

# X 線

## 第四卷第一號

### (卷頭言)

日本的自然科學及び技術の樹立..... (1)

### (研究)

ユウヂヂム石( $HNaBeSi_8O_8$ )の結晶構造..... 伊澤 藤 貞 市 弘 貞 (2)

X線による應力の測定に就て..... 小島 公 平 (9)  
(電子廻折に依る金属の研究)(第1報)

熔融金属の表面皮膜に関する研究..... 津田 順 覺 雄 (16)

### (講義)

X線分光學(其の四)..... 澤田 昌雄 (27)

### (抄録)

A. 一般..... (43) B. 装置及實驗法..... (44) F. 金屬及び合金..... (47)

G. 無機化合物..... (48) H. 有機化合物..... (49) I. 繊維及び高分子化合物..... (50)

J. 電子線..... (51)

學界消息..... (52)

本邦に於けるX線學に関する文獻(其の九)..... (53)

昭和18年3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		
贊助會員	青山新一	淺田常三郎	淺原源七
	伊藤貞市	石野又吉	小野鑑正
	菊地正士	喜多源逸	木下正雄
	木村正路	神津倣祐	篠原健一
	高木誠司	中泉正徳	長橋正道
	西原利夫	尾藤加勢士	藤原武夫
	眞島正市	水野敏之丞	八木秀次
評議員	吳祐吉	櫻田一郎	田中晋輔
	吉田卯三郎		仁田勇
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
	平田秀樹	渡邊得之助	西山善次
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	原田晋次郎	宮崎清俊
C 透過試験	雄山平三郎	知田次郎	
D X線物理	枝木勇雄	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 繊維及び高分子化合物	久保輝一郎	淵野桂六	俣野仲次郎
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18年  
7月發行

## 第十七卷 第四輯

—(内 容)—

### 原 報

- 觸媒の被毒現象の研究(第1報)Pd線上の酸素水素反応に対するCOの毒作用 ..... 小野宗三郎  
触媒の被毒現象の研究(第2報)Pd線上の酸素水素反応に対するラノリン、ピーワックス、グリース蒸氣の毒作用 ..... 小野宗三郎

### 紹 介

- 炭化水素の反應動力學(其の二) ..... 水渡英二  
原子價理論の一方法——分子軌道函數法とその二原子分子への應用 ..... 金勇虎  
我が國に於ける物理化學研究の抄錄

定價 1冊 80 錢 會員會費 年 4 圓 50 錢(前金、送料共)

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

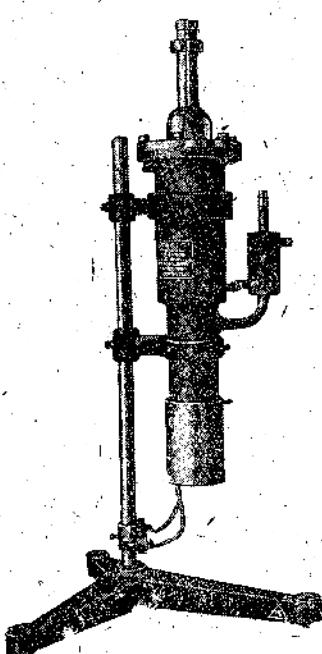
販賣所 東京市神田區一ツ橋二ノ三 岩波書店 京都市中京區河原町鉛薬師 丸善京都支店

### 高 度 真 空

## 分溜式油擴散ポンプ

金 屬 製

電氣加熱裝置及支持臺付



### 性 能

所排氣量	80 c.c.
油速	51/sec
電力	300 wat
熱却水流量	1~21/min
真空度	0.01 m.m. Hg.
最高到達真空度	10 <sup>-8</sup> m.m. Hg.
加熱電壓	100 volt

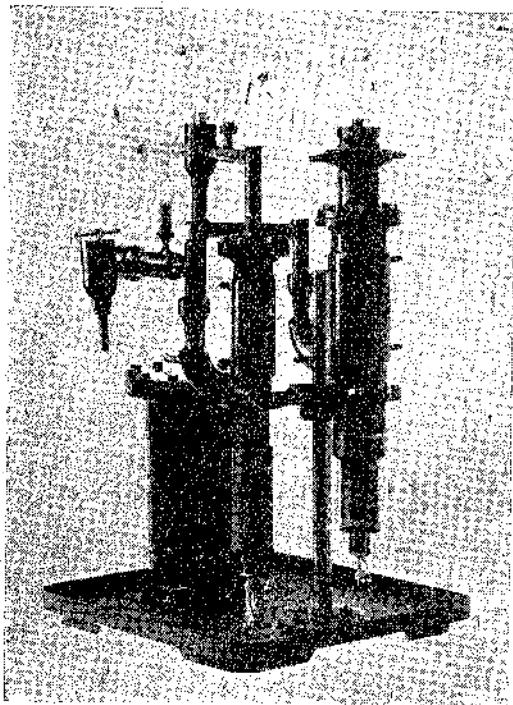
株式會社理學電機製作所代理店

販賣元

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

# 高真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

## 製作品型錄皇上

製 品	鐵製水銀ポンプ	テレツクス水銀ポンプ
	鐵製大型油擴散ポンプ	テレツクス大型油分溜ポンプ
	オイル A. B.	グリース B. C.
	コンバウンド	ワックス ピッエン
	デイコチンスキーセメント	

## 昭和理化機械株式會社

東京市日本橋區堀留町一丁目十番地七

電話 茅崎町(66)四四四一・四九五八

摺替 東京一六五九六七番

## 日本の自然科學及び技術の樹立

現下大東亞戰爭の眞最中吾々一億國民は御陵威の下打つて一丸となつて必勝の信念に燃え國家の存亡を賭して米英撲滅に邁進しつゝあるのである。此事たる誠に空前絶後の難事業であつて皇軍將兵の忠勇義烈善謀勇戦に俟たねばならぬこと勿論であるが又一方に於て我國科學技術の育成發展を極度に速進し以て其全能力を擧げて之に當らなければならぬ。此我國科學技術の育成發展と言ふ點に關し我國に於ける獨創的な科學技術の樹立と言ふことが現に盛んに唱へられてゐるのであつて之は誠に望ましい事であり吾々科學技術に携はる者としては之に向つて全力を盡して邁進せねばならぬこと勿論である。抽象論としては之は誠に結構な當然な話しあつて今日我國に於て科學技術の研究に關係する者で既に古くから之を理想としない者は恐らく無いと申しても過言ではあるまい。既に古くから之を理想とし努力して來ながら今日尙未だ此點に關して自信のある域に達して居ないのは何故か、問題はこゝである。筆者の見るところ努力の點に於ては我々歐米人に比して優るとも決して劣つては居ないのであるが、たゞ研究者各自の努力の仕方が科學技術の獨創的研究にピッタリとそぐはないで、そこに大なる無益の努力を繰返してゐるのでは無いか、此點こそ吾々の大に省察を要すべきところである。歐米人の所説と雖も未完成のものもあれば又間違つたものも多々ある。之を充分に消化もせず無批判に取入れることを是事となし、得々として之を振廻はし同胞の新説は之を助成せずして反つて之を無視し或は反駁せねば止まぬと言ふ點は無いか。歐米人であらうが同胞であらうが他人の所説は適當に一應は之を食する。其内毒物は之を吐き出し自己の栄養になるものは充分に之を消化して自己の心身を養へばそこに自己の個性の躍如たる生きたる自然觀が得られ獨創的の科學技術が生れる。之に反して若し他の所説を無差別に過食するとせんか毒物は自己の心身を害し消化せざる排泄物は他に害を及ぼす結果となるのである。自然現象及びそれに關する知識の充分な咀嚼消化と言ふことは要するに自然現象の性質を無理なく素直に其まゝを無意識的に自己の心中に體得することであり、之は吾々明鏡止水の心境に於て始めてなし得るところであつて此點に就ては本誌第三卷第三號卷頭言に於て既に筆者が愚見を開陳したところである。獨創的科學技術は研究者が幾ら努力しても其結果が單なる獨斷的主觀的のものであつてはだめであり、之では自然現象は決して其通りには動いて呉れないであつて、之に對して吾々は飽くもでも虛心坦懐客觀的な現象の本性に則して心魂を傾けたる努力を積まなければならぬ。

## 〔研 究〕

ユウヂヂム石( $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ )の結晶構造

東京帝國大學理學部礦物學教室

伊 藤 貞 市  
澤 田 弘 貞

(昭和十八年四月十六日受領)

## 緒 言

$\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ なる成分を持つ二像鉱物の結晶の間に存する極めて密接な關係は Brögger, Flink によるこれら鉱物の相ついでの發見以來鉱物學者の注目するところであつたが、結晶のX線による研究が簡単なるものから複雑なものに進むにつれ、新らな興味を喚起して來た。すなはち Gossner 等, Zachariasen はこれら結晶の空間格子、空間群を決定し、構造をも推定してゐる。又 Palache は決定された空間格子を基として結晶軸轉換を提案したのであつた。

筆者の一人はこの興味深き二像鉱物を結晶の同質多像と双晶現象の一例として數年來種々な方面から研究をつづけて來たのであるが、そのうちの斜方結晶であるエビヂヂム石(Epididymite)の結晶構造を既に決定し、それから單斜結晶であるユウヂヂム石(Eudidymite)のそれを推定し、これら兩者の間には所謂内双晶(innere Verzwilligung)の關係が存在すべきことを示した。併し其後この問題を更に詳しく述べて検討し、これら結晶の空間群、X線反射の強度、劈開等を比較するに及び、斜方結晶の構造と單斜結晶のそれとの間に内双晶の關係の存することは疑を容れないが、一々の具體的詳細は先に推定した如く簡単ではないことが判明して來た。

筆者等はこの點を暎かにするために現在まで未決定のまゝ残されたユウヂヂム石の結晶構造の實

驗的研究を試みたのである。

## 1. 實驗的方法

實驗に使用したユウヂヂム石の標本はドイツ、ボン市のクランツから購入したもので、ノールウエー産の透明な數箇の板状結晶で厚さ數 mm、長さ一邊は 2 cm に及ぶものである。(001) 面の外 (331), (110) 面 (Palache の面指數) の發達が見られる。この結晶は (001) 面に多少不整に重置し、そのため結晶の一部は彎曲した外形を示すことがある。X線實驗の試料として使用するにはこの點を注意して (001) の劈開片をつくる必要がある。(001) 劈開は雲母劈開に近い程完全であるため、(001) 劈開片以外の劈開片((110) に微弱な劈開がある) 又は試料を得ることはかなり困難である。

X線的方法としてはX線分光計、回轉寫真法、X線測角器等を併用した。X線分光計には管球の對陰極として Mo、回轉寫真及びワイゼンベルグ寫真等には Co を使用した。X線分光計は大體 Bragg の方法に従つて使用したが、些細な點で裝置を改良した。すなはちエーデルマン式エレクトロメータの指針を投影し讀取りを容易にした外、X線發生の電源として全波整流装置に 0.05 ミクロアラードの蓄電器を備へ、強力とし、 $K_\alpha$  線を濾過しても十分測定に堪へるやうにした。更に正確を要する場合は市販の交流を一次電源として使用せず、容量大なる蓄電池よりの直流を交流に轉換して用ひた。電源が定常なることはX線反射強度の定量測定の際のみならず、分光計を測角器として角度を直接讀取るために必要である。

使用したX線測角器はワイゼンベルグ式のものでフィルム筒の直徑 3.41 粹、又フィルム筒の歩みと試料回轉の結合恒数 1、すなはちフィルム筒の歩み 1 mm は 1 度回轉に相當する。

## 2. 空間格子

ユウヂヂム石の格子恒数を第一表に掲げ、之よ

- 1) W. C. Brögger: Z. Krist. 16, 586 (1890).
- 2) G. Flink, Z. Krist. 23 353 (1894).
- 3) B. Gossner u. O. Krauss C. m. in. A. 257 (1929).
- 4) W. H. Zachariasen, Norsk. geol. Tidsskr. 10 449 (1929).
- 5) Ch. Palache, Z. Krist. 85, 425 (1933).
- 6) T. Ito, Z. Krist. 88, 142 (1934).
- 7) T. Ito, Proc. Imp. Acad. 9, 528 (1933).

り軸率を計算すると<sup>8)</sup>

$$a:b:c = 1.712 : 1 : 1.898$$

となり、Palaiche の與へた

$$a:b:c = 1.711 : 1 : 1.918$$

とよく一致する。格子恒数はすべてX線分光計を用いて得たものでそれぞれ(100), (010)及び(001)面について直接測定したものである。特に $\beta$ 角の測定には高次の反射も利用して十分正確を期した。

第一表

ユウヂヂム石とエビヂヂム石の格子恒数

ユウヂヂム石	エビヂヂム石
$a \dots \dots \dots$	12.62 Å
$b \dots \dots \dots$	7.37 Å
$c \dots \dots \dots$	13.99 Å
$\beta \dots \dots \dots$	$103^\circ 43'$

尙、比較のため第一表にはエビヂヂム石の格子恒数も附記されてある。これを見ると単位格子に關する限り、兩結晶は極めて近似の値を持つてゐることが判る。すなはち $a$ 軸と $b$ 軸とは殆んど完全に誤差の範囲で一致し、 $c$ 軸はいくらかの差違を示すがユウヂヂム石では

$$c \sin \beta = 13.59 \text{ Å}$$

となりエビヂヂム石の $c$ 軸と一致するのである。

単位格子にはユウヂヂム石、エビヂヂム石共に $\text{NaBeSi}_3\text{O}_8$ の8分子が含まれてゐる。

### 3. 空間群

エビヂヂム石の空間群は $V_{\text{h}}^{10} - Pnam$ である。単位格子の比較が暗示する如くユウヂヂム石の内双晶がエビヂヂム石であるとすると、前者の空間群は後者の部分群(Untergruppe)であるのが最もありさうなと思はれる。筆者の以前の不完全な實驗資料(主として回轉寫眞から判定)では $C_{2h}^5$ と $C_{2h}^6$ のいづれを採かるべき決し難

8) ユウヂヂム石は霞石閃長岩等アルカリ岩石の中に産する稀有な珪酸塩でエビヂヂム石と共に产出することあり。世界でノールウェーとグリーンランドからその产出が報ぜられてゐるのである。その性質の二三を摘記する。

比重 2.553、屈折率  $a=1.545$ ,  $\beta=1.546$ ,  $\gamma=1.551$ 、硬さ 6.

9) T. Ito, Z. Krist., 前掲。

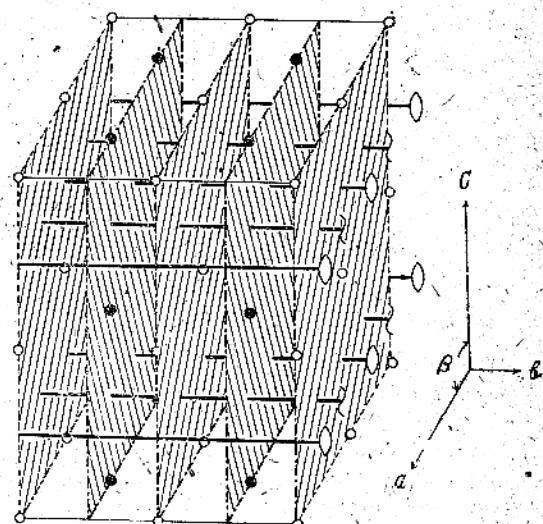
いものがあつたので $V_{\text{h}}^{10}$ の部分群である $C_{2h}^5$ を採つたのであるが、其後數多のワイゼンベルグ寫眞によつて反射を調べた結果

$(h, k, l)$  は  $h+k = 2n+1$  のとき、

$(h O l)$  は  $h = 2n+1$ ,  $k = 2n+1$  のとき、

$(O h O)$  は  $k = 2n+1$  のとき

それぞれ反射消滅する規則は動かすことが出来ず、ユウヂヂム石の空間群は $C_{2h}^6 - C2/c$ と決定したのである。



第一圖 ユウヂヂムの空間群 $C_{2h}^6 - C2/c$ の對稱を示す。白及び黒の小圓は二組の對稱心を、斜線を施せる面は二組の映進面を意味す。他の符號は慣用のものに從ふ。

第一圖にユウヂヂム石の場合に於ける $C_{2h}^6$ の對稱を掲げる。すなはちこの空間群には對稱の要素として、2箇づつ2組の映進面、4箇の二回回轉軸、4箇の二回旋回軸及び8箇づつ2組の對稱の中心が存する同價の一般點は

$$\begin{aligned} &x, y, z; x, y, \bar{z}; \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z; x, y, \frac{1}{2}+z; \\ &\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \\ &\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z \end{aligned}$$

の8個である。

ユウヂヂム石の単位格子には前述の如く8個の $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ 分子が含まれてゐるから、一般的には7個のO原子、3個のSi原子、1個のNa原子、1個のBe原子、1個のOH基の位置を決

定する必要があり、決定すべき座標は39個となる。このうちの或物が對稱面上にあり、又回轉軸上にあるとしても、それにより減少する決定すべき座標は僅かである。エビヂヂム石と共に恐らく珪酸塩中の最も複雑な構造の一つに數へらるべきである。

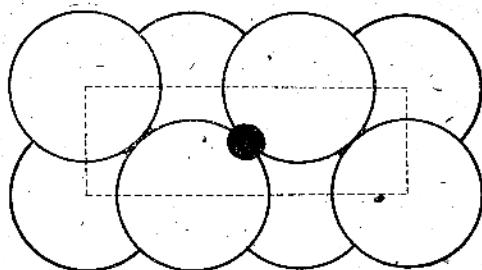
#### 4. X線反射強度と結晶構造の導來

前記の如く決定すべき座標多く、然かも對稱性の低いユウヂヂム石の構造を直接解析することは現代の技術では全く不可能と云はねばならぬ。筆者等はその一人が先にエビヂヂム石に存在してゐることを見出した  $Si_3O_8$  群(鎖状體)(第二圖)がユウヂヂム石の構造の基調に存してゐるであらうといふことを出發點とした。そして斜方晶系に屬するエビヂヂム石ではこの  $Si_3O_8$  群が互に連結して生じた  $NaSi_3O_7$  群(板状體)が互に對稱的位置してゐる(第三圖 a)に對し、單斜晶系に屬するユウヂヂム石では互に平行的に位置してゐるとし(第三圖 b)、大體の原子位置を求めたところそれがよく實驗的結果を説明することを見出したので更に精密な原子位置をX線分光計の實驗結果

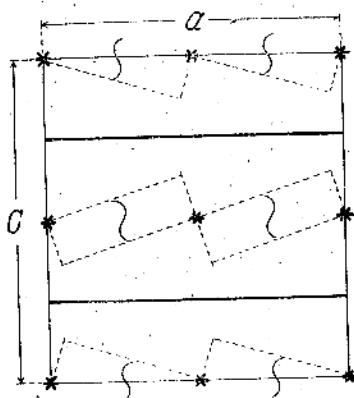
第二表

ユウヂヂム石及びエビヂヂム石のX線反射強度のX線分光計による測定値

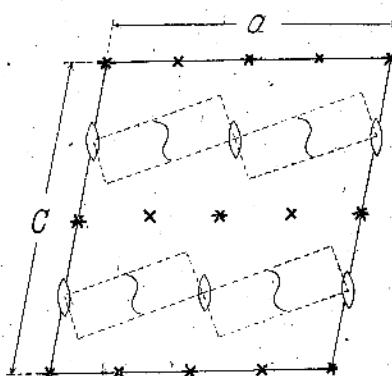
ユウヂヂム石 (使用X線はMo $ka$ 0.71Å)				エビヂヂム石 (使用X線はRh $ka$ 0.61Å)			
面指數	$Si\sin\theta/\rho \times 10^6$	$F(\text{測定})$	面指數	$Si\sin\theta/\rho \times 10^6$	$F(\text{測定})$		
200	.0582	32.4	68.8	200	.0487	90.0	92
400	.1165	152.0	246.0	400	.0973	120.0	154
600	.1746	3.7	43.0	600	.1459	5.5	41
800	.2327	3.9	50.7	800	.1946	12.0	69
10.0.0	.2910	1.6	37.2	10.0.0	.2433	23.6	111
12.0.0	.3495	—	—	12.0.0	.2919	27.3	135
				14.0.0	.3405	—	—
020	.0972	72.7	189	020	.0839	30.3	68
040	.1945	—	—	040	.1678	242.0	289
060	.2918	—	—	060	.2518	20.2	109
080	.3891	—	—	080	.3357	27	46
0.10.0	.4864	—	—	0.10.0	.4197	5.6	79
004	.1043	50.3	104.5	004	.0905	198.0	191
006	.1565	7.2	47.5	006	.1359	64.0	136
008	.2087	12.6	74.1	008	.1807	56.0	143
0.0.10	.2610	14.6	90.5	0.0.10	.2262	58.0	168
0.0.12	.3132	2.0	37.0	0.0.12	.2714	6.1	62
0.0.14	.3653	3.2	53.5	0.0.14	.3167	23.0	128
				0.0.16	.3618	21.8	135

第二圖  $Si_3O_8$  群を鎖の方向より見たるもの。

大圓はO、小黑圓はSi。



(a)



(b)

第三圖 エビヂヂム石(a)及びユウヂヂム石(b)に於ける  $Si_3O_8$  群の配置を示す。共に(010)面に投影、 $Si_3O_8$  群は矩形の點線(第二圖参照)で示されてある。星及び十字のしるしは對稱心、他の符號は慣用に従ふ。

によつて決定したのである。各面のX線反射の強度(分光計測定)は第二表に掲げた。同表には比較のためエビヂヂム石の實驗値も掲げた。

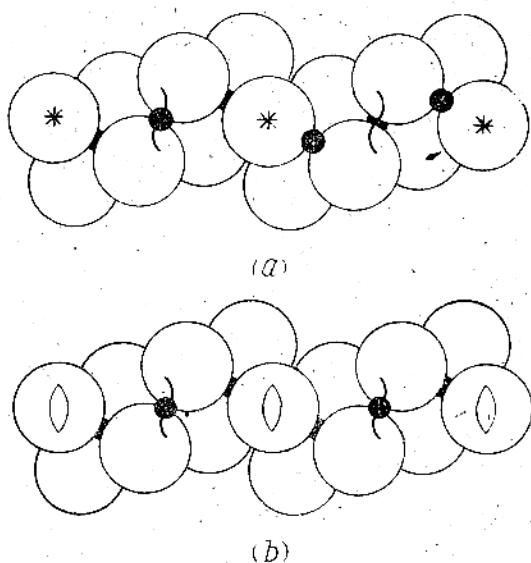
ユウヂヂム石の空間群は  $C_{2h}^6 - C^2/c$  であるから  $h k l$  面のX線反射の構造振幅  $F$  は次式で示される。

$$F = \sum 8f \cos^2 \frac{h+k}{4} \cos 2\pi(hx + lz + \frac{l}{4}) \\ \times \cos 2\pi(ky - \frac{l}{4})$$

既述の如く  $C_{2h}^6$  は  $V_h^{16}$  の部分群でないから、ユウヂヂム石の空間群を  $C_{2h}^6$  としたときの如く簡単な関係はユウヂヂム石とエビヂヂム石の間に存在しない。このことを他の方面から證據立てるのは反射強度の比較である。すなはち第二表に示された如く ( $hOO$ ), ( $OOL$ ) の反射は兩者とも大同小異であり、兩結晶の双晶的関係を示唆する ( $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群を ( $OOL$ ) 面に對し對稱的に位置せしめて平行的に位置せしめても ( $OOL$ ) 反射, ( $hOO$ ) 反射に變化は極めてすくない) が ( $OKO$ ) 反射は著しく相異する。これは  $C_{2h}^6$  の空間群に於ける原子配置では全く説明の餘地がない。そこで筆者の一人は先にユウヂヂム石では  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群が三斜格子を構成し、その格子が双晶をして偽單斜格子、筆者の所謂双空間群をなしてゐるのではないかと考へたのである。<sup>10)</sup> ( $C_{2h}^6$  では一つの  $\text{Si}_3\text{O}_7$  群に對し、その上又は下に重なる  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群は固定され、 $b$  軸に關する限り、原子位置はエビヂヂム石とユウヂヂム石は全く同じで從つて同一の反射を示すべきである。之に對し三斜格子では  $b$  軸の方向に板状體を相對的に動かし得 ( $OKO$ ) 反射の相違を説明する可能性が生れる) しかし計算の結果は主要スペクトルを満足に説明し得たが他の一般スペクトルを充分に説明し得ないことが判りこの考へは放棄せざるを得なかつた。

之に反し、 $C_{2h}^6$  空間群では  $\text{Si}_3\text{O}_7$  群が  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群となるには  $b$  軸方向の三回回転軸によつて連結されるから  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群は  $b$  軸方向に自由度があり(三斜格子と考へた場合と同じやうに)  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群の相對的位置を動かし得、從つてユウヂヂム石の特異な ( $OKO$ ) スペクトルの説明が可能となる。(第四圖)

更に ( $OKO$ ) スペクトルを吟味するに ( $O2O$ ) 反射は相當程度の強さを示すのみで、他の反射は ( $0, 10, 0$ ) に到る迄極めて弱いのである。これはフ



第四圖 エビヂヂム石 (a) 及びユウヂヂム石に於て  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群(矩形の點綴で示す)が  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群となる場合對稱の相異で Si の位置に二通りあるを圖示す。  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群の鎖の方向に投影す。大圓は O, 小黑圓は Si, 星印は對稱心, 他の對稱の符號は慣用に従ふ。

ーリエ解析の表現を用ひると  $b$  軸の方向に於ける電子密度の分布は  $b/2$  を周期とする正弦若しくは餘弦函数で近似的に表はされるといふことで、これはユウヂヂム石の原子の  $b$  座標を決するのに非

第三表

ユードヂム石構造に於ける各原子の座標

原子	單位格子中の數	$x/a$	$y/b$	$z/c$
O I	8	.052	.030	.396
O II	8	.552	.030	.396
O III	4	.000	.275	.250
O IV	4	.500	.275	.250
O V	8	.161	.030	.190
O VI	8	.661	.030	.190
O VII	8	.208	.315	.372
O VIII	8	.708	.315	.372
Si I	8	.063	.415	.312
Si II	8	.563	.415	.312
Si III	8	.241	.122	.243
Na I	4	.000	.030	.250
Na II	4	.500	.030	.250
Be	8	.427	.130	.320
O III	8	.303	.190	.494

10) 伊藤貞市, 岩石礦物鑑定學 20 152 (昭和13年)。

第四表

ユウヂデム石のX線反射強度の実験値と計算値との比較

(1) 卓面(測定はX線分光計に依る使用X線  
 $\text{Mo Ka } 0.71\text{\AA}$ )

面指数	$\sin\theta$	$\rho \times 10^6$	$F(\text{測定})$	$F(\text{計算})$
200	.0582	32.4	68.8	+99.6
400	.1165	152.0	246.0	+278.8
600	.1746	3.7	43.0	-35.6
800	.2327	3.9	50.7	-117.7
10.0.0	.2910	1.6	37.2	-84.0
12.0.0	.3495	—	—	+47.6
020	.0972	72.7	139.0	+197.2
040	.1945	—	—	+14.5
060	.2918	—	—	+2.9
080	.3891	—	—	-16.8
0.10.0	.4864	—	—	+28.4
002	.0521	390.0	199.8	-391.0
004	.1043	50.3	104.5	+90.1
006	.1565	7.2	47.5	-66.6
008	.2087	12.6	74.1	+78.0
0.0.10	.2610	14.6	90.5	+83.2
0.0.12	.3132	2.0	37.0	+32.3
0.0.14	.3653	3.2	53.5	+98.8

第四表(續)

(2) 其の他(目測強度はワイヤンベルグ寫真に依る、使用X線 $\text{Co Ka } 1.788\text{\AA}$ )

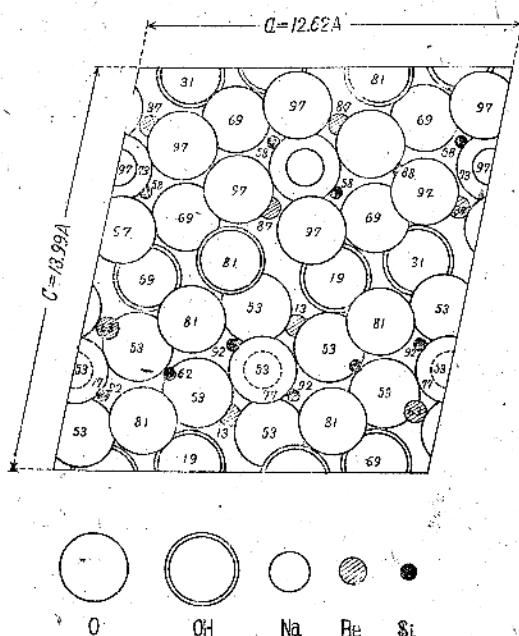
面指数	$I(\text{目測})$	$F(\text{計算})$	面指数	$I(\text{目測})$	$F(\text{計算})$
110	—	+ 6.0	131	—	- 1.8
130	弱	+ 5.1	131	弱	- 34.3
220	強	+ 150.0	132	弱	+ 6.6
310	—	+ 11.2	132	弱	+ 8.2
330	—	- 16.3	133	弱	- 31.9
440	中	+ 59.0	133	弱	- 23.0
510	—	- 7.4	—	—	—
710	弱	+ 17.1	221	中	+ 88.0
—	—	—	221	強	- 216.8
204	弱	+ 14.6	222	中	+ 77.5
204	弱	+ 14.0	222	強	+ 105.5
404	弱	- 48.0	223	弱	- 15.3
404	強	+ 236.0	223	中	+ 70.5
402	中	+ 65.5	224	—	- 25.0
402	強	- 267.9	224	中	- 158.6
021	弱	+ 35.0	311	弱	+ 26.5
022	強	- 172.0	311	中	- 31.5
023	弱	+ 43.5	312	弱	+ 35.5
041	中	- 120.0	312	—	+ 8.0
042	弱	+ 40.0	331	弱	+ 19.0
113	中	+ 45.5	331	弱	+ 16.5
113	中	+ 52.0	332	弱	- 25.9
114	中	- 10.4	332	中	+ 30.3
114	弱	- 2.0	—	—	—

常な便宜を與へるのである。

このやうな考へを基として得られ、實驗を最もよく説明し得る終局の原子座標は第三表の通りである。第四表にはこの座標によつて得られるスペクトル強度の計算値と實驗値とを對比せしめた。計算値と實驗値は良き一致を示し、こゝに得られた構造がユウヂデム石の構造として妥當なものであることを納得せしめる。

### 5. ユウヂデム石構造の記載

決定されたユウヂデム石の構造は第五圖にその投影が示されてある。この構造の基調は $b$ 軸方向に無限に擴がる  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群(鎖状體)(第二圖参照)が  $\text{Na}$  によつて連がれて  $(O\text{O}1)$  面に平行な  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群(板状體)となり、これが更に  $\text{BeOH}$  によつ



第五圖 決定されたユウヂデム石( $\text{HNa Be Si}_3\text{O}_8$ )の結晶構造の  $(O\text{O}1)$  面投影、 $b$  軸の長さを 100 として各原子の  $b$  座標を數字で示す。

て結ばれ、 $(O\text{O}1)$  面に平行に重疊して全結晶構造をなすのである。この構造に於て  $\text{Si}$  は  $\text{O}$  の四面體の中にあり、 $\text{Na}$  は  $\text{O}$  の八面體の中に位置する。又  $\text{O}$  は 2 個の  $\text{Si}$  の中間、或は 1 個の  $\text{Si}$ 、2 個の  $\text{Na}$ 、或は 1 個の  $\text{Si}$ 、1 個の  $\text{Na}$ 、2 個の  $\text{Be}$  の中間にあり、 $\text{OH}$  は 3 個の  $\text{O}$  と共に 1 個の  $\text{Be}$  を四面體で圍んである。そして  $\text{Na}$  の八面體はそれに接する 2 個の  $\text{Si}$  四面體と面を共有する以外

はすべてのイオン多面體は隅を共有するのみで、Pauling の規約は完全に従はれてゐる。

第五表には各原子の距離を示す。この原子間距離は珪酸塩に於ける普通の値に對し最大約20%の差違があるが、この程度の複雑な、そして稀有の構造に於ては許容されない程ではないと思ふ。

第五表  
ユウヂヂム石構造に於ける原子間距離

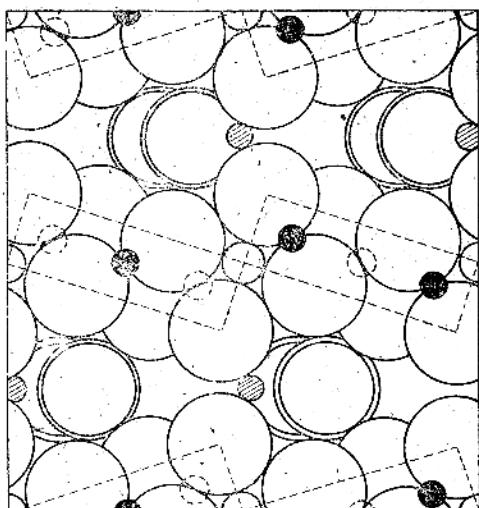
中心原子	近接原子	距離 Å	中心原子	近接原子	距離 Å
Si I	O I	1.62	Na I	O I	2.04
	O II	1.45		O III	1.84
	O V	2.56		O VII	2.36
	O III	1.89			
O I	O II	2.71	Be	O I	2.20
	O V	3.50		O III	1.98
	O VII	2.65		O VI	1.36
O III	O V	3.03		OH	2.14
	O VII	2.80			
O V	O VII	2.95	O II	O II	3.33
Si II	O V	1.44		O III	3.76
	O VI	1.44		O VI	3.06
	O VII	2.06		O VII	3.32
	O III	2.06			
O VII	O VI	2.48	O II'	O VII*	2.12
	O VII	3.24		O II'	2.66
	O VII	3.34		O I'	2.92
O VI	O VII	3.34			
	O VII	3.24			
O VII	O VII	3.78	O II'	O II'	3.48

