

X線

第六卷 第一號

(研究報告)

- 銅面上に蒸着せる亜鉛に就て 田中憲三・橋本初次郎 (1)
人造宝石のX線的研究(第1報) 篠田軍治・天野嘉次 (7)
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 (15)
四ニトロメタン等軸結晶のX線散漫散射(其二) 小田政・松原武生 (27)

(総合報告)

- 最近の電子加速装置(其の二) 小林大二郎 (33)

(紹介)

- 英國のX線粉末法カメラ規格に就いて 久保輝一郎 (37)

(雑纂)

- 国際結晶学連合に関する記事 (14)
日本結晶学会第一回總会記事 (44)
日本學術會議結晶学研究連絡委員会 (26)
Classified Bibliography of X-ray and Electron Diffraction Papers (6)
本会記事 (25)
 (32)

(抄録)

- A. 一般 (39) B. 装置及び実験法 (39) C. スペクトル (40)
E. 金属及び合金 (40) F. 高分子化合物 (41) G. 無機 (42)
H. 有機 (43)

昭和25年6月15日

X線懇談會發行

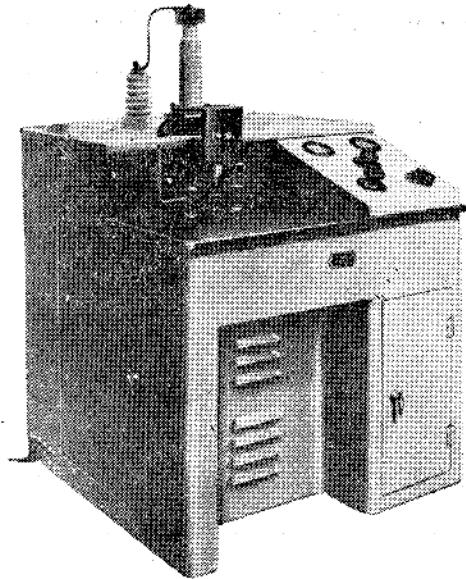
我が國における
X線の權威が造る!!



島津分析用X線装置

X線の廻折を應用し、物質の結晶を検べる装置で最近特に
工業的應用が盛んになり工場の現場で手軽に使用されている。

島津分析用X線装置
SX-50型



★工業方面では

原料の選択、工程中の変化
製品の質検査、材料の分析

★物理学及び化学では

結晶中の原子の配列、金属共の
他物質中の微結晶の配列状態の
研究

★金相学では

合金の構成、組成に伴う変化、
疲労現象、彈性変形等の研究

本器の大きさ 幅 950×奥行 950×高さ 850 mm

X線管球 排氣式熱電子管球 50 K V P 10 mA 連続

排氣装置 管球の排氣は油抜散ポンプ、回転式真空ポンプにより真空度
はガイスラー管によつて知ることができます

高圧電源 主変圧器の容量——50 K V P 20 mA

フイラメント加熱変圧器の容量——10 V. 6 A

制御配電盤 三段式開閉器、電圧調整器、陰極加熱用抵抗器、電流計、電
圧計よりなります

カメラ 単結晶用ラウエカメラと金属線、粉末等の廻折写真撮影用ペ
ルグーカメラ各1個附屬

島 津 製 作 所

本社 京都市中京区内西ノ京桑原町18
東京支店 東京都神田局区内神田錦町1の3
支店 福岡・大阪・名古屋・札幌

[研究報告]

銅面上に蒸着せる亜鉛に就て

田中憲三* 橋本初次郎**

(昭和24年11月19日受理)

Zinc Films on Copper Surfaces

Kenzo TANAKA, Physical Institute, Kyoto University and

Hatsujiro HASHIMOTO, Kyoto Technical College

It was observed by Finch that zinc in the films formed by condensation of vapour on a polished copper surface, diffused rapidly into the surface amorphous layer of the substrate at room temperature. On the other hand, Cramer reported that such a diffusion phenomenon was not observed. In order to ascertain whether such diffusion takes place or not, we set two copper pieces, one with polished surface and the other with etched one, each parallel to the (110) plane of a single crystal, in the vacuum of an electron diffraction apparatus and condensed zinc vapour on both surfaces simultaneously and observed the patterns reflected from them. The thickness of the films varied from 20 to 100 Å. We could not observe any diffusion phenomenon, such as reported by Finch, in every case and on both surfaces.

When these zinc films were heated in the vacuum of the apparatus, i. e. about 10^{-3} mm Hg, at 200–600°C, they were oxidized and became to zinc oxide. In these processes there formed a thin layer of brass at the boundary of the film and the substrate. This was ascertained by etching off the surface layer of zinc oxide.

When zinc vapour was condensed on copper substrates which were maintained at 150–200°C, diffusion took place rapidly and twins of the spinel type of brass were formed on the surface of copper single crystals.

While zinc oxide, formed by oxidation of thin film gave normal pattern of ZnO, the one formed by oxidation of thick film gave somewhat different one which we call "ZnO' pattern" for convenience. This pattern can be explained as being due to a ring fiber arrangement of zinc oxide crystals in which fiber axes [001] are parallel to, and distributed uniformly in the surface of the substrate. ψ -ZnO, reported by Finch, can also be explained as a ring fibre of zinc oxide crystals in which fibre axes [001] are distributed uniformly in the plane of the surface.

(Received Nov. 19, 1949).

§ 1 緒論

銅の單結晶面と研磨せる面を用ひ、その上に亜鉛を真空蒸着し、その温度を色々に変えた時に現れる現象に就て、電子回折法を用ひて調べた。

銅の研磨面上に常温で亜鉛を蒸着した時の現象に就ては Finch の実験¹⁾と Cramer の実験²⁾がある。Finch は蒸着した亜鉛が直に研磨面内に溶け

1) G. I. Finch: Proc. Roy. Soc. London A145, 676 (1934)

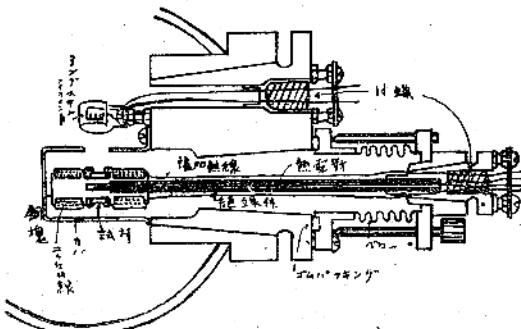
2) H. Cramer: Ann. Physik [5]34, 237 (1939)

込んで行くことを観測しており、Cramer は之に反して蒸着された亜鉛が研磨面内に拡散する如き現象は観測されずと発表してゐる。

筆者等は此の実験を繰返して行ひ、又單結晶面も用ひて蒸着時の温度、並に常温で蒸着したものの温度を色々に変えて、この拡散現象の存否を確かめ、又之に附隨した二三の現象、即ち酸化亜鉛の異常性、銅單結晶と亜鉛の境界に眞鍍の双晶の生成すること、及び銅と亜鉛の方位の関係等に就て観測したことと報告する。

§ 2 実験方法

実験に用ひた電子廻折装置は橋本が設計し工作せる熱電子立型(京都工專論文集に詳細発表予定)のもので試料支持台を適当に取換ることに依り各場合の、実験を遂行した。常温に於ける研磨面内への拡散現象を観測する爲には三重摺合せ式試料支持台を用ひ研磨面と酸蝕面を並べて取付け、その上にタンクスチンコイルより飛び出す亜鉛を同時に蒸着し、両試料を交互に電子線束中に入れ夫々の表面状態を調べた。蒸着せる亜鉛の平均の厚さは亜鉛の蒸着量とタンクスチン線、試料間の距離より計算出来る。又蒸着時及び蒸着後の試料の温度を上げる爲には第1図の如き電気炉を取付けた試料台を用ひた。即ち三重摺合せの中、小摺合せを取り外し、ベローを取付け電気炉はボーセレンの絶縁棒で支へた。試片はニクロム線を捲いた銅塊の炉の両面にネジ止めし、摺合せ及びベローを動かして、その何れをも適当にタンクスチンより出る亜鉛を受けさせ又電子線中に入れ得る如くした。



第 1 図

試料の研磨面は電解銅の多結晶面を0000エメリーペーパーで研磨後酸化クローム、蒸留水で羅紗

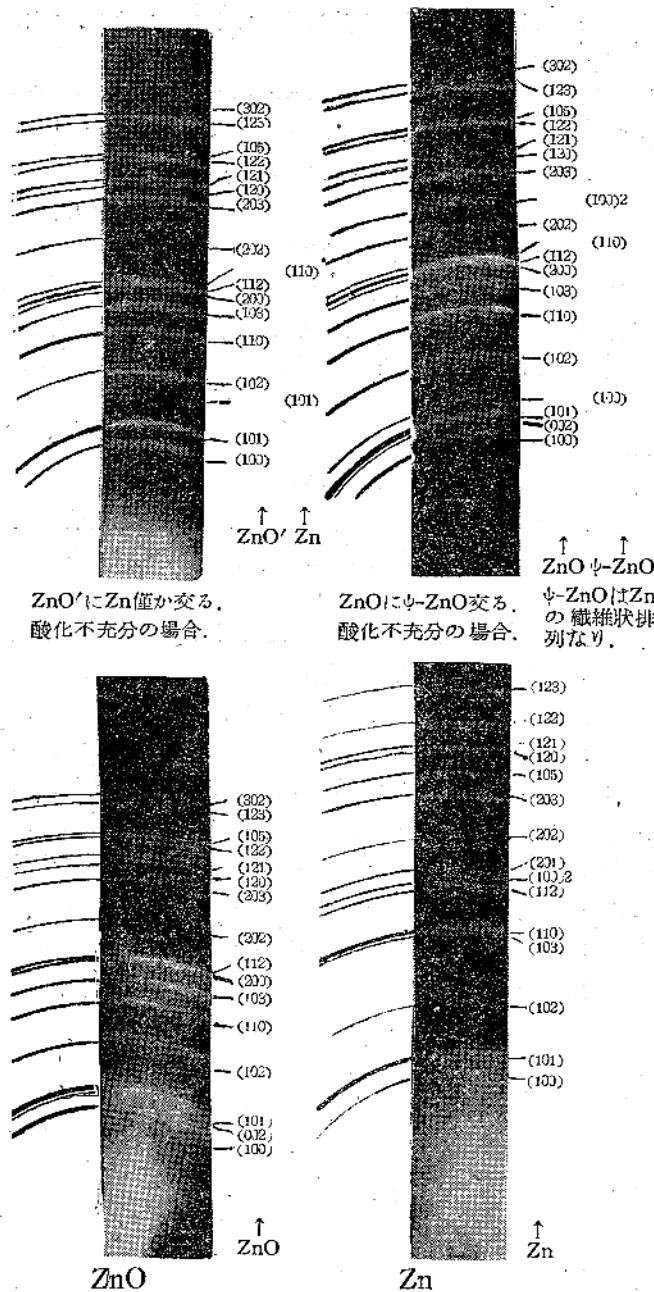
布上で数時間研磨し、次で鹿皮で極めて軽く磨いて仕上げたものを用ひた。(ベンガラ、マグネシヤを用ひて研磨した場合も同じ結果が得られた)

亜鉛蒸着の際は予め表面に Beilby 層が形成されてゐることを電子線で確めて後蒸着した。又酸蝕面は0000エメリーペーパーで研磨後稀硝酸で表面を一寸腐蝕したものを用ひた。

§ 3 実験結果

前述の如く処理した銅研磨面と多結晶酸蝕面とを二つ並べて、その上に亜鉛を種々の厚さ(20Å～数千Å)に蒸着することを12回に亘つて繰返したが、Finch の言ふ如く直に研磨面内に溶け込む如き現象は認められず、真空中に3日間放置した場合も殆んど変化は認められなかつた。20Å程度の厚さでは、酸蝕面に於ては台の銅の图形も同時に認められる。蒸着された亜鉛は研磨面上のものは相当顯著に(11.2)面が研磨面に平行になる如き方位排列を持ち蒸着時の温度が25°C附近で最も著しい。それより高温でも低温でも方位排列は弱くなり、又は全くなくなる。一方鋼の多結晶環图形を示す酸蝕面上に蒸着した亜鉛は方位排列をもたない。そこで、方位排列は基底の影響を受けてゐるものと思はれるので、研磨面の非晶質層を稀硝酸で除去すると、銅の(110)面が表面に平行である様な方位排列が現れた。蒸着された亜鉛と基底の銅との方位関係を見出す目的で、銅の單結晶の(110)面上に亜鉛を蒸着してみると25°C附近で更に顯著に(11.2)面の方位排列をとるが、單結晶图形にはならず且他の温度では殆んど方位排列を取らなかつた。

上述の如く常温では研磨面内への亜鉛の拡散現象は認められないで、常温で蒸着したもの、温度を装置内で上げて見た。装置内の真空度は 10^{-3} mmHg 程度で相当良好なるにも拘らず、150°C～200°C附近より酸化亜鉛が出来始め、300°C～600°Cで完全に ZnO 図形に変つてしまふ。此の場合蒸着した亜鉛の量に依り、又單結晶面と研磨面とで現れる現象が相当異なる。即ち研磨面に於て20～40Å程度に薄く Zn を蒸着した場合は正常の ZnO 環图形が現れ 数百～数千Åの厚い膜を加熱した時は(10.2),(10.3),(10.5),(00.2),(00.4)面等より出た線が弱くなつた形のZnO環图形になる。



第 2 図

之を便宜上 ZnO' と名付けることにする。此の图形は $[00.1]$ を軸とする方位排列結晶に $[00.1]$ 軸方向より電子線をあてた場合と一致する图形⁽³⁾であるが、今の場合（反射法）で試片に各々直角をなす方向より電子線をあてても同じ图形が得られるから、上の如き方位排列に依るものでないことがわかる。又此の ZnO' は厚い Zn 膜が酸化さ

れる場合にのみ形成されることより酸化の十分進んでゐない ZnO の图形も交つてゐることが考へられる。何となれば厚く蒸着された亜鉛は銅の全面を覆つてゐるが、薄く蒸着されたものは小さな島をなしておらず、之が酸化される時は表面より酸化され、表面積の多い島は十分酸化されたものになり膜の厚い場合は表面の薄層を除いては十分酸化されないものになり回折图形中に酸化の進んでゐないものも交ると考へられる。そこで ZnO の単位胞中の Zn の座標 $(000, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ 及び O の座標 $(00\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ より酸素原子一個を $(00\frac{1}{2})$ の位置より除いた時に現れる图形、及び $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ の位置より除いた图形の交つたものとしてみるとその強度がほぼ説明出来る。即ち酸素原子の不足した状態として大体の強度が説明出来る。然し乍ら此の ZnO' を空氣の流通自由な電気炉中で熱した場合にも不変なることより酸素不足の状態とは考へ難い。更に此の ZnO' 図形は真鍮を空氣の流通自由な電気炉中で長時間熱する時も得られ（選択酸化）、同じ真鍮を瓦斯焰中（酸素は電気炉中よりも少い）で十数秒熱する時は ZnO が出来て ZnO' とならない事からも酸素不足の状態とは考へ難い。此の真鍮上に生じた ZnO' 皮膜は冷却する時はがれ易いので之を透過法で撮つて見ると (10.2) (10.3) (10.5) (00.1) 2 面よりの線が強くなつた图形が得られる。又岩塩の劈開面に Zn を蒸し、之を加熱して ZnO' を作り、岩塩を水に溶かして ZnO' の薄膜を作り、之に垂直に電線をあてるとやはり (10.2) , (10.3) , (10.5) , (00.1) 2 の線が強くなつて現れた。之等の事より ZnO' は ZnO の $[00.1]$ 軸が試料面に平行になつてゐる所の環状纖維構造に依るものであると考へられる。即ち $[00.1]$ 軸を纖維軸とする結晶のその纖維軸が試料面に垂直な軸のまわりに

3) G. I. Finch: Proc. Phys. Soc. London 46, 148 (1934)

