

に示す．その他のアルコールに就ても大體同樣な結果が得られ，何れも厚膜の遷移溫度は金屬の種類に關係なきことが判る．これ等の遷移溫度の平均値をアルコール分子の炭素原子數に對して記錄すれば第1圖の如くである．圖の黑點は融點，白點は遷移溫度で，後者はパラフイン類の場合と同樣大略分子中の炭素原子數に對して直線的關係にある．

第 1 圖



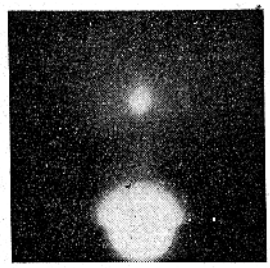
次に薄膜の場合を檢べるためセチルアルコールについて前のパラフイン蠟の場合と同樣，薄紙にて拭ひ去る方法によつて薄膜を作つた．これを電子廻折裝置の眞空中で加熱しながら廻折圖形の變化を觀測すると厚膜の場合の遷移溫度（66°C）を越へて後も分子の規則性排列による圖形が殘存し約 80°—90°C に於てアルコール分子はその排列を亂すことなく次第に蒸發し去つた．これは前のパラフイン類の場合と異るところで金屬表面に接する分子層はこれに吸着することによつて自由表面にある分子層よりは高溫度迄規則性排列を持續するものと考へられる．然しこの場合も用ひた臺の三種の金屬のみについてはその種類による著しい差異は認められなかつた．アルコール分子のこの吸着性は炭化水素の場合と比較して分子の一端にある水酸基の作用によるものと考へられる．然しその吸着の程度は次に述べる脂肪酸の場合程は著しくない．

3. 脂肪酸

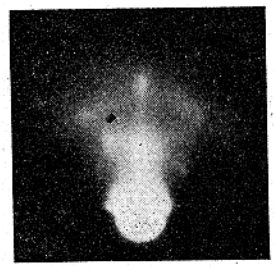
飽和脂肪酸の高級なものゝ被膜もまた電子廻折法で檢べると分子の規則性排列を示す．例へばステアリン酸のベンゼン溶液の蒸發によつて銅の研磨面上に作つたステアリン酸被膜の電子廻折圖形を示すと第2圖の如くである．厚膜の場合は斑點圖形で脂肪酸の相當大なる結晶粒の存在を示す．薄膜の場合は炭化水素やアルコール類似の層線圖形であるがそれ等の場合よりは多少圖形が粗大である．これは分子が餘り大なる集團をなすことなしに臺の金屬面に吸着してゐる層によるもので各分子も直立の位置より多少傾斜してゐるものと見做される．脂肪酸を金屬表面で融解せしめ薄紙にて拭ひ去つて作つた薄膜もこれと同樣の圖形を與へる．

ステアリン酸の厚膜を廻折裝置の眞空中で加熱して行くと第3圖に示す如く斑點圖形はその融點

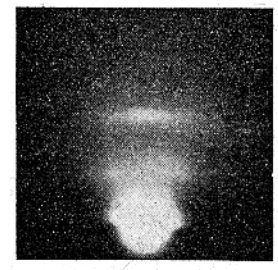
第 2 圖　　銅研磨面上に溶液の蒸發によつて作られたステアリン酸被膜



a. 厚さ平均 10000Å

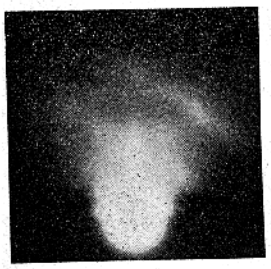


b. 厚さ平均 1000Å

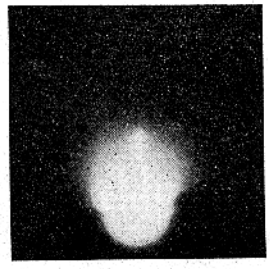


c. 厚さ平均 100Å

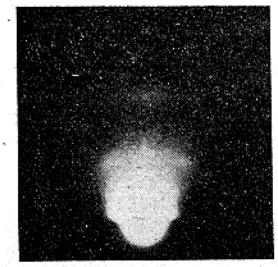
第 3 圖　　銅研磨面上のステアリン酸被膜（厚さ平均 1000Å）



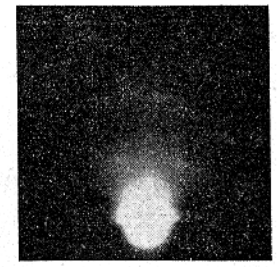
a. 20°C



b. 50°C

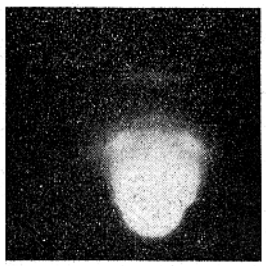


c. 65°C

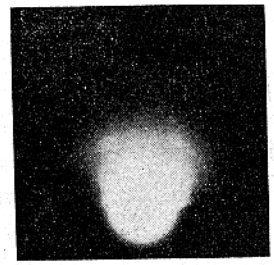


d. 76°C

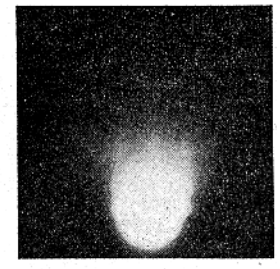
第 4 圖　　銅腐蝕面上のステアリン酸被膜（厚さ平均 10000Å）



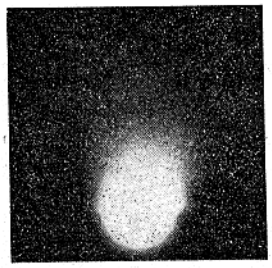
a. 110°C



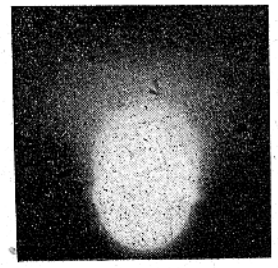
b. 132°C



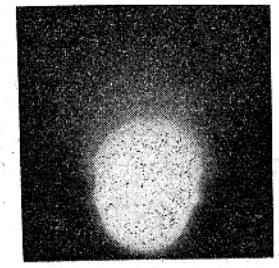
c. 145°C



d. 155°C



e. 165°C



f. 175°C

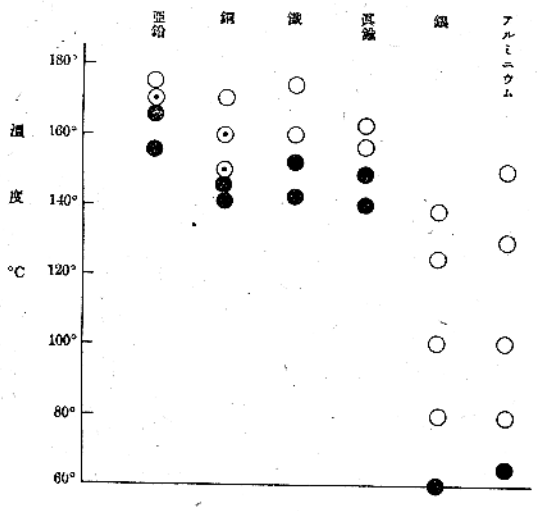
(69°C) 附近に於て次第に層線圖形に變る．これは脂肪酸被膜がその表面より次第に蒸發し後に金屬面へ吸着せる分子層が殘るものと考へられる．更に加熱を續けると第4圖に見る如く圖形は著しい變化もなく約 130°—150°C 附近に於て次第に弱くなり臺の金屬面による圖形が現れ始め遂に約 170°C 附近に於て前者は完全に消滅し後者のみ殘る．これ等の溫度は膜の始めの厚さには關係なくまた薄紙にて拭つて作つた薄膜に於ても大略同樣である．その他の高級飽和脂肪酸の被膜もこれと類似の性質を示す．

飽和脂肪酸の場合は厚膜もその融點を過ぎると間もなく吸着層のみを殘して蒸發し去るゆえ前の炭化水素やアルコールの場合の如き明瞭なる遷移現象は見られない．然しその吸着層は炭化水素やアルコールの場合に較べて著しく高溫度迄保持され分子の一端にあるカルボキシル基の吸着力の大なることを示す．次にこの吸着力が臺の金屬の種類に關係するか否かを確める爲めステアリン酸のベンゼン 1% 溶液の一滴を金屬表面にて蒸發せしめて出つた被膜を過拆裝置の眞空中にて一時間種々の一定溫度に加熱した後被膜が蒸發し去つたか否かを檢べた．その結果を第5圖に示す．圖の黑圓は被膜が未だ殘存し層線圖形が明瞭に認められた場合，白圓は被膜が完全に蒸發し臺の金屬の圖形のみが認められた場合，黑點を有する白圓は被膜がかすかに殘存しそれによる圖形が金屬による圖形と同時に弱く認められた場合である．これによるとステアリン酸分子の吸着性は亞鉛，銅，鐵及び眞鍮に於ては大差はないが銀及びアルミニウムに於ては極めて弱く，脂肪酸分子の吸着性は臺の金屬の種類に大に關係することが判る．

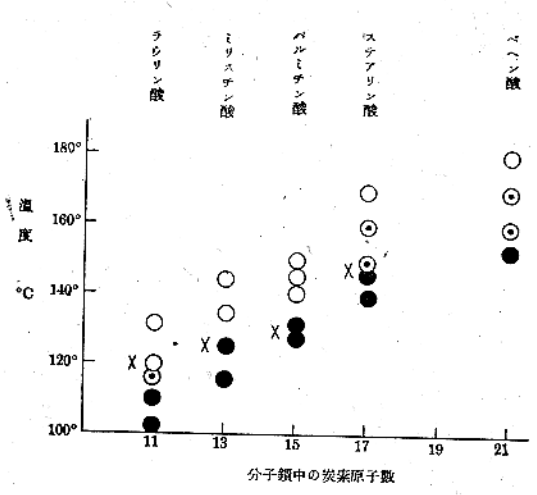
次に脂肪酸の種類とその吸着性との關係を檢べるため種々の脂肪酸について前と同樣なる實驗を鋼研磨面について行つた．その結果を第6圖に示す．これによると被膜が殘存する溫度は分子中の炭素原子數が大なる程即ち分子が長いもの程高いことが判る．從つて脂肪酸の吸着分子層が臺の表面に保持されるのは單に分子一端にあるカルボキシル基の吸着力によるのみでなく分子相互の側面引力もまたこれに與へるものであると解すべきである．

既に Bowden, Tabor 等[2]は相互に辷る二枚の鋼鐵板間に種々の有機鎖式物質を潤滑劑として用ひた場合の摩擦狀況を檢べ，或る一定の溫度以上になると辷りが連續的より非連續的に移り變る事實を認めこの溫度を轉移溫度と名づけた．しかしてこの轉移は潤滑劑の金屬面への吸着分子層が融解することによるものであると說明した．脂肪酸の

第　5　圖



第　6　圖



2) Tabor: *Nature* **145** 308 (1940)
Bowden, Leben, Tabor: *Trans. Farad. Soc.* **35** 900 (1939)
Bowden, Leben: *Phil. Trans.* **239** 1 (1940)
Tabor: *Nature* **147** 609 (1941)

場合のこの溫度を第6圖の×印で示す．この溫度は筆者の蒸發實驗に於ては吸着分子層が蒸發を開始する溫度と大體一致してゐる．吸着分子層が臺への吸着並びに分子相互間の引力より離脫して蒸發するものと考へられるから蒸發開始溫度が辻りの連續，非連續の轉移溫度と一致することも當然豫期されるところである．勿論この兩つの場合に於ては臺の金屬に銅と鋼の差はあるがそれも前の第5圖に於て銅と鐵との間に吸着性に著しい差がないことより鋼もまた大體同程度であると見做して差支へないと考へられる．

以上の事實より潤滑劑としては用ひる金屬の種類に應じて脂肪酸の如きなるべく吸着性の大なるものでしかも分子相互引力の大なる物質を選んでこれを直接用ひるか又は他の潤滑劑に混入して用ひることが得策であると考へられる．

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し，本研究に種々御指導を賜りたる恩師吉田卯三郎敎授並びに純粹なる試料を分與下さつた理化學研究所の菅義夫氏に深甚の謝意を表す．

〔綜　說〕

軟　X　線　現　象

東北帝國大學理學部物理學教室　林　威

（昭和十七年六月廿九日受領）

I　光電子法による研究

1 廻折格子法と光電子法

物質に低速度の陰極線を照射すれば軟X線が發生する．その波長は長く結晶格子を以て分光し得ないので可視光線と同樣に廻折格子を以て精密に測定せられる．その際發輝軟X線の强度が弱いために蓄電器放電による强力の放電を用ひる．電流密度大なるためにX線を發すべき物質はこれに堪へる必要がある．また電流密度大なるためその物質の平常狀態より異る電子的狀態の分光に該當する．結晶格子を用ひて分光し得る中等波長の特性X線は陰極線衝撃による場合と螢光法を以てする場合に相對强度の異るものが屢々見受けられ，且つある物質では全く異るスペクトルを出すものもある．電流密度の大なる場合には軟X線域に於ても注意を要する．更に軟X線の波長域では各種の化合物が著しく異る發輝線を出すことも特徵である．吸收スペクトルを撮影するには極めて薄い吸收層を要し大約 10^{-6}mm 以下の薄膜を用ひる．之は蒸發附着法により作られる．連續スペクトルは軟X線域に於て極めて弱いために蓄電器放電にて發する密接せる線スペクトルを以て代用する．從つて吸收微細構造を求むるとき中等波長の場合よりも强さを表はすこと困難である．

廻折格子分光法を比較的に容易に行ひ難かつた以前，1930年頃までは軟X線に對し光電子による分光法が用ひられた．陰極線を物質に照射してX線を發生せしめる．其際これと同時に發生する電子及びイオンは適當に裝置せる電場を以て除去しX線のみを他の金屬板（光電子檢出板）に當てるとき光電子を得る．この一次光電子が金屬內を運動する途中他の電子，原子と衝突し，多數の電子を發生せしむる．これらの二次電子をも合はせて光電子といふことにする．此の光電子電流 i_p を電氣計を以て測定すればX線の相對的量を知り得る．一次陰極線電壓 V を僅かづゝ變化せしめ光電子電流 i_p を測定し兩者の曲線を描けば對陰極物質に特有なる電壓に於て光電子電流は急激の增加を示す．之に該當する一次陰極線電壓を軟X線の勵起電壓といふ．その際一次陰極線電流 i_t を一定にして測定しなければならない．

この方法ではX線を一度光電子電流に變へてX線量を測定するから直接の波長測定でない敏點がある．しかし微弱電流を以て研究し得る故に物質の平常狀態に近き電子狀態を實驗し得る利點がある．なほ電氣計を用ひるためにその結果は極めて精細に亘り，現在まだ廻折格子法によつて到達の可能性なき點が多い．X線の波長測定は廻折格子法によるものが妥當であるが，强度の測定には必ず一度電流に變へることを要し，原理的には光電子法に俟たねばならない．また廻折格子法による分光では發生管內の瓦斯壓は 10^{-3}mm 以下になることは稀である．しかるに炭素を對陰極とするとき 10^{-5}mm の瓦斯壓に於ける殘留瓦斯による輻射は固體炭素より發する軟X線量とほぼ同量である．[40] 固體より出づる軟X線の研究には高度の眞空を要する．

以上の比較によつて光電子法による研究は固體電子論の立場からも再認識せらるべき點が多いと考へる．なほ低電壓陰極線を物質に照射する場合は工學上廣い應用がある．以下に光電子法による軟X線現象の研究を概觀することゝする．

2 原子外層のX線準位の測定[1—19]

原子外層に屬するX線準位を光電子法によつて測定する試みは Bohr 理論の發表の後間もなく初められた．それは結晶格子を用ひ得ない波長域であり，また，廻折格子法も容易に行ひ得なかつた故である．1920年から 1925年頃までは主に原

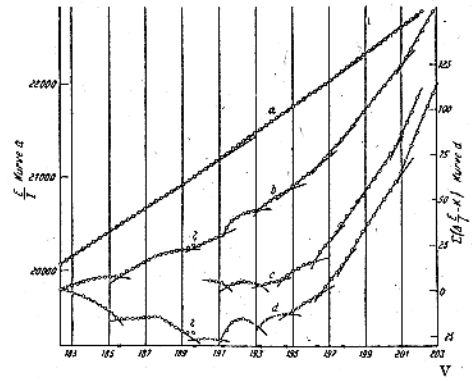
子のX線準位を求むる研究が行はれた．即ち一般に陰極線衝撃に際して連續スペクトルが發輝せられ，物質に特有の電壓にて特性X線スペクトルが發輝せられて連續スペクトルに重なる．連續スペクトル强度は一次陰極線電壓に對し連續的に變はるものと考へ，强度の急激の變化は特有X線によるものと考へた．此の全X線量を光電子法にて測定し，特性X線の勵起電壓を求める．かくして外層電子のX線準位に對し Moseley の法則を擴張しやうと試みた．文獻 (1)－(19) はこの問題を扱ふてゐる．軟X線域では Moseley の曲線が原子の電子構造に從つて折線より成る他に固體原子の外層電子は隣接原子の影響を鋭敏にうける故にこの種の實驗から孤立原子のX線準位を精密に求むることは不可能に近い．また，中等波長のX線域に於て發輝線によつて決定せるX線準位と吸收端の直接測定の間に幾何の差を認めるが，其の差は軟X線域に於て相對的に大きな値となる．

3 軟X線の勵起電壓の測定

光電子法を精密に行へば上記の孤立原子のX線準位（Bohr 準位）の他に多數の勵起電壓が測定せられる．光電子法の特長はこゝにある．しかるにこの勵起電壓の測定値は初期に於ける多くの研究者によつて區々であり，Siegbahn はその値の信賴し難きを彼の著書X線分光學に述べてゐる．勵起電壓の主なる實驗者として Compton-Thomas 及び Richardson 一派の人々を擧げるならば測定値の不一致の因つて來る理由を考察するのは極めて興味が深い．[24] その解決は Compton-Thomas によつて極めて明確に與へられた．兩氏は多數の勵起電壓の實在性を入念に吟味した．光電子電流を精密に零點法によつて測定し，且つ一次陰極線電壓を僅かづゝ $\left(\frac{1}{2}V\right)$ 變へることが大切である．この二條件の差が測定結果の不一致を招く原因である．また多數の勵起電壓値の實在性は Compton-Thomas 及び Richardson 一派の測定値の一致によつても證明せられる．その實在性は疑ふ餘地なきものである．文獻 (20－26, 28, 31, 39, 47, 49, 50, 51, 60, 61) に多數の金屬多結晶の勵起電壓の測定が記されてゐる．

Compton-Thomas の實驗は最も精密であると考へる．第1圖はタングステンの勵起電壓の曲線

第　1　圖



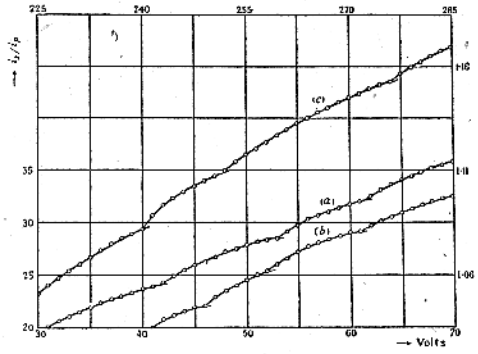
である．曲線 a は測定の直接の圖示である．左側縱軸には i_p/i_t の値を示し，その精度を知り得る．曲線 d は差 $\triangle i_p/i_t$ の圖示で K を適當の常數に撰べば曲線の不連續點を見出し易い．K の値を變へて曲線 b, c を得る．但し重なりを防ぐために原點を上方に移してある．この方法で Thomas[23] は金屬ニツケルに對し 311V 以下に約 40 個の勵起電壓を測定した．その數値は後の第14節の第 3 表に記入してある．

この方法では光電子檢出板の特性が現はれる恐れがあるが，Bandopadhyaya[40] の示せる如くかゝる事情は存在しない．[35] 軟X線を發する金屬板の表面の酸化及び吸着瓦斯の影響は中谷博士[45]によつて精密に研究せられた．

4 二次電子の勵起電壓

陰極線を金屬板に照射するとき出づる電子を總稱して二次電子といふ．二次電子電流 i_s の一次陰極線電壓 V に對する曲線は多くの曲線群より成り急激に傾きの變る點が存在する．この不連續點に對應する一次陰極線電壓をば二次電子の勵起電壓といふ．その數は多數あり．同じ金屬の軟X線の勵起電壓値と同じき數値を與へる．この事實は主に Richardson 一派の研究によつて確められた．文獻 (29, 30, 33, 53, 54) はこの問題を扱ふ．こゝには以下の論議に關係あるもののみを揭げた詳しき文獻は他の機會に讓る．金屬ニツケルについては Rao[53][54] の測定がある．その勵起電壓は Thomas の軟X線勵起電壓値に一致する．後の第14節第3表に記入してある．第2圖は多結晶ニツケルの二次電子曲線で (a) (b) は 30－70V の間，(c) は 225－285V の間の測定である．(b)

第　2　圖



の縦軸は（a）のものに 0.03 を加へる．

この測定にも金屬板の表面の狀況が大切であつて Krefft[20] はこれを赤熱狀態にて研究し，多くの勵起電壓を求めた．その結果は繰返し得る爲にその後の研究者は殆んど皆この方法を用ひてゐる．(32)(36)(37)(38)(48)(55)(64)(65)

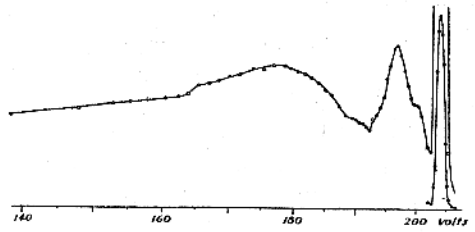
5 逸出電子の速度

Rudberg[55] は二次電子のエネルギーを磁場及び電場の方法にて分析し三つの電子群より成ることを見出した．(1) 一次陰極線とエネルギーの同じき電子群即ち彈性的散亂電子，(2) 散亂をなす金屬によつて定まるエネルギー損失を示す群即ち非彈性的散亂電子，(3) はじめ金屬に屬し陰極線照射によつて逸出する低速度電子群，これを眞二次電子といふ．