\* III等の'は次の層(Sheet)の原子を意味す

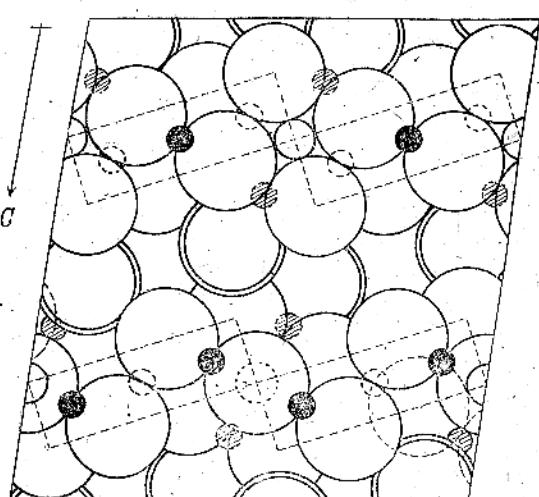
## 6. ユウヂヂム石とエビヂヂム石の構造の比較

第六圖 a, b にはエビヂヂム石とユウヂヂム石の構造をやや理想的に描き對照せしめた。構造の大體の傾向、すなはち  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群(鎖状體)が Na に結合されて  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群(板状體)となり、更にそれに BeOH が加つて、板状原子群が重複して全結晶となることは兩結晶を通じてその規を一にしてゐる。更にイオンの結合状況、イオン多面體の配位、形狀、數等全く同様である。たゞ相異する點はエビヂヂム石では  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群が對稱的(双晶的)に重疊するに對し、ユウヂヂム石では之が平行的に重疊してゐるのである。(第三圖參照)

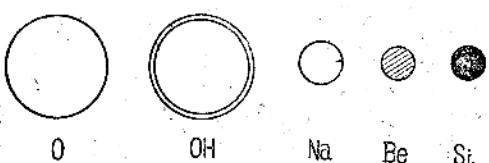
然し、これを簡単にユウヂヂム石の内双晶(單位格子内の双晶作用)がエビヂヂム石であると云ふことは出來ない。それは  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群そのもの



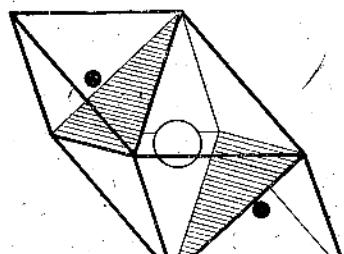
第六圖 a エビヂヂム石の構造の(OIO)面投影。やや理想化してある。 $\text{Si}_3\text{O}_8$  群は點線の矩形で示されてある。



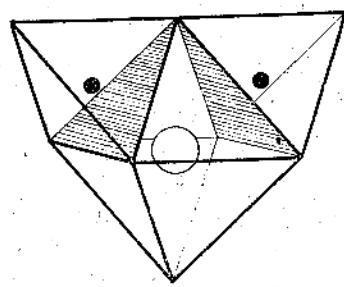
第六圖 b ユウヂヂム石の構造の(OIO)面投影。やや理想化してある。 $\text{Si}_3\text{O}_8$  群は點線の矩形で示されてある。



が麻構造によつて同一物でないからである。すなはち  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群が  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  群となる際、エビヂデム石では對稱心上の Na によつて互に連結せられるに對し、ユウヂデム石では二回轉軸上の Na によつて連結せられてゐるから、 $\text{NaO}_6$  八面體と面を有する二つの  $\text{SiO}_4$  四面體の相互の位置が異なる。すなはち前者では共有される面は八面體の相對する面(第7圖(a))であり後者は相傾く面(第7圖(b))である。そのため、 $\text{NaSiO}_7$  群の構造に於て O 位置は兩者を通じ殆んど差違なく、構成される O によつて構成されるイオン多面體の形



(a)



(b)

第七圖  $\text{Na}$  八面體に接する二つの  $\text{Si}$  四面體の様式。  
(a)はエビヂデム石、(b)はユウヂデム石に存する  
もの。大圓は  $\text{Na}$  小黒圓は  $\text{Si}$ 。

状(金属イオン  $\text{Na}, \text{Si}$  の配位)は全く同一であるが  $\text{Si}$  の位置に相當な相異を生ずる ( $\text{Na}$  の位置は變化なし) 之は  $\text{Si}_3\text{O}_8$  群が  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群となる際に Pauling の規約に抵觸しない  $\text{Si}$  の位置は二通りあり、そしてその一方をエビヂデム石が代表し、他方をユウヂデム石が代表してゐることを示すのである。すなはち兩者の關係は一見、内双晶的ではあるが、その双晶の素材  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群が差違を示すから厳密に内双晶といふことは出來ない。偽内双晶とでも稱すべきであらう。

エビヂデム石とユウヂデム石の構造の更に顯著

な相異はエビヂデム石では  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  群(板狀體)を互に結合するものは  $\text{BeO}_2(\text{OH})_2$  の四面體(この四面體は隣りの四面體と OH を共有し、 $b$  軸の方向に無限に延びた  $\text{BeO}_2(\text{OH})_2$  群(鎖狀體)を形成してゐる)であつて本質的にイオン結合である。(第六圖参照)之に對じユウヂデム石で同様の役目をなすのは二つの  $\text{BeO}_2(\text{OH})_2$  四面體の van der Waal 的力である。従つてエビヂデム石は完全なイオン的結晶であるがユウヂデム石は寧ろ分子的結晶といふべきである。

## 7. 勢開の問題

エビヂデム石とユウヂデム石の結晶の示す著しい相違は勢開である。エビヂデム石は(001)面及び(100)面に勢開を有し、共に完全であるが(001)のそれが優れてゐる。これに對しユウヂデム石では(001)勢開が最も完全で、文献に記載された(110)勢開は辛うじて認める程度である。すなはち前者が長石的勢開(ほど等しい程度の互に直角の二方向の勢開)を持ち、後者は雲母的勢開(一方が卓越する勢開)を持つのである。この現象は筆者等の得た構造で見事に説明せられる。すなはちエビヂデム石の第一位の勢開は  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  板狀體が  $\text{BeOH}$  に結合されて重疊する(001)の方向に起り、第二位の勢開は  $\text{Si}_3\text{O}_8$  鎖狀體が  $\text{Na}$  に結合されて  $\text{NaSi}_3\text{O}_7$  板狀體となる界面(100)の方向に存し、勢開の程度の差はイオン結合の強さの差を示してゐる。之に反しユウヂデム石では  $\text{NaSi}_3\text{O}_7\text{BeOH}$  が結晶内に板狀の巨大分子として存し、僅かに van der Waal 的力で相互に凝集するのであるから板の平面(001)に卓越した勢開の生ずるのは極めて自然である。(1943年4月14日)

## X線による應力の測定に就て

小島公正治  
高村

(昭和十八年四月三日受領)

## 1. 緒 言

大きな廻折角を利用する Debye-Scherrer 法、即ちいはゆる背面反射撮影法によつて格子常数の微細な變化をも高い精度を以て測定し得るやうになつて以來、結晶格子間に於ける機械的な歪をX線的に検出することによつて、そこに存在する應力を計算しようといふ企てが當然試みられたことは謂ふまでもない。然しながらその發達の初期に於ては、無應力状態における材料の格子常数が知り得ない場合の取扱が不可能であり、また應力の作用する方向未知の場合の取扱が十分でなかつた爲め、測定は單に實驗室的興味の對象たるに止まつた。これらの難點を克服し、X線應力測定法が應用 X線學の一部門として登場したのは 1936 年 R. Glocker 及び E. Osswald 氏等の提倡に係る二方向からの寫真撮影による應力決定の理論確立以来のことである。爾來各方面に於て研究が進められ、我國に於ても最近機械技術者、殊に熔接や航空機等に關係する人々の間に、この應力測定法が種々の特長を有する新しい手段として相當注目を惹いてゐるやうである。X線の應用全般から見れば、もとより應力の測定などといふことはその小さい一分枝に過ぎないのであるが、實用性の量的大きさから考へれば、今後機械工作の現場等に於ける材料並びに製品の一試験法として、かの透過X線検査に劣らぬ程に普及される趨勢にあると云つて差支ないであらう。

本誌の讀者の大部分にとつてはこのやうな問題は大して興味を惹く事柄とも考へられぬが、從來筆者の取扱つて來た鐵系材料に關する實驗結果に基いて理論の一斑を紹介したいと思ふ。尙らかの御参考に供し得れば幸ひである。

## 2. 測定の理論

無應力状態に於ける格子常数  $a_0$  の豫め知られてゐる材料に就て、或る大きさの應力  $\sigma$  が作用してゐる時の格子常数を測定して  $a$  を得たとすれば、その際の線的歪  $\epsilon$  は

$$\epsilon = (a - a_0)/a_0 \quad (1)$$

従つて應力と歪とが比例する彈性の法則が適用される範囲内では

$$\sigma = \epsilon E = E(a - a_0)/a \quad (2)$$

こゝに  $E$  は彈性常数である。

直ちに氣付く事は、應力に基く結晶格子の歪は一般に、等軸結晶の場合に於てすらかの熱膨脹や固溶體の場合に於ける如く三軸の方向に等方的には存在しないといふ事である。例へば一軸的な引張應力が作用する場合、格子の間隔は引張の方向には勿論伸びるであらうが、之に直角な方向では縮むであらうといふ事は直視的な現象から推定される所である。然らば或る原子面からの廻折線の位置を測定して夫から直ちに通常の場合の如く格子常数を算出する事は不當であつて、應力が三軸的に等しい大きさで存在する場合の他は應力状態の格子常数といふ言葉は普通には意味をなさないのである。即ち、吾々は常に材料内に於ける應力の方向と、測定に用ひた廻折線を生ずべき原子面の方位との關係を念頭に置かねばならぬのである。

高角度廻折法の長所とする大きな分解能を利用する爲、測定は常に Bragg の反射角  $\theta$  が殆ど  $90^\circ$  に近い廻折線を生ずる如く適當に X 線の波長及び材料の原子面を撰んで行はれる。例へば鐵系材料、ならば Co-K $\alpha$  線を用ひて鐵の (3, 1, 0) 面からの干渉を利用するのである。X 線を試料の表面に垂直に入射して寫真を撮影すれば、そのやうな廻折線を生ずる原子面は試料の表面に平行な方向に存在するものと看做して差支ない。従つて廻折線の位置の移動から求められるものは、材料表面に垂直な方向の歪である。即ち、例へば面上沿うた方向に引張應力が存在するものとすれば、之によつて面の法線方向に生じてゐる縮みが X 線的に求められるのであつて、從來の應力測定法の如く應力方向に一致する歪を X 線的に求めることは困難である。さて、或る應力  $\sigma$  の爲めにそれに直角な方向に生ずる歪は

$$\epsilon = -\nu \sigma / E, \text{ 但し } \nu \text{ はボアソン比} \quad (3)$$

で與へられるから、上述の如く照角  $\theta$  が  $90^\circ$  と看做し得るやうな原子面に就て、無應力状態及び或る應力下の原子面間隔  $d_0$  及び  $d$  を測定し得たとすれば、(2)式の  $\alpha, \alpha_0$  の代りに  $d, d_0$  を用ひ(3)式を入れることによつて

$$\sigma = \frac{E}{\nu} \cdot \frac{d - d_0}{d_0} \quad (4)$$

一般に材料内の任意の一點に於ける應力の状態は所謂應力の橢圓體の三つの主軸をなす主應力  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  を決定することによつて明らかにされると、X線の廻折を利用して應力の測定が行はれる場合には問題は被試験材料の表面のみに限られる。材料の表に於ては、これに垂直な方向の分力は存在しないから、X線應力測定法は表面に沿うた方向（試料が彎曲してある場合には測定點を通る切平面内）に存在する應力を面に直角な——後に述べる如く多くは或る傾きを有するのであるが——方向に生じてゐる歪から計算することになる。今、三つの主應力の中の、のが被測定表面内に在るものとすれば  $\sigma_3 = 0$ 、その際の應力と歪との關係は彈性理論によつて次の如く與へられる。

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 E &= \sigma_1 - \nu \sigma_2 \\ \epsilon_2 E &= \sigma_2 - \nu \sigma_1 \\ \epsilon_3 E &= -\nu (\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

但し、 $\epsilon_1, \epsilon_2$  及び  $\epsilon_3$  は夫々  $\sigma_1, \sigma_2$  の方向及び  $\sigma_1, \sigma_2$  に直交する方向の歪である。

(4)式に於て考へた歪  $\epsilon$  は即ち(5)式に於ける  $\epsilon_3$  に相當するわけであるから、前の例の如く  $\epsilon$  の方向を一軸的に且つ既知と限定せよとも(4), (5)兩式を組合せた次式を用ひることによつて試料表面内に存在する主應力の和は求めることが出来る。

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{E}{\nu} \cdot \frac{d - d_0}{d_0} \quad (6)$$

これが Wever 及び Möller 氏等によつて提示された初期の X線的應力測定の理論であつて、これにはなほ次の如き種々の不滿が含まれてゐるのであるが、單に一點に於ける主應力の和を知りたいといふやうな場合、或は作用してゐる應力の方向既知の場合には測定の簡易といふ點で捨て難い。

ものがある。

(6)式から得られる結果は上述の如く、主應力の和であつて個々の應力値ではない。場合によつては個々の應力値よりも全體として幾何の應力が作用してゐるかを知る方法が機械製作上有用なこともあり得るが、作用する主應力のとみとが符號を異にする場合、或は捩りの應力のある場合の如く  $\sigma_1 + \sigma_2 = 0$  となる場合などには本法は全くその價値を失ふのである。また、本法によるとときは無應力状態の原子面間隔  $d_0$  を知る必要があるので、常に如何なる製品に對しても測定を行ふといふことは爲し難い。實驗室的の測定の如く、最初に十分試料を燒鍛して初應力を除き得る場合ならばともかく、一般には材料の無應力状態の格子常數は知られない場合が多い。從來の例によれば、機械部品ならば加工の影響の少い所とか、熔接製品ならば熔接部を相當離れた所とかで、多少瑕の残つても差支ない場所を  $2/10\text{mm}$  ほど酸で腐蝕して、その點に就て得た結果を以て無應力状態の格子常數としてゐるが、これも被測定點と同一の成分、狀況にあるものと斷言はなし難い。以上二つが本法の最大の缺點であり、なほそのほかに、試料表面に對して若干の傾きを有する原子面を表面に平行と看做したことから導かれる誤差、 $E$  及び  $\nu$  の値に關する誤差等が含まれるが、これらに就ては後述する。

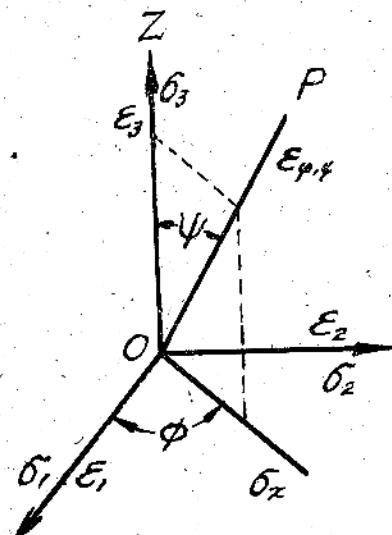
上述したところでは、廻折線を生ずる原子面を試料の表面に平行と看做し、試料表面の法線方向の歪を考へ得る値から應力を定めたのであるが、Glocke, Osswald 氏等は面の法線に對して或る傾きを有する方向の歪を考へることによつて、次に述べる如き巧妙な結果に到達した。

第一圖に於て  $O$  を測定點とし、試料の表面に沿うて  $O\sigma_1, O\sigma_2$  なる方向に二つの主應力が存在してゐるものとする。既に述べた如く面の法線方向には應力は存在しない。 $\sigma_1, \sigma_2$  の方向の歪を夫々  $\epsilon_1, \epsilon_2$ ；面の法線方向の歪を  $\epsilon_3$  とし、今、一つの主應力  $\sigma_1$  に對して  $\epsilon_1$  なる角をなす方向に、面の法線に對して  $\psi$  だけ傾いた  $OP$  方向の歪を考へる。任意の方向の歪は三軸の方向の歪に各々の方向餘弦の自乘を乗じたものの和に等しいから、

1) F. Wever, H. Möller: Arch. Eisenhüttenwes. 5 215 (1931/32).

F. Wever, H. Möller: Mitt. K. W. I. Eisenforsch. Düsseldorf 15 59 (1933).

2) F. Gisen, R. Glocke, E. Osswald: Z. techn. Physik 17 145 (1936).



第一圖

$OP$  方向の歪を  $\epsilon_{\phi,\psi}$  とすれば

$$\begin{aligned}\epsilon_{\phi,\psi} &= \epsilon_1 \sin^2 \psi \cdot \cos^2 \phi + \epsilon_2 \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \phi \\ &+ \epsilon_3 \cos^2 \psi = \sin^2 \psi (\epsilon_1 \cos^2 \phi + \epsilon_2 \sin^2 \phi) \\ &- \epsilon_3 (1 - \sin^2 \psi).\end{aligned}\quad (7)$$

又  $\sigma_1$   $\sigma_2$  平面上に於て  $\sigma_x$  と  $\phi$  なる角をなす方向の應力及び歪を夫々  $\sigma_x$   $\epsilon_x$  とすれば

$$\sigma_x = E(\epsilon_x - \epsilon_3)/(1 + \nu), \quad (8)$$

$$\epsilon_x = \epsilon_1 \cos^2 \phi + \epsilon_2 \sin^2 \phi. \quad (9)$$

依て (7) 式は

$$(\epsilon_{\phi,\psi} - \epsilon_3) E = (1 + \nu) \sigma_x \sin^2 \psi, \quad (10)$$

と書き換へられる。こゝに  $\psi$  は既知の角であるから  $(\epsilon_{\phi,\psi} - \epsilon_3)$  が測定し得るならば  $\sigma_x$  が求まるわけである。

試料の表面に垂直及び斜方向、即ち第1圖 ZO, PO 方向から X線を入射して、同じ指數を持つ原子面に就て得た格子間隔を  $d_R$ ,  $d_{\phi,\psi}$  とすれば

$$\epsilon_3 = (d_R - d_0)/d_0, \quad \epsilon_{\phi,\psi} = (d_{\phi,\psi} - d_0)/d_0 \quad (11)$$

故に

$$\epsilon_{\phi,\psi} - \epsilon_3 = \frac{d_{\phi,\psi} - d_R}{d_0}. \quad (12)$$

然るに  $d_R$  と  $d_0$  との差は微小で、略  $d_0$  の  $1/1000$  程度であるから  $d_0$  の代りに  $d_R$  を置くことが出来

\* 何故なら O を通る任意の互に直交する二つの應力  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  と夫々の方向の歪  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  との間に (5) 式と同様な次の關係がある。  $\epsilon_x E = \sigma_x - \nu \sigma_y$ ,  $\epsilon_y = \sigma_y - \nu \sigma_x$ ,  $\epsilon_3 E = -\nu(\sigma_x + \sigma_y)$

\*\* 依て (10) 式から

$$\sigma_x = \frac{E}{(1 + \nu) \sin^2 \psi} \cdot \frac{d_{\phi,\psi} - d_R}{d_0}. \quad (13)$$

かくして任意方向の應力が無應力狀態の格子常數を知る必要なく求め得るわけである。而して主應力  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  の大きさ及び方向を求めるためには更に同様の寫真を 3 枚撮影して決定するのである。

即ち、 $\sigma_x$  に對して  $90^\circ$  の方向に作用する  $\sigma_y$  を、前と同様に面の法線に或る傾きを有する斜方向 ( $\sigma_x$  の場合と同じく  $\psi$  としてよい) から X線を入射して得た寫真と垂直撮影の寫真とから

$$\sigma_y = \frac{E}{(1 + \nu) \sin^2 \psi} \cdot \frac{d_{\phi+90^\circ,\psi} - d_R}{d_0}, \quad (14)$$

によつて決定すれば

$$\sigma_1 = \frac{1}{2 \cos 2\phi} \{ \sigma_x (1 + \cos 2\phi) - \sigma_y (1 - \cos 2\phi) \},$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2 \cos 2\phi} \{ \sigma_y (1 + \cos 2\phi) - \sigma_x (1 - \cos 2\phi) \}. \quad (15)$$

更に、 $\sigma_1$   $\sigma_2$  平面上に於て  $\sigma_x$  から任意の角  $\alpha$  をなす方向の  $\sigma'_x$  及び  $\sigma'_y$  に直角な方向の  $\sigma'_y$  を何れも前同様の方法によつて決定すれば未知の角  $\phi$  は

$$\cos 2\phi = \frac{\pm V \sin 2\alpha}{\sqrt{(V \cos 2\alpha - 1)^2 + V^2 \sin^2 2\alpha}}, \quad (16)$$

$$\text{但し } V = \frac{\sigma_x - \sigma_y}{\sigma'_x - \sigma'_y}.$$

上式の複號は任意に取つた角  $\alpha$  と、 $\sigma_x$  と一つの主應力とのなす角  $\phi$  とが  $\sigma_x$  に對して如何なる方向にあるかによつて定まる。なほ  $\alpha = 45^\circ$  と取れば (16) 式は簡単になつて

$$\cot 2\phi = \pm V. \quad (17)$$

かくの如く、求めんとする主應力の各々の大きさ及び方向は一枚の垂直撮影寫真と四枚の斜撮影寫真とによつて完全に決定される。但し後の四枚の中の何れか一枚は省略することが出来る。その故は  $\sigma_x + \sigma_y = \sigma'_x + \sigma'_y$  なることが彈性理論から知られてゐるので、三つを知れば他は計算によつて求まるからである。なほかくして求めた應力値の中の  $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  の何れが大きい方であるかといふことは未だ決定しないので、これを知る必要があるときは更に (16) 式で決定した一つの主應力の方向を

\*\*  $d_R - d_0 = s$  と置き二次以上の項を省略して

$$\epsilon_{\phi,\psi} - \epsilon_3 = \frac{d_{\phi,\psi} - d_R}{d_0} \left( 1 - \frac{\delta}{d_0} \right).$$

更に  $\delta/d_0$  も微小である故に對して簡略すれば

$$\epsilon_{\phi,\psi} - \epsilon_3 = (d_{\phi,\psi} - d_R)/d_0.$$

含む斜方向からX線を入射して寫眞を撮影し前同様の手續によつて應力値を決定しなければならぬ。

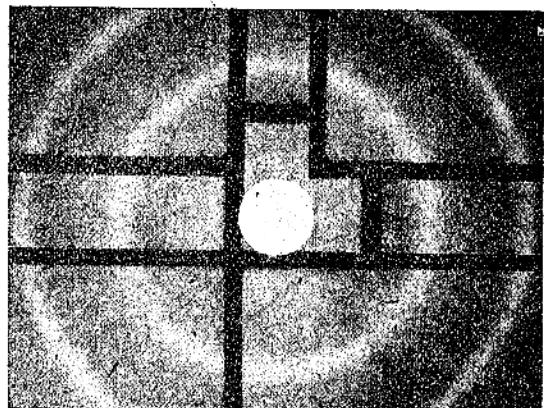
### 3. 實驗法に就て

X線を用ひて應力を測定するといふことは、以上述べたところによつて知られる如く要するに格子常數の精密測定に歸するのであるから、通常の背面反射カメラを用ひて寫眞を撮影し、得られた廻折線の位置を読みとるといふこと以外に何等特別の實驗的手續があるわけではない。然しながら應力に基く格子面間距離の變化は甚だ微小であるので、これを検出し得るために多少の考慮が必要とし、又 Glocker 氏等の方法を用ひるに當つては試料表面に斜にX線を入射して寫眞を撮影するので、これに適する様裝置の上にも若干の變更を加へることが便利である。

格子常數の微小な變化を廻折線の位置の上で出来るだけ大きい變化として現はすためには、いふまでもなく照角 $\theta$ の大きい廻折線を得るやうに、適當にX線の波長を試料の原子面指數を選定せねばならぬ。初期に於ては測定は主としてデウラルミンに就て行はれたので Cu-K $\alpha$  線( $\lambda=1.537\text{Å}$ )による(511), (333)面からの反射( $\theta=81.5^\circ$ )が利用された。後に鐵系材料に對しては Co-K $\alpha$  線( $\lambda=1.785\text{Å}$ )による(310)面からの反射( $\theta=80.5^\circ$ )が非常に好都合であることが見出されてから、これがよく利用される。筆者の從來行つた實驗も一二の例を除いて殆ど全部 Co-K $\alpha$  線によるものである。

廻折線の位置の變化が僅か（多くの場合1mmを超えない）であることは又寫眞の讀取りに於て二三の特別な注意を要求する。フィルムの僅かの伸縮や、フィルムと測定點との距離の小さい狂ひも結果に大きに誤差を導くので、適當にこれを補正する必要がある。通常この目的には比較物質を入れることが行はれる。即ち格子常數の豫め知られてゐる物質の粉又は箔を被測定點に貼り付けてフィルム上にその物質の廻折線をも同時に撮影しておくのである。比較物質としてはなるべく被試験物質の廻折線の近くに廻折線の現はれるやうなものが望ましい。Co-K $\alpha$  線を用ひて鐵を調べる

には Au の(420)面からの反射がよく利用される。第2圖に示すのはかうして撮つた寫眞の一例で



第二圖

K $\alpha$  二重線はボヤケて一本の線のやうに見えてゐるが、外側のは金の(420)、内側のが鐵の(310)面からの反射である。第2圖の如き寫眞が得られたならば、この廻折線の徑を読み取つて  $d$  を計算するのであるが、これを普通に行へば、先づ金の輪の半徑  $r_{Au}$  を讀取つて

$$A = r \cdot \cot(180^\circ - 2\theta_{Au}), \quad (18)$$

からフィルムと試料間の距離  $A$  を求め、次に  $A$  と鐵の輪の半徑  $r_{Fe}$  とから鐵の廻折線の照角  $\theta_{Fe}$  を求めて Bragg の式に入れて  $d$  を計算するわけである。然しながら  $r_{Au}$  は  $A$  に比例するものであり、廻折線の位置の動きは極く僅かなのであるから、一々上記の手續を取る煩を避けて、試験物質と比較物質の廻折輪の距離を測定するだけで或る常數値を乗じて直に應力値を求め得るやうに、(6)式又は(13)式等を書き換へておくのが便宜である。即ち二つの廻折線の距離を  $\Delta$  とし、これを  $r_{Au}$  の或る標準値（例へば25mm）に換算して、豫めこの標準値に基いて計算した常數を  $\Delta$  の差値（例へば無應力狀態と應力狀態との二枚の寫眞に於ける  $\Delta$  の差）に乘するのである。この場合の公式は(6)式及び(13)式に對應して夫々

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 + \sigma_2 &= C_1 (\Delta_0 - \Delta_1), \\ \sigma_x &= C_2 (\Delta_1 - \Delta_2), \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

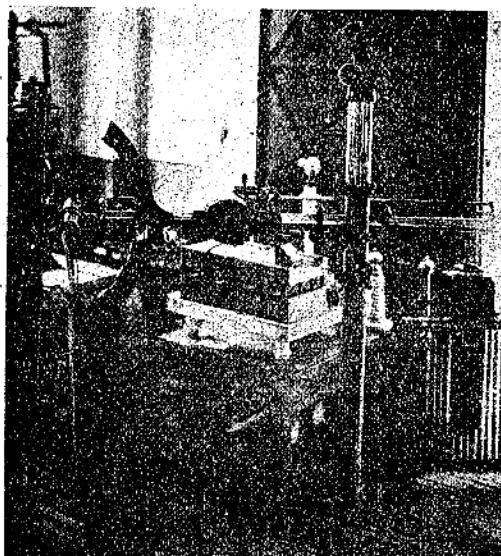
となる。 $\Delta$  の脚字の意味は夫々無應力狀態、垂直撮影及び斜撮影の寫眞から得た値であることを示す。常數  $C$  の値は例へば金を比較物質として鐵を測定する場合に就て云へば、 $\Delta$  の単位をmmにとり、 $r_{Au}$  の基準値を25mmにとつて

3) 西原、小島：日本機械學會論文集、3 203 (昭和12年)。

西原、小島外二人：同上、6 I-11 (昭和15年)。

$C_1 = 91.8 \text{ } C_2 = 30.4 (\text{kg/mm}^2/\text{mm})$  (20)  
 となる。但し  $C_2$  の算出に當つては  $\theta' = 45^\circ$  を假定した。

装置に就て他と異なる點は既に述べた如く斜撮影を必要とする場合には、これを容易に行ひ得るやうに作ることである。實驗室内の測定ならば固定したX線管球に對して試料の方を傾けて撮ることも出来るが被試験物質が大きいときには管球の方を移動し得るやうにし、又裝置全體を測定點に近づけ得るやう可搬型に作つておく方が便利である。筆者はこの目的に適する一つの裝置を試作し



第三圖

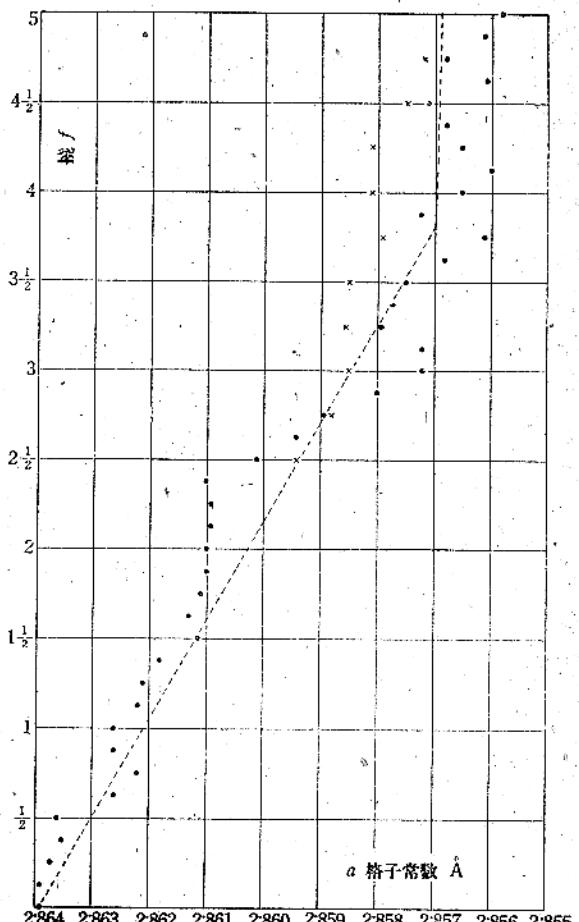
てみた。第3圖に示すのがその概観である。裝置の左の部分に見える四つ手のアーチ型のものは管球の支持裝置で、このアーチ上に穿られた孔に管球の支持棒（管球にはフィルム箱、スリット等も一體に取付けてある）を挿し替へるだけで一々調整し直すことなく垂直撮影、任意方向からの斜撮影及びそれに直角な方向からの斜撮影が行ひ得るのである。

なほ試料が比較的粗い結晶粒から成るときは、得られる廻折輪は連續した線にならず斑點の集りとなるので位置の讀取りに困難を感じる。之を避ける爲にフィルムを回轉、或は或る角度の範囲だけ搖動せしめるやうな裝置を附屬することもある。

#### 4. 精度及び誤差の原因

4) 西原、小島、駒井：日本機械學會論文集、8 1—32 (昭和17年)。

純鉄の試験片に撓みを與へて機械的な應力値とX線的に測定した應力値とを比較した筆者の最初の實驗に於て得た結果の一例を示せば第4圖の如

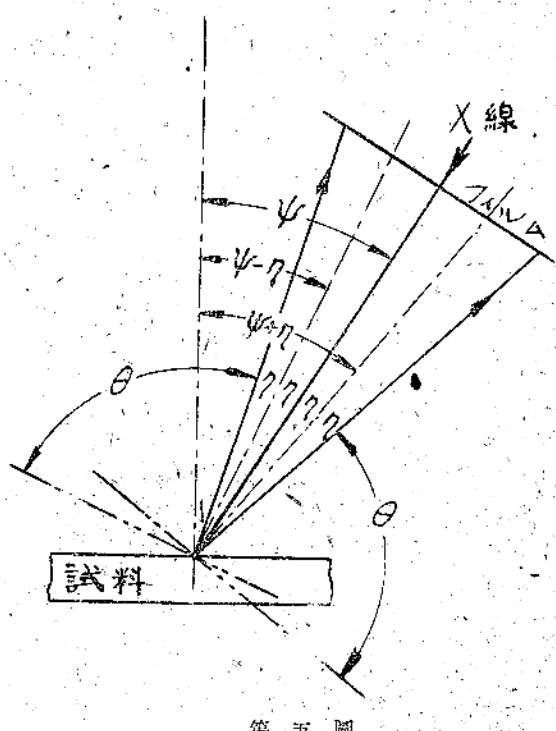


第四圖

くである。圖を見るに降伏點までは機械的な値とX線的な値には略直線な關係が見られるが、個々の應力値には相當著しい不同が現はれてゐる。絶對値に及ぼす系統的な誤差は別として、これらの各個の値に現はれてゐる不同は主として廻折線の位置の讀取りの困難さに起因するものである。實にこの線の讀取りの困難こそ本測定法の死命を制する難關なのである。結晶粒が細かく歪を受けてゐない場合には、廻折線はかなり鮮銳でこれを測定するに低倍率のコンパレーターを以てすれば0.02mmの精度で讀むことも不可能ではない。一樣な黒化度を有つ寫真をミクロフォトメーター

