

X線

第五卷第三・四號

(卷頭言)

(研究報告)

- 計数管に依るX線の実験 橋本一二 (68)
 銀軸承のX線的研究 西垣茂 (80)
 本邦鉱物のX線による研究Ⅲ 葱臭石の結晶構造 桐山良一・櫻井歸一 (85)
 蟻酸ストロンチウムの結晶構造 仁田勇・齊藤喜彦 (89)
 シクロヘキサノル等軸結晶のX線散漫散射 小田孜 (95)
 結晶構造の不規則性に基づくX線の散漫散乱について(I) 松原武生 (102)
 ラドラム鉄鉱の結晶構造 森博 (110)
 雄黃の結晶構造 森本信男 (115)
 On the "Preliminary Recrystallization" of Metals H. Hirata, M. Yanagisawa (79)

(総合報告)

- 最近の電子加速装置 小林大二郎 (121)
 結晶計数管について 野口照雄 (129)
 X線懇談会電子回折研究会連合講演会記 齊藤喜彦 (101)
 國際結晶学連合総会第一回総会記事 渡邊得之助 (132)

(抄録)

- | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|
| A. 一般 (133) | C. スペクトル (135) | F. 高分子化合物 (140) |
| G. 無機 (136) | H. 有機 (138) | I. 電子線 (139) |
| 日本学術振興会第110小委員会記事 (142) | | |

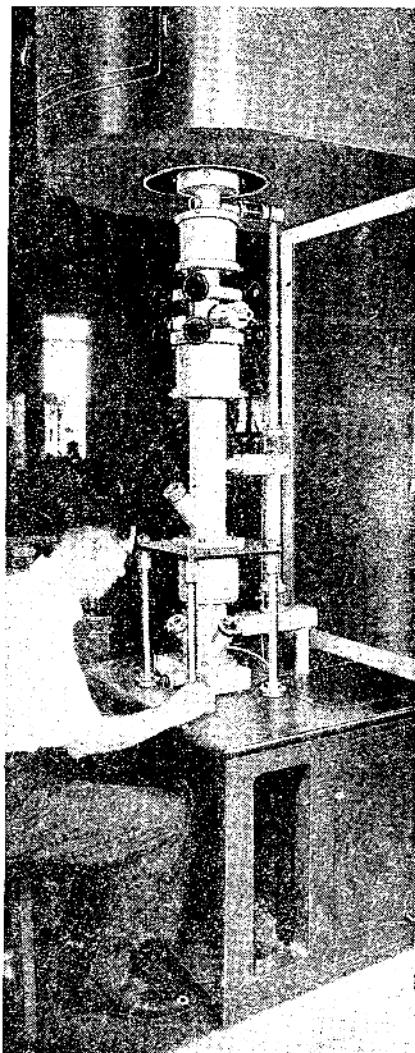
昭和24年10月1日

X線懇談會發行

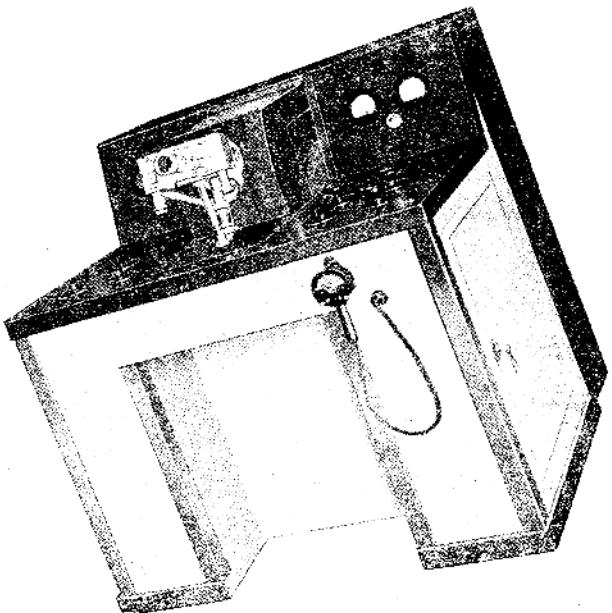


わが國における最高性能の 島津電子顕微鏡

SHIMADZU



SM-1B型



SM-2B型

SM-1B型（大型磁界型）

加速電圧 60,000ボルト
分解能 1~2m μ
倍率 5,000~20,000倍
寫真引伸により 200,000倍

SM-2型（卓上磁界型）

加速電圧 50,000ボルト
分解能 3~5m μ
倍率 2,000~5,000倍
寫真引伸により 100,000倍

島津製作所

京都市中京區西大路三條町古一屋
東京都千代田區神田・名阪・大福・東京

卷頭言

X線学の歴史に於て最も意義深い発見の一つがX線の結晶廻折に関する Laue の発見であることは今更多言を要せぬところである。この発見が以來X線学自身に幾多の研究問題を勵起したのみならずX線学以外の諸領域にも多くの有力な應用的問題を持來した。例へばX線結晶学は Laue の発見から四十年近くにもなる今日、愈々その実験装置及び解析方法に進歩を示し、その研究する対象物質は金属單体、合金、無機化合物、鉱物、有機化合物、高分子物質等の構造簡単なるものから甚だ複雑なるものに迄涉つて範囲は益々拡張せられつつある。我等の雑誌“X線”でもこの方面に就ての研究原報綜合報告、解説、論文抄録等が甚だ大なる比率を示してゐるのは当然と言つてよいであらう。アメリカに於ては既に American Society for X-Ray and Electron Diffraction (略称ASXRED) が結成せられて数年を経て居り、イギリスに於ても X-Ray Analysis Group が作られてゐることはよく知られたところである。前者 ASXRED とは我等の雑誌“X線”を仲介としてX線懇談会との間に連絡の途が開けその発行する X 線及び電子線廻折の論文題目集が贈られて來てゐる。かくしてX線結晶学の進歩は近代結晶学の主流をなすに至つたといつても差支へない程であり、昨年の夏発足を見た International Union of Crystallography の役員の多くがX線解析に優れた貢献をなしてゐる学者であるのを見ても肯けるところである。“我國に於けるX線結晶学の歴史には物理学方面での寺田寅彦、西川正治、金相学方面で本多光太郎、淺原源七、小野鑑正、鉱物学方面で神津假佑等の諸博士が我等の誇る先輩として大いに活躍せられて來たが、昨年秋X線結晶廻折理論の權威たる Ewald 博士が西川正治博士に寄せられた示唆を契機として、上記の Union に連絡すべき結晶学連絡委員会設立の要望が起り、西川博士を中心として日本物理学会、日本化学会、日本地質学会、日本應用物理学会、日本金属学会、電子線廻折研究会、X線懇談会等の諸團体が協力してその準備をすすめた結果、最近第三回日本學術會議總会に於てその中に約十五名の委員よりなる結晶学連絡委員会を設立することが承認せられた。従つてこれが発足する暁に於ては我等のX線懇談会もこの委員会に協力し、この委員会を通じて公式的な國際協力に參加し得ることとなると予想せられる。これはまことに慶賀すべきことと言はなければならない。既に我等の“X線”に掲載せられてゐる研究原報に就ては海外の同学の士の漸く注目する所となり“X線”的交換、或は購読の要求、更にまたバックナンバーの購入希望等その件数が多くなるとしてゐる。これは偏に原報寄稿者の優れた業績の賜であること勿論であるが、斯く國際的の注意が大きくなるにつけては共に一層戒心、精心して“X線”的内容向上に努力しなければならぬと思ふ。此の点雑誌編集に携はるものとして広く同学の士の同情ある御協力を願する次第である。既に屢々種々の機会に表明してゐるやうにこの“X線”は日本物理学会、化学会、地質学会、應用物理学会、金属学会等既成の主要學術團體發行の専門諸雑誌に対して異を樹てる所存は毛頭なく、ただこれ等よりも一層柔軟性と自由性とを帶びてこれ等の有力雑誌の機能を補足するところにその使命を感じるものである。この事はX線懇談会設立当初に於て発起人一同により確認せられたものであるが、只今この雑誌が多少國際性を帶びて來た機会に再びこれに言及する次第である。最後に一言附加へ度く思ふことは雑誌發行の經濟的困難に就てであるが、これは優れた價値ある研究成果の發表である限り日本學術會議内の研究成果發表に関する委員会の認定を経て印刷費の國家的補助が得られる途が開かれようとしてゐることであるから、原報寄稿の各位には將來この方法によつて本誌を經濟的に援助して戴き度いと思ふ。お氣付きなき向もあるかと考へるのでこの場所を利用して予告することをお許し願ひ度い。

【研究報告】

計数管によるX線の実験*

日立製作所中央研究所 橋 本 一 二

(昭和21年10月8日受領)

Geiger-Mueller Counter for X-Rays

K. HASHIMOTO, Hitachi Central Research Laboratory

A test counter with its circuit especially aimed for the detection of blow holes or cracks in metallic specimens has been constructed. This counter method has been applied to the test of a specimen of Kelmet metal and found to be more convenient and speedy in detecting interior defects than the usual radiographic methods. The photoelectric quantum efficiencies of a brass counter containing one part of alcohol and five parts of argon at 60 mm. Hg for several wave lengths have been determined in two cases: 1) the x-ray beam passing through the gas filling only, 2) the beam passing through the gas and striking the cathode metal. The quantum efficiencies, Q_p, are 1.56-1.64% for Fe-K α , 0.63-0.85% for Cu-K α and 0.21-0.25% for Mo-K α in the former case and 5.9-6.0% for Fe-K α , 2.8-3.0% for Cu-K α and 0.45-0.49% for Mo-K α in the latter case. The resolving time necessary for the measurement of x-rays is given in the cases of the scale-of-2 or scale-of-16 circuit, and also that for the detection of feeble x-rays. The calculation shows the number of impulses arriving randomly within intervals less than the resolving time not counted due to doubles, triples, etc.

I 緒言

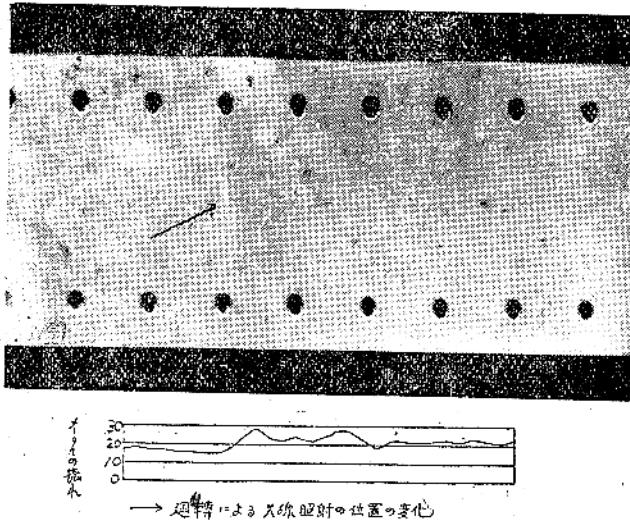
ガイガーミューラー計数管は昨今種々の型のものが製作され、その用途も單に宇宙線や原子核物理学実験用の真空管としてのみに止まらず、紫外線の検出、失はれたラジウムの発見、ミトゲン線の研究、石油井戸の発見、光電効果の研究等かなり廣範囲にわたりつつある。本報告は計数管を使用して行つたX線に関する実験に就き述べたもので、その内容は計数管と計数装置、金属の欠陥検査にフィルムを使用する事なく計数管を使用した事に関する結果、X線の人体に対する最大許容X線量測定、X線に対する計数管の光電子量子効率等につき述べてある。従来X線の実験には主として写真法と電離雑法とが採用されて來たが計数管法はこれらの方針に比較してその感度は10の何乗と云う程違うもので、これによれば計数管内部に封入された気体によりX線の光電吸收又はコントン散乱によつて遊離せしめられた電子がその内部に放電を誘起

し、この微小放電流は真空管の作用により増幅され、計数器を動作せしめてX線光量子を一箇毎に計数する事が出来、結局 $10^{-7} - 8$ r/sec (r: レントゲン単位) の極端に弱いX線迄も測定出来る結果となる。したがつて、この計数管を適當な型にして使用すればX線スペクトルの研究、X線による粗大構造検査、微弱X線の検出、X線のエネルギー測定等に利用出来るわけである。

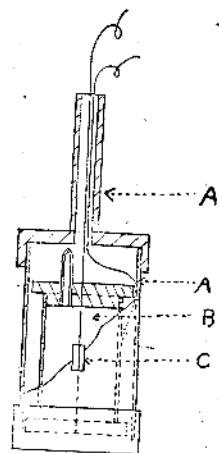
II 計数管による金属の粗大構造検査

電気熔接をした金属の欠陥部を始め、高速度のエンジンの軸承合金ケルメットの欠陥等の検査にはX線写真法を採用することは、よく知られて居る通りであるが、欠陥の存在によつてフィルム上に明暗の像が生ずるのはよりもなほさずX線の透過度の大小の差に依るためであるから、フィルムのかわりにその場所に計数管をおいてX線強度の大小を測定すれば、その差から逆に欠陥の存在の有無を推定出来るわけである。第1図は軸承合金ケルメットの内側にフィルムを張りつけて外部からX線を照射しつつケルメットを回轉して撮影したもので金属の割目の不良箇所や鑄造の存在

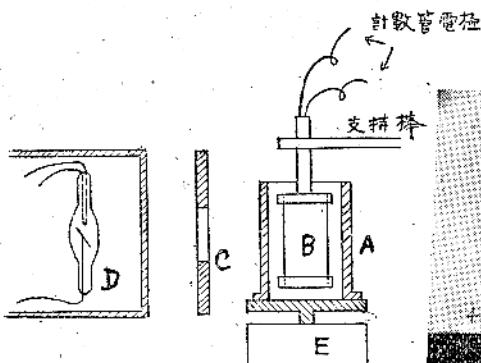
*本研究は昭和20年10月13日 日本数学物理学会にて講演せり。



第1図 軸承合金ケルメットのX線写真・矢印の所は大きな縦の割目を示す欠陥部。下図はこれを計数管にて調べた時の計数の変化を計器により示したもので、計器の針の振れはよく割目や気泡の存在を示している。この他鉛の偏折等の存在の有無はよく計数管で知る事が出来る。



第2図 アルミニウム箔を張りつけた窓を有する計数管を同じ大きさの窓を有する鉛円筒の容器に収藏した所を示す。
A: 鉛の円筒容器
B: 計数管
C: アルミニウム窓



第3図 計数管によるケルメットのX線検査実験装置。

A: ケルメット。 B: 計数管でケルメットの内部に吊されてある。 E: 回転モーターで毎分2回の回転をなす。 Aが回転して行き欠陥部の所がX線にさらされると急に計数が増加してメーターが振れる。 D: X線源。 C: スリット。

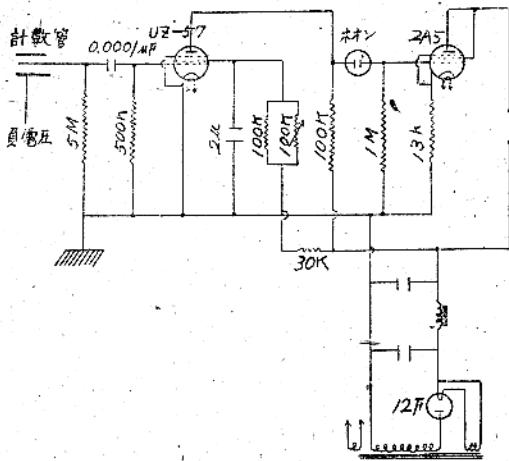
がよくわかる。今アルミニウム箔の窓を有する真鍮円筒の計数管を、同じ大きさの窓を有する鉛円筒の容器に入れ両者の窓をよく合せ窓以外から来る散乱X線に対しては計数管が感じない様に第2図に示す如く取付け、これを第3図に示す如く装置して、フィルムのかわりに計数管を用いて欠陥の検査を行へば、ケルメットを回転する事により欠陥部の所にて急に計数増加を起しただちに欠陥の存在を認め得る。この種の実験では、フィルム撮影には 160kV, 3mA, 30min の撮影



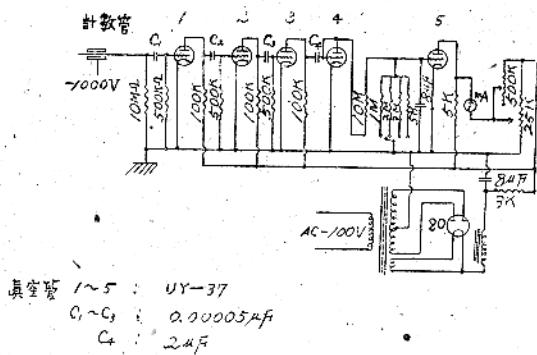
第4図 ヤヤ優良なケルメットのX線写真。白くボツボツ見えるのが気泡で、これがあまり多ければ、不合格である。計数管による検査はむづかしく、あまりメーターの振れに変化がない。

時間を要したのに對し、計数管法によればケルメットの一回轉に要する時間2分間で事足りる結果となりきわめて能率的である。しかも多量の検査を行う場合、写真材料の消耗を必要とせずきわめて経済的である。ケルメットにはこの他鉛の偏折による不良品もあるが之等は尙更確実に検出出来る。ただ第4図に示す如く、ごく小さな孔が一様に分布されている様な場合にはあまりよい結果は得られず、不良品の検出法として写真法には遠く及ばない。戰時中はこの方法で第一次の試験に計数管法を用い、第二次のきわめて厳密な第4図の如き試験にのみ写真法を用い、多量生産と写

計数管によるX線の質験

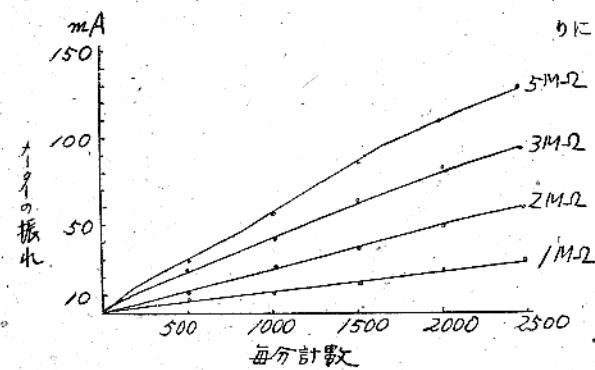


第5図 計数を音響で知る配線図の一例



第6図 計数管の脈動即ち計数の多少をメーターの振れにより指示する回路。

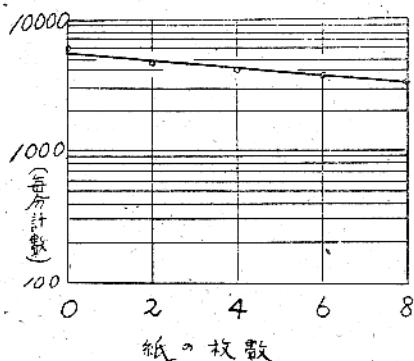
真空管はありあわせのものを使用したのであつてこの真空管や抵抗値を使用するのが一番よいわけではない。

第7図 ミリアンメーターと計数との関係
1MΩ, 2MΩ, 3MΩ, 5MΩ のパラメーターは第6図の抵抗を示す。

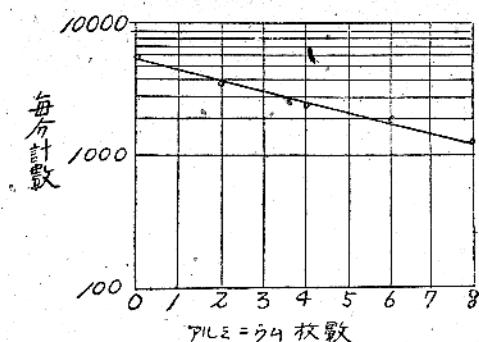
真材料の節約に力を注いだ。計数管における放電の脈動を一つ一つ音できいて、そのやかましさの大小で欠陥を知る回路は、第5図に示す。これはテジオの回路と同じであるので殊更に説明するまでもないので、第6図に示す如くこの計数の大小をメーターの如き計器の振れで知る現場工場向の回路につき説明する事にする。第6図に示す如く工夫された回路では計数管における放電による負の脈動は 1, 2, 3 の真空管によつて増幅され正脈動として真空管 4 に入り脈動の前半期に於ては真空管 4 を通じて放電され、従つて後期に生ずる負電圧は $1M\Omega$, $2M\Omega$, $3M\Omega$, $5M\Omega$, の何れか選ばれた一つの高抵抗を通じて放電するのでその脈動の平均的な値が真空管 5 のグリッドに加はる。かくして真空管 5 の内部抵抗は変化を來し、これとプリッジ回路にある 5 及びその右の抵抗群との間の電気的平衡は破れてボルトメーター又はミリアンメーターは脈動の多少によつて振れを生ずる事となる。第7図は $1M\Omega$ から $5M\Omega$ までの間の任意の一つの高抵抗を取つた時の計数即ち脈動の多少とメーターの振れとの定性的関係を示すものである。第1図のケルメット写真の下の方のメーターの振れは之を示したものである。かくして鉛の偏析、割れ目、巣の存在は確認される。今はケルメットをその一例として取上げたものであるがこれ以外の例へば鈷合金又はペークライトやエボナイトに金属を入れたモールド品の検査等には大いに役立つものである。第7図は現場向のものであるが、計数を一箇づつ計数する16進法回路の如きものを採用し厳密に検査物の各場所における透過X線量子を数へて比較する方法を取れば、時間は多少かかるが $1.2mm$ 程の厚さのジュラルミンに於てはその $\frac{1}{1000}mm$ の厚さの欠陥は確認する事が出来る。又鉛の如き重金属はX線がなかなか透過しないのでX線の代りに110瓦程の水酸化トリウムを瓶に取つて之れより出るγ線を利用する事により $10mm$ 厚のものだとその内部の $1mm$ 程の欠陥を指摘する事が出来る。以上をもつて計数管を用いて金属の内部欠陥検査を行つた時の事を述べたのであるが、其の短所とする所は、ケルメットが第4図に示す如く、一様に分布された極めて小さい巣を有する場合の厳密なる検査の如き仕事が困難である事、写真に撮つた時の様に欠陥部を目で見るのでないから、何となく直感的でない事等である。然しある種の粗大構造でしかも多量の製品を取り扱う場合のX線検査には非常に能率的で、廣い利用の分野があるものと考へられる。

Ⅲ 計数管による物質の吸収係数測定

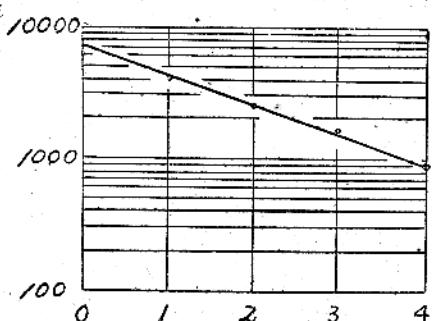
計数管は第1節に述べた如く極めて微小のX線の強度の変化をも測定出来るから、アルミニウム箔やセロイド、紙の如くX線を殆んど吸收しない様なものの吸収係数を簡単に測定する事が出来る。今7ミクロン程度の薄い雲母を張つた窓を有する計数管を作りX線を細い平行線束に絞つてこの窓から入射する



第8図 さくらX線フィルム包装紙のCu K α 吸収曲線。紙一枚の厚さ 0.01cm
使用X線管電圧電流 29000V, 1mA
16進法計数装置使用



第9図 Cu K α に対するアルミニウムの吸収曲線
アルミニウム一枚の厚さ 0.150015cm



第10図 さくらX線フィルムのCu K α 吸収曲線
一枚の厚さ 0.025cm

様にしておき、この窓の前に吸収係数を測定しようとする物質を入れると、その物質の厚さと計数との関係は、アルミニウム、さくらレントゲンフィルム及びフィルムの包装黒紙等に対し夫々第8図、第9図及び第10図の如く吸収曲線を得る。かくの如くにして各X線波長に対して求められた二三の物質の吸収係数をまとめると第1表の如くになる。この場合に用ひた計数管と計数回路は次節で述べる様なものを用ひたが、この様な実験より見ると計数管はきわめて忠実にX線量子を計数する事が知れる。

第1表 計数管で測定した二三の物質の吸収係数

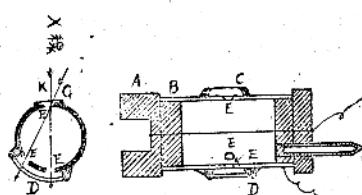
波長 ν	さくらX線フィルム包装黒色紙の μ	さくらX線フィルムの μ	アルミニウムの μ	コンプトンによるアルミニウムの μ
			$\frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\mu}{\rho}$
FeK α (1.934kX)	7.5cm $^{-1}$	24cm $^{-1}$	88	93.5
CuK α (1.54kX)	5cm $^{-1}$	21cm $^{-1}$	45	49
MoK α (0.71kX)	1.8cm $^{-1}$	14.6cm $^{-1}$	6	5.2

* A. H. Compton, S. K. Allison: "X-Ray in Theory and Experiment", 800 (1935).

IV 計数管のX線に対する量子効率

A) 試作特殊計数管と実験装置

筆者は前節に述べた吸収に関する実験及びこれから述べる光電子による計数管の量子効率測定用として第11図に示す如き計数管を試作した。図に示す如く管壁には内径17mm, 肉厚1mm, 長さ35mmの真鍮管を用ひ、中心線には0.1mmの純タンクステン線を張り、電極の絶縁には琥珀を用ひてある。真鍮管の中央には2mmの穴を3箇第11図左に示す如くあけてX線入射口には7ミクロンの厚さの雲母を穴から少しほなしではり、これと反対側の二つの射出口には硝子がビセインで張りつけた窓でX線の入射口。



第11図 試作せる特殊の構造をもつた計数管。

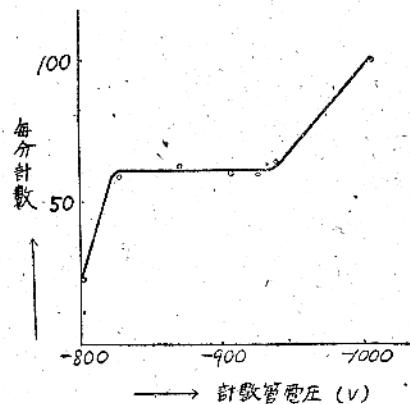
A: 琥珀。B: 真鍮円筒。

C: 7ミクロンの厚さを有する雲母をビセインで張りつけた窓でX線の入射口。

E: 計数管にあけられた直径2mmの穴。

D: ガラスを張りつけた二つのX線の射出口。

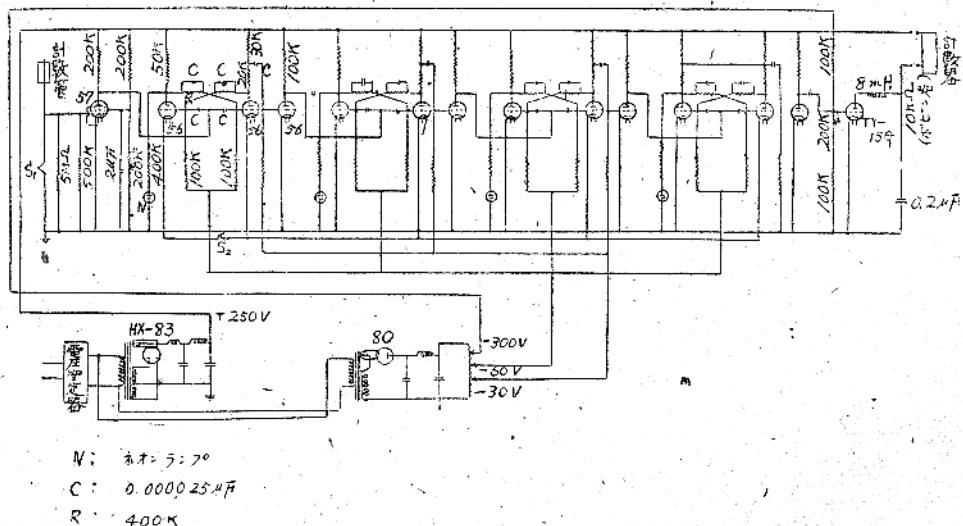
インで穴と少しあなれて張りつけてある。充填した気体はアルコール (C_2H_5OH) 蒸氣とアルゴンを夫々 10mmHg と 50mmHg の氣圧に封入し合計 60mmHg の氣圧にしてある。計数特性曲線は 110 瓦の水酸化トリウムを 30cm の距離にはなしてこれより来るメソトリウムの X 線により求めたもので、その結果は第12図に示す。尙この時の自然計数は $25\sim27/\text{min}$ を示した。計数管に與えるべきで負の定電圧装置は Street-Johnson⁽¹⁾ の回路を用い電圧変動率は 0.1% 以下にしてある。計数回路は第13図に示す如く UY-56 を多



第12図 試作計数管の特性曲線
(水酸化トリウム 110 瓦を計数管より 30cm の所において求めたもの)

用いた16進法計数回路を採用し、計数管に起きた放電の脈動は UZ-57 で増幅され、次ぎ次ぎと二対の UY-56 を通じて導達され、結局16回計数管に放電が起きるとサイラトロン TY-15G を通じて理研製計数器(分解能は $\frac{1}{50}\text{sec}$)を一回動かせる様にしたもので非常に廣範囲の X 線の強度を測定する事が出来る。回路中ネオンランプを用いたのは、裝置が確実に動作するやいなやを点検するためのもので、これらの回路のくわしい説明は省略するが、要するに Wynn-Williams⁽²⁾ の創意になる2進法計数装置を改良したものである。

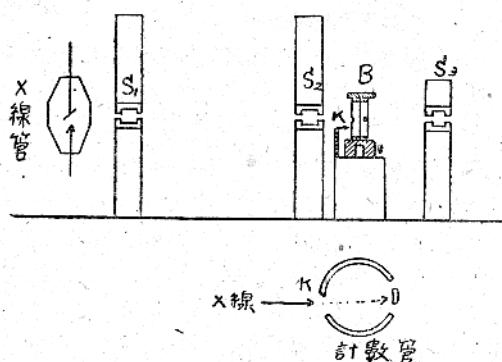
X 線実験装置は第14図に示す、鉄、銅、モリブデンの陽極を有する X 線管より放出される X 線を濾過板の方法で單色化しこの X 線は図に示す如く直徑 0.5mm の穴の明いた厚さ 3mm の鉛のスリットを約 2cm の距離に對立させた衝立 S_1 で絞り、これより約 60cm の距離にある同様のスリット S_2 にて更に絞り充分に平行にした X 線に計数管の入射口と射出口を合せ、X 線が計数管の管壁にあたる事なく之を通過する如くした。これは先ず光学的に $S_1S_2S_3$ を一直線上に合せ、 S_3 の右から穴をのぞいて S_2 と S_3 の間に置かれた計数管の二つの窓をながめ窓の中心に S_2 の穴が見えればよい事となる。今この様に裝置した計数管を図に示す如く絶縁物に支持せられた針 K に軽くおしつけてその接觸点 K を中心にして少し回轉すれば、X 線は計



第13図 16進法計数回路。要するに計数管の放電を 57 で増幅し 56 の二進法回路を 4 段くりかへして最後に TY-15G で計数器を動作させるべくしたもので、測定の時は S_1 は開き S_2 は閉じる

(1) J.C.Street and T. H. Johnson: *J. Franklin Inst.* 214, 155 (1932).

(2) Wynn-Williams: *Proc. Roy. Soc. London A* 136, 312 (1932).



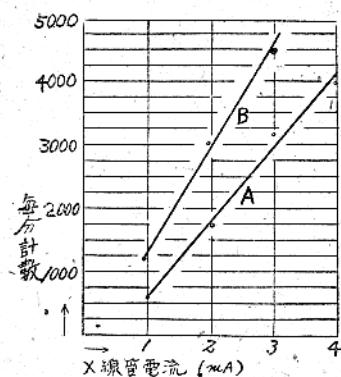
第14図 量子効率測定を始め計数管によるX線の実験に用いた装置。

下図はK点に於て(第11図も共に参照)計数管を回転する事によりX線を射出口で計数管壁にあてたり、X線をすり通りさせたりする実験要領を示す。S₁S₂S₃は共にスリット。B:は計数管。

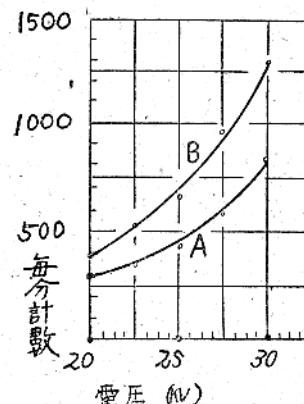
管に入射し、射出の時は管壁にあたつて壁より光電子や二次X線を出させる事が出来る。又はX線が入射の時も射出の時も管壁にあたる事なく出入口の窓を通りぬけて内部の気体のみの部分を通過する様にさせる事も出来るわけである。X線管の電圧は特に一定を保つ必要あり、X線管と並列において50MΩの高抵抗と200KΩの抵抗によりアラウン管オシログラフ又はマイクロ電流計によつて之を常に観察しつつ実験を行つた。

B) 二三の予備的実験

計数管がX線量子の入射に対してよく忠実に之を計数する事は前述の物質の吸収係数測定実験より明であるが、この他更に之を証明する実験としては、計数管にX線を照射した時、X線管の電流*i*、電圧*V*とX線強度*I*との間にある関係式



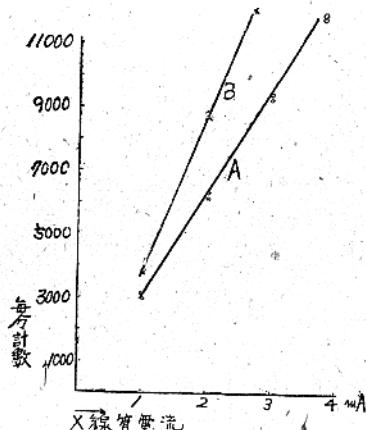
第16図 モリブデン陽極X線管に電圧30KVを加へ Mo Kαを出させ管電流の変化に対し毎分計数をはかつたもの。



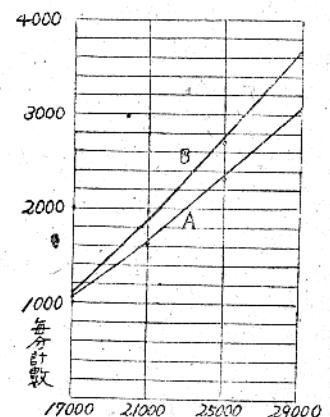
第17図 Mo KαにてX線管電流は1mA一定とし電圧を変化させて毎分計数をはかつたもの。

$$I = KV^n \quad \text{(1)} \quad \begin{cases} K: \text{比例常数} \\ n: \text{大体 } 1.8 \sim 2 \end{cases}$$

を満足しなければならない。したがつて計数管X線管の電圧が一定なら管電流に比例する計数を與へ、X線管の電流一定の時は電圧の*n*乗に比例する計数を與へるはづである。第15図、第16図、第17図及び第18図はこの実験結果を示す曲線で何れも(1)式を満足している事が知れる。図中A、B二様の曲線はAはX線が計数管の気体部分のみを通過した場合、即ち素通りした時の結果を示し、BはX線が計数管の壁にあたつて二次線を出す状態にした時の実験結果を示している。これを見るとX線が計数管を素通りした時も、壁にあたつたときも共に(1)式を満足し、しかも壁にあたつたために二次線を出して計数の増加を來す割合はX線管の電流電圧には無関係である事が知れる。



第15図 鉄陽極X線管に電圧22000Vを加へ Fe Kαを出させ管電流を1mAより4mAまで変化させ、その時の毎分計数をはかつたもの。点が2ヶあるは二回の実験値を示す。AはX線が計数管を素通りした時でBは計数管の壁にX線をあてた時の値を示す。16、17、18図も同様。



第18図 Cu KαにてX線管電流1mA一定とし、電圧を変化させて毎分計数をはかつたもの。

第17、18図の電圧と計数との関係曲線を対数目盛の方眼紙にかいて(1)式の n を求めてみると $n=1.8$ の値を得、今までの実験結果とよく一致している。かくの如くにして、物質の吸収係数測定実験や(1)式の関係をしらべる実験の結果より計数管の忠実性をたしかめ得た。

C) X線に対する計数管の量子効率

計数管をX線以外の一般の輻射線の測定に利用する時、即ち光子計として使用する場合は、実は之等の光量子を直接計数するのではなく、計数されるものは之等の光量子が計数管の壁より放出せしめた光電子である。そこで今入射光量子 n に対して実際に計数された数 n_1 との比即ち

$$\frac{n_1}{n} = Q_0,$$

をもつて計数管の該輻射線に対する量子効率と定義し、この Q_0 の大小をもつて計数管の感度を定める事にする。そこで Q_0 の測定であるが光源が光である時はこのエネルギー E は熱電堆の如きものによつて測定出来るからこの時の光量子の数 n は光の波長 λ 又は振動数 v を知る事により

$$\frac{E}{hv} = \frac{hcE}{hc} = n,$$

但し c : 光速度

h : プランク常数

として n を求め得、したがつて Q_0 を求める事が出来る。而して光子計としての計数管の感度は光量子が計数管の壁より光電子を放出する確率と、放出された光電子が確実に一箇と計数される確率との積となり、このうち後者は計数装置の分解能に原因する計数損じを考慮に入れなければ1と確認されるので前者の確率の大小が感度を支配するものと考へてよい。X線に対する計数管の量子効率は、使用X線の波長 λ 、計数管内に充填されて居る気体の原子番号 Z が

$$\lambda > 0.5 \text{ kX},$$

$$Z \geq 18 \sim 20.$$

の範囲では、計数管内に於けるX線量子の吸收は殆んど充填氣体の原子光電吸收とみてよいから、一回の光電吸收が行われた現象と、これを一箇と数へることとは1対1の対應が成立すると考へて、X線の吸収の式から求める事が出来る。即ちX線が計数管に入射する時の光量子の数を n 、計数管内を通過して出口の所での光量子を n_x とすれば

$$n_x = n e^{-\tau x N} \dots \dots \dots (2)$$

ここに τ は気体の光電吸收係数

x は計数管内のX線通過の距離

N は計数管内 1 cm^3 中に存在する原子又は

分子の数

故に計数管に吸収された光量子の数、即ち計数された数 n_1 は上式より

$$n_1 = n - n_x = n(1 - e^{-\tau x N}),$$

$$\text{これより量子効率 } Q_0 = \frac{n_1}{n} = 1 - e^{-\tau x N} \dots \dots \dots (3)$$

として計算する事が出来る。

試作計数管においては $x = 1.65 \text{ cm}$ で充填した氣体はアルゴン 50 mmHg 、アルコール 10 mmHg であるから上式(3)の N はアボガドロ恒数 2.702×10^{19} 、室温 20°C 、充填氣圧 60 mmHg より求められ

$$N = \text{計数管中 } 1 \text{ cm}^3 \text{ 中の分子の数} = 2 \times 10^{18}$$

を得る。又(3)式の τ は B. Walter⁽³⁾ の軟X線に対する氣体の光電吸收係数に関する式

$$\tau = 2.64 \times 10^{-26} Z^{3.94} \lambda^3 \dots \dots \dots (4)$$

又は一般に質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ を知る事により

$$\tau = \frac{\mu}{\rho} \times \frac{M}{N},$$

ここに M : 物質の原子量、

N : ロシュミット恒数

として求められる。又アルコールは化合物であるから夫々成分元素の τ より周知の如く加成的に求めることが出来る。かくして各特性X線に対するアルゴン、アルコール及びこの混合物の一箇の分子の平均光電吸收係数 τ を表に書くと第2表の如くになる。したがつて之等の求められた N 、 x 、 τ を第3式に代入して各波長に対する計数管の量子効率は第3表の如くになる。さて次にX線を計数管の壁にあてた時は、即ち第14図に於てKを中心として計数管を少しき回転しX線が入射する時は壁にあたる事なく小さい雲母の窓から入射し、射出の時壁にあてた時は、壁からは二次線（主として光電子）を出し、これにより当然計数増加がおこる事は第4節Bの所で述べた通りである。したがつてこの時の計数を n_2 とすれば増加した分 n_2 は

$$n_2 = n_1 - n_1 \quad (n_1: 素通りした時の計数)$$

したがつて光電子による量子効率

$$Q_1 = \frac{n_2}{n} \dots \dots \dots (5)$$

を求める事が出来る。又(3)、(5)式より

$$Q_1 = Q_0 \times \frac{n_2}{n_1} \quad \text{の関係式を得る。}$$

今 Q_2 を壁にあてた状態での量子効率とすれば

$$Q_2 = \frac{n_3}{n} \quad \text{として求める事が出来る。}$$

かくして求めた実験結果をその観測した数値と共に示すと第4表の如くになる。

(3) B. Walter: Fortschritte. Geb.

Roentgen sthd 35, 929 (1927).