金屬銅を 250V 陰極線にて照射するときの二次電子の速度は大約次のやうである．二次電子全體の平均エネルギーは 34V，彈性的散亂電子に近きものを除けば平均 9V となりこの低速度のものが大多數である．金屬内の速度は仕事函數 4V を加へて 13V である．從つて 250V の電子は平均として $\frac{250}{13}=19$ 個の電子を金屬内に作る．金屬を逸出する電子數は入射電子數と同程度である．即ち二次電子効率はほゞ 1 である．從つて大部分の電子は金屬内に留り，熱を發生する．

第3圖は初速度 203.9V 陰極線の銅による散亂後の速度分布である．縦軸には散亂電子數を示し横軸はそのエネルギーを示す．右方の彈性的散亂群の電子數は $\frac{1}{10}$ に縮小して記してある．この測定から銅によるエネルギー損失は 3.4, 6.9, 12.3, 25.5, 34.5 V を得る．これらの値は測定曲線を分

第　3　圖

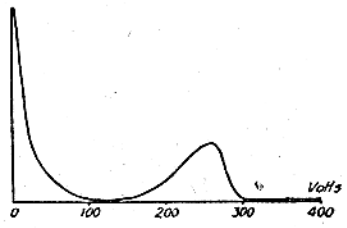


解したものの極大に該當する．(Richardson は分布曲線の傾きの變る點をとるべきであると考へた．)彈性的散亂群は初速度に從つて變るが其のエネルギー損失は初速度に無關係であり，且つ入射電子の金屬板に對する角度にも無關係であつて，物質の特性を示す．また圖に示してないが低速度の眞二次電子群のエネルギー分布も初速度に無關係であつて物質の特性を示すと考へられる．

この分布に於て彈性的散亂群とエネルギー損失を示す群の間のエネルギーを有する電子數は極めて少い．若し自由電子が任意のエネルギーを有し得ると假定すれば入射電子から任意のエネルギー値を受け得て非彈性散亂群のエネルギー値は連續的に變るべきで著しき分布極小を現はさぬ理である．Richardson はこの故に非彈性散亂に自由電子は無關係と考へた．從つて束縛電子によつてエネルギー損失を生ずるとした．然し自由電子のエネルギーが量子化せられて禁制帶が存在するとしてもよい．之については後の14節にて述べる．

軟X線照射によつて出づる光電子の大部分は低速度の電子群である．之は陰極線照射によつて出づる眞二次電子群の速度分布を示す．第4圖は約 300 V の陰極線にて生ずる軟X線を金屬銅に照射するときの光電子のエネルギー分布曲線

第　4　圖



である．横軸は速度，縦軸はそのエネルギーを示す低速度の電子が多數である．軟X線の通路に螢石の薄片を置けば光電子電流は $\frac{1}{600}$ に減ずる．從つて軟X線の波長は紫外線よりも短波長のものが

大部分を占める．第4圖は Rudberg[38] の初期の實驗曲線で低速度群にも高速度群にも微細構造を認めなかつた．然し Haworth[61] の二次電子の速度分析では數個の微細構造を示す．從つて眞二次電子群にも分析の精度により微細構造が現はれるといふべきである．

6 光電効果の効率[6][31][36][38][48][56]

一個の光量子が吸收されゝば一個の光電子が發生することは中等波長のX線及び瓦斯より發する紫外線に於て認められる．この光電子のエネルギーは光量子 $h\nu$ より電子の結合エネルギー P を引いたものである．

Rudberg[38] の實驗によれば多くの金屬を 200V 程度の陰極線にて照射するとき發生する軟X線の吸收係數は大約 $10^6\,cm^{-1}$ である．軟X線は發生金屬內にてこの吸收をうけて金屬外に出づる．他の金屬に當りて一次光電子を生ずるがそれが又その金屬內にて吸收をうける．その吸收係數は軟X線と同樣 $10^6 cm^{-1}$ である．この兩者から評價すれば金屬を出づる光電子數の約10倍の電子が金屬內に發生することになる．

Holweck[6] の實驗によれば，280V 陰極線による軟X線にて Zn 金屬の表面を照射するとき之より出づる光電子數を1とする．同じ軟X線を空氣內に通して其の飽和電流を測ればイオン總數は 85 倍に當る．然るに飽和電流に於ては 1 個のイオンを作るに平均として電子の約 30V のエネルギーを要する．故に 280V のエネルギーを有する一次光電子は約9個の電子を作る．從つて約10個の光量子が存在することになり，Zn 內に生ずる一次光電子數は10個と推定せられる．上述の Rudberg の推定と綜合して Zn 內にも空氣中にも一個の光量子吸收に對して1個の光電子が生ずると考へられる．少くもその程度である．

また Richardson-Chalklin[26] は Kramers の連續X線の發生率と測定光電子數を比較して吸收量子數と光電子數の比が約1であることを確めた．

7 軟X線發生の効率[6][26][27][36][43]

Richardson-Chalklin[6] は一次陰極線 300V をば C, W, Ni, Fe に照射して軟X線を發生せしめ，之を他の金屬板にうけて逸出する全光電子電流 i_p と一次陰極線電流 i_t の比 i_p/i_t を求めた．その平均値は 3.5×10^{-9} である．その裝置の幾何學的條件から凡ての方向に出づる光電子を積分すれば 9×10^{-7} を得る．この測定からX線量は一次陰極線の 10^{-6}～10^{-5} 程度である．從つて入射電子 10^6～10^5 の中の1個の電子が軟X線を發生せしめる割合である．この數値は Kramers の連續スペクトルの發生効率とほゞ一致する．また短波長X線にて得られたX線發生効率 ε の實驗式 $\varepsilon=1.1\times10^{-9}ZV$ にも略一致する．茲に V は陰極線電壓でボルト數を示し，Z は原子番號であつて軟X線に對しては實効番號をとるべきである．入射陰極線の大部分のエネルギーは二次電子及び熱のエネルギーに變換される．

軟X線の勵起は外層電子に關係するから週期律に從つてその効率が變ると主張する實驗が二三ある[26][27][43]．然し未だ確定的ではない．

8 二次電子と軟X線の量の問題 (Richardson の理論)[31][36][48][56]

一つの金屬の軟X線勵起電壓と二次電子勵起電壓の測定値が一致することは注目すべき點である．(第14節第3表參照)．また次の事實も大切である．Krefft[30] による W の二次電子の測定に於て一次電壓 265−280V の間の二次電子の增加は全二次電子數に比して 0.0146 に當る．他方 Richardson-Chalklin[26] の W の軟X線の測定に於ける一次電壓の 265−280 V の變化に伴ふ軟X線量の增加率は 0.114 であり，兩者の增加率は同程度である．此の二つの事實から軟X線と二次電子の勵起には共通の機構のあることを知る．

Richardson[31] は最も簡單なる說明として，二次電子の發生に於てもまづ一次陰極線は X線 ($h\nu=eV$) を發生し，其の一次光電子は凡そ同程度のエネルギーを有し，之が周圍の原子と衝突の結果多數の低速度の電子を逸出せしむると考へた．かくX線を中介にすれば兩種勵起電壓値の一致することは自明である．

次に一つの勵起電壓にて二次電子と軟X線の增加率がほゞ同程度なる事實の說明を試みる．まづ軟X線の發生効率を評價する．一次陰極線電子數を N_0 とし，その金屬より出づるX線量子數を N とすれば測定の結果は N/N_0～10^{-6} となる．一次陰極線が金屬を通るときその距離に對して指數函數で表はされる吸收をうけるとし，その吸收係

數を K_1 とする．同様に發生X線も吸收をうけ，その吸收係數を K_2 とする．

平面を表面とする金屬の法線に對し θ なる角度に入射する電子によつて生ずる軟X線の量子數に對し Richardson は次の式を求めた．

$$\frac{N}{N_0}=\frac{a\cos^2\theta}{2K_1}\left\{1-\frac{K_2\cos\theta}{K_1}\log\left(1+\frac{K_1}{K_2\cos\theta}\right)\right\}\cdots(1)$$

但し a は電子が 1cm を通るときX線を發生する割合を表はす．350V 陰極線に對し Al, Au の Bandopadhyaya の測定から $K_1\fallingdotseq10^5\text{cm}^{-1}$ を得る．Holweck は $CK\alpha$ 線 (280V) の O_2, N_2 の吸收係數を測定した．之を $\lambda^{\frac{5}{2}}Z^2$ に比例するものとして Cu に對する K_2 を計算すれば $K_2=10^5\text{cm}^{-1}$ となる．K_1K_2 は共に同じ大きである．(1) 式の大體の程度を問題とするに K_1K_2 が同じ程度の大きなる故に $N/N_0\sim a/2K_1$ となる．測定によれば $N/N_0\sim10^{-6}$ であるから $a\sim1$ である．

次に (1) 式は陰極線による二次電子發生にも適用し得る．a は但し電子が 1cm を通るとき二次電子を發生せしむる割合とすればよい．測定の結果 $N/N_0\sim1$ 即ち $a\sim10^6$ を得る．

a の値は二次電子に對し 10^6, 軟X線に對し 1 であるから，X線を中介として生ずる二次電子數は全體の觀測二次電子數の 10^{-6} 倍程度である．然るに Krefft の實驗と Richardson-Chalklin の實驗の比較から共通の勵起電壓 (265V) にて軟X線及び二次電子の增加率は夫々 10^{-1}, 10^{-2} であり，少くとも同程度といひ得る．即ち實驗の二次電子數は多すぎる．

Richardson はX線を中介として二次電子を生ずるものと考へ，この困難を救ふためにX線を發生する點の近傍に於ける吸收係數は普通の實驗にて求められる吸收係數よりも著しく大であると假定した．普通の實驗では發生點より遠い位置に於ける吸收係數が測定せられ $K\sim10^5\text{cm}^{-1}$ であるが發生點の近くでは $K\sim10^{12}\text{cm}^{-1}$ なる異常吸收を假定した．

吸收係數 K_1K_2 の大さが異る場合の (1) 式の近似は次のやうになる．

K_2/K_1 小なるとき $N/N_0\sim a/2K_1$; $K_2/K_1\sim1$ なるとき $N/N_0\sim a/2K_1$; K_2/K_1 大なるとき $N/N_0\sim a/4K_2$.

從つて 軟X線勵起に對し $K_1\sim10^6$ $K_2\sim10^{12}$ $a\sim10^6$ $N/N_0\sim a/4K_2\sim10^{-6}$ 軟X線の光電効果は $K_1\sim10^6$ $K_2\sim10^6$ $a\sim10^6$ $N/N_0\sim a/2K_1\sim1$. 二次電子放出は一次電子 → 軟X線 → 低速度電子とすれば軟X線は直ちに吸收されるために之は考へなくてよいから $K_1\sim10^6$, $K_2\sim10^6$, $a\sim10^6$ $N/N_0\sim a/2K_1\sim1$ この様に假定すれば變換率 a は軟X線，二次電子の場合に同じ値となる．即ち電子が 1cm の距離の上に作る軟X線量子數とそれが作る二次電子數とは同じ割合となつて Krefft の實驗と Richardson-Chalklin の實驗は矛盾なく說明せられる．軟X線の發生効率の小なるは變換率の小なるに起因せず，異常吸收に因ることゝなる．軟X線の勵起，光電効果及び二次電子發生効率は何れも實驗に合ふ數値が得られる．

9 構造電子の假定 (Richardson の理論)[56]

Rudberg の散亂電子の速度分析から觀れば彈性的散亂群とエネルギーの一部を失ひたる電子群の間のエネルギーを有する電子數は極めて僅かである．自由電子がこのエネルギーを受けるものとし且つ連續的エネルギー値をとり得るものとすれば，散亂電子の分布曲線は連續的になり，著しき極小を示さぬ理である．從つて自由電子は非彈性散亂に無關係であると考へる．

また非彈性散亂に於けるエネルギー損失は一次陰極線電壓に無關係にして物質特有のエネルギー準位差を與へる．眞二次電子群のエネルギー分布は一次陰極線電壓に無關係であり軟X線による光電子の低速度群のエネルギー分布に相似である．故に軟X線と二次電子は共通の機構を中介にして發生すると考へ，共通の機構としての軟X線の發輝のために全二次電子と軟X線の勵起電壓の値は一致する．然しこの勵起電壓に相當する準位は多數あつて Bohr 準位とは無關係である．

此の多數の準位が自由電子にも原子內電子にも關係なき故に Richardson はその他の電子であつて固體に特有なる電子を假定した．之を構造電子といふ．陰極線衝撃によつて構造電子が基準狀態から勵起狀態に移る．そのエネルギー差が非彈性衝突に於けるエネルギー損失となる．若し陰極線のエネルギーが構造電子の勵起に對して足らぬときは非彈性散亂は起らずまた眞二次電子群も生じない．陰極線のエネルギーが大であつて構造電子

の励起を生するとき励起エネルギーは輻射によつて失はれる．陰極線電壓を V とすれば $eV=\Sigma h\nu$ の如く多數の光量子を生ずる．　その若干のものは金屬外に出でゝ軟X線となり，他の大部分は光電子を發生せしむる．また二次電子の發生にもこの多數の光量子を中介として二次電子を生ずる．光電子と二次電子の低速度群は同一機構に依つて生ずる故に兩者の速度分布は相似となる．また之と同時に軟X線と二次電子の励起電壓の値が一致する．

10 異常吸收係數の困難（Richardson）[36][48][56]

構造電子の励起により生ずる軟X線を中介として眞二次電子群を生ずるとするとき二次電子電流が大で軟X線量が小であるためには第9節に述べた異常吸收を假定しなければならない．即ち軟X線の吸收係數は其の發生點の近傍に於いて普通の測定値の 10^6 倍も大であるとする．吸收係數の代りに無輻射遷移の確率が大であるといふても同じ結果を與へる．

此の異常吸收は電子衝撃をうけつゝある物質に獨特であると Richardson は考へた．即ちその狀態にては高準位に励起せられたる構造電子が多數存在し，從つて平常狀態にて存在せざる狀態が多數存在する．故に吸收係數は異常に大になると考へた．然らば一次陰極線電流 i_t を增せば励起せる構造電子數を增し，從つて軟X線は之に應じて吸收される．軟X線量 i_ν/i_t は i_t を增せば減少すべきである．中谷博士の實驗[47]では i_t を 8—60 μA に變へるとき i_ν/i_t は一定であり．この考へに反する．

次に構造電子の励起狀態が自由電子との衝突により消滅すると考へる．Klein-Rosseland の計算を參考として低速度電子は励起狀態の消滅に著しく効果的であると Rudberg[56] は考へた．その際自由電子にエネルギーが與へられ電子は物質より逸出する．然らば自由電子數の大なる金屬はそれが劣い酸化物よりも軟X線量は小となるべきである．金屬と酸化物の軟X線量を Davies[44] が測定したがその差は殆んど無い．

Rudberg は一次電子が直接に自由電子に作用して低速度の眞二次電子を生ずると考へた．かくして假りに異常吸收係數を說明し得るとしても，自由電子準位を連續と考へる以上，多數の困難を生ずる．即ち前節の構造電子準位を假定せしめる諸事實の說明が困難となる．

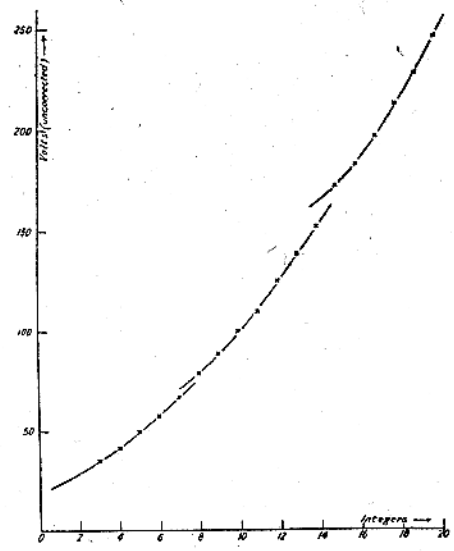
從つて異常吸收又は無輻射遷移確率の大なることの說明及び實證が不可能である．

11 構造電子準位と励起電壓（Richardson）[56]

Richardson-Chalklin[28][34][47] は多數の励起電壓を Rydberg 型の準位と X 線準位の間の遷移としてスペクトル系列に整理せんと試みたが假定すべき X線準位は中等波長のX線測定から求めたものから異るのが常であつた．Richardson は前記の様に構造電子を假定し，Rudberg の特有エネルギー損失はその準位の標本と考へた．そのエネルギー値は入射陰極線電壓に無關係であり且つ散亂角にも無關係であるために電子波の廻折とは全く異る．Richardson はこの曲線の電子數極大よりは寧ろ曲線の傾きの急に變る點を準位に對應せしむべきものと考へる．

Richardson は軟X線と二次電子の励起電壓が構造電子の異る準位の励起に該當するものと考へた．(然しこの種の實驗からは電子波の廻折を完全には除去し得ない．) Richardson-Andrewes[50] は炭素，アルミニウムの單結晶の測定値を分子スペクトルの振動帶と同樣に整理した．次に Ni の (100) 面の二次電子励起電壓（Raoの測定[42][52]）の整理を試みる．その値を縱軸に整數（量子數）を橫

第　5　圖



第 1 表　　Ni の 勵 起 電 壓

測 定 値	171.5(0.4)		181.5(0.2)		195.5(0.2)		211.4(0.4)		226.6(0.2)		244.1(0.2)			
左右の差		10.0		14.0		15.9		15.2		17.5				
縱 の 差	92.7		92.4		95.8		101.8		102.4		106.6			
測 定 値	78.8(0.5)		88.9(0.5)		99.7(1.0)		109.6(1.0)		124.2(0.8)		137.5(0.5)		151.5(0.3)	
左右の差		10.1		10.8		9.9		14.6		12.3		14.0		
縱 の 差					64.6		68.2		75.0		80.4		84.9	
測 定 値					35.1(0.2)		41.4(0.5)		49.2(0.6)		57.1(1.0)		66.6(0.9)	
左右の差						6.3		7.8		7.9		9.5		

軸に圖示すれば第5圖となる．之より三つの直線よりなることを知る．この數値を整理して第1表を得る．左右の差及び縱の差が殆んど一定値である．括弧内は各の勵起電壓の强さを表はす．

次の問題は上の如き整理方式を與へる理論である．Richardson は結晶軸に對し適當方向の座標軸を選びて構造電子の有する位置のエネルギーを $W=f(x)+g(y)+h(z)$ とおき，且つ靜的平衡點の存する假定のもとに $f(x)=\frac{1}{2}ax^2$，$g(y)=\frac{1}{2}by^2$，$h(z)=\frac{1}{2}cz^2$ とする．その時この電子の波動方程式は三次元の振動子と同樣になり固有値 E は周知の如く

$$\left.\begin{aligned} E&=E_x+E_y+E_z=(n_x+\frac{1}{2})h\nu_x \\ &\quad+(n_y+\frac{1}{2})h\nu_y+(n_z+\frac{1}{2})h\nu_z \\ \nu_x&=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{m}},\quad \nu_y=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{b}{m}},\quad \nu_z=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{m}} \end{aligned}\right\}\cdots(2)$$

茲に m は電子質量を示す．n_x, n_y, n_z は 0 又は正整數を示す．即ちこの準位は同間隔の三組のものである．結晶の對稱性のため a, b, c の中二つが等しくなれば二組にもなり得る．金屬表面の現象であるから一方向は他の二方向と異り，準位は二組以下にはならないと考へる．かゝる同間隔は第1表より明かであるが多少の偏差が認められる．

構造電子の位置のエネルギーは近くの二原子によつて大部分が定まると考へる．その實效電荷を Ze とおけば簡單なる計算によつて $a=4Ze^2/x_0^3$ を得る．茲に $2x_0$ は二原子間の距離即ち格子常數とする．$x_0=10^{-8}$cm とすれば準位間隔は $21.3\sqrt{Z}\ Volt$ となる．

12 單結晶面の勵起電壓[41][42][52][54][63]

二次電子と軟X線現象の研究が盛んであつた頃他方に於て電子波の廻折が發見せられた．結晶面による反射が起きれば陰極線は結晶内に入り得ぬ故に軟X線の勵起はそれだけ減少する．今までの多くの實驗は多結晶について成され，電子波の廻折の影響を省去し得ない．

Richardson-Rao[52] は Ni 單結晶 (100) 面の軟X線勵起電壓と多結晶のそれとを比較し，前者に認めるものは必ず後者に存在すること及び多結晶にのみ認められる勵起電壓は僅かであることを見出した．

次に Rao[54] の Ni 單結晶 (100) 面の全二次電子電流の研究に於て 30V 以下の勵起極大 3V, 14.5V に對し多結晶では他に二三の極大がある．故に之は結晶面の差とも考へられる．然るに 50—250V の單結晶面の二次電子勵起電壓は Thomas の多結晶の軟X線勵起電壓に一致する．低電壓にて認められる單結晶と多結晶の差は熱處理の差に歸せられる可能性が多い．

Rupp[58] は Ni 單結晶面 (111) に Bragg の角 $\vartheta=10°$ に於て電子エネルギー 66V, 132V にて Bragg の反射を認め，且つ同時に軟X線量極小の電壓 66.5V, 132V を測定した．之に對し Skinner[59][60] は固體論から說明を與へた．即ち固體内自由電子狀態のエネルギー準位には禁制帶が存在し Davisson-Germer の反射は禁制帶に當る．この反射の際に電子は内部に入り得ない故にX線の勵起の極小を生ず．

この軟X線勵起の極小に對し，二次電子は完全反射に近きため其の極大が對應する．即ち軟X線と二次電子の勵起では極小と極大が對應し勵起電壓の一致は認められず多くの實驗に矛盾するのが不思議である．