5) 西原、小島：日本機械學會論文集、4 110 (昭和13年)。

にかけて讀取る場合の精度も亦この程度である。(20)式の常數値から、この値は鐵の場合應力値に換算して  $0.6 \text{ kg/mm}^2$  (個々の應力値を求める場合) 乃至  $2\text{kg/mm}^2$  (主應力の和を求める場合) である。然しながらこれは最も條件のよい場合であつて、多くは結晶が粗粒であるため迴折線が斑點の集りになるか、非常にボヤケた不鮮明な迴折線が現はれるので上記の精度を得ることは困難である。筆者はこのやうな讀取り難い線を測定するに大抵の場合  $1/10\text{mm}$  目盛のあるガラス製標準尺をフィルム上に重ねて擴大鏡で讀むことにしてゐるので、線の位置の讀取りに最大  $0.1\text{mm}$  の誤差を生ずることは止むを得ないと考へてゐる。従つて應力値に換算した誤差の値は鐵系材料では (6) 式の方法で約  $9\text{kg/mm}^2$ 、(13) 式の方法で約  $3\text{kg/mm}^2$  に達する。アルミニウム系材料ならばほゞこの  $\frac{1}{3}$  である: これは言ふまでもなく  $E$  の値に關係するのであつて、彈性常數の小さい材料では歪が大きくなると、同じ讀取りの誤差に對して比誤差が小さくなつてゐるのである。(13) 式を用ひる場合の方が (b) 式によるよりも精度が高いのは、(6) 式に於て  $E/\nu$  の形ではいつてゐる常數項が (13) 式では  $E/(1+\nu) \sin^2 \psi$  の形になつてゐるからである。後者に於ては又精密に測定し難い量  $\nu$  が  $1+\nu$  の形で入つてゐるので、 $\nu$  の値を假定するに際して實際値との間に多少の開きがあつても結果に及ぼす影響が小さいといふ利益がある。なほ  $\sin^2 \psi$  なる項が分母にある事から考へて、斜撮影を行ふには出来るだけ  $\psi$  の大きい角で X 線を入射すれば、よいといふ事が分る。然し餘りに傾斜されて X 線を入射すると線の鮮銳度が悪くなるので、讀取りの誤差が大きくなるから  $\psi$  を大にした效果が減殺されてしまふ。(13) 式を導くに當つては X 線の入射方向と迴折を生ずる原子面の法線とのなす角  $\psi = 90^\circ - \theta$  を無視したが、實は此角が測定の精度に及ぼす影響はさう小さくない。斜撮影の場合に於て得られる迴折線を生ずる原子面は試料の表面に對して  $\psi$  だけ傾いてゐるのではなくて、第5圖に示す如く夫々  $\psi + \eta$ ,  $\psi - \eta$  なる傾きを有するのである(輪の半徑は  $\psi$  を含む方向で讀むものとする)。従つて  $\psi + \eta$  側で線の位置を讀取るものとすれば (13) 式は次の如く書き換へられる、



第五圖

$$\sigma_x = \frac{E}{(1+\nu) \sin^2(\psi + \eta) - \sin^2 \eta} \cdot \frac{d_{\psi+\eta} - d_{\psi-\eta}}{d_{\psi+\eta}} \quad (21)$$

(20) 式の常數  $C_2$  の値は實は  $\psi + \eta 45^\circ$   $9.5^\circ$  として計算したので、單に  $\psi = 45^\circ$  だけを假定すれば  $C_2$  の値は約  $40\text{kg/mm}^2/\text{mm}$  となつて、同じ  $0.1\text{ mm}$  の讀誤りに對して應力値に約  $4\text{kg/mm}^2$  の誤差を生じ、上の場合に比較して  $32\%$  も精度が悪くなるのである。

(21) 式を出した序に述べておくが、この式を多少變形すれば垂直撮影を省略して一枚の斜撮影寫真のみから應力値を決定する公式を作ることが出来る。即ち  $\psi + \eta$  側と  $\psi - \eta$  側とを利用して

$$\sigma_x = \frac{E}{(1+\nu) \sin^2(\psi + \eta) - \sin^2(\psi - \eta)} \cdot \frac{d_{\psi+\eta} - d_{\psi-\eta}}{d_{\psi+\eta}} \quad (22)$$

この場合の傾斜の角  $\psi$  は  $45^\circ$  が最適であることが計算によつて確められる。<sup>6)</sup> (19) 式に對應する式を作るならば

$$\sigma_x = C_3 (d_{45+\eta} - d_{45-\eta}) \quad (23)$$

6) 小島・森本：日本機械學會論文集 8 1-53 (昭和17年)。

となり  $C_3 = 62.5 \text{ kg/mm}^2/\text{mm}$  で精度は更に悪くなる。

第4圖には試験片に與へた撓みの量と格子常數との關係のみを示し、これに對應する機械的な應力値とX線的に測定した應力値とを明示しなかつたが、兩者の間には略直線的な關係が見られるだけでその絕對値には著しい差違がある。この原因に就ては異論があるが、主として考へられるものは機械的な測定は全體としての平均値であり、X線的な測定にかかる對象は原子格子的な現象であるといふことであらう。既に述べた各式に於ては、 $E$  及び  $\nu$  の値として機械的に測定した値をその儘採用したが、結晶粒内に於てもこの値が保たれるか否やに就いては疑ひがある。同じ成分のものでも結晶粒の粗さによつて材料の物理的性質に大きな差異のあることから見て、筆者は金屬材料に於ける結晶粒間の介在物質が機械的な測定値に及ぼす影響を重視せざるを得ない。この介在物質が、著しく強固で全體としての平均に於て  $E$  の値を高めてゐるものと解すれば上の理由は説明がつくのである。なほ一つ一つの結晶粒に加はつてゐる應力の方向が結晶粒の辺りや回轉のため外部的な應力の方向と一致しないことも考へられるが、これらに關しては將來の研究に俟つべきである。

そのほか實驗的に誤差を生ずる原因としては、斜撮影の場合に於ける傾きの角の不正確、試料の溫度に因る格子常數の變化、及びフィルムを廻轉する場合に於いてはゆや  $\psi$  の偏倚から生ずる廻折線の位置の變化等が存在し、これらに對する補正も述べられてゐるが、廻折線の位置の讀取りに  $0.1\text{mm}$  の誤差を含む程度では殆ど考慮すべきほどの大きさを有しない。

### 5. 本測定法の得失

$\text{Co}-\text{Ka}$  線を用ひて鐵を調べる場合(20)式から推定し得るやうに、最も條件のよい時でも應力値  $1\text{kg/mm}^2$  に對して半徑  $20\text{mm}$  の廻折輪が約  $1/30\text{ mm}$  移動するに過ぎない。従つてこの場合 X線應力測定法を一種の歪計と考へるならば擴大度約  $30$  を有するに過ぎず、而も機械的な歪計に比して精度も著しく劣るものであるから、さほど優秀なものとは謂ひ難い。然しながら X線的應力測定法に於ては入射 X線束の幅を以て標點距離と考へるので、極く小部分の應力を求める場合には通常の歪計の企て及ばぬ短い標點距離を取り得る。例へば

上に掲げた第4圖の測定は X線束の幅  $0.2\text{mm}$  に就て得たものであるが、寫真撮影に要する時間の長くなることさへ構はなければ更に細い幅を用ひることも出来る。このことは應力の分布に急激な變化のある場合、例へば切缺き部分における集中應力の測定等に利用される。

X線應力測定法の有する最大の長所は、模型や試験片でなく製品それ自體に、しかも目的物を破壊することなく測定を行ひ得るといふ點にある。このことは特に殘留應力の測定に於て重要である。殘留應力の測定は機械設計者にとって重大な意義を有するに拘らず、從來それが甚だ困難であり、且つ被試験物の一部若しくは全部を破壊せずに測定することは不可能であったが、X線的にはこれが比較的容易に行ひ得るのである。従つて近來、熔接、焼入、或は鑄造等の際に生ずる殘留歪の研究には相當利用されてゐるやうである。筆者も簡単な熔接片に就て測定を試みたことがある。

X線的應力測定法の缺點として挙げられるものを列記すれば

- 1) 測定に長時間を要すること。
- 2) 材料の種類に制限のあること。(非晶質に就ては全然不可能であり、金屬材料に於ても通常最もよく必要を感じられる鑄鐵、合金鋼等に對しては非常に困難である。)

3) 表面のみの測定であること。  
 4) 測定部分が限られてゐること。  
 等である。1)に關しては現在のところ前節に述べた精度の問題と共に本測定法の二大缺點と考へられるので、目下筆者はこの二點の改良に意を注いでゐる。3)及び4)は缺點であると同時に長所でもあり、最大の應力は多くの場合、表面の或る小さい部分に存在し破壊はそこから進行することを思へば却つて好都合とも謂ひ得るのである。なほ集注法を用ひることによつて1)及び4)の缺點は幾分補ふことも出来る。

要するに本測定法は理論確立以來日も未だ淺く精度も現在の程度ではあまり十分ではないが、他の應力測定法によつて達し得ない長所を有するので、この長所を活用することによつて今後應用せらるべき分野はかなり大きいと思ふのである。

7) 小島、外三名：日本機械學會論文集、8 I—137

(昭和17年)。

8) 前出、日本機械學會論文集、5

# 熔融金属の表面皮膜に関する研究

(電子回折による金属の研究)(第1報)

\* 津田 覚、南部 俊雄

(昭和十八年六月十一日受領)

## 1. 緒言

金属表面に依る電子線の散乱に関する研究は古く Campbell, Swinton 等に依り行はれ其後 20 年間其の理論に關しては凡て古典力学に依り處理せられた。然るに 1921 年に Davisson, Kunsman に依り始めて電子線の選擇反射角を有する事が發見されたが氏等は依然として古典力学にて處理すべく試みた。L. de Broglie は 1924 年理論的に Einstein の特殊相對性理論に於る Lorentz の變換式を使用して運動粒子には波動の伴ふ事を示し Davisson, Germer の Ni 單結晶に依る電子線の散乱に關する研究より de Broglie の波動説は確固たる實驗的根據を得たのである。Thomson も亦金屬薄膜に依る高速度電子線の回折に關する研究を行ひ波動説を定量的に確證した。本邦に於る菊池、西川兩氏は雲母薄片の電子回折實驗を行ひ世界の學者より菊池線としてその名を謳はれる回折圖形及び二次元格子に依る所謂 N 型圖型を發見してゐる。次いで松川、篠原兩氏及び Thomson 等に依る多結晶金屬表面の研究以來表面構造の研究に専らその應用を見出し最近では合金の腐蝕、摩耗、酸化、微量成分の検知等に必要不可缺の研究手段として登上して來た。勿論電子回折法は其性質上薄膜又は物質の表面の研究にのみ適用され得るもので X 線と正に唇齒輔車の關係にあり X 線を以てしては研究不可能の方面の開拓に好適のものと考へられる。今迄に金屬方面への應用研究としては研磨面の構造、表面酸化膜、金屬薄膜に於る結晶成長、腐蝕、金屬面上の油膜の研究等可成の成果は擧げられてゐる。而し乍ら X 線が今は應用方面を舞臺として華々しい活躍をなしてゐるのに反して電子線應用の途は猶今後にありと言ふべきである。

筆者等は電子線應用の研究の第一歩として合金の熔融狀態に於ける表面皮膜の研究を行ふ事にし

た。本研究は合金の熔融狀態に關する研究の一端をなすものである。此の方面の研究としては Jenkins,<sup>1)</sup> Finch 及び Quarell,<sup>2)</sup> Darbyshire 及び Cooper<sup>3)</sup> 等の研究が數へられるが凡て純粹金屬に限られてゐる。合金に關するものとしては本邦の桶谷氏の研究が唯一のものと思はれる。氏は Al-Cu, Al-Fe, Al-Ni 等の合金の熔融狀態に於る水素の吸收の測定に於てその際表面に生じたる Al の酸化物が吸收を著しく阻害するのを知り冷却後其表面を電子線で檢してゐる。著者は先づ航格の「普通デュラルミン」、「超デュラルミン」の熔融狀態に於る表面皮膜を研究した。<sup>\*</sup>

## 2. 電子線の波長及び散乱

### (1) 波長

de Broglie の物質波動論に依れば  $\lambda$  なる運動量を有する粒子の波長は  $\lambda = \frac{h}{p}$  で表はされる ( $h$  は Plank 恒数) 今電子が  $V$  なる電位差に依り加速されたとすれば電子に附隨する物質波の波長は次の如くなる。靜電単位にて現はされたる電位差  $V$  の電場に依り加速される時電子になされたる仕事は  $eV$  にて之が凡て電子の運動エネルギーに變するものとすれば次式が成立する。

$$eV = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \quad (1)$$

右邊は靜止質量  $m_0$  を有する電子の速度  $v$  を以て運動してゐる時の特殊相對性理論に依る運動エネルギー示す:  $\left( \beta = \frac{v}{c} \right)$  猶

- 1) Jenkins: Proc. Phys. Soc. 47 109 (1935)
  - 2) Finch, Quarell: Proc. Phys. Soc. 46 148 (1934)
  - 3) Darbyshire, Cooper: Trans. Faraday Soc. 30 1039 (1935)
- \* 熔融 Al の表面皮膜の研究も比較實驗の爲に行つた。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h\sqrt{1-\beta^2}}{m_0 v} \quad \dots \dots \dots (2)$$

(1) を (2) に代入すれば

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{eV}{m_0 c^2} \right) \quad \dots \dots \dots (3)$$

今電位差を「ボルト」で現はす時には

$$\lambda = h \sqrt{\frac{150}{m_0 eV}} \left( 1 - \frac{eV}{1200 m_0 c^2} \right) \quad \dots \dots \dots (4)$$

今  $h = 6.55 \times 10^{-27}$  erg sec,  $m_0 = 9.000 \times 10^{-28}$  g,  $e = 4.774 \times 10^{-10}$  CGS esu を代入し第二項を無視する時には

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ Å} \quad \dots \dots \dots (5)$$

今電位差と波長との関係を示すと第一表の如くなる。

第一表

加速電圧 V	波長 Å
10	3.9
100	1.2
1000	0.39
10000	0.12
50000	0.054
100000	0.037

即ち 10~100V の電子の波長は通常の X 線と同一程度なるも 10000~100000V の電子線は X 線の  $\frac{1}{100}$ ~ $\frac{1}{10}$  程度の波長を有す。通常用ひられる加速電圧は 15~75kV で有る。即ち 15kV 以下では Gas 分子其他との衝突による電子の消耗大で有り 75kV 以上では定常電圧を得るのに難點がある為である。筆者の実験に於ては使用加速電圧は概ね 40kV 附近で有つた。

## (2) 散乱

X 線の場合には原子によつて入射線と  $2\theta$  なる角度をなす方向に散乱された X 線の振幅は各原子に就ての  $f$  曲線で表はされる。此の  $f$  曲線は (6) 式で表はされる。

$$f = \int_{\infty}^{\infty} V(r) \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)}{\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}} dr \quad \dots \dots \dots (6)$$

式中の  $V(r)$  は原子の中心から  $r$  及び  $r+dr$  な

る距離の間に存在する電子の数であり

$$-\int_{\infty}^{\infty} V(r) dr = Z \quad \dots \dots \dots (7)$$

によつて原子に屬する電子の總數を表はすものである。而して單位振幅の X 線が原子に入射し散乱される場合原子から  $r$  なる距離に於ける散乱波の振幅は  $\frac{1}{r} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot f$  で表はされる。陰極線の場合の之に相當する式は Born, Mott に依つて求められてゐる。即ち單位振幅の電子波が原子に入射し散乱される場合原子から  $r$  なる距離に於ける散乱波の振幅は

$$\frac{1}{r} \frac{e^2}{2mv^2} (Z-f) \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad \dots \dots \dots (8)$$

で表はされる。X 線の場合の  $f$  の代りに  $Z-f$  が現はれたのは  $Ze$  なる正電荷を有する原子核の影響によるのであつて此の原子核の作る電場が周囲の電子の作る場と符號の異なる作用を電子波に及ぼす爲で有る。尚  $\lambda = \frac{h}{mv}$  なることを注意すれば散乱波の振幅は (9) 式の如く書き替へられる。

$$\frac{1}{r} \frac{e^2}{2mv^2} (Z-f) \frac{1}{\sin^2 \theta} = \frac{1}{r^2} \frac{e^2 m}{2h^2} (Z-f) \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} \quad \dots \dots \dots (9)$$

之等の散乱 X 線及び陰極線の振幅を表す式中の常數の數値を入れ入射波の振幅を  $A$  とし  $r$  なる距離に於ける散乱波の振幅を  $A'$  とすれば陰極線にては  $A' = \frac{1}{r} \times 2.38 \times 10^{10} (Z-f) \left( \frac{\lambda \times 10^8}{\sin \theta} \right)^2$  X 線にては  $A' = \frac{1}{r} \times 2.82 \times 10^{13} f$  となる。即ち原子の散乱能率は X 線に對するよりも陰極線に對して遙に大であり兩者の比は大略百萬で有ることが判る。即ち X 線に比して物質内への貫通距離は頗る小さく Thomson に依れば 30kV の加速電子が原子と非彈性的衝突をなさずして固體中を通過し得る距離は約  $4 \times 10^{-6}$  cm 程度である故電子廻折に與る物質表面の部分は極く僅かで有る。

## 3. 實驗裝置

### (1) 電子廻折裝置

使用せる電子廻折裝置の大要を示せば第一圖の如くで有る。

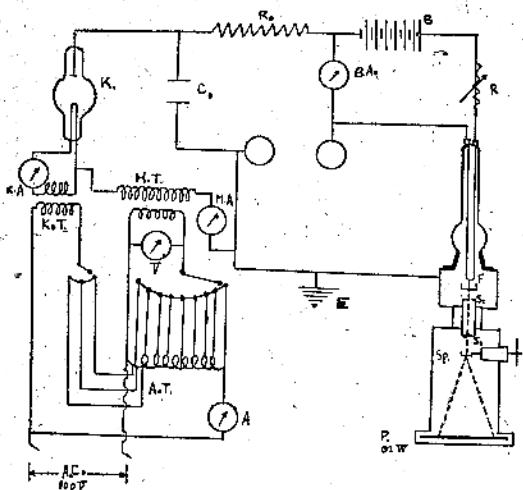
F. : タングステン( $0.025$  mm φ)の線條

S<sub>1</sub> : slit 徑  $0.025$  mm の圓穴

S<sub>2</sub> : slit 徑  $0.014$  mm の圓穴

5) Mott: Proc. Roy. Soc. 124 125 (1929); 127

158 (1930)



第一圖

S<sub>P</sub> : 試料保持器

P : 寫眞乾板

R : 高抵抗

C : 0.016μF 蓄電器(耐壓 70KV)

K : ケノトロン管球

HT : 高圧トランス

B : 蓄電池

AT : 單捲變壓器

即ち回折カメラは熱電子型で加速電圧は蓄電器に依り一定にされてゐる。即ち HT に依り発生した交流高電圧は K.T. なる変圧器により加熱された整流管 K 及び蓄電器に依り整流平滑にされて蓄電池に依り加熱された線條下に加へられる。内部は豫め  $10^{-5} \text{ mmHg}$  以下の高度の真空中に保たれる。Fより發して加速された電子は細隙 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> を通り細い平行束となり回折室に入る。S<sub>P</sub>には目的に應じた試料が置かれる此處で回折した電子は螢光板 W に至つて回折像を示す。斯くして肉眼観測に依り調整終了後乾板に撮影する。露出時間は本実験にては概ね 2-4 分で一般に電子の寫眞作用強大なるため短時間である。猶本研究に於ては電圧は精密級電圧計にて測定し凡て一次電圧を 60V (二次電圧 42V) にして遂行した。

## (2) 試料の作製

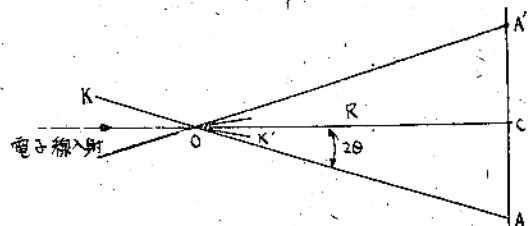
装置としては通常の磁製管を用ひ試料挿入後電氣爐にて加熱し熔融せしめたる後雲母を浸し適當な速度で引上げて薄膜を作りその中電子線を透過し得るが如きものを試料とした。試料製作時の熔融金属の温度は本実験に於て「普通デュラルミ

ン」「超デュラルミン」に於ては 650°C とし比較実験に用ひた Al 薄膜の製作にては概ね 800°C とした。

## 4. 実験結果の分析法及び考察

## (1) 寫眞の解析

今第二圖の如き實験條件下にて Debye-Ringを得たものとす。



第二圖

KOK' を Bragg の反射條件を満足する一結晶反射面とし此反射面に依る反射として A 點に干渉點を印するものとする時には多結晶ならば CA を半徑とする Debye-Ring が得られる筈である。

今試料と乾板との距離を R

Rragg の反射角を  $\theta$

反射結晶面の面間距離を d

干渉 Ring の半径を L

とすれば次式が成立する。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$L = R \tan 2\theta \quad \dots \dots \dots (11)$$

波長入の頗る小なるため回折角  $\theta$  も頗る少なる事を考慮すれば (10) と (11) の兩式より

$$dL = R\lambda \quad \dots \dots \dots (12)$$

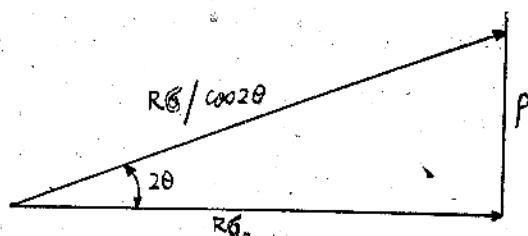
となる。

従つて加速電圧及び R を一定にして常に實験する時には試料の如何に關す (12) 式の値は常に一定數となる。筆者は豫め金箔に依る寫眞に依り上の常數を決定して置き試料の寫眞上に於る L の測定値を用ひて各 Ring を反射し來たれる結晶面の面間距離 d を求め既知酸化物の構造より求めた d と夫々比較して判定した。

## (2) 「相反ベクトル」に依る電子線回折圓形の説明

今  $\sigma_0$  及  $\sigma$  を入射及回折電子線の方向を示す單位ベクトルとし  $2\theta$  を回折角 P を圓形中に含まれる回折圓形の中心點を回折點とを結ぶ「ベクトル」

なりとする。



第三圖

$R$  は試料と乾板間の距離を示す。

$$\text{従て } \rho = \frac{R\sigma}{\cos 2\theta} - R\sigma_0 \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$

而るに  $\cos 2\theta = 1$

$$\text{故に } \rho = R(\sigma - \sigma_0) \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

猶 Laue の廻折條件は次式で示される。

$$\lambda/h = \sigma - \sigma_0 \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

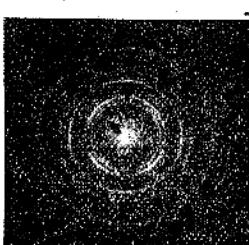
$\lambda$  は波長,  $h$  は相反格子ベクトルを示す。

$$\text{故に } P = R\lambda/h \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

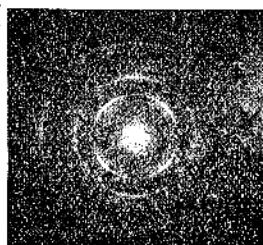
従つて單結晶に依る廻折像に於ては該結晶相反格子の配列に幾何學的に相似なる圖形が寫眞に得られる事となる。唯  $R\lambda$  倍擴大されてゐる點が異なるのみで有る。

### (3) 實驗の精度

本實驗に於ては標準試料たる金箔撮影時と同一の電壓の下に於て研究を續行したがため波長の誤差は僅少と思はれるが充分注意するも多少電流には變動を生じ従つて電壓の變動電壓計の示す誤差内に於て存在する事をまぬかれない。従て此の間の關係を明になすため著者等は金箔に附き可及的同一條件下にて二回撮影を行ひ實驗の精度を求めた。寫眞は寫眞 1, 2. に示す。又上述の如くして計算せる定數即ち  $dL = R\lambda$  は次の如き値を示した。



寫眞 1



寫眞 2

寫眞 1, 2. の撮影條件は次の如くで有る。

第二表

Photo	撮影條件			試料と入射電子線とのなす角	試料と乾板との間の距離
	電圧	電流	時間		
1	42.5 kV	2mA	3min.	90°	33.2cm
2	42.5	4	3	90°	33.2

解析の結果は次の如くなる。

第三表

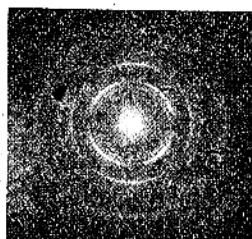
Ring番號	面指數	2L <sub>1</sub> nm	2L <sub>2</sub> nm	2L <sub>mean</sub>	L	dL
		Photo 1	Photo 2			
1	(111)	16.8	16.8	16.8	8.4	19.74
2	(200)	19.4	19.4	19.4	9.7	19.74
3	(220)	27.3	27.3	27.35	13.68	19.69
4	(311)	32.4	32.4	32.35	16.18	19.86
5	(420)	43.0	43.0	43.1	21.55	19.61

$$dL \text{ 平均値} = 19.74$$

即ち電壓は一定になす時には電流は僅か異なるも  $L$  の値には殆ど差異なく  $\pm 0.1$  mm の誤差内にて一致する事を確め得た。猶  $dL = R\lambda$  なる定數の値は平均値をとり 19.74 となつた。

本實驗に於ては試料と乾板との間の距離は、33.2cm なりしたため入を計算すると  $0.0595 \text{ Å}$  となり  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$  より  $V = 42.5 \text{ kV}$  となつた。

次に試料と乾板間の距離を 0.8cm 延長し同一條件下(電壓は二次電壓で 42.5kV 電流は 1.1mA)にて金箔の寫眞をとり分析したる結果次の如くなつた。(寫眞3, 第四表)



寫眞 3

第四表

Ring番號	面指數	2L	L	dL
1	(111)	17.2	8.6	20.20
2	(200)	19.9	9.99	20.35
3	(220)	28.2	14.1	20.15
4	(311)	33.0	16.5	20.21

$$dL \text{ 平均値} = 20.21$$

\*  $a$  は  $\text{Å}$ ,  $L$  は mm 單位で表はすものとする。

$V = 42.5V$  よりして  $\lambda = 0.0595\text{\AA}$  を用ひて  $R$  を計算すると  $34.0\text{cm}$  となり前の場合との差は  $0.8\text{cm}$  となり頗るよく一致する事を知る。

猶上記の寫眞(写真3)の解析に於ては強度大なる面よりの反射線を利用して  $dL$  の値を計算せる事は上表の示す通りである。

即ち著者の實驗に於ては一次電壓を  $60V$  に保ちたために二次電壓は  $42.5V$  にして、従つて波長は  $0.0595\text{\AA}$  で有つた。猶  $dL = R\lambda$  の定數は  $R = 33.2\text{cm}$  の時は  $19.74$ ,  $R = 34.0\text{cm}$  の時は  $20.23$  で有つた。

#### (4) 繊維構造の出現に就て

G. I. Finch 及び A. G. Quanell<sup>6)</sup> 及び J. A. Darbyshire<sup>7)</sup> 及び E. R. Cooper<sup>8)</sup> の指摘する如く試料内の結晶が完全な纖維構造を有する時は纖維軸の周りに單結晶を廻轉したものと全く同等であるがため電子線の入射方向が纖維軸の方向と全く同一なる時には一様の等しい強度を有する Debye 環が得られ弧状の寫眞の得られない事が有る。従つて完全な環の廻折像が得らるゝも之より直ちに Orientation を有しないと結論する事は早計であると言はなくてはならない。之がためには試料を附けたる試料保持器は廻轉してとる必要がある。

J. A. Darbyshire 氏等は彼等の研究せる唯一の合金 Sb-Mg 合金の表面酸化皮膜の研究に於て Sb の Orientation を有する事を試料を廻轉する事に依り始めて見出している事はその好例である。著者等は此點に關しては頗る注意して實験を行つた。

#### (5) 實驗結果の考察

上記の如き方法に依り陸海航路の「普通デュラルミン」「超デュラルミン」及び比較研究のために「アルミニウム」の薄膜を作製し電子線を透過せしめて写真4・5・6・7・8・9・10 に示す如き写眞を得た。

##### 1) 熔融 Al の表面皮膜

写眞は写眞5に示す如く解析結果は第七表に示す如くである。完全に  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  なる事を示す。

写眞5に於て見られる Spot は Al に原因するもので第八表に示す如く  $d$  の値はよく一致してゐる。猶著者等の解析に依り得られたる各反射面の面指数と強度の關係も第九表に示す如く J. A. Darbyshire 等の結果とよく一致してゐる。山口氏は輕金属の表面酸化皮膜に關する研究に於て Al の酸化皮膜は  $530^\circ\text{C}$  にて  $\gamma-\alpha$  に轉移すると論じてあるが筆者の場合は  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  は全く検知されなかつた。此の點に關しては桶谷氏の實験結果に一致する。

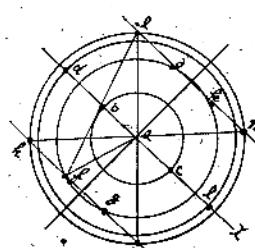
$\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の大きさは可成微細なるものの如く Debye 環が得られた。

Orientation に關しては写眞4, 6 殊に写眞4に於て認められるがその度頗る弱い。

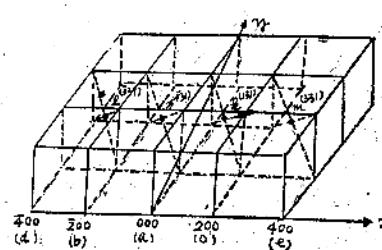
猶本研究に於て興味ある事は写眞5より明なる如く對稱的 Laue 斑點に相似した斑點の得られた事である。之は J. A. Darbyshire 及び E. R. Cooper の指示せる如く金屬 Al の單結晶に依るものである事は第六表の示す通りである。此の Al 單結晶の方位に關しては相反ベクトルを利用して論すると割合に簡単である。假て Al は面心立方格子で  $a = 4.041\text{\AA}$  なる故此の相反格子は第五圖の如く體心立方格子で稜の長さは  $b = \frac{2}{a} = 0.495\text{\AA}$  となる。猶  $\lambda = 0.059\text{\AA}$   $R = 33.2 \times 10^8\text{\AA}$  より(入射線の方向)  $\parallel [100]$  の場合は  $R\lambda b = 9.6\text{mm}$  を一邊とする正方形の圖形が得られる事となる。

(入射線の方向)  $\parallel [110]$  の場合には短邊  $9.6\text{mm}$  長邊  $9.6\sqrt{2} = 13.4\text{mm}$  を有する矩形の圖形が得られる筈である。假て写眞5に於て Spot 圖形を圖示すると第四圖の如くなる。

即ち(200), (311), (400), (331), よりの Spot が:



第四圖



第五圖

6) G. I. Finch, A. G. Quanell: Proc. Phys. Soc. 46 148 (1934)

7) J. A. Darbyshire, E. R. Cooper: Trans. Faraday Soc. 30 1038 (1938)

8) 山口: Sci. Pap. Inst. Phys. chem. Res No. 940 36 (1939)

9) 桶谷: 論文は未發表にして工業化學雑誌へ同氏の寄稿より。

全く對稱的に強く現れてゐる事よりして第五圖に示す如く  $xy$  平面上に略々直角に電子線の入射せる事を考ふれば凡て満足に説明される。而るに試料と電子線とは略々  $77^\circ$  の角度をなせる事より計算すれば試料面内に [011] 軸を有する事、即ち薄膜に直角な方向に [010] 軸を有するものとなる事が考へられる。猶相反格子に依る計算値と實驗値とを示せば第五表、第六表の如く實驗の誤差内にてよく一致してゐる。

第五表

	理 論 値 mm	實 驗 値 mm
Lab	9.6	9.6
Lad	19.2	19.2
Laj	15.8 *	16.2
Lal	21.1 **	21.3

第六表

	理 論 値。	實 驗 値。
$\theta_{ab}$	0	0
$\theta_{aj}$	72 *	72
$\theta_{al}$	45 **	47

猶第四圖と第五圖の兩者を比較すれば斑點出現状況が容易に理解されるだらう。

$\theta_{aj}$  とは  $\angle_{jab}$  を示し  $\theta_{al}$  とは  $\angle_{lab}$  を示すものとする。