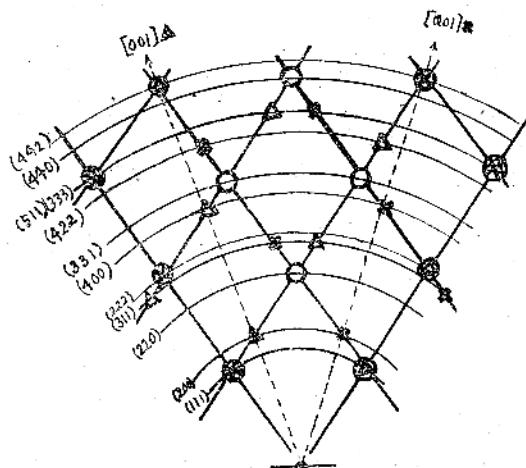
一様に分布してゐる如き排列である。実際反射法で ZnO' 図形の得られた試料の表面を軽くペーパーが硝子片の先でこする時はその排列が亂れ (10.2), (10.3), (10.5), (00.1) 2 の線が強くなり ZnO の正常图形に変つた。尚此の [00.1] 軸が完全に試料面内にある「理想的環状纖維構造」を示す图形が得られた場合もあつた。

尚 ZnO 生成の際 Finch⁽³⁾ に依つて指摘された pseudomorphism (假晶) ψ - ZnO が現れる場合がしばしばあつた。Finch に依れば之は亜鉛が酸化して ZnO になる際に生成するもので六方晶系に属し $a=2.686 \pm 0.002\text{Å}$, $c=2.56\text{Å}$ である。即ち単位胞の (00.1) 面は Zn と一致し (Zn は $a=2.686 \pm 0.002\text{Å}$, $c=1.86\text{Å}$) [00.1] 軸の長いものである。 ψ - ZnO を調べる爲に、純亜鉛の塊、銅面上に蒸着した亜鉛膜、真鍮塊及び亜鉛箔を用ひて夫々温度を装置内で上げて試料を酸化し酸化の各段階に於ける回折图形を観測した。然るときは pseudomorphism の現れる場合と現れぬ場合とあつたが夫々次の如き段階をとつた。即ち亜鉛の图形に ZnO が交り、酸化が進むにつれて亜鉛の图形が薄くなるが、その際亜鉛の最强の線 (10.1), (11.0) が僅かに残る場合と、あまり強くない (10.0) それに (11.0), (10.0) 2 が残り (10.1) 等が消える場合とである。此の後者の場合に残つてゐるもののが Finch の謂ゆる ψ - ZnO に属するものである。然し乍ら此の图形が六方晶系の結晶構造に依るもので、而も Zn と ZnO の中間の過渡状態の原子排列をもつたものとして説明するには强度其の他の点に於て甚しい困難が存する。此の图形は次の様に説明する事に依つて强度其の他の点に於て極めて満足な結果が得られる。即ち此の ψ - ZnO は亜鉛と同じものであつて唯それが次の様な纖維状排列をとつたものである。透過の場合は [00.1] 軸を纖維軸とする方位排列の纖維軸が常に垂直になつており電子線は此の纖維軸の方向より入射する。然るときは (10.0), (11.0), (10.0) 2 が強くなり ψ - ZnO 図形と一致する图形を現す。又反射の場合は [00.1] 軸を纖維軸とする纖維状排列のその軸が試薬面内に一様に分布してゐる爲 (10.0), (11.0), (10.0) 2 が強くなつて ψ - ZnO 図形をあらわすである。又かかる方位排列をとらない時は Zn の

正常图形で其の强度に應じて残るのである。第2図に ZnO' , ZnO , ψ - ZnO , Zn を示す。

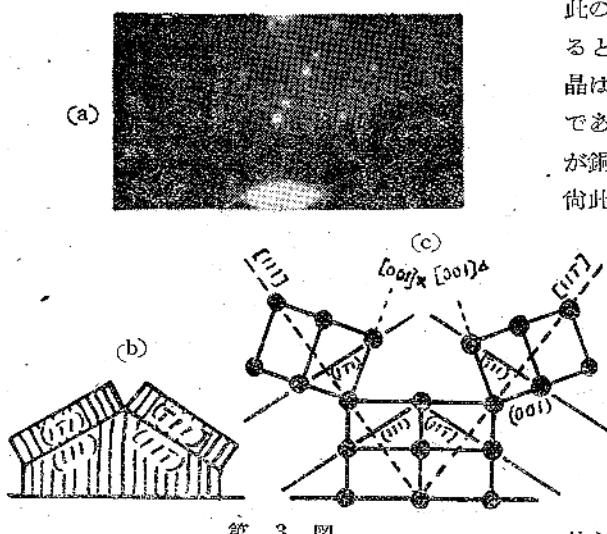
研磨面内へ亜鉛が拡散したか否かを調べる目的で 300°C 以上に20分～1時間加熱した試料の表面の ZnO を稀硝酸で洗い落して見ると非常にぼやけたものから相当に鋭い銅型環图形が現れる。何れも之を装置内で真空加熱すると ZnO 図形が現れることから、此の銅型環图形を示した物質は真鍮であることがわかつた。實際 α -真鍮を同装置内で加熱すると ZnO 図形が現れた。即ち研磨面上に Zn を蒸着してそれを加熱する時は、表面は ZnO となるが台の Cu に接する所では Cu の中へ拡散して真鍮を作る。

次で銅の單結晶 (110) 面上に蒸着した場合に就ては、蒸着量が極めて微量 (10\AA 以下) の時は蒸着直後に於て Zn の图形は認められず、基底の Cu 単結晶图形のみで、之を加熱する時は 100°C 附近より Zn 単結晶图形が現れ始め、 150°C 以上に於て ZnO の單結晶图形が交る様になる。此の場合の Zn の方位は Cu の (110) 面に Zn の (11.2) 面が重り [110] Cu 軸が [11.1] Zn 軸と平行である關係になる。 20\AA ～ 40\AA 程度の薄い膜では蒸着直後は基底の Cu 単結晶图形に、 Zn 環图形が交つて見られ、加熱するに従つて Zn と ZnO の点と環の图形が同時に見られ、更に 500°C ～ 600°C にな



△及び×記号は (001) 面に電子線を [110] 軸方向より入射した時現れる斑点、○記号は (110) 面に電子線を [111] 軸方向より入射した時現れる斑点の位置を示す。

第 3 図 (a')



第3図

ると ZnO の環と点の图形のみとなる (Cu の單結晶图形は何れの場合でも在る). 尚此の場合の ZnO 環图形は正常图形である. 数百 \AA ~ 数千 \AA の厚さに蒸着された亜鉛は加熱するに従つて $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ より ZnO' 環图形を現し $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で完全に ZnO' のみとなつた.

單結晶面の場合にも Zn が Cu 内に拡散するものであるか否かを調べる爲、蒸着量の種々異つた場合に就て、表面の ZnO を稀硝酸で洗ひ落してみると總ての場合に就て第3図(a)の如き图形が得られる. 之は第3図(a')の説明図に示す如きも各斑点は銅型の面心立方格子を示す薄い環图形上にのり且斑点は直線で結ばれてゐる. 環半径より計算した格子常数は 3.61\AA で純銅もしくは亜鉛量の極めて少い真鍮の格子常数に一致する. 斑点图形は(111)面を双晶面とする Spinel type の双晶⁴⁾に依るものとして説明される. 即ち銅型面心立方格子結晶の(110)面に[110]方向より電子線をあてた時に得られる图形 (第3図(a')の○印)を基底として、之に(001)面に電子線を[110]方向より当てた時得られる图形 (第3図a'の△と×印)を重ね、基底の(111)面と(111)面を重ねたものと、基底の(111)面と(111)面を一致させたものとを同時に撮影したものになる. 即ち結晶格子について言へば、基底の結晶の一部が[111]と[111]の二つの軸のまわりに夫々(111), (111)面内で 180° 回転したものになる (第3図(b)(c))

此の双晶を 400°C で40分程度装置内で加熱してみると ZnO の環图形が現れる. 此の事より此の双晶は銅に依るものではなくて、 α -真鍮に依るものであり、且單結晶の場合でも 200°C 以上では、 Zn が銅内に拡散して行くものであることがわかる. 尚此の双晶の層を硝酸で溶かし去ると銅の(110)面が現れる.

次に高溫度に銅試片を加熱しておいてその上に Zn を蒸着した場合に就て述べる. 研磨面を 150°C に上げて蒸着すると、 Zn の图形が見られ、直に拡散して行くが如き現象はなく、 150°C の温度のまゝで30分保つた場合でも、亜鉛の图形は稍うすくなる程度で、顯著な変化は認められず ZnO の環图形が交る様になる. 更に長時間置くときは完全な ZnO 图形のみとなる. 單結晶面を $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱しておいて、その上に蒸着すると、膜が薄い時は双晶と亜鉛の環图形が見られ、厚いと亜鉛图形のみになる. その温度で30分以上保つ時は ZnO 图形に変る. 350°C 以上に於ては、何れの場合にも Cu の上に Zn はつかず僅かに ZnO の環らしきものが現れるのみである. 以上高溫度の場合に於ては、單結晶では双晶が出来ることより亜鉛が銅内に拡散することがわかるが研磨面では拡散することが顯著に認められない. 然し此の場合表面の亜鉛は変化はないが、その下部に於ては銅内に拡散してゐるものと思はれる. (之は常温で亜鉛を蒸着してその温度を上げた場合に亜鉛が銅内に拡散して行くことより推察出来る.) 即ち高溫度で蒸着した場合でも特に研磨面がよく亜鉛を溶かす様な現象は見られない.

§ 4 結果の議論

以上の結果を表示すれば第1表の如くである. 之等の結果より、研磨面もさうでない酸蝕面も同様に常温に於ては、電子線で判別出来る程も亜鉛を溶かさないが、高溫になれば Zn は何れの中へも相当多量に拡散して行くといふことが結論出来、研磨面のみ殊によく亜鉛を溶かすことはない様である. 研磨に依る非晶質層の厚さは $20 \sim 40\text{\AA}$

4) cf. W. Chochrane : Proc. Phys. Soc. London 48, 723 (1936)

第 1 表

| | 研磨面 | | 単結晶(110)面 | |
|------------------------------|--|---|---|--|
| 室温 (8~ 25°C) 蒸着 | <input type="radio"/> 拡散現象認めず <input type="radio"/> 弱い方位排列 (11.2)Zn//(試料面) | | <input type="radio"/> 拡散現象認めず <input type="radio"/> 方位排列 (11.2)Zn//(110)Cu [11.1]Zn//[110]Cu | |
| 室温 蒸着 後 度 上 げ | 150°C ~200 °C | ZnO 交り始める。 <input type="radio"/> 薄膜 ZnO'-ring <input type="radio"/> 厚膜 ZnO'-ring | 150°C ~200 °C | <input type="radio"/> 極薄膜 (ZnO, Zn, Cu) spot <input type="radio"/> 薄膜 (ZnO, Zn, Cu) spot+(Zn, ZnO) ring <input type="radio"/> 厚膜 ZnO'-ring |
| | 300°C 400°C ↓ 600°C | <input type="radio"/> 薄膜 Zn-ring <input type="radio"/> 厚膜 ZnO'-ring <input type="radio"/> ZnO, ZnO' の下に α -真鍮生成 Zn は Cu の中に拡散す。 | 400°C 500°C 600°C | <input type="radio"/> 極薄膜 (ZnO, Cu) spot <input type="radio"/> 薄膜 (ZnO, Cu) spot+(ZnO) ring <input type="radio"/> 厚膜 ZnO'-ring <input type="radio"/> ZnO, ZnO' の下に真鍮双晶生成 Zn は Cu の中に拡散す。 |
| 高温 蒸着 | 150°C 300°C | <input type="radio"/> 正常-Zn 30分後 ZnO に変化し始める <input type="radio"/> 弱い ZnO-ring | 200°C 350°C | <input type="radio"/> 双晶+(Zn, ZnO)-ring 更に蒸着するさ (Zn, ZnO)-ring <input type="radio"/> 弱い ZnO-ring |

○極薄膜 (10Å以下), ○薄膜 (20~40Å), ○厚膜 (100~1000Å)

あることが確められており、且 Zn が電子線で検出し得る最小の厚さは約 10Å 程度であるから螢光板上でその图形が認められる位の亜鉛が11回にも亘つて溶け込むと言ふ Finch の実験は疑はしく思はれる。

次に単結晶上に極めて微量に蒸着された亜鉛はそれが電子線で観測されないのは極めて薄い非晶質状態で存在してゐる爲で、基底の銅の温度が上るにつれて、亜鉛原子はその面上を移動し、他の原子と集団をなして結晶し基底の銅の影響を受けて既述の如く (11.2) 面を銅の (110) 面と平行にしたものと思はれる。

研磨面上の亜鉛も弱い乍ら方位配列をもつのは非晶質層下にある、研磨に依り生じた銅の (110) 方位配列の影響を受けたものと思はれる。即ち之は研磨面は完全な鏡面ではなく凸起部の先端は研磨に依り非晶質になつてゐるが凹部の下端には、研磨に依る方位配列の面が出てゐて、之の影響を受けて結晶が生長したものか或は非晶質層が全面を覆つてゐて、之を通して影響を受けたものかの何れかであらう。

銅単結晶と ZnO の中間に出来る真鍮の双晶は銅の中へ亜鉛が拡散することに依り格子内に生じた歪エネルギーに依つて [111] 軸のまわりに (111) 面で迴轉して生じたものであらう、且双晶

图形に同時に現れる真鍮の環图形は双晶形成の時に生じた不規則排列の結晶に依るものと思はれる。

Classified Bibliography of X-ray and Electron Diffraction Papers.

The American Society for X-ray and Electron Diffraction が1942年度より年2回(4月及び10月)刊行している。之は各國で発表されているX線及び電子線回折に関する研究報告の文献集で戦前の *Zeitschrift für Kristallographie A* の附録 *Strukturbericht=Titelsammlung* と軌を一にするもので、本邦からは阪大理学部仁田教授が参加し、本邦に於ける斯学の文献を編輯送附されている。日本学術会議ではこの文献集(タイプ印刷)を複写して結晶学研究連絡委員会(26頁参照)の手を通じて、関係方面に配布している。この事業をより完全なものとする爲に研究者各位が研究論文を公にされた場合、論文別刷或は表題及び内容梗概を阪大仁田教授送連絡されることを希望する。

人造宝石のX線的研究(第1報)

篠田 軍治* 天野 嘉次**

(昭和24年12月22日受理)

X-ray Investigation on Artificially Prepared Jewels. Part I.

Gunji SHINODA and Yoshitsugu AMANO, Faculty of Engineering, Osaka University

The lattice constants of two artificially prepared jewels were determined using both the ordinary Debye-Scherrer and the back reflection methods and the following values were obtained:

| | $a(kx)$ | $c(kx)$ | temperature |
|----------------|---------------------|----------------------|-------------|
| white corundum | 4.7532 ₀ | 12.9819 ₈ | 31° |
| ruby | 4.7568 ₃ | 12.9884 ₃ | 31° |

The latter contains several percent of chromic oxide.

The direction of crystal growth and the defects in crystals of a number of these jewels were investigated by the divergent-beam back reflection method. The specimens are of the form of an elongated drop and split into two parts by light hammering, the fracture surfaces being parallel to the longer axis of the drops (i. e. the direction of crystal growth). The hexagonal axes of individual domains within a drop lie in the plane of fracture. The distribution of these axes within the plane is somewhat scattered and in most cases it lies nearly perpendicular to the direction of the longer axes in the case of white corundum whereas it prefers the direction nearly parallel to the direction of growth in the case of ruby.

White corundum usually exhibits perfect structure but frequently consists of minute crystals, several millimeteres in diameter intersecting in few minutes, thus forms a mosaic structure. Ruby always shows imperfect structure, and its mosaic structure is usually built up by rows of crystals having stringlet forms.

(Received Dec. 22, 1949).