Williams[62] の測定によれば銅單結晶の (100) 及び (111) 面の軟X線の勵起電壓はよく一致し，更に Thomas の多結晶の測定法にも一致する．從つて軟X線の勵起電壓は Bragg の反射によるものではない．この事實は 80−200V の多數の勵起電壓に對して成立する．

13 多重イオン化說

X線スペクトルの非圖表線の說明に多重イオン化說が唱へられたのは周知の通りである．然るに最近の分光技術の進歩により非圖表線の數は多數になり．例へば Mg Ka 群の圖表線（一重イオン化準位間の電子遷移に當る）$Ka_{1,2}$ の他に 12 本の非圖表線が見出された．之を多重イオン化說を以て說明せんとすれば同一原子の三重，四重イオン化狀態を假定しなければならない．かゝるイオン化狀態はX線吸收スペクトルに於て認められない[66]．またかゝる多重イオン化狀態の起きる確率は極めて小である．

Ray-Mazumdar[46] は多數の勵起電壓をば原子の多重イオン化を以て說明した．例へばニツケルについては $M_{\rm I}$, $M_{\rm II,III}$, $M_{\rm IV,\,V}$, $N_{\rm I}$ の二重イオン化を Bohr の準位より推算して實驗と比較してゐる．200V 以下の勵起電壓に對しては $M_{\rm I}$ を含む二重イオン化狀態を以て說明し得るが 200V 以上のものに對しては三重イオン化を考へねばならない．かゝる勵起狀態の確率は極めて小である．

Skinner[60,61] は Li, Be 金屬の軟X線勵起電壓に對し二重イオン化及び禁制帶を以て說明しやうと試みてゐる．

14 固體電子論による說明[66]

(a) 固體內電子の禁制帶と勵起電壓の關係を最初に注意したのは Skinner[60] である．彼は Li, Be 金屬の軟X線勵起電壓を測定した．その測定は特性X線の勵起電壓に近き若干個の構造を示す．低エネルギーの電子禁制帶を理論から正しく與へ得ないために實驗との檢討は困難である．

Williams は銅の單結晶面の軟X線勵起電壓が結晶面に無關係なること及び多結晶銅の Thomas の測定値に一致することを認めた．彼の測定範圍は 80−200V である．彼はその値を X 線吸收微細構造に對し Kronig の與へた數値と比較した．

Kronig[66] の理論は結晶內の自由電子波を平面波を以て近似する．結晶の各種網面による Bragg の反射を生ずる波長及び方向の電子狀態は禁制帶を成し，ために狀態密度が減少する．從つて吸收異常を現はす．そのエネルギーは結晶格子常數から與へられる．この異常を與へる電子エネルギーは密に存在しX線吸收の極大極小の一組は若干數の Bragg 反射の集合と見なければならない．Kronig 自身も認めてゐる如くこの兩者には確定的對應をつけ難い．X線スペクトルの分解能を高くし一々の Kronig の異常を分解し得る程度にするも尙 Kronig の異常の一々を分解し得ない．この意味で Kronig[66] 理論は實證せられない．Williams はこの異常を“適當に集めた”ものと銅の勵起電壓値を比較し，大部分はよく一致することを認めた．然し，適當なる集合をとる以上一致は完全であると見做すことが許されない．

(b) X線吸收微細構造は原子內部電子が電子帶に勵起せられるによる．その吸收極大をば自由電子の準定常狀態と假定する．吸收極大はそのエネルギーに對する電子狀態の狀態數と內層電子がこの狀態に遷移する確率の積の極大である．狀態密度が大ならば原子內電子の定常狀態に類似する．また遷移確率が大ならば，內層電子の存在する空間範圍に於て自由電子の波動函數振幅が大であることを要する．この狀態はある範圍內にて大なる確率を以て電子が存在し得る狀態で原子內電子の定常狀態に類する．

第 2 表　Ni の X 線準位

K−吸收極大		Bohr 準位		
	Volt		ν/R	Volt
[K_1]	[0.0]	K	613.62	−8320.6
K_2	11.3	$L_{\rm I}$	74.27	−1007.1
A	15.4	$L_{\rm II}$	64.12	−869.5
B	26.2	$L_{\rm III}$	62.84	−852.1
C	48.9	$M_{\rm I}$	7.7	−104.4
C′	70.7	$M_{\rm II,\,III}$	4.91	−66.0
D″	92.9	$M_{\rm IV,\,V}$	0.11	−1.5
D	97.7	$N_{\rm I}$	−	+2.4
D′	115.2	$N_{\rm II}(K_2)$	−	+11.8
E	136.5			
F	167.1			
G	208.7			
H	249.1			
I	289.4			

次にニッケルについて述べる．NiのK吸收スペクトル微細構造には吸收端より短波長域へ向つて300eVに亘つて十數個の吸收極大が測定せられる．(66) 之はK層から自由電子帶への勵起によつて生ずると考へる．第一の吸收端K_1を準位計算の基準〔0〕にとつて各準位をボルトにて表はせば第2表の如くになる．

Niの原子内電子準位(Bohr準位)は特性發輝線と一つの吸收端K_1から計算せられる．そのボルト値は第2表に記入せる如く300Vを以て勵起し得る電子層は$N_{\rm I}$, $M_{\rm IV,\,V}$, $M_{\rm II,III}$, $M_{\rm I}$の四種にすぎない．然るに二次電子及び軟X線の勵起電壓は300V以下に於て約40個もある．その値は第3表に示す．

第3表　Niの勵起電壓　(單位 Volt)

軟X線 Thomas	二次電子 Rao	計算値 Hayasi		軟X線 Thomas	二次電子 Rao	計算値 Hayasi			
—	—	3.6	3.9	106.5	108.0	106.8			
8.6	—	9.4		—	—	112.8			
11.7	—	13.0	13.3	116.6	114.1	114.9	116.2	116.7	119.8
14.6	—	14.4		127.0	127.0	124.7			
18.0	—	16.9		133.7	129.0	134.1	130.6		
22.2	—	23.8		139.6	138.2	136.7	138.0		
27.3	—	27.7		145.0	142.2	—			
31.0	—	—		156.8	157.0	153.3	158.9	155.3	
34.6	35.8	37.1		167.3	170.0	163.7	168.6	164.7	
39.8	40.0	—		178.2	176.4	175.1			
44.7	44.9	46.5		186.2	186.4	181.2			
51.3	50.7	50.4		197.7	—	196.9	197.3		
54.8	54.0	—		—	200.5	202.1	202.5		
57.4	56.5	58.9		205.0	204.9	206.3			
65.6	63.0 66.1	—		—	—	210.2			
		68.3	68.4	217.7	216.2	219.6			
71.9	71.8	72.2		228.2	—	—			
—	73.3	—		232.7	231.5	233.1	237.3		
79.8	80.3	77.8		247.7	244.5	240.7	246 7		
—	83.8	81.1	81.4	—	249.0	250.6			
87.2	86.8	85.9		257.0	255.6	—			
91.2	—	90.5	92.2	265.9	—	271.5	274.7		
94.9	94.0	94.4	95.3	280.0	280.6	277.6			
98.3	99.7	99.2		286.5	—	287.0			
—	104.8	103.4		294.9	—	290.9			
				311.5	—	313.1	315.6		

$M_{\rm I}$, $M_{\rm II,III}$, $M_{\rm IV,\,V}$, $N_{\rm I}$及び$N_{\rm II}$の各層の電子をば電子帶 $N_{\rm I}(A_1)$ $N_{\rm II}(K_2)$, A, B, C ……等に勵起するに要する電壓は第4表の如く計算せられる．その數は約40個あつて勵起電壓の値によく一致する．その比較は第3表に記してある．

かくして Richardson の構造電子準位は固體論から其の存在を證明せられ，且つX線吸收スペクトルの實驗に現はれる準定常狀態を以て置き換へられる．若し構造電子が存在するならば光學及びX線分光學に於ける何等かの現象に現はるべき理であるに不拘，未だその實證が無い．茲に假定せる電子帶に對し現在まだ理論から數値を與へ得ないがX線吸收スペクトルの理論と共に解決せられるであらう．

注意すべきはK吸收微細構造より電子帶を求めたことである．他の$L_{\rm II,III}$等の吸收からは測定困難なるためである．從つて電子帶に對し

第4表　Niの勵起電壓の遷移表　(單位Volt)

		$M_{\rm I}$ −104.4	$M_{\rm II,III}$ −66.0	$M_{\rm IV,V}$ −1.5	$N_{\rm I}$ +2.4	$N_{\rm II}(K_2)$ +11.8
$N_{\rm I}$	2.4	106.8	68.4	3.9	—	—
$N_{\rm II}(K_2)$	11.8	116.2	77.8	13.3	9.4	—
A	15.4	119.8	81.4	16.9	13.0	3.6
B	26.2	130.6	92.2	27.7	23.8	14.4
C	48.9	153.3	114.9	50.4	46.5	37.1
C′	70.7	175.1	136.7	72.2	68.3	58.9
D″	92.9	197.3	158.9	94.4	90.5	81.1
D	97.7	202.1	163.7	99.2	95.3	85.9
D′	115.2	219.6	181.2	116.7	112.8	103.4
E	136.5	240.9	202.5	138.0	134.1	124.7
F	167.1	271.5	233.1	168.6	164.7	155.3
G	208.7	313.1	274.7	210.2	206.3	196.9
H	249.1	353.5	315.1	250.6	246.7	237.3
I	289.4	393.8	355.4	290.9	287.0	277.6

遷移確率の差を考慮すべきである．若し自由電子帶の波動函數に對し平面波を以て充分の近似が得られる場合には遷移確率は餘り大切にならない．從つて低き自由電子帶にのみ遷移確率の影響があるものと考へる．

また Williams の實驗によれば銅單結晶面 (100) と (111) の軟X線勵起電壓は差なき故に電子波の結晶網面に於ける Bragg 反射に無關係である．結晶內電子狀態を表面狀態と內部狀態に分つに，前者は結晶表面にて波動函數振幅の極大なる狀態である．勵起電壓はこの表面狀態には無關係となる．從つて內部狀態に起因する．そのため單結晶と多結晶の勵起電壓の値に差なき事實を理解し得る．

(c) 軟X線及び二次電子發生機構を次の樣に考へる．Bohrの各電子層から自由電子帶へ勵起が起きれば元の狀態に復する際に軟X線を發し得る．また自由電子帶の電子は速度を有し固體外に逸出し得て二次電子ともなり得る．從つて自由電子帶を中介として兩種の勵起電壓の數値が一致する．

連續スペクトルの發生は入射電子が固體內自由電子帶(不占據)へ留るために生ずる．また特有X線は主に內部電子層間の遷移によつて生ずる．全X線の發生効率の中等波長に於ける實驗式は $\varepsilon=1.1ZV\times10^{-9}$ で與へられる．茲に Z は實効原子番號，V は陰極線の電壓ボルトである．この式を軟X線の場合に適用すれば實驗に合ふ．從つて 200－300V に對し入射電子の中 10^6 個に1位のものがX線を發生せしむる．その殘りは二次電子放出の起因になり，固體內に熱を生ぜしむる．軟X線發輝の低効率に對し Richardson の異常吸收を假定する必要はない．

また Richardson-Chalklin の軟X線勵起電壓 265V にて全X線量の 0.1 に當る增加率を示すことは 265V までに約10個の自由電子帶が存在し，此の各への勵起がX線を出すために全X線量の約 $\frac{1}{10}$ が新に增加する．また從つて Krefft の實驗にて二次電子の增加率も略之と同程度になる．

以上の如く自由電子帶を以て軟X線及び二次電子の量の問題も矛盾なく說明し得られる．然しこの自由電子帶は吸收微細構造の實驗から定めた故に低エネルギーのものには二重イオン化狀態も含まれるかも知れない．

(d) 銅を通過する散亂電子のエネルギー損失は Rudberg[55] により測定せられた．その値に近く Farnsworth[29] は非彈性的散亂を認めてゐる．Hamer-Singh[33] は勵起電壓を測定した．此等の値は占據電子を自由電子帶へ勵起するために生ずる．從つてX線吸收から定めた電子帶の間隔に關係がある等である．その數値は 10eV 程度であるから絶對値を正しく求むるには接觸電位差，仕事函數內部平均電位の補正を要する．第5表には之等の値に對し K 吸收微細構造から定めた電子遷移を附記した．數値の一致は極めて良好である．特有エネルギー損失は即ち自由電子帶間の電子遷移である．

第 5 表　銅の各種電壓の比較 (單位 Volt)

エネルギー損失 Rudberg	非彈性散亂 Farnsworth	勵起電壓 Hamer-Singh	遷移計算値 Hayasi	
3.4	3	3.3	$K_1\rightarrow A_1=2.2$	$K_2\rightarrow A=2.8$
6.9	6	7.9	$K_1\rightarrow A_2=7.0$	—
12.3	14	14.2	$K_1\rightarrow A=14.3$	$K_2\rightarrow B=14.4$
—	—	19.5	—	—
25.5	25	25.3	$K_1\rightarrow B=24.9$	—
34.5	—	—	—	$K_2\rightarrow C=34.2$
			$K_1\rightarrow C=39.6$	—

15 結　　言

以上の所論より軟X線現象は二次電子現象に密接なる關係を有すること，及び此等現象の核心は固體內電子帶であることを明かになし得たと思ふ．二次電子に關する說明は所論に必要な範圍に止めた．その他の多數の事實に就ては他の機會に讓る．

(1) Richardson-Bazzoni: The Excitation of Soft Characteristic X-Rays. *Phil. Mag.* **42** 1015 (1921)

(2) Kurth: Soft X-rays of Characteristic Type. *Phys. Rev.* **17** 528 (1921); **18** 99 (1921)

(3) Kurth: The Extention of the X-ray Spectrum to the Ultraviolet. *Phys. Rev.* **18** 461 (1921)

(4) Mohler-Foote: Characteristic Low Voltage X-Radiation from Arcs in Metallic Vapors *Phys. Rev.* XVIII **94** (1921)

(5) Mohler-Foote: Characteristic Soft X-Rays from Arcs in Gases and Vapors. *Sci. Pap. Bur. Standards.* **17** 491 (1922)

(6) Holweck: Recherches experimentales sur les rayons X de grande longueur d'onde. *Ann. phys.* **17** 5 (1922)

(7) Holtsmark: Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und Bor. *Physik. Z.* **23** 253 (1922)

(8) Holtsmark: Über die charakteristische Röntgenstrahlung der ersten Elemente. *Physik. Z.* **24** 225 (1923)

(9) Hughes: Characteristic X-rays from Boron and Carbon. *Phil. Mag.* **43** 145 (1922)

(10) McLennan-Clark: On the excitation of characteristic X-rays from light elements. *Proc. Roy. Soc.* A. **102** 389 (1923)

(11) McLennan: The Spectra of the Lighter Elements. *Nature* **113** 217 (1924)

(12) Boyce: Soft X-Ray from Heavy Elements Tantalum to Gold. *Phys. Rev.* **23** 575 (1924)

(13) Horton-Davies-Andrewes: On the Excitation of characteristic X-rays from certain Metals. *Phil. Mag.* **46** 721 (1923)

(14) Lukirsky: On Soft X-Rays from Carbon. *Phil. Mag.* **47** 466 (1924)

(15) Lukirsky: Über weiche Röntgenstrahlen. *Z. Physik* **22** 351 (1924)

(16) Bazzoni-Chu: Soft X-Rays from Tungsten. *J. Franklin Institute* **197** 183 (1924)

(17) Chu: Soft X-Rays from Certain Metals. *J. Franklin Inst.* **200** 615 (1925)

(18) Stuhlman: The excitation of the M Series in iron by electronic impact. *Phys. Rev.* **25** 234 (1925)

(19) Stuhlman: The Extension of the X-Ray into the ultraviolet Spectrum. *Science* **56** 344 (1922)

(20) Rollefson: Spectral Series in the Soft X-Ray Region (Iron). *Phys. Rev.* **23** 35 (1924)

(21) Lewi: Über die charakteristische Röntgenstrahlung der leichteren Elemente. *Proc. Trans. Roy. Soc. Canada* **18** III 159 (1924)

(22) Thomas; Soft X-Rays from Iron. *Phys. Rev.* **25** 322 (1925)

(23) Thomas: Soft X-Rays from Iron, Cobalt, Nickel and Copper. *Phys. Rev.* **26** 739 (1925)

(24) Compton-Thomas: Soft X-Rays; Improvements in Technique and new Results for C, Cu, and W. *Phys. Rev.* **28** 601 (1926)

(25) Andrewes-Davies-Horton: The Soft X-Ray Absorption Limits of Certain Elements. *Proc. Roy. Soc.* A **110** 64 (1926)

(26) Richardson-Chalklin: The Excitation of Soft X-Rays. *Proc. Roy. Soc.* A **110** 247 (1926)

(27) Richardson-Robertson: The Emission of Soft X-Rays from Different Elements. *Proc. Roy. Soc.* A **115** 280 (1927)

(28) Richardson-Chalklin: The Excitation of Soft X-Rays II. *Proc. Roy. Soc.* A **119** 60 (1928)

(29) Farnsworth: Secondary Electron Current as a Function of Crystal Structure. *Phys. Rev.* **31** 419 (1928)

(30) Krefft: Critical Primary Velocities in the Secondary Electron Emission of Tungsten. *Phys. Rev.* **31** (1928) 194; *Ann. Phys.* **84** 639 (1927)

(31) Richardson: The emission of secondary electrons and the excitation of soft x-rays. *Proc. Roy. Soc.* A **119** 531 (1928)

(32) Rudberg: The Energy of Photo-electrons produced by Soft X-Rays. *Nature* **119** 704 (1927)

(33) Hamer-Singh: Critical Potentials from Copper, Iron. *Phys. Rev.* **29** 901, 608 (1927) (A)

(34) Richardson-Chalklin: The soft x-ray levels of iron, cobalt, nickel and copper. *Proc. Roy. Soc.* A **121** 218 (1928)

(35) Davies: The photo-electric properties of some metals in the soft x-ray region. *Proc. Roy. Soc.* A **119** 543 (1928)

(36) Rudberg: Some remarks concerning the Production and Absorption of Soft X-rays and Secondary Electrons. *Proc. Roy. Soc.* A **121** 421 (1928)

(37) Simons: The X-Ray Emission of Electrons from Metal Films with Special Reference to the Region of the Absorption Limit. *Proc. Phys. Soc. London* **37** 58 (1924-25)

(38) Rudberg: The Velocity Distribution of Photoelectrons produced by Soft X-Rays. *Proc. Roy. Soc.* A **120** 385 (1928)

(39) Andrewes-Davies-Horton: Critical Potentials for Soft X-Ray Excitation. *Proc. Roy. Soc.* A **117** 649 (1927)

(40) Bandopadhyaya: Photoelectric Effect of Soft X-Rays. *Proc. Roy. Soc.* A **120** 45 (1928)

(41) Richardson-Andrewes: Soft X-Rays from Crystal Faces. *Nature* **123** 218 (1929)

(42) Ramachandra Rao: Soft X-Rays from a Single Nickel Crystal. *Nature* **123** 218 (1929)

(43) Richardson-Robertson: The Emission of Soft X-Rays by Different Elements at Higher Voltage. *Proc. Roy. Soc.* A **124** 218 (1929)

(44) Davies: The Soft X-Ray Emission from Various Elements after Oxydation. *Proc. Roy. Soc.* A **124** 268 (1929)

(45) Nakaya: On the Emission of Soft X-Rays by Different Elements with Reference to the Effect of Adsorbed Gas. *Proc. Roy. Soc.* A **124** 616 (1929)

(46) Ray-Mazumdar: Ursprung der weichen Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen. *Z. Physik* **53** 646 (1929)

(47) Chalklin: The Soft X-Rays of Manganese. *Phil. Mag.* **9** 847 (1930)

(48) Rudberg: Soft X-rays and Secondary Electrons. *Kungi. Svenska Vetensk. Handl.* III **7** 112 (1929)

(49) Davies-Horton-Blundell: Critical Potentials for the Excitation of Soft X-Rays from Iron. *Proc. Roy. Soc.* A **126** 661 (1930)

(50) Richardson-Andrewes: A comparative Study of the Excitation of Soft X-Rays from Single Crystal Surfaces and from Polycrystalline Surfaces of Graphite and Aluminium. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 1 (1930)

(51) Richardson-Ramachandra Rao: The Excitation of Soft X-Rays from a Polycrystalline Metal Surfaces. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 16 (1930)

(52) Richardson-Ramachandra Rao: The Excitation of Soft X-Rays from a Single Crystal Face of Nickel. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 37 (1930)

(53) Ramachandra Rao: Total Secondary Electron Emission from Polycrystalline Nickel. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 41 (1930)

(54) Ramachandra Rao: Total Secondary Electron Emission from a Single Crystal Face of Nickel. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 57 (1930)

(55) Rudberg: Characteristic Energy Losses of Electrons Scattered from Incandescent Solids. *Proc. Roy. Soc.* A **127** 111 (1930)

(56) Richardson: The Emission of Secondary Electrons and the Excitation of Soft X-Rays. *Proc. Roy. Soc.* A **128** 63 (1930)

(57) Rupp: Über selektive Absorption und Reflexion langsamer Elektronen an Metallen. *Z. Physik* **58** 145 (1929)

(58) Rupp: Über einen Zusammenhang der Elektroneninterferenzen mit der weichen Röntgenstrahlung. *Naturwissenschaften* **18** 880 (1930)

(59) Skinner: Bemerkung zu dem Experiment von Herrn Rupp betreffend einen Zusammenhang zwischen Elektronenmaxima und der Emission weicher Röntgenstrahlung. *Naturwissenschaften* **18** 1097 (1930)

(60) Skinner: The Excitation Potentials of Light Metals I. Lithium. *Proc. Roy. Soc.* A **135** 84 (1932)

(61) Skinner: The Excitation Potentials of Light Metals II. Beryllium. *Proc. Roy. Soc.* A **140** 277 (1933)

(62) Williams: Soft X-Rays from (100) and (111) Face of Copper Single Crystals. *Phys. Rev.* **44** 610 (1933)

(63) Ramachandra Rao: The Efficiency of Secondary Electron Emission. *Proc. Roy. Soc.* A **139** 436 (1933)