## 2) 熔融デュラルミンの表面皮膜

寫眞は寫眞 7, 8. に、解析結果は第十表に示す如くで有る。結果は可成複雑であるが  $MgO$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ , なる二種の化合物の生成を考へれば可成事實をよく説明する様に思はれる。

$MgO$  からは (200)(220)(222) 等  $\gamma-Al_2O_3$  からは (220)(311)((400)(422)(440) 等の各面よりの反射が存在してゐる、2.3. 説明のつかない斑點よりなる環が存在するが Cu の酸化物にも對應せず目下の所謂解釋がつかない。  $MgO$  よりの反射は凡て環を形成し  $\gamma-Al_2O_3$  よりの反射は斑點を形成したる事より  $MgO$  の粒子は小さく  $\gamma-Al_2O_3$

\*  $Laj = 9.6 \sqrt{\frac{11}{2}} = 15.8 \text{ mm}$  には (131) を對應せしめる。

\*\*  $Lal = 9.6 \sqrt{\frac{19}{3}} = 21.1 \text{ mm}$  には (331) を對應せしめる。

の粒子は大なる事を示してゐる。 Orientation に關しては論すべき事實が全く存在してゐない。 デュラルミンの場合に一番内側の斑點より成る環 ( $d = 4.20\text{\AA}$ ) はアルミニウム、超デュラルミンの何れの場合にも認められないもので有るが目下の所解釋がつかない。

## 3) 熔融超デュラルミンの表面皮膜

寫眞は寫眞 9, 10 に解析結果は第十一表に示す如くで有る。環は殆ど凡て  $MgO$  に由來するものでデュラルミンの場合に比し  $MgO$  の高指數に屬する面よりの反射が明かに認められる。猶  $\gamma-Al_2O_3$  の (311) よりの反射と考へられるものが寫眞 10 に認められる外詳細に乾板を観察する時は (400) (440) よりの反射に依る斑點が見られる。要するに大部分  $MgO$  を生成する事は所謂撰擇酸化に原因するもので J. A. Darbyshire 及び C. A. Cooper の Sb-Mg<sub>2</sub> 合金(1% Mg)の熔融表面皮膜に關する研究、飯高氏に依る Cu-Al(數% Al)合金の酸化に關する研究等の示す結果の原因とその機を一にしむると考へられ頗る興味がある。  $MgO$  の結晶粒は微細にして Orientation は殊に寫眞 10 の示す如く明かに觀取される。 $MgO$  よりの反射では (200)(220)(400) よりの環が弧状をなしてゐる事よりして  $MgO$  の [001] 軸が入射電子線の方向に配列してゐる事を示すものと考へられる。 $MgO$  の反射環の強度の關係は第十二表の如く Dahyshire の結果とも良く一致してゐる。

## 6. 総 括

Al, 普通デュラルミン、超デュラルミンの熔融せるものに雲母を浸し適當なる速度で雲母を引上げて表面酸化物の薄膜を作製し電子線に依る透過法に依つて解析したる結果次の諸點が明かにされた。

- (1) 熔融 Al の表面皮膜は  $\gamma-Al_2O_3$  にして(第七表、第八表)結晶粒は可成微細で Orientation は弱く時々 Al 単結晶よりの反射に對應する斑點の得らるゝ事がある。(寫眞 5, 6) 反射環強度は一二の例外を除いては理論値とよく合致す。 Extra Ring は認められない。
- (2) 熔融デュラルミンの表面皮膜は大部分、

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO の二種の化合物より成るも(第十表)のであるが以下所何れの酸化物にも属しない環が图形に認められる。殊に電子顕微鏡图形よりして酸化物の結晶粒の大きさは可成大なる様である。Orientation は殆ど無し。Cu の酸化物は全く認められない。

(3) 熔融超デュラルミンの表面皮膜は殆ど

MgO より成り(第十一表)僅か  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  が存する事、所謂選擇酸化が認められる Orientation も認めらる。又結晶粒の大きさは可成微細である。デュラルミンの場合と異り全く Extra Ring は認められない。(写真 10, 11)

(4) 凡ての Ring 並びに Spot より  $d$  を計算し一覧的に示すと第十三表が得られた。

第七表

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$			写真 4			写真 5			写真 6		
(hkl)	強度	$d$ (計算値)	強度	$d$ (観測値)	$I_{\text{rel}}$	強度	$d$ (観測値)	$I_{\text{rel}}$	強度	$d$ (観測値)	$I_{\text{rel}}$
(111)	中	4.56									
(200)	○	3.95									
(220)	中	2.79				弱	2.78	0.4	弱	2.78	0.4
(311)	強	2.38	中	2.37	0	中	2.38	0	中	2.40	0.8
(222)	極弱	2.28									
(400)	強	1.98	中	1.97	0.5	弱	1.97	0.5	中	1.96	1.0
(331)	極弱	1.81									
(420)		1.77									
(422)	弱	1.61									
(333)	弱	1.52	弱	1.53	0.6	極弱	1.53	0.6	極弱	1.53	0.6
(511)	強	1.40	強	1.39	0.7	極強	1.40	0	極強	1.39	0.7
(531)	極弱	1.33	弱	1.34	0.7						
(442)		1.32									
(600)		1.25									
(620)	極弱	1.20									
(533)		1.20									
(622)		1.19				極弱	1.19	0	極弱	1.19	0
(444)		1.14	中	1.13	0.9	弱	1.14	0	弱	1.14	0
(535)		1.03				極弱	1.03	0			
(721)		0.97	弱	0.99	2.2						
(644)		0.91									
(555)		0.90	弱	0.88	2.2	弱	0.89	1.1	弱	0.88	2.2
(662)		0.90	弱	0.80	1.3	弱	0.81	2.6	中	0.80	1.3
(575)		0.79	中	0.80							

第八表

## 写真 5 の Spot の图形

Al		写真 5	
(hkl)	$d$ (計算値)	$d$ (観測値)	e
(200)	2.02	2.02	0
(311)	1.22	1.22	0
(400)	1.01	1.02	1
(311)	0.93	0.93	0

\*  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 岩鹽型格子  $a_0 = 7.90 \text{ \AA}$ 

$$e_i = \frac{d_{\text{obs}} - d_{\text{cal}}}{d_{\text{cal}}} \times 100$$

第九表

 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  による廻折線の強度比較

(h k l)	* 文獻よりの強度		寫眞 4・5・6	(h k l)	* 文獻よりの強度		寫眞 4・5・6
	理論値	観測値			理論値	観測値	
(1 1 1)	中	弱	弱	(3 3 3)	弱	弱	弱
(2 0 0)	○	○	○	(4 4 0)	強	極強	極強
(2 2 0)	中	強	弱	(5 3 1)	極弱	○	○
(3 1 1)	強	強	強	(4 4 2)	○	○	○
(2 2 2)	極弱	○	○	(6 2 0)	極弱	○	○
(4 0 0)	強	強	強	(5 3 3)	極弱	極弱	極弱
(3 3 1)	極弱	○	○	(6 2 2)	○	○	○
(4 2 0)	○	○	○	(4 4 4)	弱	極弱	極弱
(4 2 2)	弱	○	○				

第十表

寫眞 7			寫眞 8			MgO*1		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *2			
強度	區別	d (観測値)	強度	區別	d (観測値)	(h k l)	強度	d (計算値)	(h k l)	強度	d (計算値)
弱	Spot	4.20	弱	Spot	4.20						
弱	Ring	2.78	弱	Ring	2.78				(2 2 0)	中	2.79
弱	Ring	2.38	中	Ring	2.38				(3 1 1)	強	2.38
中	Spot	2.04	中	Spot	2.04						
中	Spot	1.95	中	Spot	1.90				(4 0 0)	強	1.98
中	Spot	1.86	極弱	Spot	1.61				(3 3 1)	弱	1.81
極強	Ring	1.46	極強	Ring	1.47	(2 2 0)	強	1.48	(4 2 2)	弱	1.61
極強	Ring	1.41	極強	Ring	1.42						
中	Ring	1.19	中	Spot	1.22	(2 2 2)	中	1.21			
中	Spot	1.04	中	Spot	1.07	(4 0 0)	極弱	1.95			
中	Spot	1.02	弱	Spot	1.02				(5 3 5)		
中	Ring	0.92	中	Ring	0.94	(4 2 0)	中	0.94	(7 3 1)		1.02
中	Ring	0.84	中	Ring	0.85	(4 2 2)	弱	0.86			
弱	Ring	0.69	中	Ring	0.70	(4 4 2)					
						(6 0 0)		0.70			

\* L. A. Darbyshire, E. R. Cooper: *Trans. Faraday Soc.* 30 1038 (1934)

理論値と示せるは全く理論的に強度を計算せるもので Darbyshire の論文中より引用したものである。

\*1.2. MgO  $a_0 = 4.20$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 a_0 = 7.90$  共に岩塩型格子本表には煩雑の爲に誤差は計算しなかつた。\* 3.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の (440) 面よりの反射斑點は MgO の (220) 面よりの反射 Ring 上に重り一様に巣めて強い環として寫眞上に見受けられる。

第十一表

寫真9		寫真10		MgO		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
強度	d(観測値)	強度	d(観測値)	(h k l)	強度	d(計算値)	(h k l)	強度	d(計算値)
中	2.44	中	2.39	(111)	弱	2.42	(311)	強	2.38
中	2.08	強	2.08	(200)	極強	2.10			
極強	1.46	強	1.47	(220)	強	1.48			
中	1.22	強	1.21	(222)	中	1.21			
弱	1.04	中	1.04	(400)	弱	1.05			
弱	0.94	中	0.94	(420)		0.94			
弱	0.86	中	0.86	(422)	弱	0.86			
弱	0.74	弱	0.75	(440)		0.74			
弱	0.70	弱	0.70	(442)		0.70			
弱	0.64	弱	0.66	(600)		0.66			
弱	0.58	弱	0.63	(620)		0.64			
弱	0.56	弱	0.56	(711)		0.63			
				(622)		0.59			
				(624)		0.56			

第十一表に記されてゐる外に Spacing の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) (440) の面の反射に依る斑點が認められる。

第十二表

(h k l)	MgO の強度比較		寫真				
	*文献よりの強度	理論値	観測値	7	8	9	10
(111)	極弱	弱	—	—	中	—	
(200)	極強	強	—	—	中	強	
(220)	強	強	強	強	極強	極強	
(222)	中	中	弱	弱	強	強	
(400)	極弱	○	弱	弱	弱	弱	
(331)	中	中	中	中	中	中	
(420)	弱	中	中	中	中	中	
(422)	弱	中	中	中	中	中	

第十三表

熔融Al の場合	熔融D の場合	熔融SD の場合	d(観測値)		d(計算値) (h k l)	
			$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
2.78	2.78	2.79 (220)	4.20			
2.38	2.38	2.38 (311)	2.44	2.42 (111)		
		2.08		2.10 (200)		
		1.97	2.04		1.98 (400)	
			1.95			
			1.90			
			1.86	1.81 (331)		
			1.61	1.61 (422)		
		1.53		1.52 (333)		
			1.48	1.47	1.52 (511)	
			1.40	1.41	1.40 (440)	
			1.34		1.33 (531)	
				1.21	1.21	1.21 (222)
				1.19		1.19 (622)
				1.14		1.14 (444)
				1.04	1.04	1.05 (400)
				1.03	1.02	1.03 (535)
				0.99		
				0.88	0.94	0.94 (420)
					0.85	0.86 (422)
					0.80	0.79 (575)
						0.75
						0.70
						0.66
						0.63
						0.56
						0.59 (624)

\* J. A. Darbyshire, E. R. Woper: *Trans. Faraday Soc.* 1038 (1934)

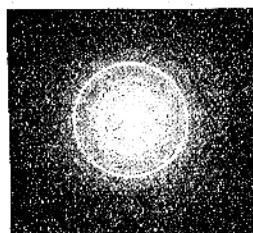


写真 4

試 料	熔融アルミニウムの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	800°C	
電 壓	42.5kV	× 1.8mA
電 流		
撮 影 條 件	時 間	2分
電 子 線 と 試 料 と の 角 度		105.9°
乾板と試料との間 の 距 離		34cm
常 數	/	20.23

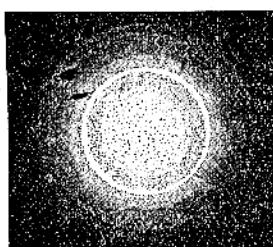


写真 5

試 料	熔融アルミニウムの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	800°C	
電 壓	42.5kV	× 2.0mA
電 流		
撮 影 條 件	時 間	4分
電 子 線 と 試 料 と の 角 度		76.9°
乾板と試料との間 の 距 離		33.2cm
常 數	/	19.74

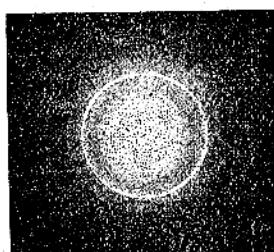


写真 6

試 料	熔融アルミニウムの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	800°C	
電 壓	42.5kV	× 2.2mA
電 流		
撮 影 條 件	時 間	4分
電 子 線 と 試 料 と の 角 度		85.6°
乾板と試料との間 の 距 離		33.2cm
常 數	/	19.74

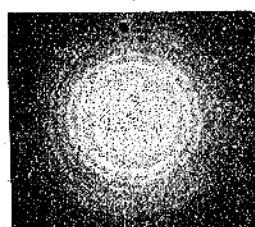


写真 7

試 料	熔融チタニウムの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	650°C	
電 壓	42.5kV	× 2mA
電 流		
撮 影 條 件	時 間	4分
電 子 線 と 試 料 と の 角 度		102.9°
乾板と試料との間 の 距 離		33.2cm
常 數	/	19.74

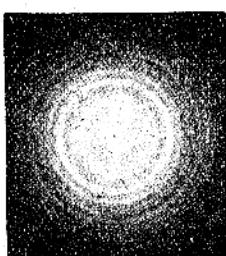


写真 8

試 料	熔融デュラルミンの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	650°C	
電 壓	42.5kV	×3mA
電 流		
時 間	4分	
電 子 線 と 試 料 と の 角 度	106.°4	
乾板と試料との間 の 距 離	33.2cm	
常 数	19.74	

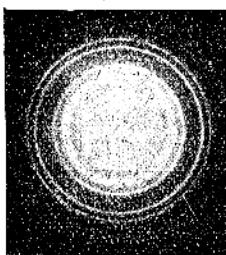


写真 9

試 料	熔融超デュラルミンの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	650°C	
電 壓	42.5kV	×1.8mA
電 流		
時 間	3分	
電 子 線 と 試 料 と の 角 度	66.°8	
乾板と試料との間 の 距 離	33.2cm	
常 数	19.74	

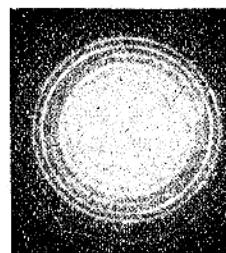


写真 10

試 料	熔融超デュラルミンの表面酸化皮膜	
試料製作の時 の 溫 度	650°C	
電 壓	42.5kV	×1.8mA
電 流		
時 間	4分	
電 子 線 と 試 料 と の 角 度	80°	
乾板と試料との間 の 距 離	33.2cm	
常 数	19.74	

## 〔講 義〕

## X 線 分 光 學 (其の四)

大阪帝國大學理學部 澤 田 昌 雄

(昭和十八年六月二十八日受領)

## 第四章 X線分光器に用ふる結晶

## 46. 分光器用結晶の有すべき性能

X線分光器に在來用ひられる結晶は比較的劈開し易い、岩塩、方解石、水晶、石膏、黄血塩、雲母、蔗糖等である。短波長にはカーボランダムも用ひられた。特に波長の長い軟X線には格子定数の大きい高分子化合物の脂肪酸又はその塩を用ふる。岩塩は屢々用ひられるが、次の理由で精密測定には適しない。(1)劈開面が不完全であるために、スペクトル線は鮮銳でなく、特に高分解能の要求される高次の反射に著しい。(2)劈開面に垂直な方向の線膨脹係数が大で格子定数の温度による變化は甚だ著しい。この様な缺點は方解石にはない。

又劈開面は完全であり、膨脹係数も岩塩のものの $\frac{1}{3}$ であり、尙且格子定数も岩塩と殆んど等しいから、普通波長の精密測定に適して居る。又強度測定の際に、方解石はその反射能が大して波長と共に變化せぬから都合がよい。

## 47. 格子定数の計算

結晶の格子定数  $d$  は次の式で計算される。

$$d = \left( \frac{n \cdot M \cdot m}{\rho \cdot V} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{n \cdot M}{\rho \cdot L \cdot V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

茲に  $n$  = 單位格子内の分子の數

$M$  = 分子量

$m$  = 水素原子の質量

$\rho$  = 結晶の密度

$L$  = Loschmidt數

岩塩の場合は  $V=1$  で、方解石の場合は菱面體の體積でその劈開面間距離を 1 としたものに相當し

$$V = \frac{(1+\cos\beta)^2}{\sin\beta(1+2\cos\beta)}$$

で與へられ、 $\beta$  は菱面の鈍角である。方解石に就いてその數値を考察しよう。これは 1914 年に Bragg によって、 $d=3.04 \times 10^{-8} \text{ cm}$  と與へられており、段々その精密度を加へ現今は下記の數値を用ひて  $d=3.02904 \times 10^{-8} \text{ cm}$  を得て居る。この最も精密な値は Compton 等によつて與へられた。

Compton 等は Loschmidt 數  $L$  として Birge の値を用ひた。

$$L = \frac{A \cdot c}{10 \cdot E \cdot e} = (6.0594 \pm 0.0063) \cdot 10^{28}$$

茲に  $E$  = 銀の電氣化學當量 = 0.00111827g.

$c$  = 光の速度 =  $2.9986 \cdot 10 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$

$e$  = 電子の電氣量 =  $(4.774 \pm 0.0051) \cdot 10^{-10}$

靜電單位

$A$  = 銀の原子量 = 107.88

この  $L$  の他に、方解石の場合に、 $20^\circ\text{C}$  の値として

$$n = \frac{1}{2}, \quad M = 100.075 \pm 0.03$$

$$\rho = 2.7102 \pm 0.0004, \quad V = 1.09630 \pm 0.00007$$

を用ひ、方解石の格子定数として

$$(3.0291 \pm 0.0010) \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

を得た。線膨脹係数を 0.0000104 として  $+18^\circ\text{C}$  の値として

$$d = 3.02904 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

を得た。

## 48. X線分光學による格子定数の決定

格子定数の決定は分光學的方法によれば、前節

1) W.L. Bragg: Proc. Roy. Soc. A 89 468 (1914)

2) A.H. Compton, H.N. Beets, O.K. de Foe; Phys. Rev. 25 625 (1925)

3) R.T. Birge: Phys. Rev. 14 365 (1919)

の計算値より尙一層精確である。然しこのためには標準となる格子定数を選ぶ要がある、Siegbahnは岩塩の格子常数として、Moseleyの値 $d=2.814\text{Å}$ をとり、これに任意の二桁の数字を附加して、 $d=2814.00\text{X}\text{単位}$ を $+18^\circ\text{C}$ にて正しいものとした。

岩塩より定められた波長と他方方解石の反射で計算した波長とが最もよく合ふ爲に Siegbahn は方解石の格子定数を、上記の如き岩塩の格子定数を基準にして精密に決定した。この測定に當つて、Cu及Feの $K\alpha_1$ 、及びSnの $L\alpha_1$ の3のスペクトル線の波長を用ひ、同一の波長が二つの結晶

における Compton 等が Bragg によって定められた方解石の結晶構造を基礎として計算した値と一致する。

第1表に普通分光器に用ひられる結晶の $18^\circ\text{C}$ に於ける格子定数を掲げる。

波長の長い軟X線に對しては、光學的格子の他に、高級脂肪酸を用ふ。これは脂肪酸を硝子面又は金屬面上にて熔融し、徐々に冷却すれば分子はそれらの面に平行に規則正しく並び、相當鮮銳なスペクトル線を與へる。第2表にその代表的のものを掲げるが、その中 $d_1$ は $d_2$ 、 $d_3$ に比し最もよく反射する面で且面間距離も大であるので、軟X線

第 1 表

結 晶	反射面	$d\text{ Å 単位}$	$\log 2d$	線膨脹係数 $a$	文 献
岩 塩(NaCl)	劈開面 (100)	2.81400	0.7503541	$4.04 \times 10^{-5}$	Siegbahn 1)
方解石(水素石) (CaCO <sub>3</sub> )	" (1011)	3.02904	0.7823347	$1.04 \times 10^{-5}$	" 1)
"	"	"	"	$1.02 \times 10^{-5}$	Siegbahn 2)
水 晶(SiO <sub>2</sub> )	柱 面 (1010)	4.24664	0.9290750	$1.42 \times 10^{-5}$	Siegbahn-Dolejsek 3)
"	"	4.24492	0.9288995	$1.04 \times 10^{-5}$	Siegbahn 2) Bergqvist
石膏(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	劈開面 (010)	7.5776	1.1805620	$2.5 \times 10^{-5}$	Hjalmar 4)
"		7.57907	1.1806457	$3.78 \times 10^{-5}$	Siegbahn 2) Friessen
黃血塩(K <sub>4</sub> F <sub>6</sub> (CN) <sub>6</sub> )	(100)	8.408	1.22572		Moseley 7)
雲 母	劈開面	9.9250	1.29776		Larsson 5)
		9.92758	1.2978731	$1.53 \times 10^{-6}$	Siegbahn 2)
蔗 糖	(100)	10.572	1.32512		Stenström 6)

1) M. Siegbahn; *Phil. Mag.* (6) 37 601; 38 639; 38 647 (1919); *Ann. Physik.* 59 56 (1919)

2) M. Siegbahn; "Spektroskopie der Röntgenstrahlen" 第二版 (1931)

3) M. Siegbahn, V. Dolejsek: *ZS. f. Phys.* 10 159 (1922)

4) E. Hjalmar; *ZS. f. Phys.* 1 439 (1920)

5) A. Larsson; *Ark. f. Mathem. Astr. u. Fysik* 19 (A) 14 (1925); *ZS. f. Phys.* 35 401 (1926)

6) W. Stenström; *Ann. phys.* 57 347 (1918)

7) H. Moseley; *Phil. Mag.* 26 1024 (1913)

で反射される角を直接比較した。斯如して方解石の平均格子定数として

$18^\circ\text{C}$ に於て  $d=3029.04\text{X}\text{単位}$ を得た。この1919年の測定値は上述の1925年に於

に用ひられる。

これら有機酸の軟X線分光學用の結晶として用ひ得る可能性に就ての総合報告がある。

5) J. J. Trillat: *Ann. phys.* 6 5 (1926)

6) 仁田勇; "物理學文献抄" 1 (岩波書店) 271 (昭2)

4) M. Siegbahn: *Ann. Physik.* 59 56 (1919)

第2表

脂 肪 酸	格子常數(Å単位)		
	$d_1$	$d_2$	$d_3$
カブリン酸 $C_{10}H_{20}O_2$	23.2	—	—
ラウリノ酸 $C_{12}H_{24}O_2$	27.268	—	—
ミリスチン酸 $C_{14}H_{28}O_2$	32.2	4.12	3.72
バルミチン酸 $C_{16}H_{32}O_2$	34.7	4.08	3.69
	35.49	—	—
ステアリン酸 $C_{18}H_{36}O_2$	38.7	4.05	3.62

1) A. Müller: *Trans. Chem. Soc.* 123 2043 (1923)2) R. Thoraeus: *Phil. Mag.* 1 312 (1926)

## 49. 格子定數及照射角に對する溫度の補正

前節第1表の格子定數は何れも  $18^{\circ}\text{C}$  の値であるが、溫度が變化すれば、結晶は膨脹、收縮して波長を反射する照射角は從つて變化する。

今照射角に對する溫度の補正を  $\Delta\theta_t$  とすれば

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

を  $n\lambda$  を一定として、 $t$  にて微分すれば

$$2d(\cos \theta \cdot \Delta\theta_t + \sin \theta \cdot a \cdot \Delta\theta_t) = 0$$

$$\Delta\theta_t = -a \tan \theta \cdot \Delta\theta_t$$

茲に  $a$  は反射面に垂直の方向の線膨脹係数であり、溫度に對する角度の補正式は

$$\Delta\theta_t = a(t - 18^{\circ}) \tan \theta \quad (49.1)$$

となる。この値は第4表に掲げてある。今一つ屢々用ひられる式は次の如くして導かれる。

$+18^{\circ}\text{C}$  及  $+t^{\circ}\text{C}$  ( $t > 18^{\circ}\text{C}$ ) の格子定數及び Bragg の角を  $d_{18}$ ,  $d_t$ , 及  $\theta_{18}$ ,  $\theta_t$  とすれば、

$$n\lambda = 2d_{18} \sin \theta_{18}$$

$$n\lambda = 2d_t \sin \theta_t$$

$$d_t = d_{18}(1 + a\Delta t)$$

上の三式より

$$\sin \theta_{18} = (1 + a\Delta t) \sin \theta_t$$

従つて

$$\log \sin \theta_{18} = \log \sin \theta_t + \log(1 + a\Delta t)$$

$$t > 18^{\circ}\text{C} \quad (49.2)$$

$t < 18^{\circ}\text{C}$  の場合には、上式に於て  $\log(1 + a\Delta t)$  の代りに  $\log(1 - a\Delta t)$  とすべきであるが、 $a\Delta t$  は 1 に比して甚だ小であるから  $-\log(1 + a\Delta t)$  としてもよいので次式を用ふ。

$$\log \sin \theta_{18} = \log \sin \theta_t - \log(1 + a\Delta t)$$

$$t < 18^{\circ}\text{C} \quad (49.3)$$

上式 (49.1), (49.2), (49.3) の何れかによつて  $t^{\circ}\text{C}$  に於て實測した  $\theta_t$  より  $18^{\circ}\text{C}$  の際とるべき Bragg角  $\theta_{18}$  を計算し得、従つて第1表の  $18^{\circ}\text{C}$  の際の格子定數を用ひて、波長を算出し得。

## 50. 曲曲結晶に就て

曲曲結晶分光器（第4, 8, 45節参照）に用ひる結晶は彈性に富む結晶又は可塑性の結晶でなければならぬ。前者の代表的なものは雲母、水晶等で、後者は岩塩及び石膏である。方解石も試みられて居るが未だ成功したるを聞かない。雲母は薄く美しい面に劈開し易く、一般によい結果を與へる。この結晶は單斜晶系に屬し、その單位格子は劈開面上一邊  $a$  なる菱形で、その對角線は  $a$  及  $b = \sqrt{3}a$  であり、その夾角は  $60^{\circ}$  及  $120^{\circ}$  である。劈開面間の距離を  $c$  とすれば、 $a, b, c$  (實際の單位格子の  $c$  の  $2c$ ) は次の如き値を取る。

	$a$	$b$	$c$
白雲母	5.17 Å単位	8.94	10.06
黒雲母	5.30	9.21	10.16
鐵雲母	5.20	8.95	10.06

曲曲結晶法にて Jahann の分光法（第4節）に從ふときは勿論  $c$  を利用するのであるが、Cauchois の分光法（第8節）にては  $a$  を用ふ。

次に可塑性の岩塩の曲曲せるものを得るために Bozorth 等は厚さ約 2.4mm の岩塩片を取り、食鹽の飽和溶液に浸けて後、指先で數度擦り、凹凸の兩曲面間に挿み、溶液中でネズミを締付けて所望の曲率を得た。

Smith は岩塩の場合に、それを微温湯に浸し軽く指先で約 15 秒摩擦し、湯より取出して直ちに所望の曲率をもつ曲面へ壓へ着けた。又大きな曲率半径の曲面を得るには帶状の銅片を三點にて支えて簡単に得て居る。

7) C. Mauguin: *Compt. rend.* 186 879 (1928)

8) R. M. Bozorth, F. E. Haworth: *Phys. Rev.* 53 538 (1938)

9) C. S. Smith: *Rev. Sci. Instr.* 12 812 (1941)

厚さは0.1mmより0.3mmが適當である。

<sup>10)</sup> IngelstamはJohann及Cauchois兩法に使用し得る様に、0.15mm乃至0.5mmの水晶板をとり、その(1340)の面を彎曲面とし(4310)の面をCauchois分光法の場合の内部反射面とした。これを用ひてOAより2.3Å迄のX線スペクトルを得て居る。

雲母等の結晶を金屬又は硝子製の結晶支持臺の曲面へ壓着せしむる際にはワセリンを用ふればよい。

## 第五章 Braggの關係式に対する補正

### 51. Braggの法則よりの偏差

今 $\lambda$ なる波長のn次の反射X線の視射角を $\bar{\theta}_n$ としたときBraggの關係式

$$n\lambda = 2d \sin \bar{\theta}_n$$

<sup>11)</sup> は正確に成立しないことはStenströmによつて、實驗的に見出された。彼は蔗糖の格子定數をSn La線の種々の高い次數のものを用ひて決定して居る際に、 $\lambda$ を一定とせば、格子定數 $d$ は次數 $n$ と共に大となることを見出し、逆に $d$ を一定と考へる波長を求むれば、波長は次數と共に小となることを發見した。この事實は既にこの當時より數年前にDarwin及びEwaldによつて豫想されて居た。

### 52. X線干涉の動力學的理論

LaueのX線干涉の最初の理論は空間格子によるX線の散亂についての甚だ複雜な問題の第一次近似解である。その理論に於ては、個々の原子（入射X線のため充分近似的に双極子として振動するものとしてよい）は相互に獨立に入射X線を散亂すると假定したので、總べての双極子の出すお互の二次波間の又入射した一次波との相互作用を無視して居る。この所謂X線干涉の運動學的理論の結果として、Braggの關係式が導かれたのである。併しこの双極子の波の間の相互作用は實際は完全な結晶では一次波と双極子の波との相互作用と同

じ程度の大きのものである。

依つて上の相互作用を考慮して Darwin 及 Ewaldは<sup>12)</sup> 1914及1917年に所謂X線干涉の動力學的理論を提唱した。この理論によつて波長 $\lambda$ のX線を結晶に照射して、實驗的に得るある次數 $n$ の照射角 $\theta_n$ は、Braggの關係式

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n \quad (52.1)$$

より算出される $\theta_n$ ではないことを豫想した。

即ちこの理論によれば、實驗的にうる $\theta_n$ の周りに對稱な角度の範圍にX線は全反射されることを見出した。

而して、この全反射は單一格子では Braggの關係式より得る $\theta_n$ より始て一方的に擴り、その範圍は

$$\Delta\theta_n = \frac{4\delta}{\sin 2\theta_n}$$

である。それ故にこの全反射の範圍の中心が分光學的に見出される角度 $\bar{\theta}_n$ であるから

$$\bar{\theta}_n = \theta_n + \frac{2\delta}{\sin 2\theta_n} \quad (52.2)$$

複合格子では全反射の範圍は單一格子の場合よりも幅は狭く、又直接Braggの角より始まつて居らぬが、(52.2)は成立する。上式の $\delta$ は $\mu$ を屈折率とすれば古典的分散式よりその近似値は

$$\delta = 1 - \mu = \frac{e^2}{2\pi c^2 m} \sum_i \frac{N_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (52.3)$$

で表される。茲に $e$ 及 $m$ は電子の荷電量及質量、 $c$ は光の速度、 $N_i$ は $1\text{cm}^3$ 中の固有振動数 $\nu_i$  ( $\nu_i = \frac{1}{\lambda_i}$ ) なる双極子の數、 $\nu$  ( $\nu = \frac{1}{\lambda}$ ) は入射X線の振動數である。 $\delta$ は同一の物質に於ても波長が異れば變化する量でその大きさは $10^{-6}$ 程度の數である。

### 53. Ewald-Darwinの理論結果より得る補正したBragg式

従つてBraggの式(52.1)より眞の波長 $\lambda$ を得るために測定した角度 $\bar{\theta}_n$ の代りに(52.2)

- 13) C.G. Darwin: *Phil. Mag.* 27 315, 675 (1914)  
X線反射の理論  
14) P.P. Ewald: *Ann. Physik.* 54 519, 577 (1917)  
X線の結晶光學. *Physikal. Z.* 21 617 (1920); *Z. Physik.* 2 332 (1920); 30 1 (1924); *Physikal. Z.* 26 29 (1925); *Handbuch der Physik.* BdXXIV 191 (1927)

10) E. Ingelstam: *Rev. Sci. Instr.* 11 160 (1940)  
11) E. E. Weinstein, D. B. Gogobridge, M. N. Flerova: *J. Exp. Theor. Phys. U. S. S. R.* 350 (1940)  
12) W. Stenström: 學位論文, Lund (1919) 「X線の實驗的研究」

より得る

$$\theta_n = \bar{\theta}_n - \frac{2\delta}{\sin 2\theta_n} \quad (53 \cdot 1)$$

を用ひなければならぬ。

(52・1)に(53・1)の値を代入すれば

$$n\lambda = 2d \sin \left( \bar{\theta}_n - \frac{2\delta}{\sin 2\theta_n} \right)$$

を得、 $\delta$ は $10^{-6}$ の程度の數であるから  $\frac{2\delta}{\sin 2\theta_n}$  は小なることを考慮すれば、近似的に

$$n\lambda = 2d \left( 1 - \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2} \right) \sin \bar{\theta}_n \quad (53 \cdot 2)$$

を得る。これが補正Bragg式である。

#### 54. Bragg式よりの偏差を明かにする Ewaldの關係式

Braggの式が完全に成立すれば、一定波長に對し、 $\frac{\sin \theta_n}{n}$  は次數  $n$  の値に關せず一定値を取る筈であるが、實際は次に導く如く  $n$  によつて變化する。

(52・2)式の兩邊の正弦をとれば

$$\sin \bar{\theta}_n = \sin \left( \theta_n + \frac{2\delta}{\sin 2\theta_n} \right)$$

$\frac{2\delta}{\sin 2\theta_n}$  は  $\theta_n$  に比し小なる數値であるから、上式は近似的に

$$\sin \bar{\theta}_n = \sin \theta_n + \frac{\delta}{\sin \theta_n}$$

即  $\sin \bar{\theta}_n = \sin \theta_n \left( 1 + \frac{\delta}{\sin^2 \theta_n} \right)$ .