緒言

人造鋼玉は装飾品として用ひられるばかりでなく、時計、計器の承、爪石、蓄音器針、ダイス等に使用され、その工業的用途は近年益々拡大されつつある現状である。青玉** (sapphire) は一般

に充分焼成した高純度のアルミナ (Al_2O_3) の粉末を Verneuil 炉を用ひて酸素素焰中で熔融(約 2100°C)し一定速度で凝固結晶させたものでありこれに酸化クロムを 1~5% 程添加したものが紅玉 (ruby) である。共に菱面体型の結晶形で、その化学的、物理的諸性質は古くから多くの人々¹⁾により明らかにされており、殆んど天然産のもの

* 大阪大学工学部精密工学教室

**無色で透明なものをサファイアと呼ぶ習慣があるので、それに従つて以下青玉としたのは無色透明鋼玉の意味である。

1) 例へば G. H. Rankin, H. E. Merwin: *J. Am. Chem. Soc.* 38, 568 (1916)

と大なる差異は認められず、その識別に苦しむ程である。然し天然産のものと異なり炉中に於て3~5時間程で熔融一凝固一結晶させたものであるからその結晶に不完全性のあることが思惟され、これが両者の磨耗度の相違の一因であるとも考へられる。且つかくの如き結晶型では、その機械的性質、光学的、電気的性質等が結晶主軸に対する方向によつて大いに支配されることはあるが、原石に対する結晶主軸の方向を予め知ることが肝要である。故に研究の第一着手として國內製人造鋼玉の結晶構造を再吟味すると共に、細管型発散X線管を並用して、結晶の不完全性及び結晶方位の決定をなすべく以下述べる実験を行つた。

I 結晶構造の吟味

銅玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)の結晶構造に関しては、W. H. Bragg, W. L. Bragg²⁾, W. P. Davey³⁾を始め種々の研究があり、Braggは銅玉は菱面体型でその格子常数は、 $a=5.12\text{ \AA}$, $\alpha=55^\circ 17'$; Daveyは六方晶型で表して、 $a=4.745\text{ \AA}$, $c/a=2.726$ なることを明らかにしてゐる；これに対し國內製人造鋼玉が如何なる性質を示してゐるか、東芝製熱電子型X線管球を用ひ次の如き方法でこれを吟味して見た。試料として人造青玉及び紅玉(酸化クロム約2%添加)の微細粉末をとり、これを各々径0.5mmのガラス管中に充填し、銅の対陰極を用いて、粉末法による写真を径70mmの円筒カメラに撮り第1表のような結果を得た。表中第5行目の値は前述 Bragg の格子常数を六方晶型に換算せる値、 $a=4.752\text{ kX}$, $c=12.9686\text{ kX}$ を用いて計算した結果である。

以上の結果より明らかな如く、總ての反射面指数は、 $h-k+l=3n$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$)なる関係を満足してゐる故これは菱面体格子型で完全に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になつてゐて、その他は含まれていないことがわかつた。尙紅玉は多少θの小なる方に反射線のズレを見せたが、青玉と全く同一位置に同一反射強度の線が現れたのでこの方の解析は略した。

次に4枚連続撮影高角反射集束法カメラを用ひ高純度のアルミニニュームを標準物質として青玉及び紅玉の(330)[青玉 $\theta=75^\circ 59' 40''$, 紅玉 $\theta=75^\circ 49' 10''$] (4010)[青玉 $\theta=72^\circ 23' 10''$, 紅玉 $\theta=72^\circ$

16'10"面のCuK α_1 反射線より各々の格子常数を
第 1 表

| 强度 | 面 | 線 | $\sin^2 \theta$ (測定) | $\sin^2 \theta^*$ (計算) | 面間隔 kX |
|-------|---------|----------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| M | (102) | β | 0.03966 | 0.03997 | 3.488 |
| V. S | (102) | α | 0.04868 | 0.04904 | 3.488 |
| M | (104) | β | 0.07408 | 0.07439 | 2.552 |
| V. S | (104) | α | 0.09084 | 0.09128 | 2.553 |
| S | (110) | α | 0.10427 | 0.10488 | 2.383 |
| M | (113) | β | 0.11044 | 0.111295 | 2.090 |
| W | (006) | α | 0.125068 | 0.12672 | 2.176 |
| V. S | (113) | α | 0.136050 | 0.13656 | 2.086 |
| M | (024) | β | 0.159185 | 0.15987 | 1.741 |
| M | (116) | β | 0.18817 | 0.18875 | 1.601 |
| S | (024) | α | 0.19543 | 0.19616 | 1.741 |
| W | (212) | β | 0.21142 | 0.21092 | 1.510 |
| V. S | (116) | α | 0.23084 | 0.23160 | 1.602 |
| W | (234) | β | 0.24436 | 0.24523 | 1.405 |
| M | (212) | α | 0.25764 | 0.25880 | 1.516 |
| V. W | (300) | β | 0.25642 | 0.25642 | 1.369 |
| S | (009) | α | 0.28855 | 0.28512 | 1.433 |
| (234) | α | 0.30023 | 0.30104 | 1.404 | |
| V. S | (207) | α | 0.31397 | 0.31232 | 1.373 |
| (300) | α | 0.31464 | 0.31464 | 1.373 | |
| V. W | (208) | α | 0.36499 | 0.36512 | 1.373 |
| S | (10 10) | α | 0.38697 | 0.38696 | 1.237 |
| W | (327) | α | 0.41756 | 0.41720 | 1.191 |
| W | (226) | β | 0.44707 | 0.44518 | 1.039 |
| (223) | α | 0.45120 | 0.45120 | 1.151 | |
| W | (312) | α | 0.46756 | 0.46859 | 1.125 |
| W | (20 10) | α | 0.49022 | 0.49184 | 1.099 |
| W | (134) | α | 0.50938 | 0.51030 | 1.078 |
| M | (135) | α | 0.54478 | 0.54248 | 1.043 |
| V. W | (226) | α | 0.54624 | 0.54624 | 1.043 |
| (402) | α | 0.57084 | 0.57344 | 1.019 | |
| M | (12 10) | α | 0.59600 | 0.59672 | 0.997 |
| V. W | (2112) | α | 0.61134 | 0.61177 | 0.983 |
| (404) | α | 0.61568 | 0.61568 | 0.983 | |
| W | (232) | α | 0.67906 | 0.67832 | 0.934 |
| (438) | α | 0.67976 | 0.67976 | 0.934 | |
| W | (229) | α | 0.70167 | 0.70464 | 0.918 |
| M | (234) | α | 0.71936 | 0.72056 | 0.907 |
| W | (410) | α | 0.73265 | 0.73416 | 0.899 |
| W | (413) | α | 0.76584 | 0.76584 | 0.880 |
| V. W | (408) | α | 0.78256 | 0.78464 | 0.867 |
| M | (41 10) | α ₁ | 0.80481 | 0.80476 | 0.857 |
| W | (41 10) | α ₂ | 0.80986 | 0.80882 | 0.857 |
| W | (03 13) | α | 0.82031 | 0.82153 | 0.850 |
| W | (02 14) | α | 0.82788 | 0.82977 | 0.845 |
| S | (416) | α ₁ | 0.85877 | 0.85904 | 0.829 |
| M | (416) | α ₂ | 0.86416 | 0.86338 | 0.829 |
| V. W | (11 15) | α | 0.89589 | 0.89689 | 0.813 |
| M | (40 10) | α | 0.90935 | 0.91136 | 0.807 |
| M | (504) | α ₁ | 0.92866 | 0.92833 | 0.798 |
| M | (504) | α ₂ | 0.93369 | 0.93302 | 0.798 |
| W | (330) | α ₁ | 0.94189 | 0.94190 | 0.792 |
| W | (330) | α ₂ | 0.94742 | 0.94666 | 0.792 |

* Calculated from Bragg's value.

(45kV, 15mA, 露出時間4時間。面指数は總て六方指数で表す)

2) W. H. Bragg : Nature 105, 646 (1920); W. L. Bragg : Atomic Structure of Minerals, London, 1937.

3) W. P. Davey ; Phys. Rev. 21, 716 (1921).

第2表 格子常数の比較
Comparison of the Lattice Constants

| | 菱面体格子 | | 六方格子 | | 測定 温度 |
|--|---------------------|-----------|---------------------|----------------------|----------|
| | a, kX | α | a, kX | c, kX | |
| Bragg の値 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 5.12 | 55°17' | 4.7520 | 12.9686 | 2.729 |
| 青玉 sapphire | 5.1241 ₃ | 55°15'58" | 4.7532 ₀ | 12.9818 ₃ | 2.731 |
| 紅玉 ruby | 5.1270 ₇ | 55°16'38" | 4.7568 ₃ | 12.9884 ₃ | 31°C |

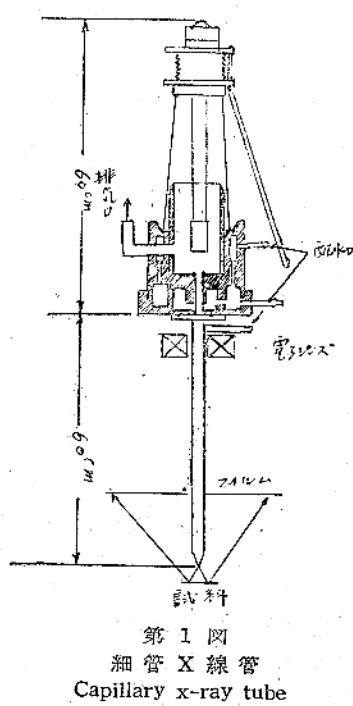
求め、これを Bragg の求めた格子常数と比較した結果を第2表に示す。

対陰極に銅を使用し、45kV, 10mA, 露出時間3時間、室温 31°C であつた。

これ等の値を見ると國內製人造玉の格子常数は Bragg の値に比し多少大きくなつてありかつ紅玉は青玉に比し、クロムが入ると a 軸方向にやゝ格子の廣がりを示すことが明らかになつた*

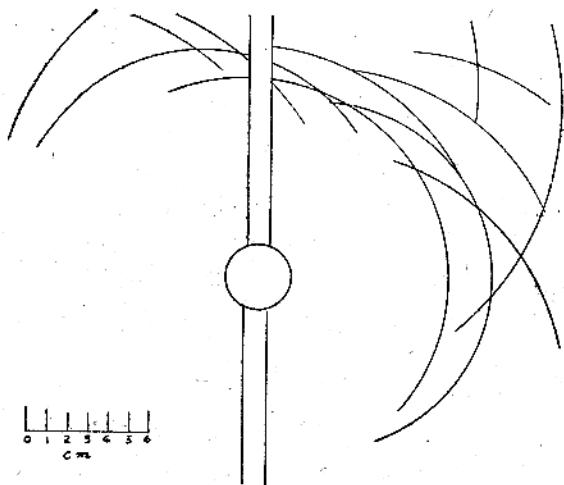
II 結晶欠陥検査

単結晶又は比較的大きく成長せる結晶個々の内部欠陥を知るには、第1図に示せる如き細管型発散X線管を用い、廣い面積を一度に検査すると便利である。即ち細管尖端対陰極部より出る特性発散X線が結晶面に当つたとき任意の格子面(h, k, l)は、示性X線に対し Bragg の式を満足する適当な照角 θ

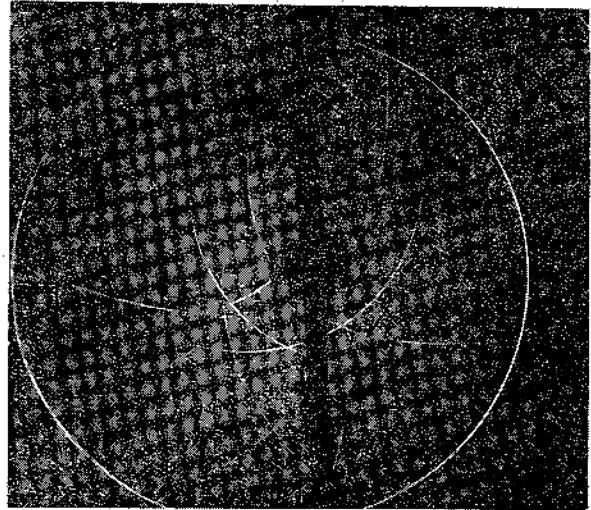


* この点は比重の測定結果でも同様であつた。比重その他の物理的性質は第2報で述べる予定である。

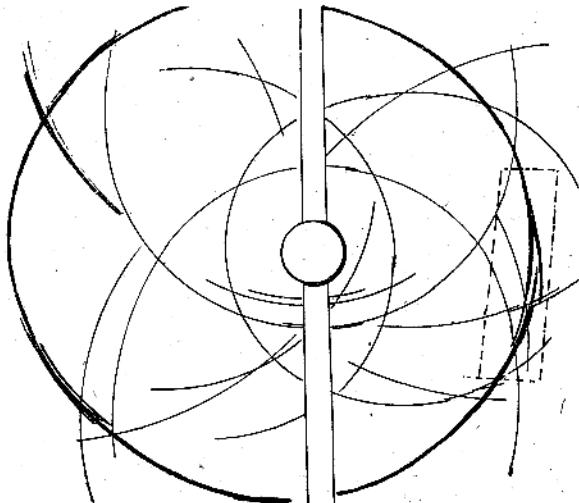
を選択してX線を反射する筈であるからその反射線は、格子面が発散X線のなす円錐の軸に垂直なる時は円、それ以外は一般には橢円图形となつてフィルム上に現れる。然るにこの結晶内部に欠陥があつて、格子面に折れ曲り、凹み、歪み等があれば当然その面よりの反射图形は完全なる線の連なりとならず、線の喰い違い、局部的変形、廣がりとなつて現れる



第2図 a
天然紅玉 Natural ruby,
結晶完全 perfect crystal.

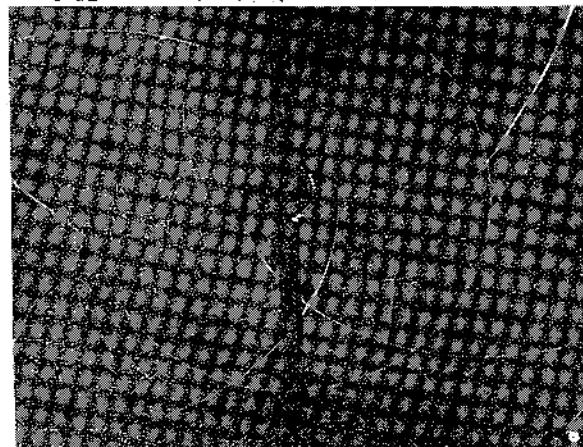


第2図 b
人造青玉「大体完全な結晶」
Synthetic sapphire (white corundum),
nearly perfect crystal.

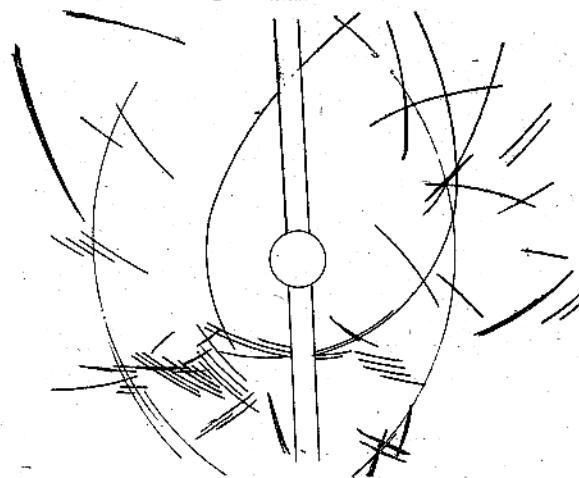


第2図 c

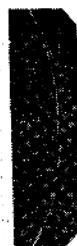
人造青玉 この様な不連続楕円形結晶の不規則による
Synthetic sapphire: Such a discontinuous ellipse
results from the irregularity of crystal.



第2図 d 人造紅玉 Synthetic ruby
大体完全な結晶 nearly perfect crystal.