(64) Haworth: The Energy Distribution of Secondary Electrons from Molybdenum. *Phys. Rev.* **48** 88 (1935)

(65) Haworth: The Energy Distribution of Secondary Electrons from Columbium. *Phys. Rev.* **59** 216 (1936)

(66) 林 威：軟X線の勵起電壓と二次電子，物理學講演集 (1) 160 (1941)；金屬によるX線の發輝と吸收 科學 第12卷5號 167 (1942)

(67) J. Bell: The Emission of Electrons from Tungsten and Molybdenum under the Action of Soft X-Rays from Copper. *Proc. Roy. Soc.* A. **141** 641 (1933)

(68) S. Ramachandra Rao: Soft X-Rays and photoelectrons from Nickel at different Temperatures. *Proc. Roy. Soc.* A. **159** 283 (1937)

〔講　義〕

X 線 分 光 學（其の二）

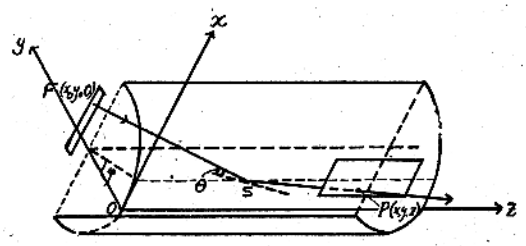
大阪帝國大學理學部　澤 田 昌 雄

（昭和十七年六月四日受領）

12. 圓筒結晶に依り反射せるX線の通路

第 15 圖に於て，結晶を圓筒狀に彎曲せしめ，その圓筒の母線を z 軸とし，この母線を通る切平面上に z 軸に直角に x 軸を定め，x, z 兩軸の交點 O を通り圓筒の中心軸に直交する直線を y 軸と選ぶ．

第 15 圖



圖に於ける $F(x_0, y_0, o)$ に發生源があるとき *圓筒結晶面の任意の面要素（角度 φ にて定められる）にて反射したX線の通路を求める．このためには第七節と全く同樣な作圖を行ひ，$\frac{\alpha}{2}$ を今の場合 φ と書換れば，(7.1) より (7.5) に相當する式として

$$R_1=R(1-\cos\varphi)-x_0\sin\varphi+y_0\cos\varphi \quad (12.1)$$

$$R_2=R(1-\cos\varphi)-x\sin\varphi+y\cos\varphi \quad (12.2)$$

$$\cot\theta'=-\frac{-x_0\cos\varphi+(R-y_0)\sin\varphi}{R_1}=\frac{-x\cos\varphi+(R-y)\sin\varphi}{R_2} \quad (12.3)$$

$$\cot^2\theta=\cot^2\theta'+\cot^2\theta_1 \quad (12.4)$$

$$z=(R_1+R_2)\cot\theta_1 \quad (12.5)$$

を得．今 (12.3) の R_1 及び R_2 に (12.1) 及び (12.2) の値を夫々代入して，x を y, x_0, y_0, φ の函數として求むれば

$$x=-\frac{(y-R)\{R\sin\varphi+x_0\cos2\varphi+(y_0-R)\sin2\varphi\}+R\{x_0\cos\varphi+(y_0-R)\sin\varphi\}}{R\cos\varphi-x_0\sin2\varphi+(y_0-R)\cos2\varphi}. \quad (12.6)$$

上式及び (12.1) (12.2) (12.4) 及び (12.5) より

$$z=\frac{\{(y-R)+2R\cos\varphi-x_0\sin2\varphi+(y_0-R)\cos2\varphi\}}{R\cos\varphi-x_0\sin2\varphi+(y_0-R)\cos2\varphi}\sqrt{\{R-x_0\sin\varphi+(y_0-R)\cos\varphi\}^2\cot^2\theta-\{x_0\cos\varphi+(y_0-R)\sin\varphi\}^2} \quad (12.7)$$

を得 (12.6) 及び (12.7) は求むる彎曲結晶による反射後のX線の通路を表す式である．

13. 圓筒結晶を用ひ，細隙と乾板とをその中心軸上に置く方法[1]（Hámos の分光法）

Hámos は彎曲結晶の反射面が圓筒の表面の一部分を形成して居つて，この圓筒（半徑R）の軸上の一點をX線が通過するときは，その點を通るX線は結晶格子の彎曲表面に照角 θ で入射せば，再び反射後軸上の一點に集中すると云ふ事實，即ち點狀の發生源を出たX線を再び點狀に集中せしむる Gouy[2] の原理を用ひる分光器を設計した．

Hámos の分光器に於ては，第15圖にて，細隙の中心線を x 軸に平行に $y_0=R$ の位置に置き，細隙の間隙を無視し，且記錄すべき乾板を xz 平面に平行に且圓筒の軸を含むものとせるにより，(12.6) (12.7) の兩式にて $y=y_0=R$ と置けば，細隙の任意の點 x_0 より出で，結晶面要素 φ にて反射したX線の乾板上の像の位置 (x, R, z) は次の如くなる．

$$x=-\frac{Rx_0}{R-2x_0\sin\varphi} \quad (13.1)$$

$$z=\frac{2(R-x_0\sin\varphi)}{R-2x_0\sin\varphi}\times\sqrt{(R-x_0\sin\varphi)^2\cot^2\theta-x_0^2\cos^2\varphi} \quad (13.2)$$

今彎曲結晶の半徑 R に比して細隙の長さ餘り大きくない場合は $\frac{x_0}{R}$ の高次冪を無視し得るから，上の二式は簡單となる．先づ (13.1) は

$$x=-x_0-2\sin\varphi\,\frac{x_0^2}{R}. \quad (13.3)$$

1) L. v. Hámos : *Ann. Physik.* : **17** 716 (1933) ; **19** 252 (1934)

2) G. Gouy : *Ann. phys.* : **5** 241 (1916)

次に (13.2) は

$$z=2R\cot\theta\left(1-\frac{x_0}{R}\sin\varphi\right)\left(1-\frac{2x_0}{R}\sin\varphi\right)^{-1}\left(1-\frac{2x_0}{R}\sin\varphi+\frac{x_0^2}{R^2}\sin^2\varphi-\frac{x_0^2\cos^2\varphi}{R^2\cot^2\theta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\fallingdotseq 2R\cot\theta\left(1-\frac{x_0}{R}\sin\varphi\right)\left(1+\frac{2x_0}{R}\sin\varphi+\frac{4x_0^2}{R^2}\sin^2\varphi\right)\times$$
$$\left\{1-\frac{1}{2}\left(\frac{2x_0}{R}\sin\varphi-\frac{x_0^2}{R^2}\sin^2\varphi+\frac{x_0^2\cos^2\varphi}{R^2\cot^2\theta}\right)+\frac{\left(\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)}{2!}\left(-\frac{2x_0}{R}\sin\varphi\right)^2\right\}$$

$$\fallingdotseq 2R\cot\theta\left(1-\frac{x_0}{R}\sin\varphi\right)\left(1+\frac{2x_0}{R}\sin\varphi+\frac{4x_0^2}{R^2}\sin^2\varphi\right)\left(1-\frac{x_0}{R}\sin\varphi-\frac{x_0^2}{2R^2}\frac{\cos^2\varphi}{\cot^2\theta}\right).$$

となり従つて z は近似的に

$$z=2R\cot\theta\left[1+\left\{\left(1+\frac{1}{2\cot^2\theta}\right)\sin^2\varphi-\frac{1}{2\cot^2\theta}\right\}\frac{x_0^2}{R^2}\right]. \qquad (13.4)$$

彎曲結晶の中心部分より求むるものは(13.4)式に於て $\varphi=0$ とおけば

$$z=2R\cot\theta\left[1-\frac{1}{2\cot^2\theta}\cdot\frac{x_0^2}{R^2}\right] \qquad (13.5)$$

となり，細隙より發射するX線の像は乾板上に抛物線の像を與へる．而して結晶の他の部分より反射せるものも，この像に近く現はれる抛物線でそれ等の頂點は共通であつて，互に重疊して新月の形の像となる．結晶の開角 φ による誤差（非點收差）は

$$\Delta z=2\cot\theta\left(1+\frac{1}{2\cot^2\theta}\right)\sin^2\varphi\frac{x_0^2}{R} \qquad (13.6)$$

$$\Delta x=-2\sin\varphi\frac{x_0^2}{R}. \qquad (13.7)$$

即ち上式より $\frac{\sin\varphi\cdot x_0}{R}$ の値で抛物線よりの偏りが決定出來る．

彎曲結晶の開角が大きく半徑が小で，細隙が長い程像の歪は大となる．

14. Bragg-de Broglie の方法と Hámos の方法とを併用する分光法（Kunzl[3] の分光法）

Kunzl は第3節の Bragg-de Broglie によつて與へられた集光の條件即ち細隙とフヰルムとは同一の集光圓筒にある條件と，前節の Hámos の集光の方法とを巧に結び付けた．Hámos の方法に於ても結晶と細隙との距離に等しい距離だけ結晶より離れた點に綺麗な像を得る譯であるから當然この二つの方法は組合せ得るのである．今 Bragg-de Broglie の集光圓筒の中心軸に接するやうに，彎曲結晶を置き，この際彎曲結晶の母線は Bragg-de Broglie の集光圓筒の中心軸に垂直で，且發生源又は細隙を通過するやうに置く．この彎曲結晶の半徑を R_H とせば集光圓筒の半徑 r_H とは，照角 θ のときに

$$R_H=r_H\sin\theta \qquad (14.1)$$

の關係にある．

反射像は假令細隙が結晶の曲率中心軸より少し外れて居るときも，今の場合 Bragg-de Broglie の集光條件が滿足されて居るときは大變綺麗なスペクトルを得るので，本法では Bragg-de Broglie の方法と同樣にこの彎曲結晶をある角度の範圍內廻轉せしむることが可能である．

勿論波長域が非常に異るときは，本法では結晶の反射面の曲率半徑を波長 λ に應じて變化せしめなければならぬ．即ちこの關係は (14.1) 式と Bragg の反射式

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

より θ を消去して求められるので，結晶面の曲率半徑は

$$R_H=r_H\frac{n\lambda}{2d} \qquad (14.2)$$

の樣に波長に比例する．併し，曲率半徑 R_H は實際に於ては連續的に變化せしめる必要はないので，この半徑 R_H に對して細隙の像が鮮銳であれば，この R_H より求められる波長の附近の可成り廣い範圍で立派なスペクトル線を短時間に得ることが出來る．

15. 二個の結晶を用ふる方法（二重結晶分光法）

二つの結晶を行列に用ひて，一度分光せるスペクトルを更に第二の結晶にて分光せしむることは照角の絶對値を精密に測るに適して居る．只一個の結晶を用ふるものに比して，優れて居る點は一般にスペクトル線を二本に分離して認めらる程度を定める分解能が大であることにあり，第一の結晶が入射X線を擇り分けるためで，入射X線の中の一定波長のものは結晶を離れるときは平行なX線となつて居る．

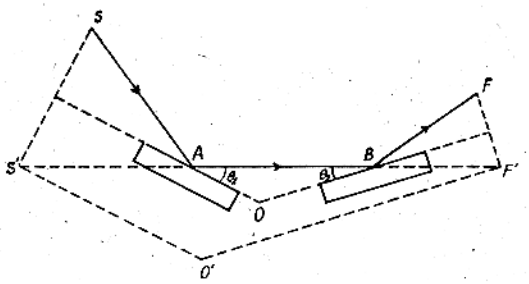
二つの結晶を用ひた裝置は以前單一結晶のX線

3) M. V. Kunzl : *Compt. rend.* **201** 656 (1935)

を反射しうる割合即ち反射能を定めるために用ひられたが，近頃は分解能が大なることが必要の際に多く用ひられて，スペクトル線の構造が研究された．

二重結晶分光法の理論は多くの人々[4]に依つて研究された．次に Spenser によつて論じられた幾何學的の點につき述べる．

第 16 圖



第16圖に於て，S を發生源とし，波長 λ の X 線が結晶 A 及 B で反射されて，その通路を $SABF$ とする．一般に第一及び第二の結晶によつて反射されるスペクトルの次數を n_1 及 n_2 とすれば

$$n_1\lambda=2d\sin\theta_1$$
$$n_2\lambda=2d\sin\theta_2$$

の關係があり，上式より波長 λ を消去すれば

$$\frac{n_1}{\sin\theta_1}=\frac{n_2}{\sin\theta_2} \qquad (15.1)$$

O は二つの結晶面の交りである．三角形 OAB に於て正弦の法則より

$$\frac{OB}{\sin\theta_1}=\frac{OA}{\sin\theta_2} \qquad (15.2)$$

(15.1) (15.2) より

$$\frac{OB}{OA}=\frac{n_1}{n_2}. \qquad (15.3)$$

種々の波長に對して發生源 S の位置を變化せしめて常に結晶 A の同一點 A に入射せしむるものとす．若し結晶 B を軸 O の周りに廻轉せしめると OA は一定である限り (15.3) 式によつて OB も亦一定の長さとなり，X線は結晶 B の同一點 B に入射する．即ち A を通るX線は必ず B を通るから二點 A 及 B は共軛焦點と云ふ．

このやうな結晶の位置をもつた型の裝置を Spenser は“萬能”分光計と呼んだ．0 より $\frac{2d}{n}$ 迄のすべての波長を，結晶を再調整せずに研究出來るからである．

次に發生源を固定すればX線の結晶への入射點 A 及 B は結晶面の定點ではなくなる．上圖に於て S' を發生源 S の結晶面 A に對する鏡像とすれば，$S'AB$ の如きX線が S' よりすべての方向に放射することゝなるが，結晶面と角 θ をなす任意の方向には一定波長のもののみが反射せられ，他の波長のものは結晶に吸收せられる．今結晶 B の廻轉軸を O' に移轉せしめる．玆に O' は S' を通り結晶 A に平行な直線上の任意の一點である．$O'F'$ を結晶 B に平行に引いて，$S'B$ との交點を F' とする．F は F' をその鏡像とするやうな點である．二つの三角形 AOB と $S'O'F'$ とは相似で (15.3) の關係より

$$\frac{O'F'}{O'S'}=\frac{n_1}{n_2} \qquad (15.4)$$

點 A, B に就て考へたと同樣な推理で，S' 及 F' 兩點は虛の共軛焦點であり，S より來る任意のX線は F を通らなければならぬから S 及 F は實の共軛焦點である．この關係は次のやうな模型を作ればよく了解される．今 S, S' 及 A を含む固定平面を作り，これに對して F, F' 及 B を含む第二平面を作り，後者を前者に對して軸 O' の周りに廻轉せしめる．S' 及 F' の間に糸を引張れば，この糸は，兩結晶間のX線の通路を示し從つて容易に實際のX線の通路を求め得る．今 S をX線の發生源とすれば，F には例へば電離槽の小さな窓をおけばよい．この裝置ではX線は窓を橫切つて動くことはないので，窓は發生源と同程度に狹く出來るのである．勿論 F なる點以外におく細隙は當然一層擴げておかねばならぬ．

16. 二重分光法にて同一次數の反射の場合

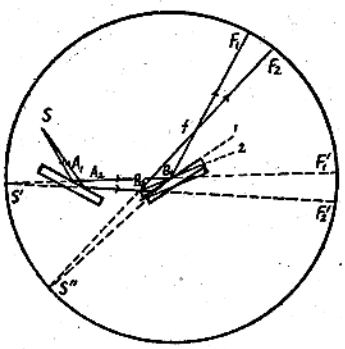
さて實際には同一の次數の反射を用ふるからこの場合 OA は OB に等しく，O' は空間中任意に選び得るが，次に二つの型について考察する．

(i) 第一の型のものは，第 17 圖のやうに廻轉軸が第二結晶 B の中心 B_1 にある．若しも，F_1, F_1' 及び結晶 B を含む平面を時計の方向に $2\Delta\theta$ 廻轉せしむれば，F_1 及 F_1' はこのとき F_2 及 F_2' なる新しい位置を占める．直線 $S'F_2$

4) M. Schwarzschild : *Phys. Rev.* **32** 162 (1928) ; M. v. Laue : *Z. Physik* **72** 472 (1931) ; R. C. Spenser : *Phys. Rev.* **38** 618 (1931) ; L. P. Smith : *Phys. Rev.* **46** 343 (1934)

より新しい入射點 A_2, B_2 が判り，反射X線 B_2F_2 は最初の反射X線 B_1F_1 とは f で交る．f は空間に固定された實の焦點であることが次のやうにして證明出來る．三角形 B_1B_2S' の結晶面 B_1 B_2 に對する鏡像をとれば S'' は S' の像で，$S''B_2f$ は一直線となる．三角形 B_1B_2S'' に於て

第 17 圖



$$\frac{B_1f}{\sin\Delta\theta}=\frac{B_1S''}{\sin 3\Delta\theta} \qquad (16.1)$$

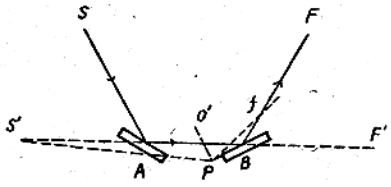
さて $B_1S''=B_1A_1+A_1S$ にして軸 B_1 より發生源 S 迄のX線の通る距離を L とせば (16.1) より

$$B_1f=\frac{\sin\Delta\theta}{\sin 3\Delta\theta}L\fallingdotseq\frac{L}{3}. \qquad (16.2)$$

即ち S よりのすべてのX線は一點 f に集る．この f は軸より發生源迄の X 線の通る距離の約 $\frac{1}{3}$ である．f は空間に固定した焦點で，F は結晶と共に動く焦點である．

(ii) 第二の型は Spenser[5] の所謂「萬能」型のもので，第18圖 の如く廻轉軸 O' が二つの結晶

第 18 圖



に關して對稱に置いたものである．結晶 B は O' の周りに廻轉するが，結晶自身の平面中の瞬間的の廻轉軸は O' よりの垂線の足 P にある．(16.2) 式によつて Pf の距離は $S'P$ の $\frac{1}{3}$ である．この「萬能」型のものの利點は次のやうである．廻轉角が如何程大でもX線は常に兩結晶の同じ部分より反射するやうに發生源を移動せしめて行へる．第一の型ではX線が一方の結晶の同一の部分で反射されたときは他の結晶の異なつた部分で反射されることになる．光の逆行可能の理より電離槽を S において，發生源は f に固定してもよく，又 F に置いたときは結晶と共に廻轉せしむればよい．

5) R. C. Spenser: *Phys. Rev.* **38** 630 (1931)

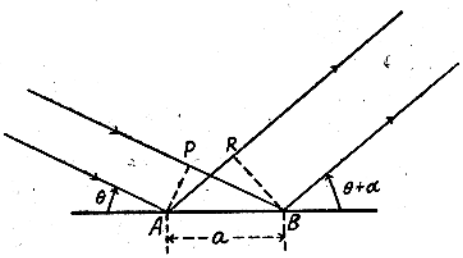
17. 廻折格子分光法

Compton 及び Doan[6] は從來光學に用ひられた平面の廻折格子によつて始めてX線スペクトルを得ることに成功した．X線は屈折率が1より小であるためによく磨かれた面から照角 θ が

$$\theta_m=\sqrt{2(1-\mu)} \qquad (17.1)$$

より小さいときに全反射をする事實を利用する．それ故にこの條件の下では廻折格子は可視光線の範圍と同樣に用ひられるので長波長のX線で普通の結晶が用ひられない時に使はれる．

第 19 圖



第19圖に於て平面廻折格子の反射面は AB に沿つて居る．a を格子常數とす．圖には照角 θ にて入射し，照角 $\theta+\alpha$ で廻折するものを二本だけ示した．干渉の最大强度を與へる條件は上の二つの行路差が波長の整數倍であることで

$$n\lambda=PB-RA=a\{\cos\theta-\cos(\theta+\alpha)\}. \qquad (17.2)$$

上式にて n が負となる場合は，廻折線が廻折格子面と照角 θ で直接反射したものとの間にあるときである．即ち (17.2) に於て n が負號のときは α も亦負號をとるやうに選べばよい．(17.2) 式は

$$n\lambda=2a\sin\frac{2\theta+\alpha}{2}\sin\frac{\alpha}{2} \qquad (17.3)$$

となり，α 及 θ は小であるときは

$$n\lambda=a(a\theta+\frac{1}{2}a^2), \qquad (17.4)$$

6) A. H. Compton, R. L. Doan: *Proc. Nat. Acad. Sc.* **11** 598 (1925)
N. Carrara, *Il Nuovo Cimento* **1** 107 (1924)

によつて算出して充分である．

廻折格子の場合X線は一般に平行ではないので嚴密には[7]（17.1）式は

$$n\lambda=a\{\cos\theta-\cos(\theta+\alpha)\}\left(1+\frac{3L^2}{20\{(\theta+\alpha)^2-\theta^2\}}\left[\frac{(\theta+\alpha)^2}{l_2^2}-\frac{\theta^2}{l_1^2}\right]\right)\quad(17.5)$$

としなければならない．茲に L は廻折格子の長さ，l_1 は幾何學的點狀の發生源より廻折格子の中心迄の距離，l_2 は廻折格子よりスペクトル線迄の距離である．l_1 が l_2 に等しくないときは，補正の項はスペクトル中の各線及び次數で異なり，正又は負となる．焦點より出たX線が廻折格子の中心を通り，それに垂直な平面より h の高さに入射するときは，これによる波長の誤差は

$$n(\lambda'-\lambda)=\frac{a}{2}\left(\frac{\theta^2h^2}{2l_1^2}-\frac{(\theta+\alpha)^2h'^2}{2l_2^2}\right)\quad(17.6)$$

$h+h'$ は發生源上寫眞乾板上の像の高さである

以上は平面廻折格子に就て述べたが，勿論凹面廻折格子も照角 θ を全反射の範圍内にとつて用ひられるのである．

第二章　X線分光器の性能

18. 緒　　言

X線スペクトルを得るには第一章に述べた如き各種の分光方法があるが，これらの原理によつて製作されたX線分光器を使用する際にその分光器の一般の性質を知らなければならぬ．この性質の中以下その分散能と分解能並びに明かるさに關して各種の分光原理による主なるものに就て述べ，それらを比較しやう．