第2表 各特性X線に対する原子光電吸收の値

物質名 波長	アルゴン	酸素	炭素	アルコール	計数管中に存在する一箇の分子の
$FeK\alpha$ (1.934kX)	1703×10^{-23}	68×10^{-23}	22×10^{-23}	93×10^{-23}	1305×10^{-23}
	1545×10^{-23}	58×10^{-23}	17×10^{-23}		
$CuK\alpha$ (1.54kX)	856×10^{-23}	34×10^{-23}	11×10^{-23}	48×10^{-23}	646×10^{-23}
	765×10^{-23}	29×10^{-23}	9×10^{-23}		
$MoK\alpha$ (0.71kX)	84×10^{-23}	3×10^{-23}	1×10^{-23}	6×10^{-23}	72×10^{-23}
	85×10^{-23}	3×10^{-23}	1×10^{-23}		

表中上段の値は(4)式により、下段の値は質量吸収係数より求めたるもので多少の差はある。

第3表 試作計数管の各波長に対する量子効率

量子効率 波長	量子効率 Q_0	% ($Q_0 \times 100$)	$\frac{1}{Q_0}$
$FeK\alpha$	0.0435	4.35%	23
$CuK\alpha$	0.0218	2.18%	46
$MoK\alpha$	0.0024	0.24%	414

第4表 各試作係数管による壁からの光電子量子効率測定のための

n_1, n_2 に対する実測値を示す

Q_0 と Q_2 の値は%として示さないである。

1	2	3	4	5	6	7	8
波長	計数管番号	量子効率 Q_0	n_1 (素通り)	n_3 (壁にあ てる)	壁にあて た時 n_1 に 対しての 増加率	壁から の壁にあ てた状態で 量子効率の 量子効 率 Q_1	率 Q_2
$FeK\alpha$ (1.934kX)	1	0.0435	3334	4064	21.8%	0.95%	0.053
	2	"	2987	4061	36 %	1.56%	0.059
	3	"	2403	3308	37.6%	1.64%	0.06
$CuK\alpha$ (1.54kX)	1	0.0218	3237	3963	22.4%	0.49%	0.026
	2	"	2800	3888	39 %	0.85%	0.03
	3	"	2576	3312	28.6%	0.63%	0.028
$MoK\alpha$ (0.71kX)	1	0.0024	800	1301	62.6%	0.15%	0.0039
	2	"	683	1291	88.5%	0.21%	0.0045
	3	"	608	1248	105.2%	0.25%	0.0049

この実験結果を見ると第4表6列又は7列より計数管に依つて同じX線に対しても壁の影響による計数増加の割合は多少違うけれどこの程度の差は計数管の壁の金属表面の状態が一様でない事に原因して居ることと思う。然しこの計数管に注目しつつ、例へば試作計数管 No.1 とか No.2 とかに注目しつつ壁からの光電子の量子効率 Q_1 を各波長に対して比較すると 4

表7列より No.1, No.2, No.3 の計数管が $FeK\alpha$ に對しては夫々 $Q_1 = 0.95\%$, $Q_1 = 1.56\%$, $Q_1 = 1.65\%$, であつたものが $CuK\alpha$ に對しては夫々 0.49, 0.85, 0.63 と皆同じく約 $\frac{1}{2}$ に減少して居て、これは計数管の壁の金属の τ が波長の3乗に支配されて減少することを示す第4式よりよく説明がつく。即ち計数管の真鍮円筒の原子光電吸收係数を求めるところは $FeK\alpha$, $CuK\alpha$, $MoK\alpha$ に対して(4)式より夫々單に λ^3 の比となる。之を求めると 7.2 : 3.5 : 0.35 の比となり、したがつて光電子による量子効率の比も各波長に対しては大部分上述の比となるものと考へられる。然るに今例を No.1 の計数管に取ると No.1 の計数管の $FeK\alpha$, $CuK\alpha$, $MoK\alpha$, に対する Q_1 の比は 0.95, ; 0.49, ; 0.15 となつて $FeK\alpha$, $CuK\alpha$ に対しては 7.2 : 3.5 = 0.95 : 0.49 となつて大約の一致をみるが $CuK\alpha$, $MoK\alpha$ に対しては 3.5 : 0.35 の比は 0.49 : 0.15 の比とならず一桁のくい違ひがある。これは真鍮は Cu, Zn の合金であつて それぞれ 1.377 kX, 1.280 kX に K 吸收端の波長があるので $MoK\alpha = 0.71$ kX に対して真鍮より光電子以外に特性 X 線を出して居ることによつて大きい計数増加が起つているものと思はれる。

以上の事を要約すれば、(1) X 線に対して計数管の壁からの光電子の量子効率 Q_1 は波長の短くなるにつれて理論通り減少する。(2) Q_1 は試作計数管によつて多少異

る。(3) X線に対して素通りの状態で計数した時より、壁にあてた状態で計数した時の方が計数増加を来し、これは波長の短くなるにつれて甚しくなる。したがつて壁にあてた状態での量子効率 Q_2 が考へられる事と、特に Mo K α の如き短い波長を用いた時は真鍮壁からの特性X線の作用によつて大約 100%も計数増加を来し、X線に対する感度よく、この現象は理論的考察とよく一致する。

尙X線を中心線にあてた時は多少計数が減少する事を認めたが、これは素通りの時にX線束が計数管内で占める体積より中心線にあてた状態で占める体積の方が中心線による陰が出来てやや小さいので、一應説明がつくと思うが、本実験では大した変化はみとめられなかつた。

V 微弱軟X線の検出とエネルギー測定

上述の如くX線に対する計数管の量子効率が明かとなればX線のエネルギーは次の如くにして測定可能となる。今計数管の量子効率を Q 、X線に計数管が照射されて n なる計数を得たとして、照射面積を A とすれば、X線のエネルギー密度 E は、

$$E = \frac{n}{AQ} h\nu = \frac{n}{AQ} h\frac{c}{\lambda}$$

h; プランク常数
λ; 波長
ν; 振動数
c; 光速度

一例を Fe K α =1.934kX に取り第4表より No.1 の計数管の壁にあてた状態での量子効率 $Q_2=0.053$ の値を用いると、この場合X線束の断面積は第14図の実験では $A=0.00196\text{cm}^2$ であるから、毎分 n_1 箇の計数を得れば

$$E = \frac{n_1}{0.00196 \times 60 \times 0.053} \times 6.626 \times 10^{-27}$$

$$\times \frac{3 \times 10^{16}}{1.934 \times 10^{-8}} = n_1 \times 165 \times 10^{-8} \text{erg/sec.cm}^2$$

となり、毎分 n_1 箇の計数は毎秒每平方厘米に

$n_1 \times 165 \times 10^{-8} \text{erg}$ のX線のエネルギー照射を示す事となる。

又上述の如き條件にて毎秒 n 箇の密度のX線量子が計数管に入射し 1 分間に n_1 の計数を得たとすれば、これが同時に自然計数 25/min の統計的変動より明かに大なれば X線量子の検出の條件となり普通

$$n_1 = n Q A \times 60 \geq 3 \sqrt{25}$$

程度から確実な結果とみなされるから上述の具体的数值を代入すると Fe K α に対して No.1 計数管は

$$n = 2400 \text{ 量子/cm}^2\text{sec}$$

即ち毎秒每平方厘米に 2400 量子のX線が來ている様な場合は 1 分間以内で検出出来ると云う事になる。もつとも実験に供した計数管は、アルゴン 50mmHg、アルコール 10mmHg が封入されて居るが、これ以上の圧力に氣体を封入してもよいわけであるし、又他の吸收係数の大きい氣体 例へば C₂H₅Br, CH₃I の様なものを満しておいてもよいわけであるから検出能力はこれよりよほど大にする事も出来る。

VI 人體に對する最大許容X線量測定

放射線に関する実験や放射線医学、工学の発達に伴い、人体の放射線に対する防禦は大切な事である。これに対しては内務省令をもつて防X線に対する法令があるが、もう少し科学的に取扱ふには計数管で微少放射線を測定する必要がある、現今多くの文献其他によると放射線実験に携はる人は 1 ヶ月の作業時間が 200 時間とした時、1 時間に $1 \times 10^{-8} \text{r}$ (r; レントゲン単位) の強さの放射線には年中照射されてよいがこれ以上の放射線に照射される事はよくないとされて居る。したがつてこのレントゲン量を最大許容線量 (Toleranzdosis) と云う。これらの測定は計数管によらねばならず次の要領で測定する事が出来る。γ線に対しては今ラジウム 0.2mg を取りこれより 4 米はなれた所に内径 2.3cm 長さ 7.6cm の真鍮円筒を用いた計数管をおくと大体 73/min の計数をなし、この時の自然計数は 52/min であるので大体 21/min がラジウムより来る γ 線によつて得られた計数である。所が 1mg のラジウムより出る γ 線の線量は諸家の研究にて約 7.5r/hr であるから、これより γ 線の強度が距離の 2 乗により弱まるものとすれば 4 米はなれた所では $0.25 \times 10^{-8} \text{r/sec}$ となり γ 線の線量を測定する事が出来る。

X線に対しては計数管の管壁には 0.2 索程の厚さのアルミニウムを用い、X線源より一定の距離に於てキニストナーの線量計によつて先ずかなりの強さの線量を測定し、そこからX線量が距離の二乗によつて減弱するものとしてある点の線量を計算し、その点に於ける計数を測定して計数管の X 線に対する感度を求める事が出来る。例へば内径 3cm、長さ 12.2cm、肉厚 0.2mm 程のアルミニウム円筒を用いた計数管では毎分自然計数は 130 である。今平均波長 0.3A. の白色 X線を用いその X 線量が $1.3 \times 10^{-8} \text{r/min}$ の強さの所で計数した時 196/min の計数を與へたとすれば、これより自然計数を差引いて大体 66/min の計数が X 線のみによる計数と考へられる。かくの如く X 線に対しても、γ 線に対しても計数管の感度はきわめてよく

10-7-8 程度の線量測定は可能となる。勿論ある放射線をある点で測定しこれを逆二乗の法則で距離を大きくして線の強度を弱めて計数管で測定する場合は他から来る放射線や輻射線の影響をうけて感度を過大に見積る傾向を生ずるからこの点は厳密に批判する必要があるが、大体の様子は上述の如きものである。放射線に関する仕事に携わる者は計数管を身近において絶えずX線防護服をおこたらぬ様特に注意する事が必要である。

四 放射線量子を計数する場合の二三の 理論的、實驗的考察

計数管によつて微小放射線を検出する時、この種の観測は統計的に行うものであるから精度を上げたい時は多数の計数を行つ必要がある。放射線量子を計数する場合は現象が算術的偶然累加現象であるから確率論から導かれて居る法則を適用する事が出来る。今充分長い時間で測定して粒子が平均 t 時間に n 箇来るものとし、 n を実際に或る一定時間 t の間に来る粒子の数とすれば t 内に n 箇の現象の起る確率

$$\therefore P(nt) = \frac{1}{n} P(\bar{n}t) e^{-\bar{n}t}$$

¹ たがつ不買位賃賃に、篠のねきる政策に

$$P(n) = \frac{(\bar{n})^n e^{-\bar{n}}}{n!}$$

ここで平均二乗誤差の根 ε_m を

$$\varepsilon_m^2 = \sum_n (n - \bar{n})^2 P(n) \quad \text{とすれば}$$

Poisson の法則により

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = 1 \quad \text{であるから}$$

四

$$\text{確らしき誤差} = 0.67 \varepsilon_m = 0.67 \sqrt{\frac{1}{m}}$$

即ち歯の測定値には $0.67/\sqrt{n}$ の統計的変動が伴う事となる。例へば 1% の確らしさの誤差で測定しようとする時は約 4300 箇の計数が必要となる。

今計数管で放射線を検出する場合、例へば自然計数を1時間測定して平均として 1.5 ± 0.106 計数/minを得、これに弱いX線をあてて1時間 120 計数を得たとすればこの中で、 90 ± 6.36 が自然計数で 30 ± 3.67 がX線によるものとなる。故にこの時はX線によつて $\frac{1}{4}$ 計数/min を検出することが出来る。然しこれを5分間で観測したとし 10 計数を得たら 7.5 ± 1.84 が自然計数で 2.5 ± 1.06 がX線によるものとなる。そこで

し 2.5 ± 1.6 の値をとると X 線による増加は自然計数の統計的変動より小となり 5 分間で見出す事は不可能となる。又計数管の量子効率 Q が知れて居れば X 線量子の密度を I (Photon/cm²sec), t を観測時間, A を X 線にさらされる有効面積とすれば、計数 N は

$$N = IAQt$$

之れが同じ時間内における自然計数 Bt に原因する統計的変動 $0.67\sqrt{Bt}$ に比し明に大なればX線検出の可能条件となり通常人によつて違うが安全を期して $0.67\sqrt{Bt}$ の3倍程度から確実な結果とみなされるから $N = IAQt \geq 3 \times 0.67\sqrt{Bt}$

三

$t \geq \frac{2\sqrt{B}}{AO\sqrt{\epsilon}}$ が検出可能条件となる.

X線量子が計数管に飛びこんで、これを計数する場合は殆んど瞬間的であるが、之を数へる計数装置は有限の分解能 τ を有し、したがつて、以内に二つ以上起る現象は全部これを一つと数へる結果となり計数される平均数 n_0 は眞の計数の平均数 n より小さい。今ある現象が τ 以上はなれて起る時の計数が行われると仮定すれば二つの現象の間隔が τ 以上である確率は $e^{-n\tau}$ であるから、これが計数されるための確率となり

$$n_0 = n e^{-\zeta n}, \dots \dots \dots \quad (6)$$

となる。即ち実系計数される n_0 は眞の計数 n の函数となり始めは比例し、最大値に達した後減少する。

(6)式は $n = f(n_0)$ なる函数形に書く事が出来ないから真致測定の便宜のためには、 n_0 に種々の数値を入れて n_0 と n の関係をグラフに書きより仕方がない。第19図はこれを示す。この見方は $\epsilon = 0.02$ の時、800 を計数した時は真数は 1190 となると云つた具合である。今計数装置の各部分の分解能はオツログラフで測定出来るが実際問題としては計数管、增幅器、計数器等の組合はさつたものの全体の分解能を知らなければならぬ。これに関し H. Vorz⁽⁴⁾ は次の様にして分解能を定め得る事を示した。即ち (6) 式に於て ϵ に対して n_0 が最大値になる条件を求めてみると、

$$\frac{dn_0}{dn} = 0 \quad \text{なるためには}$$

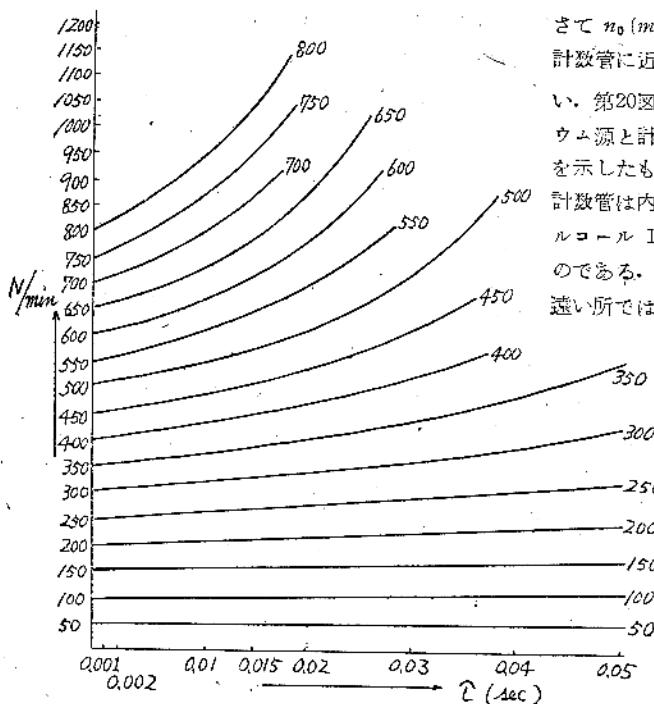
$$n = \frac{1}{\epsilon} \quad \text{となる}$$

この n に対して (6) 式より

$$n_0(\max) = \frac{1}{e^{\pi}}$$

$$\text{故に } \tau = \frac{1}{en_{max}} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

⁽⁴⁾ H. Vorz: *Z. Phys.* 93, 539 (1935).

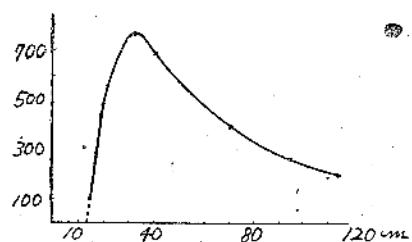


第19図 觀測された計数より眞数を求める関係

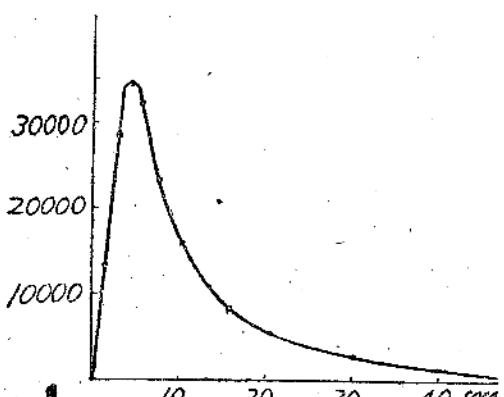
$No = Ne^{-rt}$ の関係

No=每分测定值

N =每分值数



第20図 2進法計数装置による毎分の計数とラジウムの位置との関係



第21図 16進法計数装置による毎分計数とラジウムの位置との関係

さて n_0 (max) を実験的に求めるにはラジウム容器を計数管に近づけて行つて毎分計数の最大を求めればよい。第20図、21図は夫々2進法と16進法による、ラジウム源と計数管との距離と、これに対する毎分計数とを示したものである。この時用いたラジウムは0.2mg、計数管は内径17mm、長さ35mmの真鍮筒で、アルコール10mmHg、アルゴン50mmHg充填したものである。図より知られる如くラジウム源が計数管より遠い所では大体γ線強度が距離の二乗に逆比例する事が知れる。

第20、21図より 二進計数装置では
 $n_a(\max) = 750/\text{min}$

16進法計数装置では

$n_0 \text{ (max)} = 35000/\text{min}$

であるので、これを(7)式に代入すれば
2進法計数装置の $\tau = 0.029 \text{ sec}$
16進法計数装置の $\tau = 0.0063 \text{ sec}$
を得る。

今ラジウム容器 P_1 , P_2 の 2 個を取りその放射線強度を $P_1 : P_2 = 1 : \alpha$
 $(\alpha = 5 \sim 10)$ とする。

今 P_1, P_2 による計数を夫々 n_1, n_2 とすれば当然 $n_1 < n_2$ で、この場合計数の少い n_1 は第一近似として殆んど眞数を與えるとみると、本來ならば $n_2 = \alpha n_1$ となるはづであるが n_2 はかなり多い数をはかつて居るのであるから眞数 αn_1 に等しくはならない。そこで今 n_2 の眞数を αn_1 とすればこれを(6)式に代入して

$$n_2 = \alpha n_1 e^{-\beta n_1}.$$

として第一近似として τ を求める事が出来る。そこでこの τ に対して第19図より n_1 の値を求めて(8)式に n_1 を代入して再び τ を求める。かくの如き逐次近似法の如き方法を採用してみると、例えは2進法計数装置に於て、ラジウム容器 P_1, P_2 を取り、この二つの放射線強度は1:5である場合に

$$n_1 = 88.8 \text{ 計数/min}$$

$n_2 = 375.4$ 計数/min を得る。

前述より $\alpha=5$ として(8)式に代入して

$\tau = 0.0245$ を得る。この τ に対する

n_1 の値を求めるよ

$n_1=94$ となり、これらの値を表(8)中に代入する。

入すれば

$\epsilon = 0.028$ となり $n_e(\max)$ より求めた前述の

(5) 橋本、高野：日立評論 25巻、390頁（昭和17年）

$\tau = 0.029$ とほぼ一致をみる。
以上計数管、計数装置全体の分解能測定及び真数決定に關し実験により理論を検討してみた。

Ⅶ 結 言

以上計数管によるX線の実験結果について述べたが、從来写真法が主として用いられたこの種の実験に計数管を使用すれば如何に厳密にしかも数量的に実験を行う事が出来るかが了解されたと思う。以上の外に吸收

端の微細構造の研究、X線スペクトルの研究、等に計数管の利用は益々盛んになりつつあるが、先づ計数管のX線に対する量子効率に関する実験及び批判をなしておこはその基礎研究確立の上に重要な事で、今回は主として論文の主たる目的をこの点におく事にした。終りにのぞみ本研究の題目を頂き、かつ熱心に御指導を賜りたる当研究所 島山四男博士並びに浜田秀則博士に厚く御礼申上げる次第である。

〔速報〕

On the "Precursory Recrystallization" of Metals

Hideki HIRATA and Masaaki YANAGISAWA, Kyoto University

The present research aims to be a continuation of our foregoing X-ray investigation "On the Structural Change of Mechanically Pulverized Iron Powder due to the Procedures of Annealing" (*Rev. Phys. Chem. Japan*, dedicated to Prof. S. Horiba, (1947), 86). From the results of the aforesaid investigation, it became clear that the recrystallization in the specimens of iron powder prepared mechanically to be used for the sintering procedure, vigorously takes place in two distinct temperatures: i. e., the remarkable growth of crystal grains in the specimens was detected to occur not only at the recrystallization temperature of iron (about 600° C), but at a certain temperature (350° C ~ 450° C) far below than the recrystallization temperature, at an intermediate temperature the size of crystal grains remaining almost unaltered. Furthermore, such a peculiar phenomenon as may be called a "Precursory Recrystallization" at comparatively low temperature, was inferred to take place commonly to all the specimens of metals undergone a severe inner strain.

To make clear whether the above inference were correct or not, X-ray examination on the process of the structural change due to the procedures of annealing, was repeated in the present research, with several specimens of iron and nickel foils obtained by rolling the annealed plates of electrolytic iron or nickel of the thickness 0.5mm. in various degree. As the consequence of this examination, the aforesaid "Precursory Recrystallization" phenomenon was seen also to occur, in some iron and nickel foils, which have so severely been enrolled that their thickness was reduced less than 10 μ , e. g., it could be confirmed from the Laue patterns obtained with these foils, that the common axis of the fibrous structures in iron foils, which has initially been situated parallel to the direction [211], converts to coincide with the direction [110], by heating about 420° C; while in nickel foils, its direction changes from [111] to [110] at a temperature 470° C far below than the recrystallization temperature of nickel (about 700° C). It must be postcribed that as a matter of fact, such a peculiar phenomenon could never be observed with the specimens of both metals, which had not been worked so severely as above described. (Received July 30, 1948).

銀軸承のX線的研究

西垣茂

(昭和23年6月14日受領)

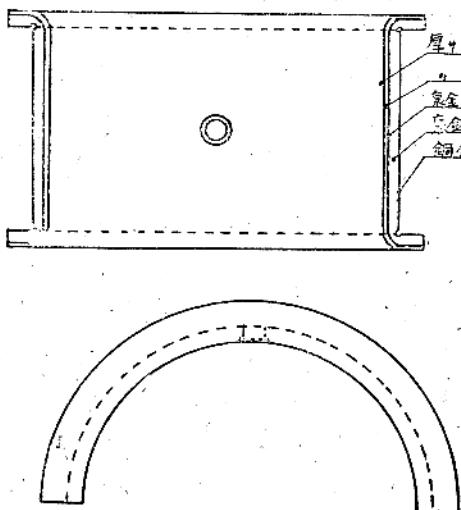
X-Ray Studies on a Silver Bearing

Sigeru NISIGAKI

By means of X-ray analysis, a silver bearing of unknown origin was investigated. The method of manufacture was not determined by any metallographic means, but the X-ray analysis could show that it was an electro-plated one. Further the temperature of annealing of that specimen was determined by the X-ray methods obtaining the following results: 1) by the Laue photographic method: the upper limit of annealing temperature, 340°C; 2) by the back reflection method: the upper limit of annealing temperature, 320°C and the lower limit 300°C.

I 緒言

製作法不明の銀製品に対しその製作法を知る方法は色々あるであろうが、一般的には顕微鏡により組織を比較検討する方法がとられているが、それでは適確な判定は期待出来ない。これよりもX線分析法を使えば色々の処理法と結晶学的構造との関係が既に明らかにされているので、案外簡単にその製作法を判定出来ると考えるので、製作法不明なる外國製銀軸承に應用してみた。熱処理温度決定の場合にはこの様な便が無かつたので、別に特殊の判定法を考えねばならなかつた。これに就ては後章に於て詳述する。



第1図

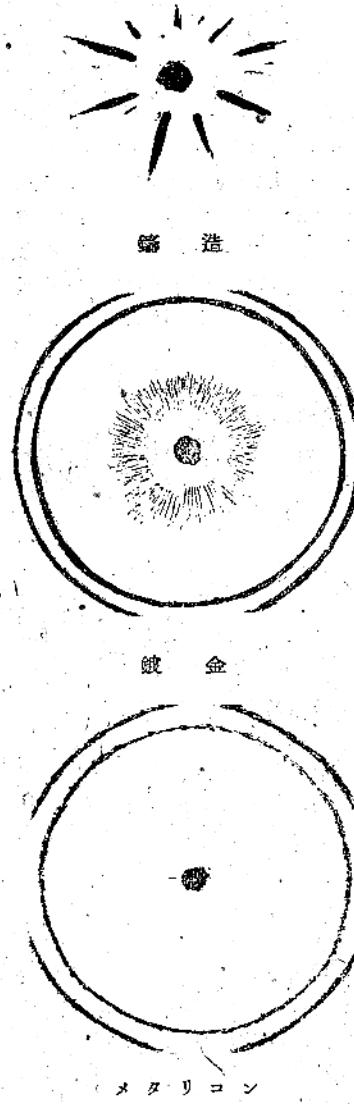
II 密着法の判定

第1図は外國製銀軸承の側面及平面図を示すものであつて、これから試片として軸承面に平行に銀層約10mm²の薄片（厚さ約 $\frac{2}{100}$ mm）を切り取つた。これから試料を作るには切削加工による影響を避ける爲に腐蝕して薄片とした。試片は一次X線にほぼ垂直（従つて軸承面に垂直）となる様に固定した。第2図はこれによつて得たるラウエ图形を示す（対陰極Co）。写真には放射線の発達が著しいので供試品は可成長い纖維組織であることが認められる。特に同乙に顯れてい

る二重の放射線は試料の結晶学的特徴を捕えるによい手掛である。第2図のような图形は如何なる製作法を採用したならば得られるかを知るために、鑄造・鍛金・メタリコンによる薄片を作りそのラウエ图形を撮つてみた。その結果は第3図の如くである。他の各種製作法による图形は省略し第1表に結

第2図
(写真模写図)

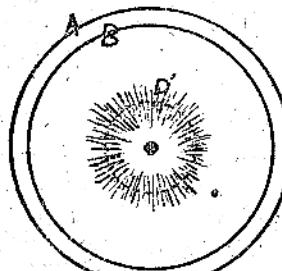
第3図
(写真模写図)



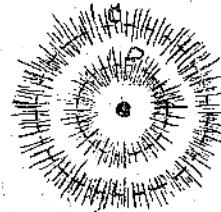
第1表

処理法	透過テウエ图形
鍍 金	試料 $\frac{2}{100}$ mmヨリ薄キ場合ハ中央ニ近ク細ク短イ放射線ガ現レ同時ニ環モ現レル。ソレヨリ厚キ場合ハ放射線ノミ現レル。
鑄 造	太イ放射線ガ數少ナク現レル。
メタリコン	放射線ヘ現レナイ。
遠心鑄造	斑点状ノ短イ放射線ガ現レル。太サ小。
ダイキヤスト	同 上
压 延	加工度小ナラ短イ無数ノ放射線ガ現レル。 加工度大ナラ太ク短イ放射線ガ少ナク現レル。

第4図



第3図、鍍金の模型図



第2図乙の模型図(外國)

果を掲げておく。

次に供試品の纖維組織の究明を爲す爲に前にも述べた如く第2図乙の二重放射图形を利用することとしこれ等の放射線を反射せしめたる結晶面を先づ決定することにした。この様な图形を與えるに關與したX線は白色X線であるから、先づその波長を推定することが先決問題となる。この爲には二本のデベイシェラー環と中央に近く放射線を同時に示しているところの第3図乙の鍍金の图形を利用すれば都合がよい。即ち第4図の模型図に示す D' と D とは同一格子面によるものとして、これを廻折せしめた X 線の波長を $A \cdot B$ 環を利用して決定するのである。(但し $C \cdot D$ 及 D' の円は

各放射線のほぼ中点を点綴して描いたものである)。即ち立方晶系の式

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \cdots \cdots (1)$$

によつて A 環及 B 環の面指數を計算したところ、

A 環 (111) α

B 環 (111) β

を得た。これは先づ試料フィルム間の距離を測り(50mm), 次にデベイ環の直徑を測定して θ を求め、格子常数 a (Ag-4.0778kX) 及波長(1.785kX, 1.617kX)と共に(1)式に代入して (hkl) を求めて得たのであるが、次に D' の波長を正確に推定する爲には試料フィルム間の距離を一層正確に決定しなければならない。そのためには A 環又は B 環の何れか一本を利用し、それを (111) と仮定し波長はそれに対應する α なり β なりを用い、(1)式に代入することにより

逆に θ を求め、試料フィルム間の距離を算出して、47.6mm という値を得た(尺度による値 50mm)。次に D' 環を (111) と始めから決めて【銀の如く面心立方晶形では最内側のものは (111) よりないから】、フィルム試料間の距離として上の値を用い、(1)式を用いて波長を決め、 $\lambda = 0.751$ kX を得た。この波長を使用し再び(1)式を利用することによつて C 環の面指數を求めたところ (113) を得たのである。

從つて外國の銀軸承はその表面に垂直に X 線を當てると波長が約 0.715kX の X 線によつて (111) の面から【時には (113) からも】反射し易きが如き結晶配列を爲し、一次 X 線から或る角度だけ傾いた軸を纖維軸とす

る纖維組織を形造り、然もこれ等の格子面は比較的廣い範囲内に於て連続的に纖維軸のまわりに彎曲又は迴轉しているもので、その爲可成長い放射線が現れているのである。(入射X線の方向に対し格子面が連続的に彎曲して居れば $\lambda=0.715k\text{X}$)を中心としてその前後のすべての波長のX線で反射が起る。)

この様にして方向性を持つ格子面が決定されたからこれを利用して纖維軸の決定を行つた。立方晶系の場合に $[uvw]$ なる纖維軸と指數 (hkl) なる格子面の法線との爲す角 ρ との間には、

$$\cos \rho = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \dots \dots (2)$$

なる関係があるから、この式によつて各軸に対する (111) 及 (113) 面の法線と爲す角を算出すれば第2表の如くなる。

次に供試品の (111) 及 (113) の反射角 θ 即ち纖維軸とこれ等の格子面との爲す角は

$$(111) \dots \dots 8^{\circ}45' \quad (113) \dots \dots 17^{\circ}9'$$

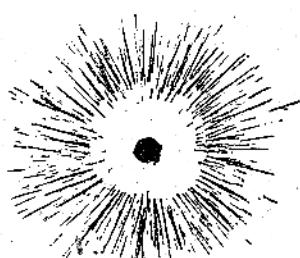
纖維軸と一次X線の方向との関係に就ては試料の配置から考えると、これ等が直角に近い場合と平行に近い場合の二つが考えられる。前者は圧延等の加工を施した場合に相当し、後者は鍛造鍍金等の場合に相当する。圧延した場合などでは加工度が或る程度以上になると纖維状組織の発達が著しくなるので大きな放射線が数少なく現れることが普通である。従つて得られた图形はかようなものでないので、この場合には後者即

ち纖維軸は入射X線の方向に近い場合であり鍛造か鍍金の場合に相当することがわかる。尤も纖維軸が完全に入射X線の方向と一致すれば放射線は現れないで環状に斑点が配列するか又は連続した環になるが、纖維度が不良の時には放射線の現れるのは怪しむに足りない。今若し鍛造と考えると一次X線の方向と $[100]$ 軸とが略一致するので $(020), (C02)$ の面は入射X線に平行になり、纖維度が不良で纖維軸が多少でも入射X線の方向から傾くような場合にはこれ等の中にX線を最も反射し易い状態になるものが多い筈であり、これとは逆に (111) は最も反射し難い筈である。然るに事実は全くこれに反するので鍛造でない事が推定される。次に鍍金と仮定すれば一次X線の方向が $[111]$ に略近くなり、これと $(111), (113)$ 面の法線との間の傾角は第2表に示す如くであり、従つて θ も 20° 以内になるので纖維度の不良の場合には反射を起し得るような一次X線との間の傾の今少し小さい面は事実上数多く存在する筈であるから、これ等の面によつて反射が現れて差支ないことになる。これに反して (100) 面の方は傾きが余りに大に過るので現れ難い筈である。従つてこれ等の結果から供試品は鍍金によつて得られたものであると判定することが出来る。

II 熱處理温度の決定

前章に於て供試品は鍍金法によつて製作されていることを指摘したが、ラウエ图形は鍍金のものと全く外観を一にしているとは言えない。それは供試品は鍍金後熱処理を行つてゐる爲であろうと考え、鍍金後仮に 600°C に焼純してラウエ写真を撮影してみたところ放射線が著しく伸び、供試品の图形に類似して來たので(第5図)、熱処理を行つてゐることが推定出來た。そこでその熱処理温度は何度であるかを探知することにした。

X線により熱処理温度を探知するには



第5図

(写真模写図)

第2表

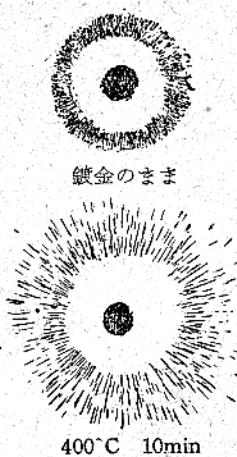
格子面	FA[001]	FA[110]	FA[111]	FA[112]	FA[113]
(111)	55	33 90	71	19 62 90	30 59 80
(113)	25 72	31 65 90	30 59 80	10 42 61 76 90	35 50

(纖維軸ト格子面=垂直ナル軸トノ爲ス角)

第3表

処理法		配列方向
鍍金	AgCN	0.007Amp/cm ²
"	AgNO ₃	0.010Amp/cm ²
"	"	0.022Amp/cm ²
鍛	造	[100] 微細結晶ノ縦方向=平行
引	抜	[111] 又ハ [100] 方ノ方向=平行
圧	延	[112] 方ノ方向=平行 (110) 正延面=平行
圧延後再結晶		[112] 圧延方向=平行 (311) 圧延面=平行

第6図 (写真模写図)



第7図 (写真模写図)



250°C · 20min

400°C 10min

400°C 20min

280°C 20min

400°C 30min

300°C 20min

400°C 1h

320°C 20min

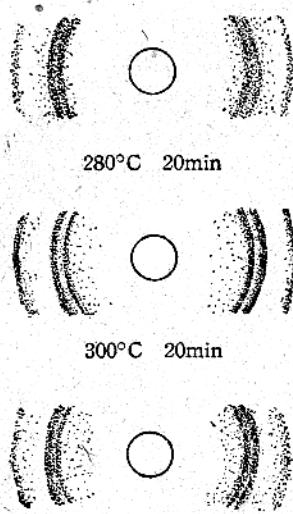
400°C 3h

340°C 20min

50°C 20min

80°C 20min

第 8 図



再結晶後の結晶発達の状態から検討する以外に方法がない様に思はれる。

銀鍍金の再結晶の形式には実験の結果二つの形式がある様に思われる。即ち、

(イ) ……最初の方向性を維持し乍ら成長する場合で、結晶の成長は顯著でないが内部歪が除去される。

(ロ) ……纖維状を爲せる各結晶粒が或る温度から次第に方向性を失い、纖維組織を破壊して各個に発達する場合。

前者に於てはラウェ图形の放射線が太く明瞭になり、後者の場合は放射線が失はれて新たに斑点が現れる。何れにしてもラウェ图形の上で明瞭に肉眼で観察することが出来る。これを利用して温度を探知しようとする場合、適當なる鍍金試片を新たに作り、これを色々の温度に熱処理してはラウェ写真を撮影し、これ等と外國のものと比較により、最もよく類似したるもの熱処理温度をもつて外國の熱処理温度とすれば至極簡単の様であるが、最初の鍍金条件が違う場合は熱処理後の图形も矢張相違するので、外國の最初の鍍金条件が不明である限りこの方法は採用出来ない。從つて専ら外國の試片のみに依存しなければ正確を期し難い。そこで外國の軸承より一枚の試片を作り、それを各種の温度に次第に高溫へと加熱してゆき、何度に於て最初にラウェ图形に変化を來すかを確かめ、その直前の温度をもつて供試品に施されていた熱処理温度の高い方の限界としたのである。この際一應注意を要することは、結晶の発達に時間因子が何の程度まで影響を及ぼすかである。若し温度は一定でも可成長時間に亘つて結晶がその成長を止めないものなら、この種の方法は全く徒勞に帰する怖がある。

そこで先づこれを検討することにした。或る鍍金板より試片を作りそれを400°Cに保ち、熱処理時間を次第に加算してみた。第6図はその結果を示すラウェ图形である。これを仔細に比較検討するに最初の10分間で400°Cに於ける結晶発達は殆んど完全に避けられ、それ以上時間をかけても変化は認められない。結晶発達完了の時間は試料の大きさ及形狀により勿論差異はあるであろうが、この際としてはかかる短時間で発達が完了しその後の変化が時間に支配されないということは至極都合のよいことである。

外國の軸承からとった試片一枚を各種の温度にそれぞれ20分間宛加熱しラウェ写真を撮影して行つた結果が第7図である。この写真を見れば340°Cに於て放射線が少し薄れ、その代りに斑点が新たに現れている。360°C以上は斑点の数が増加し放射線は全く消滅している。これは先に結晶発達の形式に二種類あると述べた(ロ)の場合に相当する。これによつて供試品に施されてある熱処理の温度は少なくとも340°C以下である。

という高い方の限が界劃然と判明したわけである。それでは340°Cの直前即ち330°Cをもつて外國試料の熱処理温度として差支えないかというに、まだ次の如き問題が残されている。即ち斯の如く纖維組織を破壊して再結晶を顯著にラウェ图形の上に示す様になる以前にラウェ图形上には殆んど認められないが最初に述べた再結晶の形式(イ)の発達が暫く行われ、然して後に(ロ)の形式が行われたのではないかということである。事実ラウェ法は500°C以下の低温に於ける再結晶形式(イ)の変化に對して鈍感であり、且つ(イ)は(ロ)よりも低い温度で起ら得る機會が多いという経験から、斯る疑問を抱くことは極めて当然である。そこで低溫に於て敏感な背面反射法を採用し最も眞實に近い温度を決定する必要を生ずる。

背面反射法による場合はデバイ環の擴散に伴う K_{α_1} K_{α_2} の各回折線の分離の程度を比較するのである。鍍金したままのものではデバイシェラー環が擴散しているが、この原因は結晶が細い爲か内部歪が在存する爲かは明らかでないが從來の研究によると後者の方が著しく影響しておる。

併し原因の如何に關せず低温焼鈍をするとデバイシェラー環は幅が狭くなるのであり、この狭くなる現象を利用して熱処理温度の下限の決定を行つたのであるから、幅の狭くなるのは重な原因が内部歪の除去であつても、上記(イ)の様な形式の粒子の成長があつたと仮定しても事實上差支はない筈である。

予備実験の結果によれば一般に銀鍍金片は270°C附近に於てデバイシェラー環が急に鮮明になる様であるから、この際270°C以下の温度の背面反射写真を撮影することは無意味である。そこで供試品を280°Cより320°Cまでの範囲で撮影した。第8図がその結果であるが、今この写真を比較すれば280°C、300°Cは何れも変化なく、320°Cに於て急に K_{α_1} 、 K_{α_2} が明瞭に分離して來ていることが認められる。

これによつて供試品は320°C以上の温度で焼鈍したものではない、又300°Cより下の温度でもないと推定することが出来る。

IV 結 言

X線により銀製品の製造方法を判定することが出来ると考え、製作方法不明なる外國製銀軸承に應用したところ、銀層の密着は鍍金法により、その後に300°Cの焼鈍処理を行つてることが判明した。

300°Cという温度は著者が入手した外國の銀軸承の一例に顯れた結果であつて、これをもつて此の外國会社は總ての銀軸承を300°Cで焼鈍していると断定することは出來ないが、その一例を知ることを得ば参考としては充分であろう。

最後に本研究は著者が川崎航空機工業株式会社明石発動機工場材料研究課に勤務中、大阪大学教授藤田軍治博士の御懇切なる御指導下に於てなされたるものであつて、同博士に対しここに深甚なる謝意を表する次第である。

猶同課の各位は種々目に見えぬ多くの点に於て御便宜を與へられた。特に米津氏は鍍金試片の製作に対し色々御援助下され、政井利一君は總ての実験に終始熱心なる助力を與えられた。當時を回顧し併せてこゝに感謝の意を表する次第である。

本邦礦物のX線による研究 III

葱臭石の結晶構造¹⁾

桐山良一 櫻井帰一

(昭和23年6月15日受領)

The Crystal Structure of Scorodite

Ryōiti KIRIYAMA and Kiichi SAKURAI,

Department of Chemistry, Osaka University

The crystal structure of scorodite was determined by means of the Laue and the rotating-crystal methods. X-ray data obtained from oscillation photographs taken with MoK α radiation showed the structure to be built upon a simple orthorhombic unit cell with dimensions: $a=10.40\text{ kX}$, $b=8.94\text{ kX}$, $c=10.13\text{ kX}$, containing eight units of the chemical formula, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. All the atoms are in general positions of the space group D_{2h}^{15} -Pbca. The values of atomic parameters were determined by the method of trial and error. The arsenate group has the configuration of a slightly distorted tetrahedron. Each iron atom is surrounded by four oxygen atoms, each from four different arsenate groups, and two water molecules at the corners of a distorted octahedron, the latter occupying its adjacent corners.

1. 緒言 大分縣木浦鑛山の接触鑛床又はその酸化帶の土状黃鐵鑛床の割目に産する数mmの暗緑色透明な含水砒酸鐵鑛物はこれまで色々議論されたが、伊藤貞市等により、化學分析及び形態学的研究から葱臭石(Scorodite)であることが確められた。²⁾ その鑛物学における記載は次の様である。³⁾

化學成分 : $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

形 態 : 斜方晶系

 $a:b:c=0.866:1:0.954$ 劈 開 : $d(120)$ 不完全

硬 度 : 3.5-4

比 重 : 3.27(14°C)

このような比較的簡単な組成の鑛物であるにもかゝわらず、これまでその結晶構造は明かにされていなかつた。結晶化學的立場からみて、この結晶構造がわかると、 AsO_4^{3-} イオンの形狀、 Fe^{3+} イオンの配位の状況、結晶水の結合の有様が知られ、これまでに知られている構造の同形置換か、或は全く新しい構造であるかの問題も解決出来るわけである。この問題に関しては

H. Strunz⁴⁾ は葱臭石 $\text{Fe}[\text{AsO}_4|(\text{H}_2\text{O})_2]$ の格子定数を求める、これをノルベルグ石 $\text{Mg}_3[\text{SiO}_4|(\text{OH}, \text{F})_2]$ と比較して、両者とも偽六方対称で格子定数も軸をとりかえると相似した値になるので Isotypy が成立つと推論した。P. Kokkoros⁵⁾ は葱臭石の迴轉結晶写真及びワイセンベルグ写真をとり、格子定数 $a=8.92\text{A}$, $b=10.30\text{A}$, $c=10.01\text{A}$ を得、空間群を D_{2h}^{15} と決定し、密度を測定して單位格子内の化學式単位の数 $z=8$ を算出したが構造解析には至らなかつた。

著者の一人はこれらの研究と全く独立に木浦産の葱臭石について單位格子の大きさ、空間群を決定し、P. Kokkoros と一致した結果を得た。⁶⁾

その後著者兩人により格子定数の確定、ならびに試験法による構造解析が行われ、構造の大要を明かにすることが出来た。

2. 試料及びX線迴折実験 葱臭石の色は暗緑色、帶綠褐色乃至褐色と記載されているが、我々の用いた木浦産の試料にもこれらの色のものがみられた。X線迴折実験には暗緑色、透明な結晶を選んで使用した。構造解析に当つて用いたX線迴折資料はW対陰極による

¹⁾ 仁田勇、桐山良一、櫻井帰一：第四十二回理化学生徒講演会にて発表(昭和17年)。

²⁾ 伊藤貞市、志賀武彦：*Mineral. Mag.*, 23, 130 (1932), 日本鑛物資料、第一卷、224頁。

³⁾ 伊藤貞市：本邦鑛物誌、第四卷、551頁。

⁴⁾ H. Strunz : *Z. Krist.*, 99, 513 (1938).

⁵⁾ P. Kokkoros : *Praktica*, 13, 337 (1938).

⁶⁾ 仁田勇、櫻井帰一：日本化学会第六十年会にて発表(昭和13年)。

各軸方向のラウエ写真、Mo $K\alpha$ 線による各軸のまわりの振動写真及び Fe $K\alpha$ 線による粉末写真である。

3. 単位格子及び空間群 Mo $K\alpha$ 線を用いて撮影した a , b , c 各軸のまわりの振動写真及び Fe $K\alpha$ 線による粉末写真から得られた格子定数は

$$a = 10.40 \text{ kX}, b = 8.94 \text{ kX}, c = 10.13 \text{ kX}$$

である。但し結晶軸のとり方は前述の結晶記載におけるものの a 軸と b 軸をとりかえてある。以下この新しい軸のとり方によることにする。反射の消滅則から対應空間群は $D_{2h}^{15}-Pbca$ 、密度の測定値 $3.29(20^\circ\text{C})$ から単位格子内の化学式単位の数は $z=8$ と決定された。単位格子内には 8As , 8Fe , 8O_I , 8O_{II} , 8O_{III} , 8O_{IV} , $8(\text{H}_2\text{O})_I$, $8(\text{H}_2\text{O})_{II}$ が含まれ、各原手は全て一般の同價位置を占め、各組の原子につき 3 個づつ合計 24 個の座標値の決定を必要とする。

4 構造の決定 構造決定に用いた反射強度資料は全て Mo $K\alpha$ 線による振動写真から得られたものであるが、 (hko) 型反射の一部はミクロフォトメーター

にかけて、フォトメーター曲線をとり、標準強度楔と比較して定量的強度測定を行い、他の反射は全て單に自測比較強度を求めるに止めた。

最初に重い原子 As と Fe の位置を決定するために比較的正確な強度値の得られた b 面の反射強度値を用いて b 軸に沿つた一次元の Patterson 函数を合成し、2 個の山から As-As, As-Fe, Fe-Fe の距離の b 成分を仮定し、高次の反射が説明出来る様に As と Fe の大体の位置を定めた。次いで AsO_4^{3-} イオンを近似的に正四面体と仮定し、低次の反射を説明し得る様な O 原子の位置を試験法により決定した。最後に H_2O 分子に対してその分子の大きさに基く空間的制限を考慮して妥当な位置を探し、反射強度を一層よく説明し得る様に座標値を決定した。この様にして得られた各原子の座標値は第 I 表に掲げた通りである。この座標値を用い約 160 個の反射について強度値を算出し実測強度と比較した結果は第 II 表及び第 III 表に掲げた通りであつて、大体満足すべき一致が見られ、これに得られた座標値の妥当であることを示している。尚強度計算に際して原子構造因子は Internationale Tabellen 揭載の値⁷⁾を使用し、吸収の補正是加えなかつた。

5. 結晶構造の記述及び検討 構造の c 面への投影を第 I 図に示す。又原子間距離を算出すると第 IV 表に掲げた値を得る。

AsO_4^{3-} イオンは僅かに歪んだ四面体を形成し、As-O 原子間距離の平均値 1.68 kX はこれまで解析された砒酸塩の構造において見出された値とよく一致している。 Fe^{3+} の配

第 I 表 原子座標値

Table I. Atomic parameter values

	As	Fe	O _I	O _{II}	O _{III}	O _{IV}	(H ₂ O) _I	(H ₂ O) _{II}
x	0.350	0.375	0.21	0.33	0.40	0.04	0.18	0.45
y	0.033	0.150	0.00	0.02	0.21	0.08	0.25	0.17
z	-0.133	0.183	-0.22	0.03	-0.17	0.30	0.13	0.57

第 II 表 (hko) 反射強度の実測値と計算値

Table II. Observed and calculated intensities for some (hko) reflections

hko	I_{obs}	I_{calcd}	hko	I_{obs}	I_{calcd}	hko	I_{obs}	I_{calcd}
020	48	56	2100	0.0	0.0	670	2	2
040	11	13	2110	0.4	0.4	680	0.8	0.1
060	15	16	2120	0.5	0.0	690	3	5
080	0.9	0.5	430	28	20	6100	1	0.8
0100	7	6	440	0.0	0.1	6110	0.0	0.0
0120	0.6	1.2	450	8	2	6120	0.7	0.0
220	17	17	60	11	7	820	0.0	0.0
230	26	26	490	1	3	840	2	4
240	12	17	4100	3	4	850	5	3
250	0.0	0.0	4110	0.5	0.7	860	0.7	2
260	0.7	0.5	4120	1	0.2	870	4	6
270	14	21	640	9	8	880	0.3	1
280	0.3	2	650	0.0	0.1	890	3	4
290	10	12	660	1	0.3			

⁷⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. II, S. 571-2.