(52・1)式より得る  $\sin \theta_n = \frac{n\lambda}{2d}$  を上式に代入し、兩邊を  $n$  にて割れば

$$\frac{\sin \bar{\theta}_n}{n} = \frac{\lambda}{2d} \left( 1 + \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2} \right) \quad (54 \cdot 1)$$

兩邊の對數をとれば近似的に

$$\log \frac{\sin \bar{\theta}_n}{n} = \log \frac{\lambda}{2d} + \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2}$$

$\frac{\delta}{\lambda^2}$  は實驗的に異常分散のない波長の範圍では一定であるから、 $A, B$ を常數とすれば Ewald によって導かれた

$$\log \frac{\sin \bar{\theta}_n}{n} = B + \frac{A}{n^2} \quad (54 \cdot 2)$$

の式を得。この式は實證に便で方解石、雲母等によつて實驗的確められて居り、常數  $A, B$  も求められた。

但し  $A$  に含まれる  $\frac{\delta}{\lambda^2}$  は異常分散の處即分散する

物質中の原子の固有振動數の附近では一定値となる。<sup>15)</sup>

#### 55. X線の屈折と補正Bragg式の初步的導き方

今真空中のX線の波長を  $\lambda$ 、結晶中の波長を  $\lambda'$  とし、その屈折率を  $\mu$  とする。更に結晶面上の照射角を  $\theta$ 、結晶内の照射角を  $\theta'$  とすれば

$$\mu = 1 - \delta = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} \quad (55 \cdot 1)$$

$$n\lambda' = 2d \sin \theta' \quad (55 \cdot 2)$$

(55・1)より

$$\lambda' = \frac{\lambda}{\mu} \quad (55 \cdot 3)$$

$$\sin \theta' = \sqrt{1 - \cos^2 \theta'} = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \theta}{\mu^2}} \quad (55 \cdot 4)$$

(55・3), (55・4)の  $\lambda'$  及  $\theta'$  を (55・2)に代入すれば

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \sqrt{\mu^2 - \cos^2 \theta} \\ &= 2d \sqrt{1 - 2\delta + \delta^2 - \cos^2 \theta} \\ &= 2d \sqrt{\sin^2 \theta - 2\delta + \delta^2} \end{aligned}$$

を得、 $\delta$  は小なる數なれば、 $\delta^2$  は無視し得て

$$n\lambda = 2d \left( 1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta$$

更に上式を展開して  $\delta^2$  を無視し

$$n\lambda = 2d \sin \theta \left( 1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right) \quad (55 \cdot 5)$$

となる。

實驗上 Bragg 式よりの偏差は小であるから、未補正のBragg式よりうる  $\sin^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4d^2}$  をば上式の括弧中に入れると

$$n\lambda = 2d \sin \theta \left( 1 - \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2} \right) \quad (55 \cdot 6)$$

を得る。之れは前に得た(53・2)と全然同一式で補正Bragg式である。

#### 56. 正常分散の範囲に於ける補正Bragg式

今正常分散の範囲、即結晶の組成原子の固有振動數  $\nu_i$  が、入射X線のものに比して小である波長の範囲に於ては、(52・3)式は

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{e^2 N}{2\pi c^2 m} \quad (56 \cdot 1)$$

となり、 $N$  は  $1\text{cm}^3$  中の電子數で、 $\rho Z M/M.m_m$  な

15) M. Siegbahn: J. phys. Radium 6 223 (1925)

る値をとる。茲に  $M$  は分子量、 $m_n$  は水素原子の質量、 $Z_M$  は分子中の電子数、 $\rho$  は密度である。これら実際の數値を用ふれば

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = 1.36 \times 10^6 \rho \quad (56 \cdot 2)$$

これを、補正Bragg式(55・6)又は(54・1)に代入すれば

$$n\lambda = 2d \left( 1 - 5.40 \cdot \rho \cdot \frac{d^2}{n^2} \cdot 10^{-6} \right) \sin \theta \quad (56 \cdot 3)$$

$$\text{今 } d_n = d \left( 1 - 5.40 \cdot \rho \cdot \frac{d^2}{n^2} \cdot 10^{-6} \right) \quad (56 \cdot 4)$$

とおけば、補正Bragg式は Bragg式と全く同形の式

$$n\lambda = 2d_n \sin \theta \quad (56 \cdot 5)$$

となる。

### 57. $\delta$ の値を實驗的に求むる方法(I) Bragg式の偏差の測定に依る法

X線の屈折率  $\mu$  と  $\mu - 1 = \delta$  なる關係をもつ  $\delta$  は次に導く諸々の關係式にて實測し得。

今次數  $n_1, n_2$  に對し實測し得る照射角を  $\theta_1, \theta_2$  とすれば、(55・5)式に夫々の値を代入して得る二式より、 $d$  及  $\lambda$  を消去して

$$\delta = \frac{\sin \theta_1 \sin \theta_2 (n_2 \sin \theta_1 - n_1 \sin \theta_2)}{n_2 \sin \theta_2 - n_1 \sin \theta_1} \quad (57 \cdot 1)$$

を得。方解石等に於て非常に注意深い研究に於て同一波長に對し、種々の次數の組合せのものを數多くとり、 $\delta$  を定め得た。この實驗値は(56・1)の分散式よりの計算値とよく一致した。

又異常分散の場合即結晶中の原子の固有振動數に近い附近も初めて Siegbahn 等によつて(57・1)式を用ひて  $\frac{\delta}{\lambda^2}$  を實驗的に求めた。 $\frac{\delta}{\lambda^2}$  を波長の函数としてあらはせば、非常に複雑で、この異常は結晶中のCa及S原子に歸せられた。この所で  $\delta$  の値はその近傍よりも小さな値をとる。

### 58. $\delta$ の値を實驗的に求むる方法(II) X線の全反射

上述の Bragg の式を吟味せる場合はすべて、對稱反射の場合、即劈開面に平行な原子面での反射

を考察した。

今方解石の場合に於て考へれば、高次の場合は低次の反射角より見出されるものよりも約3°の偏差を示す。次に非對稱反射の場合即X線を上と同一の原子面で反射せしめるが、結晶を劈開面に傾斜して磨り、 $\theta_0$  より約1°程小さい角度で原子面に對して傾く様にしたときは偏差は約30°となる。この結果より Bragg の法則よりの偏差は角度  $\theta_0$  又は原子面間隔  $d$  に起因するものでなく、入射X線と結晶表面との角度によることが明白である。この角が小なれば、Bragg式よりの偏差は大で、90°に近付けば小となる。この事實より考へついて始めて Compton によって、又その後 Siegbahn によつて、約數分の小さな角度で結晶面（銀、石膏等）又は非晶質（ガラス）の表面に入射せしめた。このとき一定の  $\theta_0$  より小なる角では、X線が全反射することを認めた。

即X線の屈折率は1より小である。その臨界角を  $\theta_0$  とせば(55・1)に於て、 $\theta' = 0$  とおけば、 $\theta = \theta_0$  となり

$$\cos \theta_0 = \mu \text{ 又は } \sin \theta_0 = \sqrt{2\delta} \quad (58 \cdot 1)$$

を得る。それ故に全射は

$$\cos \theta > \mu \text{ 又は } \sin \theta < \sqrt{2\delta}$$

なる角度の範囲に於て生ずる。この臨界角はX線の波長及び用ひた物質によつて變化するので(58・1)式によりその角度の測定より  $\delta$  を實驗的に測定し得る。

### 59. $\delta$ の値を實驗的に求むる方法(III) プリズムによるX線の屈折

この實驗は Larsson, Siegbahn 及 Waller によつて行はれた。彼等は少し發散したX線をガラスのプリズムに照射した。この際 プリズムに臨界角  $\theta_0$  より小なる角度で照射するものは全反射し、それより大なるものは屈折する。この實驗より  $\delta$  を決定し得。後に、Ag, Cu, S, Al 及 C に就ても實證した。

### 60. 補正Bragg式の吟味

17) A. H. Compton : *Phil. Mag.* 45 1121 (1923)

18) M. Siegbahn : *Fysisk Tidsskr.* 21 170 (1923)

19) A. Larsson, M. Siegbahn, J. Waller : *Naturwissenschaften* 12 1212 (1924)

16) M. Siegbahn, E. Hjalmar, *Nature* 115 85 (1925); M. Siegbahn, *J. phys. Radium* 6 228 (1925); E. Hjalmar, *Ann. Physik.* (4) 79 550 (1926) (石膏)。

補正Bragg式の導入には相當の近似を用ひて行なつたから、この式の精確さを吟味するために、Cu  $K\alpha_1$  の波長を種々の次數の角度の値より計算した。このときの角度は實測値ではなく、(54・2)式を用ひたものである。即ちの場合には

$$\log \frac{\sin \theta_n}{n} = 8.8883085 + 0.0006798 \cdot n^{-2}$$

より  $\theta_n$ を得た。波長の計算には補正Bragg式

$$n\lambda = 19.88104 \left[ 1 - \frac{0.001565}{n^2} \right] \sin \theta_n$$

を用ひた。この結果は第3表に示す。

第3表

次數	補正せるもの	補正せざるもの
1	1537,260X単位	1537,260X単位
2	1537,261	1535,457
3	1537,261	1535,123
4	1537,261	1535,006
5	1537,261	1534,952
6	1537,261	1534,922
7	1537,262	1534,905
8	1537,262	1534,893
9	1537,262	1534,885
10	1537,262	1534,880

第三表に於て左行は補正Bragg式によるもの、右は簡単なBragg式より得たものであつて、補正Bragg式は10次迄満足な結果を與へて居る。補正値と補正せざるものとの差は小さいが、これは分光的に測定し得る範囲の量である。

### 61. 補正Bragg式に依る波長の計算

Braggの式に補正を要することはX線分光學上重要なことである。即ちが新しく測定されるれば從來の全部の波長が書換へられねばならぬ。然るに既に多くの波長は測定されて居る。この困難を避けるために、主な波長は一次反射で測定されて居るので、次の様に提案した。即ち一次反射で測定した際は方解石では  $d=3.02904\text{Å}$ 、岩塩では  $d=2.81400\text{Å}$ を用ひて、補正せざるBragg式で計算し波長を求むることと約束す。次に高次のスペクトルの測定、又は新しくBragg式よりの偏差を考慮して測定する際には從來と矛盾した波長  $\lambda$ を得ることを避けるために、補正Bragg式を用ひること

とした。但その際補正Bragg式(53・2)(55・6)に於て、 $d$ としては  $d = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n$ を採用しなければならぬ。この値は

$$d_n = d \left( 1 - \frac{4d^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2} \right)$$

にて  $n=1$ として

$$d_1 = d \left( 1 - 4d^2 \frac{\delta}{\lambda^2} \right)$$

即近似的に

$$d = d_1 \left( 1 + 4d^2 \frac{\delta}{\lambda^2} \right)$$

にて求め得るもの用ひ。

$\frac{\delta}{\lambda^2}$ として  $1.35 \cdot 10^{-6}$ を用ひ  $d_1 = 3029.04$ を用ひて

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n = 3029.45 \text{X単位}$$

である。それ故にこの3029.45X単位を方解石の實際の原子面間の距離と假定すれば（これは實際より少し大なる値であるが）吾々は一次の反射を取扱ふときには  $d_1$ として、3029.04 X単位をとり、補正せざる Bragg式

$$\lambda = 2d_1 \sin \theta$$

によつて觀測した照射角  $\theta$ より眞の波長  $\lambda$ を計算しなければならぬ。上に得た  $d = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n$ を補正Bragg式に用ふるときは、すべての波長はそれらの眞の波長値より少し大となつて出るが、然し既に昔より得られて居る値に一致し、第三表にて明かなる如く、スペクトル線の次數に無關係となる。但しこの際岩塩に對しては  $\frac{\delta}{\lambda^2} = 2.81 \cdot 10^{-6}$  方解石には  $\frac{\delta}{\lambda^2} = 3.69 \cdot 10^{-6}$  を用ひなければならぬ。

この様にして得た  $d$ より  $d_n$ を求め、吾々は波長をば簡単な從來のBraggの形式に従ふ。

$$n\lambda = 2d_n \sin \theta_n$$

によつて計算すればよい。

測定すべき波長が、用ひておる結晶の選擇吸收（固有振動数  $\nu_i$ ）の近くに来るときは、他の結晶を選んでその正常分散の範囲で測定出来る様にした方がよい。

### 62. 補正Bragg式の實例

岩塩及び方解石の種々の次數の格子定數を計算する。このとき  $\frac{\delta}{\lambda^2}$ は理論値を用ひ

$$n\lambda = 2d \left( 1 - \frac{89}{n^2} \cdot 10^{-6} \right) \sin \theta_n$$

各次數の格子面間距離  $d_n$ は

$$d_1 = 2814.000 \text{ X 単位}$$

$$d_2 = 2814.188$$

$$d_3 = 2814.222$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d_n = d = 2814.222$$

方解石に對して  $\frac{\delta}{\lambda^2}$  を  $3.69 \cdot 10^{-6}$  の計算値を用ふれば

$$n\lambda = 2d \left(1 - \frac{135}{n^2} \cdot 10^{-6}\right) \sin \theta_n$$

$$d_1 = 3029.040 \text{ X 単位}$$

$$d_2 = 3029.34$$

$$d_3 = 3029.40$$

$$d_4 = 3029.42$$

$$d_5 = 3029.43$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d_n = d = 3029.45$$

次に  $\lim_{n \rightarrow \infty} d_n = d$  の求め方は前節に述べたが、今精確に  $\lambda$  を知れるとき任意の次数の  $d_n$  より  $d$  を求める方法を記す。

$$d_n = d \left(1 - \frac{4d^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2}\right). \quad (62 \cdot 1)$$

上式に於て、 $\lambda$  は既知であるから  $d_n$  は補正せざ

る Bragg の式より求める。それ故に

$x$  を補正值として

$$d = d_n + x \quad (62 \cdot 2)$$

とおけば、 $x$  の値を求むれば所望の  $d$  の値を求め得し。

(62・1) に (62・2) の  $d$  の値を代入すれば

$$d_n = (d_n + x) \left[1 - \frac{4}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2} (d_n + x)^2\right] =$$

$$d_n + x - \frac{4}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2} (d_n + x)^2.$$

然るに  $\frac{\delta}{\lambda^2}$  及  $x$  は甚だ小さな數であるから  $\frac{\delta}{\lambda^2} x$ ,

$\frac{\delta}{\lambda^2} x^2$  及  $\frac{\delta}{\lambda^2} x^3$  を無視すれば

$$x = \frac{4}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2} d_n^2.$$

従つて

$$d = d_n \left(1 + \frac{4n^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda^2}\right), \quad (62 \cdot 3)$$

となり、實驗値  $d_n$  より  $\lim_{n \rightarrow \infty} d_n = d$  を求め得る。

### 63. X線分光學に用ふる結晶の補正Bragg式

X線分光學に就て重要な結晶に對して、補正 Bragg 式に必要な定數その他溫度補正の項を第 4 表に示す。

第 4 表

	補 正 Bragg 式			溫 度 補 正 項 $t^{\circ}C$ における反射角 に對する補正值 $\Delta\theta_t$ (49・1)式参照	文 獻	
	密 度	$\frac{\delta}{\lambda^2}$	$d_1$	$d_n$		
岩 鹽		$2.81 \cdot 10^{-6}$	2814.00	$2814.25 \left(1 - \frac{89}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$	$4.04 \times 10^{-5}$	2)
方解石 ( $20^{\circ}C$ )	$2.7102$	$3.69 \cdot 10^{-6}$	3029.04	$3029.45 \left(1 - \frac{125}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$	$1.02 \times 10^{-5}$	$2.10(t-18^{\circ})\tan\theta$
水 晶	$2.65$	$3.60 \cdot 10^{-6}$	4244.92	$4246.02 \left(1 - \frac{259}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$	$1.04 \times 10^{-5}$	$2.15(t-18^{\circ})\tan\theta$
石 滑	$2.32$	$3.23 \cdot 10^{-6}$	7579.07	$7584.70 \left(1 - \frac{742}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$	$3.78 \times 10^{-5}$	$7.79(t-18^{\circ})\tan\theta$
雲 母 ( $2.8-3.2$ )		$3.86 \cdot 10^{-6}$	9927.58	$9942.72 \left(1 - \frac{1522}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$	$1.53 \times 10^{-5}$	$3.16(t-18^{\circ})\tan\theta$
平均 3		$4.05 \cdot 10^{-6}$	9925.0	$9940.52 \left(1 - \frac{1565}{n^2} \cdot 10^{-6}\right)$		2)

1) O. Bergqvist: Z. Physik 66 494 (1930)

2) A. Larsson: Z. Physik 35 401 (1926) 雲母; Z. Physik 41 (1927) 岩鹽, 方解石

3) M. Siegbahn: "Spektroskopie der Röntgenstrahlen" 第二版 4 (1931)

4) S. v. Friesen: Z. Physik 54 679 (1929)

## 64. 波長の標準値

最も精確に測定されたX線スペクトル線は

Fe  $K\alpha_1$  1932.076 X単位

Cu  $K\alpha_1$  1537.396 "

Mo  $K\alpha_1$  707.831 "

でこの三本の他に相對的測定には

Al  $K\alpha_{1,2}$  8322.48 X-単位 Se  $K\alpha_1$  1102.48

Nb  $K\alpha_1$  744.65 "

Br  $K\alpha_1$  1037.59 "

Mn  $K\alpha_1$  2097.51 "

Ru  $K\alpha_1$  612.02 "

Sr  $K\alpha_1$  87345 "

Ni  $K\alpha_1$  1654.50 "

Ag  $K\alpha_1$  558.28 "

Zr  $K\alpha_1$  784.30 "

Cr  $K\alpha_1$  2285.03

Ru  $K\alpha_1$  641.74

Rb  $K\alpha_1$  923.64

Co  $K\alpha_1$  1785.29

Pd  $K\alpha_1$  584.27

Y  $K\alpha_1$  827.12

As  $K\alpha_1$  1173.44

Sn  $K\alpha_1$  489.57

これらの値は總べてX線の屈折を考へた補正 Bragg式にて方解石の格子定數を  $d = \lim d_n = 302.945$  としたときの値である。從來最も正しいと考へられる方解石の格子定數を  $d = 3029.04$  とせば、波長は上記の値より 0.136% 減じたものである。

## 第六章 X線スペクトルの強度測定

### 65. 緒言

X線スペクトル強度測定にはいろいろの方法がある。

(1) X線をば物體に吸收せしめてその溫度の上昇を利用するもの、及び

(2) X線の通過した原子より放出される電子の影響を検出する方法であるが、この後の方法としては

(a) X線をば氣體中を通して、その電離を検する電離槽(Ionisation chamber)，

(b) 光電子及び反撲電子(Recoil electron)が急激な放電を生することを利用してX線量子計器(Counter; Zähler)等を利用し、又

(c) 寫眞感光乳劑中で放出された電子がハロゲン化銀の粒子を現像可能にする事實を利用した寫眞法等であるが、溫度の上昇を利用するものは弱いX線に對して、殊にスペクトル線の様な細く狭いものに對しては不適當である。以下簡単に非常に微弱な強度のX線をば測定する方法の例として写眞及び計數器によるものを述べよう。

### 66. 寫眞法に依る強度測定

寫眞法の特徴としては

(a) 感光乳劑に吸收されるエネルギーは、氣體の場合よりも非常に大であつて粗略な計算によると、寫眞フィルムの吸收は空氣のこれと同じ厚さのものよりも約1萬倍も大である(それ故に一氣壓の空氣を入れた電離槽では、乳劑と同程度の吸収を生ずるには約3米の電離槽が必要となる)。

(b) 微弱な強度のX線の效果は蓄積されることとなつて露出時間を長くすれば、非常に弱いものでも検出しうる。

(c) 強度の記録が永久に保存され、寫眞乾板又はフィルムの各部分に同時に記録出来る等の諸點である。

それ故に測定法によつて寫眞乾板又はフィルムの黒さを測づて、それにあたへられたX線の強度を定量的に知り得。今  $L_0$  なる強度の光を、その黒さを測らんとする場所に與へたときに  $L$  なる光の量だけ透過したとする

$$S = \log_{10} \frac{L_0}{L}$$

なる量を黒化度又は濃度(Density; Schwärzung)と云ふ。

今  $n$  を以つて光を吸收する銀の粒子の總數として、 $K$  を銀粒子1個の吸収係数とすれば、

$$L = L_0 e^{-nk}$$

となり  $S$  なる量は銀の粒子の數に比例して居ることとなる。

この様にして、光度計で測つた黒化度は照射したX線の他に、寫眞乾板の種類、現象の時間、溫度現象液の種類によつて異なる値をとる。然し一枚の寫眞乾板上で強度を比較することにすると上の様な乾板の種類及び現象の過程には無關係となる。然しこのときには幾許の強度のものは幾許の黒化度をあたえるかを豫め知りうる様にしなければならぬ。

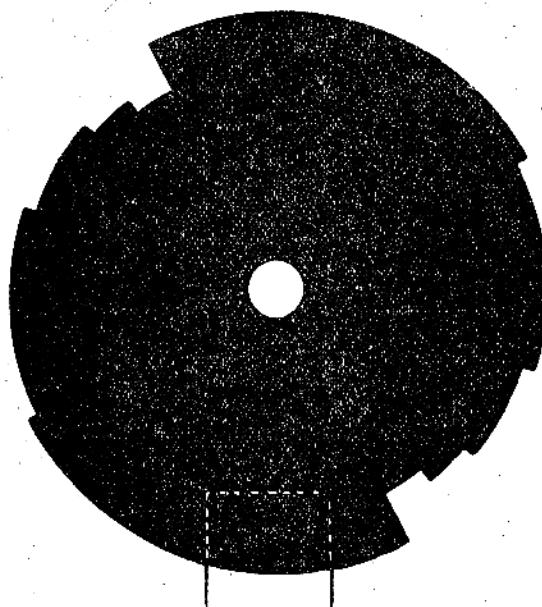
これには

(i) X線の發生源からの距離を變化せしむるか

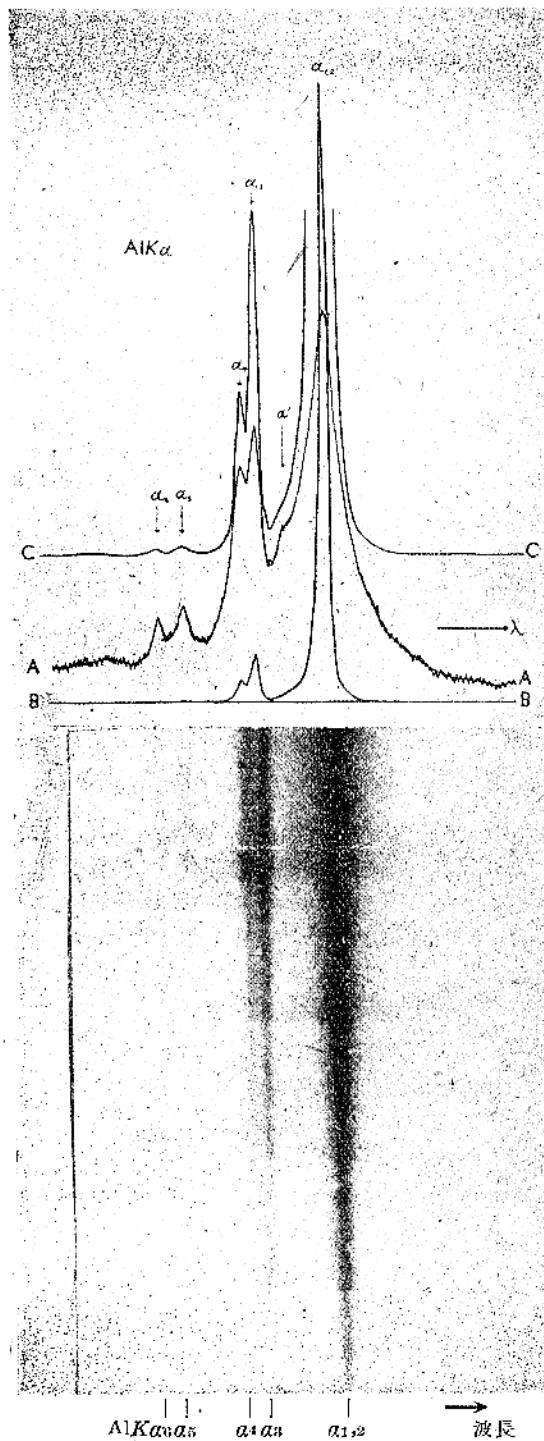
(ii) X線を吸收する物質をおくか

(iii) 回轉セクトルをおくかの手段によつて達せられる。最後の回轉セクトルとは第47圖に示す様に圓盤をば中心よりの距離に従つて、種々

第47圖



第48圖



の割合で切取つてあるので、この圓盤をX線の通路におくと、この露出時間が各部分で切込みに應じて變化しうるのである。第48圖下図はかくして得たX線スペクトル寫眞である。しかしこの時には例へば強度を2倍にした場合と露出時間を2倍にしたときと同一の寫眞效果のあることを確めて置かなければならぬ。この様にして得たものを測微光度計(microphotometer)の助けによつて、その黒化度を求めるのである。今黒化度が上の様にして現像の過程によらないものとなつたから、X線によつて生じた黒化度は(1)X線の強度 $I$ 、(2)その作用時間 $t$ 、(3)X線の波長 $\lambda$ に關係するものであつて、一般に

$$S = f \cdot (I, t, \lambda)$$

と書ける。可視光線に對しては今暫らく波長のことを問題外とすれば

$$S = f \cdot (I, t')$$

となる。茲に $P$ はSchwarzschildの恒数と云ひ、乾板の種類によつて、0.8より0.95の値をとる。可視光線に對しては、短時間内に強い光をあてるときには、これと全エネルギーは同一である様にして、弱い光で長時間照射したときよりも黒化度は大である。X線についてこの問題を始めて取扱つたのは Kröncke<sup>21)</sup>で白色X線でもつて、 $P$ の値

21) Kröncke: *Dissertation Göttingen* (1913)  
*Ann. physik* 43 687 (1914)

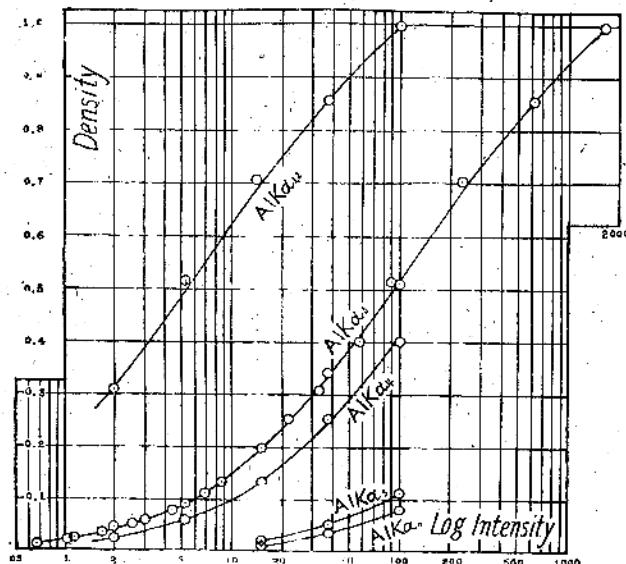
は0.96より1の間の値をとるとした。  
後にGlocke<sup>22)</sup>及びTraubはSe, Ag及びSbより

22) R. Glocke, W. Traub; *Physikal. Z.* 22 351 (1914)

のK-示性X線では $P$ の平均値として $P=0.98 \pm 0.01$ を得た。Bouwersは1に近いがこれよりも常に小なる値を取ることを示した、同氏は1の値は高壓装置によつて異なることを示して居る。Schleussner及びKaempfertは $P=1$ であるとして居る。 $P=1$ とすると黒化度は $Ht$ に依ることとなつて黒化度はこれを與へるエネルギーのみに關係することとなる。 $P=1$ と考へられる場合には前述の(i)(ii)(iii)の何れかの方法で強度を比較せんとするものを各々例へば任意の等比級數に弱めて、夫々の黒化度を求め第49圖の如き、黒化度と強度の對數との曲線を作れば、この圖表より直ちに所要の強度比を読みとり得るのである。

例へば第(iii)法によれば第48圖下圖の五段のX線スペクトル寫眞を測微光度計を用ひて各々の黒化度曲線を描かしむ。此一例は第48圖上圖中にてAA'にて示した仙線である、五枚の斯の如き黒化度曲線より第49圖の如き黒化度強度の曲線を作

第49圖



る。此曲線の助けによりて、點より點へと第48圖上圖中BB又はCCの如きX線スペクトル線の強度分布曲線を作り得るのである。第48圖中BB及CC曲線はアルミニウムの對陰極より發生した $K\alpha$ 系列のスペクトル線の強度分布である。

23) A. Bouwers: *Dissertation Utrecht* (1924)24) C.A. Schleussner, W. Kaempfert: *Fortschr. a. d. geb. d. Röntgenstr.* 32, 593 (1924)

上に述べた處では波長に就いて考へて居らなかつたが、同一のエネルギーのものでも波長が異なつて居れば、それの與へる黒化度は必ずしも同一ではないので、強度を求めるときにこの點を考慮に入れなければならない。即ち寫眞乾板の感度は波長によつて異なるので、ほゞ臭化銀の吸收係数の變化と並行して居ると考へて間違ひはない。従つて波長が短くなればなる程螢光を發する増感剤を必要とする譯である。第49圖の如き(黒化度)ー(log強度)の曲線をば、濃度曲線(Schwärzungskurve)又は示性曲線(Characteristic Curve)或はH&D曲線と云ふが、この曲線の形と波長、現像操作、フィルムの性質又は螢光増感剤との關係については只今は述べない。

### 67. X線量子計數器

Swyngedauw<sup>25)</sup>は始めてX線は紫外線と同様に火花放電を容易にすると云ふ事實を發見した。

Warburg<sup>26)</sup>によれば、一氣圧の下に於いて、火花を飛び易くするのは、實際に火花放電に必要な電壓を下げるのではなくて火花の遅れの時間を短くするのだと考へた。電極の間の電壓が火花放電をなすべき値に到達して居る際に火花が飛ばない、放電はその電極間にイオンが形成されそのイオンが電氣量を運ぶのでそのイオンが澤山集つてその極の間を渡る現像が火花放電であつて、高電壓になつたときその極の近くで放電に充分なイオンの數を作るために要する時間が火花放電の時間である。従つて電極に火花放電に充分な電壓がかかる前にX線又は紫外線でイオンを充分作つて置けば遅れがなくて火花放電が行はれる筈である。

反之真空放電の際に、美しい色を見せる程度、即光弧を發する程度の放電をグリム放電と稱するが、このグリム放電を生ずる電壓はX線で照すと著しく降下することが發見された。即Herwegの實驗では、放電電壓が500より600 ヴオルトのときに、X線で照すと10 ヴオルトの桁だけ上記の電壓よりも低くてもグリム放電

25) R. Swyngedauw: *Compt. rend.* 122, 374 (1896)26) E. Warburg: *Ann. phys.* 5, 811 (1901)27) J. Herweg: *Ann. phys.* 19, 339 (1906)

が起ることが示された。この事實を利用して Marx<sup>28)</sup> は X 線の速度を測定してゐる。又 Blondlot<sup>29)</sup> は狭い火花間隙を飛んで居る火花はこの間隙に X 線を照射すると一層鮮かに輝くことを知つた。

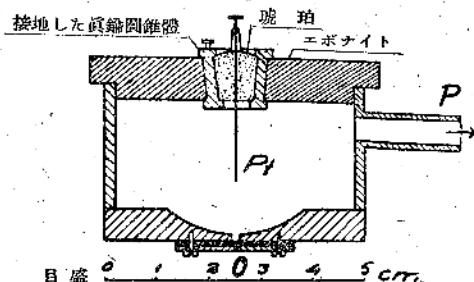
この様な現象はすべて疑ひもなく X 線による光電効果で光電子が生することに原因してゐる筈であるが、放電の起る過程は非常に複雑なもので、X 線のこの作用を定量的に理論上了解することは困難なことである。

上述の現象と同一の原理に基いて製作され現今 X 線物理學に用ひられて居るもののが、 Geiger<sup>30)</sup> の尖端計數器 (Spitzenzähler) である。