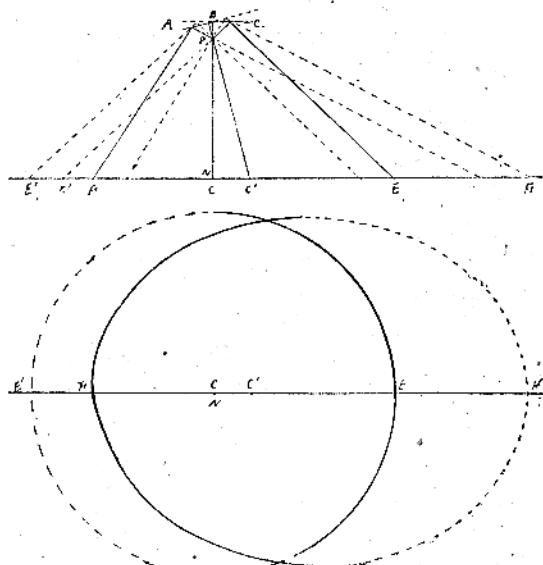
第2図 e 人造紅玉: この様な反射图形は結晶に更に
大なる不規則性を示す
Synthetic ruby: Such a reflection pattern shows
exceedingly irregular structure of the crystal drop.



写真は点線中の不連続部分を示す

Photograph shows the discontinuous part bounded by the dotted line.
角度は器械組立用直角定規2個を用ひ、フィルムと試料との平行度は水準器を用ひて調整した。第2図a,b,c,d,e,はこれ等の写真及び透写図を示す。

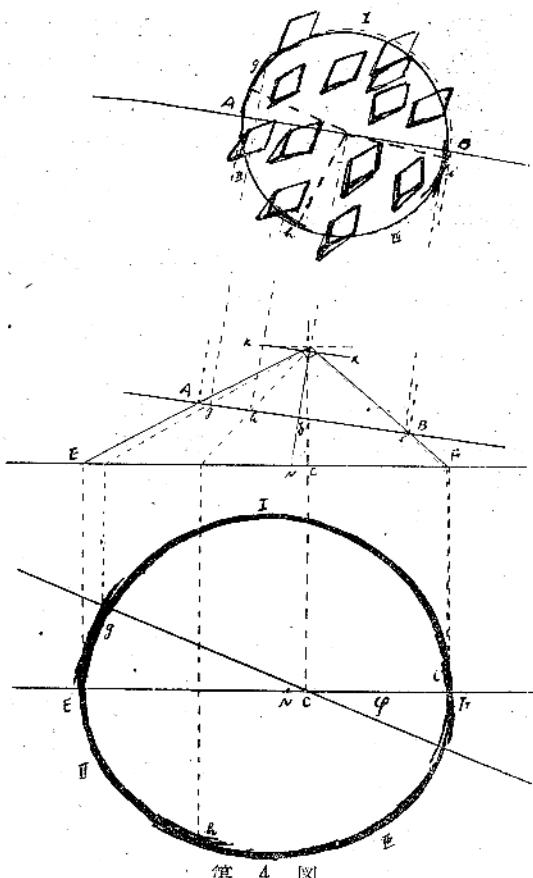
第3図に示す如く反射格子面ABCが折れ曲つてゐるときには、この面よりの反射图形は互に相交はり、且つその傾きによつて異なる2個



第3図 不規則結晶による反射图形
Reflection pattern produced by the
irregularity of the crystal.

の楕円の円周から成立つことは明らかである。第2図cは、bと同様人造青玉の廻折写真であるがこれを詳細に観察すると互に交はる3個の楕円形の弧が集つて1個の楕円形を形造つてゐることがわかる。この楕円を次節に述べる如き方法で解析した結果、長軸の長さ 255mm, $\gamma=56^\circ 7'$, $\delta=4^\circ 47'$, $\theta=33^\circ 52'$, $\sin^2\theta=0.31055$ (計算値 $\sin^2\theta=$

0.31464)を得た。即ち六方指数で表した(300)面よりの反射图形なることがわかつた。故にX線発生部—フィルム距離 81mm, X線発生部—試料



不連続楕円の図式解法

Graphical analysis of a discontinuous ellipse

距離 1.38mm, 発散X線円錐軸と格子面の法線との傾角 $\delta = 4^{\circ}47'$, 楕円長軸の長さ 255mm が既知であるから、第4図の如く反射图形よりその立面投像図を求め、反射X線円錐断面 A B 上に I, II, III なる部分楕円の交点 g, h, i, を與へ、更にこれらの平面投像図を求める試料表面上でX線に照射された半径 $1.38 \times \tan 56^{\circ}7' = 2.55\text{mm}$ なる円上に於て図示する様に結晶が三つの部分に分れてゐることがわかる*。即ち b 図と同様に同一工場の同一製法による全体として同一結晶方位を有してゐる製品でも、詳細に調べると、かくの如く内部に欠陥を藏してゐることがわかる。第2図 d 及び e は共に紅玉よりの反射图形である。e 図は、d 図が局部的に多少配列に亂れを見せても連続せる反

射椭円図を示してゐるに反し、殆んど椭円图形の片鱗をも示さぬ短かい線の集合が多く、非常に亂れた不規則な結晶配列をなしてゐることは一目明瞭である。尚短かい平行線が多数集つている部分は糸状の crystallite の集りから成つてゐるものであらうがこうした欠陥の詳細は次の報告に譲ることにする。以上第2図 a から e 図までを比較して明らかとな如く、人造結晶は天然産に比し不完全であり、ことに紅玉の如く添加物を有するものはその亂れが青玉よりも著しいことがわかる。尚天然紅玉写真で反射图形が一方にかたよつてゐるのは、試料が小さく照射面が偏したためである。

III 結晶主軸方向の決定

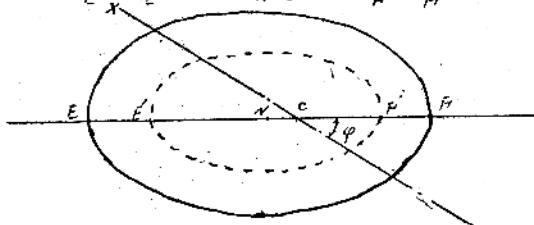
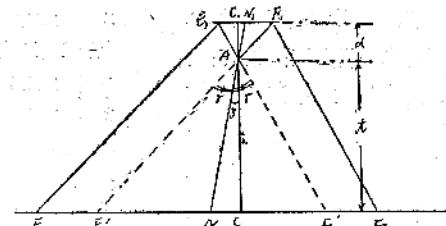
第5図に於て A を X線発生部、E₁F₁ を X線反射格子面、EF をフィルム上の反射椭円長軸、C-C₁ を細管軸、N~N₁ を反射X線円錐軸、d をX線発生部と試料間距離、t を X線発生部とフィルム間距離とすれば、

$$\tan(\gamma + \delta) = \frac{E'C}{t} = \frac{EC - EE'}{t}$$

$$\tan(\gamma - \delta) = \frac{CF'}{t} = \frac{FC - FF'}{t}$$

然るに $EE' = FF' = \frac{EF}{t/d + 2}$ なる故

$$\tan(\gamma + \delta) = \left(EC - \frac{EF}{t/d + 2} \right) / t$$



第5図

発散X線による反射图形

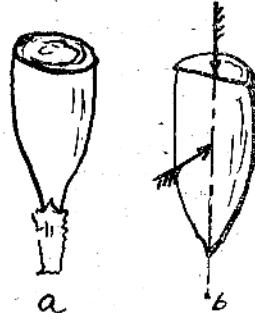
Reflection pattern produced by the divergent beam

* 三つの結晶の境界は他の面からの反射を利用して大体定めることが出来るが、中心に近い所では不明であるから境界は点線で示した。

$$\tan(\gamma - \delta) = \left(\frac{EF}{t/d + 2} \right) / t$$

照角 $\theta = \frac{\pi}{2} - \gamma$ なる故、この値より求めた反射面指數を参考として、フィルム上の基準線 $X-X'$ と各精円長軸とのなす角 φ を投影球の経度に、角 δ を緯度に取り、ステレオ投影、又は吉田博士の考案せる結晶儀上に印すれば、その結晶方位を決定出来るることは既に藤原博士によつて述べられてゐる所である。⁴⁾

人造鋼玉はVerneuil炉で製造された直後では第6図aの如き形状をなしてゐるものであるが、これにやゝ軽い衝撃を加へると一般にb図の如く成長軸方向に二つに割れるものである。これを原石とよんでゐる。試料として前節試料中、比較的完全な結晶写真を示した第2図b(人造青玉)、d(人造紅玉)を選び、実験の都合上割れた面即ち裂開面と頂部とをやゝ研磨して平面とし、図の矢印の如く成長軸を含む裂開面に垂直方向と、頂部より成長軸方向にX線を入射してその反射图形を求めこれを解析して結晶主軸方向を求めた。尙フィルム上の基準線 $X-X'$ は裂開面に垂直にX線を入射したときには成長軸方向に、成長軸方向にX線を入射した時には裂開面内で成長軸に垂直に取つた。この実験に於



第6図

第3表

反射图形の解析結果
Result of the analysis for the reflection patterns

青玉(X線→頂部)

| 图形番号 | 長軸の長さ mm | δ | φ | γ | θ | 測定 $\sin^2 \theta$ | 計算 $\sin^2 \theta$ | 面(六方指數) |
|------|----------|----------|-----------|----------|----------|--------------------|--------------------|---------|
| 1 | 153.7 | 11°43' | 9.6° | 49°53' | 40° 7' | 0.4151 | 0.4193 | (220) |
| 2 | 107.3 | 4° 4' | 168° | 48° 1' | 41°59' | 0.4474 | 0.4510 | (223) |
| 3 | 143.0 | 17°29' | 180° | 42°27' | 47°33' | 0.5446 | 0.5458 | (226) |
| 4 | 148.6 | 16°38' | 242° | 44°13' | 45°47' | 0.5136 | 0.5105 | (314) |
| 5 | 259.0 | 25°28' | 5° | 46°51' | 43°10' | 0.4680 | 0.4510 | (223) |

青玉(X線→裂開面)

| | | | | | | | | |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 1 | 249.5 | 1°34' | 32.5° | 56° | 34° | 0.3127 | 0.3145 | (330) |
| 2 | 228.2 | 18°26' | 33.5° | 46°54' | 43° 6' | 0.4670 | 0.4683 | (432) |
| 3 | 207.4 | 15°33' | 128.0° | 46°22' | 43°38' | 0.4762 | 0.4683 | (342) |
| 4 | 220.0 | 22°17' | 228.0° | 43°34' | 46°26' | 0.5249 | 0.5105 | (344) |
| 5 | 238.2 | 24° 1' | 297.0° | 43°59' | 46° 1' | 0.5178 | 0.5105 | (434) |

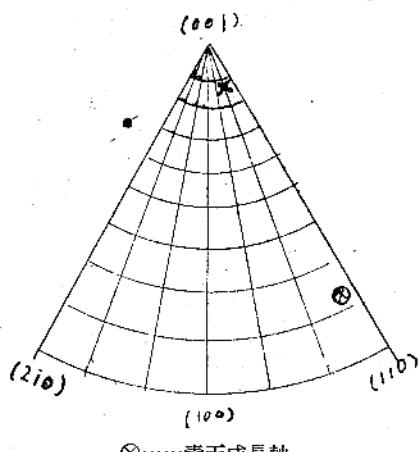
紅玉(X線→頂部)

| | | | | | | | | |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 183.5 | 13°15' | 355° | 44°26' | 45°34' | 0.5098 | 0.5054 | (00 12) |
| 2 | 224.0 | 20°40' | 145° | 45° 2' | 44°58' | 0.4993 | 0.4906 | (20 10) |
| 3 | 297.4 | 19°23' | 192.5° | 51°40' | 38°20' | 0.3847 | 0.3890 | (119) |
| 4 | 230.0 | 28°56' | 206.5° | 39°39' | 50°21' | 0.5928 | 0.5952 | (12 10) |
| 5 | 230.4 | 11°28' | 266.0° | 51° 3' | 38°57' | 0.3953 | 0.3859 | (01 10) |

紅玉(X線→裂開面)

| | | | | | | | | |
|---|-------|--------|------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 1 | 420.0 | 35° | 19° | 43°22' | 46°38' | 0.5285 | 0.5450 | (246) |
| 2 | 212.0 | 19°19' | 358° | 44°41' | 45°18' | 0.5054 | 0.5097 | (344) |
| 3 | 197.5 | 12° 3' | 143° | 46°51' | 43° 9' | 0.4677 | 0.4676 | (432) |
| 4 | 312.0 | 26°52' | 230° | 46°33' | 43°27' | 0.4729 | 0.4676 | (342) |
| 5 | 349.0 | 31° 2' | 297° | 44°38' | 45°22' | 0.5063 | 0.5097 | (434) |
| 6 | 266.0 | 9°26' | 251° | 55°27' | 34°33' | 0.3217 | 0.3140 | (330) |

* ラウエ写真から他の試料について決定した値も同じ傾向を示した。



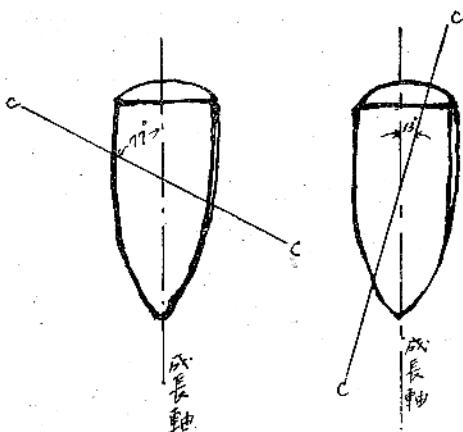
第7図

ステレオ投影による成長軸と結晶主軸との関係

Stereographic representation of the direction of crystal growth.

⊕: sapphire

×: ruby



第8図

成長軸と結晶主軸との関係

Relation between the directions of the crystal growth and the hexagonal axis

尚青玉、紅玉共、各写真图形よりの球面投影にて、原石頂部より成長軸方向にX線を入射して基準線 $X-X'$ を裂開面で成長軸に垂直にとつた場合には、結晶主軸即ち(001)の面法線を示す点は基準線と極を含む大円上に、裂開面に垂直にX線を入射して成長軸を基準線に取つた場合には赤道上に現れる故、結晶主軸は第8図に示す如く大

体裂開面内にあると考へられる。

総 括

以上の結果を總括すると

(1) 國内製人造青玉の格子常数は、菱面体格子 $a=5.1241, kX, \alpha=55^{\circ}15'58''$, 紅玉は $a=5.1270, kX, \alpha=55^{\circ}16'38''$ なる値を有す。(31°Cにて)。

(2) 人造鋼玉は天然鋼玉に比しその結晶に不完全性を有し、ことに紅玉の如く添加物質を含むものは、青玉よりもその度合が大である。

(3) 結晶主軸は大体裂開面内にあり、かつ成長軸との傾きは青玉の方が紅玉に比し遙かに大である。

本研究は文部省科学研究費の援助と日本宝石株式会社の好意によつて出来たもので、こゝに謝意を表する次第である。

(36頁より)

文 献

- 12) Frank L. Hereford Jr.: Acceleration of Electrons by a Resonant Cavity. *J. Applied Phys.* 18, 11 (1947)
- 13) A. B. Cullen Jr. and J. H. Greig : A Resonant Cavity Linear Accelerator. *J. Applied Phys.* 19, 1 (1948)
- 14) A. M. Skellett: The Palletron, A New Electron Resonator and its Proposed Application to the Generation of Potentials in the Million-volt Range. *J. Applied Phys.* 18, (1947)

X線5卷34号正誤表

| 頁 | 行 | 誤 | 正 |
|----|-----------|----------------------------|----------|
| 81 | 右, 下ヨリ7行目 | 0.751kx | 0.715kx |
| 82 | 第5図の上方 | 何處 | 何度 |
| 83 | 右下 | 300°C 20min 320°C 20min | 図版を入れ換へる |
| 84 | 左16行目 | ものと比較 | ものとの比較 |
| 〃 | 右1行目 | 限が界 | 限界が |

International Union of Crystallography (略名I. U. C.)