第 III 表 反射強度の目測値と計算値
Table III. Observed and calculated intensities

<i>hkl</i>	<i>Iobs</i>	<i>Icalcd</i>									
200	m	13	304	nil	0.2	022	nil	0.2	123	s	29
400	vvs	116	404	m	22	023	vs	26	124	m	10
600	s	18	504	w	5	024	w	3	125	w	2
800	m	4	604	w	6	025	nil	0.0	126	m	7
1000	w	7	704	m	9	026	vw	0.2	127	w	0.5
002	vvs	87									
004	vs	48	804	vw	2	027	m	11	128	vw	0.1
006	s	21	904	vw	4	028	m	11	131	m	6
008	nil	0.0	1004	w	7	029	w	4	132	vw	0.6
0010	nil	0.2	106	s	15	0210	vw	2	133	m	3
210	vvs	100	206	vw	0.2	041	m	9	134	w	3
410	m	4	306	m	9	042	w	2	135	s	11
420	w	3	406	s	15	043	w	1	136	m	6
470	w	3	506	s	23	044	m	7	137	vw	2
480	vw	0.1	606	vw	0.5	045	s	13	142	s	15
610	m	15	706	nil	0.1	046	vw	1	152	s	14
620	m	15	806	w	5	047	nil	0.8	211	m	9
630	w	5	906	w	2	048	m	12	221	vw	2
810	vw	0.1	108	vw	0.0	049	vw	0.2	231	s	34
820	nil	0.0	208	w	3	061	s	20	241	m	5
830	w	3	308	nil	0.4	062	nil	0.6	222	nil	0.0
1010	vw	3	408	nil	0.0	063	vw	0.9	213	s	24
1020	w	7	508	vw	0.4	064	nil	0.0	215	s	16
102	m	8	608	w	5	065	m	14	232	nil	0.0
202	nil	0.2	708	nil	0.0	066	w	1	233	nil	0.3
302	nil	0.2	808	vw	0.7	111	vvs	122	242	nil	0.4
402	m	7	908	vvw	0.6	112	w	3	311	vs	59
502	m	4	1010	w	4	113	vs	47	321	nil	1
602	nil	0.2	2010	w	0.5	114	w	9	313	s	21
702	w	2	3010	w	2	115	w	4	333	vw	0.6
802	vw	3	4010	nil	0.0	116	m	8	334	nil	0.1
902	vw	11	5010	w	7	117	w	2	411	nil	1
104	w	0.4	6010	vw	0.7	121	s	19	444	w	5
204	w	2	021	vs	21	122	vs	79	555	vw	0.5

計算値は(210)の強度を100として表した。

第 IV 表 葱臭石における原子間距離 (kX)
Table IV. Interatomic distances in scorodite (kX)

AsO ₄ tetrahedron		O _{III} -O _{IV}	2.65	O _I -O _{IV}	2.82	Between different octahedra	
As-O _I	1.71	FeO ₄ (H ₂ O) ₂ octahedron		(H ₂ O) _I	2.93	(H ₂ O) _I -O _{II}	2.71
O _{II}	1.69	Fe-O _I	1.91	O _{II} -O _{IV}	2.78	O _{II}	2.60
O _{III}	1.68	O _{II}	1.97	(H ₂ O) _I	2.82	O _{III}	2.97
O _{IV}	1.63	O _{III}	2.00	(H ₂ O) _{II}	3.12	O _{IV}	2.74
O _I -O _{II}	2.80	O _{IV}	1.86	O _{III} -O _{IV}	2.80	(H ₂ O) _{II}	3.23
O _{III}	2.77	(H ₂ O) _I	2.24	(H ₂ O) _I	3.03	(H ₂ O) _{II} -O _{III}	2.68
O _{IV}	2.69	(H ₂ O) _{II}	2.15	(H ₂ O) _{II}	2.73	O _{IV}	3.19
O _{II} -O _{III}	2.71	O _I -O _{II}	2.57	O _{IV} -(H ₂ O) _{II}	2.82	O _{II} -O _{III}	3.10
O _{IV}	2.79	O _{III}	2.90	(H ₂ O) _I -(H ₂ O) _{II}	2.97	O _{IV}	2.71

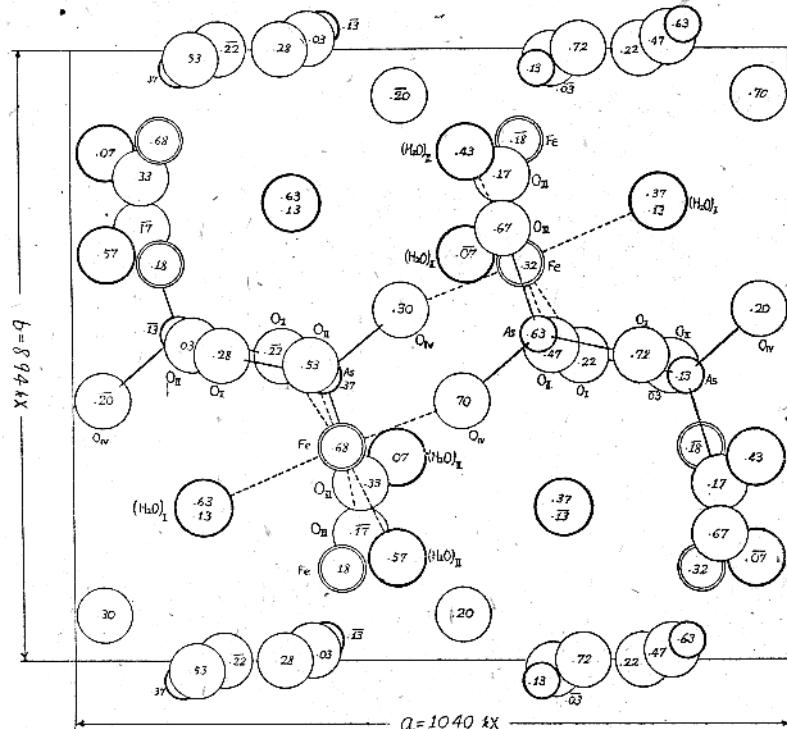
位数は6で2個の H_2O と各々4個の異なる AsO_4^{3-} イオンに属する4個のOに囲まれており、 $Fe-H_2O$ の平均距離 $2.20kX$ は $Fe-O$ の平均距離 $1.94kX$ に比べてかなり大きく、その配位の状況は一つの稜がきわめて大きく開いたOの四面体型配位の開いた穴へ2個の H_2O が位置して歪んだ八面体型配位を形成している。構造は $FeO_4(H_2O)_2$ 八面体と AsO_4 四面体がそのOの頂点を共有して組立てられている。

鉱物学的記載の $d(120)$ 即ち新しい軸のとり方における(210)に平行な不完全劈開は第I図から明かなようにこの構造における結合の最も疎なる方向をきる面上平行に存在しており、構造の上から了解される。

この構造における水分子の排列をみると、 $(H_2O)_1$ はc軸の方向に管状に入りこんでいるのが認められる。この水分子と周囲のO原子の充填の模様を考察すると、 $(H_2O)_1$ は比較的容易に結晶より脱出することが出来ると考えられる。

終に臨み、本研究に当つて終始御指導を賜つた仁田勇教授、渡辺得之助教授、有益な助言を賜つた東京大学伊藤貞市教授、並びに貴重な試料を戴いた櫻井欣一氏に厚く謝意を表する。尙本研究の費用の一部は文部省科学研究費に仰いだことを附記する。

(大阪大学理学部化学教室)



第I図 構造のc面投影 数字は各原子のz座標値を表す

Fig. I. Projection of the structure on the c-face.

Numbers give the z-parameters of the atoms.

(132頁より)

化ウラニル (W. Zachariasen), 粘土礦物 (W. F. Bradley), $Au Cu_3$ (H. Lipson) アニリン臭化水素化物 (仁田・渡辺・田口), 二三の分子性結晶 (H. M. Powell) に就いて報告された。結晶内分子又は基の回轉に関する問題では NaCN 及び KCN に関する理論 (永宮・松原), $NaNO_3$ 及び NaCN (L. A. Siegel), アルカリ土類炭酸塩 (T. T. Lander), 柔軟性結晶 (仁田・渡辺・小山) がある。就れも興味ある問題で理論家によつて種々論議された模様である。

5. 強誘電物質、結晶成長

チタン酸バリウムに関しては5つの論文 (E. Arm-

strong; H. F. Kay, R. G. Rhodes; B. T. Mathias, G. C. Danielsorn, F. W. Forsdergh Jr.) の中 Mathias 及び Danielson は single domain からなる単結晶を作製してその性質を報告して注意をひいた。この外磷酸水素カリ、磷酸水素アムモニウム混晶 (仁田・相山・灰佐) に就いて報告された。水晶の合成に関しては2つの論文 (D. Hale; W. A. Wooster, N. Wooster) が報告されたが水晶の合成も実用の域に達したもの如く、この問題は特に一般の興味をひいた。Newsweek 32, No. 7 34 (1948.)

以上は筆者の興味ある問題に偏した傾があるが大会の大体の模様をお知らせする。次回の総会には我國よりもより多数の論文が送られる事を祈つて懇筆する。(渡辺)

蟻酸ストロンチウムの結晶構造*

仁 田 勇 齊 藤 喜 彦

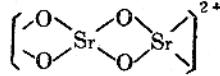
(昭和23年6月15日受領)

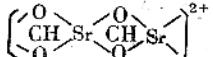
The Crystal Structure of Anhydrous Strontium Formate.

Isamu NITTA and Yoshihiko SAITO, Chemical Laboratory Osaka University

The crystal structure of orthorhombic anhydrous strontium formate $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$ was investigated by the method of X-ray Fourier analysis. Oscillation-rotation photographs were taken with filtered $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ radiation around each of the three principal axes, the dimensions of the unit cell and the space group being, $a=6.860 \text{ kX}$, $b=8.730 \text{ kX}$, $c=7.253 \text{ kX}$ (at 20°C), $D^4_3-P2_12_12_1$, $z=4$. All the atoms are on the general positions: xyz ; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; $-x, -y, \frac{1}{2}+z$. By using the Patterson functions and the Fourier series projections of the electron density the atomic parameters were obtained, their final adjustment being made by intensity calculations:

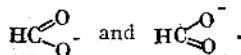
	Sr	O _I	O _{II}	O _{III}	O _{IV}	C _I	C _{II}
x	0	0.145	0.384	0.268	0.130	0.245	0.132
y	0.0915	0.154	0.330	0.235	0.370	0.260	0.303
z	0	0.358	0.350	0.828	0.057	0.420	0.906

The structure determined may be described as consisting of chains  parallel to the c -axis which are bound laterally through the formate ions and the ones

 parallel to the a -axis, both chains forming a compact spacial network together. Two types of the linkage of the formate ions were found as shown in Fig. 3a and b. The former was found in the crystal structure of sodium formate by Zachariasen and of calcium formate by one of the authors (Nitta) and Osaki. The strontium ion is surrounded by eleven oxygen atoms, three of them being rather far apart, each oxygen atom is shared by two, three or four strontium ions, and the Pauling's rule concerning the stability of ionic crystals was found to hold in its extended form. The shape and size of formate ions were found to be;

HCOO(I)	$1.26 \pm 0.03 \text{ kX}$	$1.24 \pm 0.03 \text{ kX}$	$126^\circ \pm 4^\circ$
HCOO(II)	$1.25 \pm 0.03 \text{ kX}$	$1.25 \pm 0.03 \text{ kX}$	$127^\circ \pm 4^\circ$

That the two C-O distances in each HCOO radical are practically equal suggests almost complete resonance between the two valence bond structures,



* 仁田勇:理研彙報 6, 377 (昭2. 1927) 及び次頁注(1)の続報; 昭和22年4月4日 日本化学会第六十九年会にて講演。

⁽¹⁾ I. 序説 前報に於て述べた様に脂肪酸塩類の結晶構造は解析せられた例が少なく、専門家のものに就て解析を行うことが難ましい。そこで著者の一人が前に採り上げたことのある斜方晶系に属する硫酸塩中硫酸ストロンチウム無水物結晶に就いて更に解析を進めた。この結晶はその結晶対称の性質より予想される様に圧電気現象の存在が認められ、この方面的研究も当研究室に於て行われて居るので、原子的構造と電気分極との関係についても何等かの基礎的知識を得ることを目的とした。

II. 試料 市販の硫酸及び炭酸ストロンチウムより製造し、水から再結晶した。常温で結晶させると二水化物結晶 $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が得られるので、72°C以上の恒温槽中で水溶液を徐々に蒸発させて得られる一辺の長さ数mmの小結晶を用いた。結晶生成の最適温度は 85°C であった。

III. 実験 Ni 箔にて滌光した銅の $K\alpha$ 線を用いて、それぞれ三つの主軸の周囲の回転振動写真を撮影した。試料は上述の小結晶で面反射の方法に依つた。写真フィルムの強度測定は、理研製B型ミクロフォトメーターによる方法及び標準濃淡模に依る目測法併用した。測定された原子網面の反射強度より、次式に従つて各原子網面の構造因子を求めた。

$$I = k \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} |F|^2,$$

I は吸收その他の補正を施した回折線の強度

k は比例常数である。⁽²⁾

IV. 構造決定の大要 單位格子の大きさ、空間群等に就いては以前の結果を確認した。⁽³⁾

$a=6.860\text{kX}$, $b=8.730\text{kX}$, $c=7.253\text{kX}$. (20°C);

$D_2^4 - P2_12_12_1$, $z=4$, 実測密度 = 2.693 ($z=4$ としての計算値 = 2.705)

従つて各原子は次の一般同價位置を占める。

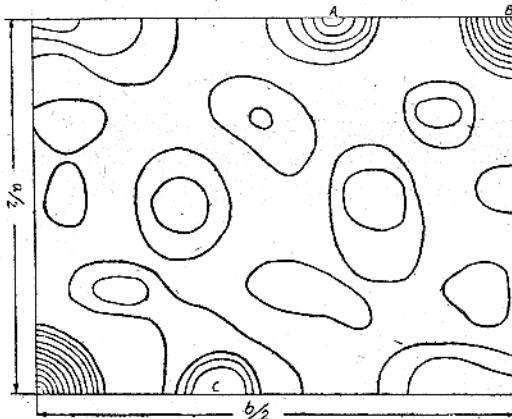
$xyz; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; -x, -y, \frac{1}{2}+z$.

単位格子内には 4箇の化学単位 $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$ が含まれるから、4Sr, 4(HCl), 4(HCl), 4O₁, 4O_{II}, 4O_{III}, 4O_{IV} に就いて夫々 3箇づつ計 21箇のパラメーターを定めなければならない。

さて面指数が (hkl) なる型の面は $h+k+l=2n$, $(hk0)$ は $h+k=2n$, $(0kl)$ は $k+l=2n$, $(h0l)$ は $h=2n$, $l=2n$, (但し n は整数) のものが比較的大きい反射強

度を有し、又数多く観測され、この條件を満足しない面の反射は比較的弱いか又は観測されなかつた。この事實より X線散射強度の最も大きいストロンチウム原子は $D_2^4 - P2_12_12_1$ をその部分群として含む様な、より高い対称の空間群に属する同價点を大体占めるものと予想される。これからストロンチウム原子の座標は大体 $(0y0)$ で與えられ、ストロンチウムのみの配列は $D_{2h}^{28} - Imma$ (或いは $C_{2h}^{22} - Ima$) の対称を有するものと考えられる。

観測した F の値を用いて、二次元パターソン函数 $P(x, y) = \sum_{hk} F_{hk0} \cos 2\pi(hx + ky)$, また更に $P(y, z)$, $P(x, z)$ を合成した。その一例として $P(x, y)$ を第 1 図に



第 1 図 $P(x, y)$

Fig. 1 $P(x, y)$

示す。図中 A, B, C で示した山は $\text{Sr}-\text{Sr}$ ヴェクトルに依るもので、他の山は $\text{Sr}-\text{O}$, $\text{Sr}-\text{C}$ 等の原子間ヴェクトルに帰せられるべきものである。これ等よりストロンチウム原子の座標は前述の予想通り $x=0, z=0$ 且つ $y=0.0915$ なることを知つた。

さて各軸面の構造因子を計算するとき座標の原点を投影面に於ける対称の中心に一致させれば、次の様な表現になる。

$$F_{hkl} = 4 \sum_i f_i \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \quad (h+k=2n) \\ = -4 \sum_i f_i \sin 2\pi h x \sin 2\pi k y \quad (h+k=2n+1)$$

F_{0kl} , F_{h0l} も同様な式になる。

先づストロンチウム原子の座標値のみを用いて、 F の値を計算し、 F の符号の確定したもののみで電子密度投影図 $\rho(x, y)$ と $\rho(y, z)$ を合成した。これ等と $P(x, y)$, $P(y, z)$ を比較して酸素原子の位置を推定し、これに基づいて再び前よりも一層正確な F の値を計算した。この値を用いて又 $\rho(x, y)$, $\rho(y, z)$ を求めた。頃次この操作を繰り返して数回行つたら、大凡妥当な電

(1) 仁田勇, 大崎健次: X線5, 37(昭23, 1948).

(2) 化学実験学, 第一部, 物理化学V, 634.

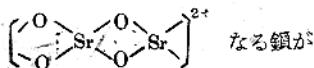
(3) 仁田: 前出.

子密度投影図を得たので、各原子の位置は大凡決定された。軸長の関係上 CuK 線で行つた実験のみでは、F の観測値が十分多くなく、又強度の大なる反射の測定に困難があつたので、電子密度投影図のみから原子の座標値を求めず、最後の調節には試験法を併用した。その結果を第1表に示す。各原子間距離は第2表に掲げた。かくして求め得た結晶構造の(001)面への投影図を第2図に示した。第3表に構造因子の計算値と実測値を比較して掲げた。

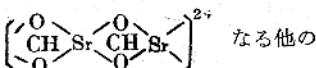
V. 結果の考察

1) 先づ重金属原子のみを考えると、それ等は稍歪んだダイアモンド型格子の上に配列して居る。原子間距離は第2表に示してある。

2) 構造の大要是次の様に説明出来る。c軸方向に平行に



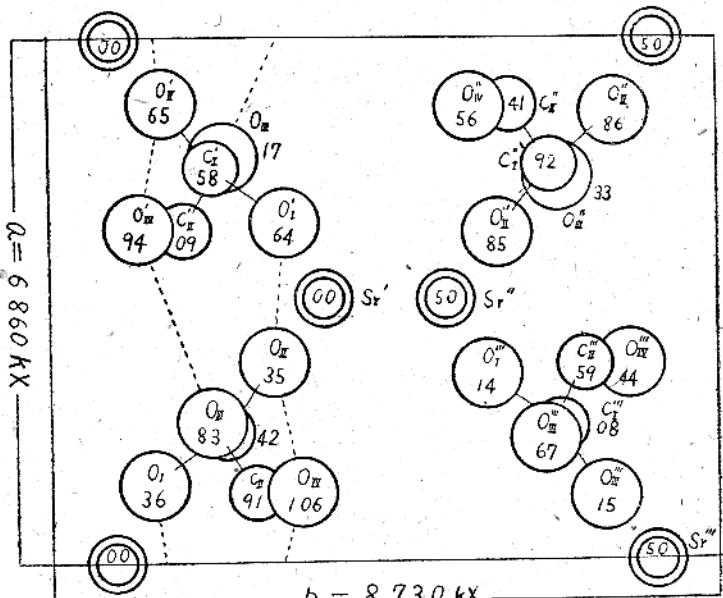
見られ、各原子はc軸に平行な二回螺旋軸の近傍にあつて、鎖はその周囲に出来て居る。かかる鎖は単位格子内に2本あつて、硫酸イオンがこれ等を水平方向に結合して居る。もう一つa軸に平行な



鎖が単位格子内に2本存在する。こ

第1表 各原子の座標値
Table 1. Atomic Parameters.

	x	y	z
Sr	0	0.0915	0
O _I	0.145	0.154	0.358
O _{II}	0.384	0.330	0.350
O _{III}	0.268	0.235	0.828
O _{IV}	0.130	0.370	0.057
C _I	0.245	0.260	0.420
C _{II}	0.132	0.303	0.906



第2図 (001) 面投影図

Fig. 2. Projection of the structure upon (001).

第2表 原子間距離 (kX)

Table 2. Interatomic Distances

中心原子	近隣原子	原子間距離	中心原子	近隣原子	原子間距離	中心原子	近隣原子	原子間距離
Sr''	Sr'	3.96	O _{IV} '''	O _{IV} '''	2.96	O _{III}	O _{IV} '	2.77
	Sr''	5.70		O _{IV} '''	2.24		C _I	2.98
	Sr	6.63		O _{IV} '''*	2.77		Sr	2.62
				O _{II}	3.26		Sr'	2.59
Sr'''	O _I '	2.59	O _{II}	Sr'	2.75	C _{II}	Sr''	4.68
	O _I '''	2.83		Sr''	2.65		C _{II}	1.25
	O _{II}	2.65		C _I	1.26		O _{III}	2.24
	O _{II} ''	2.75		O _I	2.24		O _{II}	2.77
	O _{III} ''	2.53		O _{III}	3.65		O _I	2.96
	O _{IV} ''	2.59		O _{IV}	2.77		C _I	2.98
	O _{IV} '''	2.53		O _I '	2.77		O _I	1.24
	O _{IV} '''	2.62		O _{IV} '''	3.26		O _{II}	1.26
O _{IV}	4.68		C _{II}			C _{II}		
	4.22							
O _{III}	O _{III} '	4.14	O _{III}	Sr*	2.53	C _{II}	O _{III}	1.25
	C _{II} ''	2.78		Sr''*	2.53		O _{IV}	1.25
	C _{II} '''	2.16		Sr''	4.22			
	O _{IV} ''			C _{II}	1.25			
O _{IV} '''	Sr''	2.59	O _{IV}	Sr'''	4.14	C _I	3.80	
	Sr'	2.83		C _{II}	1.25		Sr	2.16
	C _{II} '''	1.24		O _{IV}	2.24		Sr'	2.78

* は何れも近接する unit cell に属するものである

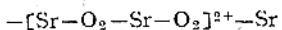
蟻酸ストロンチウムの結晶構造

第3表 構造因子の実測値と計算値(絶対値の±)
Table 3. Observed and Calculated F-values.

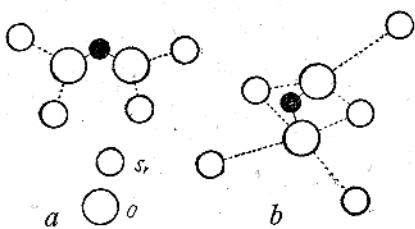
<i>hkl</i>	Fobs.	Fcalc.									
110	27.4	29.7	710	11.8	15.3	044	12.9	-14.4	058	4.6	-1.3
020	9.1	-7.2	650	-	-0.9	025	3.6	-2.8	0104	10.9	15.5
120	5.7	5.7	720	6.8	-3.2	062	15.3	20.6	101	3.8	4.0
200	16.7	20.2	190	-	-4.5	035	21.2	-18.3	102	5.8	1.8
210	7.6	-6.5	730	-	2.0	054	6.2	4.0	201	5.1	7.7
220	15.0	21.4	570	9.1	-10.7	063	3.3	2.9	202	27.0	30.0
130	6.9	-7.4	480	-	1.3	071	20.5	17.5	103	4.1	-7.3
230	2.8	-4.1	660	10.8	-12.8	006	21.5	24.3	301	5.5	-7.6
310	24.9	22.6	740	-	2.5	045	6.9	1.1	203	3.1	-2.3
040	16.4	-21.3	0100	6.7	10.7	016	2.2	-1.3	302	-	0.0
140	-	-1.5	1100	-	-0.4	072	2.2	3.5	104	3.8	-0.4
320	6.1	5.9	800	18.0	25.4	026	8.9	-7.1	401	-	-1.9
240	24.1	-22.3	750	12.0	-15.2	064	20.4	21.7	303	5.3	-0.1
330	-3.3	-2.3	580	-	2.0	036	-	-1.8	204	22.6	-25.9
400	19.4	17.0	810	5.1	-3.9	055	14.7	7.8	402	15.5	20.4
150	22.2	-21.8	2100	11.5	16.9	073	11.5	10.9	304	-	-0.4
410	-	1.6	670	-	-1.7	080	2.0	0.6	105	4.4	1.0
420	7.1	9.5	820	7.4	1.8	081	-	1.5	403	2.7	-3.7
240	6.0	-4.0	830	-	0.7	046	14.3	-11.5	501	4.5	-4.9
250	2.4	4.4	3100	-	0.2	082	6.3	-0.3	205	-	2.2
430	-	1.7	840	6.8	-10.8	065	5.2	4.2	502	-	-1.1
060	17.8	-18.2	680	3.2	-3.5	017	6.6	6.7	404	24.5	24.5
160	3.5	-0.5	1110	10.9	-16.8	027	4.3	-3.2	305	5.4	5.1
350	25.2	-22.4	011	18.0	19.6	074	7.0	4.4	503	2.0	-0.3
510	20.8	19.1	020	9.7	7.2	037	16.7	-14.7	106	4.9	2.3
440	8.4	3.9	021	-	-1.9	056	-	-0.3	206	17.6	19.3
260	19.8	-16.7	002	31.0	33.4	083	4.0	0.1	601	5.9	-4.9
520	-	-2.2	012	1.1	-2.5	091	14.9	-17.2	405	-	-0.6
530	-	2.1	022	8.3	-14.3	047	4.5	-3.7	504	-	1.1
360	2.3	0.8	031	32.4	-31.1	075	12.2	17.0	602	15.7	19.6
170	10.1	-10.9	013	16.2	19.5	084	6.4	0.6	306	2.2	3.0
450	-	-3.0	032	4.9	-1.1	092	-	-1.4	603	-	1.2
270	-	1.0	040	20.0	-21.3	066	18.1	14.9	107	1.4	0.4
540	6.5	1.5	023	-	-2.0	057	8.7	11.0	207	-	2.6
600	16.7	17.7	041	3.3	-1.9	018	3.8	-1.0	505	6.8	6.1
610	6.4	4.2	042	14.1	-20.1	093	13.7	-14.6	406	12.2	-18.4
460	25.8	-27.5	033	36.5	-31.9	028	8.3	-8.5	604	13.0	-18.3
620	8.2	11.1	004	16.8	14.4	085	4.3	1.6	701	1.7	-1.0
370	13.3	-14.7	014	1.0	-1.9	076	-	-0.1	307	3.5	4.5
080	1.0	0.6	051	8.1	7.2	0101	-	-1.4	108	2.6	-2.1
180	-	-0.1	024	16.3	-16.8	094	-	1.8	605	-	1.1
550	19.8	-20.2	043	3.9	1.3	0102	10.7	-15.1	208	15.0	-19.1
630	4.0	0.02	052	-	4.5	048	5.3	-13.7	308	4.9	-1.8
280	3.5	5.5	034	6.5	-1.0	0103	-	-2.2	407	-	1.7
640	15.3	-16.8	060	21.6	18.2	086	5.1	-2.0	801	-	-0.5
470	-	1.6	061	-	-1.3	077	12.6	16.4	802	12.0	-17.9
560	-	-1.0	015	9.1	14.3	095	10.6	-10.7	606	12.3	16.2
380	-	-0.2	053	-	2.1	019	5.9	8.0	408	15.8	13.8

れも a 軸に平行な二回螺旋軸の操作を受けて出来たものである。この中前者の型は $\text{Na}(\text{HCOO})$ 及び $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ の構造に於ても見出されて居る。これ等二種の鎮で緊密な空間格子が形作られて居る。 b 軸方向にはこの様な鎮は見られない。^{*}

3) 構造論的電同價でない二種の蟻酸イオンの結合の様式は夫々次の様である。一つは第3図 a の如きもので、これが c 軸方向に平行な



の鎖を水平に結合して居る。この様式は蟻酸ナトリウム及び蟻酸カルシウムに於て見出されて居る。他の蟻酸イオンは第3圖bの様な結合様式をして居る。酸

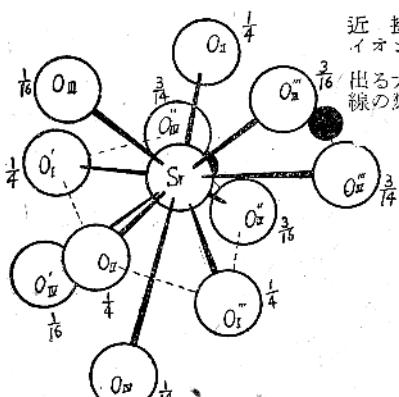


第3図 嵩酸イオンの結合様式

Fig. 3. Types of Binding through Formate Ions

素原子は各2箇のストロンチウム原子に近距離(2.53
kX, 2.62kX)で配位し、稍遠方から(4.68kX, 4.22
kX, 4.14kX)他の1箇又は2箇のストロンチウム原
子に配位して居る。

4) ストロンチウム原子の周囲には11箇の酸素原子が配位して居るが、その内8箇は近く、他の3箇は比較的遠方(上記)である。その状況は第4図に示してある。



第4図 Sr 原子の周囲の状況
Fig. 4. Co-ordination around
a Sr atom

* 最近この結晶について熱膨脹係数を実測した結果
は a , c , b 軸方向の主膨脹係数はこの順に小さくな
つて居る。

る。配位多面体の形は不規則で対称が低い。このことと圧電気的性質とには、何等かの関連が予想される。又磷酸カルシウム結晶に於てはカルシウムイオンの配位数は8であつたが、それよりイオン半径の大きなストロンチウムイオンに就いて、11なる配位数は妥当と考えられる。^{*} 磷酸イオンの酸素原子が他の磷酸イオンの酸素原子と殆んど接触して居ると考えられる距離に(2.77kX)ある場所は第2図中点線で示した部分である。この点線で示したベクトルは α 軸方向に最も大きい成分を有し、 β 軸方向がこれにつぎ、 γ 軸方向には成分が最も少ない。下の註の様に、この大小がそれに相当する各主軸方向の熱膨脹係数の大小と一致して居る。一般にこの種の結晶の熱膨脹の異方性には種々の複雑な因子が関與して居ると思われるが、上の事実は陰イオンの接触も或る役割を演じて居ることを予想させる。

次にイオン性結晶構造の安定性に関する Pauling の概律が成立するかどうか考えて見る。11箇の酸素原子は二群に別けられ 8 箇は近く、他の 3 箇は稍遠方から配位して居るから、これ等の酸素原子を全部同等に考えることは妥当でない。そこで蠟酸カルシウムの場合と同様にストロンチウム原子より出る電気力線が各酸素原子に平等に配分されないで結合距離の二乗に反比例して配分されて居ると考える。この場合はその比は大約 3:1 になるので、各イオンに出入する電気力線の数は先々次の様になる。

(i) Sr イオン (荷電2) (第2図 Sr⁺⁺)

ii''	Oiii''	Oiii'''	Oiy''	Oiy'''	Oiii'	Oiii''	Oiy	合計
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{14}$	$\frac{3}{14}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{14}$	2
(ii)	Oiy	Oiy	(若重 = $\frac{1}{14}$)					

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

入る入様の数 4 + 4 = 2

(iii) O_{111} (荷電 $-\frac{1}{2}$)

$$\text{入る力線の数 } \frac{3}{16} + \frac{3}{16} + \frac{1}{16} + \frac{1}{16} = \frac{1}{2}$$

(iii) O_{IV} (荷電 $-\frac{1}{2}$)

$$\text{入る力線の数 } \frac{3}{14} + \frac{3}{14} + \frac{1}{14} = \frac{1}{2}$$

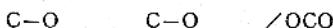
従つて Pauling の概念は不均等な配位を含む今の例の場合にも、この様な擴張せられた形に於いては嚴

* 現在知られて居る Sr 原子の酸素に対する配位数は 9, 12 等である。

⁴⁾ 仁田、大崎；前出

密に成立する。又 Sr 原子の配位数はこの考え方によると実質的には $8 + \frac{1}{3} \times 3 = 9$ とする方がよいかも知れぬ。^{*}

5) 硫酸イオンの形状は次表の如くなる。



$$\text{HCOO}_1 \quad 1.26 \pm 0.03 \text{kX} \quad 1.24 \pm 0.03 \text{kX} \quad 126^\circ \pm 4^\circ$$

$$\text{HCOO}_{11} \quad 1.25 \pm 0.03 \text{kX} \quad 1.25 \pm 0.03 \text{kX} \quad 127^\circ \pm 4^\circ$$

この様なパラメーターの多い構造で、しかも各原子網面の反射強度は殆んどストロンチウム原子の寄與により大勢が決定し、又ストロンチウム原子の寄與しない面は反射強度が比較的弱く、精密な強度測定が困難であるから原子間距離に高い精度は望み難い。併し少

くも硫酸二水化物結晶に見られる様な著しい差異が硫酸イオン内の二つの炭素酸素原子間に認められなくて、硫酸イオン配置の非対称性にも拘らず、O-C-O の共鳴は完全であつて、Pauling⁵⁾の考え方を支持する様に思われる。

硫酸基とSrイオンの相互配置を考慮して見ると O-O 軸に対して、炭素原子は Sr 原子よりもべく遠ざかろうとする傾向が見られる。このことは水素原子の位置を直接 X 線的測定から求めることは出来ないが、C-H 結合と Sr イオン間にある反覆的な相互作用に對応するものと見られる。この状況は硫酸ナトリウム及び硫酸カルシウムに於ても認められる。

⁵⁾ L. Pauling : "The Nature of the Chemical Bond", 2nd Ed., (1940) P. 202; (同上訳) 小泉正夫:「化学結合論」 418.

* ionic strength と熱膨脹係数に関する Megaw の式 (H. D. Megaw: Z. Krist., 100, 58 (1939)) をこの様な異方性のある結晶に就いても成立すると仮定し、各主軸方向の熱膨脹係数を平均した値を使つて配位数を算出すると 9.0 となる。

〔研究報告〕

シクロヘキサンノル等軸結晶のX線散漫散射¹⁾

大阪大学理学部化学教室 小田 孝

Diffuse Scattering of X-Rays by Single Crystals of Cyclohexanol¹⁾

(昭和23年6月15日受領)

Tsutomu ODA, Chemical Institute, Osaka University

It has been shown^{2), 3)} that the crystal unit of cyclohexanol has the dimensions $a=8.81$ kX, $Z=4$ and the most probable space group O_h^5 -Fm3m, and that the molecules in the lattice have statistical orientations as in the case of cubic cyclohexane.⁴⁾ In the present paper further analysis of the crystal structure using mainly the characteristic diffuse scattering is given. The observed diffuse scattering may be classified into two sorts, the one rather circular and the other spot-like. As a first approximation, a calculation^{3), 4)} based on free rotations of molecules about centres of mass arranged at the lattice points accounted roughly for the circular haloes. In order to explain the diffuse spots, the correlation of mutual molecular orientations due to hydrogen bonds was taken into account. The average value $K'_{\Delta l}$ of $S_l \cdot S_{l'}^*$, where S_l is an instantaneous structure factor for the molecule at the lattice point R_l , depends upon the correlation of both molecules and upon $\Delta l = l - l'$. $K'_{\Delta l}$ with large value of Δl approaches $K' = |<S>_{AV}|^{1/2}$, the behaviour of both molecules being regarded as independent with each other. Thus the intensity of diffuse scattering may be given as the equation(5). We may assume that among molecular interactions, association due to the hydrogen bond would be by far the most predominant so that a given molecule would necessarily be associated with one of its neighbouring molecules. The possible orientations of each molecule may roughly be classified in the twelve kinds as represented by the arrows in Fig. 1. Using the probability values $w(m; \Delta l, m')$ that two molecules at the origin and at Δl take m -th and m' -th orientations at the same time, the intensity distribution of diffuse scattering was calculated by equations (5), (7) and (7'). The results account qualitatively for such diffuse spots as accompanied with the net planes (111) and (200), and the ones observed at the small scattering angles.

Further it was shown by equation (13) that the Fourier integral using the observed intensity of diffuse scattering of the crystals containing molecules of alike atoms as cyclohexanol or cyclohexane gave directly a sort of probability value, which means the difference between the average number in unit volume of the atoms in neighbouring molecules to be found at the end of a vector R from all the atoms of a given molecule and the one to be expected if the direct neighbours were assumed to behave like the distant molecules.

I. 緒言 前報に於て基又は分子の回転を含む結晶に就いて簡単の爲回転が独立に行われるとする仮定

に基いてX線散漫散射の計算を行つた。その結果は実際に観察せられる散漫散射の中の一見液体回折图形類

¹⁾ 本報文は日本化学会 第68年会（昭和21年10月於東京）日本物理学会物性論分科会（昭和22年11月於大阪）に於ける講演を基とする。The abstract of this paper was read before the 1st Congr. Internat.

Union Crystallogr. (1948). See the program p. 44.

²⁾ 小田、仁田：日化 64, 621 (1944).

³⁾ 小田：X線 4, 4号, 2 (1945).

⁴⁾ 小田：X線 5, 26 (1948).

似の部分を理解せしめる。他方それと密接な関係を以て現れる斑点状のものを含めて統一的に理解するには迴轉に関する分子相互間の関聯を考慮して散漫散射の強度式を計算する必要のある事を指摘して置いた。シクロヘキサン C₆H₁₂OH 等軸結晶の場合水素結合を仮定し、分子相互間に考えられる配向の相關関係を考慮せる計算を試みた所、観察結果の理解の上に近似を高めることができたと見受けられるので報告したい。

II. 分子迴轉を含む結晶の相關関係を考慮に入れたX線散射の計算

迴轉を含む結晶に依る散射X線の強度を上述の如き迴轉の相互関聯を考慮しつつ計算する事は前報第V節の所論に於ける係数 K_{b,l} の平均値 K_{b,l'} を検討し直すことに依り容易に爲されるであろう。

$$K_{b,l'} = \langle S_l S_{l'}^* \rangle_{AV} \dots \dots \dots (1)$$

$$\begin{aligned} S_l &= \sum_i f_i e^{ik(r - r_0, r_l, i)} \\ &= \sum_i f_i e^{2\pi(b \cdot r_l, i)} \dots \dots \dots (2)^* \end{aligned}$$

茲に $r_{l,i}$ は第 l 番目格子に属する分子の第 i 番目の原子が或る瞬間に占める位置をその格子原点より測つた位置ベクトルを意味する。 l, l' の異なる組合せによつて $K_{b,l'}$ は異なる値を示す。

i) $l=l'$ の場合,

$$\overline{K}_{b,l} = \langle S_l S_l^* \rangle_{AV} \dots \dots \dots (1_1)$$

であつて、各分子自体の散射強度の平均値を意味し、 l に無関係である。之を K^* と表すことにする。

ii) $l \neq l'$ の場合,

$$\overline{K}_{b,l'} = \langle S_l S_{l'}^* \rangle_{AV} \dots \dots \dots (1_2)$$

は両分子の相互関係、従つて $\Delta l = l' - l$ に依存する。之を $K'_{\Delta l}$ と記すことにする。

遠隔分子が互に独立と見られる場合、 $|\Delta l|$ 値の大なるものでは

$$K'_{\Delta l} \rightarrow K'$$

但し $K' = \langle S_l \rangle_{AV} \langle S_{l'}^* \rangle_{AV} = |\langle S_l \rangle_{AV}|^2$ (1₃) なるものとする。

之等に基いて平均強度 \bar{I} を次式で表わすことが出来る。

$$\bar{I} = I_1 + I_2 \dots \dots \dots (3)$$

$$I_1 = K' \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{l'=0}^{N-1} e^{2\pi i(b \cdot R_l - R_{l'})} \dots \dots (4)$$

$$I_2 = N \{ (K^* - K') + \sum_{\Delta l \neq 0} (K'_{\Delta l} - K') e^{2\pi i(b \cdot R_{\Delta l})} \} \quad (5)$$

I_1 が Laue 効果を與え、 I_2 が散漫散射に相当する。³⁾ の I_2 式を前報で得たものに比較すると前報のものは良く似た内容を以て本報(3)式の第1項として含まれ、

* $\frac{1}{2}(\sigma - \sigma_0)$ なるベクトルを b と記す。

第2項以下に当る指數函数の和が新しい興味を惹く証である。その各項の係数 ($K'_{\Delta l} - K'$) の内容が充分に明にせられない内には加算の結果に対し容易なる結論を下し得ない。然し乍ら $R_{\Delta l}$ がこの結晶の一つの格子原点を原点とする他の格子原点の位置ベクトルであるから各々の指數函数が b の変化に対し、逆格子空間と同一周期を以て変化する。 $K'_{\Delta l} - K'$ が夫々比較的緩徐な変化を爲すとせば、(5)式の第2項に当る加算値も亦ほほ上述のものに近い周期的変化を示し、斑点状散漫散射を説明する可能性が推察せられる。⁵⁾

III シクロヘキサン等軸結晶への應用

この結晶の場合元にも述べた様に分子間に瞬間に水素結合を作るものと假定すると之は分子間の相互の配向を或程度制限することとなる。この場合(5)式の第1項に当る $K^* - K'$ は b の変化に対し比較的緩漫な変化を示すに過ぎぬから前報の自由迴轉假定の場合の計算値をそのまま近似的に採用することとし、主として第2項の効果を計算する。同項の $K'_{\Delta l}, K'$ を異なる分子の酸素・酸素原子間、酸素・炭素原子間、炭素・炭素原子間の干渉効果に別けて考える。

$$K'_{\Delta l} = K'_{\Delta l}(O \sim O) + K'_{\Delta l}(O \sim C) + K'_{\Delta l}(C \sim C)$$

$$K' = K'(O \sim O) + K'(O \sim C) + K'(C \sim C)$$

$$K'_{\Delta l} - K' = \{ K'_{\Delta l}(O \sim O) - K'(O \sim O) \}$$

$$+ \{ K'_{\Delta l}(O \sim C) - K'(O \sim C) \}$$

$$+ \{ K'_{\Delta l}(C \sim C) - K'(C \sim C) \}$$

本計算では後に述べる理由に基き近似的に

$$K'_{\Delta l}(C \sim C) = K'(C \sim C)$$

なりとし、主として酸素・酸素原子間干渉並びに酸素原子に直接結合せる炭素原子と酸素原子間干渉のみを考慮する。かかる近似計算に依つても第2項の加算を含む I_2 式に依る計算が先に述べた様な観察せられる散漫散射の複雑な強度分布を説明し得るかを検討しようと試みた。それで先づ $K'(O \sim O)$ の計算の説明から始めたい。分子迴轉の様相が明かであつて、酸素原子の探り得る位置とその存在の確率が知られる場合、その m 番目の位置を分子の属する格子原点より測つて r_m とし、その存在確率を $p(m)$ で表せば

$$\langle S(O) \rangle_{AV} = f_0 \sum_m p(m) e^{2\pi i(b \cdot r_m)} **$$

なる故、(1₃)式に依り

$$K'(O \sim O) = f_0 \sum_m \sum_{m'} w(m; m') e^{2\pi i(b \cdot r_m - r_{m'})} \quad (6_3)$$

$$\text{但し } w(m; m') = p(m) \times p(m')$$

⁵⁾ 別に松原武生氏に依りかかる分子迴轉を含む結晶のX線散漫散射を理論的に一般化して論ずることが爲された(本誌5卷3.4号(1948))ことを附記する。

^{**} 嚴密には積分の形で與へられべきであるが、

に依り與へられる。

之に対して近傍二分子間に於ては

$$K'_{\Delta l}(O \sim O) = f_0^2 \sum_m \sum_{m'} w(m; \Delta l, m') e^{2\pi i(b, r_m - r_{m'})} \quad (6)$$

であつて、格子原点 O と Δl にある二分子の酸素原子が夫々区割 m と m' とに同時に見出される確率に相当する $w(m; \Delta l, m')$ は両分子乃至酸素原子の挙措の相關関係、従つて Δl に依存する。但し Δl の各値に就いて

$$\sum_m \sum_{m'} w(m; \Delta l, m') = 1$$

が考えられる。又 $|\Delta l|$ 値が大なる場合

$$w(m; \Delta l, m') \rightarrow w(m; m')$$

なることは前節に述べた通りである。之等の関係を用いて

$$K'_{\Delta l}(O \sim O) - K'(O \sim O) = f_0^2 \sum_m \sum_{m'} w'(m; \Delta l, m') e^{2\pi i(b, r_m - r_{m'})} \quad (7)$$

従つて

$$\{K'_{\Delta l}(O \sim O) - K'(O \sim O)\} e^{2\pi i(b, -R_{\Delta l})} = f_0^2 \sum_m \sum_{m'} w'(m; \Delta l, m') e^{2\pi i(b, r_m - r_{m'} - R_{\Delta l})} \quad (8)$$

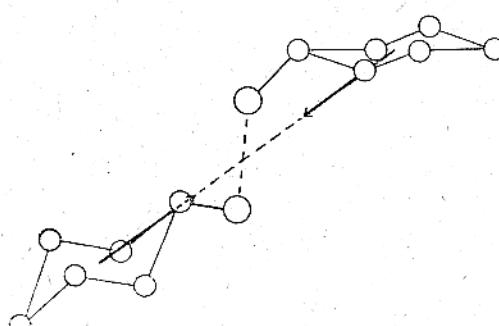
但し $w'(m; \Delta l, m') = w(m; \Delta l, m') - w(m; m')$ (9) と書くことが出来る。猶

$$\sum_m \sum_{m'} w'(m; \Delta l, m') = 0$$

なる事は明である。

以上により区割 m, m' の組合せに就き $w(m; m')$ 及び $w(m; \Delta l, m')$ 從つて $w'(m; \Delta l, m')$ が知られる場合 (5) 式に依る計算が可能となる。

各分子が隣接する12個の分子の何れか一つと等しい確率を以て必ず一対の水素結合を生ずるものと假定する。格子点より水素結合の中心方向に向うベクトルを考えると12種の型が可能である(第1図)。分子方位に関して酸素原子並びにそれに直接結合せる炭素原子



第1図 Fig. 1

Mutual orientation of neighbouring molecules bound by the temporary hydrogen bond. The small circles represent the carbon atoms, and the large ones the oxygen atoms.