19. X線分光器の明かるさに就て

分光器の明かるさを決定するには，その定義は二つに分類しなければならぬ．その一は結晶を靜止せしめた際に，スペクトルの只一定箇所に於ける明かるさである．これを**局所的明かるさ**と稱し單位の角度に對する強度であらはし，他は同時的に結像する角度の範圍を乘じたものでこれを**全體的明かるさ**と呼ぶ．

1.　局所的の明かるさも全體的の明かるさも，對陰極より寫眞乾板迄のX線通路の長さ a に逆比す．

2.　局所的及び全體的の明かるさは共に同時にX線を反射する結晶片の幅 o に比例する．これは平面結晶の場合は細隙の幅 s 又は双と結晶面との間隙 s によつて定まり，Bragg の場合には $s\cot\theta$，Seemann の場合には $2s\cot\theta$ である．凹面結晶の場合には，結晶面の幅にて定まる．

3.　同時に結像される角度の範圍は，發生源を視準軸即ち平面結晶法の場合は細隙又は双，凹面結晶法では，結晶とローランド圓との接觸點より見た角度に比例するので，近似的に發生源を視準軸との間の距離 b に逆比す．

上記三つの點を考へに入れるとX線分光裝置の幾何學的强度は結晶の反射能及びX線發生源の狀態同一なれば，局部的の明かるさ i は

$$i\propto\frac{o}{a}\quad(19.1)$$

全體的の明かるさ I は

$$I\propto\frac{o}{ab}\quad(19.2)$$

にて定められる．

20. Bragg-de Broglie 法と Seemann の双法及凹面曲結晶法の明かるさの比較

この際視準軸と寫眞乾板迄の距離を何れも 20 cm とし，スペクトル線の幾何學的の幅は乾板上 0.05mm に出ることを必要條件とする．然るときは，利用すべき結晶面の大さは平面結晶の場合には Bragg-de Broglie 法及 Seemann 法は共に $0.05\cot\theta$ となるやうに細隙の幅を適當に選ぶ必要がある．Bragg 氏の場合乾板が反射X線に直交するとき細隙の幅は 0.05mm，Seemann の双法では，乾板が結晶面に直角の位置を占め結晶中へのX線の侵入を無視すれば，0.025mm と定めなければならない．Johann 氏等の凹面結晶法の場合には幾何學的に 0.05mm の幅のX線スペクトルを得るには（5.7）式より利用すべき結晶面の大さを定められる．この際視準軸と寫眞板迄の距離を與へられた 20cm とするには，例へば $\theta=30°$ とするとき 10cm の半徑の分光器を用ふればよく，この際には $o=6.8$mm となる．上述の如き三つの異なる分光器の明かるさを比較すれば，次表の如くなる．

7) H. E. Stauss : *Phys. Rev.* **34** 1601 (1929)

分光方法	o	a	b	$i\cdot10^{-3}$	$I\cdot10^{-5}$
Bragg-de Broglie法	0.09	215	15	4.2	28
Seemann の双法	0.09	240	40	3.8	9.4
彎曲凹面結晶法	6.8	200	200	340	170

21. Hámos の圓筒分器と Bragg-de Broglie の分光器との明かるさの比較

Braggの集光法では時間的に同一の波長を同一點に結像せしむるのである．Hámos の方法及その他の彎曲結晶法の集光とは，之に反して眞の集光法で，すべての波長は同時に一點に集注するのである．それ故に先づ Hámos と Bragg 等の方法を比較するには，同時に一つの像を形成するために役立つ X 線の立體角を考察しなければならぬ．この場合勿論二つの結晶面は何れも同一の反射能を有し，X線の發生源は相當の面積を持てるものとする．波長 λ のものを反射するX線の立體角は二つの成分よりなり，一方は分散の方向に他はそれに直角な方向である．

兩方法共に分散の方向の性分は細隙の幅及模細工となつた結晶の性質によるもので，今は垂直の方向に擴がつて居る立體角の性分のみを考察する．

Hámos の分光器の場合にはこの値を W_H とすれば

$$W_H=\frac{2R\cdot\varphi}{\frac{R}{\sin\theta}}=2\varphi\cdot\sin\theta. \qquad (21.1)$$

Bragg-de Broglie の分光器に於ては，X線分散の方向に直角な立體角の成分を W_B とせば，第20圖より求められる．平面結晶 C に依り照角 θ にて反射し，乾板上の一點 P に同時に集るX線は，P' を P の結晶面 C に關する鏡像としたとき，PP' を軸として PC を母線とする圓錐上にある．今 $P'C$ を母線とし PP' を軸とする圓錐は P に集中する反射前のX線の通路を定める．この圓錐の方程式は $P'P$ を x 軸，結晶表面上に y 軸，圖面に垂直に z 軸を選べば

$$-x^2\cot^2\theta+y^2+z^2=O \qquad (21.2)$$

今新しく細隙 S の面と圖面との交線を X 軸に，これに細隙の左端を通り，細隙の面に垂直に Y 軸を選べば，圓錐の方程式は

$$-(X\cos\theta+Y\sin\theta+2R_B\sin\theta)^2\cot^2\theta+$$
$$(X\sin\theta+Y\cos\theta+2R_B\cos\theta)^2+Z^2=0 \qquad (21.3)$$

茲に R_B は分光器の半徑である．

となる．細隙を含む面とこの圓錐との交線は上式にて $Y=0$ とおけば

$$\sin^2\theta Z^2-\cos2\theta X^2-2R_B\sin2\theta X=0 \qquad (21.4)$$

となり，(21.4) 式は $\theta<\frac{\pi}{4}$ なるときは双曲線である．細隙の幅を s なるときこの曲線より切りとる高さの半分を h とすれば，これは (21.4) 式に於て $X=s$ としたときの Z 座標の値であつて次の如くなる．

$$h=2\sqrt{R_B\cdot s\cdot\cot\theta} \qquad (21.5)$$

從つて P に集るX線は，その鏡像 P' に集るX線束に等しいから，Q に集るX線の形成する最大の立體角 W_B は

$$W_B=\frac{2h}{2R_B}=2\sqrt{\frac{s}{R_B}\cot\theta} \qquad (21.6)$$

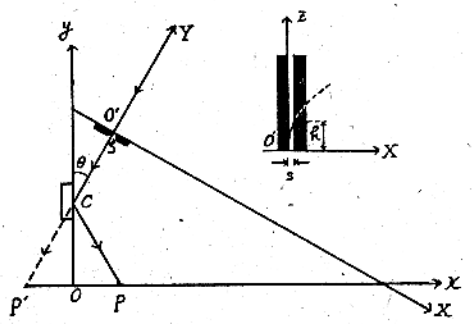
(21.1) 及 (21.6) より

$$\frac{W_H}{W_B}=\varphi\cdot\sin\theta\cdot\sqrt{\frac{R_B}{s}\tan\theta} \qquad (21.7)$$

茲に φ は角度をラヂアンにて表せるものである．(21.7) 式より Hámos の分光器は Bragg 等のものに比して照角 θ が大なるとき比較的強度比は大となる．即ち Hámos の分光器を用ふるには出來る限り格子常數 d の小なるものを採用せば有利である．

實際には Bragg 等の場合に分光器の半徑が大で發生源が小であれば (21.6) 式の W_B の値迄達せない場合が生ずるから Hámos の場合が尙一層明かるいこととなる．

第 20 圖



22. X線分光器の分散能

入射X線が廻折した角 θ と波長 λ に關係した

$\frac{d\theta}{d\lambda}$ なる量，即ち波長の變化に對して入射X線のフレの角の變化の割合を**分散** D と定義されて居る．分散の大なるもの程分光器として性能がよいこととなる．分光器の性能を比較する時にはスペクトル寫眞上の距離を s とすれば單位の長さについての波長差即 $\frac{\Delta\lambda}{\Delta s}$ を分散と呼ぶときもあるがこの場合その數が大なる程分散能は小さいこととなるから不合理であるが，この量の方が實用上便利な際がある．

次にこの $\frac{\Delta\lambda}{\Delta s}$ なる量を二三の分光器に就て比較する．

23. Bragg-de Broglie 方法の分散

R_B を Bragg の分光器の半徑とし，フヰルム上の距離を x_B とすれば Bragg の式は

$$\lambda=\frac{2d}{n}\sin\frac{x_B}{2R_B}$$

$$\therefore\quad \frac{\Delta\lambda}{\Delta x_B}=\frac{d}{n.R_B}\sqrt{1-\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2} \tag{23.1}$$

θ が小なる場合は，1 に對して $\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2=\sin^2\theta$ は無視して

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_B}=\frac{d}{n.R_B}. \tag{23.2}$$

24. Seemann の双法の分散

乾板を結晶面の延長に垂直に立て，双と乾板の距離を R_S とし，結晶面の延長と乾板との交る點より，スペクトル線迄の距離を測り x_S とすれば

$$x_S=R_S\tan\theta. \tag{24.1}$$

故に $$\Delta x_S=R_S\frac{1}{\cos^2\theta}\Delta\theta. \tag{24.2}$$

Bragg の式より

$$2d\cos\theta\Delta\theta=n\Delta\lambda. \tag{24.3}$$

(24.2) 及 (24.3) より

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_S}=\frac{2d}{nR_S}.\cos^3\theta=\frac{2d}{nR_S}\left[1-\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}. \tag{24.4}$$

角 θ が小なるときは

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_S}=\frac{2d}{nR_S}. \tag{24.5}$$

25. Hámos の圓筒結晶法の分散

この場合は圓筒の軸及び細隙を含む平面上に乾板があり，細隙よりスペクトル線迄の距離を x_H とすれば，(13.5) に於て $x_D=O$ とおき，結晶の曲率半徑を R_H とせば

$$x_H=2R_H\cot\theta \tag{25.1}$$

$$\Delta x_H=-2R_H\frac{1}{\sin^2\theta}\Delta\theta. \tag{25.2}$$

上式と (17.5) より

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_H}=-\frac{d\cos\theta\sin^2\theta}{nR_H}.=-\left(\frac{n}{2d}\right)\times\frac{\lambda^2}{2R_H}\sqrt{1-\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2}. \tag{25.3}$$

26. Bragg-de Brogile 廻轉結晶法と Seemann 双法との分散の比較

兩者共に照角 θ の小なる場合の $\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_B}$ と $\frac{\Delta\lambda}{\Delta x_S}$ とを比較せば (23.2) 及び (24.5) より同じ分散能を得るには

$$R_S=2R_B \tag{26.1}$$

となり，Seemann の双法の際は結晶よりの距離は二倍大にとらねばならぬ．然し Seemann の方法では何れも發生源を結晶に接近して置き得るから同一の分解能を得るに大した不利はない．

27. Hámos の圓筒結晶法と Bragg-de Broglie 法と分散の比較

同一の分散能を得る條件は (23.1) 及 (25.3)の右邊を等置して

$$R_B=\left(\frac{2d}{n\lambda}\right)^2R_H=\frac{R_H}{\sin^2\theta}. \tag{27.1}$$

然るに細隙より乾板迄の距離は Bragg-de Broglie の場合は $l_B=2R_B$ にして，一方 Hámos の場合は l_H とすれば

$l_B=\frac{2R_H}{\sin\theta}$ なれば，これらの夫々の R_H, R_B を (27.1) 式に代入すれば

$$l_B=\frac{l}{\sin\theta}. \tag{27.2}$$

即ち照角 θ のとき同一の分散能を與ふるにはX線の細隙よりの通路は Hámos の場合は Bragg の場合の距離の $\sin\theta$ 倍だけ短くなり，分光器はそれだけ明かるくなる．

28. 二重結晶分光法の分散能[8]

この分光法に於ては二個の結晶 A 及 B を用ふるので，A 及 B が反射するスペクトル線の次數 n_A, n_B でそれらの位置を (n_A, n_B) と規定するのが便利である．これらに相當する照角を夫々 θ_A 及 θ_B とする．n_A の附號は常に正と假定

8) S. K. Allison, J. H. Williams : *Phys. Rev.* **35** 149 (1930)

すれば n_B の附號は次のやうに定めた．若しも結晶 B がそれに入射する一定波長の反射の位置が B を 90° より小さな角度だけ廻轉せしめて B の反射面を A の反射面に平行にし得て，然も與へられた波長がこの平行の位置で反射しうるなればこの n_B を負と規約する．若しも 90° 以上廻轉して上述の平行の位置に持來ることが出來るときは n_B を正と定める．例へば第18圖の位置は (n, n') で示される．この次數の規約に從へば，二重分光裝置の分散度 D は

$$D=\frac{d\theta_B}{d\lambda}=\frac{n_A}{2d\cos\theta_A}+\frac{n_B}{2d.\cos\theta_B} \tag{28.1}$$

と書き得る．上式にて $d\theta_B$ はその位置にて反射するものより $d\lambda$ なる波長の範圍だけ異つた波長を反射するやうに結晶 B を廻轉しなければならぬ角度であり，d は格子常數にして，双方の結晶で同一なりとした場合である．若しも n_B の絶對値が n_A より大で n_B が負のときは，D は負となり，短波長より長波長へと結晶 B を廻轉する方向は D が正のときの逆である．(28.1) 式にて近似的に $\cos\theta_A=\cos\theta_B=1$ とおけば (n_A+n_B) は結晶を一個だけ用ひた分光器の一次スペクトルに對する分散度の增大の比をあらはす．例へば Mo Ka_1 及 Ka_2 線を $n_A=1$, $n_B=2$ の位置 (1,2) で反射せしめたとき第二の結晶での a_1 及 a_2 線の角度の開きは，只一個の結晶のものの三倍である．又 (n_A+n_B) は結晶 B の結晶 A に對する廻轉の方向を定める．即ち Mo$Ka_{1,2}$ (1,−4) の位置では分散能は (1,2) と同樣であるが，結晶 B は短波長より長波長へと廻轉するには (1,2) の場合の逆方向となる．

Allison[9] は二個以上の結晶を用ふる場合にも擴張した．

29. 廻折格子の分散能

今二つの同一の廻折格子をとつて，一方は上述の樣に廻折格子面に接する方向に，他は普通光學の場合のやうに廻折格子面に殆ど直角な角度 i にて入射せしめるとすれば，同一の波長 λ のものは夫々 a_1 及 a_2 にて廻折し，一次のスペクトルのみを考へれば，一般に

$$n\lambda=a(\sin i-\sin a_1) \tag{29.1}$$

にして，$i=90°$ とし，a_1 を小なりとすれば

$$a_1=\frac{\lambda}{a}. \tag{29.2}$$

切線的に入射する際は (17.4) にて $\theta=0$ とおき正の一次のスペクトルに就ては

$$a_2=\sqrt{\frac{2\lambda}{a}}. \tag{29.3}$$

垂直に入射する場合の分散能 D_1 は (29.2) より

$$D_1=\frac{da_1}{d\lambda}=\frac{1}{a}. \tag{29.4}$$

切線的に入射するときは (17.4) を微分して

$$D_2=\frac{da_2}{d\lambda}=\frac{n}{a\sqrt{\theta^2+\left(\frac{2n\lambda}{a}\right)}}=\frac{n}{a(a+\theta)} \tag{29.5}$$

正の一次のスペクトルでは

$$D_2=\frac{1}{\sqrt{2\lambda a}} \tag{29.6}$$

これらの諸式より切線的の場合が法線的の方法よりも上記の時には分散能は大である．

X線の場合の切線的方法に於ては分散能は波長が小なれば增大する．

(29.5) 式によれば次數が負であれば，a は負であるから分散能は負の次數のスペクトルは正の場合より大である．切線的方法の用ひられるやうなX線スペクトルの範圍では，レンズが用ひられないので，純粹の平行X線ではなく，廻折X線の强度最大値の鮮鋭度は一定波長のものに對する入射及反射線の相對的の擴りと關係がある．$d\theta$ を入射X線の擴りの角度とし $d(a+\theta)$ をば廻折 X線のものとすれば

$$(a+\theta)=\sqrt{\frac{2n\lambda}{a}+\theta^2}. \tag{29.7}$$

$$\therefore\quad \frac{d(a+\theta)}{d\theta}=\frac{\theta}{\sqrt{\frac{2n\lambda}{a}+\theta^2}}=\frac{\theta}{\theta+a}. \tag{29.8}$$

(29.8) 式より正の次數のスペクトルに對しては廻折X線の擴りは入射のものよりも小さいことを示し，負の次數にては，廻折X線は入射のものよりも鮮鋭ではない．この欠點があるため，負の次數のスペクトルは分散度は正のものよりもよいが一般に實驗に用ひられる機會は少い．

9) S. K. Allison : *Phys. Rev.* **52** 884 (1937)

〔雜　纂〕

レントゲン小傳

安藤良一

自然科學の歷史，科學者の傳記と云つたものは一と昔程前は誠に少く，些かこの方面に興味を覺えてゐるものは，日本語で書かれた書物は通んじてゐる位であつた．處がこゝ數年來，どう云ふわけか——この流行を考へるだけでも社會思潮史的意義があるだらう——飜譯，編纂を論ぜず，夥しい數の書物が流れ出てゐる．雨後の筍の譬などは食糧不足の今日では適當でない程の有樣である．こんな時にレントゲン小傳をものせば，さては「流行病」と思はれるだらう．併し雜誌が「X線」發行所が「X線懇談會」であつてみれば，この「X線」の名附親，レントゲンと云ふ人がどんな仕事をした人か位は知つてゐた方がたとへ流行でなくても惡い事ではないだらう．そんなわけでこゝに先づ小傳と二三の寫眞を揭げることにした．

Wilhelm Conrad Röntgen は 1845 年 3 月 27 日，Rheinland の Lennep に生れた．彼の父 Friedrich Conrad Röntgen は商人であり，絨布工場主であつた．母は Amsterdam 生れであつたが生粹のオランダ人ではなかつた．Wilhelm が三才の折に兩親はオランダの Apeldoorn に移つた．初等教育を了えてギムナジウムに入つた彼は，あるいたづら事件のために學校にをれなくなつた．このために彼が高等教育を受ける道が阻まれたと云ふ事はとにかく大きな痛手であつたに相違ない．1862 年高等工業學校へ入る豫備校としての工業學校へ入り，1865 年 1 月に Utrecht の大學へ入つたが，これは正規の學生としてではなかつた．こうして彼自身としては餘り氣持のよくない學生生活をせねばならない狀態になつてゐた時，Utrecht に住んでゐたスイス人で Thormann と云ふ人が，Zürich の工科大學 (Polytechnikum) の入學には試驗だけでギムナジウムの卒業證書などは必要とせぬ事を教えてくれた．些か小說的な成りゆきだが，こうして彼の前途に對して新しい希望の光がさしこんで來たのであつた．この年の 11 月，彼は Zürich で入學試驗に合格し，工科大學の機械工學科の學生になることを得た．

機械工學科を修めるのは，彼の父の職業をつぐと云ふつもりがあつたのか，オランダにゐる頃からの希望であつたらしい．

Glasser に依れば年少の頃はそんなにずばぬけて出來る生徒ではなかつたが，自然を愛し，山や野に出かけることが好きであつたと云ふ．そうした彼が風光の美しいスイスの地に學んだのだから，まじめに勉强したらしいが，山や湖の美しさにすつかり魅せられて，屢々山登りをしたり步き廻つたりした．殊に Engadin 地方は餘程氣に入つたらしく，七十をこえた年輩になつてもこの地方へ出かけて自然の美しさに浸つた．

三年の學生生活を了えて，卒業試驗に合格し，機械工學者となつて世に出た．こうした過程をへた彼であつたが，この間數學の講義を熱心に聽講し，又特に，概念的な明確さを保ち，而も嚴密さを失はぬをもつて鳴る Clausius の熱力學理論に興味を覺えて勉强したとの事である．この Clausius の講義が彼の本來の機械工學者としての道をとることを斷つて，傍系の物理學により身を立てようと志した原因となつたのだらうとは多くの人の見る處である．Röntgen はラテン語，ギリシヤ語を修めなかつた學者の一人であるとは Sommerfeld の言だが，Sommerfeld に依れば，こうした仲間の學者も少からずあて，van't Hoff, Stodola などもこの部類に入るそうである．ギリシヤ，ラテンを修めなかつた學者の筆頭に擧げられる van't Hoff と Röntgen が共にオランダに緣りがあり，Nobel 賞の第一回の受賞者であることは面白い．

技術的な應用がかつた問題と純粹に科學的な問題の價値を同じように重んじてゐたことは後年の研究にも認められ，技術者としての直觀的な研究方法はその論文や說明圖にも窺はれた．これは勿論工科の教育に影響された處が多分にあつたわけであらう．而も彼は精密な實驗的研究に對しては實に並々ならぬ熱心さで從つた．Koch

に依れば實驗裝置，測定器械に對しては特別の愛情をいだいてゐるようにふるまつた．「器械裝置は屢々人間よりも賢いものだ．器械裝置を亂暴に取扱うものは私にとつては敵だ」とも言つた．彼の行つた研究領域についての小さい疑問でも生じた場合にはまるで夢遊病者の如く，驚くべき正確さで何度も何度も繰返し，繰返し實驗を行つた．彼は助手に仕事をさせたのはたゞ裝置の組立とか，彼は紅綠色盲であつたために色の名稱の判斷を求めること位で重要な測定は必ず自分で行つた．併し弟子の研究に對してはよく批判して世話をやいた．こうした實驗態度は，たとへ彼が課外に物理學の講義をきいたとしても，それが理論物理學の講義であつたことを思へば全く彼の本性のしからしむる處と云はざるを得ない．彼は如何なる測定にあたつても出來得る限りの精密さを要求し，最後の桁の十分の一の精度も充分考へに入れ，あらゆる可能な場合をしらべてかゝると云ふ主義であつた．大まかな處で滿足しようとする事は決してなかつたと云つてよいとは，Friedrich も Koch もその追悼講演で述べてゐる．彼のこの性質は，彼が技術者としてよりも實驗物理學者としての立場を保つ方がふさはしいことを示すものであり，彼自身もよく判斷して，彼は卒業後當時 Zürich にゐた實驗物理學者 August Kundt (1839——1894) の下で Dr. Phil. を得，更に 1870年，Kundt と共にその助手として Würzburg に移つた．