これは元來は Rutherford 及び Geiger<sup>31)</sup> 氏が  $\alpha$ -粒子をば、電位計を用ひて見出すために用ひた装置である。

ガイガーダイオード (Geiger) 氏の尖端計數器 (Spitzenzähler) は第 50 圖の様に、圓筒状の金屬管よりな

第 50 圖



り、これの軸に沿つて、細い針金を琥珀又はエボナイトで絶縁して置いてある。これを  $P$  より真空ポンプにて約 2 粱又は 3 粱程度に排氣して、この針を約 1000 ヴオルトの高電壓にし、針金をば電位計に接続する。扱  $\alpha$ -粒子が管内に入れば、そのために氣體中に生じた二次電子は加速されて再び空氣分子に衝突し、新しくイオン及電子を生ずる故に  $\alpha$ -粒子の元來の電離作用は増幅されたこととなり、簡単な感度の鈍い電位計でも見出しえる。

この電離作用をば尙一層增幅 ( $10^3$ ~ $10^4$  倍迄) するためには Geiger 氏は針金の電極の代りに、尖端のある電極を用ひた。この尖端は圖の  $O$  より約

1 粱の距離にある。 $O$  をば放射線を透す物質にて蓋をし氣密にして居る。この尖端は一つの電位計に接続して、これに蓄つた電氣は高抵抗を通じて接地されて居る。

Geiger 氏は之れで  $\alpha$ -粒子のみならず  $\beta$ -線をも記録することが出来た。

(このとき尖端に光電子を出し易い物質を塗ると能率は悪いが紫外線をも検出し得る) 尖端として、白金線又は普通の細い鋼鐵の縫針を用ふ。又は非常に細い白金線をば、焰中にてその頭を 1 to mm 位の直徑の小球としておく。こゝに重要なのは尖端が使用にたえるためには、一般に尖端の表面に非常に高抵抗の薄層を作らなければならぬ。Geiger<sup>32)</sup> によれば、鋼鐵の尖端をば單に灼熱さすだけを酸化膜を作り充分感じよくされたが又 Curtiss<sup>33)</sup> によれば、縫針の尖端を磷酸又はこれに類似の物質に浸して、あまり失敗なしに感度をよくしたと報告して居る。一般に鋼鐵針は綺麗に磨き過ぎ、又白金のときはあまりに灼熱し過ぎると作用し悪くなる。即ち前者にては高抵抗の酸化膜は消失し後者では吸着して居る氣體をばすべて放出せしめるからで、表面の被覆膜又は氣體の薄膜が計數器には必要なものと思はれる。

是に對し、尖端の表面の性質は計數器の性質には大して影響なしと云ふ研究者があり、それ故豫め何んらの處理を必要とせぬと説く人もある。扱て単位時間に計數される数が、ある電壓範圍内にては電壓に依存しないことが知られる。

即ち電壓を高めると、その計數値は増大しある電壓より一定値に達することを知る。この一定値を取る電壓の範圍はこの場合 300 ボルト以上もあり、この電壓の範圍をば有效電壓範圍 (Wirk-sam Spannungsbereich) と云ふ。上の計數器は一氣壓の空氣中でも用ひられ管を正に荷電すれば、約 1200 ヴオルトで作用し出してこれ以上数百 ヴオルトの範圍内に用ひられるから、正確に電壓を調節する必要はないが、管を負に荷電すると有效電壓範圍は約 40 ボルトに狹められて、電壓を高め過ぎると何んら放射線の存在せぬ時にも自己放電を起し遂に尖端を破壊することがある。有效電壓の値及び有效電壓範圍は、勿論尖端の性質のみならず尚計數器に入れる氣體及びその壓力に依存

28) E. Marx: *Verb. d. D. Phys. Ges.* 10 629 (1908)

29) R. Blondlot: *Comp. rend.* 134 1559 (1902)

30) H. Geiger: *Verb. d. D. Phys. Ges.* 15 534 (1913)

31) E. Rutherford, H. Geiger: *Proc. Roy. Soc. London* 81 141 (1908)

32) L.F. Curtiss: *Phys. Rev.* 31 302 (1928)

して居る。

Kohlörster<sup>33)</sup>によれば  $\alpha$ -粒子のときの一氣圧の下の空氣では 1350—1750 ボルト、同じく水素のときに 1000—1700 ボルトであつて、減壓(100純・水銀柱)の下では、空氣で 850—1200 ボルト、同じく水素で 600—1250 ボルトであつた。 $\alpha$ -粒子のときに比し、 $\beta$ -線及びX線の研究では有效電圧をば出来るだけ高く選ばなければならぬ。その譯は電子は  $\alpha$ -粒子よりも本質的に電離作用が弱いからである。封入される氣體は如何なるものでもよいが、只化學的に尖端をば侵さぬものでなければならぬ。X線では、空氣の外に、アルゴン及び水素が用ひられて居る。尖端計數器で定量的の測定をするためには、"感度"をしらべなければならぬ。第一に計數器には記録さるべき粒子の内で、ある一定の感度範圍に入つたもののみが感じるので、この感度範圍は、多くの研究者によつて  $\alpha$  及  $\beta$  粒子についてなされた。その結果に依れば頂點を尖端にもつて、その底面が計數器の入口となつて居る様な迴轉面の中に入るものが感じることとなつて居る。電子に對しては  $\alpha$ -粒子よりも感度範圍は稍々小である。又管を負にしたときが、正にじたときよりも著しく大となる。更に重要な問題は感度範圍に來た粒子は、計數管に電流衝擊(放電)を與へるかどうかである。

この問題に對して  $\alpha$ -粒子のときには、同一の  $\alpha$ -粒子をば二つの計數器に通じて、双方同時に働くか否かを驗した。 $\alpha$ -粒子のときは、感度範圍に來たものは常に電流衝擊を與へるが、電子ではある特定の條件にしたときのみ感度範圍に來た粒子が計數器に作用することを知つた。ある人は  $\alpha$ -粒子と同様  $\beta$  様も完全に記録されると云つて居る。Bothe<sup>34)</sup>は管をば負としたときには、感度範圍に來た電子の 57% を計數器に感じ、正としたときはそれ以下を感ずることを知つた。X線の場合に、計數器に入つて來た光電子を出來る丈多く數へるために、封入した氣體の吸收を出来るだけ大きくなればならない。これに就ての Bothe の研究によればアルゴンを入れたときに、軟 X 線に對して非常に感度が大となつた。軸の方向に入つて來る鐵の K 型 X 線の内で、尖端距離( $O$  と  $Pt$ との距離)が 3 梳のとき感度範圍で 64% 吸收された。

上述の様に吸收された X 線量子の中 57% が計數器に感じるとすれば、計數器はこの方向に來た X 線量子の 36% をば數へて居ることとなる。このときに封入した氣體(アルゴン)の壓力をば 6 気圧まで上昇せしめても別に得ることはなかつた。何故なれば吸收は増すが一方計數器に感する數が少くなるからである。

次に放射線が計數器に入った時刻を出来る丈詳しく述べる必要のあるときは上の様な計數器では、粒子が入るときと計數器に感じる時刻迄に 100 秒だけ経過することに注意しなければならぬ。これは尖端の放電を惹起するイオンは放射線の入る方向によつて、尖端よりそれぞれ異つた距離で生じるからである。それ故にイオンが尖端へ近付く前に屢々比較的弱い電場を走らなければならぬ。そのために放射線の入つた時刻と電位計のフレのおこる時刻とには可成の時間が経過する。これをさけるために、Bothe 及 Geiger<sup>35)</sup>は尖端の後方へ一つの鍔(Wulst)をつけた。このために尖端の不均一な電場は均一な電場となつて感度の範圍に生じたイオンは一層速く尖端に引つけられることとなつた。しかし鍔のない計數器のときよりも電圧は尙 1000 ボルト程高めなければ使用出来ぬ。感度範圍に入つた一つの粒子は、衝突による電離作用の結果、一つの放電(電位計のフレ)をなすことは直ちに了解出来るが、然し一度生じた放電が 100 秒より小なる時間内に再び休止することは不思議な事である。これについていろいろの説明があるが一説には尖端の表面を被つて居る比較的大きな抵抗をもつて居る薄い層が突然に放電を休止せしめるらしい。即放電の起る前には表面の薄層は尖端と同一の電圧をもつてゐる。電流が流れるとときには尖端をば反対に充電して表面層と管との間に電圧差は降下して最小火花電圧以下になると考へるのだが、要するに未だ定説はない。

微弱な X 線の強度を測定するときに特別に重要なのは、最近 Geiger 及 Müller<sup>36)</sup>によって作られた電子計數管(Elektronenzählrohr)である。これは 5—20 梳の長さの金屬管よりなり、直徑は 1—3 梳であつて、0.2 粑の直徑の鋼線が軸に沿つて張つてある。その表面は不良導體の薄層で一

33) W. Kohlörster, Z. Physik. 2 257 (1920)

34) H. Geiger, W. Müller, Physikal. Z. 29 839 (1928)

様に黒色の被膜がよく認められる迄放置するか、又は一度灼熱した針金或は假漆を塗つた針金を用ひる。この針金をば不良導體でつくつた栓の中心を通じて金属管に固定する。この管内を真空中にして後乾燥した空氣を約5粒許入れるのである。金属管に約1200-1500 ヴオルトの負電圧を適用する。針金は單線電位計に接続する。これに100-1000メガオームの抵抗をば並列に入れてある。この計数管が尖端計数器に比して便利な點は、後者が一定の感度範囲にとどまるに反して、任意に金属管の長さを變化せしめて廣い範囲に使用出来る事である。最近の研究によれば、感度範囲に入った粒子はすべて數へられる様になつた。

それ故に、この計数管は弱いX線の強度を測定するに最も敏感な器械で、將來X線物理學の多くの興味のある問題を解くに有力なものとなるであらう。

尖端計数器及び計数管が可成廣い電圧の範囲に亘つて觀測して居る放射線の數を完全に一定に數へると云ふ事實によつて、實際個々の電位計のフレは各粒子を數へて居ると云ふこととなる。更にこの根據となるのは粒子の數が氣體の種類及びその壓力に依存しない事實である。又一方、直接觀測によつて實際すべての粒子は一つのフレを與へて居ると云ふことも知り得る場合もある。

Geigerの計数器による電流の衝撃をば觀測するためには大した補助手段は不用で、電位計の纖維のフレを眼で見て數へればよい。

又電位計のフレをば約6-10分間に<sup>35)</sup>75米動く活動寫眞のフィルム上に記録してもよい。

更に適當な真空管の增幅裝置を用ひて、擴聲器受話器でその音を聽いててもよいし、又自記クロノグラフ或ひはプラウン管も用ひられる。

第51圖は受話器(T)で聽くときの配線圖の一例である。

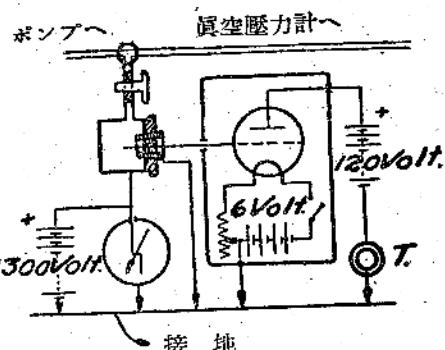
比強度を求めるときには、一々の電流衝撃を記

35) W. Bothe, H. Geiger: Z. Physik 32 644 (1925)

36) Kovarik: Phys. Rev. 13 153; 14 179 (1919); 19 433 (1922); 6 426 (1915)

37) H. Greinacher: Z. Physik 23 361 (1924); th. Wolf: Physikal. Z. 26 382 (1925); W. Körster: Physikal. Z. 26 732 (1925)

第51圖

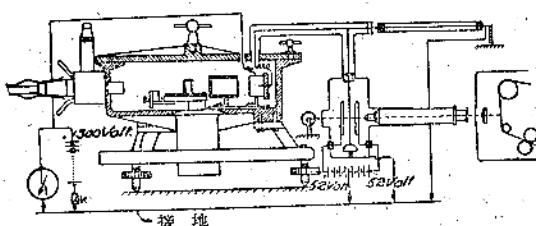


録する代りに、之の電荷をば蓄電器に蓄めてよいのである。即ある一定時間内に蓄電器を充電したためにその電圧上昇を知つて、個々の放電即電流衝撃のときに同一の電氣量が流れることを知つたときには計数管の衝撃の數が出来る。この事は電流衝撃が同一の機構で成立するときに眞で一般には電流衝撃は最初の記録せんとするX線で形成されたイオンの數に依存する。

Molinの實驗によれば管壁に来る電氣量は各衝撃に就てしらべたのに、1:2:3:4等の割合であつた。之れらはAuger效果又は複合光電效果と名付けられる。一つのX線量子にて一つの原子より數個の電子の放出する現象と關係して居る様であつて、之ら各種の放電の數は放電の總數に對して常に一定の比で起つて居る。勿論この總數は可成大でなければならない。更に上の比の衝撃の起る割合は、X線の強度には依存しないから、蓄電器の電圧を測定することに依つて、照射した任意のX線の強度を測定し得る。

第52圖は Molin 氏の實驗裝置である。

第52圖



38) K. Molin: Ark. f. Mathem. Astr. u. Fysik. 19

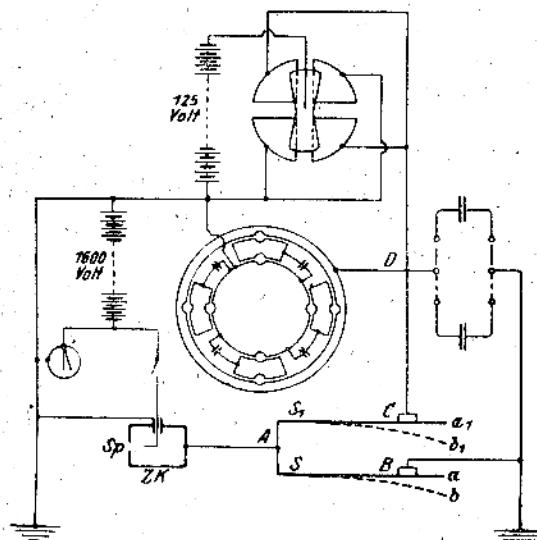
H Nr 32 (1926)

39) Auger: J. phys. radium (6) 6 205 (1925)

真空X線分光器内に Geiger の計数管があつて、尖端はウォラストン線を備へた單線電位計に結び一つの高抵抗を通じて接地されて居る。電位計の纖維は強力な電燈で照されて、活動寫眞のフィルム上に像を結んで居る。

最後に Molin による實際の強度測定方法の一例を述べる。第53圖はその配線圖である。

第53圖



計数器( $ZK$ )は  $A$  によつて測定装置と接続されて居る。 $A$  に  $S_1$  及  $S$  なる電鍵がある。それは大々  $a_1$   $b_1$  及び  $ab$  の様な位置をとり得て、 $B$  で接地され、 $C$  で蓄電器及象限電位計に接続される。

測定の方法は

1)  $S_1$  及  $S$  は  $a_1$  及  $a$  の位置にある。蓄電器及一對の象限は接地される。このとき電位計の指針の零位置を読む。

2) 電圧を計数器の尖端に與へる。

3)  $S$ をば、充電の際には  $b$  におく。蓄電器は充電され電位計の針は動く。

4)  $S_1$ をば充電の後には  $b_1$  の位置におく。これで回路は  $ZK$  より遮断される。

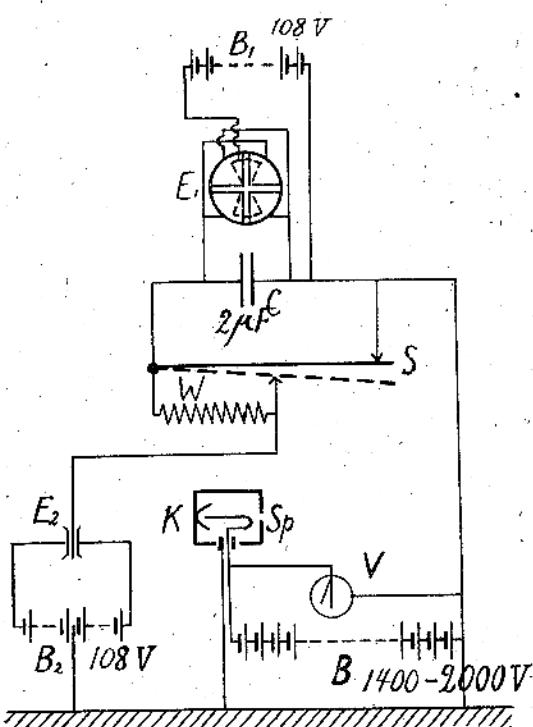
5)  $S$  を  $B$  と接續せしむ。これで  $ZK$  は接地される。高電圧を尖端より遮断し、電位計のフレを讀取る。

6)  $S_1$ を  $C$  に接觸して、測定の初状態に戻すのである。

Jönsson<sup>40)</sup> に依つて用ひられた同様な裝置は、第

54圖に掲げる。 $K$  はガイガーマルクス管である。

第54圖



は琥珀で絶縁されて居り、琥珀の圓錐體には接地した保護管がつけてある。 $Sp$  は細隙で  $Al$  箔で被れ、器中は大氣壓の空氣で、塩化カルシウムを乾燥剤とすればよい結果を得た。計数の度を増すために X線の通路に白金の板をおいた。白金の示性 X線の際には銀を用ひる。このため計数の度は増大し、弱い X線に適當である。尖端は窓より少し偏した位置におく。電池  $B$  は尖端を負に帶電せしめて、尖端の性質に應じて約 1400-2000V の値をとる。銅片の電鍵  $S$  は蓄電器  $C$  (容量  $2\mu F$ ) と象限電位計  $E_2$  とを短絡する位置にあり、接地されて居て、この状態では、 $K$  中での放電の際に電氣は高抵抗  $W$  を通つて接地し、單線電位計  $E_2$  にフレを生ず。反之、電鍵  $S$  が點線の位置にあるときは高抵抗  $W$  は短絡され、電氣量は蓄電器  $C$  に蓄へられる、象限電位計  $E_2$  にフレを生ず。 $B_1$  によつてその針は 108V に充電され、同一の電壓が  $B_2$  によつて單線電位計の兩極板間に與へられる。

電鍵  $S$  によつて絶縁されて居る回路は僅かな漏洩を有す。 $C$  をこの測定回路の電氣容量として、 $r$  を絶縁抵抗として時間に電壓が  $V_1$  より  $V_2$  になれば

40) A. Jönsson: Z. Physik 36 426 (1926)

りとせば

$$Cr = \frac{t}{\log_e \frac{V_1}{V_2}}$$

にて定められ、 $3.3 \times 10^2$  程度である。

實驗方法は先づスペクトル寫眞を撮つて  $K$  の細隙  $S_p$  をスペクトル線に平行とする。

細隙の幅は  $0.13 - 0.25$  mm のとき、分光器の細隙は  $0.06 - 0.13$  mm ととつた。

1-2分間象限電位計のフレを觀測して入射X線の相對強度とする。一連の強度比較の測定を何れも同一時間續ければ、上にのべた絶縁不良のための漏洩は問題とならぬ。このことは次の様にして知られる。今  $N$  を1秒時間の放電數とし  $E$  をこの放電にて生ずる電氣量、 $C$  を電氣容量とせば

$$N \cdot E \cdot dt = C \cdot dV + \frac{V}{r} \cdot dt$$

$V$  は時間と共に増大する電壓である。積分すれば

$$V = N \cdot E \cdot r \left(1 - e^{-\frac{t}{Cr}}\right) = \frac{E \cdot N \cdot t}{C} \left(1 - \frac{t}{2Cr}\right)$$

となり、上式より同じ時間内に得る蓄電器の電壓は単位時間に生じた放電數に比例することを知る。一實驗中全部各々の測定が計數器  $K$  の放電による測定回路の充電が同一時間内に行はれなくとも上式によつて補正出来る。

蓄電器の測定すべき電壓は  $2 - 3$  V にも達するから電位計の針の補助電壓に比して無視出来るために補正を要す。

又今一つの補正は、フレの大きなとき特に問題になるものである。即上述の蓄積法にては、全絶縁回路に集る電氣量のため、土地に對して計數器の壁は相當の電壓になるのであるが、これは尖端電壓を減じたことに相當す。故に計數器の尖端と壁とを一定電位差のものに補正するには次の如き手続きを取る。

今放電の際にある時間内に尖端より壁に移る電氣量を  $Q$  とすれば

$$Q = A \cdot n \cdot f \left(V_s - \frac{1}{2} V_z\right) \quad (67 \cdot 1)$$

茲に  $A$  は比例の定數、 $n$  は入射X線量子數、 $V_s$  は尖端電壓、 $\frac{1}{2} V_z$  は壁の電位  $V_z$  の平均値である。

一方

$$Q = C \cdot \epsilon \cdot a \quad (67 \cdot 2)$$

で  $C$  は測定回路の電氣容量、 $\epsilon$  はフレ  $a$  をボルトに換算する係数とす。尚

$$V_z = \epsilon \cdot a \quad (67 \cdot 3)$$

係數とす。(67・1)式を  $V_z$  にて展開し、(67・2) 及(67・3)の關係を用ひて  $Q$ 、 $V_z$  を消去すれば

$$a = \frac{A_n}{C \cdot \epsilon} f(V_s) - \frac{A_n}{C} f'(V_s) \frac{a}{2} \quad (67 \cdot 4)$$

補正値中の  $f'(V_s)$  をうるために、尖端電壓  $V_s$  を  $V_1$  より  $\Delta V$  改變へて  $V_2$  とし、このときのフレ夫々  $a_1$ 、 $a_2$  と測定した。

$$a_1 = \frac{A_n}{C \cdot \epsilon} f(V_s) - \frac{A_n}{C} f'(V_s) \frac{a_1}{2} \quad (67 \cdot 5)$$

$$a_2 = \frac{A_n}{C \cdot \epsilon} f(V_s - \Delta V) - \frac{A_n}{C} f'(V_s - \Delta V) \frac{a_2}{2} \quad (67 \cdot 6)$$

上二式の最後の項を無視すれば、二式の差より

$$f'(V_s) = \frac{C \cdot \epsilon (a_1 - a_2)}{n \cdot A \cdot \Delta V} \quad (67 \cdot 7)$$

を得。

補正したとき得べきフレの値を  $a_{\text{corr}}$  と記せば、(67・4)より

$$a_{\text{corr}} = \frac{A_n}{C \cdot \epsilon} f(V_s) = a + \frac{\Delta n}{C} f'(V_s) \frac{a}{2}$$

これに(67・7)を代入すれば

$$a_{\text{corr}} = a \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\epsilon (a_1 - a_2)}{\Delta V}\right) \quad (67 \cdot 8)$$

即各測定毎に、尖端電壓を  $\Delta$  ボルト減少せしめて、その差  $a_1$  及  $a_2$  を測定しあれば、測定中尖端及び坐に一定電壓を加へたものの場合に相當するフレを求むる補正値を得る。

この實驗を各々のスペクトル線に行つて相對的強度を求めることが出来る。

以上述べ來つたのは、微弱なX線を測定する二三の方法の概略であるが、悉て比強度を求める方法であつて、強度を絶對的に求めるには更に問題は難しくなるので、只今は述べない。

## [抄]

## A 一般

○ナイロン並に其類似化合物の合成に關する研究(第9報)カブロテクタムの重合、紡糸に就て ε-カブロテクタムの重合につき 添加水分、加熱温度及時間を種々變化せしめて重合度を比較し 最適條件として水分1%，温度295~300°C, 時間 10hr 程度を得た。重合の際の張力は高張の必要なく 初張 10kg/cm<sup>2</sup>で充分である。再重合は成績悪く 初期重合體の利用は不可能である。無攪拌で重合を行ふ時は重合體内に相當大なる重合度の不均一性が認められる。

次に紡糸に關しては細糸、太糸の代表的な場合につき糸試験の結果を上げ、更に之を X線的に考察してゐる。細糸(13.34d, 口金孔徑 0.4mm, 紡糸速度 100m/min) 及太糸(189.45d, 口金孔徑 0.6mm, 自然落下にて紡糸)の二つの場合につき夫々紡糸したまゝの状態及之を各種の割合に冷引伸した場合につき X線圖を比較して、冷引伸の程度が進むにつれて纖維内部の分子配列が向上する状態を示し、太糸製造の場合冷引伸は少くも 200%以上を要する事を見出した。又低温紡糸や冷引伸の際に生ずる白色不透明糸の X線圖を正常糸のそれと比較して差異を認められぬ所から此の原因は内部結晶構造の變化に非ずして壓出の際生ずる纏膜の集合及氣泡等に依るものである事を明にした。猶之を顕微鏡的にも觀察して切斷面に現れた内部の氣泡及表面の亜裂状態を示す寫真を掲げて居る。目代涉、仲本豊一、小田良平：理研集 21 1327 (昭17, 1942)

○混合觸媒に關する研究(Ⅱ)ニツケルモリブデン及びニツケルタンダスタン觸媒のX線的研究 前報(Bull. C. S. 1830 (1943))に報告した Ni-Mo 系及 Ni-W 系混合觸媒に付てその組成及ベンゾールの常壓水素添加反応に對する活性度と結晶構造との關係を明かにする目的で本研究を行つた。Ni は Mo と固溶體を作つて存在し 溶解限は(100 Ni 原子 + 15Mo 原子)の附近にあり 溶解限度以上ではこの Ni 型固溶體と MoO<sub>3</sub>との混合物を形成する。溶解限度の(100Ni原子 + 15Mo原子)触媒がベンゾールの水素添加反応に對して最大の活性を示す。MoO<sub>3</sub>は此の場合稀釋剤として存在する。Ni-W 系混合觸媒に於ては Ni と W とは固溶體を形成しない。廻折線から考へて Ni が W酸化物の影響を受けて結晶粒子が微細となつたこととこの混合觸媒の活性度増大の原因の一つであらう。谷田義夫: Bull. C. S. 18 36 (昭18, 1943)

○強磁性結晶内電子のスピン反轉確率 強磁性結晶の

[抄]  
録

磁化機構には磁區の成長及び消滅が甚だ重要な役割をなすことが知られてゐる。所が磁區の成長及び消滅は結局磁區界面の電子スピンの反轉に依つて行はれるのであるから、原子論的にはこの電子スピン反轉確率を調べなければ磁區の成長及び消滅に對して考察を進めるわけにゆかない。それで本論文では、この方面への研究を進める準備として熱平衡状態にある強磁性結晶に就いて結晶内電子スピンの反轉確率を温度及び外部磁場、磁気能率の強さの函数として計算して見たわけである。又この確率の逆数は外部磁場の急變した場合に、新しい熱平衡状態が實現する迄に要する平均時間に對して或る目安を與える。同種の計算は常磁性結晶に對し Waller (ZS. f. phys. 79, 370 (1932)) に依つて實行されてゐるので、その場合との比較検討が行はれてゐる。常磁性結晶の場合には各々の電子スピンは個々獨立に反轉するが強磁性結晶の場合には電子の交換相互作用の爲に結晶内電子が強く結び付いて全體として作用する爲に、それだけ反轉確率も複雑になる。従つて一般の場合には數値計算を必要とする二重積分が表はれるが、外部磁場、交換積分の大きさ及び吸收又は發散される熱量子の大きさとの間に特殊の關係が存在する場合には比較的簡単な形に還えられ得ることが示されてゐる。武藤俊之助: 理研集 21 231; Sc. P 39 319 (昭17, 1942)

○固體の光學的性質及び電氣的性質の研究(I) M+X-型結晶の光の吸收及び電子エネルギー準位絶縁固体及び半導體結晶の物理的或は化學的性質を支配する所の結晶内の電子のエネルギー準位は格子波動函数を用ひる方法と原子波動函数を用ひる方法と二通りある。實際の結晶に於ては兩者の方法を結合したエネルギー準位系が存在することは Slater 及び Shockley に依つて示された。量子力学的な基礎の上に立つ Slater-Shockley の方法と更に古典論的な格子理論とを用ひて M+X-型の結晶のエネルギー準位を決定し、以て結晶の光學的性質及び電氣的性質の定量的な解釋を試みた。而もエネルギー準位の計算に於ては結晶の格子常数、結晶を構成する元素の原子論的な諸常数の中既知な諸常数を使用して一般に M+X-型の結晶の廣い範囲の種類に就て計算出来る様に理論を構成した。其の結果を二三の結晶に於ける實測結果と比較して適用性を確めた。即ち一般に M+X-型結晶に於ては最上位の完充帶の電子が刺戟エネルギーを吸收して導導帶内に遷移する場合と導導帶の下方に在る刺激状態の離散準位に遷移する場合とが存在し、兩者の遷移に基く吸收スペクトルの位置を定量的に計算することが出来る一般式を與へた。上原康夫: 日化 63 587 (昭17, 1942)

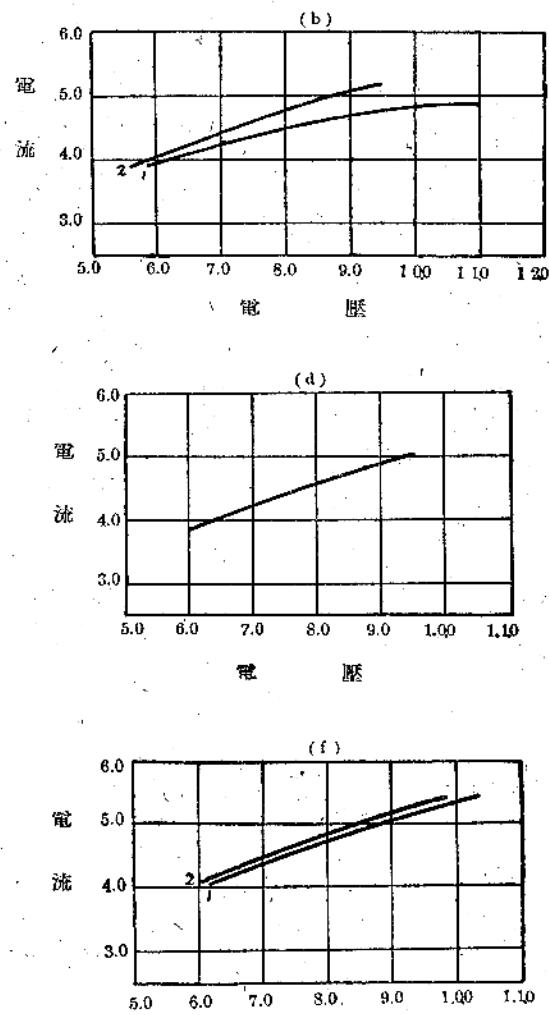
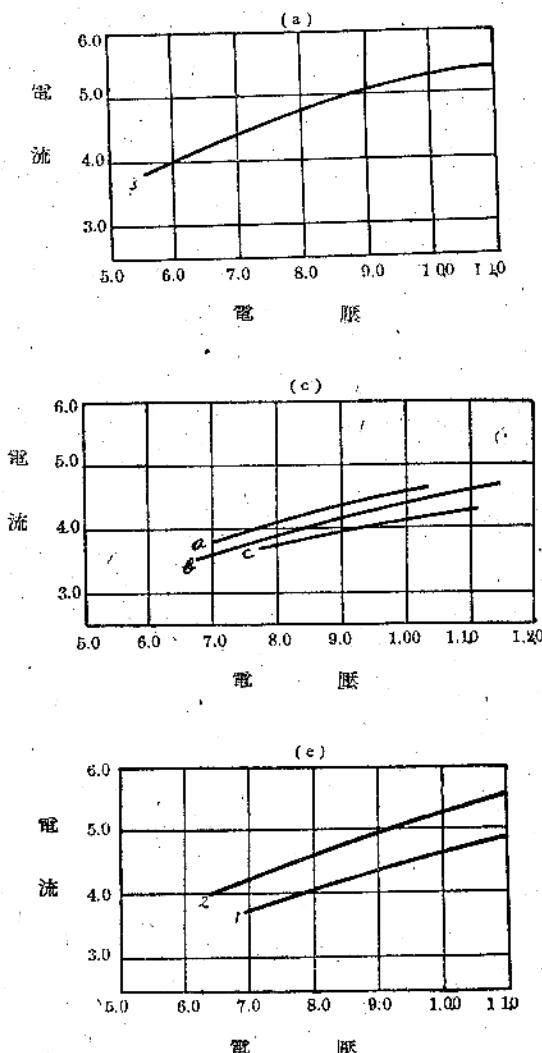
(Ⅱ)アルカリハロゲン化物結晶の基外領域に於ける吸収スペクトルの理論 第1報に求めたM+X型結晶のエネルギー準位に對する理論式を用ひて20種類のアルカリハロゲン化物結晶のエネルギー準位を計算し、實測値と比較した。其の計算結果は從來計算の行はれてゐる結晶に對して從來の計算値よりもよりよく實測値に一致するのみならず、弗化物の如く從來正確な計算の行はれてゐない結晶に對しても實測値とよく一致する結果が得られた。更にエネルギー準位の幅及び導帯の最低準位のエネルギーを計算して實測値と比較した。其結果はWigner-Seitzの方法で得られた結果よりも良好である。更にX線の吸收及び散乱スペクトルの測定結果と計算値とを比較した。X線スペクトルから得られた結果は光學的な測定