国際結晶学連合に関する記事

I. U. C. の第一回総会は1948年8月 Harvard で開催され、会規会則及び役員の決定を行つた事は本誌5,132で報じたが、其後活動を開始し、次に記する諸事業を行ひ又はその準備中である。第二回の総会は1951年6月27日～7月3日 Stockholm で開催の予定で、本邦からも若干の代表者の出席が希望されている。猶現在正式に参加を承認された國は次の11箇國である。

濱太利、白耳義、加奈茂、チエツコスロヴァアキア、佛蘭西、印度、日本、和蘭、諾威、英連邦、北米合衆國本邦の代表團体は日本學術會議結晶学研究連絡委員会であつて、日本の正式参加承認は本年2月21日附である。

1) *Acta Crystallographica* 本誌5,56にその発刊を紹介した I. U. C. の機関誌 *Acta Crystallographica* は1948年より年6回刊行の予定に従つて、規則正しく刊行されて居る。20×26.5cm の大いさで各号40～60頁、10篇内外の研究報告の外研究速報、ニュース（主として I. U. C. に関するもの）、著書評論、其他を含んで居る。内容はX線結晶学に関するものが圧倒的に多いが結晶形態学、結晶物理学、電子顕微鏡、中性子散乱等に関する諸論文を含み、從來の *Zeitschrift für Kristallographie A* よりやや廣い觀点の立場から編纂されている。本邦の学界よりも既に三宅靜雄博士、伊藤貞市博士、渡辺武男博士、森学士、武内学士諸氏の諸論文が掲載された。同誌は UNESCO の好意によつて日本學術會議へ各号3部づつ贈呈され、一部は東大理学部鉱物学教室に一部は名大理学部物理学教室に一部は阪大理学部化学教室に夫々保管されて一般の閲覧に供して居る。

2) *Structure Reports* 結晶構造解析の結果を批判検討し、之を分類する事業は P. P. Ewald 及び C. Hermann によつて始められその最初の報告は1928年に *Zeitschrift für Kristallographie* の附録 *Strukturbericht* として刊行された。この報告は H. Bragg によれば P. Groth の *Chemische Krystallographie* の編纂に比すべき英雄的努力によるものとさえ歎称されたものであり、引続いて O. Lohrmann, C. Gottfried, F. Schossberger によつて刊行されつつあつた。他方 R. W. G. Wyckoff は個人の努力によつて *Structure of Crystals* (1924, 1931 再版) 及びその *Supplement* (1935) を刊行し、戰後、構想を新にして、その改訂版 *Crystal Structures* の編纂に着手しその一部は既に刊行された (1948)。戰中戰後を通じ交流の停滯した期間の文献を整理し、今日日々発表される多彩な数多い文献を厳正、詳細に批判する事は一人の努力では困難を極め

る事であらう。I. U. C. はその事業の一環として委員会を設けてこの問題を取り上げ色々その準備を進めつつある。委員の氏名及びその分担は次の様である。

委員長 : A. J. C. Wilson

委員 : C. S. Barrett* (金属及び合金), J. D. Bernal,

J. M. Bijvoet* (無機化合物), P. P. Ewald,

J. M. Robertson* (有機化合物), J. Wyart,

R. W. G. Wyckoff.

*を附したのは副委員長でそれぞれの分担を括弧の中に記した。價値ある研究を刊行された場合は委員長又は専門の委員迄内容を報告されることを希望する。

3) *International Tables for Crystal Structure Determination* 結晶構造解析に必要な膨大な図表、数式、数値、定義は1935年刊行された *Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung* に収録されて研究者に多大の便宜を與へていたが、其後の解析技術の進歩、解説結果の集積、波長の改定其他によつて新たに再編纂することになつた。この事業に関する委員会の構成は次の様である。

委員長 : K. Lonsdale

委員 M. J. Buerger, N. F. M. Henry, C. H. MacGillavry, A. L. Patterson

本表は三巻からなり各巻の責任編輯者は次の様である

第一巻 結晶群理論 (N. F. M. Henry)

第二巻 数学公式及び数表 (A. L. Patterson)

第三巻 物理学的及び結晶学的諸表 (C. H. MacGillavry)

第三巻は定期的に改訂増補版を刊行の予定である。本表編纂に就いては委員長より伊藤貞市博士、三宅靜雄博士を通じて本邦の学者の意見も徵され、伊藤貞市博士の研究になる粉末写真解析法の解説並に術語集に日本語 (ローマ字綴) を集録されることとなつた。

4) *Crystallographic Data* 詳細は知られてないが結晶形態、結晶学的諸定数を集録するもので P. Groth の *Chemische Krystallographie* に相当するものと思はれる。この事業の委員会の構成は次の様である。

委員長 : F. W. Mathews

委員 : D. Hodgkin, H. W. Rinn, A. J. C. Wilson
猶同様の企は Armour Res. Foundation of the Illinois Inst. Technol. によつて行はれ、アメリカ化学会発行の *Analytical Chemistry* に毎号掲載されている。

5) 其他 *Crystallographic Apparatus* (委員長 : I. Fankuchen), *Nomenclature, Macromolecule*

(代表者 : C. W. Bunn) 等

(渡辺)

結晶構造の不規則性に基づくX線の散漫散乱について(II)

大阪大学理学部物理学教室 松 原 武 生

(昭和24年12月1日受理)

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

Takeo MATSUBARA, Physical Institute, Osaka University

A general theory of the propagation of orders, an extension of Zernike's theory on the same problem, is developed to obtain the intensity formula of scattered x-ray by a partially ordered crystal. The intensity of the diffuse scattering, which was denoted by $J(\mathbf{b})$ in Part I of this paper, can now be expressed in the form:

$$J(\mathbf{b}) = \sum_i \frac{m_{ii}}{1 - \lambda_i}$$

where λ_i are the eigenvalues of a matrix \mathbf{B} whose elements are determined from the molecular interaction between a lattice point and its first neighbours and from the path differences of the x-ray wave scattered at them. m_{ii} are the diagonal elements of another matrix \mathbf{M} .

As an illustration of the method, the diffuse scattering from a face centered lattice consisting of diatomic molecules, in which molecular axes are order-disorderly arranged among four directions ([111] and its equivalents), is considered. A theory of the phase transition of this lattice is also given. This example is presumably applicable to the low temperature form of N₂ (ordered state) and the high temperature form of NaCN or KCN (disordered state). In the last section a general discussion of the relation between the diffuse scattering and the phase transition is developed; it is pointed out that the diffuse scattering should show a remarkable temperature dependence near the transition point.

(Received Dec. 1, 1949).

§5. 結晶格子の乱れの一般理論

(1)*において述べた二元合金の例は散漫散乱の一般的性質を理解するのに好いものであるが、それと同様に実際的にも重要であり且興味あるやや複雑な場合——例えば多元合金系とか分子性結晶における分子回転乃至分子軸の方向配置の乱れ等——も前節の§4の方法を少し拡張すること

により全く同じ様に扱うことができる。

結晶を適当に N 個の相等しい単位に分割し、結晶の乱れは、各単位が取り得るいくつかの状態を指定する変数 x の組で記述されるものとする。ここで直接隣接する単位の間にのみ、亂れの相關を生ぜしめる相互作用がある様に単位を選んでおく。各単位の例えれば中心は一定の規則正しい空間格子を形成するものとし各格子点の位置ベクトルを \mathbf{r}_i ($i=0, 1, \dots, N-1$) とする。但し \mathbf{r}_i で定まる空間格子は乱れには無関係とするのであつて

* この論文の(I)部分はX線5, 102(昭和24年)にある。

熱運動等による単位内原子の変位等は変数 x の中に含まれてしまう。 l 番目の格子点の状態を記述する変数を x_l , x_l なる状態にある時のこの格子点を占める単位のX線散乱能を $f(x_l)$ とすれば結晶によるX線の散乱強度は次式で與えられる：

$$I = \langle |F(\mathbf{b})|^2 \rangle = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} \langle f^*(x_k) f(x_l) \rangle \\ \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{kl})], \\ \langle f^*(x_k) f(x_l) \rangle = \sum_x \sum_{x'} P_{kl}(xx') f^*(x) f(x'). \quad (5.1)$$

$P_{kl}(xx')$ は k 番目の格子点が x なる状態にあり l 番目の格子点が x' なる状態にあることの確率である。従つて

$$\sum_{x'} P_{kl}(xx') = p_k(x), \quad \sum_x P_{kl}(xx') = p_l(x'), \quad (5.2)$$

で定義される $p_k(x)$ は k 格子点が x 状態にある確率を與え、 $\sum_x p_k(x) = 1$ をみたす。又

$$P_{kl}(xx') = p_k(x)p_l(x') + \sigma_{kl}(xx'), \quad (5.3)$$

とおけば $\sum_{x'} \sigma_{kl}(xx') = \sum_x \sigma_{kl}(xx') = 0$ で (5.1) は

$$\langle f_k^* f_l \rangle = \sum_{x,x'} p_k(x)f^*(x)p_l(x')f(x') \\ + \sum_{x,x'} \sigma_{kl}(xx')f^*(x)f(x'), \quad (5.4)$$

となる。そこで二つの格子点間の距離を一定に保つて $\sigma_{kl}(xx')$ をすべての k につき加えたものを

$$\sum_k \sigma_{kl}(xx') = N \sigma(xx'; \mathbf{r}_l), \quad (5.5)$$

とし更に

$$\sum_k \sigma(xx'; \mathbf{r}_k) \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_k)] = S(xx'), \quad (5.6)$$

を定義すれば結局X線散乱強度式は

$$I = |\sum_x \sum_l f(x)p_l(x) \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_l)]|^2 \\ + N \sum_x \sum_{x'} f^*(x)f(x')S(xx'), \quad (5.7)$$

で與えられることになる。 (5.5) の右辺第一項は超格子構造も含めて正當の散乱を與える項、第二項が散漫散乱を與える項 $J(\mathbf{b})$ に等しい。もしも $S(xx')$ が \mathbf{b} の函数として実験的に定められるならば (5.4) の Fourier 変換を行うことに

* この論文において $J(\mathbf{b})$ で表わしたもののは (1) の $J(\mathbf{b})$ と少しく異り、氣体状散漫散乱の部分も含めたものである (1 参照)

より $\sigma(xx'; \mathbf{r})$ が求まるはずである。

今結晶内の任意の格子点を原点に選びこの原点の状態が確實に x である時原点から \mathbf{r}_k なる位置にある格子点が x' なる状態を取る確率を $P_k(xx')$ とする。 $\mathbf{r}_k \rightarrow \infty$ の極限で

$$P_k(xx') \rightarrow p_k(x'),$$

となるから

$$P_k(xx') = p_k(x') + R_k(xx'), \quad (5.8)$$

とおけば long range order のない場合には (5.3) (5.5) により

$$\sigma(xx'; \mathbf{r}_k) = p_0(x')R_k(xx'), \quad (5.9)$$

である。long range order が存在する場合には結晶をいくつかの小格子に分ち、 P_k , p_k , R_k は原点が同等でない小格子の何れに属するかによつて区別し、(5.9) は更に異なる種類の小格子について平均をとる必要がある。併し以下の議論は、最後に異なる小格子に関する平均を行うという点を除けば、long range order がある場合もない場合も同様に扱えるので先ずない場合について考えよう。そこで k 格子点に関する確率 $P_k(xx')$ とそれを取かこむ z 個の格子点に関する確率 $P_1(xx')$, $\dots P_z(xx')$ を結びつけるある関係式が得られるものと假定する。例えれば Zernike の様に $P_k(xx')$ をすべて確率論的に独立と見なせば

$$P_k(xx') = \sum_{x_1, \dots, x_z} P_1(xx_1)P_2(xx_2) \dots \\ \dots P_z(xx_z)W(x_1x_2 \dots x_z; x'), \quad (5.10)$$

を得る。 $W(x_1x_2 \dots x_z; x')$ は z 個の隣接格子点の状態が夫々 $x_1x_2 \dots x_z$ で與えられる時それらによつてかこまれた格子点の状態が x' である確率であつて格子間の相互作用のポテンシャルと温度の函数として表わされるものである。(5.10) 式に (5.8) を入れ $R_k(xx')$ を小さい量として展開すれば long range order をきめる式

$$p_k(x) = \sum_{x_1, \dots, x_z} p_1(x_1) \dots p_z(x_z) W(x_1 \dots x_z; x), \quad (5.11)$$

及び $R_k(xx')$ についての

$$R_k(xx') = \sum_{\mu=1}^z \sum_{x''} R_{\mu}(xx'') A_{\mu}(x''x') + N_k(xx'), \quad (5.12)$$

の形の式が得られる。 $N_k(xx')$ は非線形項で、 $R_{\mu}(xx')$ の 2 個以上の積を含む項を一まとめにしたもの。又 $A_{\mu}(xx')$ は

$$A^{\mu}(xx') = \sum_{x_1} \cdots \sum_{x_\mu} p_1(x_1) \cdots p_{\mu-1}(x_{\mu-1}) \\ \cdots \times p_{\mu+1}(x_{\mu+1}) \cdots p_\nu(x_\nu) W(x_1 \cdots x_{\mu-1} x x_{\mu+1} \\ \cdots x_\nu; x') \quad (5.13)$$

にて與えられ、これは一つの格子点とそれに隣接する μ 番目の格子点が、他の格子点の状態には無関係に、夫々 xx' なる状態を取る確率であると近似的に解釈することができる。(5.12) の両辺に $p_0(x)$ をかけると $(\sigma(xx'; r_k) = \sigma_k(xx')$ として

$$\sigma_k(xx') = \sum_{\mu=1}^z \sum_{x''} \sigma_\mu(xx'') A_\mu(x''x') \\ + p_0(x) N_k(xx')$$

となるから $\exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_k)]$ を乗じて k につき加えることにより

$$S(xx') = \sum_{\mu=1}^z \sum_{x''} \xi_\mu S(xx'') A_\mu(x''x') + M(xx'), \quad (5.14)$$

$$M(xx') = \sum_k p_0(x) N_k(xx') \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_k)] \quad (5.15)$$

$$\xi_\mu = \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_\mu)]$$

が得られる。故にこれを $S(xx')$ につき解けば $S(xx')$ は $M(xx')$ と

$$B(xx') = \sum_{\mu=1}^z \xi_\mu A_\mu(xx') \quad (5.16)$$

とで表わされることになる。(5.15) で與えられる $M(xx')$ は非線形項 N_k が k と共に急激に 0 に近づくので收斂のよい級数である。その計算には原点及びそれを取かごむ少數の格子点に対する N_k の値を近似的に求めるだけで充分であろう。併し散漫散乱の強度式

$$J(\mathbf{b}) = N \sum_{x} \sum_{x'} f^*(x) f(x') S(xx') \quad (5.17)$$

を求めるには次の様にするのがよい。簡単のため以下においては行列記号を用いることにし例えれば $S(xx')$ を (xx') 成分とする行列を S にて表わす。(5.14) (5.15) は行列記号で次の如く書ける：

$$S = SB + M \quad (5.18)$$

又 $f(x) f^*(x')$ を (xx') 成分とする行列を F とすれば

$$J(\mathbf{b}) = N \text{Spur}(FS)$$

とができる。但し $\text{Spur}()$ は行列の対角成分の和を表わす。ここで適當なウニテール行列 U を選んで

$$UBU^{-1} = \Lambda \quad (5.19)$$

が対角行列になる様にすれば (5.18) 式から

$$UFSU^{-1} = UFSU^{-1}\Lambda + UFMU^{-1}$$

或いはこれを $UFSU^{-1}$ につき解いて

$$UFSU^{-1} = UFMU^{-1}(E - \Lambda)^{-1}$$

が得られるから、(E は単位行列) Spur の値が行列のウニテール変換 $U \cdots U^{-1}$ によつて変わらないことを考慮すれば次の結果が得られる：

$$J(\mathbf{b}) = N \text{Spur}(UFSU^{-1})$$

$$= N \text{Spur}[UFMU^{-1}(E - \Lambda)^{-1}]$$

或いは Λ の対角成分を λ_i , $UFMU^{-1}$ の対角成分を m_{ii} として

$$J(\mathbf{b}) = N \sum_i \frac{m_{ii}}{1 - \lambda_i} \quad (5.20)$$

これが求むる最後の結果である*. かくして確率分布 $P_k(xx')$ に対する基礎方程式 (5.10) を假定すれば、散漫散乱の強度式の計算は非線形項を含んだ m_{ii} の近似計算と、隣接格子間の相互作用のボテンシアルによつて定まる行列 B の固有値 λ_i の計算に帰することになる。(5.20) の形に $J(\mathbf{b})$ を求めることの一つの利点は \mathbf{b} との関係即ち散漫散乱の散乱方向による変化がまとまつた形に得られる点である。

§ 6. 計算例. 結晶構成子の方向配置の乱れに基づく散漫散乱.