Koch は Röntgen の追悼講演に於いて，彼の名で呼ばれてゐるあの發見がなされなかつたにしても彼の物理學史の上に於ける實驗物理學者としての名は正しく第一流のものであることを述べてゐる．こゝに簡單に Röntgen の物理學の上に於ける業績を年代の順に擧げてみよう．1870年，最初の論文が出た．空氣の比熱の比の測定に關する論文で，Kundt の指導の下に行つた實驗である．73 年には種々の氣體の比熱の比の測定の報告をしてゐる．精密な實驗を行ふ上に生ずる種々の實驗技術の事柄に關してもいろいろ工夫した．その一つとして，白金メツキした硝子の接合と云ふ報告が 1873 年にある．こうした工夫は後にも屢々報告してゐる．例へば度盛と鏡によるアネロイド氣壓計の報告の如きである．(1878)

1874 年には，彼が終世，青年の如き情愛を懷いてゐたと云はれる結晶物理學に關する最初の論文が出た．これは結晶に於ける熱傳導の問題である．78 年にもこの問題の論文が出てゐる．

實驗物理學者の本領は種々の方面に發揮された太陽の輻射量測定に對する氷熱量計の應用 (Exner と共同，1874)，彈性ゴムのポアツソン比測定 (1876)，毛管現象に關する二三の實驗 (1878) 等が之である．又 Kundt と共に氣體に於ける Faraday 効果を研究した．(1878—80)．Faraday 自身，更にその後の研究者が失敗に終つたこの實驗を單に定性的に確めたのみならず，更に定量的にまで進めたものであつた．

こゝで彼の研究生活の第一期とも云ふべき時期が終つてゐる．1870年，前述の如く Kundt に從つて Würzburg へ行つたが，更に 1872年，又 Kundt と共に Strassburg に赴いた．74年同地で講師になつたが，翌 75年，Hohenheim の Landwirtschaftliche Akademie の教授として赴いたが，研究所の組織があまりに狹苦しい感じをあたへるものがあつたので，まもなく Strassburg に戻り，助教授の地位を得，再び Kundt と研究に從事した．1879年になつて Giessen の物理學の教授に赴任し，こゝに研究生活の第二期が始つた．

Giessen に於ける最初の論文は Kerr 効果に關するもので，理論上豫期されてゐたこの問題は，Kerr の發見以前既に Strassburg で研究をしてゐたが結論に到達しなかつた處の報告であつた．更につゞいて當時發見されたばかりの結晶物理學の新しい領域である壓電氣 (1880年 J. & P. Curie が電氣石について發見した) についての研究が始つた．1880年，「電氣によつて起される電媒質の形及び體積の變化について」の論文を出し，1883 年，水晶の複屈折の電場に於ける變化に關する論文を著した．1884 年には，簡單ではあるが，極めて鋭敏な空氣寒暖計をつくり，ブンゼン燈を熱線源として，濕つた空氣が，乾いた空氣よりも速かに暖まり，こゝに水蒸氣が熱線を吸收する實驗に成功し，Tyndall と Magnus の間に行はれた劇しい論爭に決斷を與えたのであつた．この頃から彼の實驗物理學者の本領を示すいろいろの實驗的研究が始つた．種々の物理的性質に對する壓力の影響，その物理的性質は極めて廣範圍に亘り，內部摩擦，壓縮率，屈折率の如く，又更に Würzburg に移つてからもこの方面を進め，後に述べる如く，電媒常數，電氣傳導度の現象が壓力により如何に變るかを克明にしらべた．この期に行はれたこの種の研究は，水，食鹽水，鹽化カリウム水溶液，シルヴイン，岩鹽の壓縮率の測定や水，二硫化炭素の屈折率に及ぼす壓力の影響に關するものがある (1886—8)．また 1888 年，均一な電場における電媒質の運動によつて生ずる磁氣作用に關する有名な實驗を行つた．これは，Faraday-Maxwell-Hertz の電磁力學の理論に基礎をおく實驗であつて，この蓄電板の間にあつて運動する電媒質に生ずる電流は，H. A. Lorentz により Röntgen 電流と名づけられた．(之が後に Eichenwald その他により精しくしらべられて，Hertz の理論を修正せねばならなくなつたことはよく知られてゐる．) これは電媒的性質が帶電粒子 (電子) によることを明らかに實驗的に說明したことに大きな意義があると Sommerfeld も述べてゐる．この研究は當時の物理學界の最高峰の一人，H. v. Helmholtz により Berlin の學士院

に報告された程評判なものであつた．學界の尖端をゆく理論の實驗的證明と云ふ研究は今でも昔でも盛んにもてはやされることは變りない．Koch によれば Röntgen の文獻の知識は驚くべき程で，自分の實驗に關係のない方面に關しても極めて豐富であつた．夕方から夜にかけても時としてはおそくまで雜誌や別刷をよんでゐたのをいつも見かけ，又 Weilheim にある彼の別莊への週末旅行の途上にもこの勉強を好んでしたと云ふ．Röntgen 電流の發見は極めて精密にせねばならぬ實驗であつた．當時の理論の動向を充分に知得して行つた結果なることは云ふまでもない．Sommerfeld もその故に祝賀演說で彼の業績をたゝえるにあたつてX線の發見とこの Röntgen 電流の發見を特に强調した．

1888年，Würzburg の Kohlrausch が Berlin 大學に轉じたので，その後任として同大學の教授になつた．(このゆかりで彼は 1910年，この名高い實驗物理學者 Wilhelm Georg Kohlrausch の追悼演說を行つてゐる．)

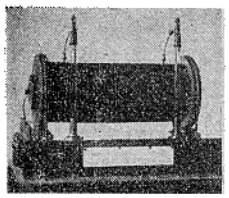
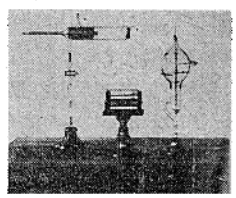
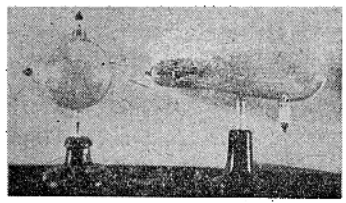
Würzburg に行つてからも Röntgen は門下と共に種々の物理的性質の壓力による影響をひきつゞき調べた．この方面の研究は，その壓力は決して高い壓力を用ひたわけではないが，大半彼によつて先鞭づけられたと云つて過言でないだらう．試みにかの P. W. Bridgman の The Physics of High Presrure を繙いて見られよ．十ケ處程に彼の名が出て來て，而もこの研究が始めて成功したのは Röntgen によるの言葉を一再ならず見るだらう．この方面の業績を簡單に記してみる．彼は水，二硫化炭素，ベンゾール，エチルエーテル，エチルアルコール，メチルアルコール，n－プロピルアルコール，イソプロピルアルコール，n－ブチルアルコール，アミルアルコールの壓縮率を測定し，これらの屈折率の壓力による影響を調べた．僅か數氣壓の範圍を調べたのであつたが，$\frac{n-1}{d}$ も $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ も一定値をとらぬことがわかつた (1891)．又，數百 atm/cm² の壓力の下で種々の現象を調べた．電解質溶液の電氣傳導度は 1885 年 Fink によつて始めて壓力による影響の實驗に成功したが，Röntgen, Tammann その他により重要な研究がなされた．Kohlrausch の後繼者としての仕事にふさはしいような氣がする．併し之は後にも多くの研究者によつて調べられた如く，現象はかなり複雜なものである (1893)．反應速度に對する壓力の影響の實驗は彼が始めて成功した．500 kg/cm² の下で稀鹽酸による蔗糖の轉化速度が減ずることを見出した．この事實は 1896年，Rothmond により確められ 100 kg/cm² について 1% 減ずることが認められた (1892)．又この論文中に擴散速度や，膠の粘性の壓力による變化を論じてゐる．電媒常數の壓力による影響も Röntgen が始めて手をつけてゐる．彼は水とアルコールについて行ひ，500 kg/cm² で 1% 以內の變化しかないことを認め，更に廣い範圍に亘つて Clausius-Mosotti の式が適用されることを知つた (1894)．Giessen 時代に行つた粘性に對する壓力の影響も彼によつて始めてなされた研究であり，水について 5° － 11° の範圍で 20氣壓の下において 1 % 或はそれ以內の減少を示すことを認めた．(1884)．かゝる現象や，彼或は他の研究者によつて知られた水の異常性，例へば，最大密度の存在，余り高くない程度の高壓では常溫附近の熱膨脹係數は壓力と共に增加する現象，或は溫度の上ると共に壓縮率が減少する事實の如き實驗結果の試料に基いて，液體の水は二種の分子からなると推論し，それはより大きい體積を與える氷分子と，溫度が上ると共に增して體積の減少を生ぜしめる第二種の分子であるとした (1892)．

彼がその死に至る迄，彼自らはX線と呼んでゐた，新しい種類の光線についての有名な三論文は，全く事實の記載のみに終つてゐる．

Über eine neue Art von Strahlen. *Sitz. Ber. d. Würzb. med.-phys. Ges.* **1895** 137-41; *Ann. Phys. Chem., N. F.*, **64** 1-11 (1898).

Eine neue Art von Strahlen. 2 mittl. *Sitz. Ber. d. Würzb. med.-phys. Ges.* **1896**. 11-6, 17-9; *Ann. Phys. Chem., N. F.*, **64** 12-7 (1898).

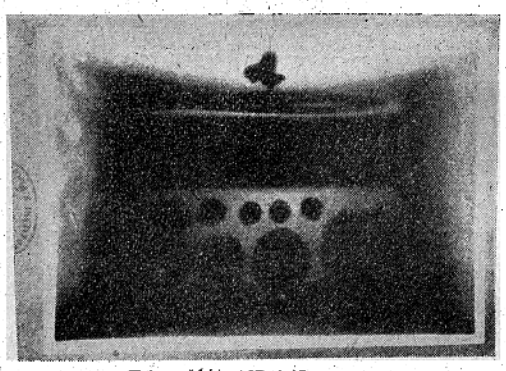
Weitere Beobachtungen über die Eigenschaften der X-strahlen. *Math. Naturwiss. a. d. Sitz. Ber. d. kgl. preuB. Akad. d. Wiss. z. Berlin.* **1897** 392-408; *Ann. Phys. Chem. N. F.* **64** 18-37 (1898).

X線發見に使用した器具

彼の名で呼ばれてゐる，この新しい種類の光線が，全くの暗室に輝く結晶の螢光によつて發見されたのは1895年11月8日（金曜日）の夕方，助手も歸つて了つた靜かな實驗室に於いてであつた．彼が陰極線の實驗に取りかゝつたのは 10 月の末だと云ふことである．この餘りに簡單に大發見をしたのが，彼の發見を往々僥倖視する理由であるらしい．この發見は全く豫期されぬ結果であつ

た．その故に幸運に恵まれたとは云へるだらう．併しそれだからと云つて彼が僥倖に恵まれただけの研究者と見なすことの當を得ない理由は，それまでになした數々の精密な實驗，殊に結果を豫想してそれを證據だてた實驗をみればすぐにわかることである．X線の發見にかゝる話は又別の機會に紹介することとして，彼の學問上の經歷を更にたどつてみやう．X線發見に用いた感應コイル，Kenard 管，Hittorf-Crookes 管の寫眞を掲げておく．之は目下 München の國立博物館に保管されてゐる．又，X線による最初の透過寫眞の一つをも掲げておく．分銅箱であつて，この寫眞は Würzburg 大學に保管されてある．



最初のX線透過寫眞の一つ

X線の發見までの 25 年間に 50 に近い論文を出した彼はX線に關する第三論文（1898）のあと殆んど 10 年間沈默した．この間 1899 年 Leipzig から G. Wiedemann の後繼者として招かれたが之は斷つた．併し翌 1900 年バヴァリア政府の懇請を遂に受けて München 大學に E. Lommel の後繼者として赴任した．

Nobel 賞が 1901 年設定されて，第一回の受賞者の一人に彼が選ばれた．この際彼としては珍しく Stockholm に赴き，皇太子手づからこの賞を手渡された．これはこの年の 12 月 10 日であつた．併し乍ら彼は他の二人，即ち Halle の Behring, Berlin の van't Hoff 氏，更に後の受賞者もするならはしになつてゐる受賞講演をしたにも係はらず彼はそれをしなかつた．式後の宴會の席上で叮寧な感謝の意を表した挨拶をしただけであつた．

München へ歸つてから彼は同僚にその意見を談話のうちにもらした．彼の門下であり，後同僚であつた Peter Paul Koch はこの模樣を述べてゐる．「私の仲間で，私が今得たような名譽を得ようなどと思ふのは馬鹿げた沙汰で，それは仲間の一人が大きな富籤に當つたのをきいて自分も當りたいと願ふようなものである．科學者の經驗することの出來る最も大きな，最も美しい喜びにとつては，研究しつつあるどんな問題が適當に評價されてゐるかを氣にすることなどは少しも大切な事柄ではない．問題の解決が成功した心の内の喜びに比べては，外部で認めてくれたことなどは殆ど無意味なものである．」こゝに彼の謙虚な性格が表はれてをり，又科學を愛した眞の科學者の態度が表はれてゐるように思はれる．Nobel 賞金は Würzburg 大學に寄附された．併し Röntgen のこの寄附も戰後のパニックのために無價値になつて了ひ，彼の望みは果されなかつた．

赴任早々 Nobel 受賞の事があり，おちつかぬ生活を送つたためかも知れないが數年間研究論文が發表されなかつた．München に於いては結晶物理學の問題を取扱つた．1907 年に方解石の電氣傳導度とそれの X 線照射の影響を報告した．この方面の問題は更にロシヤの物理學者で彼の門下である A. Joffé を指導して，水晶その他の結晶について行つた．(1913, 21)．A. Joffé の The Physics of Crystals (1928) にはこの結晶の電氣傳導度の問題と水晶の彈性餘効の問題について彼が Röntgen から得た恩恵を處々に述べてゐる．1912 年には赤銅鑛の最大密度の問題と金剛石の低温に於ける熱膨脹係數の測定の報告がある．Sommerfeld に依ればこの困難なるにも係らず精密に行はれた實驗によつて，金剛石の熱膨脹係數は温度と共に急激に減少し，液體空氣の温度では殆ど 0 になる（室温の 20 分の 1 以下）ことがわかつた．金剛石に於けるこの熱的性質の異常性は，常温に於いて，他の物質の高温に於けると同じような狀態になつてゐることを示した一つの證據であり，又 Nernst の熱定理の美事な證明の一つであると共に，Grüneisen の法則とのつながりを認めることの出來る重要なるものであると讃えてゐる．この他 1914 年に電氣石の焦電氣，壓電氣の研究の報告がある．

この München 時代に X線に關する Laue の發見が行はれた．1912 年の事である．理論物理學の Sommerfeld の研究室で Laue の考へにより，Friedrich, Knipping が結晶によつてX線の干渉圖形の寫眞を撮ることに成功したと云ふ話をきいて，彼は直ちに Sommerfeld の教室へ出かけて行つた．Friedrich からその撮つた寫眞と實驗裝置を見せてもらつた．彼は充分得心のゆくまで説明をきゝ，質問し，又批判した．そして Friedrich らの實驗の上に誤りのないことをはつきりと認めた．彼は Friedrich のこの業績を口をきはめて賞讃した．だがその時は，「どうもこれが干渉の現象であるとは思へない」と洩した．併しまもなく，彼自身の研究室で E. Wagner と R. Glocker が廻折X線が單色化される事實を見つけ，英國で Bragg 父子があの名高い實驗に成功したので，干渉現象を認めるようになつたとの事である．(Sommerfeld の教室で Laue の發見があつた話は岩波講座物理學第 3 回月報に石原純氏の憶ひ出話に出てくる)．

1915年大戰のさ中に彼の七十才誕辰祝が行はれた．この祝賀演說を Sommerfeld が行つた．(Phys. Z. に掲載) 七十才を越えても尙研究室を主宰してゐたが 1920 年春遂に München の講壇を退いた．この前年の秋，最愛の妻と死別したことが，急に力をおとす原因であつたかも知れない．

晩年は München よりも Weilheim に於ける田舍家に起居することが多かつた．

1921 年 22 年の夏には，Basle の E. Wölfflin の招待でかつての勉學の地スイスに赴いて，自然の風光を樂しんだ．更に翌年も 4 月までには來ると約したが遂にこの希望は果されなかつた．

1923 年 2 月 10 日，物理學のみならず，化學，工學，醫學に亘つて人類のために大きな意義をもつ「X線」の發見者は München の地でその生涯ををへた．かりそめの病がもとであつた．

München 大學の追悼式では，彼の後繼者 W. Wien によつて追悼講演が行はれた．(Ann. Phys.) ドイツ物理學會その他共同の追悼式は Berlin 大學大講堂で行はれ，大統領以下參列の下に追悼講演が P. P. Koch, G. Gehlhoff, M. Levy-Dorn によつてなされた．(Z. techn. Phys.) 又 6 月に München で開かれたドイツ物理學會支部會では，當時 Freiburg にゐた W. Friedrich によつて追悼演說がなされた．(Phys. Z.) これは物理學關係のみであるがこうした催しと雜誌の追悼文は夥しい數にのぼつてゐる．

彼の遺骨は遺志により，兩親，妻の眠る Giessen に埋められた．同年 11 月 10 日の事であつた．最後の儀式には Giessen 大學の總長や，Giessen における彼の後任者 W. König が參列した．

墓標には，彼の父母，妻の名と生を享けた期間だけが刻まれてゐる．その最下段に彼の名が見へる．

WILHELM KONRAD
RÖNTGEN
27 MÄRZ 1845 † 10 FEBR. 1923.

Röntgen の傳記は Otto Glasser の Wilhelm Conrad Röntgen und die Geschichte der Röntgenstrahlen. (1931) が最も精しい．英譯本 (1933) がある．この本の學問上の業績は Koch の追悼文によつてゐる點が多い．寫眞が多く興味深い本である．

記念講演，追悼講演の主なものは上にもあげたが參照したものを掲げると次の通りである．

A. Sommerfeld: *Phys. Z.* **16** 89-93 (1915).
P. P. Koch: *Z. tech. Physik* **4** 273 (1923).
W. Friedrich: *Phys. Z.* **24** 353 (1923).

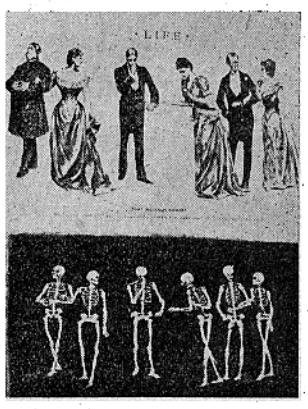
Glasser の本に記念講演その他 Röntgen の文獻が出てゐる．尙，業績については Bridgman, Joffé の書物を參照した．

X 線發見についての彼の論文は Magie の Source Book in Physics に英譯 (抄譯) がのつてゐる．オランダの Lennep に生れたとあるが何かの誤りであらう．この本は上海版もある．傳記は殆ど何も書いてない．

この小傳は Röntgen の物理學上の業績の年代記に止つてゐると云つてよい．X線發見當時の事情，彼の人格實驗精神などに關してはまたの機會に紹介したい．

(2602 V 26)

レニングラードに於ける Röntgen の功績をたゝえる記念碑．首都の眞ん中に外國人の胸像をたてる處などは，如何に人類の恩人とは云へゝ聯らしい感じをあたえる．



X線發見當時の漫畫．1896 年 4月の Life 誌上．「普通の寫眞と新しい寫眞」と云ふ表題．

[抄 錄]

B 裝置及び實驗法

○電子計數裝置としての電子遞增管 高眞空の電子遞增管を使用することに依つて，通常のガス封入型計數管を使用する際の難點を除去した．高い仕事函數の表面を用ひる此の種の型の管に就て記載してある．銀，マグネシウム（Ag, Mg）合金の電極を使用した．12 段の遞增管は，3500**ボルト**の電壓を使用した場合 10^8 倍の增幅度を得る．此の程度の電壓では熱電子放射も，電界電子放射も行はれない．此の遞增管は室溫で使用することが出來て數多の應用が考へられるが，長波長の光量子を計測する際には液體空氣で冷却する必要がある．實際には，α粒子，β粒子，γ 線及X線の計數に使用せられる．同一の Po 及 RaE よりの放射を用ひて，本裝置を尖端計數管と比較することに依り，本遞增管は各 α 粒子を計數し多分各の β 粒子をも計數出來ることが判明した．又 γ 線及X線を計數する際には能率はガイガーミューラー計數管と同程度である．Z. Bay: *Rev. Sci. Instruments*, **12** 127 (1941) （宮崎）

○超高壓靜電發生機の試作 Van de graaf 型靜電發生機を試作した．全高 7.8*m*，絶緣物圓筒にシバライトを使用し，アルミニウム電極が用ひられて居る．電荷移送用ベルトとしては幅 85*cm* のゴムベルト 4 本を組合せて使用し，電荷を與へる spray 用電壓は 25*KV*，下方及上部電極内の 2 個所で spray する所謂 double excitation 法を用いてある．ベルトの速度が 11.2*m/sec* の場合最大充電電流 1.9*mA*，23.5*m/sec* の場合 3.2*mA* である．發生し得られる電壓は generating voltmeter に依つて測定したが最高電壓として大約 2,000*KV* 程度が得られた．田中正道：電會 **62** 90 (1942, 昭和17年)

○集束式X線單色裝置 岩鹽結晶の製作法を記述し，併せて此の單色裝置を使用せる粉末法裝置に就て述べて居る．C. S. Smith: *Rev. Sci. Instruments*, **12** 312 (1941) （宮崎）