の格子点より見たる方位に着目し、それ等の可能なるものを考慮すると上述の12種に依つて代表せられる群に大別せられる。この事実に基いて一酸素原子の可能な位置を近似的に $xxo, oxx, xo\bar{x}, \bar{x}xo, o\bar{x}\bar{x}, x\bar{o}\bar{x}, x\bar{x}o$ …等12個の点で代表し、之に番号 1, 2, 3, …, 12 を附し、存在確率を

$$p(m) = \frac{1}{12} \quad m=1, 2, 3, \dots, 12$$

とする。従つて

$$w(m; m') = \frac{1}{12} \times \frac{1}{12}$$

である。この場合明に

$$\sum_m \sum_{m'} w(m; m') = 1$$

が成立する。

次に近傍二分子間の配向の相關関係を検討して $w(m; \Delta l, m')$ 値を定める。その際先の假定に基いて、結合状態に在る隣接二分子は両分子若しくはその一つに隣接する第3分子と同時に水素結合を作る余地が無く従つてその第3分子は他の隣接分子のいづれか一つを撰んでそれと水素結合を作る。非結合状態に在る隣接する二分子は夫々その互に異なる他の隣接分子を一つ宛撰んでそれと結合する事に留意する。原点分子に最も近い分子を第2図の如く $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_{12}$ と名付ける。面心立方格子に依ればそれ等の重心の座標値は

$$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \dots, -\frac{1}{2} 0 -\frac{1}{2}$$

等に當る。原点分子と例へば α_3 分子に着目すると原点分子の酸素原子が区割3に在る(その確率は $\frac{1}{12}$)時、酸素原子 α_3 は必ず区割12に在つて両原子は水素結合を作るとした。従つて

$$w(3; \alpha_3, 12) = \frac{1}{12} \times 1$$

之に対し

$$w(3; \alpha_3, m') = 0 \quad \text{但し } m' \neq 12.$$

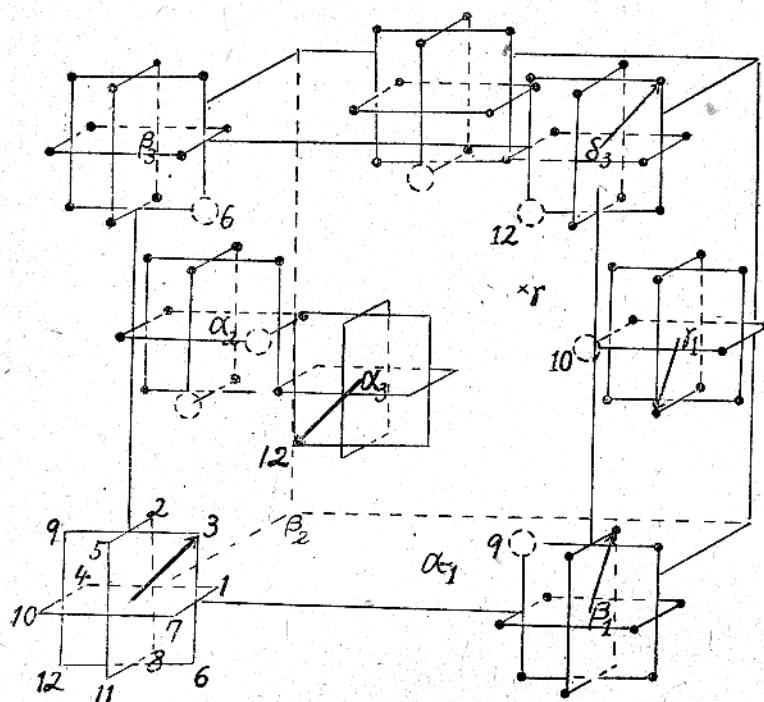
同様に

$$w(m; \alpha_3, 12) = 0 \quad \text{但し } m \neq 3.$$

他方 $m=3, m'=12$ を除く他の1組の区割の各々に酸素原子を同時に見出す確率は夫々 $\frac{1}{12} \times \frac{1}{11}$ と近似的に考える。則ち

$$w(m; \alpha_1, m') = \frac{1}{12} \times \frac{1}{11} \quad \text{但し } m \neq 3, m' \neq 12.$$

次に近いものに $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_6; \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_{12}; \delta_1, \delta_2, \dots, \delta_{12}$ がある。之等3種の分子重心の座標値は面心立方格子に依る時夫々 $100, 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 110$ 型に當る。之等の格子点に在る分子の原点分子に対する関係は前記 α 型分子を介して隣ることに在る。図の β_1 に就いて云えば例えれば $\alpha_1, \alpha_3, \alpha_6, \alpha_7$ の如きであ



第2図 Fig. 2

An example of instantaneous orientations of molecules. The molecule at the origin and the one at $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ (α_3) make a hydrogen bond whereas $\beta_1, \gamma_1, \delta_3$ etc. are not bound to α_3 by such a bond.

る。原点に在る分子の酸素原子が 3 に在る時、 β_1 の酸素原子は同時に 9 に在り得ないで他の 11 個の何れか

1つに在つて他分子と水素結合を作る。則ち

$$w(3; \beta_1, 9) = 0$$

之に対し $w(3; \beta_1, m') = \frac{1}{12} \times \frac{1}{11}$ 但し $m' \neq 9$ と見做す。よく似た関係を以て

$$w(m; \beta_1, 9) = \frac{1}{12} \times \frac{1}{11} \text{ 但し } m \neq 3$$

と近似し、更に β_1 の場合この種の介在 α 型分子が 4 個あることに着目して

$$w(m; \beta_1, m') = \frac{1 - \frac{1}{11}}{12} \times \frac{1}{12 - P} \text{ 但し } m \neq 1, 3, 6, 7 \\ m' \neq 4, 9, 12, 10$$

茲に $P = 4$

この様な考え方を骨格を構成する炭素原子中酸素原子に直接結合せる炭素原子と他分子に属する酸素原子との間にも考えることが出来る。計算に際しベラメターラ ϵ を 0.15 として見た。尙直接結合状態に在る一対の酸素原子（第 1 図）間の干渉はその相互の擧措が次に述べる様にやや特異な点を注意して別の近似計算に依つた。第 1 図にも示される如く結合状態に在る一

対の酸素原子は相対距離 2.8kX を保持し乍ら、その方向は隣接格子点を結ぶ方向を中心としてそれよりかなりの角範囲に亘つて偏倚する事が可能であり、従つて 12 種の對全体の平均に於ける O—O 軸（結合酸素軸）の分布は球対称に近いと見る事が近似的に許されるとして結合状態に於ける酸素原子間干渉効果を分子当たり⁶⁾

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin X l_{o-o}}{X l_{o-o}}$$

$$\text{但し } X = (4\pi/\lambda) \sin \frac{\chi}{2},$$

$l_{o-o} = 2.8kX$, χ : 散射角
で表して見たことを附記して置く。

他方骨格の方位は結合分子間に於ては相互に多くの方位が許されることが考えられ、且つその対称をも考慮して一般に

$$K'_{\Delta i} (C \sim C) \approx K' (C \sim C)$$

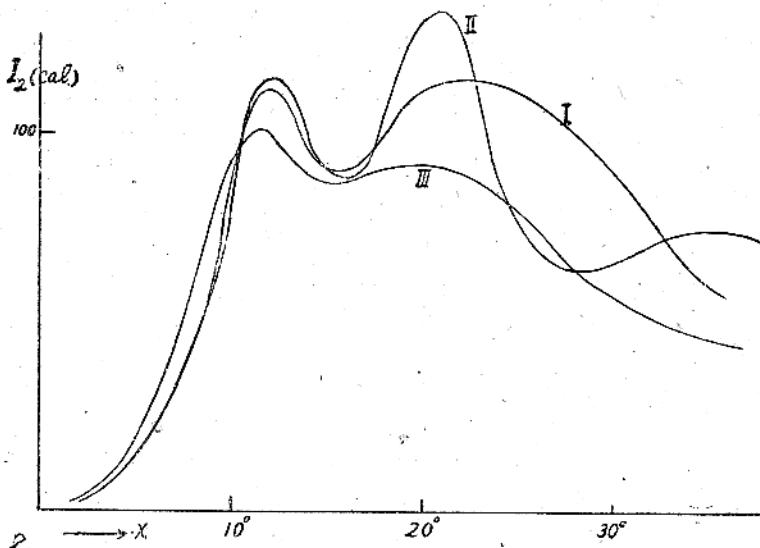
なるものと考え、骨格炭素原子群間干渉に基く散漫散射を計算から省略して置く。

III 計算値と観測との比較

銅を対陰極に据び、白色 X 線或は Ni 箔を濾光板に用いて得た単色 X 線を結晶の種々の方向に入射せしめて散漫散射を観察した。前報に記した様に一見液体回折图形類似の特徴ある散漫散射が認められ、その周上に前者と密接な強度分布関係を以て (200), (111) 型網面に附隨すると見られる顯著な斑点状のものも現れる。いはば逆格子空間内の‘重み’の密度が 200, 111 型逆格子点の周囲で濃厚であるだけで無く、それ等を包む球殻内に廣く擴がつて分布して居ると云う事が出来る。次に述べる様に計算値はこの観察結果と良き一致を示す傾向にある。第 3 図の計算曲線は結晶の [001] 軸を垂直に立て入射 X 線の方向を

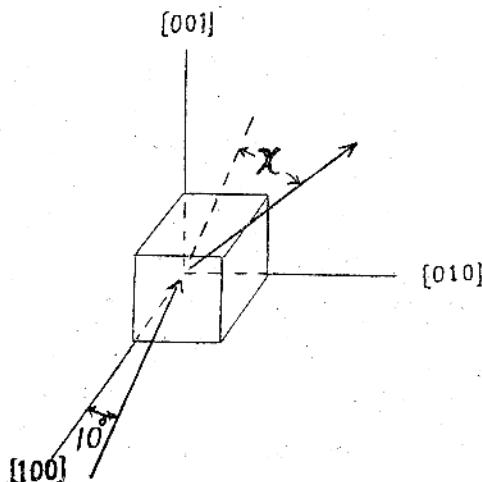
- i) [100] に平行ならしめた場合
- ii) [100] 軸に対し 10° 傾斜せしめた場合
- iii) [110] 軸に平行ならしめた場合

⁶⁾ 仁田、渡辺：Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 28, 277 (1936).



第3図 a Fig. 3 a

Calculated intensity distributions of diffuse scattering of X-rays for directions lying in (001) plane. Curve I shows the distribution of intensity when the incident beams ($Cu K\alpha$) are parallel to [100] axis, curve II that when the beams make an angle of 10 degrees with the [100] axis as shown in Fig. 3b. Curve III is that when the beams are parallel to [110] axis. X is the angle of scattering.



第3図 b Fig. 3 b

何れも (001) 面に平行な各方向の散漫散射の強度を計算した結果を示す。但し ii) の場合計算の散射方向は入射線に対し第3図 b に示された側を考える。

$Cu K\alpha$ に対する反射球は ii) の場合 020 逆格子点に甚だ近接し、i) においてやや離れ、iii) に於て最も遠ざかる。計算曲線が何れも散射角 (20°) 近傍に極大を有し、その大きさ、鋭さが上述の順序に従つて減少

するのが見られるが、このことは観察結果と比較して興味深い。

即ち先づ ii) の場合に相当する実際の観察では散射角 20° 近傍則ち計算と一致する方向に鋭い強い斑点が現れる。その方向は丁度 (020) の Bragg 反射条件を満足する事を注意して置く。而して i) に相当する場合にも殆ど同じ方向に斑点状のものが現れる。但しその形狀は疎大にして強度は小さい。iii) に相当する場合には同方向にもはや斑点は認められず背景の円環状散漫散射の極大が認められるだけである。この様な事実の大略の傾向は計算結果と良き一致を示すものと言えよう。

次に計算曲線は小さな散射角を持つ散射の可能な事を示して居る。事実前報に記した様に iii) に相当する場合は δ 散射角 10° 近傍に斑点状のものが 4 個現れ、之等は円弧状に伸びて互に連絡して見える。計算曲線 iii) の散射角 10° 附近に極大のあることは上記の事柄と矛盾しないことが云える。

V 結果に就ての考察

以上に述べ來つた様にシクロヘキサノル等軸結晶の場合、水素結合に着目して迴轉に関し分子相互間の配向関係を考慮する計算が少くも從来のものに比し近似を一步高め得た事が明にせられたと思はれ、この様な見地より散漫散射を研究することがこの種の結晶の構造並びに諸性質の深き理解に重要な手懸りを與へる事が示唆せられて居ると考へられる。本報の議論を更に一層厳密に扱う事は尙今後の問題として残された點であるが、その爲には構造模型の詳細な検討や、加算を

7) 本計算の遂行中前記 5) の松原氏の理論以外に Zachariasen: *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, 213 (1945) に類似の問題が取上げられて居る事、又二次元格子の乱れと散漫散射に就いて S. B. Hendricks, E. Teller: *J. Chem. Phys.* 10, 147 (1942) の理論のあることを知つた。

△ ε 値の大なる範囲迄擴充する工夫等に俟つ。

この結晶が極めて柔軟性に富み、甚だ小なる融解エントロピーを持ち、液態類似の特異な諸性質を示すこと並びにそれがこの結晶の分子配列の統計的構造と密接な関係に在る事は既に前報に記した所である。^{3), 4)} White, Morgan⁵⁾ 等は融点下の相が液態におけるものに匹敵する高い透電恒数を持つことに基き分子回転の可能性を推察して居るが、その大なる原子偏極を説明する爲轉移点より高い温度でシクロヘキサン骨格が撓みやすい舟型構造を探るであろうと述べて居る。興味ある問題ではあるが、彼等の測定が幾分低い融点を示す試料に基いて居るので尙今後の精密な測定、研究に俟つべき事が考えられる。本報の計算では通常の椅子型構造に従つたことを附記する。又 Kelley の比熱測定¹⁰⁾ に依る研究で、この相が徐々に冷却せられると約 -10°C で轉移を起す。然るに急冷すると極めて低温迄過冷することが出来、かかる過冷却状態から溫度上昇の方向に比熱を測定して行くと -120°C 位の溫度で恰もガラス質に見られる様な比熱曲線の異常を示すことが認められて居る。この事柄に就いて説明は充分に爲されて居ないが、分子の構造の複雑な事が窺われる。低温に於ける散漫散射の様子を検べることも望ましい。從つて理論的にはこの物質の状態を溫度の函数として表し、それに基いて散漫散射を論ずることが望まれる。茲では上記の問題と関聯して溫度降下の影響に就き次の如き補足的考察を加えて置こう。溫度の降下した場合には之迄特に注目し來つた水素結合力のみならず、ファンデルワールス力に基いて骨格相互の配向の秩序性も亦増大するであろう。この様な状態下の散漫散射が如何なる傾向のものかは次に述べる様な一つの極端な近似模型に立脚して推察することが出来るであろう。則ちかかる状態は寧ろ個々に秩序正しい正常構造を持つ種々の大きさのいはば微結晶の群から構成せられると見ることが近似的に許される。さてその微結晶の構造が唯一種の低対称のものであつても統計的に多くの方位が許されるとせば平均に於いて母結晶の高対称が考えられる。かかる場合、 $n_1 \times n_2 \times n_3$ 個の単位格子(但し n_1, n_2, n_3 は夫々一定) より成る同じ大きさの微結晶等は平均に於て分子当たり次式に依

り表はされる散漫散射 I_2 を與える事が考えられる。即ち

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z \times n_1 \times n_2 \times n_3} [\langle SS^* \rangle_{AY} - \langle S \rangle_{AY}^* \langle S^* \rangle_{AY}] \\ & \times \frac{\sin^2 \pi n_1 (b, a'_1)}{\sin^2 \pi (b, a'_1)} \times \frac{\sin^2 \pi n_2 (b, a'_2)}{\sin^2 \pi (b, a'_2)} \\ & \times \frac{\sin^2 \pi n_3 (b, a'_3)}{\sin^2 \pi (b, a'_3)} \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

茲に S は微結晶の構造因子を表し、平均は許された向きについて行われる。 Z は単位格子に含まれる分子数である。この式はよく知られた廻折強度の函数を含み、微結晶群の格子 a'_1, a'_2, a'_3 に関する Laue の條件を満足する特定方向——従つて母結晶の Laue 條件が満される方向と密接な関係がある——を中心とする比較的観、散漫散射が現れる事を示す。

n_1 値等の大なるもの程鋭さを増大する働きがある。この結果は前節の計算結果に比すと更に顯著な散漫散射の異方性を表す点で注目すべく、前報で述べた様に(2334)個々の分子の独立迴轉を仮定する場合と並んで、いはば理論的両極端に立つ事が考えられる。

VI. 觀測値から直接確率値を求める事に就て¹²⁾

(7) 式を一般的に書くと

$$K'_{\Delta t} - K' = \sum_i \sum_{i'} \sum_m \sum_{m'} f_i f_{i'} w' \binom{i'}{m; \Delta t, m'} e^{2\pi i (b_{i, i'} m - i' m')} \quad (7')$$

茲に $w^i(m; \Delta l, m')$ は任意の分子 0 に属する第 i 番目原子と、その分子より Δl 距てた分子の i' 原子に就いて先に述べた様な内容を持つ w^i を考える訳である。次に $i' r_m - i' r_{m'} - R_{\Delta l}$ が上記の二原子を結ぶベクトル量なる事に着目し、更に Δl , φ なる記号で個々の原子を区別しないで番号 j を用いると

$$I_2 = N \{ (K^0 - K') + \sum_i^p \sum_j \sum_{R_{ij}} f_{ij} w^t(R_{ij}) e^{2\pi i(b, R_{ij})} \} \cdots (5')$$

と書ける。茲に \sum_i^p は分子を構成する総ての原子に亘って加算することを意味する。今本結晶に於ける如く同種若しくは類似の原子構造因子を持つ原子より成る

⁵⁾ シクロヘキサン C_6H_{12} 等軸結晶(4)参照)並びに dodecafluorocyclohexane C_6F_{12} 等軸結晶(Christoffer, Lingafelter, Cady: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2502 (1947))も類似の構造を持つ。

⁹⁾ White, Morgan: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2081 (1935).

¹⁶⁾ Kelley: *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1400 (1929).

11) 正常結晶の熱振動に基因する X 線散漫散射の強度の継続を近似的に理解する目的を以て W. H.

Bragg, Preston 等に依つて示された式と甚だ類似した形を持つことの興味あることを記しておく。例えば G. D. Preston: *Nature* 147, 467 (1941).

¹²⁾ この点に就き大崎健次氏並びに松原武生氏に有益な助言を賜つたことを謝す。

場合 $f_i f_j = f^2$ である。又ある大いさのベクトル R に等しい R_{ij} に着目せる次の加算

$$\sum_i \sum_j w'(R_{ij}) \dots \dots \dots \quad (12)$$

を考え、その密度を $W'(R)$ と記すと

$$I_2 = N \left\{ (K^0 - K') + f^2 \right\} W'(R) e^{2\pi i(b, R)} dV_R$$

が得られる。更に

$$\{I_2 - N(K^0 - K')\} / Nf^2 = i_2'(b),$$

と置き、フーリエ積分の定理を用いて

$$W'(R) = \int i_2'(b) e^{-2\pi i(b, R)} dV_b \dots \dots \quad (13)$$

が誘導せられる。

この結果は散漫散射 I_2 の観測強度値を求めて、
 $i_2'(b)$ を定め、それを適当に積分するとき $W'(R)$

値を直接求めることを示す。則ちこの種の結晶の構造を知る上に有力な手順りが與えられることを示して居る。¹³⁾ 本報文を終るに際し一言附記する次第である。

終りに臨み終始御懇意な御指導を給つた本学教授仁田勇、渡辺得之助両博士並びに興味を寄せられた永宮健次博士を始めとし、研究室の各位に厚く謝意を表する。尙東北大学教授神田英蔵博士並びに早坂武治氏には研究の御便宜を給つたことを記し御礼申上げる。

¹³⁾ 他に Wilcinsky : *J. App. Phys.*, 15, 806 (1944); Zachariasen : *Phys. Rev.* 72, (1947). を参照せられたい。

X線懇談会電子回折研究会連合講演会記

昭和24年4月27日 東大理学部化学教室に於て、X線懇談会及び電子回折研究会の聯合講演会が行はれた。当日は相応の雨天であつたが、物理学会と並行して行はれた爲、全國各地から会员多数が上京して居たので、約百二三十名の出席者があつて仲々の盛会であつた。

当日は午前十時から午後五時頃迄講演があり、晝食時には電子回折研究会の総会が開かれた。その際の講演題名及び内容の概略は次の様であつた。

1) 三宅靜雄氏 我が國に於ける電子回折研究の現状に就いて (1時間)

氣体に依る電子回折を除く我が國の電子回折研究の現状に就て、戦時中より戦後現在に至る迄の期間にわたつて、次の諸項目について詳細な説明があつた。(1)理論的研究 (2)技術的改良 (3)蒸着膜の構造 (4)金属酸化 (5)油脂膜、有機物 (6)金属表面の処理

2) 薩原 仁氏 浮遊選鑛剤分子と方鉛礫結晶面との表面反応に関する電子回折的研究 (30分)

浮遊選鑛に際して用ひられる有機試薬(アルキルゼンセート)が方鉛礫劈開面に分子膜を作り、泡が礫石表面に附着し易くなり、從つて礫石の浮き易さが変化する現象を電子回折法に依つて、種々の條件の下で詳細に調べられた極めて興味ある研究結果の報告

3) 渡辺得之助氏 我が國に於けるX線回折研究の現状に就て (1時間)

戦争中より現在に至る迄の、我が國のX線回折研究の現状に就て報告があつた。その内容は次の通りであつた。(1)結晶構造の決定 金属、無機化合物、礫物、有機化合物 (2)散漫散乱の研究 (3)二次構造 (4)多結晶系 (5)無定型物質

4) 伊藤貞市氏 粉末写真の新解析法 (1時間)

粉末写真は一般に等軸晶系、六方晶系、正方晶系以外の結晶に就ては、その解析は殆んど不可能であると考へられて居たが、結晶を一應三斜晶系と仮定し、quadratic formula を巧みに利用して、とにかく粉末写真に現はれた線を全部説明出来る様な最小の単位胞を定め、所謂 reduction の操作に依つて軸の変換を適當に行ひ、最後に妥当な単位胞を見出し、結晶系を正しく定めると言ふ新解析法を極めて判り易く説明された。これに依つて粉末写真の利用範囲は著しく拡大され、得る所は、極めて多いと思はれる。その結果は、近く Nature 誌上に発表されるとのことである。

この様にして多大の成果を収めて一日は終つた。今後もこの様な聯合講演会が度々行はれる事を希望して已まない。

(齊藤)

結晶構造の不規則性に基づくX線の 散漫散乱について (I)*

阪大理物理教室 松 原 武 生

(昭和23年7月19日受領)

On the Diffuse Scattering of X-Rays by a Partially Ordered Crystal. Part I

Takeo MATSUBARA, Physical Institute, Osaka University

A general theory of the diffraction phenomena of X-rays by a crystal having irregularities of its atomic arrangements has been developed. First, the intensity formula was written as a sum of three terms, having distinct meanings: the first term represents a normal Laue pattern, the second a diffuse pattern similar to that due to a gas, and the third an anomalous Laue pattern. The third term is that which we are most interested in, and is due to the correlations between the irregularities possessed by any two lattice points. It is a function $J(\mathbf{b})$ of the reciprocal lattice vector \mathbf{b} , being given by equation (2.8). It can be concluded that the weight of the scattering power for it is in general concentrated near the reciprocal lattice points, so that it gives a diffuse pattern lying near the normal Laue spots. Explicit calculation of $J(\mathbf{b})$ was carried out for two cases: (1) the irregularities are due to lattice vibrations (obtaining Waller's formula in a more exact form) and (2) they are due to the order-disorder arrangements of the atoms in an alloy of the type AB with the simple cubic structure. In the second case, a general formula was first set up, and then Zernike's theory of the propagation of orders was applied to represent it in a more closed form. Some aspects of the intensity of the anomalous scattering were discussed in connection with the change of the degree of orders.

1. 緒論

理想的に規則正しい構造を持つた結晶は、それによつてX線を廻折させる時、正常なラウエ廻折像を與えるが、結晶構造に不規則性が含まれて居れば、この正常なラウエ廻折像の他に異常ラウエ斑点或いは散漫散乱が観測される。最近漸くこの異常ラウエ斑点乃至散漫散乱が注目される様になつて來たが、結晶の動的な状態を知る一つの有力な手がかりと與えると言う点において結晶に関する諸現象の今後の探求に益々その重

要性を増すものと信ぜられる。本論文はその理論的概観を與えんとするものである。

結晶構造の不規則性及び搖動的現象には原因を異なる種々の型が存在するが、その主要なものを列挙すれば次の如くである。

- (1) 結晶格子の熱振動
- (2) 合金系に於ける原子配列の乱れ
- (3) 結晶内分子の自由廻轉又は束縛廻轉
- (4) 結晶構成子の方向配置の不規則性

* 本研究は阪大理学部仁田研究室において多くの有機化合物結晶につき観測された著しい散漫散乱に対し、その理論的解釈を與える意図のもとに、昭和21年春よりはじめられ、翌年秋までに略々完了した。その要旨は既に昭和22年5月の日本物理学会年会及び同年11月の物性論分科会に於て発表されたものである。

尙戦時中アメリカで出版された

Zachariasen: *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. 213 (1945).

の中に同じ問題が議論されているが、本論文の様な具体的な計算は全然行われていない。

(5) 格子缺陷

(6) 限外顯微鏡的な双晶集合体又は多相集合体

この様な結晶構造の不規則性に基づくX線の散漫散乱について、各場合場合に共通な様相及び特異な様相を知り、観測結果から不規則性について、一体どれだけのことを知り得るかを明かにしておくことは重要であらう。

2. 一般的な注意

單色平面X線波が単結晶に入射するものとしてその波数ベクトルを \mathbf{k}_0 とする（波長を λ とすれば $|\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$ ）。波数ベクトル \mathbf{k} で與えられる方向への散乱X線波の振幅は、以下の議論に重要でない因子を省くと次の $F(\mathbf{b})$ に比例する：

$$F(\mathbf{b}) = \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (2.1)$$

こゝに $\mathbf{b} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 、 $\rho(\mathbf{r})$ は位置ベクトル \mathbf{r} で與えられる点の電子密度である。積分は結晶全体にわたつて行うのであるが、これを分割して理想的格子を作る N 個の同じ形の単位格子胞内の積分の和とすることができます。但し理想的結晶でないものを問題にしようとするのであるから、 N 個の積分は一般に等しくなく又時間と共に不斷に変化する場合も考えなければならない。

単位格子胞に番号をつけて $i=0, 1, 2, \dots, N-1$ とし、夫々の位置ベクトルを \mathbf{r}_i 又

$$f_i(\mathbf{b}) = \int_{\text{cell } i} \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)} d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

とおけば (1) は次の如くなる：

$$F(\mathbf{b}) = \sum_{i=0}^{N-1} f_i(\mathbf{b}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)}. \quad (2.1)$$

$f_i(\mathbf{b})$ が時間と共に変化する場合にも、その変化はX線の振動周期に比べると大抵遙かにゆるやかであるから、瞬間瞬間 $f_i(\mathbf{b})$ は一定として (2.1) により散乱強度を定めてよい：

$$|F(\mathbf{b})|^2 = \sum_{i=0}^{N-1} f_i^*(\mathbf{b}) f_i(\mathbf{b}) e^{-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)} \quad (2.3)$$

但し $\mathbf{r}_{ki} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i$ 、 $*$ は複素共軛量を表わす。実際に観測される散乱強度は (3) の $|F(\mathbf{b})|^2$ を長時間にわたつて平均した値に比例する。我々はこの長時間平均が位相空間内における統計力学的平均でおきかえられるものと假定する。格子の熱振動、結晶内分子の回転、或いは合金における原子分布の秩序無秩序の問題等ではこの種の平均を問題にすることになるが、勿論すべての場合がこの様にして扱われるわけではない。

例へば與えられた結晶が何らかの原因により一定の不

規則性を内蔵する時、 $f_i(\mathbf{b})$ はそのために各格子胞によつて種々の値を取るわけであるが、その取り得る値の分布について全然無知の場合がある。この様な場合には、むしろ実験的に知られる $|F(\mathbf{b})|^2$ からその分布を探らなければならない。とにかく我々は各場合に應じて $|F(\mathbf{b})|^2$ に関する適當な統計集團を考え、実測される $|F(\mathbf{b})|_{\text{obs}}^2$ はこの統計集團について、平均を取つたものに等しいと考えることにする。そして不規則性の原因によつて統計集團が定まるか—例えば格子振動が乱れの原因であれば、結晶の格子振動に対する Gibbs のカノニカル集團を取り、此の集團につき平均する—又は統計集團によつて不規則性が特徴づけられるものとしよう。このことを次の様に書く：

$$|F(\mathbf{b})|_{\text{obs}}^2 = \langle |F(\mathbf{b})|^2 \rangle$$

$$= \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})}. \quad (2.3)$$

この式の中で $\langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle$ は一般に k 格子胞と l 格子胞の相対位置 $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$ に關係すると考えられるが、 $|\mathbf{r}_{kl}|$ が大きくなればなる程二つの格子胞間の相關關係はなくなるから、

$$\lim_{|\mathbf{r}_{kl}| \rightarrow \infty} \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle = \langle f(\mathbf{b}) \rangle^2 \quad (2.4)$$

とおいて

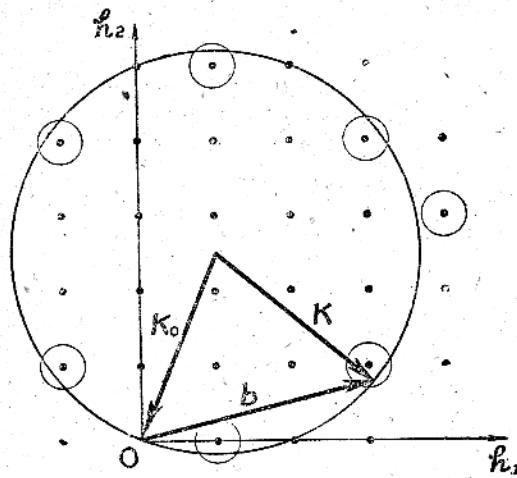
$$\langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle = \langle f(\mathbf{b}) \rangle^2 + \sigma(\mathbf{r}_{kl}) \quad (2.4)$$

の如く表わし、第二項を簡単に「相関による項」と呼ぶこととする。すると (3) は書改めて次の三項の和とすることが出来る：

$$\begin{aligned} \langle |F(\mathbf{b})|^2 \rangle &= \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle + \sum_k \sum_l e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\ &\quad + N \{ \langle |f(\mathbf{b})|^2 \rangle - \langle |f(\mathbf{b}) \rangle^2 \} \\ &\quad + \sum_k \sum_l \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \end{aligned} \quad (2.5)$$

右辺の第一項は (4) の第一項から生じ “平均された” 理想的格子に基づく散乱強度である。第二項は (3) の和の中 $k=l$ の項から特に生ずる部分であり、第三項が “相関による項” である。そしてこれらの各項が夫々正常ラウエ斑点、散漫散乱、異常ラウエ斑点を與えるものであることは次のように容易に知れる。

即ち (5) 式を逆格子空間における散乱能の重價分布を與えるものと考える。逆格子空間の原点 O に向つてベクトル \mathbf{k}_0 を引き、更にその \mathbf{k}_0 の基点からベクトル \mathbf{k} を画くと、 O と \mathbf{k} ベクトルの先端を結ぶベクトル $\mathbf{b} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ の位置には丁度 (5) で與えられるだけの重價で \mathbf{k} 方向への散乱強度が漸減する(第1図)。今理想的格子の単位格子胞をきめる基本ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2,$



第1図 逆格子空間における散漫強度の重價分布。黒点は逆格子点に集中した重價、小円は亂れによつて重價分布のひろがつた範囲を示す。この図では2個のラウエ斑点と6個の異常ラウエ斑点が現われている。

Fig. 1. A section of the reciprocal lattice space. A great circle is the reflection sphere, and the reciprocal lattice points are shown by black points; the weight of the diffuse scattering power concentrates about each of the latter. Small circles represent these regions of this concentration. For the example given in this figure two normal Laue spots and six anomalous Laue spots appear.

a_1 とし、体積 $[a_1 a_2 a_3]$ の単位格子胞が a_1 方向に N_1 個、 a_2 方向に N_2 個、 a_3 方向に N_3 個、合計 $N = N_1 N_2 N_3$ 個つみかさなつて結晶をつくつているものとすれば、(5)式の第一項は次のラウエの函数に比例する：

$$\sum_{k_l} \sum_k e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 N_i \pi (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i)}{\sin^2 \pi (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i)} = L(\mathbf{b}) \quad (2.6)$$

この函数はラウエの条件：

$$A_i = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i) = h_i \quad (2.7)$$

h_i は整数、 $i = 1, 2, 3$

をみたす時、或いは逆格子ベクトルで言えば

$$\mathbf{b} = \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3) = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.7_1)$$

\mathbf{b} で與えられる逆格子点 $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ を \mathbf{b} ベクトルが指す時にのみ大きい値 N^2 を取り、それ以外の \mathbf{b} に対して殆んど O である。即ち $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に集中した重價を與え、(7)の条件をみたす方向のみにラウエ斑点を得る。(5)の第二項は一般に \mathbf{b} の函数としてゆるやかに変化し、逆格子空間内にひろがつた分布をする。特に興味起るのは $f(\mathbf{b})$ が $|\mathbf{b}|$ のみに関係する時で、この時

には \mathbf{k}_0 ベクトルを軸として $|\mathbf{b}|$ で定まる半頂角をはさむ円錐上にのる \mathbf{k} ベクトルの方向にはすべて同一強度で散乱され、円環状の散漫散乱が結果する。(5)式の第三項を $J(\mathbf{b})$ と書けば、相関による項 $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ は二つの格子点の相対位置のみに關係すると見てよいから二重級数の和の一方は近似的に省けて k, l の一方を原点に固定した時の和の N 倍としてよい：

$$\begin{aligned} J(\mathbf{b}) &= \sum_k \sum_l \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\ &= N \sum_l \sigma(\mathbf{r}_l) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_l)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

(8)は \mathbf{b} の函数として(6)よりはゆるやかに、(5)の第二項よりははげしく変化し、一般に逆格子点 $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ 以外の方向に対しても有限の大きさの寄與をする。即ち異常ラウエ斑点を與えるわけである。

この様に逆格子空間を用いれば結晶構造の乱れによる異常散乱の現象は比較的簡単に理解される。要するに乱れのない理想的結晶に対しては逆格子空間における散乱能の重價の分布は(7)で與えられるとびとびの逆格子点に集中したものになる所を、乱れが存在するためにこの集中した分布がぼけて、逆格子点以外にも重價を生ずるのである。故に構造上の乱れの程度によつてどの様な重價分布のひろがりを生ずるかを理論的に予想し、一方実験的には散漫散乱の強度からそのひろがりの程度を実測すれば、結晶内の構造の乱れを或程度推定し得ることになる。併し $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ を求め、更に(8)によつて $J(\mathbf{b})$ を計算するということは容易ではない。まとまつた $J(\mathbf{b})$ の表式が得られる具体的な例については後の節にゆることにし、ここでは(8)について一般的に言える事柄を注意するにとどめよう。 $J(\mathbf{b})$ が逆格子空間内にどの様な重價の分布を與えるかは大体次の様な考察からその概略をうかがうことが出来る。 $\sigma(\mathbf{r})$ は一般には \mathbf{b} にも関係するが、多くの場合その変化はゆるやかである** 従つて $J(\mathbf{b})$ の \mathbf{b} に関するこまかい変化は主として $\exp[2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})]$ の項から生ずる。 $\exp[2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})]$ は \mathbf{b} の週期函数で、 \mathbf{b} を $\mathbf{b} + \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に変えてもその値を変えない。即ちベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ できめられる逆格子空間の単位格子胞を基本領域としてその値を週期的にくりかえす。このことから(8)の和はその振幅をゆるやかに

* ここで $\sigma(-\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})$ 即ち対稱中心の存在を假定した。

** $\sigma(\mathbf{r})$ は $f(\mathbf{b}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})} dv$ を通して

\mathbf{b} に依存する。従つて電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が単位格子胞中の狭い領域に集中している様な場合には $\sigma(\mathbf{r})$ は \mathbf{b} の函数として極めてゆるやかに変化する。

変化しながら逆格子空間内で略々周期的に変化する様な函数であることが知れる。ところが(6)で與えられるラウェの函数 $L(\mathbf{b})$ は N^2 に比例するのに $J(\mathbf{b})$ は N に比例するから、異常ラウェ斑点が相当の強度に得られる爲には $\sum_i \sigma(\mathbf{r}_i) e^{2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_i)}$ が大きな値にならなければならぬ。即ち $J(\mathbf{b})$ の極大値附近が重要な寄與することになる。何處に $J(\mathbf{b})$ の極大値が現われるかは $\sigma(\mathbf{r}_i)$ の形が與えられないときまらないが、理想的結晶からの背離が少い時には、当然逆格子点に集中した重價の周囲にわずかにひろがつた重價分布を取るであらうから、 $J(\mathbf{b})$ の極大値は逆格子点にあると見なされる。このことはその亂れの詳細とは無関係に、與えられた結晶によつて與えられた波長のX線を廻折させる時に現わるべき異常ラウェ斑点の大体の位置を知るのに役立つ。即ち第1図の如くOに向つて引いた \mathbf{k}_0 ベクトルの根元を中心として半径 $1/\lambda$ の球を画いた時、球上に乗つた逆格子点の方向にラウェ斑点が現われ、球面が逆格子点に最も近い方向に著しい異常ラウェ斑点が現われるるのである。

Fourier 級数の逆変換を利用して、実測された $\langle J(\mathbf{b}) \rangle^2$ から電子の平均的分布を求めるのと同様にして、 $J(\mathbf{b})$ の実測値から $\sigma(\mathbf{r}_i)$ を求めることは出来ないだらうか。幾意ながら $\sigma(\mathbf{r}_i)$ が \mathbf{r}_i のみならず \mathbf{b} にも関係する爲一般には厳密には出来ない。併し後にもその例が出て來るのであるが、 $\sigma(\mathbf{r}_i)$ が \mathbf{b} だけの函数 $g(\mathbf{b})$ と \mathbf{r}_i だけの函数 $\sigma'(\mathbf{r}_i)$ の積に分れ

$$\sigma(\mathbf{b}, \mathbf{r}_i) = g(\mathbf{b}) \sigma'(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

の形になる時には

$$J(\mathbf{b}) / Ng(\mathbf{b}) = \sum_i \sigma(\mathbf{r}_i) e^{-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{r}_i)} = \Xi(\mathbf{b})$$

は \mathbf{b} の周期函数である。従つて \mathbf{b} の座標を

$$\mathbf{b} = u\mathbf{b}_1 + v\mathbf{b}_2 + w\mathbf{b}_3$$

によつて導入すると

$$J(uvw) / Ng(uvw) = \Xi(uvw)$$

$$= \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} \sigma'(l_1 l_2 l_3) e^{-2\pi i(u l_1 + v l_2 + w l_3)} \quad (10)$$

となり、実験的に $J(uvw)$ 及び $g(uvw)$ を定めることで上式から

$$\sigma'(l_1 l_2 l_3) = \iiint \Xi(uvw) e^{2\pi i(u l_1 + v l_2 + w l_3)} du dv dw \quad (11)$$

によつて $\sigma'(l_1 l_2 l_3)$ を決定することが出来る。

3. 格子振動の影響

結晶格子の熱振動によつて生ずる格子の乱れは散漫散乱の原因としては最も普通のものである。従つて理

論的にも旧くから最近に至るまで多くの学者によつて取扱われ、実験的にも数多く資料があつてよく研究されているが、こゝでは簡単に §2 で述べた見地から眺めなおして見る。簡単のため唯一種の原子が単純格子を作つている場合を考え、原子構造因子を $f(\mathbf{b})$ 、各原子核の平衡位置からの変位を $\mathbf{u}_i (i=0, 1 \dots N-1)$ とすれば、(2) の $f_i(\mathbf{b})$ は

$$f_i(\mathbf{b}) = f(\mathbf{b}) e^{-2\pi i(\mathbf{b}, \mathbf{u}_i)} \quad (3.1)$$

で與えられる。Ott によれば次の関係が厳密に成立つ

$$\langle f_i^*(\mathbf{b}) f_i(\mathbf{b}) \rangle = |f(\mathbf{b})|^2 \langle e^{2\pi i((\mathbf{b}, \mathbf{u}_k) - (\mathbf{b}, \mathbf{u}_i))} \rangle \\ = |f(\mathbf{b})|^2 M e^{-8\pi^2} \langle (\mathbf{b}, \mathbf{u}_k) (\mathbf{b}, \mathbf{u}_i) \rangle \quad (3.2)$$

但し

$$M = 8\pi^2 \langle (\mathbf{b}, \mathbf{u})^2 \rangle$$

は Debye-Waller の温度因子である。 $|\mathbf{r}_{kl}| \rightarrow \infty$ と共に $\langle (\mathbf{b}, \mathbf{u}_k) (\mathbf{b}, \mathbf{u}_i) \rangle \rightarrow 0$ となるから、(2.4) で定義される $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ は今の場合

$$\sigma(\mathbf{r}_{kl}) = |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \{ e^{8\pi^2} \langle (\mathbf{b}, \mathbf{u}_k) (\mathbf{b}, \mathbf{u}_i) \rangle - 1 \} \quad (3.3)$$

である。ここで基準座標を導入し \mathbf{u}_k を $3N$ 個の基準振動で表わす：

$$\mathbf{u}_k = \sum_{j=1}^3 \sum_{\mathbf{q}} A_j(\mathbf{q}) \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) e^{2\pi i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_{kl})} \quad (3.4)$$

但し \mathbf{q} は基準振動の波数ベクトルで、逆格子空間の単位格子胞内に N 個の異なる \mathbf{q} が一様に分布する。且つ $\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ だけ異なる \mathbf{q} は物理的に同一の基準振動を與える。又 $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ は波数ベクトル \mathbf{q} の基準振動における原子の振動方向を示す単位ベクトルであり、一つの \mathbf{q} に対し三つの異なる互に直交した方向 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ が可能で、これらを $j=1, 2, 3$ で区別する。即ち合計 $3N$ 個の (j, \mathbf{q}) で区別される基準振動があり、その振幅が $A_j(\mathbf{q})$ である。(3.3) 中の平均操作は各基準振動につき別々に行えるから計算は簡単になつて、その結果は例えば次の様になる：

$$P(\mathbf{r}_{kl}) \equiv 8\pi^2 \langle (\mathbf{b}, \mathbf{u}_k) (\mathbf{b}, \mathbf{u}_i) \rangle \\ = 8\pi^2 \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \langle (\mathbf{b}, \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \rangle e^{2\pi i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_{kl})}$$

$$M \equiv 8\pi^2 \langle (\mathbf{b}, \mathbf{u}_k)^2 \rangle = P(0)$$

$$= 8\pi^2 \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \langle (\mathbf{b}, \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \rangle$$

もしも $e = 1 + P(\mathbf{r})$ の近似が許されるならば*

* Ott の量子力学的な計算結果によれば、(3) e を $P(\mathbf{r})$ の巾に展開した時の $P'(\mathbf{r})$ の高次の項から生ずる散乱は、X線が二種以上の基準振動を同時に勵起して散乱されることに相当し、それらの散乱強度は非常に小さい。

$$\begin{aligned}
 J(\mathbf{b}) &= \sum_k \sum_l \sigma(\mathbf{r}_{kl}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\
 &\approx |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_k \sum_l P(\mathbf{r}_{kl}) e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})} \\
 &= 8\pi^2 |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 L(\mathbf{b}-\mathbf{q}) \\
 &= |f(\mathbf{b})|^2 (1-e^{-M}) \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

となる。最後に差引いてある部分は(2.5)式の右辺第二項に相当する。

ここで $L(\mathbf{b}-\mathbf{q})$ と書いたものはラウエの函数(2.6)の \mathbf{b} の代りに $\mathbf{b}-\mathbf{q}$ とおいたものである。これは $\mathbf{b}-\mathbf{q} = \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ を満足する \mathbf{b} に対してのみ大きい値を取り、それ以外は殆んど 0 である。故に(17)の結果を次の様に述べることが出来る：

「與えられた \mathbf{b} 方向へのX線異常散乱強度は

$$\mathbf{b} = \mathbf{q} + \mathbf{B}(h_1 h_2 h_3) \quad (3.7)$$

の関係によつて定まる格子の基準振動の波数ベクトルを \mathbf{q} とすれば

$$8\pi^2 |f(\mathbf{b})|^2 e^{-M} \sum_{j=1}^3 \langle (\mathbf{b} \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q}))^2 \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \rangle \quad (3.8)$$

に比例する。」

(j, \mathbf{q}) で区別される基準振動の振動数を $\nu_j(\mathbf{q})$ とすれば

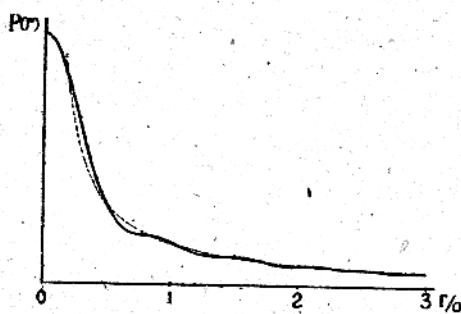
$$\begin{aligned}
 \langle |A_j(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi^2 m N \nu_j^2(\mathbf{q})} \\
 &\times \left\{ \frac{\hbar \nu_j(\mathbf{q})}{\exp(\frac{\hbar \nu_j(\mathbf{q})}{kT}) - 1} + \frac{1}{2} \hbar \nu_j(\mathbf{q}) \right\} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

で與えられる。 $(m$ は原子の質量、 T は絶対温度)。

$\mathbf{q} \sim 0$ に対し $\nu(\mathbf{q}) \sim 0$ であるから(3.7)、(3.8)、(3.9)により $J(\mathbf{b}) / |f(\mathbf{b})|^2$ は $\mathbf{q}=0$ 即ち $\mathbf{b}=\mathbf{B}(h_1 h_2 h_3)$ に極大を持つ。これは §3 で一般に注意した所である。

$P(\mathbf{r}_{kl})$ 又は $\sigma(\mathbf{r}_{kl})$ が \mathbf{r}_{kl} の函数としてどの様に変化するかを調べることは理論的に興味深いことである。これを厳密に求めることは難しいから、ここでは極度に簡単化した假定の下に大体の様子を調べて見よう。Debye と同様に格子振動を等方連続体の弾性振動によつて近似する。その際簡単のため、弾性波の傳播速度は横波に対しても縦波に対しても同じ値 v を取るものとする。即ち $|\mathbf{q}| = v/r$ である。又 \mathbf{b} も \mathbf{r}_{kl} も一つの結晶軸例へば z 軸に平行であるとしその絶対値を夫々 b, r で表わす。 \mathbf{q} 空間の単位格子胞内の和 Σ は同体積の球内での積分でおきかえることにすると結局次の如くなる：

$$\begin{aligned}
 P(r) &= \frac{b^2 V}{mv^3} e^{-2\pi kT} \\
 &\times \int_0^{\nu_{\max}} d\nu \int_0^\pi d\theta \sin\theta \Phi\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \cos\left(2\pi \frac{r\nu}{v} \cos\theta\right)
 \end{aligned}$$