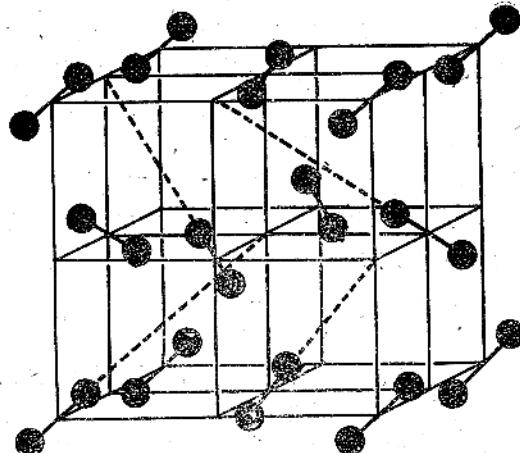
前節の理論が適用されるよい一例は結晶を構成する分子又は基が互に相關し合ひながらいく種かの可能な配向を取る爲に生ずる X 線の散漫散乱である。可能な配向が二種の場合には § 4 で述べた二元合金の場合と本質的に変りがないから、ここでは各分子が四種の配向を取り得る場合を考えよう。実際の結晶で言えば N_2 の低温相或いは

* long range order が存在する場合には、規則性に離れて結晶はいくつかの小格子に分割される。確率分布の異なる小格子が合計 n 種あるとしてそれらを $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ にて区別すれば R_k, A_μ 或いは B, M 等の量も原点が何れの小格子に属するかによつて B^α, M^α の如く区別されなければならない。この時 (5.20) は

$$J(\mathbf{b}) = \frac{N}{n} \sum_{\alpha} \sum_i \frac{m_{ii}^\alpha}{1 - \lambda_i^\alpha} \quad (5.20')$$

となる。

NaCN, KCN の高温相等がこの例にあてはまるであろう。 N_2 結晶は Ruhemann によると¹⁾ $T=35.4^{\circ}\text{K}$ 以下の温度において第1図に示す様な面心立方格子構造を持ち分子軸は四種の配向

第1図 N_2 の結晶構造Fig. 1 Crystal structure of solid N_2

([111] 及びそれと同等な方向) を取つて規則性を示している。この結晶に見られる比熱の異常²⁾から推して第1図の如き分子軸の規則正しい配向は温度と共に亂れるものと考えられる。又 Bijvoet 等によれば³⁾ NaCN 及び KCN 結晶は高溫 (λ 転移点以上) において NaCl 型構造を持ち CN イオンは結晶内で自由回轉を行つてゐるか又は 8 つの [111] 方向に亂雑に分布している。比熱の測定値⁴⁾ 或いはイオンの大きさ等から CN^- の自由回轉よりは [111] 方向の乱雑分布の方が支持される。X線的には CN イオンの頭と尾の区別は出来ないから、この場合も N_2 分子と同じく四種の配向の間の乱雑分布と見なして差支ないであろう。そこでこれらの例を考慮して次のような模型に対して計算を試みる。

二原子分子で作られた面心立方格子において各分子はそれに最も近接する 12 個の隣接分子とだけ相互作用をし合いながら 4 種の方向 ([111], $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) の何れかを向くものとする。これら 4 つの方向を区別する変数を x とし、4 方向に対する x の値を上記の順序に $x=1, 2, 3, 4$ と定める。故に前節に現われた行列は今の場合すべて 4 行 4 列である。三つの基本ベクトル a_1, a_2, a_3

を用いて面心立方格子の格子点の位置ベクトル $r(l_1 l_2 l_3) = \mathbf{r}_l$ を

$$\mathbf{r}(l_1 l_2 l_3) = \frac{1}{2} (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) \quad (6.1)$$

にて與える。 $(l_1 + l_2 + l_3 = \text{偶数})$ 又各格子点を取かこむ 12 個の格子点に第1表の如く番号を打つことにする。(第2図)。今 x で與えられる方向に配向している一つの分子と x_μ の方向に配向しているその μ 番目の隣接分子との間の相互作用のエ

第1表 $(l_1 l_2 l_3)$ 格子に隣接する 12 個の格子点

| | | | |
|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| $\mu=1$ | (l_1, l_2+1, l_3+1) | $\mu=7$ | (l_1-1, l_2, l_3-1) |
| 2 | (l_1, l_2-1, l_3+1) | 8 | (l_1+1, l_2, l_3-1) |
| 3 | (l_1, l_2-1, l_3-1) | 9 | (l_1+1, l_2+1, l_3) |
| 4 | (l_1, l_2+1, l_3-1) | 10 | (l_1-1, l_2+1, l_3) |
| 5 | (l_1+1, l_2, l_3+1) | 11 | (l_1-1, l_2-1, l_3) |
| 6 | (l_1-1, l_2, l_3+1) | 12 | (l_1+1, l_2-1, l_3) |

ネルギーを $E_\mu(x_\mu, x)$ とすれば、12 個の隣接分子が夫々 x_1, x_2, \dots, x_{12} の配向を取るときそれらに取かこまれた格子点にある分子が x 方向に配向する確率 $W(x_1, x_2, \dots, x_{12}; x)$ は

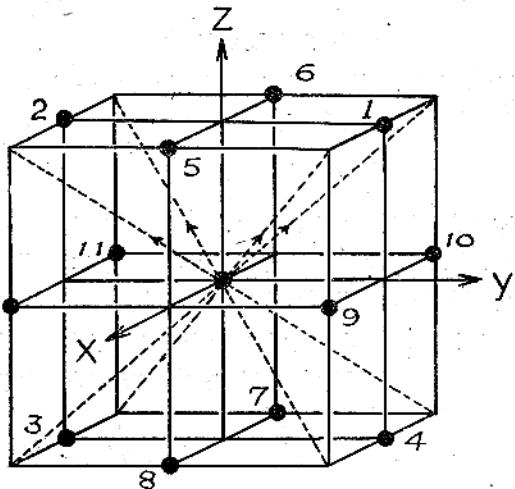


Fig. 2.

First neighbours of a point in the face centred cubic lattice.

$$W(x_1, x_2, \dots, x_{12}; x)$$

$$= \frac{\exp \left[-\sum_{\mu=1}^{12} E_\mu(x_\mu, x) / kT \right]}{\sum_{x=1}^4 \exp \left[-\sum_{\mu=1}^{12} E_\mu(x_\mu, x) / kT \right]} \quad (6.2)$$

にて與えられる。 k は Boltzmann 常数、 T は絶対温度。よつて我々の問題はこの W を前節の (5, 10) 式に用いて連立方程式

$$\begin{aligned} P_i(xx') &= \sum_{x_1} \cdots \sum_{x_{12}} P_1(xx_1) \cdots P_{12}(xx_{12}) \\ &\quad \times W(x_1 \cdots x_{12}; x') \quad (6.3) \end{aligned}$$

を

$$P_0(xx') = \delta_{xx'}' = \begin{cases} 1 & x=x' \\ 0 & x \neq x' \end{cases} \quad (6.4)$$

$$P_i(xx') > 0, \sum_{x'} P_i(xx') = 1$$

の条件で解き、

$$\begin{aligned} P_i(xx') &= p_i(x') + R_i(xx') \quad (6.5) \\ \lim_{i \rightarrow \infty} R_i(xx') &= 0 \end{aligned}$$

の形の解を見出すことに帰する。さうすればこの解を用いて前節で定義した行列 A, M, B 等が計算され、又 B を対角行列に変換するウニテール行列 U 及び B の固有値が求められるから、X線の散乱強度式は次の如く表わされる：

$$I = I_{\text{Laue}} + J(\mathbf{b}) \quad (6.6)$$

$$I_{\text{Laue}} = \left| \sum_x \sum_i f(x) p_i(x) \exp[-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)] \right|^2 \quad (6.7)$$

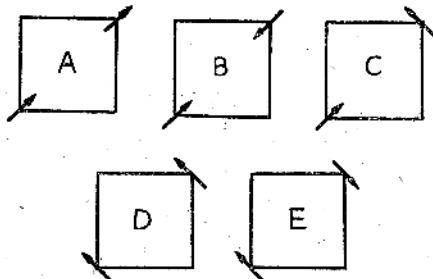
$$J(\mathbf{b}) = N \sum_{i=1}^4 (\mathbf{U} F \mathbf{M} \mathbf{U}^{-1})_{ii} / 1 - \lambda_i \quad (6.8)$$

以下(6.3)を解く手続のあらましを述べる。方程式(6.3)は結晶の対称性を考慮すれば餘程複雑さが減少する。今の例では最も一般的な分子間の相互作用 $E(xx')$ を考えても5個のパラメタが現われるのみである。即ち第3図に異なるエネルギーを與える5種の分子の配向を示した。これらの各配向に対するボルツマン因子 $\exp[-E(xx')/kT]$ を図に示した順序に A, B, C, D, E と定め、 $\exp[-E_\mu(xx')/kT]$ を (xx') 成分とする12個の行列を $W_\mu (\mu=1, 2, \dots, 12)$ とすれば、対称性の考察によつてこれらは次の成分を持つことが知れる：

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_1 &= \begin{pmatrix} A & C & C & B \\ C & D & E & C \\ C & E & D & C \\ B & C & C & A \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W}_2 = \begin{pmatrix} D & C & C & E \\ C & A & B & C \\ C & B & A & C \\ E & C & C & D \end{pmatrix}, \\ \mathbf{W}_3 &= \begin{pmatrix} A & B & C & C \\ B & A & C & C \\ C & C & D & E \\ C & C & E & D \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W}_4 = \begin{pmatrix} D & E & C & C \\ E & D & C & C \\ C & C & A & B \\ C & C & B & A \end{pmatrix}, \\ \mathbf{W}_5 &= \begin{pmatrix} A & C & B & C \\ C & D & C & E \\ B & C & A & C \\ C & E & C & D \end{pmatrix}, \quad \mathbf{W}_6 = \begin{pmatrix} D & C & E & C \\ C & A & C & B \\ E & C & D & C \\ C & B & C & A \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.9)$$

(6.9) は対称性の考察だから導かれる結果であるから、対称性の上から言つて W_μ と同じ性質

を持つべき行列にはすべて(6.9)の形が要求されるわけである。例えば原点をかこむ12個の隣接格子点に関する前節の $R_\mu, A_\mu, N_\mu (\mu=1, 2, \dots, 12)$



第3図 隣接二分子間の異なる配置5種を示す

Fig. 3 Five different configurations of neighbouring molecules. Heavy arrows show the projections of the molecular axes on (100) plane.

等の行列は(6.9)の形を持たなければならぬ。我々はここで一般的な議論は止めて、計算が簡単になる様にパラメタの間に制限を加え、やや特別の場合につき方法を説明し定性的な議論で満足することにしよう。そのために今かりに分子を $2d$ の間隔をおいて2個の原子が亜鉛状に結合したものと見なし、分子間の相互作用は各原子間に距離の中に比例した r^{-n} の形の斥力が働くために生ずるものと考えて、第3図の5種の配向に対するエネルギーを計算する。そして2個の分子の重心の距離 l が d に比して充分大きいとして、得られたエネルギーを $d/l = \rho$ につき展開して見ると

$$A = A_0(1 + 4n^2\rho^2 + \dots)$$

$$B = A_0(1 + 4n^2\rho^2 + \dots)$$

$$C = A_0(1 + 2n(n-1)\rho^2 + \dots)$$

$$D = A_0(1 - 4n\rho^2 + \dots)$$

$$E = A_0(1 - 4n\rho^2 + \dots)$$

の如くなる。そこでこの結果を見た上でエネルギーについて次の假定をしよう：

$$A=B, D=E \quad (6.10)$$

(6.9) (6.10) を用いて(6.2)の $W(x_1 \cdots x_{12}; x)$ を注意深く計算すると總計 4^{12} 個の W の中実は異なるものがわずか35個だけあつて何れも $\theta = C^2/AD$ なるパラメタの組合せで現われることが判明する。第1図の N_2 結晶に見られるような long range order を表わす解は、結晶格子

点 $(l_1 l_2 l_3)$ を四種の単純立方格子に分ち夫々に対し $p_i(x) = (p(1), p(2), p(3), p(4))$ を第2表の

第 2 表

$$p_i(x) = \left(\frac{1}{4}(1+S_1), \frac{1}{4}(1+S_2), \frac{1}{4}(1+S_3), \frac{1}{4}(1+S_4) \right)$$

$l_1, l_2, l_3 =$ すべて偶数 (α -site)

$$\left(\frac{1}{4}(1+S_2), \frac{1}{4}(1+S_1), \frac{1}{4}(1+S_4), \frac{1}{4}(1+S_3) \right)$$

$l_1 =$ 偶数 (β -site)
 $l_2, l_3 =$ 奇数

$$\left(\frac{1}{4}(1+S_3), \frac{1}{4}(1+S_4), \frac{1}{4}(1+S_1), \frac{1}{4}(1+S_2) \right)$$

$l_3 =$ 偶数 (γ -site)
 $l_2, l_1 =$ 奇数

$$\left(\frac{1}{4}(1+S_4), \frac{1}{4}(1+S_3), \frac{1}{4}(1+S_2), \frac{1}{4}(1+S_1) \right)$$

$l_2 =$ 偶数 (δ -site)
 $l_1, l_3 =$ 奇数

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 = 0$$

如く取ることによつて得られる。4個の変数 S_1, S_2, S_3, S_4 だけで表わされるのは対称性を考慮したためで上述の W を用いた方程式 (6.3) と丁度矛盾はしない様に選んだのである。第2表の $p_i(x')$ の値を (6.3) の $P_i(xx')$ の代りに持ちこみ、その際 l 格子点が $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の何れの site に属するかに従つて l 格子点を取かごむ12個の格子点 $\mu=1, 2, \dots, 12$ は夫々

$$l \text{ 格子点 } \mu=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$$

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| α | β | γ | δ |
| β | α | δ | γ |
| γ | δ | α | β |
| δ | γ | β | α |

(6.11)

* 第1図に示される完全秩序の状態はすべての分子が互に第3図Cで示される配向を取つてゐる。従つて絶対零度でこの状態が実現されるためには配向(C)のエネルギーが低いこと即ちポルツマン因子で言えば $0 = C^2 / AD > 1$ であることが必要である。故に絶対温度 T をパラメタ θ とは $\theta = \exp(V/kT)$, $V > 0$ の如き関係にある。

の様に site を占めることを考慮すると、結局方程式 (6.3) は次の形の4個の連立方程式に帰する:

$$\frac{1}{4}(1+S_1) = F(S_1, S_2, S_3, S_4; \theta) \quad (6.12_1)$$

$$\frac{1}{4}(1+S_2) = F(S_2, S_1, S_4, S_3; \theta) \quad (6.12_2)$$

$$\frac{1}{4}(1+S_3) = F(S_3, S_4, S_1, S_2; \theta) \quad (6.12_3)$$

$$\frac{1}{4}(1+S_4) = F(S_4, S_3, S_2, S_1; \theta) \quad (6.12_4)$$

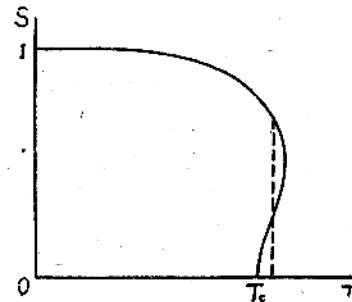
ここに (6.12₁) の $F(\cdot)$ は

$$F(S_1, S_2, S_3, S_4; \theta) = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^4 a_k(\theta) S_k + \dots \right\} \quad (6.13)$$

の形の S_k の12次の多項式である。(6.12₂) 以下の方程式は (6.12₁) において S_k の添数 k に (12)(34); (13)(24); (14)(23) の置換を施して得られる。これらの方程式の形から直ちに $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 0$ が常に一つの解であることが知れるがこれは完全無秩序の状態に相当する。尚この解の他に充分大きい θ の値に対し (温度で言えば充分な低温において)*

$$S_1 = 3S(\theta), S_2 = S_3 = S_4 = -S(\theta) \quad (6.14)$$

の形 (或いはこれに S_k の添字の置換をした形) の解の存在を確かめることができる。この解は丁度 N_2 結晶の分子配向に相当するものと考えられる。規則度 $S(\theta)$ が θ 従つて温度と共に如何に変化するかは (6.14) を (6.12) に入れて計算されるがその結果を第4図に示す。 $1/\theta = 0$ 即ち絶対零度で完全秩序 $S=1$ の状態 (第2表, 第1図参照) にあり温度の上昇と共に S は徐々に減少し遂に 0 に達する。この近似では二つの S の



第4図 規則度 S の温度変化

Fig. 4. Temperature dependence of the order parameter S .