○X線物理學及X線管 最初にX線管用高電壓電源に關し概要を說明し，二，三の文獻を揭げた．又X線管は其の設計上，連續使用のもの，瞬間中電流にて使用するもの，瞬間大電流用のものの三種類に分類し，夫等の構造に關し寫眞を揭げて說明した．次にX線管構成材料に關し，陽極の製法，陽極金屬と硝子との接合用金屬(Kovar, Fernico) 等に就いて，又陰極の組立，管の硝子封じの方法，排氣操作等に就ても說明してある．更に上に分類したX線管の各型式に一應の解說を加へ，400*KV* 用，220 *KV* 用のX線管に就いて寫眞にて說明した．又瞬間大電流用として，廻轉陽極型X線管の構造を說明してある．其他特殊のX線管として，超高電壓用多段型X線管，X線分析用組立排氣式X線管等に關して簡單に述べてある．最後に整流管に就ては，陽極に Kovan, Fernico 等の如く硝子と接合可能の金屬より成るコップ狀の電極を使用したものが記載されて居る．本著者は米國 Westinghouse 會社のX線部の技術者でX線管製作に相當實地經驗を有するものと考へられる．Victor Hicks: *J. Applied Phys.*, 364 (1941) （宮崎）

○X線廻折法 X線廻折に關し簡單な基礎知識，ラウエの方法，廻轉結晶法，粉末法，或は又粒子の大さの決定法等に就き簡單に解說してある．B. E. Warren: *J. Applied Phys.*, **12** 375 (1941) （宮崎）

○X線に依るアボガドロ數N及電子の電荷eの算出 X線の波長を基にしてアボガドロ數 N 及電子電荷 e を決定する方法を述べてある．X線の波長の精密測定には人工的の廻折格子を使用する．この結果を利用して方解石（$CaCO_3$）結晶に依る結果を補正して，方解石の格子定數 d を求める．又別に化學的データより $d=(M/2N\rho\phi)^{\frac{1}{3}}$ なる關係が得られる．茲に M は方解石の分子量，N はアボガドロ數，ρ は結晶の密度，ϕ は相對する面の垂直距離を單位長さに採つた場合の平行六面體の容積を表はす．之等の量の中 N 以外のものは正確に知られて居るから上の式より N が求められる．此の結果 N の値は次の如くなる．$N=(6.0245\pm0.0004)10^{23}$ $mole^{-1}$ 次に e の計算は $Fc=Ne$ なる式より計算する．但し F は Faraday 値，c は光速度，N はアボガドロ數である．此の結果より計算した e の値は $e=(4.8024\pm0.0006)10^{-10}$ e. s. u. である．J. A. Bearden: *J. Applied Phys.*, **12** 395 (1941) （宮崎）

○定電流三極X線管 陰極陽極間に格子電極を挿入した三極X線管を試作した．陽極電流を空間電荷電流の範圍内に制限し，（通常の二極X線管に於ては，陽極電流は殆ど陰極よりの飽和電子電流に近い）格子に適當な負電壓を與へ置けば，陰極の放出電子が相當變化しても，即陰極加熱電流が相當變化しても，陽極電流は殆ど一定値に保たれる．一定のX線强度を保たしめる必要がある場合に，纖條電流を一定値に保つ必要がない．更に格子電壓を種々の異れる値に一定に保つことに依り，種々の一定値の陽極電流が得られる點が非常に便利である．實際使用に當つては，陽極回路に抵抗を挿入して得た陽極電壓の一部を格子電壓に利用することに依つて，特別の格子電壓電源を必要としない．試作管の動作特性の一例として，上記の抵抗として 45*KΩ* を用ひ，陽極電壓 50*KVP* の場合，陽極電流は 9*mA* に定まるが，此の値は纖條電流が 4.25*A* 乃至 S.O*A* の間を變動するも，殆ど一定に保たれる．宮崎，篠田：**電氣之友**. **86** 31 (1942) （宮崎）

○多段型熱陰極水銀蒸氣整流管　高電壓大電流整流用として，水銀蒸氣封入の多段型熱陰極整流管を試作した．其の原理，構造，特性等に關し，筆者等の試作管の資料を揭げて說明してある．宮崎，窪田：**電氣之友 86** 389 (1942, 昭和 17) (宮崎)

F　金屬及び合金

○X線に依る金屬表面に於ける皮膜の厚さの測定法　金屬表面が化合物の皮膜で被はれてゐる場合，その表面に示性X線を當てると，皮膜及び金屬兩方の Debye-Scherrer 環が同時に現はれる．この兩方の環の强度を比較すれば皮膜の厚さを測定することが出來る．こゝでは先づその理論を述べ，次にその應用として銀板面に鹽素を作用せしめて出來た鹽化銀皮膜の厚さをこの方法で測定してゐる．而してその結果を確める爲，鹽酸の電氣分解に於て，陽極に銀板を用ひ，これに鹽化銀を析出せしめ，この際通じた電流密度及び時間より鹽化銀の質量を求め，それより皮膜の厚さを算出し，次にこの試料につきX線的に皮膜の厚さを測定して，その兩方の値を比較して，よく一致することを見てゐる．島津新一：島津評論，3, 2 (昭和17) (島津)

G　無機化合物

○亞硫化ウラン及びイリヂウム，ロヂウムの亞燐化物の結晶構造　I：$US_{0.18}$ から $US_{0.86}$ の組成のものの構造をX線によつて調べた．$US_{0.3}$ ではまだ U の線が出る．$US_{0.49}$ ——$US_{0.86}$ の間では新しい構造の線が純粹にとれる．又 $US_{1.07}$ になるとずつと線が多くなつて別の構造の如く思われる．$US_{0.75}$ (U_4S_3) についてしらべた處，面心等軸格子で $a=5.49_4$ A，$z=1$ (U_4S_3) でこの原子を配當すべき空間群はあり得ない．從つてどうしても缺除格子を考へねばならず，Na Cl 型格子として次の如く配當した．

U：0 0 0；0 ½ ½；½ 0 ½；½ ½ 0；
S：½ 0 0；0 ½ 0；0 0 ½；

併して ½ ½ ½ に存在すべき Cl に代る S を缺く構造として，反射强度をしらべ，大體の一致を確めた．從つて可能空間群は T^1, Th^1, Td^1, O^1 或は Oh^1 になり，U—S の最短距離は 2.75 A，又，U—U の最短距離は 3.88 A となる．2：イリヂウム及びロヂウムの亞燐化物の結晶構造は粉末寫眞により次の如く定められた．Ca F_2 型構造で Ca の位置に P が來，F の位置に Ir 又は Rh が來る．

	a	X—X	X—P
Ir_2P	5.53_5 A	2.77 A	2.40 A
Rh_2P	5.50_5 A	2.75 A	2.38 A

M. Zumbusch：*Z. anorg. allg. Chem.* **243** 322-9 (1940) (安藤)

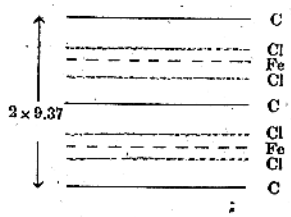
○Falkmanite　ドイツの Bayerland 鑛山産及びブラジル産の Falkmanite をX線でしらべた結果，新種の硫化鉛鑛であることがわかつた．單斜格子で，$a=24.93\pm0.03$，$b=8.10\pm0.02$，$c=14.51\pm0.03$ A，$\beta=79°10'$，$a:b:c=3.077:1:1.791$ (ラウエ，ワイセンベルグ寫眞より)．$d=6.2$，理論上の組成式，$Pb_3Sb_2S_6$ を單位格子中に 10.23 個含むことになる．恐らく，金屬原子があちこち缺けてゐる不完全格子をなしてゐる硫化鑛物の一例と考へられる．J. E. Hiller：*Z. Krist.* **102** 138 (1940) (安藤)

○鹽化第二鐵の入りこんだ石墨格子　石墨と鹽化第二鐵を乾燥狀態で封管中にて 200° 位に熱し過剩の鹽化第二鐵を昇華させると，石墨，鹽化第二鐵いづれにも屬さぬ構造の物質を得る．鹽化第二鐵の含有量は温度により不連續的に入る．

180°—300°　72—56% $FeCl_3$　(/$FeCl_3$：5—9C)
325°—400°　37—30%　〃　(/$FeCl_3$：23—30C)
400°—500°　約　5%　〃

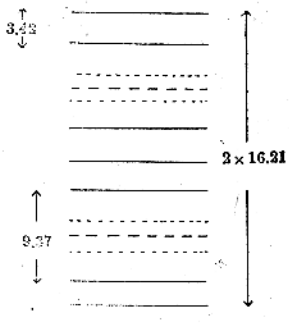
水，酒精，ベンゼンで洗い出すと一部の鹽化第二鐵は溶け出るが一部は殘つて一定量の組成を示す．57%以下の鹽化第二鐵含有のものの電氣傳導度は石墨と大差ない．これ以上は急に增し 70% で一定値に達する．(1.63Ωcm) 石墨の單結晶について實驗すると，石墨の劈開面に垂直の方向にのみ膨脹し，劈開面の面積は殆ど變化が認められぬ．X線寫眞の結果もこの外觀と一致してゐる．結局鹽化第二鐵が石墨の層狀格子の間に規則的に入り込んでゐることを知つた．

第 1 圖



180°—300° の生成物を溶媒で洗い出した一定の組成のものの構造は第1圖の如き層狀格子，325°—400° の生成物を溶媒で洗い出した一定の組成のものの構造は第2圖の如き層狀格子をなしてゐることが認められた．

第 2 圖



$FeCl_3$：C=1：10～6 では全等週期 2×9.45A～2×9.37A となつてゐる．(001) の反射强度から配列を推定してゐるこの場合，溶媒に溶け出る $FeCl_3$ と殘つてゐる $FeCl_3$

とは其氣壓が異る．この各々の場合の昇華熱は夫々 32 Kcal/mol と 61 Kcal/mol. 從つて $FeCl_3$ と C との結合樣式に差があると考えた．磁氣感受率の測定の結果は，石墨格子中に入り込んだ Fe^{3+} イオンの磁氣能率と $FeCl_3$ 結晶中の Fe^{3+} イオンのそれとは別に差が認められぬ．$FeCl_3$ と同一結晶構造の AsI_3, BiI_3, SbI_3, 又層狀格子をつくつてゐる $AlCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $CrCl_3$, $CoCl_2$ についてやつてみた．併し不安定生成物をつくる $SbCl_3$ の場合の他はいづれも不成功に終つた．W. Rüdorff, H. Schulz : *Z. anorg. allg. Chem.* **245** 121—56 (1940). (安藤)

○ニセレン化コバルトに於ける原子間距離 長波長のX線を用いて再び調べた．その結果，パラメーターは 0.377 ±0.002 で原子間距離は Co—Se＝2.43±0.01A., Se—Se ＝2.49±0.04A. と得た．ニセレン化コバルトは金屬的性質が認められる．併してこの Se の異常半徑の存在の證據は「金屬性」電子の存在と關はりをもち，Co の相跨結合を考えらるわけにはゆかぬ．B. Lewis. N. Elliott : *J. Amer. Chem. Soc.* **62** 3180—1 (1940) (安藤)

○チタン及びヴナヂンの炭化物及び窒化物の格子常數 *Cu Kα* にて撮影して定めた．TiC (分析結果，化合せる C, 18.9%, 全體の C, 19.2%) a=4.31A ; TiN, a=4.23A, VC, a=4.15A ; VN, a=4.13A, これらの値はかつて Becker, Ebert のあたえた値よりもかなり小さい．このことは，Ti, V の酸化物が C 又は N と反應する際に低級酸化物が生成して之が炭化物，又は窒化物にとけこみ，反應速度を甚だ減ずるために最終生成物と誤認することによるのではなからうか．W. Dawihl. W. Rix. *Z. anorg. allg. Chem.* **244** 191 (1940) (尙，**本誌** **2** 98 (1941) の抄錄，窒化ヴナヂンのX線による探究 ‖ 參照)．(安藤)

○Osbornite，隕石系統の窒化チタン Osbornite は 1870年 Bustee 隕石中の Oldhamite (CaS) 中に埋もれてゐた黃金色微結晶である．X線によつて調べた結果は面心立方格子で a=4.235A 空氣中にて 850° に熱するとこの物質は金紅石に變ずる．微量化學分析の結果は Ti の存在を認め，Ca, S の存在は認められなかつた．これらから Osbornite は TiN と推定される．因みに人工の TiC, TiN の格子常數は夫々 a=4.31A ; a=4.23A., 又 Cochranite (Ti_2CN) は a=4.27A., Oldhamite は a=5.69A, のいづれも等軸格子である．F. A. Bannister : *Mineralog. Mag.* **26** 36—44 (1941). *C. A* **35** 5417 (1941). (前揭抄錄參照)(安藤)

○Berlinite と石英の同一構造 (isotypy). スエーデン Westana 產 Berlinite は光學的異方性結晶で ω(Na) 1.523, ε(Na) 1.529 ; d=2.61. 硬度 6—7. 粉末X線法で六方格子を與え，a=4.92, c=10.91A, c/a=2.217, z=3. 可能空間群は $D_3^4-C3_12$ か $D_3^6-C3_22$. Berlinite 及び人工 $AlPO_4$ は石英と同一結晶構造 (Isotypy) である．$AlPO_4$ は d=2.560, ω(Na) 1.524, ε(Na) 1.530; a=4.93, c=10.94A c/a=2.219, z=3. 空間群は $D_3^4-C3_12$ か $D_3^6-b3_22$, 硬度も大である．Berlinite と石英の間の固溶體 (isomorphism) の存在は未だ確められなかつた．H. Strung : *Z. Krist.*, **103** 228 (1941)

○固溶體に於ける規則格子 異つた原子價のイオンによりつくられてゐる固溶體の研究に統計的，熱力學的方法が適用された．その對象として CaF_2—YF_3 を研究した．統計的に得た化學ポテンチアルと，YF, YF_2 その他の組合せより求めたクーロンエネルギー及び偏極エネルギーの知識からイオンの移動に基く，電氣傳導度を計算して，YF_3 の甚だ少い濃度の場合及びかなりの高濃度の場合を除いては割合に一致することを認めた．J. A. A. Ketelaar : *Naturwiss. Tijdschr.* **21** 249 (1940) *C. A.* **34** 3962 (1940). (**本誌** **2** 146 (1941) 抄錄．天然及び人造イトロ螢石の構造研究．參照) (安藤)

○デバイ・シエラー法に依る炭素の研究 無定型炭素石墨の結晶子の大きさの測定を目的として實驗を行ふに要する條件，例へばX線の種類，光度計，試片の調製法等を述べ，且 $B=K\lambda/\varepsilon.\cos\theta$ にて示されるシエラー法に於て $K\lambda/\varepsilon.\cos\theta$ 項のみをグラフよりとり出し，結晶子の大きさたるを算出する方法を紹介してゐる．(A. Taylor : *Phil. Mag.* **31** 334 (1941) 參照)．又，此方法に依り著者が *J. Am. Chem. Soc.* **62** 180 (1940) に報告したる種々の有機物の炭化溫度と生成無定型炭素の結晶子の大きさの關係を再檢討の上表示してゐる．

尙，30Å 以上の結晶子より成る無定型炭素及び石墨結晶を對象としたる場合には大直徑圓筒カメラを使用すべき事を論じ，事實直徑 19糎のカメラを用ひたる結果，人工アチエソン石墨に於ては高次の (h k l) 干涉環は擴散し，天然石墨に於ても矢張り若干の擴散が認められた．之の現象は石墨結晶子が特別方向に薄く，且捩れ構造をとるに基く．又，石墨の (0 0 4) が 2 本のスペクトルに分離し計算位置に一致しない事が判明し從來よりの石墨結晶構造が再檢討されるべき事を述べた．A. Taylor : *J. Sci. Instruments* **17** 90 (1941) (水野)

○粉末X線カメラの恒數に對する吟味 東北帝大理學部岩石鑛物鑛床學敎室に於て使用中の粉末X線カメラに就いて，その測定の誤差 Δl を，黃鐵鑛及び螢石を標準結晶とし，$2l$(測) の函數として圖示し，補正曲線を求めたものである．然し $l=2R\theta\,rad.$ $\sin\theta=\dfrac{\lambda}{2d}$ である．この結果を石英の結晶に就いて吟味するに，A 單位の小數以下第2位に於て ±1 以內の精度が得られた．神津俶祐，竹內常彥，大森啓一 : **岩石** **5** 1 (1940, 昭15)(澤田貞)

○柘榴石の格子恒數その他 內外地產種々の柘榴石に

就いてその化學成分と格子恒數等の關係を研究せり．尙第四號の論文には附錄として六櫻社製さくらレントゲンフイルムの伸縮補正の研究あり．それに依るに現像後の收縮は7日間にして略完了するが尙完全ではない．神津俶祐，竹内常彥，大森啓一：**岩石** 23 41, 129, 163 (1940, 昭和15)（澤田貞）

○**トリデイマイトの研究**　人工及び天然の石英よりの種々の礦化劑（Li, Na, K, CsCl, Na_2WO_4, $BaCl_2$ 等）に依る鱗珪石の發生を粉末X線寫眞によつて測定したものである．その結果によると礦化劑としては LiCl が最も良好であり $BaCl_2$ が之に次ぐ．猶鱗珪石の格子恒數は發生條件によつて多少異るものの樣である．第三報には鱗珪石のデバイ像の溫度に依る變化に基き熱膨脹係數を研究せり．大塚英夫 **岩石** 26 93, 168, 237 (1941, 昭和16)（澤田貞）

○**クリストバライトの研究**　クリストバル石の發生を轉移の外，SiO_2 を種々の溫度に於て，珪素，滑石，一酸化珪素（SiO）等より生成せしめてX線粉末寫眞に依り研究したものである．その結果に依れば，殆どクリストバル石のみが生成し，鱗珪石の安定な溫度に於ても尙且クリストバル石が生ずる．大塚英夫：**地質** 47 306, 367 (1940, 昭和15)（澤田貞）

○**秋田縣荒川鑛山産 Chamosite**　Chamosite（鐵及アルミニウムの含水珪酸鹽）の化學成分，粉末寫眞及廻轉寫眞に就いて述べてある．須藤俊男：**地質** 48 423 (1941, 昭和16)（澤田貞）

I　纖維及び高分子化合物

○**X線による纖維研究法**（1）　筆者は先づ纖維研究に於て必要なるX線圖を理解せしめるに必要なる基礎的知識即X線球，ラウエ寫眞，デバイ・シエラー寫眞，廻轉結晶法及これらに必要なる式に就て難しき理論に觸る事なく極く簡明に論述したる後，更に纖維のX線圖に就いて計算に必要なる式を與へ，その式より計算されたラミー，ナイロンの面間隔，層線積及格子常數を提げたる後，更に又纖維組織の螺線狀組織と環狀纖維組織更に重複纖維組織等とX線寫眞圖との關係に論及してゐる．之を要するに本論文極く簡易に難しい理論に立入る事なしに纖維のX線圖を理解せしめんとするものである．松永義明，纖維工業雜誌 1巻5 (1942, 和17年)（松永）

學　會　消　息

工業化學會第17回通常總會及び第45年會

（昭和17年4月3～6日）

○黃土の物理化學的研究（第5報）黃土の化學分析及びX線觀察に就て　山本研一，秋山桂一，大坪義雄

○アルミナの結晶變態並にアルミナ磁器に關する研究（第2報）アルミナの燒結に及ぼす各種鑛化劑の影響　私山桂一，山田啓

○ヴイニル系高重合體の非晶質のX線圖に就て　淵野桂六，田中正也，安井三平

第41回理化學研究所學術講演會（昭和17年6月）

○結晶化學的研究（第18報）アニリン臭化水素化物の結晶構造　渡邊得之助，田口稻男，仁田勇

○結晶化學的研究（第19報）テトラニトロメタン $C(NO_2)_4$ の結晶構造　小田孜，渡邊得之助，仁田勇

○長鎖式有機化合物の面間隔　吉田早苗

○メタン結晶の格子エネルギー　寺山新一，神田英藏

○電子廻折に依る金屬腐蝕の研究（續）：Al と鹽酸及び Ni と HI 水溶液　山口成人

○電子廻折に依る耐酸合金の表面構造の研究：鹽酸に耐へる「ハステロイA」　山口成人

○X線による殘留應力測定の研究 II　黑田正夫，山本平八

○溶融狀態に於けるポリアマイドのX線圖に就て　淵野桂六，安井三平，櫻田一郎

○纖維素纖維の水濕潤狀態に於ける彈性的性質に關する研究（第5報）被伸長木綿纖維のX線圖と濕潤强伸度

日本金屬學會春期大會（昭和17年4月）

○X線分析用直視型光度計の試作とその應用：篠田軍治，天野嘉次

○合金の電解研磨面と機械的研磨面との差異に關するX線檢査　西山善次，有馬春男

本邦に於けるX線學に關する文献（其の六）

○**オキシダーゼの研究(續報)** 勝沼精藏：日病理 **6** 351—358 (大5, 1916)

○**X線に依る石炭の研究** 製鐵 **46** 203—210 (大7,1918)

○**石灰窒素中の炭素の石墨性に就て** 龜山直人：工化 **24** 1131—1142 東工紀 **11** 111—128 (大10, 1921)

○**石灰窒素の石墨性** 龜山直人：東工紀 **11** 111—128 (大10, 1921)

○**亞炭の研究（第1報）** 杉本俊三：東北工報 **2** 235—275 (大10, 1921)

○**輓近の研究に基く鐵－炭素系の狀態圖** 本多光太郎：理研報1 145—152 (大11, 1922)

○**柑橘類の皮の螢光的性質** 木村正路，中村儀三郎：J. J. P. 1 41—48 (大11, 1922)

○**鑄物の巢と金屬中に含有せらるゝ瓦斯の影響** 大河內正敏，佐藤允：理研報1 103—120 (大11, 1922)

○**電解鐵の脆弱なる原因** 大河內正敏：理研報2 13—22 (大12, 1923)

○**電解鐵に關する二三の研究** 大河內正敏，松井晉作，花岡元吉：理研報2 523—541 (大12, 1923)