第2図 高温に対する $P(r)$ の概略曲線、 a は格子常数、破線は $1/r$ の曲線である。

Fig. 2. A sketch of the curve for the $P(r)$ function at a high temperature. a is the lattice constant. The broken curve is $1/r$

ことに

$$\Phi(x) = \left\{ \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2} \right\},$$

V は結晶の体積である。0について積分を行つて次を得る：

$$\begin{aligned}
 P(r) &= \frac{2b^2 V}{mv^3} \frac{kT}{r} \int_0^{x_m} \left\{ \frac{x}{e^x - 1} + \frac{x}{2} \right\} \frac{\sin \mu x}{x} dx \\
 \mu &= \frac{2\pi kTr}{hv}, \quad x_m = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}
 \end{aligned} \quad (3.10)$$

第2図には(3.10)から求められる $P(r)$ を r の函数として図示した。この図から結晶内の原子の振動の(2.41)の意味における相關が原子間の距離によつてどの様に移り変わるか大体うかがえるであらう。

4. 合金系における原子配列の亂れに基づく散漫散乱

結晶構造の乱れがたえず熱擾乱を受けつゝ熱的平衡にある場合の散漫散乱の强度式を求めることは全く統計力学の問題である。結晶の乱れの状態を記述するために各単位格子胞の状態を指定する適当な变数 x_l ($l=0, 1, \dots, N-1$) を導入する。各単位格子胞の散乱能 $f_l(\mathbf{b})$ は x_l の函数である。

$$f_l(\mathbf{b}) = f(\mathbf{b}; x_l)$$

結晶の取り得る一つの状態 $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ が実現される相対確率を $W(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ とすればこれはボルツマンの定理によつて

$$W(x_0 x_1 \dots x_{N-1}) = \exp[-E(x_0 x_1 \dots x_{N-1})/kT]$$

で與えられる。こゝに $E(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ は状態 $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ の系のエネルギーである。故に §2において必要であつた平均操作は次の如く書くことが出来る：

$$\begin{aligned}
 \langle f_k^*(\mathbf{b}) f_l(\mathbf{b}) \rangle &= \sum_{(x)} \frac{\Sigma W(x_0 x_1 \dots x_{N-1}) f^*(x_k) f(x_l)}{\Sigma W(x_0 x_1 \dots x_{N-1})} \\
 &= \langle x \rangle
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここに Σ は $(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ の許されるすべての値について和を取ることを意味する。こゝで

$$P_{kl}(xx') = \sum_{(x)} W(x_0 \dots x_{N-1}) / \sum W(x_0 \dots x_{N-1})$$

を定義する。 (Σ') は $x_k = x$, $x_l = x'$ を残して他の $x_0 x_1 \dots x_{N-1}$ につき和を取ることを意味する。) そうすると(4.1) は

$$\langle f_k^* f_l \rangle = \sum_{x, x'} P_{kl}(xx') f^*(x) f(x') \quad (4.2)$$

となる。 $P_{kl}(xx')$ の物理的意義は k 番目の格子胞が x なる状態にあり, l 番目の格子胞が x' なる状態にあることの確率であるが, (4.2) を計算しそれから散漫散乱の強度式 $f(b)$ を求めるにはこの $P_{kl}(xx')$ が二つの格子点のへたり r_{kl} と共にどの様に変化するかを統計力学的に定めなければならない。これは合金における原子配列の秩序無秩序の理論で "propagation of order" の問題として特に最近理論物理学者の注目を浴びているものであり, これについてはいくつかの研究が発表されているけれども実は未だ未解決の問題である。こゝでは現在までの所散漫散乱の理論に最も適した形に展開されている Zernike の理論に従つて次の様な簡単な二元合金の例を考えよう: 同数個の A, B 二種の原子から成る単純立方格子の合金が, A 原子と B 原子を交互に NaCl 型格子の如く配置した完全秩序の状態から, 原子配列の全く乱雑な完全無秩序の状態へ轉移する際, この轉移に伴つて起る X 線散乱強度の変化を問題にする。完全秩序の際に A 原子が占める小格子の点を α 席, B 原子が占めるそれを β 席と名づける。

f_A, f_B を夫々 A 原子, B 原子の原子散乱能とし, 変数 x_l は l 格子点が A 原子で占められる時 +1, B 原子で占められる時 -1 ときめると $f_l(b, +1) = f_A$, $f_l(b, -1) = f_B$; 従つて (4.2) 式は

$$\begin{aligned} \langle f_k f_l \rangle &= f_A^2 P_{kl}(1, 1) + f_B^2 P_{kl}(-1, -1) \\ &\quad + f_A f_B (P_{kl}(1, -1) + P_{kl}(-1, 1)) \end{aligned}$$

となる。 $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ は k, l が α 席か β 席かによって異なるが, ここでは k と l の相対的位置を一定に保ちながら k を結晶全体に移動させて $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ の平均をとつたものを改めて $P_{kl}(\pm 1, \pm 1)$ と書くことにする。これは k に無関係であつて, $k=0$ と置いてよい。そうすると明らかに

$$P_{kl}(1, 1) + P_{kl}(1, -1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(-1, 1) + P_{kl}(-1, -1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(1, 1) + P_{kl}(-1, 1) = \frac{1}{2},$$

$$P_{kl}(1, -1) + P_{kl}(-1, -1) = \frac{1}{2}.$$

なる関係が成立つから, 例えば $P_{kl}(1, 1) = P_{kl}$ を用いて残り三つの P_{kl} を表わすことが出来, それを上式に持込むことにより次式が得られる:

$$\langle f_k f_l \rangle = (f_A - f_B)^2 P_{kl} + f_A f_B \quad (4.3)$$

こゝで P_{kl} と普通に用いられる order parameter S とは次の様な関係にある。 k 格子点が α 席であつて A 原子で占められている時 (このことは $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} (1+S)$ の確率で起る) l 格子点が A 原子で占められる確率を P_{kl}^α , k 格子点が β 席であつて A 原子で占められている時 (このことは $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} (1-S)$ の確率で起る) l 格子点が A 原子で占められる確率を P_{kl}^β とすれば

$$P_{kl} = \frac{1}{4} (1+S) P_{kl}^\alpha + \frac{1}{4} (1-S) P_{kl}^\beta \quad (4.4)$$

である。而して $|r_{kl}| \rightarrow \infty$ と共に P_{kl}^α の方は $l(l_1 l_2 l_3)$ 格子点が $k(k_1 k_2 k_3)$ 格子点と同一種類の α 席である時 $\frac{1}{2} (1+S)$, そうでない時 $\frac{1}{2} (1-S)$ に近づき, P_{kl}^β の方は l 格子点が k 格子点と同じく β 席なら $\frac{1}{2} (1-S)$, そうでなければ $\frac{1}{2} (1+S)$ に近づく。或いはこれをまとめて

$$\left. \begin{aligned} \lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} P_{kl}^\alpha &= \frac{1}{2} (1 + (-1)^{\varphi_{kl}} S) \\ \lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} P_{kl}^\beta &= \frac{1}{2} (1 - (-1)^{\varphi_{kl}} S) \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

$$\varphi_{kl} = (l_1 - k_1) + (l_2 - k_2) + (l_3 - k_3)$$

とも書くことが出来る。故に今

$$\begin{aligned} P_{kl}^\alpha &= \frac{1}{2} \left[1 + (-1)^{\varphi_{kl}} \{ S + (1-S) t_{kl}^+ \} \right] \\ P_{kl}^\beta &= \frac{1}{2} \left[1 + (-1)^{\varphi_{kl}} \{ -S + (1+S) t_{kl}^- \} \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

とおけば $\lim_{|r_{kl}| \rightarrow \infty} t_{kl}^\pm = 0$ であつて* (4.3) (4.4) に

よつて $\langle f_k f_l \rangle$ は次の如くなる。

$$\begin{aligned} \langle f_k f_l \rangle &= \left(\frac{f_A + f_B}{2} \right)^2 + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 S^2 (-1)^{\varphi_{kl}} \\ &\quad + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 (1-S^2) (-1)^{\varphi_{kl}} \frac{1}{2} (t_{kl}^+ + t_{kl}^-) \end{aligned} \quad (4.7)$$

(4.7) の第三項が §2 の $\sigma(r)$ に相当する項である。

(2.31) 式を用いて $\langle |F(b)|^2 \rangle$ を計算すると,

$$\begin{aligned} \langle |F(b)|^2 \rangle &= \left(\frac{f_A + f_B}{2} \right)^2 L(A_1 A_2 A_3) \\ &\quad + \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 S^2 L(A_1 + \frac{1}{2}, A_2 + \frac{1}{2}, A_3 + \frac{1}{2}) + J(b) \end{aligned}$$

の形になる。第一項は逆格子点 $b = B(h_1 h_2 h_3)$ に集

* 尚 $t_{kl}^+ + t_{kl}^- \geq 0$ が期待される。

中した重價分布で、これは平均の散乱能 $\frac{1}{2}(f_A + f_B)$ を持つ原子が単純立方格子に並んだ時の重價分布に相当する。第二項は $A_i + \frac{1}{2} = h_i$ 即ち $\mathbf{b} = \mathbf{B} \left(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2} \right)$

$\left(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2} \right) = \sum_{i=1}^3 \left(h_i + \frac{1}{2} \right) b_i$ に集中した重價分布を與え A, B 原子が long range order S で與えられる秩序正しさでもつて夫々面心立方格子構造をとるために生ずる所謂超格子構造迴折像である。この部分は轉移温度以上で S と共に消滅する。散漫散乱を與える第三項は ($t_{11213} = t_{101}^+ + t_{101}^-$ として)

$$J(\mathbf{b}) = N \left(\frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 (1 - S^2) \sum_{t_{11213}} t_{11213} e^{-2\pi i \sum_{\nu=1}^3 (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu} \quad (4.8)$$

と書かれる。 t_{11213} が実数で且つ正であること、及び結晶の対稱性を考慮すれば簡単な計算で

$J(\mathbf{b}) / (f_A - f_B)^2$ が一般に

$$A_\nu + \frac{1}{2} = h_\nu \quad (\text{整数}) \quad \nu = 1, 2, 3.$$

に対して極大値を持つことが示される。即ち

$J(\mathbf{b}) / (f_A - f_B)^2$ は丁度超格子が形成される時に逆格子空間に集中した重價を生ずる

$\mathbf{b} = \mathbf{B} \left(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2} \right)$ の所を極大点としてその周囲にひろかつた分布をするのである。この結果は §2 にも一般的に注意した様に当然期待されるところである。轉移点以上では $S=0$ であるが局所的秩序が存在する。^{*} 溫度の下降に伴つて局部的な規則性が次第に生長して行くにつれて $J(\mathbf{b})$ は逆格子点 $\mathbf{b} = \mathbf{B} \left(h_1 + \frac{1}{2}, h_2 + \frac{1}{2}, h_3 + \frac{1}{2} \right)$ に集中し、遂に密集して超格子構造に対応する重價となる。逆に溫度上升に伴う規則性の破壊と共に密集した超格子構造の重價は周囲にかけて行つて $J(\mathbf{b})$ を與えるのである。この様に $J(\mathbf{b})$ は配列の亂れの程度に應じて、従つて溫度によつてその分布を変化する。AuCu₃ の場合には電子迴折の実験によつてこのようなことが確かめられてゐる。⁽⁵⁾ この溫度変化の様子を知るには t_{11213} が各溫度において (t_{11213}) に對しどの様に変わらかを調べなければならない。

* 普通に定義されている局所秩序度とは最隣接原子間の配列秩序度で、我々の記号では

$$\sigma = S^2 + \frac{1}{2} (1 - S^2) (t_{101}^+ + t_{101}^-)$$

と表わされる。一般に S が 0 でも t_{11213} は 0 でなく、 t_{11213} は S=0 でも S≠0 でも局所秩序を廣い範囲で與えるパラメタと見做される。

Zernike は原点に A 原子があることを知つている時、(t_{11213}) 格子点が A 原子で占められる確率 $P_{t_{11213}}$ を問題にして、 $P_{t_{11213}}$ と (t_{11213}) 格子に隣接する格子点が A 原子で占められる確率(それを簡単に $P_1 P_2 \dots P_6$ とする)とを結びつける方程式を P_1, P_2, \dots, P_6 が互に独立であるという假定の下に導いた。その方程式を適當な境界條件で解けばよいのであるが、S が一定の溫度の函数である時には丁度 (4.5) の條件をみたす解 $P_{0l}^\alpha, P_{0l}^\beta$ が存在することが示される。Zernike の基本方程式を (4.6) の関係によつて t_{0l}^\pm に対する方程式に変換するとそれは次の形になる:

$$32t_{11213}^\pm = K_1(\pm S)[t_{11213}^\pm] + (1 \pm S)K_2(\pm S)[t_{11213}^\pm] + (1 \pm S)^2 K_3(\pm S)[t_{11213}^\pm] + (1 \pm S)^3 K_4(\pm S)[t_{11213}^\pm] + (1 \pm S)^4 K_5(\pm S)[t_{11213}^\pm] \quad (4.9)$$

ここで t_i は (t_{11213}) 格子点に隣接する格子点に対する t を表わし、[] は t の添数のあらゆる組合せについての和を表わす。 $K_n(S)$ は溫度のある函数を係數とする S の (5-n) 次の多項式で、例えは $K_1(S)$ は次の形を持つている。

$$K_1(S) = K_1(-S) = a_1 + 10a_3 S^2 + 5a_5 S^4$$

この函数は轉移溫度で (K_1) $c = \frac{32}{6}$ 値を取る。我々はここで t_{11213}^\pm の解法は問題にせず、唯 t_{11213}^\pm が原点から遠ざかるに従ひ速かに 0 に近づくことを仮定して $J(b)$ を近似的に求める方法を示すこととする。(4.9) を簡単に次の様に書いておく:

$$32t_{11213}^\pm = K_1(s) \sum_{k=1}^6 t_{11213}^\pm + (1 \pm S)N_{11213}^\pm \quad (4.10)$$

N_{11213}^\pm は (4.9) の非線形項をまとめたもので、我々のねらいは、Zernike が示したようにこの項が右辺第一項に比して非常に小さく、(t_{11213}) が原点から遠ざかると急に 0 になるということを利用しようとするのである。 $J(b)$ の計算に必要なのは

$$I_{\pm} = \sum_{t_{11213}} t_{11213}^\pm e^{-2\pi i \sum_{\nu=1}^3 (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu}$$

なる和であるが、(4.10) の兩辺に $\exp(-2\pi i \sum_{\nu=1}^3 (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu)$ を乗じ、 t_{11213} について加え合わせると近似的に

$$32I_{\pm} \approx \left\{ 2K_1(s) \sum_{\nu=1}^3 \cos 2\pi \left(A_\nu + \frac{1}{2} \right) \right\} I_{\pm} + (1 \mp S) \sum_{t_{11213}} N_{11213}^\pm e^{-2\pi i \sum_{\nu=1}^3 (A_\nu + \frac{1}{2}) l_\nu}$$

が得られる。これから次を得る:

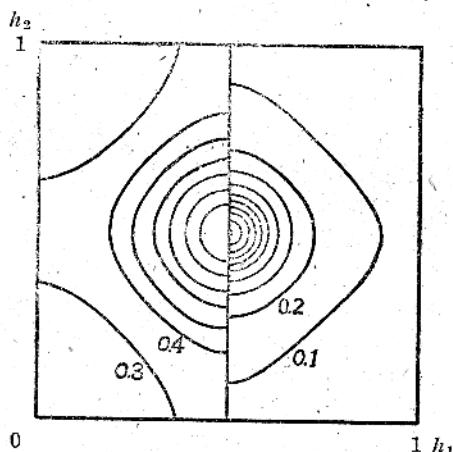
$$I_{\pm} = \frac{(1 \mp S)}{32 - 2K_1} \sum_{\nu} \cos 2\pi \left(A_\nu + \frac{1}{2} \right) + \left\{ N_{000} + 2N_{100} \sum_{\nu} \cos 2\pi \left(A_\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \right\}$$

先に述べた理由で右辺 { } 中の級数は相当速かに収斂するであらう。もし最初の二項だけ取つて以下の項を無視することが出来るならば

$$\frac{1}{2} \left\{ (1-S)N_{\nu}^{+} + (1+S)N_{\nu}^{-} \right\} = N_{\nu} \text{ と書いて (4.8) より}$$

$$J(b) = \frac{N}{4} (1-S^2) (f_A - f_B)^2 \\ 32 - 2K_1 \sum_{\nu} \cos 2\pi \left(A\nu + \frac{1}{2} \right) \\ \times \left[N_{000} + 2N_{100} \sum_{\nu} \cos 2\pi \left(A\nu + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4.14)$$

を得る。 J は $\sum_{\nu=1}^3 \cos 2\pi \left(A\nu + \frac{1}{2} \right)$ のみに関係し、予想された如くに $A\nu + \frac{1}{2} = \text{整数}$ で極大値をもつ。温度変化に利くのは主に分母の $K_1(S)$ と S である。Zernike に従つてこれらの近似計算を行い、二つの温度に対して $J(b)/(f_A - f_B)^2 = \text{const}$ の等高線を画いたものが第3図である。(4.14) 式で注意すべきは $J(b)$ の温度変化が轉移点附近で非常に著しいことである。



第3図 二元合金の場合の逆格子空間における重價分布、 $J(b)/(f_A - f_B)^2$ の等高線を示す。中央の座標は $B \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ 、ここに極大値を取る。記入した数値は極大値を 1 とした時の値。右半分は轉移点附近、左半分は高温度に対するもの。

Fig. 3. A set of iso-diffuse surface ($J(b)/(f_A - f_B)^2 = \text{const.}$) in a reciprocal unit cell for the diffuse scattering due to an alloy of the AB-type with simple cubic structure. There is a maximum of the weight at the center. The center is the point $\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{2}\mathbf{b}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{b}_3$ of the reciprocal lattice and corresponds to the position of the super-structure lines. The numerical values assigned to the curves are the relative values, taking the maximum value as unity.

Right half: near the transition point.

Left half: at a high temperature above the transition point.

轉移点においては $6K_1(S)=32$ が成立つが、これは (4.14) 式が $A\nu + \frac{1}{2} = \text{整数}$ において ∞ になることを意味する（勿論 轉移点附近は (4.14) 式はよい近似を與えないが）。轉移点附近におけるこの様な散漫散乱の異常は既に Landau によって注意された。(6) もつと一般に言つて、散漫散乱が結晶の相轉移に関連して生ずる時には、轉移点前後において散漫散乱の顯著な変化が期待されるのであるが、このことについては後にふれることにする。尙もう一つ注意したいのは、こゝに述べた例は §2 の終りで論じた $J(b)$ の Fourier 逆変換が出来る場合に当ることである。即ち $J(b)/(f_A - f_B)^2$ なる量を実験的に測定することが出来れば、それから逆に t_{1123} を決定することが可能なはずである。Wilchinsky が Cu-Au 合金について行つた実験は粉末結晶についてであつたが実はこれに相当した事柄なのである。(7)

とにかく以上の取扱いに本質的な仮定は原子間の相互作用が最近接したものと間のみに働き、この近接相互作用を通じて生ずる原子配列の相關が余り大きくなつてゐることである。この様な仮定の下に得られる結果は、少くとも定性的な議論には充分満足すべき近似を與えると思われるが、次節に於て同じ仮定の下に上述の計算法をもう少し一般化することを試みる。

(未完)

文 献

- (1) シクロヘキサノル、四ニトロメタンの結晶について、小田孜氏が観測した円環状散漫散乱はこの例である。同氏は分子の自由回転を仮定して $\langle |J(b)|^2 \rangle - \langle |J(b)| \rangle^2$ を計算し実験との満足すべき一致を得た。
小田孜: X線 4, 4号, 2. (昭20)
" 5, 1, 2号, 26. (昭23)
- (2) 格子振動による散漫散乱の文献は
三宅静雄: 科学 12, 11, 50 (昭17)
に詳しい。尙戦時中に発表された論文は
松原武生: 科学 18, 194 (昭23)
に一部收められてある。
- (3) H. Ott: Ann. Phys. 23, 169 (1935).
- (4) F. Zernike: Physica 7, 565 (1940);
E. N. Lassetre & J. P. Howe:
J. Chem. Phys. 9, 747, 801 (1941);
J. Ashkin & W. E. Lamb:
Phys. Rev. 64, 159 (1943).
- (5) L. H. Germer, F. E. Haworth &
J. J. Lander: Phys. Rev. 61, 614 (1942).
- (6) L. Landau: Phys. Zeits. Sovj.
12, 123 (1939).
- (7) Z. W. Wilchinsky: Phys. Rev. 63, 223 (1943);
J. App. Phys. 15, 806 (1944).

* 轉移点前後においては、 t_{1123} の t_1, t_2, t_3 についての変化が非常にゆるやかで $(\frac{1}{\sqrt{t_1^2 + t_2^2 + t_3^2}})$ の形で 0 になる) (4.14) を導くのに用いた仮定がみたされない。

ラドラム鉄鉱 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造

森 博

(昭和 24 年 2 月 10 日 受理)

The Crystal Structure of Ludlamite

Hiroshi MORI, Mineralogical Institute, Tokyo University

The structure of ludlamite has been determined using X-ray methods (Weissenberg and oscillation photographs, Mo K α , $\lambda=0.71\text{\AA}$). The material used is from the Ashio mine, Tochigi pref., Japan and has the composition, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (analysed by H. Minato, 1948). The unit cell has the dimensions, $a=10.45\text{\AA}$, $b=4.65\text{\AA}$, $c=9.35\text{\AA}$, $\beta=79^\circ 27'$, containing two molecules of $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The space group is $C_{2h}^5 - P2_1/a$, the reflexions $(h0l)$ and $(0k0)$ being absent respectively when h and k are odd. In the structure, each P atom is in the middle of a more or less distorted tetrahedron formed by oxygen atoms and one Fe atom occupies the center of an octahedron formed by six oxygen atoms and the other Fe that of an octahedron formed by three oxygen atoms and three H_2O molecules. An FeO_6 octahedron and two PO_4 tetrahedra form a complex group holding O-O edges in common. This $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ group in turn forms a chain stretched indefinitely in the direction of the b -axis, sharing oxygen atoms with the adjoining similar groups. H_2O groups occupy the interstices left vacant by these larger groups of atoms. Each oxygen atom is shared by one P and one or two Fe atoms and H_2O by one or two Fe atoms.

鉄磷酸塩鉱物ラドラム鉄鉱は古くより知られてゐたが产出は極めて稀で、化學成分に関しては多少疑はしい点が存在した。本邦では福地信世¹⁾により足尾鉱山に同鉱物が記載され、その後 F. Müllbauer²⁾は Hagendorf (Bavaria) から新鉱物レーネライト (Lehnerite) を報告したがこれは H. Berman³⁾によつて、ラドラム鉄鉱と同一のものであり、両者の間に見られる化學成分上の差異は後者の化學分析の不確実に基づくものであると指摘された。

1. 資 料

本実験に使用された資料は栃木県足尾鉱山産の結晶で、福地により記載せられたものと同一のものである。当教室泰秀雄により新しくなされた化學分析によれば、 P_2O_5 32.22%, As_2O_5 0.16%, Fe_2O_3 0.66%, FeO 50.81%, MgO 0.12%, CaO 0.10%, H_2O 15.77% 総計 99.86% となり、之より導かれる化學式は $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ となる。

ラドラム鉄鉱は物理的性質に於てホスホフィライト (Phosphophyllite)⁴⁾, $\text{Zn}_2(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とよく似て居り、Dana 記載⁵⁾の化學式 $\text{Fe}_7(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ よりも上記の化學式の方が妥當である。更に若しラドラム鉄鉱の化學式として後者を用ひると単位格子中に含まれる分子数は整数値にならない。

2. 實 驗

実験は結晶振動写真及び Weissenberg 測角写真により、使用 X 線は Mo-K α ($\lambda=0.71\text{\AA}$) である。廻折写真の強度の比較は資料の形狀にもとづく誤差を出来る丈少くする爲に写真板上で隣り合ふ廻折点を相互に比較して肉眼的に強度を定めた。

3. 単位格子及び空間群

写真より測定された格子常数は $a_0=10.45\text{\AA}$, $b_0=4.65\text{\AA}$, $c_0=9.35\text{\AA}$, $\beta=79^\circ 30'$ で、軸率 $a_0:b_0:c_0=2.25:1:2.01$ は Dana 所載の値と良好な一致を示す。比重を 3.01 として単位格子中に $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1) N. Fukuchi in Wada's *Beiträge zu Mineralogie von Japan*, 4, 192 (1912).

2) F. Müllbauer: *Z. Krist.*, 61, 318 (1925).

3) H. Berman: *Am. Min.*, 10, 428, (1925).

4) C. W. Wolfe: *Am. Min.* 25, 789 (1940).

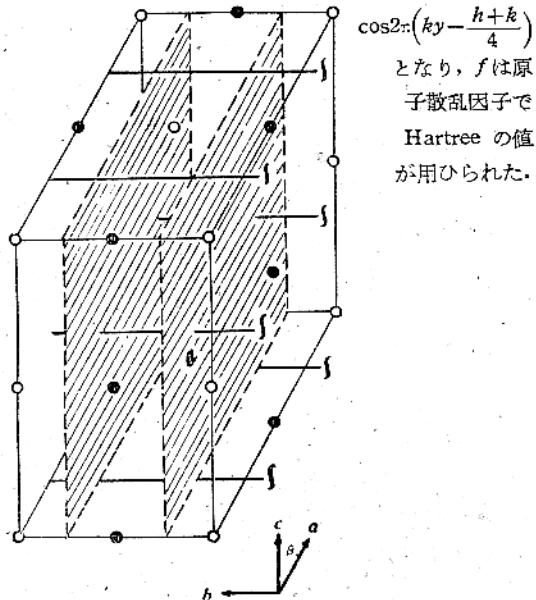
5) E. S. Dana: 'A System of Mineralogy' 6th. ed. 841

が2分子含まれる。

X線反射スペクトルに於て, $(h0l)$ 及び $(0kl)$ に夫々 h 及び k が奇数の時に消失するから空間群は $C_{2h}^5 - P2_1/a$ と決定した。

単位格子中には一般等價点は4個であり、対称心上では2個となる。その構造振幅 F は

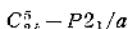
$$F(hkl) = \sum 4f \cos 2\pi \left(hx + ly + \frac{h+k}{4} \right).$$



$\cos 2\pi \left(ky - \frac{h+k}{4} \right)$
となり、 f は原子散乱因子で Hartree の値
が用ひられた。

第1図 空間群 $C_{2h}^5 - P2_1/a$ の対称の要素

Fig. 1. Symmetry elements of the space group



4. 構造の選定

単位格子中には Fe 原子 6 個、P 原子 4 個、O 原子 16 個、 H_2O 8 個含まれ、その原子座標は 24 个存在する。構造解析の有力な手掛としては強度大なる反射中 $(h0l)$ スペクトルに規則性の見られる事である。即ち $(h0l)$ の反射は、 $h/2+l=3n$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) の場合一般に強度が大である。その他の反射の多くは強度が非常に弱いか或は高次反射では殆ど消失している。この傾向は $h1l$ スペクトルにも多少見られる。

格子中に 6 個の Fe 原子があるから先づ 2 個の Fe 原子を対称心上に置き、残る 4 個を実験的に得られた強度大なるスペクトル ((600) , (800) , (006) , (009) , (205) , (401) , (404) , (208) , (405) , (603) , (605) , 等の F 値を大ならしめる様な位置に配置した。即ち

$x=\frac{1}{6}$, $z=\frac{1}{3}$ はその條件を満足する。又この位置は $h0l$ 反射が $h/2+l=3n$ の時最大となる。そこで上記位置に Fe 原子を配置し、測定強度値と計算強度値とを比較検討しつゝ他の原子の位置を求めた。この際 P 原子はおそらく O 原子の形成する四面体の中心に、

Fe 原子はおそらく O 原子或は H_2O の形成する八面体の中心に存在するであらうといふ推定が諸原子の位置の決定を助けた。

そして試験法により計算の結果各原子の座標として第 I 表の如きを得た。第 II 表には各反射スペクトルの観測強度値と F の計算値との比較を示し、両者の一致は構造を定むるに大体妥当であると考へられる。

第 I 表 ラドラム鉄鉱の原子座標値

Table 1. Coordinates of atoms in ludlamite.

Coordinates are given in decimal fractions
of the axial lengths. Origin is placed at a
center of symmetry.

Atom	No. of equi. pts.	z/a	y/b	z/c
FeI	2	0	0	0
FeII	4	.166	.940	.333
P	4	.355	.820	.125
OI	4	.140	.170	.060
OII	4	.020	.700	.180
OIII	4	.260	.640	.230
OVI	4	.400	.220	.060
H_2O_1	4	.040	.150	.340
H_2O_{11}	4	.360	.050	.460

5. 構造の記載

第2図は構造を $(0JO)$ に投影したものである。即ち前述の如く P 原子は O 原子の形成する稍歪んだ四面体の中心にあり、一組の Fe 原子は O 原子の形成する八面体の中心に；他の一組の Fe 原子は 3 個の O 原子及び 3 個の H_2O の形成する歪んだ八面体の中に存在する。

1 個の FeO_6 八面体の両側に 2 個の PO_4 四面体が来て、O—O 繼の共有による $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ 群を形成する（第3図）。更に $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ 群はそれに隣接する同種の群と O 原子の共有をして b 軸方向に無限に続く鎖状構造を作つてゐる（第4図）。この鎖がこの構造に主要なものである事は第2図に明かであり、即ち格子の四隅と $a-b$ 辺の中点を通つて居り、他の Fe 原子及び H_2O は鎖の間に存在する間隙を占めてゐる。

この構造では各 O 原子は 1 個の P 原子及び 1 個又は 2 個の Fe 原子に結ばれ、各 H_2O は 1 個又は 2 個の Fe 原子と結びついてゐる。

原子間距離は第II表に示される。ラドラム鉄鉱は (001)

第Ⅱ表 X線反射強度の観測値と計算値の比較。強度値はマイセンベルグ写真上で肉眼的に走められた。

Table 2. Intensity of X-ray spectra. Intensities were estimated visually in weissenberg photographs (Mo-K α , $\lambda=0.71\text{\AA}$).

hkl	$\sin\theta/\lambda$	I_{obs}	F_{calc}	hkl	$\sin\theta/\lambda$	I_{obs}	F_{calc}	hkl	$\sin\theta/\lambda$	I_{obs}	F_{calc}	hkl	$\sin\theta/\lambda$	I_{obs}	F_{calc}
004	.219	w	-22	10.0.3	.545	-	10	10.0.1	.484	w	36	114	.252	m	-36
005	.274	w	-21	10.0.4	.573	w	65	10.0.2	.483	ms	81	115	.301	ms	66
006	.329	s	88	10.0.5	.604	-	10	10.0.3	.488	vw	26	116	.352	s	79
007	.384	vw	-13	10.0.6	.639	-	-24	10.0.4	.501	vw	38	117	.404	vw	-42
008	.439	-	0	10.0.7	.676	w	28	10.0.5	.517	m	89	118	.456	w	43
009	.494	s	87	10.0.8	.716	-	-25	10.0.6	.539	w	25	119	.509	w	32
0.0.10	.547	-	-24	-	-	-	-	10.0.7	.565	-	7	11.10	.563	-	-22
0.0.11	.603	-	-16	12.0.0	.590	w	55	10.0.8	.596	w	42	-	-	-	-
0.0.12	.654	w	33	12.0.1	.602	w	-25	10.0.9	.630	-	-44	213	.226	m	-23
0.0.13	.713	-	-8	12.0.2	.619	w	-30	10.0.10	.666	-	-9	214	.270	-	13
203	.207	w	44	12.0.3	.640	w	37	10.0.11	.705	w	46	215	.317	w	-17
204	.256	vw	-40	12.0.4	.665	-	16	10.0.12	.746	-	17	216	.371	-	-32
205	.308	vs	96	12.0.5	.694	-	12	-	-	-	17	217	.417	-	16
206	.360	vw	-18	-	-	-	-	-	-	-	18	218	.468	-	-17
207	.413	w	-22	204	.223	vs	105	12.0.3	.582	w	36	219	.521	-	18
208	.467	m	44	205	.274	-	5	12.0.1	.603	w	24	219	.573	-	40
209	.521	-	8	206	.326	w	68	12.0.5	.620	mw	34	212	.219	vs	71
20.10	.575	-	14	207	.379	m	88	12.0.6	.633	-	-5	313	.254	w	-48
20.11	.625	w	75	208	.432	mw	-22	12.0.7	.667	-	-6	314	.295	m	40
20.12	.683	-	9	209	.481	vw	-32	12.0.8	.695	w	62	315	.340	w	38
20.13	.738	-	24	20.10	.540	w	42	-	013	s	46	316	.387	-	-24
20.14	.792	vw	36	20.11	.594	-	-8	-	.191	ms	45	317	.435	m	58
401	.213	s	56	20.12	.648	-	16	014	.243	m	58	318	.485	m	63
402	.236	w	-58	20.13	.702	w	56	015	.293	m	58	319	.536	w	-16
403	.278	-	8	20.14	.787	-	6	016	.344	w	33	31.10	.609	vw	29
404	.320	vs	130	4(2)	.207	w	25	017	.397	vw	-14	411	.234	s	-51
405	.362	m	67	403	.232	vw	13	019	.502	-	10	412	.256	w	-32
406	.413	vw	28	404	.226	vw	9	0110	.555	vw	37	413	.288	m	56

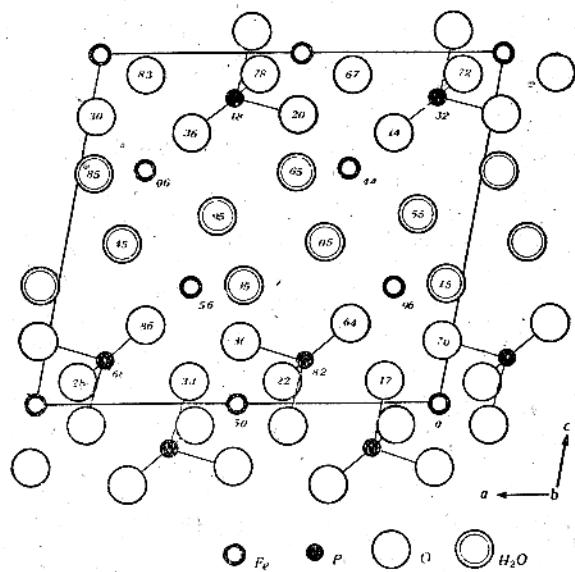
ラドラム鉄鉱 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造

113

407	.464	48	.405	.510	vs	111	0.1.11	.608	-10	415	.367	w
408	.512	-	-4	.409	.552	vw	-4	.602	-4	416	.411	-
409	.564	-	-16	.407	.599	vw	-20	.020	.216	417	.458	-10
4.0.10	.616	w	56	.408	.447	ms	52	.021	.223	418	.507	-32
4.0.11	.668	-	5	.405	.498	-	10	.021	.227	-44	.507	-31
4.0.12	.721	-	20	.40.10	.548	w	26	.022	.237	-18	.555	vw
4.0.13	.774	w	50	.40.11	.600	m	80	.023	.266	vs	.266	vw
600	.295	vs	104	.40.12	.652	w	41	.024	.307	ms	511	.277
601	.309	mw	-36	.40.14	.705	vw	9	.025	.347	vw	512	.297
602	.332	-	-2	.40.14	.758	vw	46	.026	.394	m	513	.325
603	.362	m	46	.607	.290	-	24	.027	.438	-	514	.360
604	.398	-	-11	.602	.290	-	-3	.028	.486	-	515	.398
605	.438	w	24	.603	.310	s	75	.0210	.534	ms	516	.440
606	.480	ms	120	.604	.333	mw	-50	.0211	.586	-	517	.485
607	.525	-	24	.605	.364	ms	52	.031	.636	-	518	.531
608	.571	-	23	.605	.389	m	67	.032	.636	-	519	.580
609	.620	w	56	.607	.439	mw	33	.032	.342	s	610	.311
610	.668	-	5	.608	.482	-	4	.033	.375	-	611	.321
6.0.10	.668	-	-3	.609	.527	ms	96	.034	.391	mw	612	.340
6.0.11	.718	-	20	.60.10	.572	-	22	.035	.424	mw	613	.365
6.0.12	.769	-	20	.60.11	.620	-	20	.036	.461	-	614	.397
800	.393	11	49	6.0.12	.671	w	59	.037	.503	mw	-30	615
801	.406	-	9	6.0.13	.701	-	13	.038	.543	-	24	616
802	.426	s	96	801	.386	s	101	0.3.10	.583	-	6	617
803	.453	w	8	802	.388	m	-28	0.3.11	.634	vw	-30	618
804	.483	-	9	803	.398	w	49	.040	.686	-	11	619
805	.518	m	58	804	.413	ms	82	.041	.432	-	12	710
806	.567	-	-36	805	.456	-	2	.041	.436	w	33	.357
807	.598	-	-13	806	.465	w	6	.042	.446	vw	711	.365
808	.641	w	67	807	.497	ms	97	.043	.463	vv	713	.383
809	.685	-	24	808	.533	-	11	.044	.485	mw	32	714
10.0.0	.491	w	-36	809	.572	w	9	.045	.511	w	25	715
10.0.1	.504	m	64	8.0.11	.614	w	59	.046	.542	-	31	716
10.0.2	.524	vw	4	8.0.12	.656	vw	16	.047	.577	-	23	717
				7.23	-		12	.048	.614	-	7	718

第Ⅲ表：隣接原子間距離
Interatomic distances in ludlamite.

$\text{Fe}-\text{O}_I$	1.67 Å	$\text{O}_{II}-\text{O}_{II}$	2.86 Å	$\text{O}_{II}-\text{H}_2\text{O}_I$	2.57 Å
O_{II}	1.88	$\text{O}_{II'}$	3.04	$\text{O}_{III}-\text{H}_2\text{O}_I$	3.51
O_{IV}	2.12	$\text{O}_{II''}$	2.84	H_2O_I	3.59
$\text{Fe}-\text{O}_I$	2.68	O_{IV}	2.40	H_2O_{II}	2.94
O_{II}	2.16	$\text{O}_{IV'}$	2.68	$\text{H}_2\text{O}_{II}-\text{H}_2\text{O}_{II}$	2.72
O_{III}	2.02	$\text{O}_{IV''}$	2.70	$\text{H}_2\text{O}_{II'}$	2.74
H_2O_I	2.02	O_{III}	2.84	$\text{H}_2\text{O}_{II''}$	3.36
H_2O_{II}	2.21	$\text{O}_{III'}$	3.08	$\text{H}_2\text{O}_{II''}$	3.38
$\text{H}_2\text{O}_{II'}$	2.66	$\text{O}_{II}-\text{O}_{IV}$	2.50	$\text{Fe}-\text{Fe}_I$	3.30
$\text{P}-\text{O}_I$	1.86	$\text{O}_{IV'}$	2.73	$\text{Fe}-\text{P}$	2.56
O_{II}	1.72	$\text{O}_{IV''}$	2.92		
O_{III}	1.73	$\text{O}_{III'}$	2.46		
O_{IV}	1.97	$\text{O}_{II'}$	2.95		



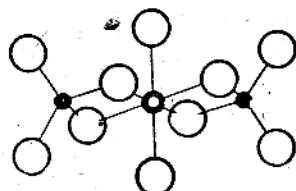
第2図 ラドラム鉄鉱の構造を(010)に投影せるもの。数値は b_0 を単位とした座標値を示す。

Fig. 2. The structure of ludlamite projected on (010). Numbers give in decimal fractions of the b -length the height of atoms.

に完全な劈開を有するが、之は隣合せる2個の $\text{FeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 八面体の中央を通る面に平行に生ずるものと見られ、其處の結合力は構造内で最も弱いと考へられる部分である。

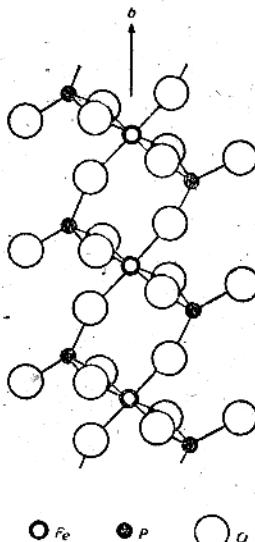
総括

ラドラム鉄鉱 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造はワイセンベルグ写真 ($\text{MoK}\alpha\lambda = 0.71\text{\AA}$) を用ひて解析された。その格子常数は $a_0 = 10.45\text{\AA}$, $b_0 = 4.65\text{\AA}$, $c_0 = 9.35\text{\AA}$, $\beta = 79^\circ 27'$ と決定された。格子中には $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分子が2個含まれる。構造は b 軸方向に存在する $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ 群の作る鎖状構造で特徴づけられ、P 原



第3図 1個の FeO_6 八面体及び2個の PO_4 四面体がその八面体の相対する稜を共有する事により出来た $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ 群。

Fig. 3. The $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ group consisting of an FeO_6 octahedron and two PO_4 tetrahedra, holding edges in common. Small black circles represent P atoms, small thick open circle Fe atom, and large open circles oxygen atoms.



第4図 ラドラム鉄鉱の構造に見られる FeP_2O_8 鎮。この鎮は $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ 群の O 原子の共有によって作られる。

Fig. 4. The FeP_2O_8 chain in the structure of ludlamite. The chain is formed by $\text{FeP}_2\text{O}_{10}$ groups sharing oxygen atoms.

子は O 原子の四面体中に、Fe 原子は O 原子の八面体又は3個の O 原子及び3個の H_2O の形成する八面体中に存在する。各 O 原子は1個の P 原子及び1個又は2個の Fe 原子に、各 H_2O は1個又は2個の Fe 原子に結ばれてゐる。

終りにこの問題を與へられ指導を給はつた伊藤先生に感謝したい。又種々助力を得た定永両一先生と新たにこの鉱物の分析の労をとられた渡秀雄學士にお禮申しあげる。(東京大學理學部鉱物學教室)

雄黄 (As_2S_3) の結晶構造

森 本 信 男

(昭和24年2月10日受理)

The Crystal Structure of Orpiment

Nobuo MORIMOTO, Mineralogical Institute, Tokyo University

The structure of orpiment (As_2S_3) has been analysed using X-ray methods (Weissenberg and oscillation photographs, Co-K α , $\lambda=1.79\text{\AA}$). The unit cell has the dimensions, $a=11.46\text{\AA}$, $b=9.56\text{\AA}$, $c=4.21\text{\AA}$, $\beta=90^\circ$, containing four molecules of As_2S_3 . The space group is $C_{2h}^5-P2_1/n$, with reflexions (hol) and $(0k0)$ being absent respectively when $h+l$ and k are odd. The structure is composed of As_2S_3 layers held together by the weak van der Waals force. In the layer As atoms are surrounded by three S atoms. S atoms are always shared by two As atoms. The interatomic distances and bond angles agree with ones in other compounds containing S and As.

雄黄は單斜晶系完面像に属する鉱物であるが、完全な結晶を得がたい爲、その記載は比較的少い。X線的研究については W. V. Medlin¹⁾ が迴轉写真により $b=11.41\text{\AA}$ なること、及び AS-S 結合が存在しその原子間距離が 2.24\AA であることを推定し、又大平²⁾ 及び M. J. Buerger³⁾ が格子常数及び空間群を決定した。

古くから鷄冠石 (AsS) が光の作用で空中にて雄黄になることが知られているが、両者の結晶構造並びにその間の関係については今日迄知られていない。

両者の関係を明かにする爲にまず雄黄の結晶構造の決定を試みた。

1. 實 驗

群馬県北甘樂郡西牧村産の雄黄⁴⁾ を試料とし、沢田弘貞、深尾良郎両氏により撮影された a, b, c 各軸を迴轉軸とした振動写真及び b, c 軸を迴轉軸としたワイヤンベルク写真から計算を行つた。使用された波長は Co-K α (1.79\AA) である。反射強度の測定は目測によつた。

1) W. V. Medlin : *J. Am. Chem. Soc.* 58, 15, 90 (1936)

2) 大平成八： 東京大學理學部鉱物學教室卒業論文 (1945)

3) M. J. Buerger : *Amer. Min.*, 27, 301 (1942).

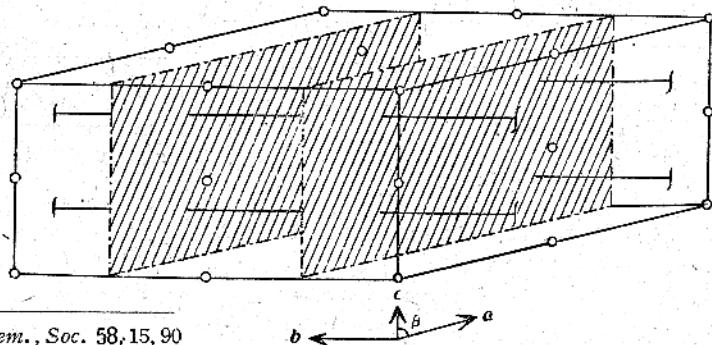
4) 伊藤貞市、櫻井欽一：“日本鉱物誌”上巻 37.