値及び計算値から稍々大きい偏差を示した。其の原因はX線スペクトルの測定の精密度が不充分なためではなかろうかと判断した。上原康夫:日化 63 597(昭17, 1942)

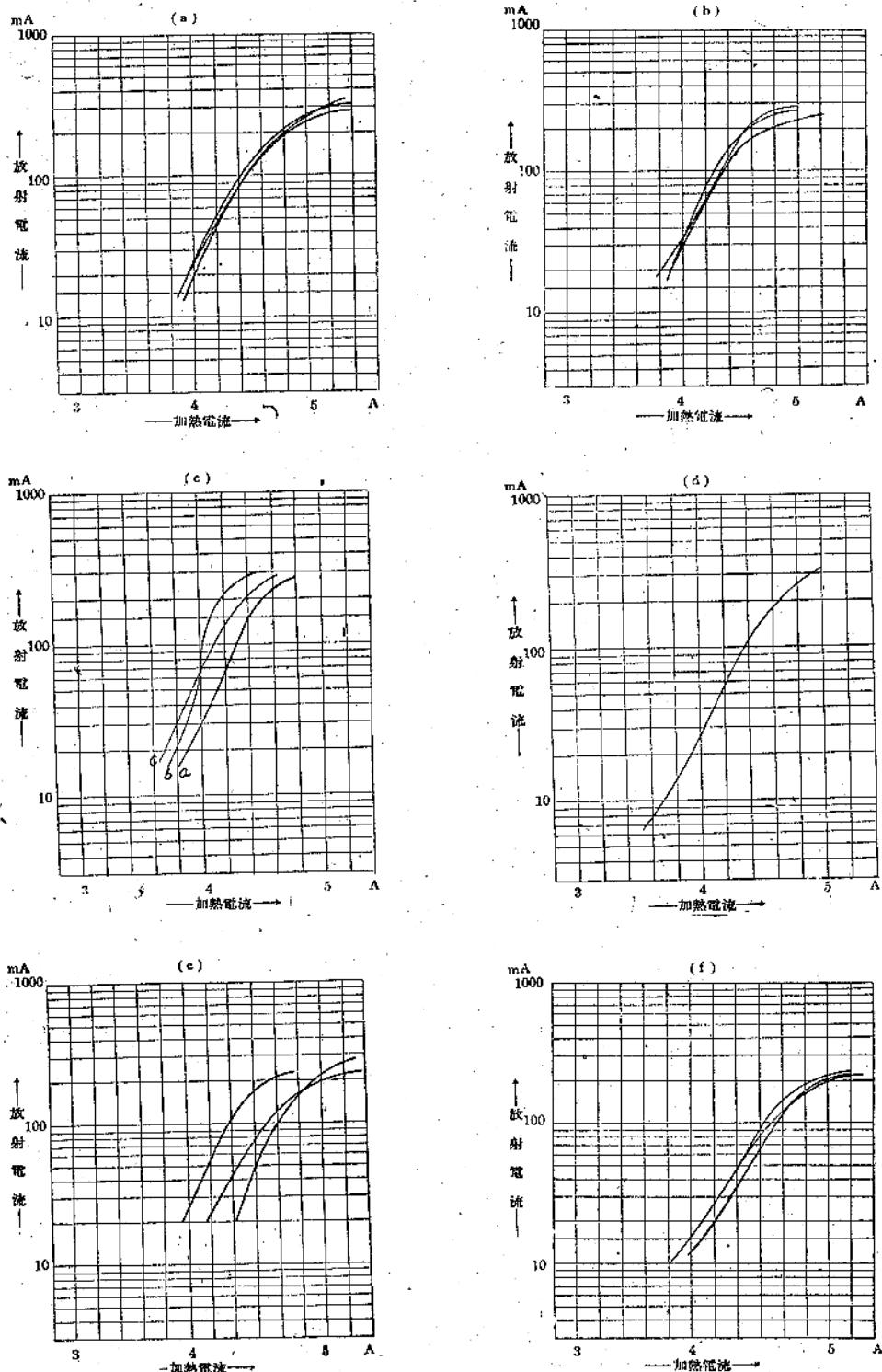
(Ⅲ)銀及び銅のハロゲン化物結晶の基外領域に於ける吸収スペクトルの理論 ハロゲン化銀及びハロゲン化銅結晶のエネルギー準位をSlater-Schrockleyの方法及びエネルギー巡回法を用ひて計算した。其の計算結果と結晶の吸収スペクトルとの比較を行ひ、之等の結晶の光の吸収の機構はアルカリハロゲン化物結晶の場合と等しいことを明かにした。上原康夫:日化 63 1041(昭17, 1942)

## B 装置及實驗法

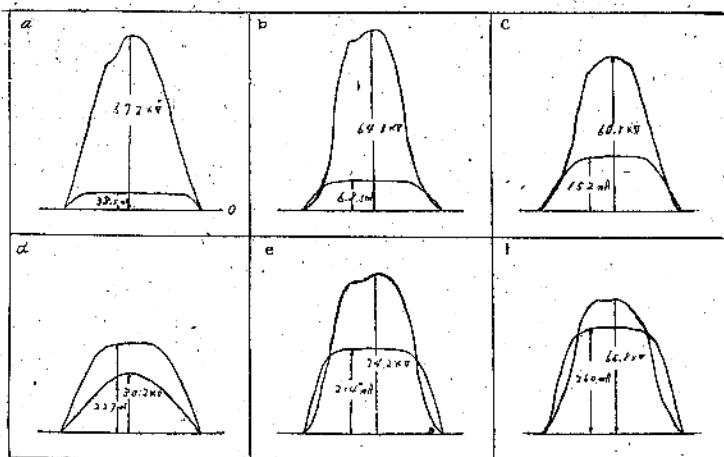
○X線管の壽命について(3),(4) 異なるX線管の壽命



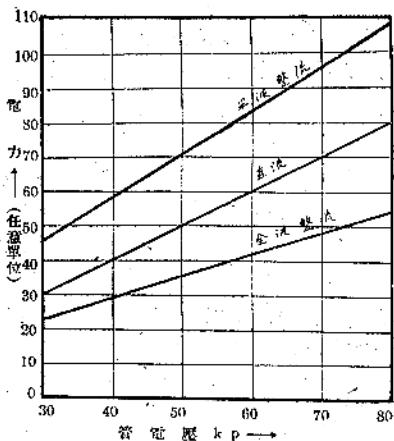
第1圖 各X線管の線條電圧電流特性



第2圖 放射電流と加熱電流（管電圧 30 kVp. 全波装置）



第3圖 オシログラム



第4圖 放射電流(平均値)同一なる時陽極において消費せらる電力

は織條の消耗、これに伴ふ放射電流の低下並に真空度により決ることを述べた。本報告では、市場にあるものが實際どのやうな織條特性或は放射特性を有するやう調査し、次に高壓電源の相違によつてX線管入力が如何に變化するか検討した。

1) 織條電圧-電流特性 第1圖は市場にあるA、B及C社の水冷型X線管の實測結果である。(a)、(c)及(e)は10kW級、(b)、(d)及(f)は夫々に6kW級であつて、圖中曲線に附せる數字例へば、2及1とあるは試験數3本の中特性同一なるもの2、然らざるもの1なることを示す。即ち、同一製造者についてみてても特性異なることが多い。これが原因としては、(1)、織條製作上の不同、技術的に見て殆ど同一ならしめることはきして困難ではない。(2)、排氣處理中に於ける織條消耗率の相異、多くは排氣の巧拙に基くものでこれが最大の原因であらうと考へられる。即ち織條自體の壽命はこの際相當影響を受ける。

2) 織條加熱電流と放射電流の關係 上述せる各供試X線管の放射電流特性を示せば、第2圖の如くであつて、夫々第1圖の記号と對應する、第1圖(a)及(c)と第2圖(a)及(e)を參照し、織條特性群と放射特性群とを比較すればこれ等の異なる原因是織條の長短に非ずして直徑の太さに關係することが明かである。要するに、織條、放射兩特性の不揃は殆ど排氣處理若くは他の原因に基く織條直徑の不揃に因ることを知る。

3) X線管電圧と電流波形 X線管に加る電壓は治療用を除いては一般に正弦波ではあるが、電流は正弦波にならない。第3圖のオシログラムより梯形波と考へた方が妥當であつて、約15~20kVに於て飽和する。

4) X線管の入力 入力は加熱條件同一であつても、電源波形が異れば當然變化する。

即ち、定電壓、全波整流及半波整流の三者について、夫々入力を計算し、且、半周期に陽極に消費せらる電力を示せば第4圖の如くなる。

同じ管電壓、管電流に於ける電力の相異を知ることが出来る。但し、半波と全波とは全體として入力は同一ではあるが、前者は半周期に於て後者の倍與へられるのであるから、温度上昇は當然異なる筈である。

これが許容負荷を制限するものであるから、X線管の壽命についてはからうした方面も考慮して使用條件を定めねばならぬ。井上輝司：機械及電氣 7 1025(昭17, 1942)

○收斂X線の廻折に依る暗・明、明・暗線模様 アルミニウム、又はマグネシウム又は雲母の薄い單結晶板に收斂X線をあてて、所謂ラウェ廻折寫眞を撮りその中心暗黒部に多くの白黒線、黒及び白線、白又は黒線特に黒線によつて縁とられた白・黒廻折線を得た。依つてその模様に就て述べてゐる。谷本常雄、廣瀬弘：廣島文理大、A. 11 325(昭17, 1942)

## F 金属及び合金

**X線に依る復元現象の研究** 4%Cuを含むCu-Al合金を焼入後150°に種々時間時効させて250°に復元処理（一種の焼戻し）を行ひ其の間の硬度、電気抵抗及びX線的變化を調べたものである。

X線試験は背面反射法に依つて線の擴散状況並に格子常数の變化を精密に測定してゐる。

150°に10日間焼戻した後250°に復元処理を行ふと數分間の加熱で硬度(Vickers)は100より60に迄低下し略焼入直後の値に復歸する。更に加熱を續けると250°の析出に相當して硬度は再び上昇する。一方干渉線は150°に10日間焼戻すことに依つて著しく擴散するが格子常数には明瞭な變化が認められない。其の後250°に數分間加熱して硬度の谷に相當する點の干渉線を見ると焼入直後と同程度の鮮銳な線が現はれ格子常数も焼入状態と同値である。又抵抗の變化に依つても同様な現象が認められる。

次に150°の焼戻を20日及28日間行つたものに就て250°の復元処理をすると焼戻時間の延長と共に硬度並に抵抗の復元量は順次減少し28日間焼戻したものには殆ど復元は認められない。干渉線に於ても長時間150°に焼戻したものには既に析出を完了してゐる爲め其の後の復元処理に依る變化は現はれない。

150°の焼戻時間の延長に従つて250°の復元量の減少する關係と格子常数の變化より見た析出量とを比較すると、析出量と復元量の減少とが略対應してゐることが判る。これは母體固溶體より析出分離した溶質原子は復元には関與せぬことを示してゐる。

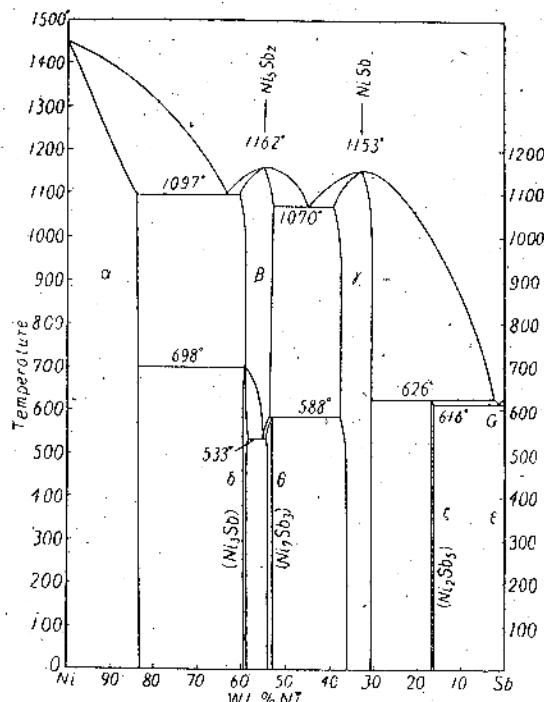
以上のX線結果より復元状態は焼入直後に近い状態に復歸してゐることを強調し從來の理論を支持したものである。住友元夫：金属學會誌 6 209 (昭17, 1942)

**○高純度Al硬引線の焼鈍** 純度99.99%といふ高純度Al硬引線(加工度94%)を試作して、各温度に30分間焼鈍し、電気抵抗、抗張力、伸を測ると共に、X線回折法(6cm径のDebye-Scherrerカメラ)で組織を調べた。目的は先に普通Al硬引線(純度98.7~99.6%)で同様の実験をしたところ、X線的に何等變化の認められない150°~200°の焼鈍に於ても既に抗張力、伸、電気抵抗が孰れも徐々に減少すること、そしてX線的に再結晶が點々として現はれはじめる所で伸のみが急激な回復(上昇)を示すが、抗張力、電気抵抗は焼鈍温度上昇と共に漸次變る爲めこの方には急激な變化點が見られないこと等を知つたので、これ等の變化が不純物の少い最純Alに就いてもあるか否かを試みる爲めである。

結果は普通Alの時と殆ど變らず、(a)X線的に變化の無い約200°から下の低温焼鈍で抗張力は相當低下し、伸も僅かではあるが明らかに低下する(これは格子歪の除去

かと思はれるがX線的には確かめ得なかつた)。(b)X線的に認められる再結晶開始點で伸が急激に回復する(c)再結晶の完了するところ(約300°)で抗張力、電気抵抗共に最小、伸最大になる、(d)それから結晶粒の異常成長がLaue斑点として見られる500°迄の間は、X線的には著しい變化はないが、温度上昇と共に抗張力は稍增加、伸は稍低下する。(e)500°で既に結晶粒の異常成長を起すが、普通Alに於て見られる如き性能の急激な變化は伴はないことを知つた。結局再結晶前後に見られる性能の變化は不純物の爲めでは無くAl自體の性質に因るものなる事が知られた。幸田成康：アルミニウム 2 A 96 (昭17, 1942)

### ○Ni-Sb系合金のX線的研究 著者の一人は最近 Ni-Sb



ニッケル-アンチモン系の平衡図

系合金を研究し圖に示す如き平衡状態圖を得た。これによるとこの合金系には $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\zeta$ , 及び $\epsilon$ (Sb)の7相が存在することが判つた。本實驗に使用せる試料は直徑5mmの銅製鋳型に鑄造し焼鈍後鏡を用ひて粉を採り、この際に生ずる機械的歪を除くため適當なる温度にて再加熱を行つた。X線は主にFeの波長を用ひたがCu又はCrの波長を用ひた場合もある。X線寫真撮影に用ひたカメラはfilmの直徑10cmの二種のSeemannカメラ及び直徑5.22cmのDebye Scherrerカメラである。

実験の結果は本合金系の各相の、結晶構造はTable. 1 の如きものであつた。殊に興味深きは今迄の  $\alpha$  固溶體中

に  $\alpha'$  なる 15:1 の比をなす重格子の發見された事である。  
大澤與美、柴田仁作：東北大大理 1 30 234 (1942)

第一表

相	組成式 化學式	組成 (wt. % Ni)	結晶系	格子定數			單位格子 中の原子 數	備 考
				$a$	$c$	$c/a$		
$\alpha$	—	100~94.0	等 軸	3.516 <sub>5</sub> ~3.530 <sub>6</sub>			4	格子定數は Sb の濃度と直線的 關係で増大する
$\alpha'$	Ni <sub>15</sub> Sb	94~84	等 軸	7.061 <sub>8</sub> ~7.120 <sub>6</sub>			32	急冷によつてすら面心等軸格子 の二倍の周期のものは得られな い
$\beta$	Ni <sub>5</sub> Sb <sub>2</sub>	54.68	正方 (same as $\beta$ -Cu-Sb)			14(?)		
$\gamma$	Ni <sub>10</sub> Sb <sub>11</sub>	30.2~34.6	六 方	7.831 <sub>4</sub> 7.887 <sub>8</sub>	5.121 <sub>8</sub> 5.130 <sub>7</sub>	0.6540 <sub>1</sub> 0.6504 <sub>7</sub>	21	
$\delta$	Ni <sub>8</sub> Sb	59.12	六 方	11.888 <sub>7</sub>	7.0624	0.594 <sub>1</sub>	64	
$\theta$	Ni <sub>9</sub> Sb <sub>4</sub>	52.32	正 方	8.005 <sub>1</sub>	11.389 <sub>5</sub>	1.406 <sub>9</sub>	52	
$\zeta$	Ni <sub>5</sub> Sb <sub>11</sub>	18.18	六 方	10.743 <sub>5</sub>	8.990 <sub>6</sub>	0.837 <sub>7</sub>	48	

## ○アームコ鐵中のCuの検出(電子線分析)

(1) アームコ鐵中には不純物として大體 0.02~0.05% 程度の Cu が含まれてゐる。アームコ鐵の試片を硝酸中で腐蝕して表面を電子廻折で検した所 Cu 廻折像を得表面に Cu が存在する事を認め得たので前報(理研集 21 89 1941) に述べた電子線分析の一例として報告した。

(2) 鹽酸中で腐蝕した場合には認め得なかつた事と考へ合せてこれ等の腐蝕の機構を考察し、脱亜鉛現象の説明にも言及した。

(3) この實驗結果は又、含銅鋼の耐酸性に関する銅被膜説(copper-adherent-film theory)に對する實驗的根據を提供した。徳光直:理研集 21 1000 (昭17, 1942)

## ○アルミニウム青銅へ添加せるFe(電子線分析)

(1) Fe を添加せるアルミニウム青銅を電子線分析せる結果、材質中に  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微結晶が散在してゐることを見出したので、電子線分析の一例として報告した。

(2) アルミニウム青銅へ微量のFeを添加して材質を改善することは衆知の事であり、これに關して種々の説が提出されてゐるが未だ決定的ではないやうである。今回上述の如き結果を得たがこれが材質の結晶粒微細化等の材質改善に與るのではないかといふ事を示唆した。徳光直:理研集 21 1134 (昭17, 1942)

○電子線廻折による金屬腐蝕の研究(耐酸性合金の表面構造) 鹽酸に耐へる合金ハステロイ A (Ni, 60; Fe,

20; Mo, 20) の耐酸性に成れる表面を電子廻折で調査した。表面は MoO<sub>2</sub> (二酸化モリブデン) のみで覆はれてゐた。選擇酸化(Selektive Oxydation)の結果、一成分のみの酸化物が表面に現はれる。MoO<sub>2</sub>結晶中の Mo<sup>4+</sup> イオンはなほ價電子 2 個を保有する故、此の酸化物は地金ハステロイ A と合金し得る。且つ此の場合、好都合である事は MoO<sub>2</sub> 結晶中の Mo-Mo 間隔は地金中の原子間隔と近似してゐる。從つて、MoO<sub>2</sub> の如き耐酸性物質が地金から容易には剝離せぬ、斯くして耐酸性が獲得せられるものである。若し、酸化物が地金から直ちに剝離すれば、腐蝕が益々進み、耐酸性の用を爲さなくなる。山口成人:理研歐文報告 40 119 (1942)

## G 無機化合物

○粘土のX線的研究(第1報) 粘土は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2SiO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O の組成を有する礦物、カオリナイト、及びそれと近似關係にある礦物であるが、これを 1500°C 以下の温度でやくと複雑な變化をする。

著者は熱分析の結果を引用しながら、粘土の加熱變化を X線分析法によつてしらべてゐる。著者は、

粘土は 500°C 附近で脱水崩壊して、無定形の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> となるとし、950°C の發熱はその無定形 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が結晶質の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に變る際に發する結晶生成熱に由來する

と結論してゐる。又ムライトは $1150^{\circ}\text{C}$ において、クリストバライトは $1250^{\circ}\text{C}$ において生成するとなす。尙著者は窯業の實際にとつて大切な諸問題について論じてゐるが、論據たるX線寫真が明瞭をかき、そのために論旨までいさゝか明快を缺く憾みがないでもない。三田正揚、森川之芳：窯業協会誌 50-624 (昭17, 1942)

○耐酸煉瓦に関する研究(Ⅳ)バルブ蒸解罐内張煉瓦の侵蝕過程に就て(5) 酸性亞硫酸石灰鹽法によるバルブ蒸解に當つて木釜煉瓦表面に形成される所謂セルフライニング及び煉瓦素地中に沈積する充積物質は煉瓦の耐熱性に著しい影響を及ぼす事を知り之等の物質の本態を定める事は木釜煉瓦の改良上重要な事項となつたので長期間内張使用された煉瓦面上によく發達形成されたセルフライニング物質に就き化學分析、比重測定、熱分析試験、顯微鏡試験及びX線解析等を行つた。其結果化學分析にては灼熱減量、石灰及硫酸分に富む纖維状物質は  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の計算値84~94%を示し比重測定結果と共に殆ど石膏様物質より成る事を知つたので更に再結晶物による顯微鏡観察、熱分析、X線解析により天然石膏、合成石膏との比較試験を行ひ其等が同一である事を確め特にX線解析線は石膏のそれと殆ど一致した。山内俊吉、加藤左義：窯協 50-3 (昭17, 1942)

○蒸氣壓分析(第1報) KCl-KBr固溶體中の各鹽類の活動濃度の測定 著者等は二成分系の固相又は液相の狀態を研究し得る一方として新たに蒸氣壓分析法なる測定法を唱道してゐる。之の測定法は著者等の研究室にて既々使用せる模り秤と熱天秤とを組合せたる微小蒸氣壓物質の蒸氣の分子量を正確に測定し得る裝置により流出法に従つて、二成分系の固相又は液相と平衡にある氣相の蒸氣壓並びに其の組成を測定し、此より該系固相又は液相の狀態を知ることが出来るのである。而して其の最初の試みとして  $\text{KCl-KBr}$  系に就き次の四種の組成(1)90 mol% KCl, (2)75mol% KCl, (3)50mol% KCl (4)25mol% KClの固溶體に關し  $590^{\circ}\text{C}$  に於ける全蒸氣壓並びに其の蒸氣の組成を測定した。同時に大れ等固溶體の格子常數を精密に測定してゐる。その結果各鹽類の活動濃度間に Lewis の式が満足に適用することを確かめ又各分壓が示す Rault の法則よりの偏移と格子常數が示す Vegard の法則よりの偏移とが平行なることを見出でてゐる。柴田善一、吉山昌男：日化 63-570 (昭17, 1942)

○各地産耐火粘土の研究(第1報) 2,3 著名粘土のX線分析 木節粘土、岩手粘土、復州粘土(並)、長城粘土(F)、苗木カオリソ等を粉末法によりX線した。各試料の廻折線は一致し而も夫等は略カオリナイトの線であると考へられた。岩手粘土はカオリナイト以下に尙他種の珪酸アルミニウムを多少含むものではあるまいかと推考した。秋山桂一：窯業協会雑誌 51 (昭18, 1943)

## H 有機化合物

### ○炭化水素の分子構造とアンチノツク性に關する研究 (I-I)

(1) ダイアモンド格子より誘導せるパラフィン格子は正パラフィン炭化水素の結晶構造を代表するものと推定せられ、之より得たる正パラフィン炭化水素の想定分子構造は、その立體化學構造と略々一致す。

(2) 正パラフィン炭化水素の想定分子構造に従ふ時は、正パラフィン炭化水素分子の長徑 D は、次式に依て表はすことを得べし。即ち、 $D = 2,797 + 1,257n(\text{\AA})$ 、茲に n は 1 分子内炭素原子數なり。

(3) 正パラフィン炭化水素分子の長徑 D と 1 分子内炭素原子數 n との間には正比例關係成立す。又、D の計算値は、正パラフィン炭化水素の X 線干涉に依る測定せるメーン・スペーシングと相等し。従つて、正パラフィン炭化水素のメーン・スペーシングは 1 分子内炭素原子數と正比例す。

(4) 正パラフィン炭化水素の想定分子構造に従ふ時は、正パラフィン炭化水素分子に於て長徑に垂直なる方向の短徑は分子量に關係なし。その長さ一定にして、各  $3.18\text{\AA}$  及び  $3.45\text{\AA}$  なり。

(5) 正パラフィン炭化水素の想定分子構造に従ふ時は、正パラフィン炭化水素の安定平衡下に於ける密度即ち眞比重は、次式に依て表はさる。

$$S = M/V = (3.324 + 23.11n)/(30.76 + 13.82n)(\text{g/cc})$$

茲に、S は眞比重、M は正パラフィン炭化水素分子の質量、V はその體積なり。

(6) 正パラフィン炭化水素の眞比重 S(g/cc) と融點 F( $^{\circ}\text{C}$ ) とは正比例す。即ち、 $F = 587.5S - 853.2$  此の式は廣範囲に亘つて成立す。

(7) 正パラフィン炭化水素の融點に於ける比重即ち融點比重を  $S/(g/cc)$  とする時は、 $(S/S')$  と S とは正比例す。即ち、 $S/S' = 0.2725 + 1.105S$ 、此の式は實測値を極めてよく満足す。

(8) 正パラフィン炭化水素の基本結晶は、ダイアモンド格子より誘導せるパラフィン格子のエチレン連鎖構造を代表し、 $109^{\circ}28'$  及び  $70^{\circ}32'$  を隣接角とする菱形板状結晶をなし、斜方晶系に應ず。このことは、石蠍を結晶學的に觀察して證明することを得。即ち、正パラフィン炭化水素の想定分子構造は、その結晶構造と一致す。

(9) 純パラフィン炭化水素に於て、分子内原子の集中化に對應する三次元の分子直徑を有效直徑  $D, D', D''$  とし、 $D$  を最大値とする時は、分子形狀特數  $a = D, D', D''/D^3$

(10) パラフィン炭化水素のオクタン價  $\gamma$  と分子形狀特數  $a$  との間には、次の實驗式が成立す。 $21.1a - 1.01 / \left\{ \frac{100}{\gamma} - 0.750 \right\} = 1$ 、此の式より分子形狀特數  $a$  に對應

する計算オクタン値の最大値は 125 なり。實用オクタン値の最大値は 125~128 にして、兩値一致す。

(11) パラフィン炭化水素の分子形狀特數  $\alpha$  と臨界壓縮比  $\beta$  とは正比例す。即ち、 $\beta = 35.4\alpha - 11.2$  從つて、パラフィン炭化水素の臨界壓縮比  $\beta$  とオクタン値  $\gamma$  との間には次式が成立す。 $100/\gamma = 1.69/(\beta - 2.80) + 0.750$

(12) パラフィン炭化水素の分子長徑を  $D(\text{Å})$ 、1 分子内炭素原子數を  $n$ 、側鎖の炭素原子數を  $m$  とする時は、次式が成立す。 $D = 2.797 + 1.257(n-m)$  又、分子中心を基準としてアルキル基の位置及び數に依つて分類せる各類種炭化水素の分子形狀特數を  $\alpha$  とする時は、 $\alpha = D_1 D' D'' / D^2 = D'_1 D'' / D^2$  に於て  $D'$  及び  $D''$  は一定なる故に、次式が成立す。 $\log \alpha = C - 2.00 \log D$ 、茲に、C は各別種パラフィン炭化水素特有の恒數なり。

上式に於て、分子長徑  $D$  の等しき二型種パラフィン炭化水素の  $\log \alpha$  の差 ( $\Delta \log \alpha$ ) は C 値の差 ( $\Delta C$ ) に等しく一定なり。即ち、 $\Delta \log \alpha (= \Delta C)$  は分子長徑等しき炭化水素の分子構造變化とノック準の變化量とを定量的に關聯する尺度なり。小林良之助：燃協 21 675(1942)

## I. 繊維及び高分子化合物

○合成纖維ナイロンの結晶構造に就て（合成高分子化合物の X 線圖的研究第 5 報） 市場に在る Du pont 社のナイロン絲、ナイロン剛毛等は實驗室で合成された Polyhexamethylenedipanimid と同一の X 線圖を與へる。熔融物は結晶性の X 線圖を與へ、纖維は見事な纖維圖を示す。纖維周期は  $17.3 \text{ Å}$  では是デグザグ鎖を考へた場合の Polyhexamethylenedipanimid の理論的周期と全く一致する。單位胞の大きさは次の如く、1 個の單位胞内には 8 個の化學單位が含まれる。

$$a=15.7 \text{ Å}^\circ, b=10.5 \text{ Å}^\circ, c(\text{纖維軸})=17.3 \text{ Å}^\circ, \beta=73^\circ$$

デグザグ鎖の平面は大體 (220) 面上にあり、隣接した鎖分子は長さの方向に 1 原子づつずれて排列し、分子中の總ての CO と NH は相互に水素橋を結合して牽引筋として居る。

ダイアミンも、二酸基酸もいづれも偶數鎖原子を有するポリアマイドは總てナイロン同様の分子排列をとると考へられる。

コルク酸とヘキサメチレンダイアミンよりなるポリアマイドも Brill と異り上述のナイロンと同じやうな排列を有するとした方が妥當である。淵野桂六、安井三平、櫻田一郎：理研彙報 21 1055(昭 17, 1942)

○ナイロンの結晶構造の温度による變化に就て（合成高分子化合物の X 線圖的研究第 6 報） 常温よりナイロンの熔融點即  $250^\circ\text{C}$  の廣い溫度範囲内でナイロン剛毛、絲、塊状熔融物の X 線圖を撮影した。剛毛及び塊狀熔融物は

$150^\circ\text{C}$  迄、絲は  $50^\circ\text{C}$  迄 X 線圖に本質的な變化は無いが前二者は  $200^\circ\text{C}$  で後者は  $100^\circ\text{C}$  に於て、 $A_3, A_4$  の赤道干涉は合一して一本になる。是は (200) 面と (400) 面が一つになつた事を意味するもので Müller 等がパラフィンの場合に融點以下の溫度で認めた轉移現象と全く同じである。即此の轉移により見掛上對稱性は向上し六方密鑄型になる。此原因はやはり溫度の上昇に依り長い絲狀分子が振り振動を活潑に開始する事に依るものと思はれる。結晶型の轉移と共に纖維の機械的性質例へばヤング率は顯著に變化する。

一度溫度を上昇して轉移を起したもの、常温に冷却すると再びもとへ戻り、普通の結晶構造を示す。淵野桂六、田中正也、安井三平：理研彙報 21 1065(昭 17, 1942)

○アセライン酸とヘキサメチレンダイアミンよりなるポリアマイドの結晶構造（合成高分子化合物の X 線圖的研究第 7 報） 第 6 報及び第 6 報に於て研究したダイアミンもカルボン酸も両方とも偶數個の鎖原子を有するポリアマイドたる Polyhexamethylenedipanimid に引續き、一方の成分が奇數個の鎖原子を有する例として Polyhexamethyleneazelainamid に關して研究した。

熔融した塊は相當鮮銳な結晶性の圖を與へるが、熔融紡糸其のものの圖は多少不鮮銳であり、低温延伸により分子の纖維狀排列は認められるが圖は依然不鮮銳であり、融點以下の溫度で數分熱處理する事に依り、はじめて結晶化が起り、鮮銳な纖維圖となる。單位胞は次の如くである。

$$a=7.8 \text{ Å}^\circ, b(\text{纖維軸})=40.15 \text{ Å}^\circ, c=5.3 \text{ Å}^\circ, \beta=87^\circ$$

纖維周期は平面的なデグザグ鎖に相當するより多少短いから恐らく —CO-NH— の結合部で幾分平面よりはずれて居ると考へられる。各分子の CO を含む面は纖維軸に直角であり、爲に偶數次の子午線反射は強力に出現する。隣接する鎖分子相互の排列は第一の分子に對し、第二の分子は一原子上へずれ、第三の分子は第二の分子に對し逆に一原子下へずれて第一の分子と同様の配置をとる。分子の總 CO 或は NH 基の半數は此やうな排列で牽引筋とし、

Polyactylenazelainamid の例を見ても上の形式は偶數奇數なる組のポリアマイド一般に適合すると考へられる。

Polyhexamethyleneazelainamid も溫度に依りナイロンと同様の轉移を起す。淵野桂六、安井三平、櫻田一郎：理研彙報 21 1069(昭 17, 1942)

○Polyvinylalkohol の熱處理に就て（合成高分子化合物の X 線圖的研究第 8 報） Polyvinylalkohol を一度  $200^\circ\text{C}$  附近の溫度に迄加熱すると、耐水性特に耐熱水性の向上するには水纖維素が水和纖維素に轉移するのと全く類似であり、加熱に依り格子内に含有せられた水は脱

出し爲に特定の面間隔は縮少し、結晶性は著しく向上する。即是に依り Polyvinylalkohol 分子間の牽引、結合は増加し、したがつて耐熱水性は向上するものと思はれる。尙興味有る事に微量の水分の存在は上記の變化に對し有利に作用する。櫻田一郎、淵野桂六：理研報 21 1077 (昭17, 1942)

○**Polystyrol 並に Polyvinylacetat の高温に於けるX線圖に就て**(合成高分子化合物のX線圖的研究第9報)

Polystyrol 並に Polyvinylacetat は常温に於て二本の液體干涉輪を與へるが、いづれの場合にも内部の干涉輪は分子間干渉を、外部のそれは分子内干渉を意味するものと解釋出来る。兩者とも恐らくデグザグ鎖状であり、鎖軸は大體六方密密型に排列されて居る。