○**鹽化加里と臭素加里の固溶體のX線分析** 笹原俊雄：Sc. P. 2 277—286；(大13, 1924)

○**炭素鋼中麻留田の生成** 本多光太郎：東北理報 1, 14, 165—172 (大14, 1925)

○**輕金屬 Duralumin** 今野清兵衛：金屬2 13—32 (大14, 1925)

○**變形せる金屬の內部構造のX線的檢査（Ⅲ）a—鐵の引張り壓縮，捩りによる粘性的歪** 小野鑑正：九工紀 3 267—286 (大14, 1925)

○**變形せる金屬の內部構造のX線的檢査（Ⅴ）結晶再組織の機構と變形硬化の原因** 小野鑑正：九工紀3 287—305 (大14, 1925)

○**鐵—Nickel 合金のX線的研究** 大澤與美：金屬 2 809—819 (大14, 1925)

○**壓延されたる白金薄板內の微細結晶の排列(其1)** 田中晉輔：京理紀A 8 319—337 (大14, 1925)

○**α—Thallium の結晶系** 淺原源七，笹原俊雄：理研報5 598—600 Sc. P. 5 79—81 (大15, 1926)

○**錫蒼鉛の單結晶** 淺川勇吉：金屬3 317—325 (大15, 1926)

○**Tungsten 板の結晶配列** 藤原武夫：マツダ 1 83—86 (大15, 1926)

○**Aluminium 針金の微細結晶の排列** 藤原武夫：京理紀A8 339—355 (大15, 1926)

○**Cholesterin 脂肪及び其他のX線による活性化** 濱野貞行：P.I.A. 2 56—57 (大15, 1926)

○**原子深部に於ける電子軌道の系統並にX線 L 系に屬する0—3重線** 平田秀樹：京理紀A10 35—55 (大15, 1926)

○**電解銀に於ける微結晶配列** 平田秀樹，小松原久治：京理紀A10 95—109 (大15, 1926)

○**寫眞感光板及フイルム增感法** 松尾亨：公告 No.10170 大正15年9月10日 特許 No. 70469 大正15年12月15日 (大15, 1926)

○**加壓石灰岩の光學異常** 西尾滋：日鑛42 479—489 P. I. A2 395—397 (大15, 1926)

○**ペンタエリスリトールの結晶構造** 仁田勇：Bull C. S. J. 1 62—63 (大15, 1926)

○**ニツケル銅の空間格子と密度との關係** 大澤與美：東北理報 1 15 619—630 金屬3 247—253 (大15, 1926)

○**壓延せる白金薄板內の微結晶の配列（Ⅱ）** 田中晉輔：京理紀A9 197—217 (大15, 1926)

○**無定形說は誤謬なり** P. P. von Weimarn，萩原德太郎：J. J. C. 3 15—70 (大15, 1926)

○**炭素鋼に於ける吐粒洲は大洲田の直接分解によりて生ずるか** 本多光太郎：東北理報 1 16 279—283 (昭2, 1927)

○**鐵—ニツケル系に於ける不均一區域の決定** 本多光太郎，三浦三索：東北理報 1 16 745—753 (昭2, 1927)

○**セメンタイト比重の測定** 石垣豐造：東北理報 (1) 16 295—302 (昭2, 1927)

○**60—40黃銅の熱處理に伴ふ組織の變化** 西村秀雄，小島文平：水曜5 430—432 (昭2, 1927)

○**或銅—ニツケル—アルミニウム合金の性質** 齋藤登三：水曜5 433—442 (昭2, 1927)

○**硝子の化學的艷消現象に關して** 益田峰一：窯協 36 183—192 (昭3, 1928)

○**本邦産カオリナイト結晶粘土の一例** 益田峰一：窯協 36 433—439 (昭3, 1928)

○**骸炭及木炭に關する研究（第1—3報）** 大島義清，福田義民：工化31 1221—1229, 1229—1235, 1236－1243 (昭3, 1928)

○**炭素鋼內部歪のX線的研究** 鬮戶信吉：東北理報1 17 1227—1236 (昭3, 1928)

○**水素連續スペクトルの理論に對する補遺** 高橋胖：東北理報1 17 963—966 (昭3, 1928)

○**亞鉛アンチモン系平衡狀態圖** 武井武：金屬 4 371—392 (昭3, 1928)

○**モリブデン—炭素系平衡狀態圖** 武井武：金屬 5 111—115 (昭3, 1928)

○**コバルト—モリブデン系合金の狀態圖** 武井武：金屬 5 364－376 (昭3, 1928)

記　　事

役　員　會

昭和十七年五月三十日午後一時半より大阪帝國大學理學部纖維科學研究所に於て開催す出席員下の如し

仁田　勇氏	西山善次氏	平田秀樹氏
田中憲三氏	澤田昌雄氏	渡邊得之助氏
塘　仁三氏	蒲田政治氏	

本日議決の件次の如し.

一. 我邦に於けるX線學の理論並に應用に關する論文（純醫學關係を除く）の完全なる抄錄を行ひ，之をX線誌に掲載すること．その方法として次の案を採用すること.（別項參照）

イ. 編輯委員に於て雜誌別に分擔し，論文を見次第事務所迄報告すること.

ロ. 事務所に於ては報告に基きカードを作製し著者宛論文抄錄を依頼する事.

ハ. 一定期間を經るも著者よりの抄錄送附なき場合は編輯委員に於て抄錄を作製すること.

ニ. 事務所に於ては論文抄錄の依頼，完成，雜誌掲載の有無をカードに記入すること.

二. 適當なる項目を選び內外文獻を廣く集錄せる綜報を編輯し逐次會誌に掲載すること

三. 次號編輯に關する件.

第十三會例會

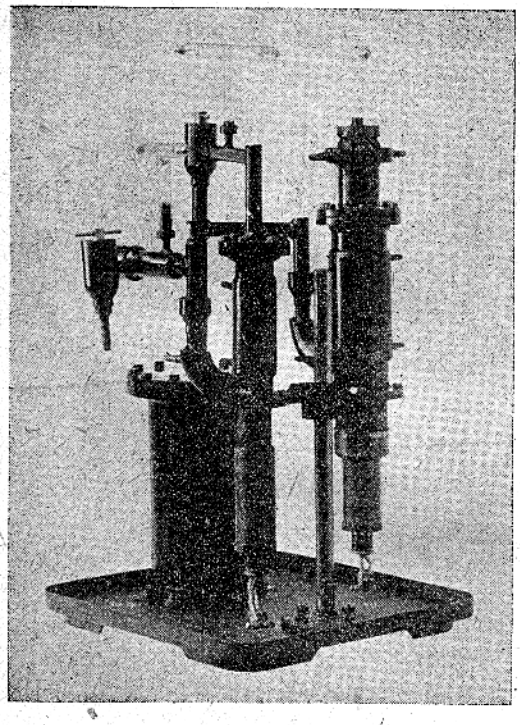
昭和十七年五月三十日午後二時より大阪帝國大學理學部大講義室に於て開催す．仁田勇氏，吉田卯三郎氏座長席に就き次の講演ありたり.

1. 結晶境界及び研磨表面に於ける非晶質層存在の可能性に就いて	京大理學部	吉田卯三郎君
2. コバルトの結晶構造に就いて	阪大工學部	三津木　力君
3. テトラニトロメタン $C(NO_2)_4$ の結晶構造	阪大理學部	○小田　孜君
		仁田　勇君

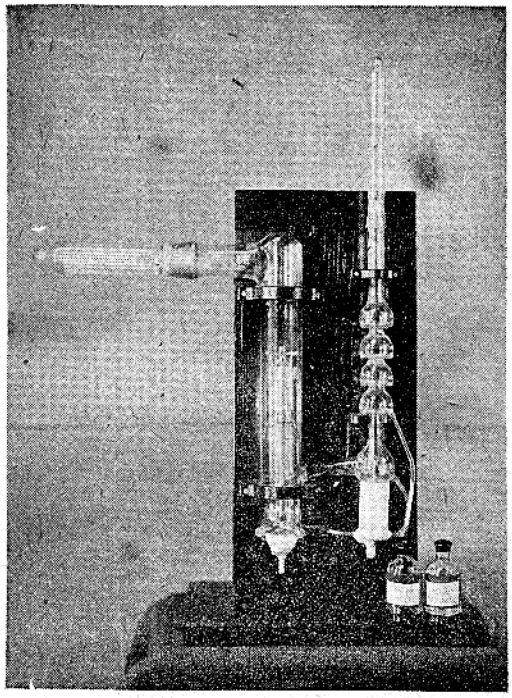
出席會員約100名，各講演後熱心なる質疑應答あり，5時30分頃散會す．例會終了後北區北濱風月に於て懇親會を開催す出席者次の如し.

吉田卯三郎	仁田　勇	平田秀樹	上田良次
塘　仁三	田中憲三	澤田昌雄	蒲田政治
太田資郎	鴨川　浩	井形厚臣	朴　哲在
田中哲郎	三津木　力	永田三郎	堀　三陽
島津新一	渡邊得之助	（順序不同，敬稱略）	

高眞空用ポンプ並に材料



鋼鐵製油擴散ポンプ　一段・二段セット



テレツクス硝子油分溜ポンプ

製作品型錄呈上

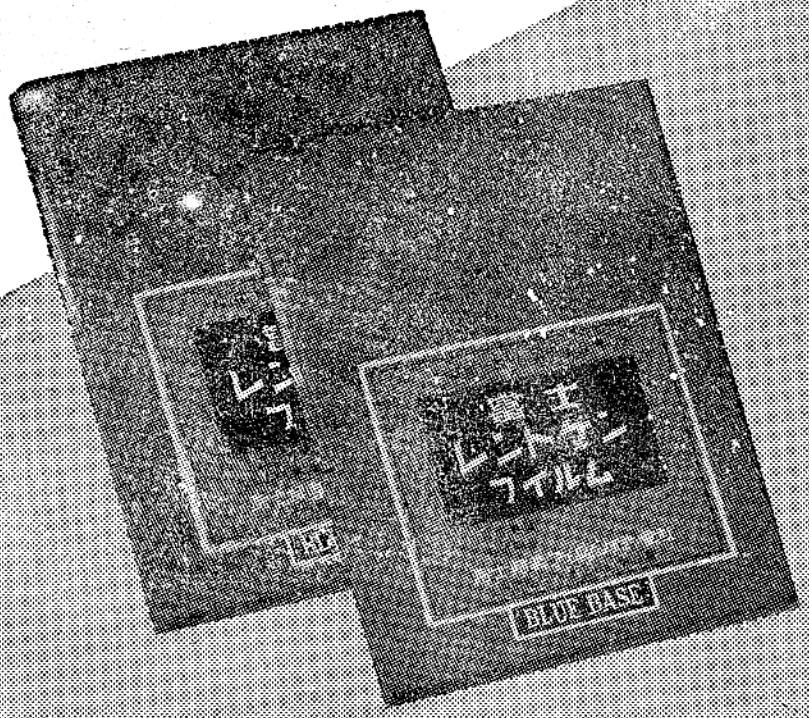
製品
- 鐵製水銀ポンプ
- 鐵製大型油擴散ポンプ
- オイル. A. B.
- コンパウンド　ワックス　ピツエン
- デイコチンスキーセメント
- テレツクス水銀ポンプ
- テレツクス大型油分溜ポンプ
- グリース. B. C.

昭和理化學機械株式會社

東京市日本橋區堀留町一丁目十番地七
電話 茅場町（66）四四四一・四九五八
振替東京一六五九六七番

富士レントゲンフイルム

1.「レ」線に對し極めて高感性
2. 豊富なる畵像のコントラスト
3. 高度の解像力は一層鮮銳度を高める
4. 膜面強固、仕上り迅速
5. 製品の性能均一

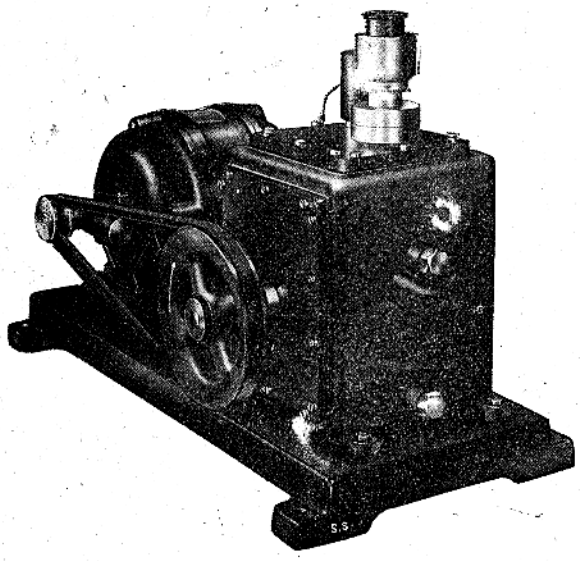


富士寫眞フイルム株式會社

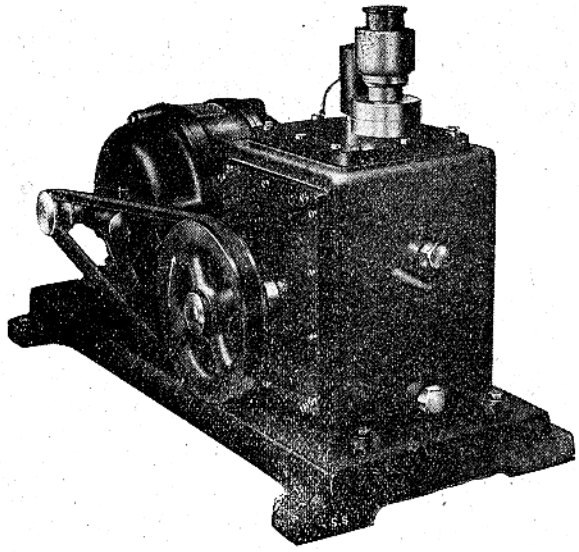
島津回転真空ポンプ

最高眞空度　0.0001 mm Hg 柱

排氣速度　33～201 l/分



詳細型錄送呈



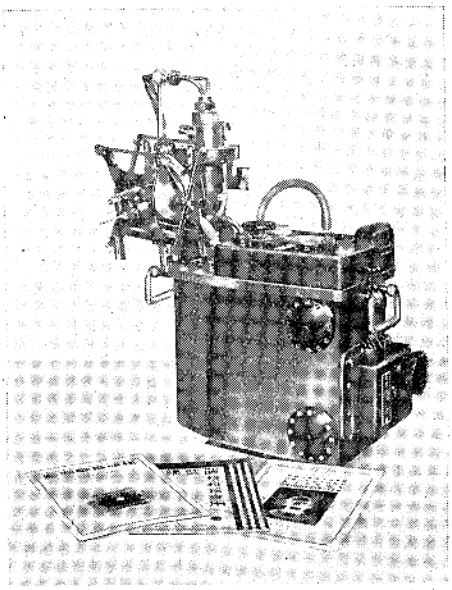
島津製作所

京都・大阪・東京・福岡・新京・大連

奉天・北京・京城・臺北・名古屋・神戸

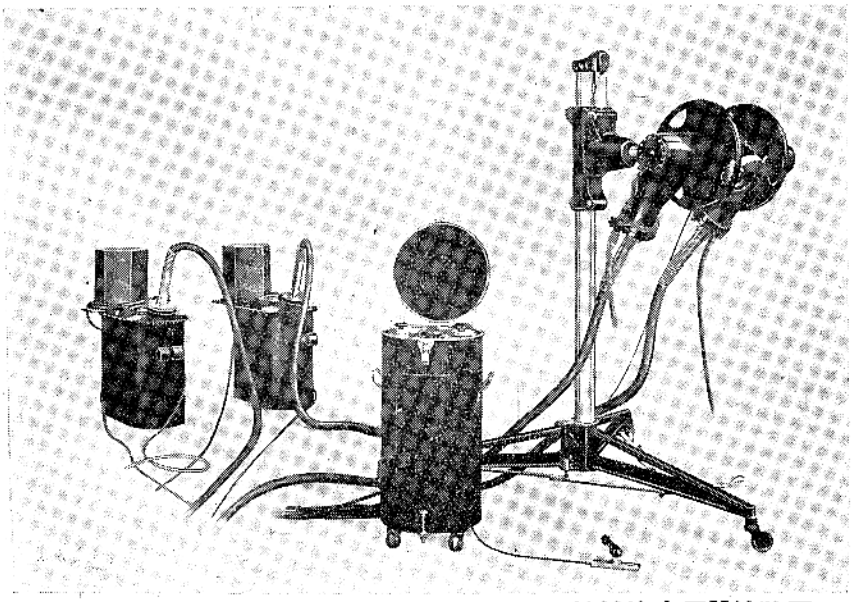
東京芝浦電氣株式會社マツダ支社製

材料檢査用X線裝置
結晶分析用X線裝置
電子廻折裝置
分光分析用X線裝置
應力測定用X線裝置



試驗用直流高壓發生裝置
ケノトロン整流管
分析用クーリッヂX線管
金屬用電子顯微鏡
眞空管式高用波電氣爐

マツダ可搬型デイフレツクス
分析用X線裝置



マツダ可搬式KXOC-200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

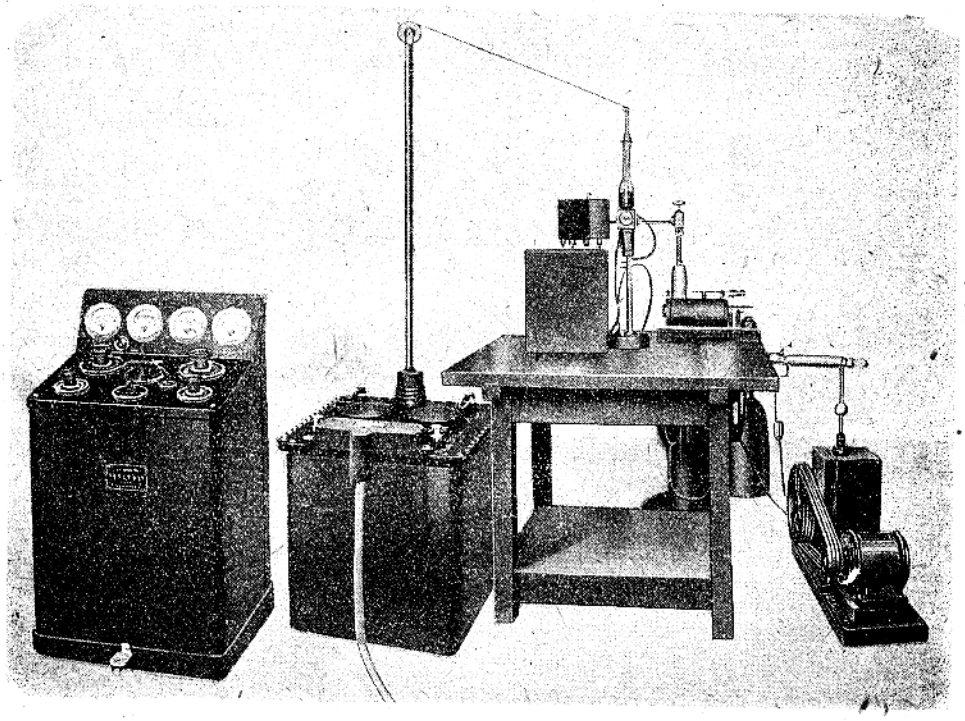
工業X線課

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八四三二番
營業所　東京・大阪・名古屋・廣島・福岡・札幌・臺北・京城・大連・天津・上海・北京

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 第二七六、八五八號(新案)
第一三三、五七〇號 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
シライマツ金屬電子顯微鏡
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
シライマツ超電子顯微鏡

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
桃谷工場 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五三番地

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 ③ 4291番
出張所 新京 大連

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」ヲ年四回刊行シ隨時必要ニ應ジ特輯號ヲ發行ス

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

昭和十七年六月十日印刷　　昭和十七年六月十三日發行

定價1冊　金50錢　送料八錢

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　西京1 株式會社 鈴木尚美社

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 振替大阪122715番

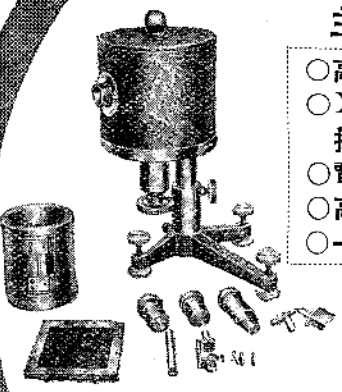
配給元　東京市神田區淡路町二丁目九　日本出版配給株式會社 電話神田㉕4710～4713番

TRADE MARK

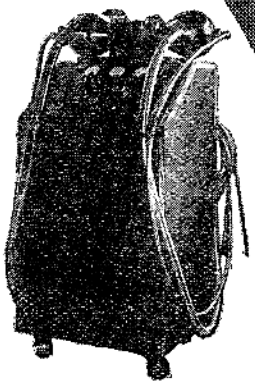
工業用X線並電子廻折法裝置一式

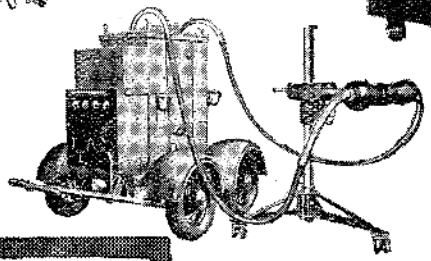
主要營業品目

○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



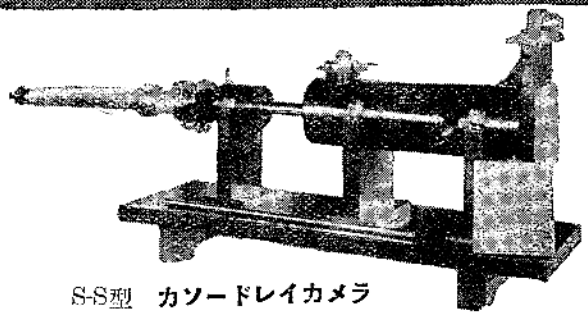
S-E型 セミユニバーサルX線カメラ





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 大槻憓夫
東京市神田區材木町27
電話浪花(67)0535・1263番