2. 格子常数及び空間群

格子常数、単位格子に含まれる分子数及び空間群について、既に大平及び M. J. Buerger が決定している。前述の写真を用いて決定した結果

$$a=11.46 \pm 0.05\text{\AA}, \quad b=9.56 \pm 0.20\text{\AA}, \\ c=4.21 \pm 0.08\text{\AA}, \quad \beta=90^\circ \pm 1^\circ$$

なる値を得た。従つて単位格子中には As_2S_3 が4分子（計算値 $Z=3.98$ ）含まれる。空間群については、 (hol) の反射において $h+l$ が奇数のものが消失し、 $(0k0)$ の反射において k が奇数のものが消失しているこれによつて空間群は $C_{2h}^5-P2_1/n$ と決定される。以上の結果は大平及び M. J. Buerger により得られたものと一致する。



第1図 空間群 $C_{2h}^5-P2_1/n$ の対称の要素

Fig. 1 The symmetry elements of the space group $C_{2h}^5-P2_1/n$

第1図にこの空間群の対称の要素を示す。又その一
般点の座標は以下の如くである。

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

それから構造因子として次のものが得られる。

$$\begin{aligned}F_{hkl} = \sum f_4 \cos 2\pi \left(hx + ly + \frac{h+k+l}{4} \right) \\ \times \cos 2\pi \left(ky + \frac{h+k+l}{4} \right) \quad (f \text{ は原子散乱因子})\end{aligned}$$

3. 構造に関する見出される特殊な反射の規則性について

c 軸を回転軸とした0層線のワイセンベルグ写真の反射強度をしらべると、特殊な規則的消滅が見られる。今その強度をしめすと、

(hkl) の反射の強度

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		vvst	—	m	—	m^+	—	m^+	—	—
1		w	w^+	m	w	vvw	w	vvw	w	—
2	—	m	—	m	vw	w	vw	vw	—	—
3	—	w^+	m^+	st^+	st^+	st^+	vst	—	vvw	m
4	m^+	—	st	—	u	vvw	st	vw	vst	vw
5	—	m	m^+	st	m^-	vw	w	st^+	m	—
6	—	m^+	vvw	m^+	vvw	vw	—	—	—	—
7	—	m	st^+	vst	m^+	w^+	—	—	—	—
8	st^+	—	st	—	—	—	m^+	—	—	—
9	—	w	w^+	w	—	—	vw	—	—	—
10	—	m^-	—	w	—	—	—	—	—	—
11	—	vw	w	m^+	—	—	—	—	—	—
12	w	—	—	—	—	—	—	—	—	—

これより

$$\frac{h}{2} + k = 2n + 1$$

の反射が消失もしくは極めて弱いことがわかる。(上表中太い活字であらはしたもの) 之はあきらかに空間群による消滅則に含まれない規則的消滅(近似的に)であるから、単位格子内の原子配置に空間群により定められた規則性以外の特殊な規則性が存在することが推定される。

この規則的消滅が同價な原子間の作用によるのか、同價でない原子間の作用によるのかに従い、二通りの

場合にわかれること。

(A) $\frac{h}{2} + k = 2n + 1$ の反射の消滅が同價な原子間の作用によると考へると

$$\begin{aligned}\frac{F_{hko}}{4} &= \cos 2\pi \left(hx + \frac{h+k}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{h+k}{4} \right) \\&= \cos \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} + \frac{h}{2} + k \right) \cos \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} + \frac{h}{2} + k \right) \\&\frac{h}{2} + k = 2n + 1 \text{ であるから} \\&= \cos \left\{ \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} \right) + \frac{\pi}{2} (2n + 1) \right\} \\&\quad \cos \left\{ \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} \right) + \frac{\pi}{2} (2n + 1) \right\} \\&= \sin \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} \right)\end{aligned}$$

この場に $F_{hko} = 0$ である。この爲には

$$\sin \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} \right), \text{ 又は } \sin \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} \right), \text{ のいづれか} \\ \text{が零でなくてはならない。}$$

$$\text{故に } \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} \right) = n\pi \dots \dots (1)$$

$$\text{又は } \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} \right) = n\pi \dots \dots (2) \text{ であればよい。}$$

$$\text{i) } \frac{\pi}{2} \left(4hx + \frac{h}{2} \right) = n\pi$$

$$\therefore 2hx + \frac{h}{4} = n \quad \therefore x = \frac{n}{2h} - \frac{1}{8}$$

しかし $\frac{h}{2} + k = 2n + 1$ が成立する爲には h は偶数でなければならない。又 x は 1 より小であるから上の解として

h	...	-2	-1	0	1	2	3	...
2	...	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$...
4	...	$\frac{5}{8}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{7}{8}$	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$...
6	...	$\frac{13}{24}$	$\frac{19}{24}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{23}{24}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{8}$...
8				...				

x が h の値の如何に拘らず成立する爲には上の表から

$$x = \frac{1}{8} (2n + 1)$$

でなければならない事が判る。

$$\text{ii) } \frac{\pi}{2} \left(4ky + \frac{h}{2} \right) = n\pi$$

$$ky = \frac{n}{2} - \frac{h}{8} \quad \therefore y = \frac{1}{k} \left(\frac{n}{2} - \frac{h}{8} \right)$$

$$y = \frac{1}{4k} \left(2n - \frac{h}{2} \right)$$

$$\text{しかるに } 2n - \frac{h}{2} = k - 1$$

$$\therefore y = \frac{1}{4k}(k-1)$$

この場合は各 k の値毎にその値に特有な y の値でなければ上式は満足されず、一定の y 値をもつてしてはあるゆる k の値においては上式が成立しないから、この項が $F=0$ ならしめる様な作用はしない。

従つて(1)(2)から原子が $x=\frac{1}{8}(2n+1)$ のときは y の値の如何に拘らず、同價の原子が互に作用しあつて $\frac{h}{2}+k=2n+1$ の反射を消失せしめる。

(B) $\frac{h}{2}+k=2n+1$ なる反射の消滅が同價でない

原子間の作用によると考へる。

同價でない二原子の x -、及び y -座標を、 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) として (A) で行つたと同様の計算により

$$\begin{aligned} -\frac{F_{hk0}}{4} &= \sin \frac{\pi}{2} \left(4hx_1 + \frac{h}{2} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left(4ky_1 + \frac{h}{2} \right) \\ &\quad + \sin \frac{\pi}{2} \left(4hx_2 + \frac{h}{2} \right) \sin \frac{\pi}{2} \left(4ky_2 + \frac{h}{2} \right) \end{aligned}$$

これが零なる爲に考へ得る解は

$$\sin \frac{\pi}{2} \left(4hx_1 + \frac{h}{2} \right) = \pm \sin \frac{\pi}{2} \left(4hx_2 + \frac{h}{2} \right)$$

$$\sin \frac{\pi}{2} \left(4ky_1 + \frac{h}{2} \right) = \mp \sin \frac{\pi}{2} \left(4ky_2 + \frac{h}{2} \right)$$

の二式が成立することである。(複号同順)

$\sin x = -\sin y$ なる爲には

$$x = y + (2n+1)\pi$$

$x = -y + 2n\pi$ のいづれかであり

$\sin x = \sin y$ なる爲には

$$x = y + 2n\pi$$

$x = -y + (2n+1)\pi$ のいづれかであることを要する。

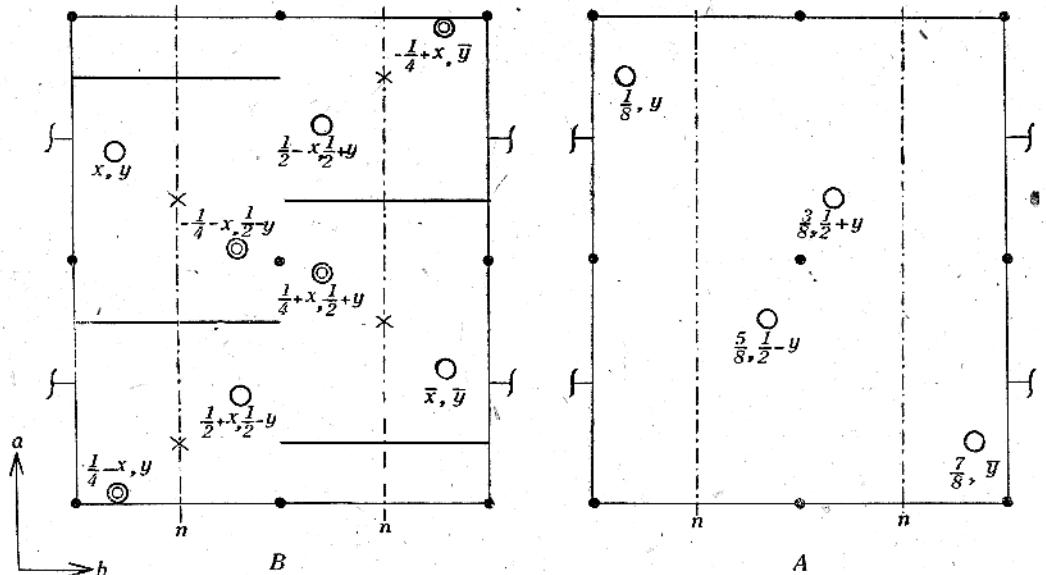
故に上の二つの方程式を下の條件に合はして、(A) と同様の方法で解くと、

$$y < \frac{1}{2} \text{ ならば } x_1 + x_2 = \frac{1}{4}; \quad y_1 - y_2 = 0$$

$$y > \frac{1}{2} \text{ ならば } x_1 + x_2 = \frac{3}{4}, \quad y_1 - y_2 = 0$$

の解が得られる。

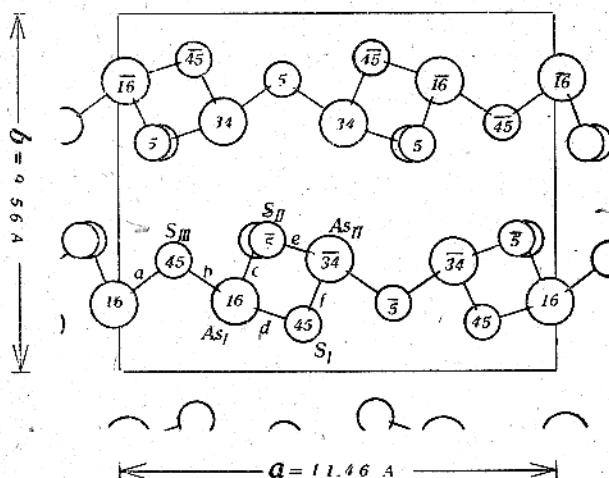
これからわかるることは、構造を (001) 面へ投影した結果、同價でない二原子 (x_1, y_1) (x_2, y_2) が、 y_1, y_2 が共に $\frac{1}{2}$ より小なる時は $x=\frac{1}{8}, \frac{5}{8}$ の所に、 y_1, y_2 が共に $\frac{1}{2}$ より大なる時は x は $\frac{3}{8}, \frac{7}{8}$ の所に対称面がある関係に配列しているといふことである。これは又 y 座標がいづれも $\frac{1}{2}$ より小さい同價でない二原子は $(\frac{3}{8}, \frac{1}{4})$ $(\frac{7}{8}, \frac{1}{4})$ を、 $\frac{1}{2}$ より大なる両者は $(\frac{1}{8}, \frac{3}{4})(\frac{5}{8}, \frac{3}{4})$ を対称心とするような位置をしめていることと同じで



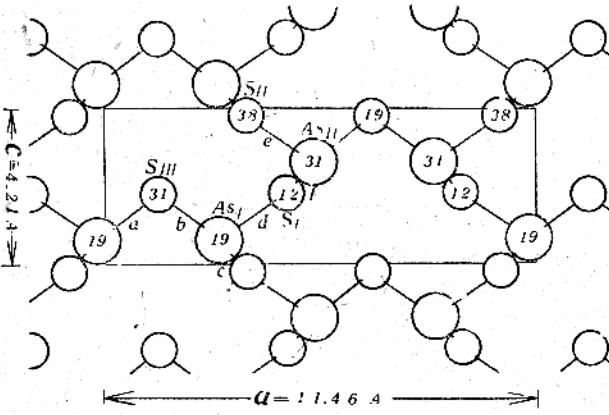
第2図 (A) 同價な原子間の作用により $\frac{h}{2}+k=2n+1$ の反射が消滅する爲の原子の x - 及び y - 座標
Fig. 2. (A) x - and y -coordinates of one group of equivalent points demanded from the rule of missing spectra, where the $(hk0)$ -spectra are absent when $\frac{h}{2}+k$ are odd.

(B) 同價でない原子間の作用により $\frac{h}{2}+k=2n+1$ の反射が消滅する爲の原子の x - 及び y - 座標

(B) x - and y -coordinates of two groups of equivalent points demanded from the rule of missing spectra, where the $(hk0)$ -spectra are absent when $\frac{h}{2}+k$ are odd.



第3図 雄黄の構造の(001)面への投影

数字は格子恒数 c を単位とする座標値を示す。Fig. 3. Projection of orpiment structure on (001). The figures represent the z -coordinates in decimal fraction of the c^* -length.第4図 雄黄の構造の(010)面への投影 ($\frac{b}{2}$ 迄の原子のみをしめす)数字は格子恒数 b を単位とする座標値を示す。Fig. 4. Projection of orpiment structure on (010). The Figures represent the y -coordinates in decimal fractions of the b -length.第I表 雄黄における原子の座標値
Table I. Coordinates of atoms in orpiment (given in decimal fractions of the axial lengths).

Atom	No. of Atoms	x/a	y/b	z/c
As _I	4	0.268	0.187	0.161
As _{II}	4	0.482	0.313	-0.336
S _I	4	0.410	0.120	0.454
S _{II}	4	0.340	0.380	-0.046
S _{III}	4	0.125	0.305	0.455

第II表 雄黄における原子間距離
Table II. Observed interatomic distances in orpiment.

	Distances
As _I -S _I	2.15 Å
As _I -S _{II}	2.20 Å
As _{II} -S _I	2.20 Å
As _{II} -S _{II}	2.15 Å
As _I -S _{III}	2.34 Å
As _{II} -S _{III}	2.34 Å

第IV表 雄黄における原子傾角
Table IV. Observed values of bond angles of atoms in orpiment.

As-S-As	Bond Angles
a \wedge b	90°0
e \wedge c	102°0
d \wedge f	102°0
S-As-S	
b \wedge c	105°
d \wedge c	100° $\frac{1}{2}$
d \wedge b	106° $\frac{1}{2}$
e \wedge f	100° $\frac{1}{2}$
f \wedge g	105°0
e \wedge g	110°0

第 II 表 写真上の目測強度と溝造振幅の計算値との比較

Table II. Comparison of observed intensities of spots and calculated amplitudes
(observations from Weissenberg photographs, using Co-K α radiation $\lambda = 1.79\text{\AA}$)

<i>hkl</i>	$\sin\theta$	<i>Iobs.</i>	<i>Fcalc.</i>	<i>hkl</i>	$\sin\theta$	<i>Iobs.</i>	<i>Fcalc.</i>	<i>hkl</i>	$\sin\theta$	<i>Iobs.</i>	<i>Fcalc.</i>
200	0.156	—	0	560	0.686	w	-4.8	013	0.645	w	-79.2
400	.312	m ⁺	92.0	660	.733	—	0	021	.284	m ⁺	145.3
600	.468	—	0	760	.786	—	-7.2	031	.353	m	-83.5
800	.625	s ⁺	119.2	860	.842	m ⁺	71.5	041	.432	m ⁺	-144.5
10.0.0	.781	—	0	960	.903	vw	17.6	051	.516	s	175.0
12.0.0	.937	w	46.4	170	.664	—	-12.4	061	.604	w	66.0
210	.182	m ⁺	-64.0	270	.676	w	44.0	071	.693	w ⁺	80.4
310	.252	w ⁺	34.4	370	.699	vw	-64.0	081	.782	vww	7.2
410	.326	—	0	470	.730	—	0	091	.873	m ⁻	73.2
510	.411	m	63.2	570	.766	vw	-1.2	102	.965	vw	26.4
610	.478	m ⁺	-122.0	670	.807	s ⁺	-107.8	022	.665	vw	40.0
710	.564	m	71.6	770	.856	—	-3.2	023	.872	vw	46.0
810	.631	—	0	870	.906	—	0	024	—	—	—
910	.710	w	45.6	980	.744	m ⁺	-105.5	211	.280	vw	28.0
10.1.0	.786	m	-60.3	180	.756	vww	10.8	311	.330	w	-32.0
11.1.0	.865	vw	13.6	280	.768	—	0	411	.389	m ⁺	60.8
020	.188	vvs	-200.4	380	.789	vww	1.6	511	.455	w	34.8
120	.204	w	32.8	480	.815	vs	-130.0	611	.524	vw	28.0
220	.244	—	0	580	.850	w	-26.4	711	.595	m ⁻	101.6
320	.300	m ⁺	-82.4	680	.860	—	-30.4	811	.666	vw	38.4
420	.364	s	-96.8	780	.879	m	-56.4	911	.740	vw	-23.2
520	.434	m ⁺	88.4	880	.901	vw	0	121	.284	w	53.6
620	.505	vww	0	980	.885	vs	141.8	221	.324	m	87.2
720	.578	s ⁺	-113.6	101	.208	w	-58.4	321	.368	vs	-142.1
820	.653	s	-92.0	201	.316	s	227.0	421	.422	s	95.2
920	.728	w ⁺	-54.4	301	.425	vw	-34.8	521	.482	vw	-24.8
10.2.0	.803	—	0	401	.586	m ⁺	102.0	621	.547	m	-70.0
11.2.0	.879	w	-41.2	501	.726	vw	4.0	721	.615	m ⁺	-95.4
130	.294	w ⁺	-39.3	601	.889	vs	141.8	821	.685	w	41.6
230	.322	m	-64.9	701	.885	vw	16.0	131	.362	vw	-5.2
330	.367	s ⁺	-120.0	801	.425	tr	17.6	231	.386	w	42.0
430	.412	—	0	901	.528	m	-126.1	331	.424	—	-12.0
530	.481	s	-79.5	101	.602	w	76.0	431	.471	s	-84.0
630	.546	m ⁺	68.5	201	.632	tr	-20.0	531	.526	m ⁻	-38.4
730	.615	vs	-110.8	301	.756	s	131.1	631	.586	m ⁻	-70.7
830	.685	—	0	401	.889	vw	141.8	731	.652	vw	16.8
930	.756	w	43.6	501	.749	w	-90.4	831	.716	m ⁺	-74.8
10.3.0	.830	w	56.8	601	.749	w ⁺	-84.0	141	.431	w	-22.4
11.3.0	.906	m ⁺	-74.9	701	.840	—	-46.4	241	.460	—	-5.6
040	.377	m	-74.5	801	.889	vw	-75.6	341	.492	w	-18.0
140	.384	m	-59.1	901	.208	m	126.5	441	.533	vs	-126.8
240	.407	vw	0	101	.316	vw	47.2	541	.582	w	58.0
340	.443	s ⁺	-147.0	201	.425	vw	25.6	641	.636	m	80.0
440	.489	w	40.8	301	.586	m	-122.0	741	.696	vw	26.8
540	.543	m	-47.2	401	.726	vw	-16.8	841	.760	m ⁻	-68.4
640	.601	vww	0	501	.726	vw	31.2	111	.244	w	-44.0
740	.664	m ⁺	87.2	601	.889	w	-25.2	211	.280	—	-31.6
840	.792	—	17.2	701	.454	vw	-128.4	311	.330	vs	-211.8
940	.796	—	22.0	801	.528	m ⁻	-76.0	411	.389	m ⁻	53.6
10.4.0	.865	—	0	901	.632	w	20.0	511	.455	—	-14.2
150	.471	w	52.9	101	.756	vw	-131.0	611	.524	vw	-26.0
250	.496	w	50.0	201	.678	vw	-23.2	711	.595	m	-104.0
350	.526	s ⁺	-149.3	301	.749	tr	-19.2	811	.666	vw	35.2
450	.564	vww	0	401	.642	w	-56.0	121	.284	m ⁻	-74.0
550	.612	vw	14.8	501	.678	vw	-42.8	221	.324	m ⁻	-89.2
650	.664	vw	30.4	601	.749	tr	-42.5	321	.368	—	2.8
750	.722	w ⁺	34.4	701	.840	vs	-127.1	421	.422	m ⁺	96.4
850	.781	—	0	801	.840	vw	-127.1	521	.482	w ⁺	-46.0
950	.841	—	10.8	901	.851	vw	-9.6	621	.547	m	-65.6
060	.564	m ⁺	116.0	101	.851	vw	-42.8	721	.615	vw	42.4
160	.570	vw	39.2	201	.865	—	-9.6	821	.685	w	-49.6
260	.586	vw	0	301	.906	w ⁺	-92.0	111	.284	m ⁻	-89.2
360	.612	vs	-122.8	401	.232	vw	-127.1	221	.324	m ⁻	2.8
460	.646	s	-90.8	501	.436	m	105.0	321	.368	—	—

ある。従つて (B) から同價でない原子 (x_1y_1) 及び (x_2y_2) が上のように配置した時、(hko) の反射は $\frac{h}{2} + k = 2n + 1$ のものがすべて消失することがわかる。

以上の関係を第2図の (A) と (B) に示す。

従つて雄黄の構造は解析するにあたり、空間群により定められる規則性に加うるに上述の規則性を考慮に入れなければならない。

雄黄は単位格子内に 4 個の As_2S_3 分子を含むから、8 個の As 及び 12 個の S をその中に配置せねばならない。しかし空間群の性質から単位格子の $\frac{1}{4}$ 部分（現在の場合原点から a 軸方向に $\frac{a}{2}$ 迄、 b 軸方向に $\frac{b}{2}$ 迄とつてこの $\frac{1}{4}$ 部分とする）に 2 個の As, 3 個の S を配置すれば単位格子全体の原子配列が決定する。この $\frac{1}{4}$ 部分に含まれる 2As, 3S の相互の間には空間群による制約は全く存在しないから、上述の規則性のみに注目して解析を進めればよい。

従つて (001) の投影においては 2 個の As 及び 2 個の S の x - y 座標は夫々互に $(\frac{3}{8}, \frac{1}{4})$ の対称心により支配され、残りの 1 個の S の x - y 座標は $\frac{1}{8}$ である。

4. 構造の解析

以上のこととは写真から直接導かれる結論であり、実際解析を進めるには何らかの経験的事実に基づく推論を必要とする。

その爲に構造に関する可能な手がかりとして

(1) 雄黄は (010) 面に平行に非常に完全な劈開を有するから、その構造は (010) 面に平行な層状構造となる。

(2) As-S の原子間距離は結合状態にある場合は大体 2.24\AA である。

(3) 結合状態にない原子間の距離は大体 3.4\AA 以上である。

(4) As 原子はなるべく離れ、単位格子内に均等に分配されるように配列している 4 條件を基礎として解析を進めた。

この場合に、層の位置として映進面 n の上にある場合と、その間に有る場合の二通りが考へられるが、(010) 面への投影に於て見出される上述の特殊な規則性を満足し、且上の諸條件を満す爲には層は映進面 n の上にあることが予想されるばかりでなく、As の可能な位置も極めて制限される。

次に (hko) の反射の中から特に強い反射数個をえらび、それ等をよく説明するような原子位置を求めた。As の X 線反射能は S のそれの大体二倍であるからこの場合 As の位置が特に問題になつて制限される。之

から、上で制限された As の位置の中大体正しいと思はれる位置を定め、As の x - y 座標をほどき決定した。

このようにして決定された As 原子の x - y 座標をもとに hol の反射の中で強い反射を説明する爲には、As の可能な z -座標は非常に制限される。かゝる As の位置の各々につき S を上の條件を満足するよう配置して得られた構造につき、反射強度の目測による観測値と一致した計算値を得るよう試験を試みた。その結果上述のすべての條件を満足し、且 (hko) 及び (hol) の反射の観測強度と極めて良好な一致を示す構造振幅の計算値を與へる構造を得た。この構造につき更に ($0kl$) 及び (hkl) の反射の構造振幅の計算を行つた結果、観測強度と一致する計算値を得た。

この構造に於ける各原子の座標を第 I 表に、構造振幅の計算値と目測強度との比較を第 II 表に示す。

5. 構造の記載

第3図 第4図は決定された構造の (001) , (010) 面への投影を示す。図からあきらかに実際の構造は最初に推定された如く (1) (010) 面に平行な層状構造を有し、(2) As 原子は三個の S 原子により配置され、(3) S 原子は二個の As 原子により配置され、(4) 異った層に属する原子の中最も近いものは S₁ 原子間の 3.10\AA である。各原子間の距離を第 III 表に示す。

Pauling 及び Huggins⁵⁾ によると四面体的構造をもつ共有結合の距離として As-S は 2.22\AA が與へられてゐるが、雄黄に於ける As-S 原子間の距離は之と大体一致する。

次に各原子の原子價角を第 IV 表に示す。表中の結合の種類を示す符号は第 3 図、第 4 図にてしめたものである。

As-S-As の原子價角 $96^\circ \pm 6^\circ$, S-As の原子價角 $105^\circ \pm 5^\circ$ は砒素の単独結晶⁶⁾ 内の As-As-As の原子價角 97° , 硫黄の単独結晶⁷⁾ 内の S-S-S の原子價角 105° と類似している。

尙雄黄が (010) 面に平行な層状構造よりなることは、その (010) 面に平行な極めて完全な劈開を説明する。

終りに臨み、本研究に於て、終始懇切な指導を戴いた伊藤先生、種々の助言の労をとられた定永一氏に厚く感謝いたします。

(東京大厚理學部鉱物學教室)

5) International Tables for the Determination of Crystal Structures, 1, 615 (1935)

6) L. Pauling: 'Nature of the Chemical Bond' 80 (1940)

7) B. E. Warren, J. T. Burrnell: *J. Chem. Phys.* 3 6 (1935)

最近の電子加速装置(其の一)

阪大物理学部・物理教室

小林 大二郎

(昭和23年8月1日受理)

§1 緒言

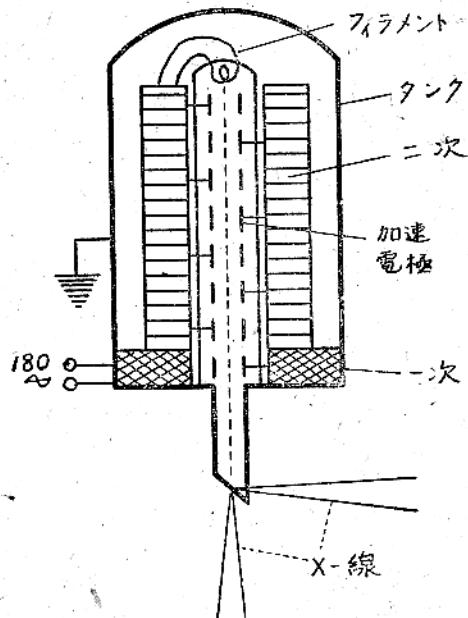
X線発生装置につき一般に問題となるのは output X線のエネルギーを増大する事、及びその強度を増す事の二つであらう。エネルギー(hv)を増す事は発生装置の電子のエネルギーを増加することにより達成される。又 Intensity を増すには target を叩く電子の数 (electron current) を増大せねばならぬ。茲では問題を前者に限り、電子の加速装置に関し殊に戦時中及び戦後を通じて発達したその方面的技術及び新しい装置に就き報告する事とする。

一体電子の加速には、電場を用いる物と磁場を用いる物及びこの二者を併用する物とに大別する事が出来る。電場を用いて電子を加速する物には Cockcroft-Walton の装置、Van de Graaff の static generator を始め、近時短波技術の発達につれて登場した linear accelerator 等がある。磁場を用いた物には betatron があり、又電場と磁場を併用した物には、戦後急速に発達を遂げ、そのエネルギーも次第に宇宙線のそれに近づきつつある synchrotron 等がある。以下順を追つて説明する事とする。

§2 電場を用いる物

電場を用いて電子を加速する物には、直接高圧を用いて電子を加速する方法及び、直接高圧は用いないが電子を何回も加速し、結果として高エネルギーの電子を得る方法の二つがある。

前者については更に Cockcroft-Walton や Van de Graaff の装置の様に直流高圧を用いる物と、共振変圧器の様に交流電圧を用いる物とに分類される。之等については、既に戦前より存在した周知のものであり今更説明を要しないと思はれるが、只最近輸入された米國の文献によれば、之等が非常に手軽に使用される様になつてゐる事は実に驚くべきである。例へば Westinghouse の製作による共振変圧器は第1図の様な構造を有し、トランスの一次コイルは 180 μ の電流で励磁する。その上部の二次コイルは鉄心なしの air core でその巻数を非常に多くし、その自己共振周波数が 180 μ になる様にしてある。而してコイルの中には図の如く加速管が納められ、上部の filament は二次コイルの上部の適宜な二点から導線を引き出



第1図 共振変圧器

し、コイルを流れる電流により自動的に加熱される様になつてゐる。加速された electron は図の様に下の target に當り、此処から X 線を出すのである。装置全体としては一つのタンクの中に收められ、フレオングス (圧力 60 Lb/口 inch) により絶縁耐力は常圧の空気の 15 倍位にまで上げられる。その装置全体は極めて compact で、1MeV の加速装置のタンクの大きさは直徑約 60cm 高さ約 1m 程度で、現在既に製品として賣り出され、各方面で使用されてゐる。又、2MeV の物は高さがこの約倍になる位である。

Van de Graaff の静電高圧発生装置も、直徑 3feet で output 2MeV の物の製品廣告が出てゐる程一般化されてゐる。一方、高圧に関しては余りこの方面の進歩はない様ではあるが、Wisconsin 大学で 5MeV の物が動作しており、又 Los Alamos では 12~30MeV と云ふ大型の物が建造中との事である。一方電圧安定度に関しては驚くべき進歩を遂げた。之は電荷を運ぶベルトとは別に electron beam を高圧電極に向つて送り (電極が正電位の場合)、grid を設けて電極の電圧変動に應じてこの beam current を調節して sta-

bilization を行ふ事が実施されてゐる。この方法により 1MeV の出力に対して ±100V 程度にまで安定されてゐる。

直接高圧を用ひずに何回も電子を加速する方法の代表的な物には linear acerclator や palletron 等があるが、之等に就ては項を改めて述べることにする。

§3 磁場を用ひる物

磁場を用いる物には betatron がある。之は戦前より magnetic induction accelerator として Kerst 等の論文が発表されてゐたが、(1) 戦時中米国に於て長足の進歩を遂げ、 β -ray 発生装置として betatron と呼ばれる様になり、output energy も 100MeV の物があり、更に数百 MeV の物迄計画されてゐる。動作原理を簡単に説明すると、一般に H なる磁場の中で運動する電子は円軌道を画き、その半径を p 運動量をかどすると

$$p = mv = e\phi H/c \quad (1)$$

なる関係が成立する。茲に e は電子の電荷、 c は光速度である。今この軌道内の磁束が ϕ だけ増加したとすると之により電子は $e\phi/2\pi c\rho_0$ なる力を受け、円の切線方向に加速される。故にこの時軌道上の H も同時に適当に変化させると、加速された電子はやはり元の軌道上を運動する様に保つ事が出来る。この様にして H と ϕ の変化を適当に選べば電子は常に ρ_0 なる円周上を廻轉しながら次第に加速されてゆく事になる。この様な条件を求めるとき、

$$\dot{p} = e\phi/2\pi c\rho_0 \quad (2)$$

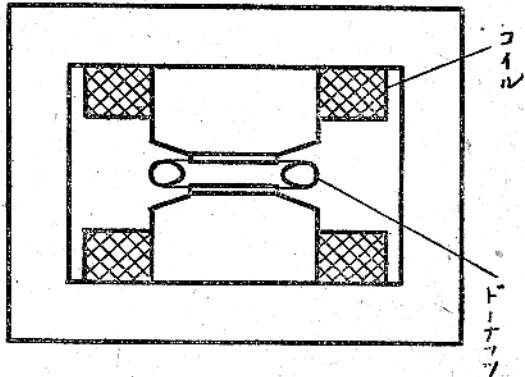
であるから之を積分して

$$p = e\phi/2\pi c\rho_0 = eH\rho_0/c \quad (3)$$

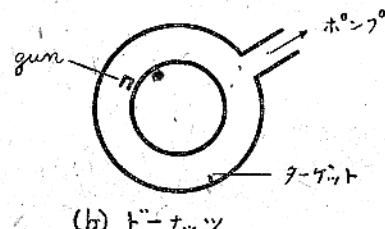
$$2\pi\rho_0^2 H = \phi \quad (4)$$

なる式を満足する事が必要である。即ち軌道内の全磁束が軌道上の磁場と同じ強さの均一磁場があると考へた場合の磁束の 2 倍でなければならない。故に磁極としては第 2 図に示す様な型の物で、その図に示された様な位置に同図 (b) の如く適当な ρ_0 をもつ加速管を配する。コイルには交流を流し、その電流が第 3 図 A 点に達した瞬間 (1) で定められる初速度を以つて電子を入射するとこの電子は次第に加速され、B 点まで達すると磁極が飽和し共振条件がくずれて電子の軌道は急激に拡張(又は縮少)し第 2 図の target を叩き(又は gun の背面を叩き) 之から X 線を放射する。

以上が betatron の動作の概略であるが、近着の米誌より G.E. の 100MeV 出力の betatron につき今少し詳述しよう。この装置は高さ 9feet、幅 6feet、長さ 5feet で、重量約 130ton である。コイルは 60m で励磁され、magnet のコイルは 60m に同調する様

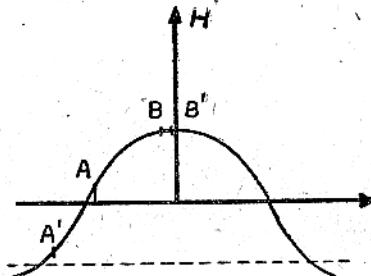


(a) ベータトロン



(b) ドーナツ

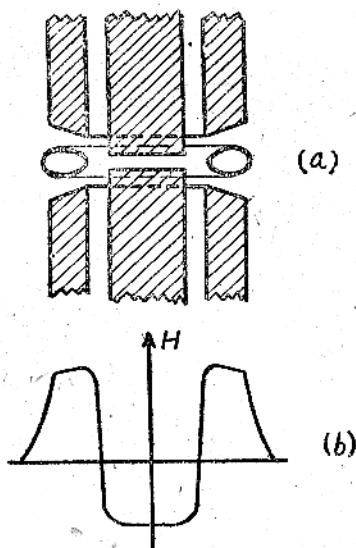
第 2 図 ベータトロン



第 3 図 バイアス法

24,000KVA の condenser を並列に用いてゐる。而して軌道上に於ける $H_{max} = 4000$ gauss; $\rho_0 = 33''$ 又入射電子のエネルギー(以後 injection energy と呼ぶ)は 30~70KeV である。電子は H の $\frac{1}{2}\rho_0$ の間に約 250,000 回廻轉するから、一回轉毎に得るエネルギーは約 400eV である。又磁場とは別に外部より衝撃的に電流を流して共振を破り、電子を任意の時刻に取り出せる様にしてある。之より output energy を 1MeV~100MeV に亘つて自由に変へる事が出来る。magnet は交流で励磁されるから、eddy current を防ぐ爲に總て産業鋼板を用ひ、又鉄損による温度の上昇の爲冷却には特に注意が拂はれてゐる。加速管(形が類似するので之をドーナツと呼んでゐる)も交番磁界中に置かれる爲、ガラスの表面は化学的に処理し適當な表面抵抗を持たせてゐる。(ガラスの能で)

は軌道から外れた電子が管壁に附着し、之がリークしない爲 space charge となり軌道を害する事になる。又先には説明しなかつたが betatron では電子を安定に軌道上を回轉させる爲に magnetic focussing が行はれる。それには軌道上の H が $\frac{1}{r^2}$ に比例する必要がある事が計算より導かれるが、 H が實際こうなる様に色々モデルを作つて pole piece の形を定め、实物に就ては更に確かめてある。betatron に関し更に新しい技術はバイアスを用いる事である。即ち第3図に於て、magnet が實際電子の加速に役立つののは、A点からB点まで約 $\frac{1}{10}$ の間のみで他は全く無意味である。そこで若し何等かの方法で恰も交流理論に於ける直流バイアス的に磁気的バイアスをかけ、基線を点線迄づらす事が出来れば $A'B'$ の如く略々 $\frac{1}{10}$ を使用する事が出来る筈である。その爲にはコイルに予め直流電流を通じ、magnet を正方向に励磁しておけばよい。かくすれば實質的には第3図の如く基線を点線迄下げた事になる。かゝるバイアス法の利点は大きい。例へば同じ output のエネルギーを得ようとするならば、コイルの inputvolt, current 共に約半分で良い事になり、随つて inputpower は約 $\frac{1}{4}$ に節約される。この外鉄損が減じ、冷却が楽になり、装置の建造費は約半減されると見て良からう。故に將來の大型の装置には必ずこの方法が採用されると考へられる。更に之はドイツの idea であるが、バイアスの巧妙な使用方法が考へられた。再び共振條件を振り返つて見るに、電子を加速するには ϕ が正であれば良いので、 ϕ の値は必ずしも正である必要はない。一方 H は常に正でなければならない。数学的に言ふならば、(2) か



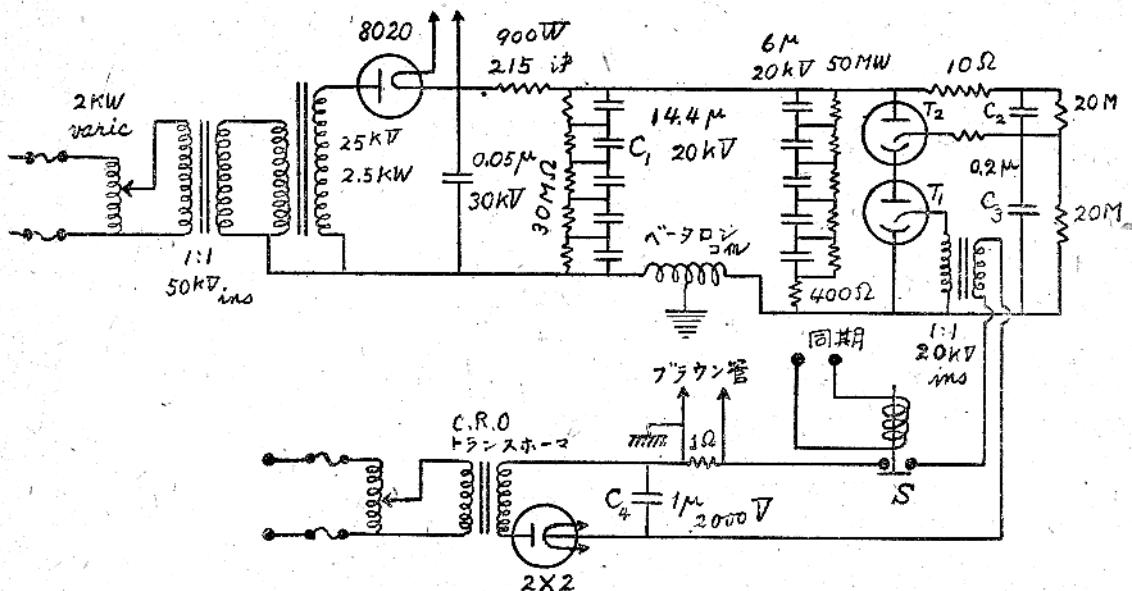
第4図 ベイタス法

ら(3)を導く時積分常数を 0 としたが、我々は未だこの積分常数を任意に定める自由度を持つてゐるわけである。故に第4図 a に示す様に pole piece を 2つの部分に分け、中の部分即ち ϕ に關係する部分(之を flux bar 又は flux magnet と呼ぶ)は別にコイルを巻き、之に予め直流電流を流して逆方向に励磁しておき、交流コイルはこの兩者を同時に励磁する様にすると良い。かくすれば或瞬間に於ける H の値は同図(b)の様になるであらう。斯うする事による利点は、良質の鉄を必要とするのは外側の H に關係する部分のみで、内部の flux bar はもつと悪い材料を用いて良い事になり、コストを更に引下げ得るのである。この方法と前述の一般的バイアス法を併用して良い事は勿論である。

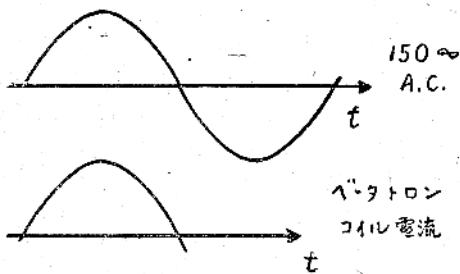
今一つ betatron に関し新しい技術は、衝撃電流による動作である。⁽³⁾ かかる方法の要求せられるに到つた原因是、先づ物理的な要求として Wilson chamber による実験を行ふ際 electron beam は約 30秒に一回位の割合で出れば良く、逆に 60ms で連續的に出ては困ると云ふ事及び X 線の瞬間撮影の場合よりも同様な事が要求されたのである。又上述のバイアス法では、交流のサイクルの中逆向になる時 flux magnet が飽和値を越しコイル全体の L が急激に低下する事を防ぐ爲にもかゝる一方向のみの pulse が必要となつて來たのである。此の様な pulse operation の可能性は betatron の電子の軌道が極めて安定で、コイルに與へられる電流の波型には余り影響されないと言ふ事にかゝつてゐる。

第5図は Illinois 大学に於て 22MeV 用 betatron を pulse operation した時の回路である。先づ任意の外部回路に同期したリレー S によって C_4 の荷電が放電することにより、ignitron T_1 の ignitor が点火し、之により T_1 がスタートとして C_3 の荷電を放電する。又之により T_2 の ignitron が働き始め、主コンデンサー C_1 の電荷を betatron coil を通じて放電する。コイルを流れる電流は第6図に示す様に殆ど交流の波型と変わらない。pulse の巾は約 150ms の交流のそれと同じである。第5図 C_2 は betatron coil の back-action たら negative voltage を T_1, T_2 に平均させる爲であり、又 $T_1 T_2$ と並列の $6\mu F$ 及び 400Ω の回路は anti arcbar circuit と言ひ、この negative-voltage の $T_1 T_2$ にかかるのを約 200usec 遅らせる事により ignitron の逆耐圧を大きくする一種の遲延回路である。

尙 pulse operation の特筆すべき事は、消費電力が極めて少い事である。第5図にも示す様に、power 電源として約 2KW の variac 一つで、随つて冷却等は



第5図 22MeV ベータトロンを pulse operation した時の回路



第6図

問題でなく、又整流も半波整流、濾波器も C. R. で充分である。とは言へこの方法にも欠点が無い訳ではない。それは残留磁氣と eddy current の問題である。pulse が一方向のみであるから、鉄心は必ず或程度の残留磁氣を持つ事になり、之が余り大きいと injection energy との釣合が取れなくなり共振条件(3)が満されなくなつて電子は安定な軌道を画かなくなる。又 eddy current はそれが形成される迄に約 1μsec 必要である。故に電子の injection time が magnet current のスタートする時刻より 1μsec 以内に行はれるとするならば、この eddy current の build up の爲に field が乱され、電子軌道が害されることになる。然るに injection energy を余程大きくしても大エネルギー出力の betatron になればなる程この injection time は早くせねばならないと言ふ矛盾がある。之等の解決策としてはやはり直流バイアス法により第6図(b)の基線を少し上げてやらねばならないだらう。

§4 磁場と電場を併用する物

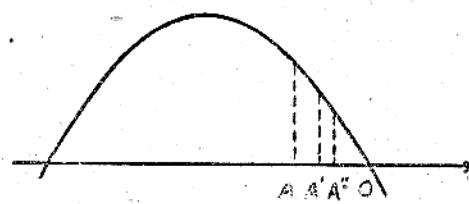
これ等の中には synchrotron, race-track, microtron 等が挙げられる。以下夫々につき説明する事とする。

i) Synchrotron:⁽⁴⁾

この原理は米國の E. M. McMillan⁽⁵⁾ 及びソ聯に於ける V. Veksler⁽⁶⁾ によりそれぞれ独立に発表されたものである。この idea の基礎は "phase stability" である。今磁場 H の中で運動する粒子を考えると一般に

$$\omega = eH/mc = ecH/E \quad (5)$$

なる関係が成立する。こゝに ω は粒子の回転角周波数, e はその電荷, m は相対性理論をも考慮した total mass, E は静止エネルギーをも含めた全エネルギーである。そこで今 Cyclotron の様な装置を考へ、その加速間隔 (gap) に加へられる電圧が丁度(5)で與へられる周期を持つてゐるとする。而して何等かの方法により加速され、 E なるエネルギーを持つた電子が gap の電圧が 0 なる瞬間にそこを通過したとすると、エネルギーの授受がないからこの電子は何時までも同じ所を廻つてゐるだらう。又この電子より phase が少し進み第7図に於て A 点にあつた電子は加速を受けて ω が小さくなるから一回転の後 gap 電圧の次の周期では A' 点へ到着し、更に一回転すると A'' へ到着するだらう。この様にして O 点からの位相のずれ (以後 phase angle と呼ぶ) は次第に小さくなる。逆に、O 点の電子より位相の遅れた電子も亦次第に O 点へ近づく



第7図 Phase Stability

事になる。かかる作用を phase stability と呼ぶ。かくて電子は O 点に集り、(5) で定められるエネルギーを持つて安定に回転運動を続ける事になる。かかる作用を bunching と呼んでゐる。そこで今 H が少し大きくなつたとすると、今迄 O 点にあつた電子は早く廻轉して次の周期では A 点へ到着するであらう。故に又 phase stability により再び phase angle は O 点を中心と振動しながら次第に O 点へ収斂し電子は H の変り高に相当した丈のエネルギーを得て廻轉を続ける事になる。この様にして H を次第に大きくして行くならば、電子はその時の瞬間ににおける ω , H に相当したエネルギーを持つて次第に加速されてゆく事になる。之が synchrotron の原理である。以上は H を変へるとしたが、 H を増す代りに(5)を見ても分る様に、 ω を増しても同じ事が云へるのであるが、電子の場合には m の変化が甚しいから ω をかゝる廣範囲にわたつて変化させるよりも H を変化させた方が便利である。又この phase stability の性質は操作を非常に容易にさせる。何故ならば H の変化の仕方や gap の電圧の周波数安定度等は phase stability の幅を越さない範囲であれば良いから、その調節は非常に楽になる。この電子の運動は丁度 synchronous motor のロータの運動に似てゐるのでかかる名稱が與へられたのである。