値が同時に存在する温度範囲が現われるが、これは面心立方格子であることと相互作用の特別の形が関係しているのでここでは問題にしないこととする。要するに基礎方程式(6.3)の中に相転移を伴う解が存在する一例を示したかつたのである。

尚 $S=0$ になる臨界点は容易に定められる。
(6.12) (6.13)において S の高次の項を省略すれば

$$S_1 = a_1(\theta)S_1 + a_2(\theta)S_2 + a_3(\theta)S_3 + a_4(\theta)S_4$$

$$S_2 = a_2(\theta)S_1 + a_1(\theta)S_2 + a_4(\theta)S_3 + a_3(\theta)S_4$$

$$S_3 = a_3(\theta)S_1 + a_4(\theta)S_2 + a_1(\theta)S_3 + a_2(\theta)S_4$$

$$S_4 = a_4(\theta)S_1 + a_3(\theta)S_2 + a_2(\theta)S_3 + a_1(\theta)S_4$$

となるからこの連立方程式が $S=0$ 以外に解を持たぬ條件:

$$\begin{vmatrix} a_1 - 1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ a_2 & a_1 - 1 & a_4 & a_3 \\ a_3 & a_4 & a_1 - 1 & a_2 \\ a_4 & a_3 & a_2 & a_1 - 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.15)$$

を作ればこの方程式の根 θ_c が θ の臨界値を與える。然るに a_k は (6.13) で定義される様に、基礎の方程式(6.3)の右辺に $P(xx')$ の代りに第2表の $p(x)$ を入れた式の S_k の係数として與えられる。従つて散漫散乱の計算に必要な行列:

$$A_\mu(xx') = \left(\frac{1}{4} \right)^{11} \sum_{x_1}^{x_\mu} \cdots \sum_{x_{12}}^{x_\mu} W(x_1 \cdots x_{\mu-1} x x_{\mu+1} \cdots x_{12}; x') \quad (6.16)$$

$$\mu = 1, 2, \dots, 12.$$

を導入すれば、明かに a_k は $A_\mu(xx')$ の一次式で與えられる。例えば

$$a_1 = \sum_{\mu=1}^4 A_\mu(21) + \sum_{\mu=5}^8 A_\mu(31) + \sum_{\mu=9}^{12} A_\mu(41) \text{ 等。}$$

既に注意した様に A_μ 行列は (6.9) の W_μ と同じ形を持つはずであるが更に $A=B$, $D=E$ の假定と規格條件

$$\sum_{x'} A_\mu(xx') = 1$$

を考慮すれば、 A_μ は次の形を持たねばならない
(6.9) 参照):

$$A_p = \left[\frac{1}{4} \right] + \frac{1}{4} K(\theta) \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad p=1, 2, 3, 4$$

$$A_q = \left[\frac{1}{4} \right] + \frac{4}{1} K(\theta) \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \quad q=5, 6, 7, 8$$

$$A_r = \left[\frac{1}{4} \right] + \frac{1}{4} K(\theta) \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad r=9, 10, 11, 12 \quad (6.17)$$

但し $\left[\frac{1}{4} \right]$ はすべての成分が $\frac{1}{4}$ に等しい行列。

$K(\theta)$ は温度のある函数である*。これから a_k を求める

$$a_1 = 4 \{ A_p(21) + A_q(31) + A_r(41) \}$$

$$= 3 \{ 1 + K(\theta) \}$$

$$a_2 = 4 \{ A_p(11) + A_q(41) + A_r(31) \} = 3 - K(\theta)$$

$$a_3 = 4 \{ A_p(41) + A_q(11) + A_r(21) \} = 3 - K(\theta)$$

$$a_4 = 4 \{ A_p(31) + A_q(21) + A_r(11) \} = 3 - K(\theta) \quad (6.18)$$

となり方程式 (6.15) は

$$11 \cdot \{ 4K(\theta) - 1 \}^3 = 0$$

に帰する。即ち臨界点では $K(\theta_c) = \frac{1}{4}$ である。

又それより高温の完全無秩序の状態 ($S=0$) では常に

$$K(\theta) < \frac{1}{4}, \quad \theta < \theta_c \quad (6.19)$$

である。

$R_i(xx')$ をきめる方程式は long range order

* 計算の結果 $K(\theta)$ は次の如くなる:

$$K(\theta) = \left\{ \frac{2\theta^4}{1+3\theta^4} + \frac{1+14\theta^2+9\theta^4}{1+2\theta^2+\theta^4} + \frac{3+18\theta+15\theta^2}{1+2\theta^2+\theta^4} \right. \\ \left. + \frac{8+24\theta^2+64\theta^3}{1+\theta^2+2\theta^3} + \frac{3+10\theta+11\theta^4}{1+2\theta+6\theta^4} \right. \\ \left. + \frac{36+60\theta+84\theta^2+108\theta^3}{1+\theta+6\theta^2+\theta^3} + \frac{16+112\theta^2}{1+3\theta^2} \right. \\ \left. + \frac{1+\theta^4}{3+\theta^4} + \frac{32+24\theta+40\theta^3}{2+\theta+\theta^3} + \frac{36+72\theta^2}{2+2\theta^2} \right. \\ \left. + \frac{96+288\theta+192\theta^2}{1+2\theta+\theta^2} + \frac{80+48\theta^2}{3+\theta^2} \right. \\ \left. + \frac{180+252\theta}{2+2\theta} + \frac{108}{4} \right\} \times \left(\frac{1}{2} \right)^3 - 1$$

が存在する場合複雑になるから省略する。 $S=0$ の場合には $R_i(xx') = \frac{1}{4} + R_i(xx')$ を (6.3) に代入して

$$\mathbf{R}_i = \sum_{\mu=1}^{12} \mathbf{R}_{\mu} \mathbf{A}_{\mu} + \mathbf{N}_i, \quad (6.20)$$

の形の方程式を得る。 \mathbf{A}_{μ} は (6.17) で與えられる行列である。或いは (6.4) によつて

$$\sum_{\mu'} R_i(x x') = 0,$$

であるから (6.20) 式の \mathbf{A}_{μ} の代りに $\mathbf{A}_{\mu} - \left[\begin{array}{c} \frac{1}{4} \\ \vdots \end{array} \right] = \mathbf{A}'_{\mu}$ を用いると：

$$\mathbf{R}_i = \sum_{\mu=1}^{12} \mathbf{R}_{\mu} \mathbf{A}'_{\mu} + \mathbf{N}_i. \quad (6.20')$$

この方程式は逐次近似法で解くことができる。非線形項 \mathbf{N}_i は原点及びそれを囲む 12 個の格子点に対するもの以外は無視してよいと考えられる。その際境界條件は (6.4) によつて $i=0$ に対し

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{E} - \left[\begin{array}{c} \frac{1}{4} \\ \vdots \end{array} \right] = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 3 \end{pmatrix}, \quad (6.21)$$

である。

ここで $S=0$ のときの $J(\mathbf{b})$ を求めるに必要な準備を整えておこう。先ず

$$\mathbf{B} = \sum_{\mu=1}^{12} \xi_{\mu} \mathbf{A}'_{\mu}, \quad \xi_{\mu} = \exp(-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{\mu})),$$

で定義される行列を (6.17) と第 1 表から計算すると

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} a & b & c & d \\ b & a & d & c \\ c & d & a & b \\ d & c & b & a \end{pmatrix}, \quad (6.22)$$

$$a = -K(\theta) \{ \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_3 \cos \pi h_1 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \}$$

$$b = K(\theta) \{ \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 - \cos \pi h_3 \cos \pi h_1 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \}$$

$$c = K(\theta) \{ \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_3 \cos \pi h_1 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \}$$

$$d = K(\theta) \{ -\cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_3 \cos \pi h_1 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \},$$

が得られる。但し h_1, h_2, h_3 は

$$(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_i) = h_i, \quad i=1, 2, 3,$$

で (I) において A_i と書いたものと同じものである。この行列 \mathbf{B} は次の直交行列

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.23)$$

によつて対角行列 $\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{B} \mathbf{U}^{-1}$ に変換されその固有値 λ_i ($i=1, 2, 3, 4$) は次の如くである：

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= 0, & \lambda_2 &= -4K(\theta) \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 \\ \lambda_3 &= -4K(\theta) \cos \pi h_3 \cos \pi h_1, & & \\ \lambda_4 &= -4K(\theta) \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \end{aligned} \right\} \quad (6.24)$$

次に

$$\mathbf{M} = \frac{1}{4} \sum_i N_i \exp(-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)),$$

で定義される行列が必要になるが N_i として原点に対する N_0 及びそれを取かごむ 12 個の格子点に対する N_{μ} ($\mu=1, \dots, 12$) 以外を無視すると

$$\mathbf{M} = \frac{1}{4} \{ N_0 + \sum_{\mu=1}^{12} \xi_{\mu} N_{\mu} \}, \quad (6.24)$$

となる。(6.20') 式及び対称性の考察から N_0 は (6.21) で與えられる \mathbf{R}_0 と同じ形を、又 N_{μ} は \mathbf{A}'_{μ} と同じ形を持つことが知れるから

$$N_0 = 4m_0(\theta) \mathbf{R}_0, \quad N_{\mu} = m_1(\theta) \mathbf{A}'_{\mu}, \quad (6.25)$$

とおくことが可能である。但し $m_0(\theta), m_1(\theta)$ は溫度のあるスカラ函数を表わす。従つて

$$\mathbf{M} = \frac{1}{4} (4m_0(\theta) \mathbf{R}_0 + m_1(\theta) \mathbf{B}), \quad (6.26)$$

故に \mathbf{M} も又 \mathbf{U} によつて対角行列に変換されることがわかる。 $\mathbf{U} \mathbf{F} \mathbf{U}^{-1}$ の対角成分を f_i ($i=1, 2, 3, 4$) とすれば、容易に次の結果が得られる：

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{U} \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{U}^{-1})_{11} &= 0 \\ (\mathbf{U} \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{U}^{-1})_{22} &= f_2 \{ m_0(\theta) - m_1(\theta) K(\theta) \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 \} \\ (\mathbf{U} \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{U}^{-1})_{33} &= f_3 \{ m_0(\theta) - m_1(\theta) K(\theta) \cos \pi h_3 \cos \pi h_1 \} \\ (\mathbf{U} \mathbf{F} \mathbf{M} \mathbf{U}^{-1})_{44} &= f_4 \{ m_0(\theta) - m_1(\theta) K(\theta) \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \} \end{aligned} \right\} \quad (6.27)$$

以上で X 線の散乱強度式 (6.6) を計算する準備はできた。先ず Laue 散乱の強度 I_{Laue} は (6.7) で與えられるが、これも次の様にして行列計算に帰するのが便利である。即ち

$$\sum_i p_i(x) \exp(-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_i)) = S_0(x),$$

とおいて $S_0^*(x)S_0(x')$ を (xx') 成分とする行列 S_0 を定義すると

$$\begin{aligned} I_{\text{Laue}} &= \sum_x f(x)S_0(x)|^2 \\ &= \sum_x \sum_{x'} f(x)f^*(x')S_0^*(x')S_0(x) \\ &= \text{Spur}(FS_0), \end{aligned} \quad (6.28)$$

が得られる。 S_0 は第2表及び(6.1)を用いると少し計算することによつて

$$S_0 = QPL(h_1 h_2 h_3) \quad (6.29)$$

なる形を持つことが知られる。ここで $L(h_1 h_2 h_3)$ は $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を基本ベクトルとする單純立方格子に対する Laue の函数を表わし

$$(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}_k) = h_k = \text{整数}, \quad k=1, 2, 3$$

の時 N^2 に等しくその他では殆んど 0 になる。

又 \mathbf{Q} 及び \mathbf{P} は何れも(6.22)の \mathbf{B} と同じ形の行列で唯その成分が(6.22)式の a, b, c, d の代りに \mathbf{Q} においては

$$\begin{aligned} a &= 1, \quad b = \cos\pi h_2 \cos\pi h_3, \\ c &= \cos\pi h_3 \cos\pi h_1, \quad d = \cos\pi h_1 \cos\pi h_2, \end{aligned}$$

\mathbf{P} においては

$$\begin{aligned} a &= S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + S_4^2, \quad b = 2(S_1 S_2 + S_3 S_4) \\ c &= 2(S_1 S_3 + S_2 S_4), \quad d = 2(S_1 S_4 + S_2 S_3) \end{aligned}$$

としたものである。従つてそこで述べた様に \mathbf{Q} も \mathbf{P} も(6.23)の \mathbf{U} 行列によつて対角行列に変換される。 UQU^{-1}, UPU^{-1} の対角成分を Q_ν , P_ν ($\nu=1, 2, 3, 4$) とすれば

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= 1 + \cos\pi h_2 \cos\pi h_3 + \cos\pi h_3 \cos\pi h_1 \\ &\quad + \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \\ Q_2 &= 1 + \cos\pi h_2 \cos\pi h_3 - \cos\pi h_3 \cos\pi h_1 \\ &\quad - \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \\ O_3 &= 1 - \cos\pi h_2 \cos\pi h_3 + \cos\pi h_3 \cos\pi h_1 \\ &\quad - \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \\ Q_4 &= 1 - \cos\pi h_2 \cos\pi h_3 - \cos\pi h_3 \cos\pi h_1 \\ &\quad + \cos\pi h_1 \cos\pi h_2 \end{aligned} \right\} \quad (6.30)$$

$$P_1 = 1, \quad P_2 = P_3 = P_4 = S^2.$$

Spur の値が直交変換に対し不変であることを利用すれば結局 I_{Laue} として次の結果を得る：

$$\begin{aligned} I_{\text{Laue}} &= \text{Spur}(UFU^{-1}UQU^{-1}UPU^{-1})L(h_1 h_2 h_3) \\ &= [f_1 Q_1 + S^2(f_2 Q_2 + f_3 Q_3 + f_4 Q_4)] \\ &\quad \times L(h_1 h_2 h_3). \end{aligned} \quad (6.31)$$