常温から 200°C の範囲内で実験したが、分子内干渉は温度の上昇と共に弱くなり、分散するが間隔は變化せず、分子間干渉は強度は著しく弱くならず、間隔は大となる。

分子間間隔は Polystyrol 及び Polyvinylacetat の軟化點以上で最も大きく液化するとそれ以上の擴大は僅になる。軟化を定構造液體から正規液體への轉移と考へると、其際に温度 100° の上昇につれて間隔は約 1.2A° 擴大される事になる。淵野桂六、田中正也、安井三平、櫻田一郎：理研報 21 1084 (昭17, 1942)

○**合成ポリアミドのX線的研究** 淵野桂六、櫻田一郎：Sc. P. 40 125 (昭17, 1942)

○**和紙原料のX線研究並びに比重** 試料は双子葉類なる三極、雁皮、楮、桑に屬し、和紙原料として用ひられるものはこれらの樹の枝條の樹皮である。蘿、マニラ麻は單子葉類に屬し、蘿としては稻穀の莖稈である。マニラ麻はフィリツビンのキヤビチ産 S 印を用ひた。比重測定に際しては以上の粗製纖維の外更に之等纖維を 1%苛性ソーダ溶液にて 1 時間煮沸した後アルカリ分の完全に除去される迄洗滌したものと比重とも併せ測定した。三極、雁皮、楮、桑、蘿、マニラ麻の格子常数を第一次近似に於て決定し何れもラミーの格子常数に近いことを見出した。ミセル配列を寫眞より判断した結果によれば蘿を除き粗皮纖維のミセル配列度は良い。楮は最良でマニラ麻及び桑之れに次ぎ、三極、雁皮の順となる。中心部の量即ち非晶質部分は他の機会に譲るが纖維の種類により差異がある。

次に恩師吉田先生及び武居氏の考案の正味比重の測定方法による前記各種の和紙原料の纖維の正味比重は下表の如くなる。同表より明かなる如く粗製のものと精製したものとを比較するときは、精製したものの比重増大し纖維素それ自身の比重に近寄るものと考へられる。

纖維の正味比重(4°C)

	粗 製	精 製
三 極	1.576	1.601
雁 皮	1.580	1.587
楮	1.582	1.603
桑	—	1.591
蘿	1.564	1.580
マニラ麻	1.565	1.616

松永義明、鈴木芳郎：人絹界 10 881 (昭17, 1942)

## J 電 子 線

○**表面電子顕微鏡に就て** 所謂電子顕微鏡に於ける表面電子顕微鏡の位置に就て概説し、最近東京芝浦電氣マツダ支社にて完成した該装置の構造、試料の備準、試料の加熱と試料の取付保持法、活性化に就いて述べた。尙使用した排氣系統、螢光板、電源にも論及した。駒井喜雄：電氣之友 86 452 (昭17, 1942)

○**ハロゲンアムモニウム結晶の低温轉移の理論的研究** 塩化アムモニウム NH<sub>4</sub>Cl の -30°C 附近に於けるラムダ轉移の理論、この結晶 (CsCl 型) の中で NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が二つの向きを取り得るものとして、その間の秩序無秩序の様子を調べ、強磁性體に於けるワイスの理論と類似のものを得た。次に NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の大きさ、H の荷電量に對する數値の假定から二つの NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 間の相互作用を計算して、轉移點の絶対値、その壓力による變化、その他を算出して實驗と同程度のものを得た。次に結晶中に於ける NH<sub>4</sub><sup>+</sup> のボテンシアルを NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の種々の向きについて計算し、始めに假定した向きが安定平衡點であることを確かめた。又それと共に、その平衡點附近に於ける小振動を調べ、零點振動が相當に大きいことを發見した。從つて量子狀態を考慮に入れた秩序無秩序の理論をもう一度立て直した。最後に ND<sub>4</sub>Cl の轉移を II と D の質量の相違の問題として論じた。永宮健夫：數物記事 24 137 (昭17, 1942)

○**融解に關する原島氏の理論に就いての注意** 原島博士が數年來數物記事に發表された融解の理論は種々の實驗事實を大體よく説明するのであるが、その基礎假定の當否が餘り明瞭でなかつた。それに對して落合、高橋兩氏の検討があつたが、著者は尙原島氏の理論の特徴が假定された原子間ボテンシアルの形にあることを指摘した。永宮健夫：數物記事 24 434 (昭17, 1942)

○**眞鍍の脱亞鉛現象に就て** 真鍍の腐蝕現象は複雑でその機構が判然してゐるとは言ひ得ない。處が 20 年餘の昔に提唱された Bengough の學說が定説の様に一般化し

て未だこれに反証を唱へる者はない現状である。著者等は真鍮成分をなす銅と亜鉛との電位差が一ボルト、以上と言ふ大きなエネルギー差を有する事と、真鍮鍍金の理論的考察より Bengough の學説に疑義を抱いたのである。然らば Bengough の學説とは……即ち真鍮が成分通りに先づ腐蝕される所謂 General thinning が起り次いで腐蝕生成物中の銅は再び真鍮面に亜鉛と交換的に沈着するものだ……と言ふのである。即ち見掛上の脱亜鉛現象を認めて居るのである。

著者等は已述の如き疑義に於いて  $\beta$ -真鍮の陽極腐蝕現象を取扱つて見た、供給電圧 1 ボルト供給電流約 5mA, 3% NaCl を電槽浴とし常温に於ての腐蝕現象を観察して見た。観察としては腐蝕生成物の分析、腐蝕試片の脱亜鉛層の化學分析、腐蝕試片の顯微鏡的、X線的観察をした。

## 學 會

### 昭和十七年度日本數學物理學會年會講演

- 壓力型ベルト起電機に關する經驗；嵯峨根遼吉、青木寛夫、浅野芳廣、小島昌治
- 靜電起電機の特性に就て；水野善右衛門、田村次雄
- 靜電高電壓發生機の試作に就いて；田中正道、野中到、堅田誠一
- 格子を持つ計數管に就て；青木寛夫、黒崎善一、本庄五郎
- 計數管に於けるマルチパイブレーター回路の利用に就て；青木寛夫、川上寅一、頼家徳次郎
- 酸化物被覆陰極の電子放射分布に就て；有住徹彌
- 磷酸カリ結晶の壓電氣的性質とその振動子；林龍雄、赤尾雄
- 陰極線迴折による結晶面酸化の研究；山口太三郎、坂田巖藏、森田右
- 金屬表面への鎖式化合物被膜の吸着；田中憲三
- 薄層内の微細結晶排列に關する一考察；上田良二
- 結晶面上に於ける金屬薄膜の方位配列第一報；三宅靜雄
- 陰極線迴折によるクロム鍍金層の研究；吉田進
- 鍍金した硝子面の二三の性質に就て；天野清
- $\text{NH}_4\text{Ba}$  結晶の轉移について I 絶對零度に於ける格子の安定さについて；永富健夫、野口照雄
- $\text{NH}_4\text{Br}$  結晶の轉移について II 低温に於ける轉移；永富健夫、野口照雄
- 二元合金に於ける秩序無秩序に對する原子振動の影響；永富健夫、右衛門左重雄
- 二次元  $\text{NaCl}$  型格子の固有振動譜；花輪重雄、梅田魁
- 面心立方格子の固有振動譜；梅田魁、花輪重雄、篠原正三、水谷寛

其結果、腐蝕生成物中の銅と亜鉛の成分比は亜鉛含有量が遙に大きく Original brass の成分とは比すべくもない。腐蝕試片の脱亜鉛層は最表面層部分は殆んど純銅よりなるも内部に入るに従つて亜鉛の残存する事を示して居た。脱亜鉛層は多孔性の表面となり居るも真鍮板を展延する時の Drawn Effect が残存して居た。

脱亜鉛層の X 線分子は純銅の X 線分析結果と同様な回折像を示して居た。

脱亜鉛層は折つてその折口を見れば金属光澤ある銅結晶を示すも硬度低く脆性に富み可塑性で金属的性質は大半失れて居た。

以上の結果より考へて見ると純粹の脱亜鉛説が成立するのではないかと思われる。深川庫造、神農辰生：理研集 21, 605 (昭17, 1942)

## 消 息

- 硫黃の K 型 X 線スペクトルの強度と結晶格子結合；澤田昌雄
- 非圓表線の選擇則について；林威
- 水晶研磨面の構造；鴨川浩、野村博、門馬主計
- 電子迴折に依るガラスの構造の研究(第5報) 内部の構造；鴨川浩、野村博、門馬主計
- 電子迴折に依るガラスの構造の研究(第6報) 研磨面の構造；鴨川浩、野村博、門馬主計
- On the Structure of Nickel and Gold Films；白井俊二
- 無定形有機薄膜の電子線解析；柿木二郎
- 液體の電子線解析；柿木二郎
- 塩化ナトリウム結晶の結晶完全度に就て；向坂義太郎
- 細管 X 線管によるアルミニウム單一結晶板の熱膨脹の研究；竹下伊佐雄
- Aconitum-Alkaloides の X 線的調査；枝本勇雄
- 尿石の結晶組織；清水美徳
- 任意の結晶軸をもつ鐵の單一結晶線の製作に就て；藤原武夫、辰本英二
- 鐵の單一結晶線の異方性に就て(其の一)結晶成長温度・速度及び成長端の形狀；辰本英二
- アルミニウム單一結晶板の異方性に就て(其の一)成長温度・速度並に成長端の形狀；藤原武夫、山下忠美
- 金屬單一結晶線の生長速度と温度とに就て(其の一)；藤原武夫
- 二元合金規則格子に於ける第三元素添加の影響(續報)；廣根徳太郎、片山龜成
- X 線 K 吸收端の構造と  $K\beta_{1,2}$  鑑揮線との關係；枝本勇雄
- 硫黃の K $\beta$ スペクトルに就て；田端秀夫

## 本邦に於けるX線學に 關する文献 (其の九)

○X線法及び着色度法によるRamie纖維の炭化 朴哲在: 京理紀 A 18 311 (昭10, 1935)

○高溫度に於ける鐵鋼の酸化並にスケールの構造 速藤勝次郎: 製鐵研 14 (2) 1 (昭10, 1935)

○撫順産頁岩油ParaffinのX線的研究(第3報) 頁岩油 Paraffin 試料より減量分別蒸餾に依て得たる溜分の清密分別結晶並に各フラクションのX線試験 淵野桂六, 常岡俊三, 櫻田一郎: 工化 38 1471 (昭10, 1935)

○纖維素のpyridin, 木精等に依るMicelle内膨潤, 纖維素の結晶格子内へPyridin, 木精等の侵入 淵野桂六, 櫻田一郎: 理研報 14 300 (昭10, 1935)

○低溫度に於ける金屬の帶脆性 藤井芳郎: 金屬 12 189 (昭10, 1935)

○水素による酸化鐵の還元並に此の還元鐵の酸化 後藤有一: 旅工集(井上博士記念號) 393 (昭10, 1935)

○螢光體製造方法 早野常雄: 特許公告 No. 昭和 10 年1月9日

○電着鉛に於ける結晶粒の配列 平田秀樹, 田中嘉穂, 小松原久治: Bull. C. S. J. 10 391 (昭10, 1935)

○銅の廻入及び其機構・本多光太郎: 東北理報 1 24 551 (昭10, 1935)

○長石の熱發光の分光學的研究 飯盛里安, 岩瀬榮一: Sc. P. 28 147 (昭10, 1935)

○迴轉結晶法及び纖維組織より生ずる X線斑點の考察 石原昌訓: 工化 38 137 (昭10, 1935)

○Ooyx中のSiO<sub>2</sub>微結晶の配列 一瀬正巳: 京理紀 A 18 315 (昭10, 1935)

○鐵石のX線に依る光發光 岩瀬榮一: Sc. P. 28 258 (昭10, 1935)

○錫青銅の狀態圖に關するX線的研究 伊澤猛三郎: 旅工集 102-1 (昭10, 1935)

○古銅輝石溶體の粘度 可見弘一: 岩石 14 185 (昭10, 1935)

○繊維Fibroinの無定形成分(豫報) 金子英雄: 織絲 8 342 (昭10, 1935)

○Tantalum Tangsten, 金及び鉛の L 吸收端に對する化學結合の影響 河田末吉: 數物 I 17 89 (昭10, 1935)

○稀土類混合物中のGadolinium の定量岐阜縣蛭川產ガドリン石Neodymium及びGadoliniumの含量 稀有元素の化學分析にX線分光法の應用(其4) 木村健二郎, 角田吉雄: 日化 56 81 (昭10, 1935)

○Silumin組織に關する研究(第3報) 小藤甫: 化研譜 5 104 (昭10, 1935)

○Si-Al合金とそれにアルカリ金屬の少量を加へたるものとの結晶の構造並に結晶の集合狀態 小藤甫: 京理紀 A 18 17 (昭10, 1935)

○無定形物質より X線の散亂及びその分子分布 小林正勝: 東北理報 1 24 587 (昭10, 1935)

○珪酸石灰の研究(第3報) 水和作用の顕微鏡的觀察(第4報) X線解析 近藤清治, 山内俊吉: 東工學報 4 50 (昭10, 1935)

○珪石の矽珪石化(第1報) 天然矽珪石(第2報) 矽珪石とCristobaliteのX線的區別 近藤清治, 山内俊吉: 工化 38 1419 (昭10, 1935)

○珪石の矽珪石化(第3報) 石英の轉移に融剤の影響(第4報) 石英の轉移と融剤の量(第5報) 平爐, 蕁熱室及び槽窯に長時間使用せる珪石原瓦のX線解析 近藤清治, 山内俊吉: 工化 38 1568 (昭10, 1935)

○珪酸石灰の合成に於けるMagnesiaの影響 近藤清治, 樋口松之助: 硫協 43 273 (昭10, 1935)

○Acetyl-salicylsavre(Aspirin) の單位格子と空間群 神津敬祐, 高根勝利: Proc. Imp. Acad. 11 381 (昭10, 1935)

○纖維素誘導體溶液の透電的研究(第4報) 纖維素誘導體の膨潤に關する透電的研究(豫報) 李升基, 櫻田一郎: 工化 38 41 (昭10, 1935)

○異性體のX線回折模様に於ける相違 宝善助: 京理紀 A 18 79 (昭10, 1935)

○磁土珪石及び長石の調合燒成物に關する考察 仲井俊雄, 深見芳雄: 京工研 19 1 (昭10, 1935)

○珪石及長石等の高溫度處理による變化 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 38 810 (昭10, 1935)

○磁土, 硅石及長石の調合燒成物に關する考察 仲井俊雄, 深見芳雄: 工化 38 816 (昭10, 1935)

○室化鋼に於けるAluminium, Chrom元素の硬化作用 錦織清治: 金屬 12 148 (昭10, 1935)

○輕金屬の化學冶金學的研究(第1報) BaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>系狀態圖 西岡卯三郎, 岡本正三: 金屬 12 220 (昭10, 1935)

○特殊鋼の大洲田及び森留田のX線的研究 西山善次: 東北理報 1 24 128 (昭10, 1935)

○Barium dicalcium propionateの結晶構造 仁田勇, 渡邊得之助: Sc. P. 25 164 (昭10, 1935)

○炭化タンダステン合金ダイアロインの結晶構造 野中利: マツダ 10 13 (昭10, 1935)

○銀-Aluminium 系合金の銀側狀態圖と變態の性質 大日方一司, 萩谷正巳: 金屬 12 419 (昭10, 1935)

○撫順産頁岩油ParaffinのX線的研究(第1報) Paraffinの板狀結晶並に熔融物のX線試験 櫻田一郎, 淵野桂六: 工化 38 1464 (昭10, 1935)

○撫順産頁岩油 Paraffin のX線的研究(第4報) X線

圓的に見出されたる分子量と冰點降下法による分子量との比較 櫻田一郎、松下由太郎：工化 38 1476 (昭10, 1935)

○纖維素の水に依るミセル内膨潤(結晶水を含有する纖維素のX線圖) 櫻田一郎、淵野桂六：理研報 14 171 (昭10, 1935)

○米澱粉特に米飯のコロイド化學的研究(第3報)  $\beta$ -澱粉の  $\alpha$ -澱粉への轉移溫度、其速度並に是に及ぼす水量の影響 櫻田一郎、北野登志雄、淵野桂六：理研報 14 361 (昭10, 1935)

○米澱粉特に米飯のコロイド化學的研究(第4報) 米の精白度が  $\beta$ -澱粉の  $\alpha$ -澱粉への轉移溫度並に速度に及ぼす影響 櫻田一郎、北野登志雄、松下由太郎：理研報 14 1127 (昭10, 1935)

○米澱粉特に米飯のコロイド化學的研究(第5報) 所謂膨脹米 櫻田一郎、淵野桂六：理研報 14 1144 (昭10, 1935)

○金屬材料のX線透過試験 志付潔隆、川端頴一：日鐵 51 229 (昭10, 1935)

○稀土類混合物中のPraseodymiumの定量稀有元素の化學分析にX線分光法の應用(其3) 筱田榮：日化 56 76 (昭10, 1935)

○稀土類混合物中 Samarium 定量 X線寫真測光に分光法の應用 稀有元素の化學分析にX線分光法の應用(其5) 筱田榮：日化 56 1483 (昭10, 1935)

○赤外線透視の一例 竹内時男、劉秀仁：東工學報 570 (昭10, 1935)

○日立鑛山產堇青石 竹内常彦：岩石 14 79 (昭10, 1935)

○銅の所謂二重變態 田丸莞爾：理研報 14 475 (昭10, 1935)

○化合物に於けるCrのK列X線スペクトル 田中晋輔、奥野源次郎：數物 17 540 (昭10, 1935)

○有機液體によるX線迴折圖 田中晋輔、室善助：數物 17 548 (昭10, 1935)

○鐵及び化合物のK列X線スペクトルⅡ 田中晋輔、奥野源次郎：J. J. Phys. 10 1 (昭10, 1935)

○Mangan化合物に於けるMn. のX線のK $\alpha$ 發輝線 田中晋輔、奥野源次郎：J. J. P. 19 45 (昭10, 1935)

○高分子合物並に其の關係物質の擴散による研究(第4報)棒狀分子の擴散實驗 谷口政勝、櫻田一郎：工化 38 1564 (昭10, 1935)

○纖維素纖維の硝化反應機構と硝酸纖維の性質 第12-13報 友茂九十九：工化 38 785 (昭10, 1935)

○撫順產頁岩油ParaffinのX線的研究(第2報) Paraffin原試料より分別蒸溜及分別結晶に依て得たる種々の粗フラクションX線試験 常岡俊三、淵野桂六、櫻田一郎：工化 38 1468 (昭10, 1935)

○實體鏡的微小放射寫真を撮る方法 吉田卯三郎、田中秀夫：京理紀 A 17 401 (昭10, 1935)

○金屬の結晶粒の境界に於ける熔解と金屬の再結晶理論 吉田卯三郎、小柳加壽雄：京理紀 A 18 9 (昭10, 1935)

○纖維素ミセル間際に於て生ずるPb Cr O<sub>4</sub>の結晶 吉田卯三郎、松本徳智：工化 38 254 (昭10, 1935)

○纖維素Micelleの大きさ 吉田卯三郎、松本徳智：工化 38 460 (昭10, 1935)

○X線によるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の研究 吉村倫之助、古曾部三郎、伊藤繁一：工化 38 62 (昭10, 1935)

○一新鑛物 Ruthenosminidium 青山新一：岩石 16 77 (昭11, 1936)

○時效硬化の理論 Cgr. Benedicks：東北理報(本多記念號) 686 (昭11, 1936)

○鐵 Cementite の酸化及酸化鐵の二三の性質 遠藤勝治郎：製鐵 15 169 (昭11, 1936)

○Hg<sub>2</sub>Tl<sub>3</sub> の結晶構造 Osswald, E., Saverwald, F：東北理報(本多記念號) 931 (昭11, 1936)

○Magnesia の實驗 不破橋三、伊藤集彌：學術協報 11 59 (昭11, 1936)

○Corkart 煉瓦の二三の物理的性質 不破橋三、伊藤集彌：マッダ 11 (1) 10 (昭11, 1936)

○Kalium 或は Lithium 纖維素より纖維素を再生する際に結晶格子内に水を含有する纖維素の生成の有無 淵野桂六、松下由太郎、櫻田一郎：理研報 15 967 (昭11, 1936)

○結晶水を含有する纖維素のX線的研究(第2報) 淵野桂六、櫻田一郎：理研報 15 1117 (昭11, 1946)

○纖維素の複合物の水による分解物或は溶液よりの再生沈澱粉のX線試験 淵野桂六、櫻田一郎：理研報 15 1122 (昭11, 1936)

○水纖維素、Na-Cell II 及 Na-Cell III の相違 淵野桂六、櫻田一郎：理研報 15 1127 (昭11, 1936)

○X線放射寫真による陶磁器の試験 藤井兼等：陶磁器試 16 71 (昭11, 1936)

○楮及び雁皮に於けるセルロースの纖維構造 藤原武夫、今中安直：廣理紀 6 237 (昭11, 1936)

○伸延による金屬線微結晶の渦巻形配列 藤原武夫、清水美徳：廣理紀 6 307 (昭11, 1936)

○纖維の内部構造と機械的性質との關係(豫報)纖維研究用X線カメラの一考察 吳祐吉、久保輝一郎：織工 12 79 (昭11, 1936)

○纖維の内部構造と其機械的性質との關係(第1報) Kristallit の平行度 吳祐吉、久保輝一郎：工化 39 929 (昭11, 1936)

○Ni のX線K吸收の微細構造 林威：東北理報 1 25 1 (昭11, 1936)

○Ni と Cu 及び其の合金のX線K吸收スペクトル 林威：東北理報 1 25 598 (昭11, 1936)

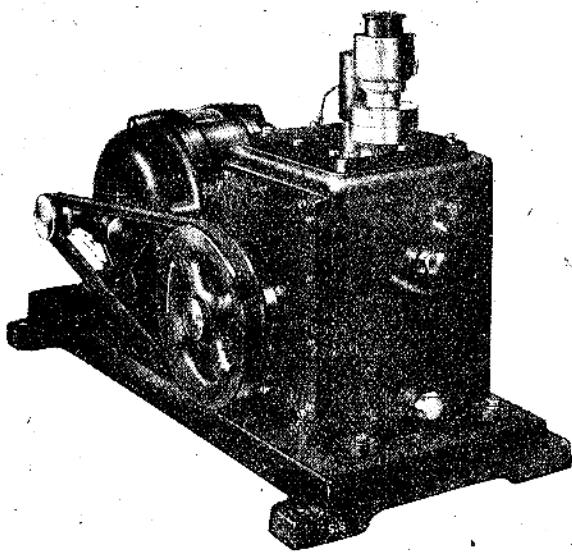
○X線による低濃度ゼラチン溶液の研究(第1報) 平田、文夫：日化 57 43 (昭11, 1936)

○低温クリストバール石及び低温鱗珪石の粉末X線寫真的解析 本多共之：岩石 15 181 (昭11, 1936)

工業  
未来  
に  
に  
医学

富士  
エックス線フィルム

最高真空度 0.0001 mm Hg 柱  
排氣速度 33 ~ 80 l 每分



島

空

示

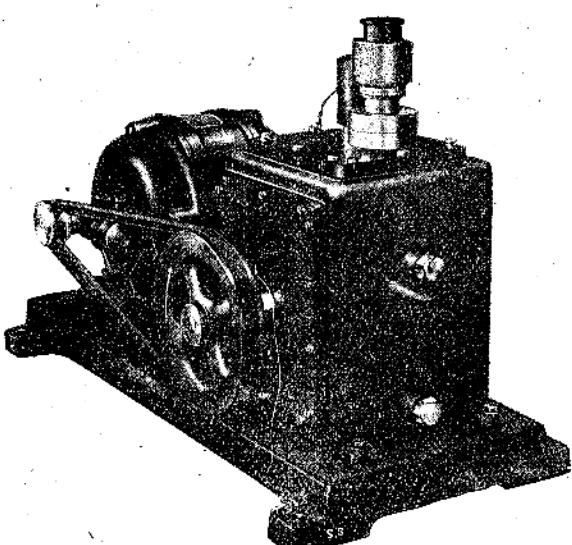
回

シ

フ。

轉

詳細型錄送呈

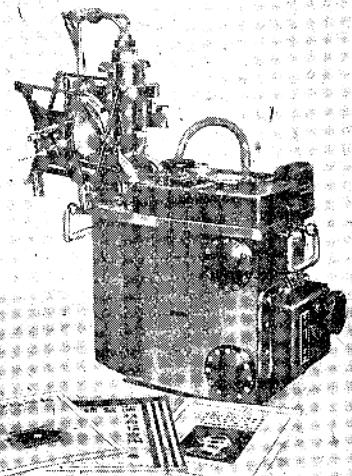


島津製作所

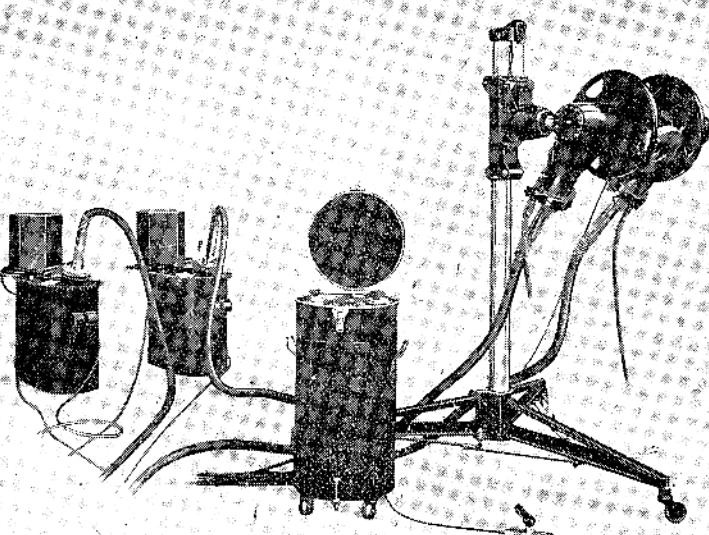
京都・大阪・東京・福岡・新京・大連

奉天・北京・京城・臺北・名古屋・神戶

材料検査用 X 線装置  
結晶分析用 X 線装置  
電子回折装置  
分光分析用 X 線装置  
應力測定用 X 線装置



マツダ可搬型ディフレックス  
分析用X線装置



マツダ可搬式KXOC-200型テステクス材料検査用X線装置

東京芝浦電氣株式會社マツダ支社  
工業 X 線課

東京市京橋區有樂町一丁目十番地三信ビル内・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

試験用直流高壓發生裝置  
ケノトロン整流管  
分析用クリッヂ X 線管  
金屬用電子顯微鏡  
真空中式高用波電氣爐

SHIRAIMATSU & CO., LTD.

HANDEX

SHIRAIMATSU & CO., LTD.

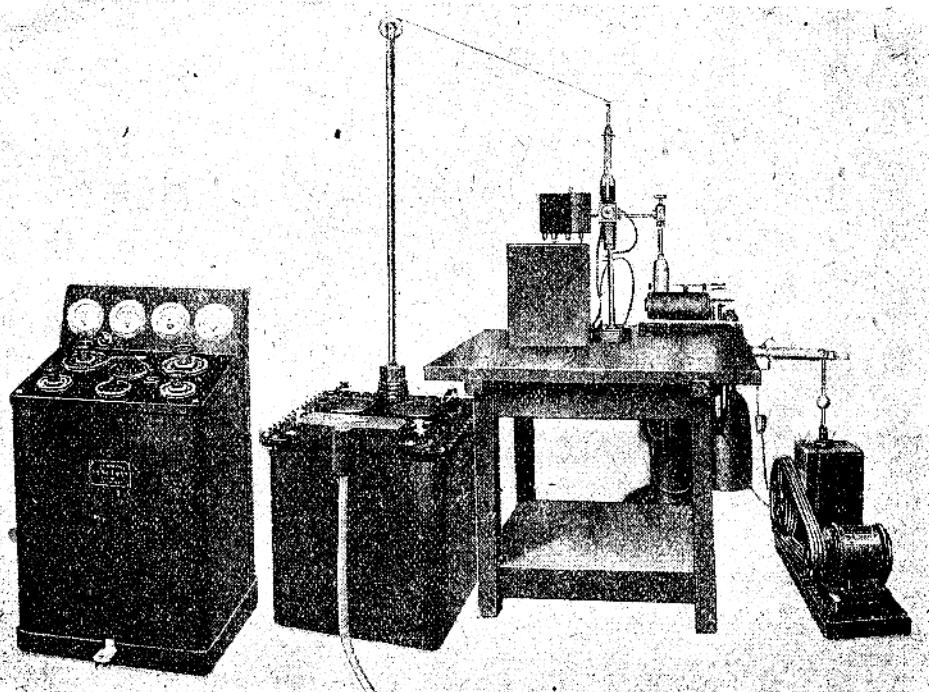
## ハンデックス分析用X線装置

特許

第一三五、四三五號  
第一三三、五七〇號

第二七六、八五八號(新案)  
第一三五、四三六號

▼詳細カタログ文獻呈上



### 製作品目

ハンデックス分析用X線装置  
ハンデックス特許X線分光寫真機  
ハンデックス集注法X線カメラ  
ハンデックスX線メタログラフ  
ハンデックスミクロフォトメーター  
シライマツ金属電子顯微鏡

ハンデックスN-I型金屬管珠  
ハンデックスW-I型X線カメラ  
ハンデックス高溫X線カメラ  
ハンデックス工業用透過X線装置  
ハンデックスコンバレーター  
シライマツ超電子顯微鏡

株式会社 白井松器械舗 工業X線部

大阪市東區道修町二丁目廿三番地  
電話北濱②360-3611-3616-6918番  
梅谷工場 大阪市東成區難波橋街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③4291  
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内  
第五條 會員ヲ正會員特別會員及ビ贊助會員トス  
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贊助シ年額百圓以上ヲ納入スルモノトス  
贊助會員ハ本會ノ事業ヲ贊助スルモノニシテ會長之ヲ委嘱スルモノトス  
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舉ニヨツテ定ム  
評議員及ビ委員ハ會員中ヨリ會長之ヲ依嘱スルモノトス  
役員ノ任期ハ二ヶ年トス、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

昭和十八年三月十日印刷 昭和十八年三月十三日發行

定 價 1 冊 50 錢 送 料 八 錢

發行兼編輯印刷人

印 刷 所 京都市下京區七條御所ノ内西町一

發 行 所 大阪市北區中之島四丁目  
大阪帝國大學理學部内

伊 藤 千 尋

日本寫眞印刷有限會社(西京)

X 線 懇 論 會  
日本出版文化協會各員  
第 2 0 4 0 0 3  
監督大阪 1 2 2 7 1 5 番

配 紿 元

東京都神田區淡路町二丁目九

日本出版配給株式會社

電話神田 4710 ~ 4713 番

# 工業用X線並 電子迴折法裝置一式

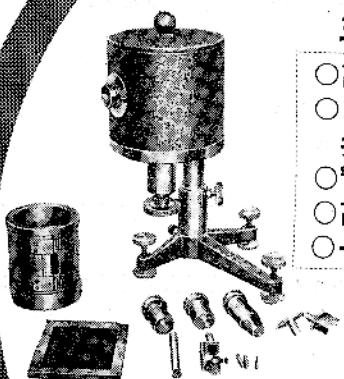
TRADE

MARK

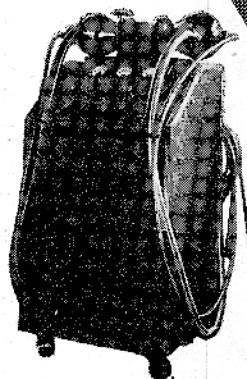


## 主要營業品目

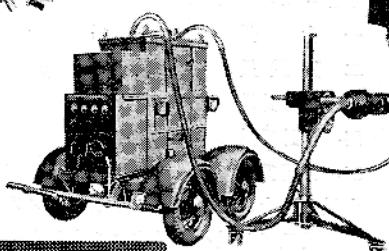
- 高度真空油ポンプ
- X線透過・分光・回折装置及附屬品一式
- 電氣測定機械器具
- 高級電氣機械器具
- 一般理化學機械器具



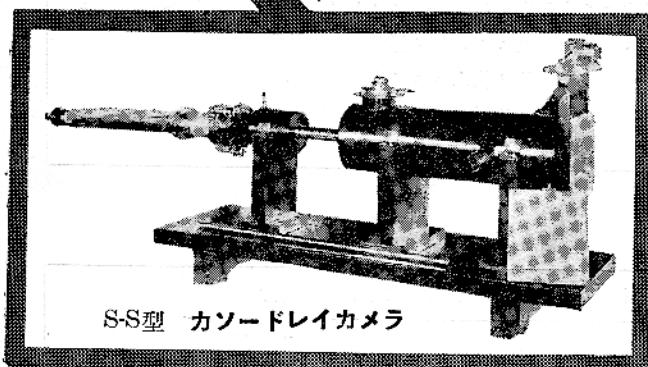
S-E型 セミユニバーサルX線  
カメラ



運搬用無常壓X  
線發生装置  
ペネトラ號



S-O型 運搬用無電  
擊X線透過装置



S-S型 カソードレイacameras

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 樹夫

東京都神田區材木町27  
電話浪花(67)0535・1263番