尚ほ 電子の軌道半径と速度との関係は(1)で與へられるから、若し最初から電子が相当加速されてゐるとするならば $v=c$ として差支無い。(實際 1MeV に加速された電子では $\beta=v/c=0.942$) 故に injection energy を 50 万ボルト以上にすれば電子の軌道半径は殆んど一定と考へてよい。

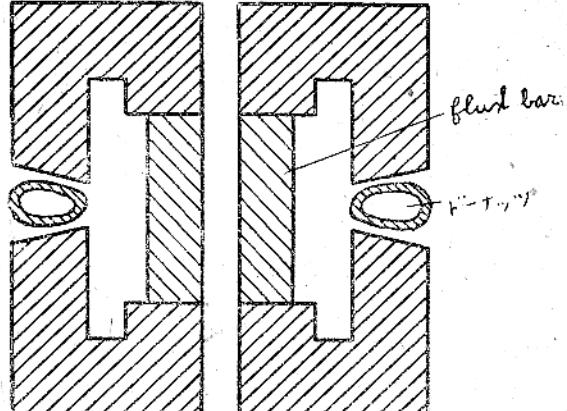
故にこの装置では magnet に交流を用ひる事、magnetic

focussing を行ふ事等 betatron と大体變りは無いが、pole piece は第 8 図に示す様に円筒形とし、その中心部の鉄を節約する事が出来る。

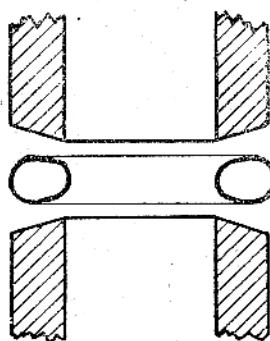
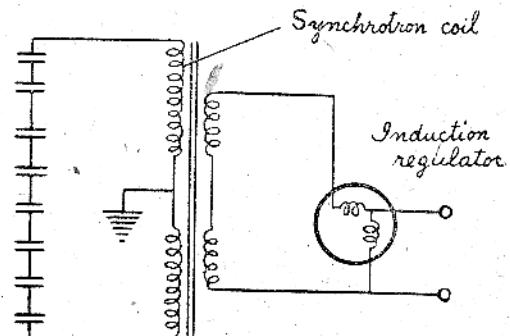
synchrotron の一例として G.E. で製作された 70 MeV⁽⁷⁾ の物につき述べよう。magnet は約 8ton, 60 mH で励起し $H_{max}=8100$ gauss, $r_0=29.3$ cm で betatron injection を用ひてゐる。前述の様に synchrotron は injection energy が可成り高くなければならぬ。故に最初 magnet は betatron として動作するのである。

即ち電子は H の立ち上りと共に約 40KV 幅 2~3 μ sec のインパルス電圧で加速されて入射されるが約 200 μ sec の後には μ の増加により、2MeV 迄加速される ($\beta=0.97$)。この時 163Mc の oscillator が switch on されて synchrotron として働き出すのである。この装置はこの外離所に面白いテクニックを用いてゐるから今少し述べてみよう。

先づ pole piece は第 9 図に示された形をしてゐる。こゝに flux bar は betatron injection の間(約 200 μ sec) 支障けば良いのだからこの作用が済めば自働的に飽和してしまふ様になつてゐる。所で coil の回路は第 10 図の様に 60 μ に共振する様に並列に入れ



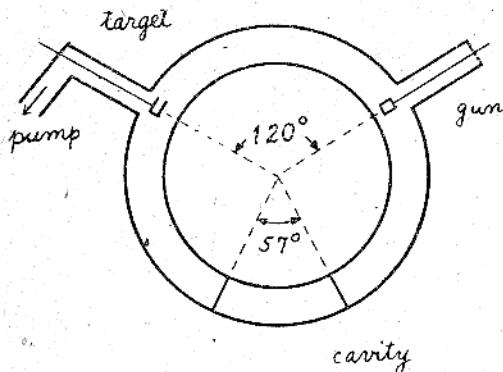
第9図 70-MeV Synchrotron の Pole Piece

第8図
Synchrotron の Pole Piece

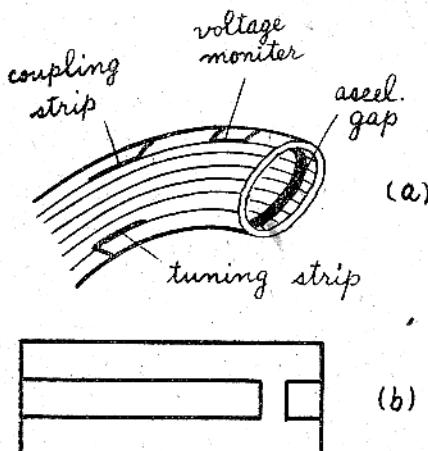
第10図 Synchrotron の電源回路

た condenser で同調を取つてゐる (この回路の Q は約 113) 故に flux bar が磁氣飽和前と飽和後では L の値が異なる為同調周波数も 40MHz から 60MHz に変化する。之をさける為に magnet の一部分に別にコイルを巻き之に直流を流し、betatron injection の割は york の一部を飽和させて置き、flux bar が飽和し始めるに随つてこのコイルの直流を減少して常に回路を 60MHz に同調させる様にしてゐる。

次に高周波電圧には空洞共振器を用いてゐる。加速管並びに空洞共振器は第11図に示す。先づガラスでドーナツを作り、その中心角 57° に当る部分を切り取り、こゝへ空洞共振器を入れる。その形はやはり切り取つたドーナツの部分と同じ物をガラス (特に高周波 163MHz. C. に対し loss が少いガラス) で作り、その内外両面を鍍銀し、その後その鍍銀を第12図(a)の様な範囲に剥がす。之は eddy current を防ぐ為である。又 accelerating gap も同様鍍銀部分を剥す事によつて作られる。かくすることにより之は同図(b)



第11図 70-MeV Synchrotron の 加速管及び空洞共振器



第12図 Synchrotron 空洞共振器

の様な共軸型空洞となる。たゞ空洞の内外管の間隔が非常にせまく、かつ此の間にガラスが充填された物に等しい。この空洞共振器への power の供給は 50Ω の共軸ケーブルにより行はれ、空洞との結合は第12図(a)に示す様な鍍銀を剥した溝、coupling strip による。即ち共軸ケーブルの内管をこの溝に触れて置けば良いので一般によく行はれてゐる様に共軸ケーブルの内管を空洞の内部へ挿入する必要はない。又インピーダンス整合はこの接触する点を coupling strip 上適当な位置へ移動させる事により行はれる。又同図に示された tuning strip は cavity の高周波に対する tuning を行ふための溝で、この溝の近くに金属の小片を置き、之を近づけたり遠ざけたりする事により cavity の共振波長を約 10% 変化させる事が出来る。又 voltage monitor も同様の溝であり、この近くに礫石検波器を置き、この溝から漏れて出来る高周波電場を測定し accelerating gap に出る電圧の変化を見る事が出来る。

かくて出来上つた空洞共振器の Q は約 375 で 280W の入力に依り accelerating gap に 1000V の電圧を生ずる。之をこのドーナツに合はせ、つなぎ目は molded rubber で固定し、その上からクリップタールを塗つて真空を止める。magnet の電源回路は第10図の如き物であるが betatron の項で述べたバイアス法も採用された。その為の回路は第13図に示す。

ii). Race Track:

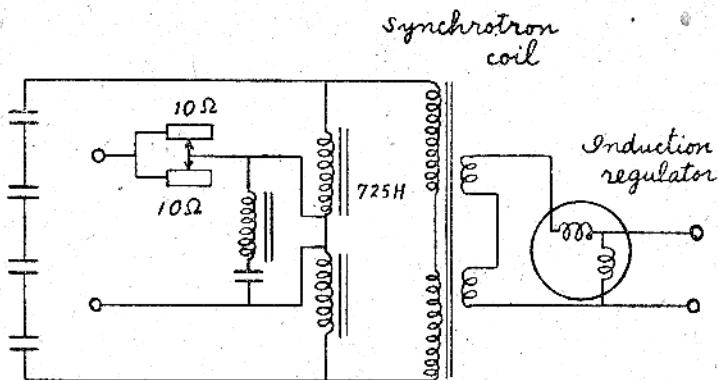
この装置は Crane により発案された物で、synchrotron の一変形と考えて良い。即ち第14図の様に半円形の magnet を用いれば電子軌道は図の様な卵形となる。この形は陸上競技のトラックの様な形をしてゐる事からこの名が出たものであらう。かくする事の利点は図に見える様に空洞共振器及び injection gun を magnet の外へ出す事が出来る点にある。即ち betatron では之等が狭い magnet の pole piece の間に置かれ、しかも交番磁界の中におかれる故 eddy current の為に金属を用いる事に制限がある。又磁界の中で電子を相当な初速度を持って軌道と平行に入射する gun の構造にもなかなか難点があらう。かゝる困難は race track により解決された。その上空洞共振器ももつと大きな自由な形に選ぶ事が出来る。

但し正確に第13図の様な電子軌道を描かせる為には直線部に於ける stray field 及びこの部分の magnetic focussing に及ぼす影響等は簡単ではなからう。

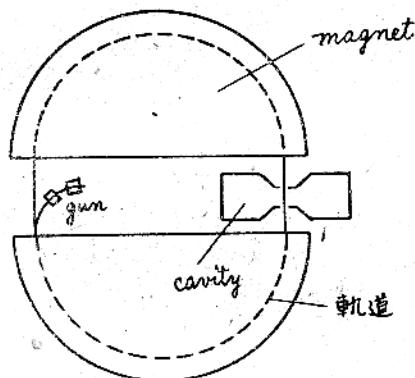
iii). Microtron (又は H-R-tron):

この装置は筆者並びに伊藤教授^{*}が超短波空洞共振

* 阪大理学部、物理教室



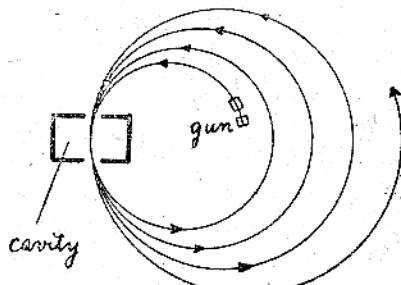
第13図 Synchrotron bias回路



第14図 Race Track

器を利用して電子を加速する方法として考案し、その動作の仕方が空洞共振器の固有周波数の整数倍毎に加速される事より Harmonic Resonance Accelerator (8)(9)(10) 略して H-R-tron と名づけて発表したがその後米國に於いても之と独立に全く同じ構想の下に microtron (11) と呼ばれて発表されてゐた事を知つた。

原理は一様な磁場の中に空洞共振器を入れ之に生ずる電場の方向を H と垂直ならしめる。今空洞の加速間隙(gap)で加速された電子は空洞を出てからは一様



第15図 Microtron

の速度で円運動を行ひ再び元の gap へ戻つて来る。この時 gap の超高周波電圧が前と同じ位相ならば電子は再び加速されて今度は少しだけ半径の円を描く。この様にして電子は第15図に示す様な軌道を持つて次第に加速されてゆく。所で電子の回転の周期 T は(5)より

$$T = 2\pi E / ecH$$

であるから H が一定である限り加速を受けるに随つて T は

大きくなる。そこで今空洞の共振周波数を非常に大きくすれば次の様な共振条件を得る事が出来る筈である。即ち最初加速された電子が一回轉する間に空洞の方は a 回振動する。次に再び加速された電子が元へ戻つて来る間に空洞は $a+1$ 回振動し、その次は $a+2$ 回、更にその次は $a+3$ 回、振動する。以下この様にして次々と加速されて行く。この様な条件を求める

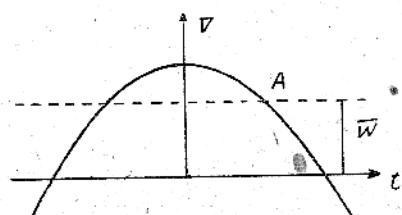
$$W = \frac{b}{a-b} (m_0 C^2 + W_0)$$

$$b T_0 = \frac{2\pi}{ecH} W$$

となる。茲に W は毎回電子の得るエネルギー W_0 は injection energy, T_0 は空洞の共振周期、又 a 及び b はそれぞれ最初の加速後の一回轉中に空洞の振動する回数及びその回数が毎回増えて行く数で、共に正の整数で $a > b$ である。(上述の説明では $b=1$)。

故に a, b 及び T_0 を定めると W_0 に対しては H, W が定まる。実験的には gap に出る電圧は sine 的に変化する。故に(7)より定まる電圧よりもいくらか大きな電圧が出る様にして置きさへすれば、ある瞬間に自動的に(7)が満足される事になるから調節は簡単であらう。尚この装置にも synchrotron 類似の phase stability が存在し、ある條件の下に電子は第16図に示す様な A 点に bunch する事が分る。

次に波長 10cm の超短波を用いて空洞を共振させた場合、電子の軌道の最大半径を 30cm として色々の W



第16図 Microtron の Phase stability

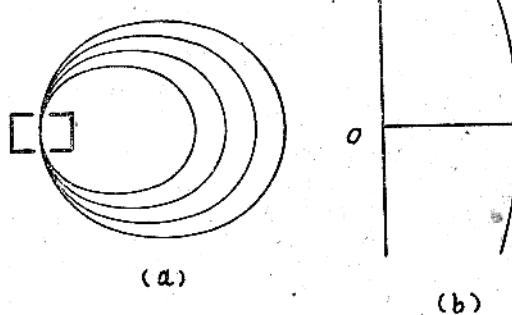
第一表

W (KeV)	100	500	1000
H (gauss)	214	1070	2140
E _{max} (MeV)	1.5	7	14.5

第二表

W (KeV)	100	500	1000
ρ_{max} (m)	17.5	3.5	0.7

の値に対する H 及び最大エネルギー E_{max} を計算した値は第一表の如く、又第一表の W, H に対して $E_{max} = 100\text{MeV}$ ならしめる爲に必要な軌道の最大半径は第二表の如くなる。尚この装置の重大な欠点と思はれるのは magnetic focussing を行ふ事が出来ない点である。然しこの点に関しても第17図に示す様に適当なシミングを入れ、(a) H の分布を同図(b)に示す様にするならば、電子の軌道は円ではなくて同図(a)に示す様な橢円形となるだらう。電子が橢円の長軸方向に運動する時、magnetic focussing の作用を行ふ事が出来る。



第 17 図 シミング法

以上で電場と磁場とを併用する物の内代表的な物に就いて述べたが、こゝで之等の物を比較して見よう。先づ injection techniques に関してはそのエネルギーが小さく、又 H の弱い間に行ふので betatron が一番便利であらう。然し、race-track もこの点は改良されてゐる。又 magnet に関しては betatron よりは synchrotron の方が鉄の節約にもなり、又 phase stability の爲その操作も容易であらう。之に対し microtron は static field で良いと云ふ事は非常な利点である。然し magnetic focussing が出来ないと云ふ事は後者の一大欠点である。然し乍ら、betatron, synchrotron に比べて前者は一回毎の加速が非常に大きい爲、加速回数が非常に少く、前者に比べて電

子の total path は極めて短い爲、この点も幾分 cover されるかも知れない。

又 high energy output となると radiation loss の事が問題となつて来る。即ち電子は円運動をしてゐるので、たとへ等速度 c で動いてゐても常に中心方向に向つて加速度を受けてゐる事になる。故に之と直角の方向即ち円の切線方向に radiation を出し、之によりエネルギーを失ふ。電子が一回毎に radiation として失ふエネルギー L は高エネルギーに於ては

$$L = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{\rho} \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4$$

で與へられ、エネルギーが増大すると急速に大きくなる。故に此の値が一回毎に電子が加速装置より得るエネルギーに等しくなつた時が之等の装置の加速の理論的限界である。この事を考へるならば、betatron よりは synchrotron 更に microtron の方がより高いエネルギー達到着する事が出来ると言へよう。(続く)

【文 献】

1. D. W. Kerst : The Acceleration of Electrons by Magnetic Induction. *Phys. Rev.* 60, 7, (1941).
2. W. F. Westendorf and E. E. Charlton : A 100-MeV. Induction Electron Accelerator. *J. Applied Phys.* 16, 10 (1945).
3. H. W. Koch and C. S. Robinson : Unidirectional Pulse Operation of a 22-MeV. Betatron. *Rev. Sci. Instr.* 19, 1 (1948).
4. D. Bohm and L. Foldy : The Theory of Synchrotron. *Phys. Rev.* 70, 5 and 6 (1946).
5. E. M. McMillan : *Phys. Rev.* 68, 143 (1945).
6. V. Veksler : *J. Phys. U. S. S. R.* 9, 3 (1945).
7. F. R. Elder, A. M. Gurewitch, R. V. Langmuir and H. C. Pollock : 70 MeV. Synchrotron. *J. Applied Phys.* 18, 9 (1947).
8. 伊藤順吉, 小林大二郎 : 空洞共振を用ひた電子加速装置 : 科学 17, 2 (1947).
9. 伊藤順吉, 小林大二郎 : 電子加速に関する一試案. 物理学会誌 1, 1 (1946).
10. 同上 : Harmonic Resonance Accelerator について. 日本物理学会誌 2, 3 (1947).
11. Production of Particle Energies beyond 200-MeV : *Rev. Sci. Instr.* 17, 1 (1946).

結晶計数管について

大阪大学理学部物理学教室 野口照雄

(昭和24年2月10日受理)

§1 緒言

ガイガーミューラー計数管の如く瓦斯のイオン化を用ひるのではなくて、結晶を作つてゐる原子のイオン化を用ひる計数管が最近使はれる様になつた。これを結晶計数管 (Crystal Counter) といふ。結晶計数管は1945年にオランダの Van Heerben⁽¹⁾に依り始めて実用に供され、その後多くの人々によつて実験されつゝある。

此の間の事情について D.R. Corson と R.R. Wilson⁽²⁾が最近発表したがここに此等の報告を簡単に御紹介申し上げるつもりである。

結晶計数管は現在の所、数百万エレクトロンボルト程度の高エネルギー領域の素粒子の測定に用ひられてゐる。そして從來の計数管に較べると次の四つの特徴を持つてゐる。第一にはパルスの生起が迅速である事、第二にパルスの生起に際しておくれがない事、第三に dead time がない事、即ち相続して入つて來る粒子に対する分解能がよい事、第四には能率が大変良い事等である。

結晶は普通薄い板の形に切りその板を適當な電極ではさみ、この二つの電極には G.M 計数管の電極と同様に高抵抗を通して直流電圧を豫めかけて置く。今イオン化を起す様な粒子が結晶内に入るとイオン化によつて自由にされた電子が導電帯に励起され、電極にかけられた電場の爲に電極に向つて動いてパルスを生ずる。此のパルスは G.M 計数管と同様に適當な增幅器により拡大され測定が行はれる。

さて、此の様な現象を呈する結晶は一体どんな性質を持つ必要があるかといふ事が問題となる。これについて F. Seitz⁽³⁾が最近の論文中で簡単に触れ、又前記の Corson 等によつても論じられてゐる。

以下順を追つて述べて行きたいと思ふ。

§2 結晶の性質

外からイオン化を起す粒子が入つて始めて結晶内の電荷が動き出す様にしなければならないので必然的に結晶は絶縁物でなくてはならない事になる。

イオン化に依つて自由にされ、導電帯に上つた電子(又は正の孔)は結晶に加へられた電場の爲に動き始めると、若し電子(又は正の孔)の結晶内の易動度が悪くて動きにくかつたとすると、当然電極に行き着く迄に要

する時間が大となり、従つてパルスの分解能が悪くなつてしまふ。それではどの位の易動度の値が要求されるかといふ事を考へて見よう。

F. Seitz⁽³⁾に依ると普通實際に用ひられてゐる結晶計数管では、結晶の厚さは 0.1cm 位、又結晶に加へられる電場の強さは高々 10,000 volt/cm 位である、今 d を結晶の厚さ、 E を電場の強さ、 μ を易動度とすると、結晶内を走るに要する時間 T は、

$$T = \frac{d}{\mu E}$$

であたへられる。

前記の諸数値を入れ、 T を 10^{-7} sec 位におさへる爲には、 μ は少くとも $100 \text{ cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ 位の値でなければならない。しかるに F. Seitz によると、無極性絶縁物では一般に結晶内の電子が導電帯に上げられた時、易動度 μ は数百 $\text{cm}^2/\text{volt}\cdot\text{sec}$ 位の値を持つてゐる。従つて上式から要求された値と較べて見ると、 μ の値に関しては問題がない事が分る。

しかし以上の話の中には次の重大な事を考へに入れてゐない。それは今迄結晶は全く完全なものとの仮定が入つてゐたからである。ところが實際は、一般に結晶には何か電子又は正の孔を捉へて一時的に定安な状態を呈する様な捕獲中心が存在してゐる。この中心の出来る原因や性質については既にアルカリハライドに於ける F-中心や F'-中心に關聯して屢々論じられてゐるところである。⁽⁴⁾ そういう捕獲中心が生ずる一因と考へられてゐる考へ方に不純物がある。この不純物は極く少量あればその目的を達してしまふのであって、若し此の様な原因で捕獲中心が結晶内にあれば、折角外から入つて來た粒子によりイオン化され自由になつて導電帯に上つて電極に向つて走り出した電子も捕獲中心に捉へられパルスが小さくなつたり、又パルスを作らなくなつてしまふおそれがある。アルカリハライドの研究によると此の捕獲中心の衝突断面積は約 10^{-15} cm^2 の値を持つてゐるから 0.1cm の厚さの結晶の場合大体影響ない程度の捕獲中心の数は 1.c.c あたり 10^{15} 個以下でなければならないといふ結果が出て来る。⁽⁵⁾ 普通のアルカリハライドに於ける捕獲中心は不純物や結晶の欠陥格子又は格子間に存在する原子によるものと考へられてゐるが、今若しそういふ物を中心と考へると 1.c.c 当り 10^{15} 個といふ値よ

りもずっと多い。即ち非常に完全な結晶でなければ 10^{15} 箇等といふ少ない値を期待出来ないのである。尤も今考へてゐる結晶計数管の性質を悪くする捕獲中心と上に述べた中心とが同一のものであるかどうかには疑問が存在する。要約すれば、第一に絶縁物である事、第二には非常に完全な(実際的な意味に於て)結晶である事の二つが必要である。

現在迄に使用されてゐる結晶計数管は高エネルギー粒子の測定用としてであるのでイオン化された後傳導帶に励起される際にその励起に要するエネルギーは全く考へられてゐない。若し普通のX線領域でX線を計数する事を考へるならば明かにこの励起エネルギーは問題になり、又傳導帶自身の構造も考へに入れなくてはならないと思ふ。又一つの粒子が入つて來た時に一体何個の電子がイオン化されるか、そしてその機構はどうなつてゐるかといふ事は今の専少しも論じられてゐない。若し瓦斯入の計数管に於ける様に一種の增幅が行はれるならばX線領域でも適当に結晶を選べば使用出来る筈である。從來のG.M. 計数管と違つて窓に何を張つたらよいかといふ問題がないので軟X線にも使用出来れば大変都合がよいと思はれる。

§3 實際の結晶

現在迄に発見された使用可能の結晶は塩化銀、ダイアモンド、臭化タリウムー沃化タリウムの混晶、及び硫化亜鉛である。塩化銀は Van Heerden⁽¹⁾ により最初に発見された結晶計数管用の結晶である。その後多くの人々により報告が出てゐるが最近の J. R. Haynes⁽⁵⁾ の報告によると、市販の径3吋×長さ数吋の円筒形の單結晶を注意深く截断し表面を写真の定着液で洗つて清潔にした後焼純した。焼純は 400°C で2時間その儘の温度に保ちその後 $18^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の割合で温度を下げて冷却した。電極は板の両面を写真の現像後につけて銀を析出させて用ひてゐる。

塩化銀は常温に於てイオン傳導度を有するので實際使用の時には液体空氣で冷却してゐる。又この冷却は傳導帶に上つた電子の易動度を増加させるのにも役立つてゐる。製作にあたつて特に注意すべきは塩化銀の焼純と表面の状態で、焼純の仕方如何により計数管として使用出来るかどうかが決り、又表面が汚れてゐると雜音がひどくなり使用に堪えないものとなる。又常温で光やその他の輻射線にさらす事も嚴禁されてゐる。

次にダイアモンドを結晶計数管として使用する事は多くの人々により発表されてゐるが未だに問題が残つてゐる。即ちダイアモンドには2つの型があるといふ事は Robertson, Fox, Martin により注意されその

後 Lonsdale や Raman 一派の人々により結晶学的な問題として取上げられて今日に到つてゐる。ところで Friedman, Birks, Gauvin⁽⁸⁾ によるとY線を計数する事の出来るダイアモンドは紫外線に対して透明な性質を有する所謂第二型のダイアモンドである。R. Hofstadter⁽⁹⁾ はダイアモンドの構造に関する Raman⁽¹⁰⁾ の発表を使つて今述べた如く第二型なるダイアモンドは紫外線と赤外線に対し透明であるが此の構造は薄板構造を有してゐる。第一型の方は紫外線に不透明で Krishnan と Ramachandran によるとモザイク構造であらうといつてゐる。それで若し第一型をモザイク、第二型を薄板構造をもつとするならば次の様に説明出来る。結晶が計数出来るかどうかは電子が一つがなく走る事の出来る距離の長短に關係する所大であることは考へられる。イオン化により自由にされた電子は若しその結晶の中に境界があればそこで一應止らざるを得ない。今第二型を考へて見ると薄板であるから若し電場が薄板に平行に加へられるなら自由にされた電子の走行距離は大きいと思へる。こういふダイアモンドは計数が出来る。一方モザイク構造ならば此の距離は小さく從つて計数が困難となる。彼は勿論第一型と第二型が純粹になつてゐるもののみならず混合物が多くある事を認めてゐる。

以上の Hofstadter の発表に対して最近 K. Lonsdale⁽¹¹⁾ が應へてダイアモンド構造に関する Raman の説を用ひた事について不賛成を表明し、第一型は世にも希な完全な結晶であり第二型の方こそモザイク構造を持つといつてゐる。

又、A. J. Ahearn⁽¹²⁾ によるとY線測定の時と違つて α 粒子測定の場合は紫外線に透明なものだけに限らず不透明なものでも計数出来るといふ事を確めてゐる。そしてこれは多分計数可能な透明な型と不可能な不透明な型との混合物と考へてもよいかもしれぬといつてゐる。彼の得た結果によると Po からの 5MeV の α 粒子をあてた場合、電極の電気容量を約 $30 \mu\mu\text{F}$ にするとパルスは 2700 microvolt 程度が得られる。

Corson と Wilson⁽²⁾ は数ダースのダイアモンドをテストしてゐるが 200箇中約 30箇が使用可能な事を見出してゐる。一般的にダイアモンドは α 粒子に対する感度の方がY線よりずっと高い事は多くの上記の人々により認められてゐる事である。

臭化タリウムー沃化タリウムの混合結晶を用ひて成功したのは R. Hofstadter⁽¹³⁾ である。しかし彼の shortnote だけしかこの結晶に関する報告がない。彼はタリウムの化合物が中々手に入らず、止むを得ず混合物を用ひたらしい。

硫化亜鉛は最近 J. A. Ahearn⁽¹⁴⁾ により使用され

た。彼は閃亜鉛鉱を厚さ 0.05 時に板に切つて用ひてゐる。結晶の分解を行つた処、約 0.1% の不純物を含んでゐる事が分つた。前に述べた結晶の完全さの要求とは大分話が違つてゐて興味ある事である。

現在迄に使用に成功したのは結局上述の四種だけであつて此等以外の結晶に就いては何も報告がない。

§4 パルスの性質、其の他

Corson 及び Wilson⁽²⁾ に依つて結晶計数管に生ずるパルスの性質が論じられてゐる。彼等はその中で種々の因子が如何にパルスの大きさや形に影響するかを調べてゐる。即ちイオン化によつて自由にされた電子は、電極に與へられた電場によつて走り始めるが、捕獲中心に捕へられるので、平均の走行距離 λ は有限である。

此の λ と結晶の厚さ d との比 λ/d の値はパルスの大きさに影響を與へる。即ち $\lambda/d \ll 1$ ならば個々のパルスの形は互に似て來て一定になつてくるが、大きさは小さくなる。又若し $\lambda/d \gg 1$ であれば、パルスの大きさは結晶中に生じた電子の数に比例し、 λ/d の値に独立になつてくる。

故に定量的な測定を行ふ爲に λ を大きくするには、成りく單結晶を用ひて結晶粒の境界による捕獲を少くする必要がある。そして普通の G.M 計数管の如く、計数管に蓄電器と高抵抗を直列に接続してパルスの微分を取り出して、イオンの数に比例した大きさのパルスを作る事が行はれてゐる。

又イオン化により自由になつた電子はあとに正の孔を残して行くが此の孔は塩化銀及びダイアモンドでは、電子に較べて大変速度がおそく動かないものと見做し得る。此の爲に計数をしばらく続けてゐると空間電荷を生じ結晶にかけた電場を取去つた後でもパルスを生ずるが、このパルスは前とは正負の符号が反対になる事が報告されてゐる。⁽³⁾

Corson⁽²⁾ 等によると結晶計数管の一つの特徴として γ 線に対する能率がよい事を述べてゐるが、例えば 500 万ボルト位の γ 線に対して塩化銀の吸収係数は 0.2 cm^{-1} である。故に 1cm の厚さの結晶を用ひれば、約 18% の γ 線を吸収する事が出来る事になる。500 万ボルトよりエネルギーの高い γ 線に対しては、電子対の生成により、又低い γ 線に対してはコントラスト効果及び光電放電により夫々能率が良くなる。その爲此の様な領域に於てもエネルギー損失の定量的な研究の可能性がある。

以上簡単に今迄に発表された論文をもとに結晶計数管の現況を申し上げたが、何しろ未だ完成されたものでないので、その計数機構もはつきりせず應用も

未だ一部にしか用ひられてゐない様である。F 中心の物性論的な研究とも関聯をつけてつもと調べられてよい問題であらう。

(終)

[註]

1. P.J. Van Heerden; "The crystal counter as a new instrument in nuclear physics". (N.V. Noord-Hollandsche Uitgavers Maatschappij Amsterdam, Holland, 1945)
2. D.R. Corson and R.R. Wilson; *Rev. Sci. Instr.* 19, 207 (1948)
3. F. Seitz; *Phys. Rev.* 73, 549 (1948)
4. N.F. Mott and R.W. Gurney; "Electronic Processes in Ionic Crystals" (Oxford 1940)
5. J.R. Haynes; *Rev. Sci. Instr.* 19, 51 (1948)
6. A. Curtis and B. Brown; *Phys. Rev.* 72, 643 (1947)
7. D. E. Wooldridge, A.J. Ahearn and J.A. Burton; *Phys. Rev.* 71, 913 (1947)
8. H. Friedmann, L. Birks and H. Gauvin; *Phys. Rev.* 73, 186 (1948)
9. R. Hofstadter; *Phys. Rev.* 73, 631 (1948)
10. C. V. Raman; *Proc. Ind. Acad. Sci. A* 19, 189 (1944)
11. K. Lonsdale; *Phys. Rev.* 73, 1467 (1948)
12. A. J. Ahearn; *Phys. Rev.* 73, 1113 (1948)
13. R. Hofstadter; *Phys. Rev.* 72, 1120 (1947)
14. A. J. Ahearn; *Phys. Rev.* 73, 524 (1948)

国際結晶学連合第一回総会記事

結晶学の進歩を図る目的の国際結晶学連合 (International Union of Crystallography) は第二次世界大戦後主として英國及び合衆国の結晶学者を中心としていち早く設立された事は本誌 5, 65 に述べたが、その第 1 回の総会が 1948 年 7 月 28 日より 8 月 3 日迄 1 週間に亘つて合衆國 Harvard 大学に於て開催された。10箇國より 350 名以上の結晶学者が参集し、会規、会則が決定され、次の役員が選出された。名譽総裁 M. von Laue, 総裁 Sir L. Bragg, 副総裁 A. Westgren, R. W. G. Wyckoff, 常任幹事 R. C. Evans, 幹事 M. T. Buerger (合衆國), P. P. Ewald (英國), A. L. Patterson (合衆國), T. Wyart (佛國)、又英國、合衆國、加奈陀及び諾威の加入が正式に承認された。連合の事業としては学術雑誌 *Acta Crystallographica* 及び International Tables, Structure Reports, Crystallographic Apparatus, Nomenclature, Crystallographic Data の刊行が取上げられ、次回の総会は 1951 年夏歐羅巴に於て開催されることとなつた。

学術講演は次の各分科

1. 実験装置及び測定法 (11)
2. 合金相構造 (6)
3. 無機化合物及び錯物の結晶構造 (12)
4. 有機化合物の結晶構造 (8)
5. 蛋白質及び類縁物質 (5)
6. 強誘電物質 (5)
7. 無秩序及び変形構造 (16)
8. 結晶形態、双晶、結晶成長 (12)
9. 構造解析法の進歩 (8)

に於ける総数 83 篇の研究報告 (括弧の数字は論文数) と次の特別講演

1. 結晶蛋白質に関する英國に於ける最近の研究 J. D. Bernal
2. 電子顕微鏡による結晶構造の研究 R. W. G. Wyckoff
3. 中性子廻析に関する最近の研究 C. G. Shull が行はれた。これ等の研究報告の大要を大会プログラムの講演要旨、並に Lipson の大会印象記を手材として紹介する

1. 実験装置及び測定法

粉末試料の組成を Debye-Scherrer 算算より定量的に測定する方法 (L. Alexander, H. P. Klug) Debye-Scherrer 線の強さに対する粒子の大きさの影響 (A. W. Wilkinsky) X線 Geiger-Müller Counter に関する報告 (W. Parrish and E. A. Hamaeher; T. Rantfl; H. W. Pickett) 等はいづれも合衆國の学者によって提出されたもので同國の Geiger-Müller 計数管の改良に伴つて X 線粉末法の工業上への應用の実用化の背景を反映して居ると考へられる。これ等の詳細に就いては近着の *Journ. Appl. Physics, Rev. Sci. Instruments, Electronics* 等に見ることが出来る。大会には Philips 社や G. E. X-ray Corp. 社其の他の製品の展示があつた事である。廻析角や散乱 X

1) D. H. Lipson, *Nature* 162, 838 (1948) 猶講演表題は *Analyt. Chem.* 20, 881 (1948) に記載されて居る。

線の強度測定には計数管法がより迅速で且つ定量的であり、且つ自動記録も可能なのでその普及化が暗示されて居る。

2. 結晶構造解析

実験装置及び測定法に関する論文の殆んどが合衆國の学者によつて提出されたのに比して構造解析に関する論文は英國が最も多く、合衆國、加奈陀及び日本が之に次いで居る。戦時中超ウラン元素の単体並に簡単な化合物の結晶構造解析を行つて居た Zachariasen はこの会で U-Si 系の相構造を報告して居る。Rundle の UH₃ の報告は水素原子を多く含む水素化物の構造に暗示を與へて居る。合金相の研究には Fe-Ni-Al (A. J. Bradley) Fe-Cr (Oliver), Fe-C-N (Jack), Co₂ Al₉ (A. M. B. Douglas)、無機化合物及び錯物では N₂ H₄ SO₄ (仁田、櫻井、富家)、三價タリウム錯化合物 (渡辺、齊藤、塙野、阿閉)、錯物の構造に関する最近の研究 (F. A. Banister)、長石構造に関する最近の研究 (W. E. Cole, O. Weisz, H. Sorum)、有機化合物では p-ニトロアーリン (S. C. Abrahams) ベニシリン、及びカルシフェロール (D. Hodgkin), ピリミヂン及びブリソ (T. M. Broomhead, C. T. B. Clews, W. Cochran) イサチン (G. Goldschmidt) 有機セレン化合物 (T. D. McCullough, T. Bryden, R. Marsh)、アミノ酸に関する研究 (T. Donohue, K. N. Trueblood, R. B. Corey)、グリシルグリシン (E. W. Hughes, W. T. Moore) 等が注目に倣する。ベニシリンの如く、複雑な且つ構造未知の物質が X 線解析によつてその全貌が明にされたことは近時の X 線解析法の躍進的な進歩の結果とは謂へ、驚嘆に倣するものであり、この方法論の化学の進歩への寄與は益々期待されるわけである。

3. 構造解析法の進歩

Lipson の印象記によれば英國流の傳統は未だに老練な専門家の鋭い直観に基いて模型が假定され、試験法によつて検討し、Fourier 解析によつて確認するやり方が今猶益に行はれて居るに反し、合衆國に於ては合理的な方法論に関する論議が関心をよせて居るものとの様である。例へば Cauchy, Schwarz の不等式関係を利用して、 F_{hkl} の位置を決定する方法 (T. S. Kasper) は例へば実際に B₁₂H₁₄ の構造が全く何等の假定なしに決定された如きは、この方法の妥当性を裏書きするものである。この方法は然し乍ら、原子散乱能のほど同一の原子のみから出来て居る結晶にのみ有効であると云ふ制限がある。が之は重金属を指示原子として解析を進める方法と相補的な役割を果すものである。2 に述べたベニシリンやカルシフェロールの構造決定は之等の各種の方法を巧に用ひて成功したものと思はれる。又 Fourier 求和に統計計算機を用ひることも各所で次第に普及化しつつあるが、一方 Alabama Polytechnic Institute で完成した electronic machine は瞬時に Fourier projection を與へるので、これを用うれば眞々論議された全く試験法的な Fourier 解析法が可能となるわけである。

4. 格子不整の問題

一次元の格子不整に關する X 線廻析効果の理論 (A. T. C. Wilson) が提出され、実験に関する研究は第 (88 頁へ續く)

〔抄〕

〔錄〕

A一般

○新らしい重元素の結晶半径 著者は 89~95 番の元素の種々の化合物について廣く結晶構造の研究を行つた。最も詳しく述べたのはこれらの元素の二酸化物及び三氯化物であるが、これらの化合物はその構造からみてイオン性結合が大部分を占めてゐると考へられるので、各イオンの結晶半径を求めた。

結晶半径(単位 kX)

$5f$ 電子の数	Thoride series	Actinide series	Lanthanide series
0	Th^{+4} 0.95	Ac^{+3} 1.11	La^{+3} 1.04
1	Pa^{+4} (0.91)	(Th^{+3} 1.08)*	Ce^{+3} 1.02
2	U^{+4} 0.89	(Pa^{+3} 1.06)	Pr^{+3} 1.00
3	Np^{+4} 0.88	U^{+3} 1.04	Nd^{+3} 0.99
4	Pu^{+4} 0.86	Np^{+3} 1.02	61 ⁺³ (0.98)*
5	Am^{+4} 0.85	Pu^{+3} 1.01	Sm^{+3} 0.97
6		Am^{+3} 1.00	Eu^{+3} 0.97

* 印は内挿によつて求めたもの。

こゝに掲げた数値は何れも配位数 6 の場合に換算した値であつて、 $F=1.33\text{kX}$, $O^{-2}=1.40\text{kX}$ を標準とした。原子番号の増加に伴ふイオン半径の減少が明らかに認められるが、この事はこれらの諸元素が同じ型の結晶構造を持つ事実と共に、第二の遷移族が始まつてあることを示す何よりの証拠である。 W.H.

Zachariasen: *Phys. Rev.* 73, 1104~5 (1948); 尚, *Bull. Am. Phys. Soc.* 21, 23 (1946) にも定性的な報告がある。(大崎)

○X線結晶解析における鞍点法の應用 フーリエ級数を應用する近似法はX線結晶解析の技術の中で大きな役割を果して來たが、取扱ふ構造が益々複雑となるにつれてその限界が近づきつゝある。他方、位相角を知る一般的な方法がないため、之を應用するには前以て大体の構造が試謬法で知られてゐなければならぬ。而もこの近似法が充分に收斂するのは出発点の構造がかなり實際のものに近い場合に限る。この様な不利な点を補ふため、他の近似法が種々工夫せられてゐるが何れも充分でない。此処には鞍点法を應用した新しい方法の一つを示す。その原理としては、観測強度を $E_o(hkl)$ 、計算強度を $F_c(hkl)$ とする時、下記の二つの條件を満足せしめる原子座標が正しい構造を與へる

ものであると考へる。

(1) $R_1 = \sum |F_o - F_c|$ 又は

$R_2 = \sum (F_o^2 - F_c^2)^2$ が極小となること

(2) その構造が立体化学的見地からみて無理のないものであること

試謬法によつて座標 x_{rj} ($r=1, 2, \dots, N$; $j=1, 2, 3$) が與へられたとすると、問題は x_{rj} を少しづつ動かして R_2 が極小となる様な位置を最も速に見出す方法如何といふことになる。それには今 $R_2 = \text{一定}$ とすると之は $3N$ 次元の空間におけるある面を表す。鞍点法はこの面から R_2 の一層小さな値を示す様な面へ移動してゆく方法を定めるものである。 $R_2 = C_1$ 上の一点 x_{rj} から出発してこの面の法線の方向に R_2 が減少を止める迄動いてゆく。そこで別の面 $R_2 = C_2$ に到達したとして、又同じ操作をくり返す。明にこの方法は R_2 の極小値へと收斂し、その時の x_{rj} が求める原子座標である。實際の計算は案外簡単であつて、例へば蔥酸ニ水化物について良い加減な座標から出発しても三回の操作で正しい値に到達し、所要時間は僅か二時間半であつた。分子の形がわかつてゐる場合、その他種々の場合に対する應用の實際については別の機會に發表する。A.D. Booth: *Nature*, 160, 196 (1947).

(大崎)

○X線迴折の強度の data から直接構造因子の位相を決定する方法 結晶によるX線散射の強度から $|F_{hkl}|$ を求めるることは出来るが、直接その位相を決定することは出来ない。併し幾つかの迴折の強度及び結晶の対稱を利用して位相を或範囲に限定することが出来る。又 F_{hkl} が実数のときはその符号を決定することが可能である。結晶内の總ての原子が同じ "shape" を持つてゐるとすると $f_j = Z_j \hat{f}$ で表される原子の種類に無関係な量 \hat{f} を定義することが出来る。但し f_j は単位格子内の j 番目の原子。 Z_j はその原子番号である。そこで F_{hkl} に対応して

$$\hat{F}_{hkl} \Rightarrow \sum_{j=1}^N n_j \exp [-2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

なる量が定義出来る。茲に $\hat{F}_{hkl} = (F_{hkl}) / (Z\hat{f})$, $n_j = Z_j / Z$, Z は単位格子中の全電子数である。この式を Cauchy の不等式に結びつけ、結晶の対稱を考慮すると興味ある関係式が得られる。例へば \bar{l} の対稱要素のあるとき

$$\hat{F}_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{F}_{2h+2k}$$

が導出される。この様な不等式を用ひて多くの構造因子の正負を決定することが出来る。種々の対称要素の存在するとき成立する不等式を表にして挙げてある。D. Harker and J.S. Kasper: *J. Chem. Phys.* 15, 882 (1947). (富家)

○ NaH 及び NaD の中性子迴折による研究

アルカリ金属の水素化合物の結晶構造は LiH を除いて正確に判つてゐなかつた。粉末結晶の中性子散射により NaH 及び NaD が食塩型の結晶構造を有することを立証し、又 H と D との scattering amplitude が逆の符号を持つことを確めた。H の coherent cross section は $\sigma_{H}^{coh} = 4.1 \pm 1.2$ barns (10^{-24}cm^2) で之に対し、H の total cross section は異常に大きく、中性子の波長により 20~80 barns で、大部分は diffuse scattering の原因となる。そのため水素を含んだ結晶の coherent scattering の強度を正確に求めることが困難である。D の coherent-cross section は $\sigma_{D}^{coh} = 4.1 \pm 1.2$ barns で total cross section は通常であり diffuse scattering は多くない。従つて水素を含んだ結晶の構造解析を行ふとき、H の代りに D を置換したものを用ひるのが有効である。中性子を結晶構造解析に用ひた最初の例である。C.G. Shull, E.O. Wollan, G.A. Morton and W.L. Davidson: *Phys. Rev.* 73, 842 (1948). (富家)

○ 粉末結晶による中性子の迴折散乱 熱中性子程度の遅い中性子の波長は X 線と同程度であり、X 線が原子により散乱される場合と同様の現象を示す。但し X 線散射が原子内の電子に起因するのに対し中性子散射には電子は殆ど関係せず、原子核がその原因となる。X 線の場合の原子構造因子がすべての原子に対し同符号を有するのに対し、原子核による中性子散射の場合の位相差は 0 又は π に近い値をとり原子核の scattering amplitude を求める場合、原子核の種類により、その符号をも考慮しなければならない。又 X 線の原子構造因子は原子番号が大きくなるにつれ規則的に大きくなるのに対し、中性子の場合にはかゝる規則性はない。結晶による中性子の散乱は X 線に類似しており Bragg 反射をおこす。結晶による中性子の積分反射能を正確に求めるため粉末法を採用した。中性子源として atomic pile を使用した。中性子線の單色化の方法として食塩の單結晶の面反射を用ひた。單色中性子線の波長は 1.057kX である。散射強度測定には BF_3 計数管を用ひる。Bragg 反射の強度の関係式は polariza-

tion factor の存在しないことを除いて X 線の場合と全く類似してゐる。X 線の diffuse scattering の原因は温度効果及び格子の不規則性であるが中性子散射の場合には更に spin 及び isotopes による影響が存在する。Diamond, 石墨, Al, Na, NaF, NaCl, NaBr, LiF, 及び MnO 等の結晶粉末について実験を行ひ、Diamond を標準として之等元素の scattering amplitude f の大きさ及び符号を決定し、spin の影響及び cross section $\sigma = 4\pi f^2$ の大きさを実験的に定めた。O, Fe, Mg, Ba, Ca, S, F, Pb, N, C, Be, Al, Sr, Na, K, Cl, Br, I, 及び D の scattering amplitude f の符号は正で、Mn, Li, 及び H のそれは負であることが知られてゐる。E.O. Wollan and C.G. Shull: *Phys. Rev.* 73, 830 (1948). (富家)

○ 半極座標を用ひて表はしたフーリエ級数とその結晶構造解説への應用 J.S. Lukesh は半極座標を用ひてフーリエ合成を簡単にする方法を考へた。それは

$$\begin{cases} x = x \\ y = x \operatorname{tg} \varphi \end{cases} \quad (1)$$

なる轉換によつて、例へば電子密度の式を変換すれば

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos \left\{ \frac{2\pi}{N} (hx + ky + lz) + \alpha_{hkl} \right\} \quad (2)$$

$$= \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos \left\{ \frac{2\pi}{N} (h + k \operatorname{tg} \varphi)x + \frac{2\pi}{N} lz + \alpha_{hkl} \right\}$$

$$= \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos \{ax + \alpha'_{hkl}\} \quad (3)$$

$$\begin{cases} a = \frac{2\pi}{N} (h + k \operatorname{tg} \varphi) \\ \alpha'_{hkl} = \frac{2\pi}{N} lz + \alpha_{hkl} \end{cases}$$

我々は $z = z_0$ なる一平面上にて、原点より φ なる一定の方向に存在する各点について ρ を求めんとすると、一定の hkl については a と α'_{hkl} は一定で、たゞ x のみを 0 より N 迄変へるとよいことになる。それで (2) の

$$|F_{hkl}| \cos \{ax + \alpha'_{hkl}\}$$

を x の変化につれて自動的に読み得るやうな器械を作れば Fourier の計算は簡単化されるであらう。

更に一般化して或る点 (x_0, y_0, z_0) より方向余弦 (λ, μ, ν) なる方向の、距離 r なる点にては式 (2) は

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos \left\{ \frac{2\pi}{N} (h\lambda + k\mu + l\nu)r \right. \\ \left. + \frac{2\pi}{N} (hx_0 + ky_0 + lz_0) + \alpha_{hkl} \right\} \quad (2')$$

にて (3) と同じく (2') は

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos \{br + \alpha''_{hkl}\} \quad (4)$$

となり、同様のことが施行し得る。J.S. Lukesh: *J. Appl. Phys.* 18, 321~6 (1947). (岡谷)

○赤外線蓄積性発光体の X 線蓄積作用とラヂオグラフへの應用 赤外線蓄積性発光体は X 線を当ると或時間の間 X 線のエネルギーを蓄積する。そしてその後赤外線に當てるとエネルギーを放出する。此の性質は実際に X 線の像を後になつて記録する事に役に立つ即ち X 線技術者が有害な X 線にさらされる事なしに完全に仕事が出来る事になる。一方著者は "flash fluoroscopy" ともいふべき新しいラヂオグラフの分野の開拓も考へてゐる。そして普通のラヂオグラフと此の新しいフォスコグラフとの比較検討が実例を以つて示されてゐる。O. E. Berg, H. E. Kaiser: *J. Appl. Phys.* 18, 343 (1947) (野口)

○X線蛍光分析の爲の GM 計数管分光器 X線蛍光スペクトル分析用の GM 計数管を用ひる分光器の製作が書かれてゐる。此の装置に依ると原子番号 22 から 50 迄の元素の K 線を測定する事が出来る。又此の範囲の中間ではスペクトル分析は一万分の一の感度を有する。原子番号が 55 以上でも強度は落ちるが L 線によつて分析が可能である。H. Friedman, L.S. Birks: *Rev. Sci. Instr.* 19, 323 (1948) (野口)

○醋酸纖維素の細管に入れた X 線寫真用の試料の迅速な製法 粉末写真用の試料を入れる細い醋酸纖維素の管の容易な製法を種々述べてある。この論文中で用ひられた方法は Fricke 等により使用されたもので、ヘリウム氣流中で anneal した銅の線を清潔した後、クランクで上下に動く様になつた台に結びつけ、醋酸纖維素溶液に浸けて膜をつくる。又試料を充填した細管を粉末写真機に取付ける方法も書いてある。K.E. Ben H.H. Classen: *Rev. Sci. Inst.* 19, 179 (1948) (野口)

Cスペクトル

○水溶液中金属イオンの K- 吸收端 水溶液中の Ni^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 及び $\text{Cu}_2(\text{CN})_4^{-}$ の X 線 K 吸收端を二重結晶分光計で測定した。 Ni^{++} , Cu^{++} 及び Zn^{++} は互に類似の吸收端をもつてゐる。その各々は二つの吸收最大の点をもつてゐる。これらは K 電子をイオンの空位の 4p 及び 5p 準位への励起に相当している。終準位は結晶中に配位した水の分子の力場のために拡がっている。錯イオンでは、全然異つた吸收端の構造が見出された。それらは多分光電子がイオンの他の原子に依つて散乱されることに起因するらしい。全様な過程は既に多原子気体でも認められてゐる。W.W. Beemann: *Phys. Rev.* 61, 455 (1942) (沢田)

○ナトリウムの X 線 K 吸收端及びそのハロゲン化合物に附隨した二次構造 高真空盤曲結晶分光器を設計製作して金属ナトリウムの蒸発薄膜及びナトリウムのハロゲン化合物の K 吸收端及び、それに附隨した二次吸收構造を研究した。 $K\beta_X$ 線の起源は、半光学的のものではなく、 $M_{II, III}$ 價電子殻よりの遷移であることが、金属ナトリウムの $K\beta_X$ 線及び K 吸收端を比較して認められた。金属ナトリウムの 1s, 2p 及び 3p 電子エネルギー準位を計算した。NaCl 中の Na^+ に対する K 吸收端と、 $K\beta_1$ 線とのエネルギー差は、NaCl 中の Cl^- に対する $K\beta_5$ 線と Cl^- の K 吸收端との差よりも 5 電子ボルトだけ大であることが見出された。

強い二次吸收の構造がナトリウムのハロゲン化合物の Na^+ に対する K 吸收端の短波長側に見出された。この構造の最大値及最小値と主端との距離は、格子間隔と関係があり、Kronig の仮説とよく一致す。その例外は NaF について、スペクトル中の主端の近傍のものである。Brewington によつて決定されたカリウムのハロゲン化合物中の K^+ に対する K 吸收端に伴ふ構造と本論文のものとはよく一致している。K. C. Rule: *Phys. Rev.* 66, 199 (1944) (沢田)

○物理及び化學的研究手段としての X 線吸収スペクトル X 線の吸収スペクトルの微細構造を生ずる原因としては、(1) X 線吸収の結果原子又はイオンより一定のエネルギー及び波長の光電子が放出される。(2) この光電子は上の原子又はイオンに近接したもので散乱される。(3) それらの電子波は干渉するから、あらゆる方向に平均をとれば、あるエネルギーのものは他のものよりも大きな振幅をもつことになり(4) あるエネルギーの電子の放出される確率が大になり、種々のエネルギーの X 線量子が吸収される確率に変化があるためである。故に X 線吸収端の微細構造は本質的には電子の回折現象と見做される。この現象を利用して研究しうる物理化学の領域の問題を取扱ふ可能性を論じた。(例) 気体又は蒸氣の状態の分子の形狀を X 線の散乱及び分光学に知られた事実と比較研究する。溶液中のイオン又は分子の形狀を定め、又溶液中のイオン濃度の決定、液体中の隣接分子の分布状態並びにその形狀の測定、固体では電導電子のエネルギー状態の研究等。S.T. Stephenson: *J. Appl. Phys.* 13, 142 (1942). (境)

○オージェー轉移効果と X 線エネルギー準位の幅

X 線エネルギー準位の幅はその準位からのオージェー轉移の確率に深い関係がある。故にオージェー轉移

の確率に急激な変化があるときはつねに原子番号とともにスペクトル線の幅が急激に変化することが豫期される。それで新しい変化の期待される原子番号の領域を研究した。その結果、 $73 \leq Z \leq 92$ の元素の $L\beta_3$ の幅の変化はオージェー轉移 $M_{III} \rightarrow M_{IV}, v, v'$ によるものであり、又 $N_{II} \rightarrow N_{III}, O_{II}, III, N_{II} \rightarrow N_{IV}, v, v'$ の轉移 $M_{III} \rightarrow N_{IV}, v, N_{IV}, v'$ の轉移で以て $38 \leq Z \leq 58$ の元素との M_{III} の強度の異常性が説明出来る。その他の不規則なスペクトル線の幅の変化はオージェー轉移の確率の変化と関係があり実験の結果はオージェー轉移が主として線の幅の異常な変化の原因になるといふ理論の結果を支持してゐる。John N. Cooper: *Phys. Rev.* 65, 155 (1944) (玉城)

○低状態の多重電離原子のエネルギーの結晶分光法による實驗的決定 Y. Cauchois: *Compt. rend.* 216, 801 (1943)

○原子番号 82 (96), 81 (Tl) 及 79 (Au) に関する新實驗値：弱い L 電離線及び外部準位 Y. Cauchois: *Compt. rend.* 216, 762 (1943)

○ K 臨界吸收波長の短波長に対する X 線質量吸收係数の確からしき值 統べての元素に対する吸收係数は短波長から K 臨界吸收波長まで次の実験式で計算することが出来る。

$$\mu/p = \alpha Z^3 (2Z/A) - \beta Z^4 (2Z/A) + \sigma_e N_e (Z/A).$$

上式は α, β を適当に選ぶときには統べての元素に対して成立する。 α と β の係数は、 $\alpha = aZ^2 + bZ - c$ 及び $\beta = dZ^3 - eZ + f$ によって原子番号 Z に関係してゐる。常数 a, b, c, d, e, f の種々の値が臨界吸收の両側と、 $Z=5$ を中心として原子番号のこれより大なるもの及び小なるものについて與へる必要がある。こゝでは K 臨界吸收波長の短波長側に対する値をあたへられてゐる。 $\alpha Z^3 (2Z/A)$ と $\beta Z^4 (2Z/A)$ は全元素に対して計算され、表に示されて居る。数種の元素に就て計算された質量吸收係数は、それの計算値と発表された実験値と比較したものと共に與へられてゐる。全元素及び臨界吸收波長の短波長側の全波長に対して、なんらの異常性もなく、平均して 1~2% の程で一致して居る。 K と L_1 の臨界吸收波長の範囲の値は追つて発表の予定である。J.V. Victoreen: *J. Appl. Phys.* 14, 95 (1943) (小橋)

○ β 粒子に依つて励起された特性 X 線 特性 X 線が β 粒子に關係している事がその β 線を放射する原子以外の原子内で励起された X 線の吸收曲線及び弯曲結晶によるスペクトル写真で示された。12.8hr Cu^{64} の減衰に關係してある銅の特性 X 線は強い β 放射能に帰因す

ることが研究された。又 Cu, Zr, Rh, 及び Ag 内で $P^{32}\beta$ 線によつて励起された特性 X 線の分光写真がとられ、更に Al, Cu, Ag, Sn, 及び Pb 内で $P^{32}\beta$ 線によつて励起された特性及び連続 X 線が Al, Cu, Pb に依る X 線の吸收によつて研究された。J. E. Edward M.L. Pool: *Phys. Rev.* 69, 549 (1946) (小橋)

○Si の K-吸收端 著者等は Si の K-吸收端の波長を種々な化合物について測定した。

物質	λ (X.U.)	使用結晶
白雲母	6703.0	白雲母
フロゴペイト	6703.2	フロゴペイト
黒雲母	6703.7	黒雲母
レピドライト	6699.0	レピドライト
SiO_2	6702.7	水晶
Na_2SiO_3	6698.4	石膏
Si	6717.9	"
SiC	6717.9	"
$SiOC_2H_5$	6706.2	"

微細構造に関しては、SiC に於て明な 2 つの線となることを見出した。結局 Si は Si の配位状態に依つて変化るものである。V.P. Barton, G.A. Lindsay: *Phys. Rev.* 71, 406 (1947) (岡谷)。

G 無機

○沃素酸ナトリウムの結晶構造 Zachariasen が前に粉末写真を解析して $a=5.75kX$, $b=6.37kX$, $c=4.05kX$; 空間群 $D_{2h}^{19}-Cmnm$ を得てゐるが、著者等は $[c]$ を軸とする單結晶の振動写真に於て弱い層線を見出し、 $c=8.10kX$ を採用した結果、空間群は $D_{2h}^{16}-Pbnm$ となつた。最後に得られた構造は大体に於て perovskite ($CaTiO_3$) 型に近い原子配列をもつてゐるが、I を囲む 6 つの O の中、3 つは特に近く (2.05kX, 2.08kX)，他の 3 つは稍遠く (2.89kX, 3.48kX) にあるので IO_6^- なるイオンを形造つてゐると考へられる。 $NaCbO_3$ ($CaTiO_3$ 型) から $NaIO_3$ への移り変りは僅かのパラメーターの変化によつて起る。

I. Náray-Szabó, J. Neugebauer: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1280-3 (1947). (大崎)

○ $NaBH_4$ の結晶構造 吸湿性が激しいので密閉器中でバイレックス管に封入したものを試料とし、半径 5cm の粉末カメラを用ひて写真を撮影した。単位格子は等軸面心型で、 $NaCl$ を標準として $a_0=6.151 \pm 0.009kX$ を得た。密度は 1 に近いとすると $z=4$ となる。Na を (000) 等におき、B を (111) 等又は (110) 等

に置いて、Hを無視して構造因子の計算を行ふと後者は一致を示さず、前者が採用せられた。この構造から求めたNa-B及びB-Bの距離から考へるとBH₄四面体の振動はかなり自由であり、一つの配向から他の配向へと移り変わる可能性も考へられるのであるが、X線的研究によつてはなんら確認を摑むことが出来なかつた。A. M. Soldate: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 987-8 (1947). (大崎)

○NH₃OHCl 及び NH₃OHBr の結晶構造 單位格子の大きさは

NH₃OHCl: $a=6.94\text{kX}$, $b=5.94\text{kX}$, $c=7.68\text{kX}$, $\beta=120.8^\circ$.

NH₃OHBr: $a=7.28\text{kX}$, $b=6.12\text{kX}$, $c=8.03\text{kX}$, $\beta=120.8^\circ$.

共に $z=4$, 空間群 $C_{2h}^5-P2_1/c$ である。二次元及び三次元 Fourier 解析法により構造を決定した。N, O, Cl 共に (e) の位置にあり、座標値は $x_N=0.283$, $y_N=0.664$, $z_N=0.222$, $x_O=0.253$, $y_O=0.870$, $z_O=0.106$, $x_{Cl}=0.233$, $y_{Cl}=0.190$, $z_{Cl}=0.395$ である。原子の配置は大体 (0yz) 及び (1yz) の面上に存在し、層状構造を取つてゐる。N-O結合距離は 1.45kX で共有結合半径の和とよく一致する。

N-Cl 距離は 3.16kX, 3.21kX, 及び 3.25kX, O-Cl 距離は 2.98kX, 及び 3.04kX である。

B. Jerslev: *Nature* 160, 641 (1947) (窓家)

○人工Boehmite の結晶構造 アルミニウムの含水酸化物中、單結晶が得られぬため唯一取扱されてゐた boehmite の結晶構造を粉末法を用ひて解析した。合成した試料は種々の方法で真の boehmite であることを確めた、直径 14.32cm のカメラで MoK α 及び CuK α の單色光線を用ひて撮影した写真を満足せしめる格子として、斜方格子、 $a=2.85\text{kX}$, $b=12.24\text{kX}$, $c=3.69\text{kX}$ を得た。この単位格子中に 4Al(OH) を含む。消滅則は D_{2h}^{17} と一致した。すると原子は次の位置に在る。

4Al: $0, u, \frac{1}{4}$; $0, \bar{u}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}$.

4O_i: $0, u_1, \frac{1}{4}$; etc.

4O_{II}: $0, u_2, \frac{1}{4}$; etc.

Pauling のイオン結晶配位説を用ひ、他のアルミニウム含水酸化物の構造を参考にして原子配列の大略を決定し、次いで反射強度の計算値と実測値とを比較することによつて各の原子座標値を改良して、最後に次の

值得を得た。

$$u=-0.334, u_1=0.287, u_2=0.067.$$

粉末法の限度と困難さを考へると結果の一一致は満足すべきものであつて、尙殘る多少の不一致は、合成の際に生じた多少の Y-Al₂O₃ が混在すると假定すれば説明せられる。得られた構造は Al が Fe で置き代つた lepidocrocite と略同じであつて、之については論ずる必要はない。唯、原子間距離については、寧ろ他のアルミニウム酸化物と縁が深いことがわかる。水素結合距離として得られた 2.47±0.07kX は誤差を考へに入れても現在までに知られた最短のものであつて、これは boehmite の脱水温度が非常に高い(450°C) ことと関聯がある。Paul P. Reichert, W. Jacque Yost: *J. Chem. Phys.* 14, 495 (1946).

(大崎)

○CaCN₂ の結晶構造 U. Dehlinger, Hanawalt 等に依る CaCN₂ の解析結果及び data の誤謬を指摘した。即ち Hanawalt 等の data は CaCO₃, Ca(OH)₂, graphite の干渉線に相当するもので CaCN₂ は殆んど含まれて居らず、Dehlinger の結果も正しくない。此の結晶は菱面体格子に属し、 $a=5.40\text{kX}$, $\alpha=39^\circ 55'$ であり、六方格子で表はせば、 $a=3.67\text{kX}$, $c=14.85\text{kX}$ である。原子のパラメーターは Ca(000), C(111), N₁(uuu), N₂(uuu), 但し $u=0.422\pm 0.005$ で Na₃N₂ の構造と全く類似してゐる。M. A. Bredig: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1730 (1942). (小川)

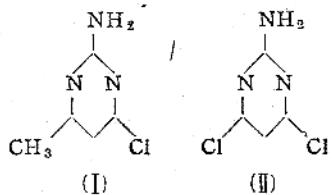
○BaTiO₃ の結晶構造の温度變化 BaTiO₃ が 120° で正方晶系から等軸晶系へ轉移する前後の変化を X線粉末法に依つて調べた。轉移点の前後に於て原子のパラメーターは不变で唯軸長のみが変化する。其の変化は直線的ではないけれど温度と共に連続的に変化し轉移点附近では急激である。四回軸の方向及び其れに垂直な方向の線膨脹係数は大きいが其の符号は逆である。体膨脹係数は小さくて正の符号を持つ。轉移点に於ては面間隔、体膨脹に不連続の変化は認められぬが、線膨脹係数に鋭い不連続があり体膨脹係数には不連続と思はれる著しい増加がある。低温度の実験の結果、-183° 以下の温度に再び等軸晶系へ轉移する所の第二の轉移点があるらしい。方向性ある結合を假定する事に依つて結晶構造、第一第二の轉移点に於ける構造変化、更に轉移点附近の X線干涉線強度の非常なる変化を説明してゐる。H. D. Megaw: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 189, 261 (1947) (小川)

○赤磷の多形 非晶質の赤磷は熱すると結晶質の赤磷に発熱的に非可逆的轉移をする。熱解析の結果 I (常

温 -460° , II ($460^{\circ}-520^{\circ}$), III ($520^{\circ}-540^{\circ}$), IV (54 $^{\circ}$) の4種の modification が知られ、X線回折の結果 I, II, III の他に IV ($540^{\circ}-550^{\circ}$) V (550°) が知られた。光学的顯微鏡観察の結果、非晶質(I)六方晶系(II又はIII)、正方晶系(IV)、三斜晶系(V)のmodification が知られた。W. L. Roth, T. W. De Witt; A. J. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2881 (1947). (小川)

H 有機

○ 2-アミノ-4-メチル-6-クロヘビリミヂン(I)と2アミノ-4, 6-チクロ、ビリミヂンの結晶構造



格子の形状は兩者共に $a=16.4 \text{ kX}$, $b=3.85 \text{ kX}$, $c=10.3 \text{ kX}$, $\beta=108^{\circ}$; $z=4$; 空間群: $P2_1/a$. (I) の物質について電子密度のフーリエ投影を作ると Cl に対する山の高さと CH_3 に対する山の高さが等しくなつた。このことは、Cl と CH_3 とが空間に於て統計的に配置せられてゐることを暗示してゐる。C. J. B. Clews, W. Cochran: *Nature* 159, 264 (1947). (大崎)

○ $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ の結晶構造 結晶中の炭素塗素結合距離を正確に求めるために此の結晶を探りあげた。X線構造解析の結果、単位格子は

$a=6.04 \pm 0.01 \text{ kX}$, $b=3.05 \pm 0.01 \text{ kX}$ で、 $z=2$, 空間群は D_{4h}^7-P4/nmm と決定した。Fourier 合成法により原子の座標値は、

2Cl : 000 ; $\frac{1}{2}, 0$.

2NH₃ : 0 $\frac{1}{2}$ z₁; $\frac{1}{2}, 0, z_1$.

2CH₃ : 0 $\frac{1}{2}$ z₂; $\frac{1}{2}, 0, z_2$.

となり、 $z_1=0.198 \pm 0.001$, $z_2=0.485 \pm 0.001$ である。此の結果は Hendricks (Z. Krist., 67, 106, (1928)) の結果と異つてゐる。構造因子の実測値を説明するため温度因子の適当な考察、及び水素原子の回転を考慮に入れ、最小二乗法により座標値の誤差範囲を決定した。原子間の結合距離は

C-N 1.465 $\pm 0.010 \text{ kX}$

C-Cl 3.900 $\pm 0.005 \text{ kX}$, 3.975 $\pm 0.005 \text{ kX}$,

N-Cl 3.180 $\pm 0.005 \text{ kX}$.

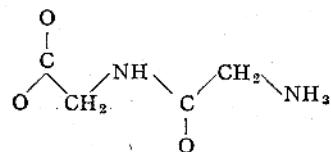
此の結晶の炭素塗素結合距離には形式荷電の影響が存在しない。E. W. Hughes and W. L. Lipscomb: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1970 (1946). (富家)

○ シクロ・オクタ・テトラエン C_8H_8 の結晶構造 赤外線及びラマン線による研究から、この物の分子構造については二重結合と一重結合とが交互に存在する低対称型(D_{2d})とすべての結合の間の共鳴が完全で唯一種の C-C 結合しか存在しない高対称型(D_{4d})との何れが眞であるかについて議論が行はれてゐる。他方、このもの蒸氣の分子を電子線で研究した結果、O. Hassel 等はこの分子が高対称型であることを結論した(本誌 5 卷 1, 2 号抄録)。著者等はこの物質の結晶を用ひて X 線的にその結晶構造を研究し、斜方格子; $a=7.76 \text{ kX}$, $b=7.80 \text{ kX}$; $c=10.66 \text{ kX}$; $z=4$; 空間群: Aba を得た。種々の面反射について試験法で構造因子を計算してみると、対稱の低い D_{2d} 型に於てのみ反射 X 線強度を説明することが出来た。最後に得た構造から原子間距離として C-C=1.54 kX, C=C=1.34 kX, $\angle C-C=C=125^{\circ}$ を得た。これらの数値はシクロオクタテトラエンでは共鳴がたとひあつたとしても僅少であることを示して居り、この結論は最近の熱化学的な数値 (Rossini 外) とも一致する。

H. S. Kaufman, I. Fankuchen, H. Mark: *Nature* 161, (1948). (大崎)

○ β -glycylglycine の結晶構造 glycylglycine の結晶には α , β , γ の三種の modification があるが、 b 軸の短い β 型を解析した。結晶恒数は $a=17.89 \text{ kX}$, $b=4.62 \text{ kX}$, $c=17.06 \text{ kX}$, $\beta=125^{\circ}10'$; $z=8$; 空間群は Aa 又は $A2/a$ であるが、後者が適當してゐる。

分子の形は



なる zwitterion で同一平面をなし、唯末端の N のみが十分の数 kX 其の平面より浮いてゐる。此の N は他の分子の 2 個の COO 基の酸素 2 個、1 個の CO 基の酸素、計 3 個の酸素に依つて囲まれてゐる。N-O 距離は普通の N-H...O 距離で N-H...O 間の角は 10° 以内で四面体角と一致する。正確な原子のパラメータは未決定である。E. W. Hughes, M. J. Moore: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2236 (1942).

(小川)

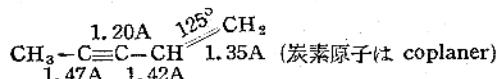
○ OPtMe_3Cl , PtMe_4 の結晶構造 兩結晶は同型で空

間群は $T_d^3 - I\bar{4}3m$; $z=8$ である。単位格子は PtMe_3Cl では $a=10.55\text{kX}$, PtMe_4 では $a=10.145\text{kX}$ である。 PtMe_3Cl の構造は正立方体の各隅を交互に Pt と Cl が占め、3箇のメチル基が夫々の Pt に結合してゐる。 PtMe_4 の構造は PtMe_3Cl の Cl をメチル基で置換した構造である。原子間距離は $\text{Pt}-\text{Cl}=2.48\text{kX}$, $\text{Cl}-\text{Cl}=3.28\text{kX}$, $\angle \text{Pt}-\text{Cl}-\text{Pt}=99$, $\text{Pt}-\text{Pt}$ の最短距離は PtMe_3Cl では 3.73kX , PtMe_4 では 3.44kX である。隣接立方体の Me-Me 距離は 4kX より少し大きい。1箇のメチル基が1面以上の他の原子に結合してゐる最初の例が PtMe_4 に見出された。両化合物に於て期待された Pt の d^2sp 結合(四面体結合)は見られなかつた。R. E. Rundle, J. H. Sturdivant: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1561 (1947). (小川)

○Dodecafluorocyclohexane C_6F_{12} 結晶の物理的諸性質と構造 福原, Bigelow 両氏の方法を少しく改め、窒素に依り薄められたベンゼン蒸氣と氣体弗素とを銅の触媒下に反應せしめ化學式 C_6F_{12} なる物質を合成し、その物理恒数を測定した。昇華点: 51°C (760mm) ; 封管中で測定せられた融点: 約 58.2°C ; 密度: 1.93g/cc (23°C); 轉移点: 約 -105°C 。次に單結晶に依る X線的研究を行ひ、融点下の相が単位格子(稜長: 10kX)に4箇の分子を含む面心立方格子に属する事を明にし、その結果恐らく弗化シクロヘキサンに相当する構造を持つ分子が結晶内迴轉を行ふものと推察した。この物質の揮発性が高く、極めて柔粘性に富む等特異な諸性質がこの構造に依つて了解せられることを指摘し、更に上記の転移点より低い温度では迴轉が止り、正常な構造に移るであらうと述べて居る。H. J. Christoffers, E. C. Lingafelter and G. H. Cady: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2502. (1947), (小田)

I 電子線

○電子迴折法によるピリレン (Perylene) の分子構造の研究 ピリレン C_6H_5 の構造を電子迴折法により決定し、次の如き結果を得た。即ちピリレンは Braum, Teuffert によつて示された如く (*Ber.*, 61, 1092 (1928)) 環を形成せず、その構造式は 1-methyl-2-vinyl-acetylene であり、次の如き構造をもつ。



此の研究に於ては、動巻分布函数を最大限に利用し

て構造式の決定に役立てた。punched card system により、統計器を利用してより正確により能率的に、理論強度函数及び動巻分布函数の計算を行つてゐる。此の爲兩式を少しく改めてゐる。廻折图形も $s=30$ 程度の所までのヘローが測定出来る様になつた。R. Spurr, V. Schomaker: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2693 (1942) (片田)

○電子迴折法によるヘキサメチレンテトラミン (Hexamethylenetetramine) の分子構造の再研究

以前の研究の結果 (G. C. Hampson, A. J. Stosick: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1814 (1938)) の不確実性を補ふために再検討を行ひ、次の如き、一致してはあるがより確実な結果を得た。(括弧内は前研究の結果)。 $\text{C}-\text{N}=1.48\pm 0.01\text{A}$ ($1.47\pm 0.02\text{A}$), $\angle \text{C}-\text{N}-\text{C}=\angle \text{N}-\text{C}-\text{N}=109.5\pm 1^\circ$ ($109.28'$, 假定)

分子の形は窒素原子が正四面体の各頂点、 CH_2- 基が各綫の中点の上方に位置する如き、対稱の高いものである。C-N 距離は同時に行つた X 線解析の結果 (P. A. Shaffer, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1557 (1947)) より 0.03A 長い。V. Schomaker, P. A. Shaffer, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1555 (1947) (片田)

○電子迴折法による蟻酸、醋酸、三弗化醋酸の單分子並びに二重合分子、及び醋酸ドイテリウムの二重合分子の分子構造の研究 高温瓦斯噴出孔を用ひて常温から 160°C までの種々の温度で上記物質の電子迴折图形を撮り、通常の方法に従つて解析し次の如き結果を得た。

蟻酸

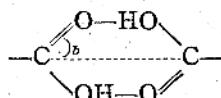
	單分子	二重合
$\text{C}-\text{O}$	$1.42\pm 0.03\text{A}$	$1.36\pm 0.04\text{A}$
$\text{C}=\text{O}$	$1.24\pm 0.03\text{A}$	$1.25\pm 0.03\text{A}$
$\angle \text{O}-\text{C}=\text{O}$	$117\pm 2^\circ$	$121\pm 2^\circ$
$\text{OH}-\text{O}$		$2.73\pm 0.05\text{A}$
$\angle b$		$58\pm 1^\circ$

醋酸

	單分子	二重合
$\text{C}-\text{O}$	$1.43\pm 0.03\text{A}$	$1.36\pm 0.04\text{A}$
$\text{C}=\text{O}$	$1.24\pm 0.03\text{A}$	$1.25\pm 0.03\text{A}$
$\angle \text{O}-\text{C}=\text{O}$	$122\sim 138^\circ$	$130\pm 3^\circ$
$\text{OH}-\text{O}$		$2.76\pm 0.06\text{A}$
$\text{C}-\text{C}'$	$1.54\pm 0.04\text{A}$	$1.54\pm 0.04\text{A}$
$\angle b$		$60\pm 2^\circ$
$\angle \text{C}-\text{C}=\text{O}$	$113\sim 128^\circ$	~

三弗化醋酸

單分子	二重合
C—F	$1.36 \pm 0.05\text{A}$
$\angle F-C-F$	$110 \pm 4^\circ$
C—C	~
OH—O	$2.76 \pm 0.06\text{A}$
Av. C—O&C=O	~
$\angle O-C=O$	$130 \pm 3^\circ$
$\angle b$	$60 \pm 3^\circ$



いづれの物質に於ても、二重合体は図の如く二分子が水素橋を作つて重合し、分子全体は平面型である。此等の結果は比較検討すると、蟻酸・醋酸の單分子二重合分子共に、Carboxyl 基に於ける二つの炭素・酸素原子間距離は異つておらず、最近の分光学的実験結果 (*J. Chem. Phys.*, 6, 531, 755 (1938)) と一致し、初期の蟻酸二重合体の電子回折法の結果 (L. O. Brockway, L. Pauling: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 20, 336 (1934)) と相反する。水素橋の距離は三者とも大差なく、大体通常の値を取る。三弗化醋酸の CF₃-基は自由回転か、或ひは孤状の大きな振幅で振動してゐるものと思はれる。醋酸ドイテリウムの回折图形は醋酸のそれとの差異が認められず、酢酸ドイテリウム二水化物の如く (*J. M. Robertson, A. R. Ubbelohde: Proc. Roy. Soc. London*, A170, 222 (1939)) isotope effect による水素橋の伸びは認められなかつた。J. Karle, L. O. Brockway: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 574 (1944). (片田)

○電子回折法による蟻酸单分子の分子構造の研究 蟻酸の methyl ester の研究に於て、その carboxyl 基の構造に Brockway, Karle の結果 (*J. Am. Chem. Soc.*, 66, 574 (1944)) を適用すると、理論と実験のよい一致が得られなかつたので再検討を行つた。前者とは異つた高温瓦斯噴出孔を用ひ、11箇のヘローが得られた。model を系統的に変化せしめ、前者の model に対する反証を詳細に論じて、彼等が图形の解釈を誤まつたものとし、誤差を慎重に決定し、次の如き結果を得た。(括弧内は前者の結果)。C—O= $1.368 \pm 0.034\text{A}$ ($1.42 \pm 0.03\text{A}$)、C=O= $1.213 \pm 0.026\text{A}$ ($1.24 \pm 0.03\text{A}$)、 $\angle O-C=O = 123^\circ 1/2 \pm 5^\circ$ ($117 \pm 2^\circ$)。V. Schomaker, J. M. O'Gorman: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2638 (1947). (片田)

F 高分子

○Starch-Iodine Complex の結晶構造 プタノールを用ひて精製した α アミロース、及びそれと沃度とが結合した青色の starch-iodine complex について水溶液の流動復屈折を調べ、又 Starch-Iodine の顕微鏡で見得る程度の單結晶を作り、その複屈折及び二色性を測定した結果、澱粉の分子の長軸と沃度の分子は平行になつてゐることが結論された。

次に兩者の粉末 X線写真を撮影した結果 starch-iodine complex は六方単位格子 $a = 12.97\text{kX}, c = 7.91\text{kX}$ で分子は螺旋状構造を有し、 12.97kX は螺旋の直径、 7.91kX はその歩みに相当する。この寸法は一周りの間に 6 箇のグリュコーズ残基が入ると考へて作った模型とよく一致する。沃度分子はグリュコーズ残基 6 箇につき 1 箇の割合で含まれて居るとすれば密度が実測と一致する。沃度分子の有無に拘らず単位格子の寸法が変わることから、沃度分子は螺旋の内側の空洞内に存在すると考へられる。このことをフーリエ投影図を作つて確かめた。なほ澱粉と沃度分子間の結合力の本質は分極率の大きい沃度分子と澱粉分子の螺旋中にのこる残留双極子能率による dipolar interaction であらうと推論した。R. E. Rundle et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 554, 558, 1707, 2200 (1943); 69, 1769 (1947). (齊藤)

○酸化炭素ヘモクロビンの結晶構造 3.5M の (NH₄)₂SO₄ 水溶液から透析によつて人間の酸化炭素ヘモクロビンの小さい單結晶を作つた。斜方晶系に属し (110), (111) より成る。結晶は弱い複屈折を示すが二色性はない。X線による解析の結果は次の通りであつた。

$$\begin{cases} a = 85.2 \pm 0.2\text{kX} \\ b = 77.0 \pm 0.2\text{kX} \\ c = 86.0 \pm 0.5\text{kX} \end{cases} \quad \text{湿つた試料} \quad z = 4; \text{空間群: } D_{2}^4 - P2_12_12_1$$

$$\begin{cases} a = 70.4 \pm 1\text{kX} \\ b = 73.3 \pm 1\text{kX} \\ c = 77.0 \pm 1\text{kX} \end{cases} \quad \text{乾いた試料}$$

面反射は h, k, l が全部奇数又は偶数のものが比較的強く、又多く観測されるから、分子は面心立方格子を作つてゐると思はれる。 $a \approx b \approx c$ であるから、分子は立方最密填充に近い配列をして居ると考へられるが、このことを Patterson 函数を合成して確かめてゐる。M. F. Perutz, Olga Weisz: *Nature* 160, 786 (1947). (齊藤)

○天然卵アルブミンより作られた纖維の分子構造 天然卵アルブミンとアルキル・ベンゼン硫化物のNa塩の複合体よりの纖維を、蒸氣下に延伸した結果、ペプチッド連鎖は纖維軸に平行になつてゐることが示された。ペプチッド連鎖は β -ケラチン構造をとり、之はよく配列した β -ケラチンから得られるX線写真と比較された。合成純粹蛋白纖維の切断強度は分子の配列度に依存し、時には38,000 ボンド/(インチ)²にも達する。K.J. Palmer, James A. Galvin: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2187— (1943). (柿木)

○線状ポリアマイドに於ける巨大分子的不整、共重合ポリアマイドの物理的性質に對する構造の關係 各々の状態及び結合に於ける線状ポリアマイドの31種についてX線的にしらべ之等の中の代表的な試料については彈性率及び温氣吸收を決定した。極性の結合は相隣れる巨大分子間に水素結合的双極子層を生ぜしめ、此の相互作用は固体の物理性質を支配すると考へられる。此の考えに依つて融点、堅さ、彈性率、温氣吸收等を、双極子層の濃度、距離、分布状態、完全さ等を使つて系統的に解釈することが出來た。連鎖に沿つて出鱗目に付れた双極子を持つ様な共重合に依つて生じた不整は、双極子層の平均の距離を変へ、且又双極子層に於ける極性基を炭化水素に置き変へた。かゝる不整は著しい固体の軟化を生ぜしめる。同様に又かゝる不整はX線纖維週期に、共重合ポリアマイドの構成割合に應じて、變つた形に於て變化を生ぜしめる。即ち共重合体に於ては、同じ基本体の單一重合体の週期よりも大きくも又小さくなる。或程度の結晶的規則性を持つ巨大分子固体は明らかに欠陥系として取り扱はれるが、その物理的性質は極性作用基の機能とか位置の如き比較的簡単な因子に依つて支配される。W.O. Baker, C.S. Fuller: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2399 (1942). (柿木)

○線状ポリエスターの連鎖構造—トリメチレン・グライコール系 多数のトリメチレン・グライコールポリエスターを伸張配列させた纖維のX線纖維图形よりその結晶性部分に於ては、纖維軸に平行なコイル状又は纏れた連鎖構造よりはむしろ平面デグザグ連鎖が纖維軸に傾いた構造をとる。無定形部分に於ては不整の纏れた連鎖を含む様である。中間状態に於ては連鎖は平行ではあるがその他に於ては無秩序である。此の場合は1.16-デカルボキシレート・エスターに於ける如き長鎖状炭化水素に於て見られる。結晶部分に於ける構造は未決定ではあるが、双極子層と之に60°傾く連鎖を含む微結晶が出鱗目に迴轉して配列している様であ

る。外部張力のない配列状態に於ては双極子層が纖維軸に垂直であり、纖維方向への伸張は纖維軸への連鎖の傾斜角を減少させる。C.S. Fuller, C.J. Fressch, N.R. Pape: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 154 (1942)

(柿木)

○纖維素エスターの結晶性に及ぼす熱、溶剤、水素結合生成試薬の影響 結晶性から不整状態への様々の固体状態を、三醋酸纖維素、醋酸- α -チル纖維素、三アミル纖維素を急冷及び徐冷することに依つて得た。融点より数度下での結晶化は高度の結晶性及秩序を與えるが、急冷すると連鎖は部分的に平行ではあるがその軸のまゝに任意に迴轉している。之は纖維素系のものに於ては連鎖間力が強い為常温にてもかゝる状態が保たれるのであらう。且その無定形的性質が物理的性質を變化さず、然し乍ら融点より相当低くても、かゝる連鎖は安定な格子配列になるだけの充分な運動エネルギーを得る。かゝる連鎖の運動とか之の置換体の性質及程度への依存性の此のX線に依る直観の証拠は、重合体のプラスチック、弹性等に關して起る分子変位を暗示する。三アミル纖維素の徐冷に依る結晶化速度の速度の温度係数は、X線写真的ミクロフォトメーター測定より出され、その活性化エネルギーは、同様なデグザグ連鎖(ポリアマイド)に於ける値の2~3倍である。三種のエスターの此の値の比較の結果、最も重要な構造的変形は纖維素連鎖の距離である事を示す。溶媒蒸氣は急冷体に於ける連鎖運動を容易ならしめ、25°で最後的結晶性に達せしめる。水素結合を作る水は、三つのエスターに於ける双極子を中心として連鎖運動を助長せしめる。特に殘留せる水酸基の所で特に著しい。以上の結果は以前よりある、線状巨大分子は無配列結晶状態では伸びているか又は纏めているかと云う問題に對して直接關係をもつてゐる。何となれば液態に於て持つてゐた程度に近い分子配列が結晶配列で再現されるから。W.O. Baker, C.S. Fuller, N.R. Pape: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 776 (1942).

(柿木)

日本学術振興会学術部

「X線並電子線的方法の鉱物学及び岩石学への應用」
第110小委員会 第3回会議記事。

学振第110小委員会の第3回会議は昭和23年11月26日、27日、28日の三日間に亘り京都大学理学部物理学教室及大阪大学理学部化学教室にて行はれた。その際行はれた委員会、研究討論会、講演及び見学会の模様の概略は次の如くであつた。

第1日(26日)午前京大理学部会議室。

委員会は委員長、幹事及び委員全員出席し伊藤委員長司会の下に行はれた。尙その内容は次の如くであつた。

- 1) 第2会議室に於ける決議事項の説明。
- 2) 本小委員会と平行して学術研究会議に於て同一内容、同一人員に依り研究班を組織した事、及び研究費の配分の件に關しての説明。
- 3) 仁田・渡辺両委員の提議に依り、International Union of Crystallographyへの参加態勢を準備するため "Association of Japanese Crystal Scientists" (仮称)^{*}を設立し、各方面に働きかけること及びその事業の一端として英文報告を出版することの決定。
- 4) 次期会議は昭和24年4月中旬以後に東京大学にて行ふことの決定。

第1日(26日)午後

公開討論会を行ひ、伊藤委員長司会の下に、次の研究発表及び討論が行はれた。

- 田久保、田中委員 メタミクト鉱物の結晶化に就て。
森 博 氏 ラドラム鉄鉱の結晶構造。

第2日(27日)午前

- 前日の午後に引き続き、次の研究発表及討論があつた。
原田委員、富坂武士氏 ダンブリ石の結晶面に就て。
山崎委員 粘土鉱物のX線的研究。

- 渡辺委員、阿閉正夫氏 タリウム錯化合物の結晶構造。

第2日(27日)午後

京大理学部物理学教室及び島津製作所工場を見学す。

第3日(28日)午後1~5時阪大理学部化学教室
X線懇談会と合同にて田中委員の司会により講演会を開催した。講演者及び題目は次の如くであつた。

- 山口次郎氏、片山佐一氏 セレン整流体に関するX線的研究。

文 献 紹 介

- 定永尚一氏 鉱物学に関する文献。
大崎健次氏 X線結晶解析法に関する文献。
木方洋氏 電子線に関する文献。
以上の如く第3回会議は3日間に亘り多大の成果を収めて終了した。

X線懇談会総会及例会記事

春期例会

昭和23年6月8日京都大学理学部物理学教室にて開催された。へき頭渡辺委員より吉田会長の御逝去を悼み、生前の功績に就いて追慕の挨拶あり一同起立して默禱を捧げた。次いで渡辺委員よりの本会規則変更に関する動議が採択され改訂案が示され異議なく可決された。新会則によつて役員選挙が行はれ委員長仁田勇氏、副委員長田中憲三氏、沢田昌雄氏、渡辺得之助氏が当選した。尙引き続ぎ学術講演会が行はれたがその内容は次の如くであつた。

1. 田中憲三氏 メタミクト鉱物のX線的研査。
2. 柿木二郎氏 P-クロロボリスチレンの電子回折的研究。
3. 沢田昌雄氏 陰極遮蔽型X線管に就いて
4. 近藤精一氏 クロラールヒドаратの結晶構造

講演会

昭和23年11月28日大阪大学理学部化学教室に於て学振第110小委員会との合同にて開催された。

(学振第110小委員会の記録参照132頁)

講演会

昭和24年4月27日東京大学理学部化学教室に於て電子回折研究会との連合講演会を開催した。

(X線懇談会電子回折研究会連合講演会記事参照101頁)

高真空技術用品

合成 {油擴散ポンプ} 用オイル
{ロータリーポンプ}

ダリース
ワツクス
セメント
コンバウンド
グリップタール

- 研究用薬品精製應需
- 萬能 PH 試驗板
- 光學レンズ、プリズム、
フラット及び各種
結晶片精密研磨並びに
貼合せ加工
- 真空ポンプ用油ノ精製

大阪市住吉区帝塚山
西五丁目六十二番地
電話住吉(67) 3741

大阪科學資材研究所

△競バツクナンバーの下記の分は残部が専若干ありますので、今後の資金調達をも兼ねて、
御希望の方には一部金35円（送料1円50銭）でお預ちいたして居ります。

第2卷	第1号,	第2号,	第4号
第3卷	第2号,	第3号,	第4号
第4卷	第1号,	第4号,	

お願ひ——本号は頁数の関係で第一・二（合冊）号といたしました。尙、本会会費は
年額100円と決定致しましたので、未納の方は御拂込下さい。

振替口座は 大阪 122715番

昭和24年9月20日印刷 昭和24年10月1日発行

定價 1冊 120円 送料1円50銭

印刷者

中村一郎

印刷所

名古屋市港區七番町三丁目六番地

名古屋明和印刷株式会社

発行所

大阪市北區中之島四丁目
大阪大學理學部内

X線懇談会

發賣所

東京都千代田區神田神保町二ノ四
フレーベル館内 學術図書出版社

日本出版協会員 B 105002番 振替大阪122715番

X-RAYS

Vol.5 Nos.3-4

Contents

<i>Editorial</i>	(67)
<i>Original Papers (with Abstracts in English)</i>	
Geiger-Mueller Counter for X-Rays.....	K. Hashimoto (68)
On the "Preliminary Recrystallization" of Metals (Short Note).	H. Hirata and M. Yanagisawa (79)
X-Ray Studies on a Silver Bearing.....	S. Nisigaki (80)
The Crystal Structure of Scorodite.....	R. Kiriya and K. Sakurai (85)
(X-Ray Investigation on Japanese Minerals. III)	
The Crystal Structure of Anhydrous Strontium Formate.	I. Nitta and Y. Saito (89)
Diffuse Scattering of X-Rays by Single Crystals of Cubic Cyclohexanol.	T. Oda (95)
On the Diffuse Scattering of X-Rays by a Partially Ordered Crystal. Part I	T. Matsubara (102)
The Crystal Structure of Ludlamite.....	H. Mori (110)
The Crystal Structure of Orpiment.....	N. Morimoto (115)
<i>Topics</i>	
Recent Advancement in Electron Accelerator.....	D. Kobayashi (121)
Crystal Counter.....	T. Noguchi (129)
<i>Abstracts of Foreign Papers</i>	(133)
<i>Miscellaneous</i>	

Published

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University,

Nakanoshima, Osaka, Japan

October, 1949