(6.31) 式は I_{Laue} が $Q_1 L$ に比例する部分と S^2 に比例する部分とから成ることを示す。(6.30)を

参照すれば前者は h_1, h_2, h_3 がすべて偶数かすべて奇数に等しい様な逆格子点に集中した重價を與え面心立方格子に特有のものである。これ以外の逆格子点には S^2 に比例した重價が附隨する。この部分は long range order の存在により形成される超格子構造に特有のものであり、規則度 S の消滅と共に無くなる。併し實際は $S=0$ になつてもこれらの格子点附近に散漫散乱の部分 $J(\mathbf{b})$ が相当大きい重價を與えることが次の様に示される。 $S=0$ のときの $J(\mathbf{b})$ に対する式は(6.8) (6.24) (6.27) によつて直ちに得られる。

$$\begin{aligned} J(\mathbf{b}) &= N \left\{ \frac{f_2(m_0 - m_1 K \cos\pi h_2 \cos\pi h_3)}{1 + 4K(\theta) \cos\pi h_2 \cos\pi h_3} \right. \\ &\quad + \frac{f_3(m_0 - m_1 K \cos\pi h_3 \cos\pi h_1)}{1 + 4K(\theta) \cos\pi h_3 \cos\pi h_1} \\ &\quad \left. + \frac{f_4(m_0 - m_1 K \cos\pi h_1 \cos\pi h_2)}{1 + 4K(\theta) \cos\pi h_1 \cos\pi h_2} \right\}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

明かにこの式は $h_k = \text{整数}$ に対し極値を與え而も h_k がすべて奇数又はすべて偶数の逆格子点で極小、その他の逆格子点で極大(又は鞍点)になる。即ち散漫散乱の最も著しい方向は丁度 long range order が存在するとき超格子の形成によつて餘分に生ずべき散乱方向に一致するのである。尚(6.19)によると $4K(\theta)$ は轉移温度に近づくに従い 1 に接近する。故に $J(\mathbf{b})$ の極大値は轉移点に近い程大きくするどくなるわけである。

§ 7. 相轉移と散漫散乱の関係

最後に相轉移と散漫散乱の関係について少し注意しておきたい。結晶の相轉移に伴う散漫散乱の観測は轉移の機構を知るのに重要な資料を提供する。それは相轉移が結晶内の種々の亂れに起因する場合に、轉移にあずかる乱れの相關が直接散漫散乱に現われるからである。特に理論的に興味あるのは結晶構造の変化のない二次の相轉移で而も低溫相と高溫相とで X 線の回折像が相當異なる場合である。この時には温度の変化と共に一方の相の回折像は他の相の回折像と連続的に移行しなければならない。逆格子空間で言うと高溫相では現われず低溫相ではじめて現われる餘分の散乱能の重價(即ち超格子構造による)ものは、高溫相において分散していた重價が轉移点附近で急激に集中することによつて生ずるわけである。故に逆格子空

間の重價分布は轉移点前後で異常な変化を示すことが期待される。このことは §4 及び §6 で扱つた二つの例で確めた所であるがもとと一般的にも証明することができる。

結晶を互に並行で等間隔に並ぶ網面の集りと見なして網面に $0, 1, 2, \dots, N-1$ の番号を打ち、各面の亂れの状態を指定する変数 $x_n (n=0, 1, \dots, N-1)$ を導入する。面間隔を d , x_n なる状態にある網面の“層構造因子”を $f(x_n)$ とすれば、逆格子空間の原点から網面に垂直な方向 φ/d なる距離にある逆格子空間の点のX線散乱能の重價は

$$|F(\varphi)|^2 = |\sum_n f(x_n) e^{2\pi i n \varphi}|^2, \quad (7.1)$$

の平均値に等しい。隣合う網面の間にのみ相互作用があるとしてその相互作用のエネルギーを $E(xx')$ とすると、相並ぶ網面が夫々 x_0, x_1, \dots, x_{N-1} の状態にあることの相対確率 $W(x_0 x_1 \dots x_{N-1})$ は

$$W(x_0 \dots x_{N-1}) = \exp \left[-\frac{1}{kT} \{ E(x_0 x_1) + \dots + E(x_{N-2} x_{N-1}) \} \right],$$

で與えられ (7.1) の平均値は

$$\begin{aligned} <|F(\varphi)|^2> = \\ \sum_{(x)} \sum_m \sum_n f^*(x_m) f(x_n) e^{2\pi i (n-m)\varphi} W(x_0 \dots x_{N-1}) \\ \sum_{(x)} W(x_0 \dots x_{N-1}) \end{aligned} \quad (7.2)$$

となる。すべての x についての和 $\sum_{(x)}$ は次の様に遂行される。即ち $\exp[-E(xx')/kT]$ を (xx') 成分とする行列を $M(xx')$ として M に関する次の固有値問題：

$$\sum_{x'} M(xx') \psi(x') = \lambda \psi(x), \quad (7.3)$$

を解く。この固有値並びに規格化された固有函数系を

$$\begin{aligned} \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots \\ \psi_1(x), \psi_2(x), \psi_3(x), \dots \end{aligned} \quad (7.4)$$

で表わす。 $W(x_0 \dots x_{N-1})$ は $\psi(x)$ によって展開され固有函数の直交性を利用すれば (7.2) は結局

$$<|F(\varphi)|^2> = \frac{\sum_s \lambda_s^N |g_{ss}|^2}{\sum_s \lambda_s^N} L(\varphi)$$

$$+ \frac{\sum_s \lambda_s^N \phi_s(\varphi)}{\sum_s \lambda_s^N}, \quad (7.5)$$

の形に求められる。但し

$$\begin{aligned} g_{st} &= \sum_x f(x) \psi_s(x) \psi_t(x) = g_{ts}, \\ L(\varphi) &= |\sum_n e^{2\pi i n \varphi}|^2, \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\phi_s(\varphi) = 2 \sum_t^{\text{tots}} |g_{st}|^2 R \left[\sum_{n \geq m} \left(\frac{\lambda_t}{\lambda_s} \right)^{n-m} e^{2\pi i (n-m)\varphi} \right]$$

$R[\cdot]$ は $[\cdot]$ 内の実数部分を取ることを意味し、 s 又は t についての和はすべての固有値にわたるものとする。 (7.5) の第一項は正常ラウエ散乱に関する項、第二項が散漫散乱を與える項である。 $N \rightarrow \infty$ の極限で最大固有値 λ_1 だけが主に重要になり次の結果になる：

$$\begin{aligned} J(\varphi) &= \frac{\sum_s \lambda_s^N \phi_s(\varphi)}{\sum_s \lambda_s^N} \approx \phi_1(\varphi), \\ \phi_1(\varphi) &= \sum_{t \geq 2} |g_{1t}|^2 \theta \left(\varphi + \frac{\lambda_t}{\lambda_1} \right) \\ \theta(\varphi|\tau) &\approx \frac{1-\tau^2}{1-2\tau \cos 2\pi \varphi + \tau^2}. \end{aligned} \quad (7.7)$$

$\theta(\varphi|\tau)$ は第5図に示した様に $\tau \rightarrow 1$ と共に、 $\varphi = \text{整数}$ にするとい極大値を持つ函数である。ところで相轉移が起り低温相に long range order が存在する場合には、轉移点以下において最大固有値は少くとも二重に縮退することが証明される⁽⁵⁾。即ち轉移点附近において λ_1 に近いもう一

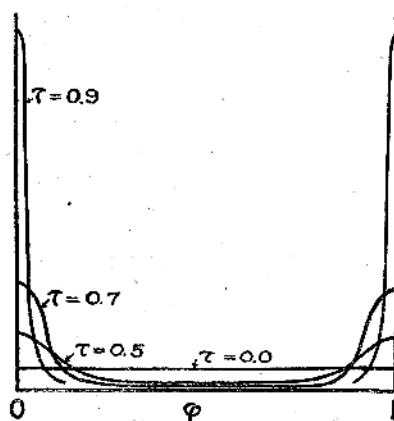


Fig. 5. The curves of the function $\theta(\varphi|\tau)$ for several τ values.

つの固有値 λ_2 が存在し、そのため (7.7) 式の中 $\varphi(\varphi|\lambda_2/\lambda_1)$ は轉移点に近づくと共に $\lambda_2/\lambda_1 \rightarrow 1$ となつて $\varphi =$ 整数の所にするとい極大値を持つ様になる。かくして $J(\varphi)$ の轉移点附近における急激な溫度変化が定性的に理解される。(併し $J(\varphi)$ の詳細を知るには殆んど連續的に分布する固有値及びそれに対する固有函数がわからなければならぬ。)

以上において我々は主として相轉移に結びついた結晶内の亂れに基づく散漫散乱を論じて來た。そしてその様な散漫散乱が一般に持つ特徴の二三を明かにし得たものと信する。終りに臨み種々有益な助言をたまわつた永宮教授並びに終始興味を寄せられた仁田教授、渡辺教授に厚く感謝の意を表する。

記　　事

○委員会

昭和24年9月16日 大阪大学理学部にて
下記の報告及び懇談を行つた

- 1) 結晶学連絡委員会の経過の報告
- 2) *Acta Crystallographica* の取扱について
- 3) ASXRED へ送る X 線学文献目録を集める
ことについて
- 4) X 線 5 卷 3 4 号の印刷事情について
- 5) 電子回折研究会との提携のことについて

○X線懇談会、電子回折研究会、第2回連合講演会

昭和24年11月20日(日)、阪大理学部大講義室
にて

(午前の部)

- 1) 結晶構造の不規則性に基づく X 線の散漫散乱について 松原 武生氏
- 2) 電子回折におけるフリーデル則の反則 上田良二氏、三宅静雄氏、高良和武氏

(午後の部)

- 3) ナトリウムカリウムラセミ酸塩の結晶構造 定永 両一氏
- 4) 金属の熱処理並びに加工に関する最近の X 線的研究 西山 善次氏
- 5) 蛋白質及び類縁化合物の結晶構造 仁田 勇氏

尙本研究は文部省科学研究費の援助によつて行
われたものであることを附記しておく。

文　　獻

- (1) M. B. Ruhemann: *Z. Phys.* 76, 368 (1932).
L. Vegard; *Z. phys.* 58, 497 (1927).
- (2) K. Clusius; *Z. phys. Chem. B* 3, 41 (1929).
- (3) J. M. Bijvoet et H. J. Verweel; *Rec. trav. chim. pays-bas* 54, 631 (1935).
H. J. Verweel u. J. M. Bijvoet: *Z. Krist.* 100, 201 (1939).
- (4) J. M. Bijvoet u. J. A. Leley; *Rec. trav. chim. pays-bas* 59, 908 (1940).
- (5) C. E. Messer & W. T. Ziegler; *J. Am. Chem. Soc.* 63, 270 (1941).
- (6) E. N. Lassettre & J. P. Howe: *J. Chem. Phys.* 9, 747 (1943).

雨天に拘らず午前約50名午後約80名の参会者が
あつた。尙、当日会場の外に X 線メーカーの製品陳列所を設けた。

○X線懇談会、應用物理学会関西支部第1回連合懇談会

昭和25年2月18日(土) 午後1時より
大阪大学工学部、第7講義室にて。

- 1) 高分子の X 線的研究と合成繊維の低温延伸 淀野 桂六氏
- 2) 結晶計数管について 沢田 昌雄氏
予定の講演が終つてから、應用物理学会関西支部長浅田常三郎氏の面白いお話をあつた。
次いで工学部精密工学教室を見学させて貰いた。

○委員会

上記の連合懇談会終了後

- 1) 印刷所変更の件
第5卷の印刷事情について報告し、諸種の
事情を考へて、今後本誌の印刷を日本印刷
出版株式会社に依頼したいと渡辺委員より
提議、全員異議なく賛成した。
尙このため、同社取締役社長小林積造氏に
も出席して貰いた。
- 2) 第6卷1号の企画について
採録原稿を決定した。
- 3) 外國文献抄録方法について

日本學術會議結晶學研究連絡委員會

(Japanese National Committee for Crystallography)

I. U. C. の設立並にその第一回總会が報ぜられるや、本邦に於ける関係者の間では早くも同連合への本邦の蔵加に就いて協議が行はれ、特に一昨年11月京都大学に於て開催された学術振興会第110小委員会に於ては、具体的な討議が行はれた(本誌5, 142)。同年12月P.P. Ewald博士より西川正治博士宛、I. U. C. への本邦代表團体の正式參加が懇意され、西川博士より、日本物理学会・應用物理学会・日本化学会・日本地質学会・日本金属学会・X線懇談会・電子迴折研究会其他の関係諸團体の意見を徵せられ、次いでそれ等各團体の代表者の会合を開して、一定の基準の下に本邦に於ける結晶學の諸分野を代表する下記17名の候補者を選定して日本學術會議會長より結晶學研究連絡委員を委嘱された。

本多光太郎(金相學)、西川正治(X線結晶學)、伊藤貞市(結晶學(鉱物))、高橋秀俊(理論物理學)、定永両一(結晶學(鉱物))、高木佐知夫(電子線)、三宅靜雄(電子線及びX線)、上田貞二(電子線)、櫻田一郎(高分子)、田中憲三(X線、電子線)、仁田勇(X線結晶學)、菊池正士(X線、電子線)、渡辺得之助(X線結晶學)、西山善次(金属結晶學)、篠田軍治(X線工學)、藤原武夫(結晶物理學)、大崎健次(X線結晶學)

その委員会の模様を報告する。

第一回委員会(昭和24年6月25日、東京)

出席者 13名

西川、伊藤、高橋、定永、高木、三宅、淵野(櫻田代理)、田中、仁田、渡辺、西山、大崎、藤原

欠席者 4名

本多、上田、菊池、篠田

1. 西川正治君より本委員会成立の経過を報告

2. 仁田勇君より日本學術會議に於ける本委員会の性格使命に關し次の点につき報告説明

イ. 本委員会は日本學術會議法第十五條により常置されるものである。

ロ. 本委員会の世話は日本學術會議第四部がこれを担当する。

ハ. 本委員会は原則として外國學界との連絡の中核となる。

ニ. 本委員会は研究費の配分は受けない。

2. 委員長の選定

仁田勇君からの提案に全員賛成し西川正治君を委員長に推薦

議長、西川委員長

委員長より本委員会の幹事を次の三君に依頼

定永両一、高木佐知夫、大崎健次

協議

1. 本委員会の規定につき審議の結果、別記の通り作成決定(略す)。

2. 事業の打合せにつき意見交換の後次の通り決定

イ. 出版物編纂(仁田勇、渡辺得之助担当)

ロ. 渉外連絡(伊藤貞市、定永両一担当)

ハ. 委員選舉規約草案作成(幹事担当)

以上の事務並に連絡は東京大学理学部鉱物學教室に於いて行うことと決定

3. 結晶學の論文を出版するため、日本學術會議研究發表委員会へ印刷費補助を申請することを決定
外國の各種参考文献を印刷し委員及び關係方面へ配布することに決定

4. 委員長並に伊藤貞市君より結晶學会を創立することが提議され、出席者全員賛成依つて委員長及び伊藤貞市君在京幹事に於いてその構想をねり、会則の原案を作成することに決定

第二回委員会(昭和24年11月19、20日、大阪)

出席者 15名

西川、伊藤、高橋、定永、高木、三宅、上田、淵野(櫻田代理)、田中、仁田、渡辺、菊池、大崎、西山、篠田
欠席者 2名

本多、藤原

議事 西川委員長

1. 開会を宣じ前回議事録の承認を求め、出席者全員異議なくこれを承認

2. 委員長より前回會議以後に於ける本委員会の活動経過について報告説明

イ. 本年7月25日幹事会を開催し、學術會議事務局より要求のあつた本委員会の明年度の事業計画並びに予算の件につき報告書を提出すべく、審議し國際學会へ加入、委員会を年2回(東京及び大阪にて)幹事会を年5回開催外國への連絡通信、外國文献抄録の作成の5事業を立案同事務局に報告した。

ロ. 10月4日より開かれた學術會議に本委員会の経過報告を行つた

ハ. I. U. C. の幹事 R. C. Evans 博士に対し、伊藤貞市君より本委員会の成立について、又我國を同連合の參加招請され度き旨本委員会の名に於ける正式の通知が發せられた。

3. 幹事より本委員会の会計の中間報告を行つた。

協議

1. 本委員会の來年度の事業の主なるものとして
イ. 國際學会へ加入する実際的活動を開始すること
ロ. 結晶學会を創立すること

ニ. 委員会を年2回東京及び大阪にて各1回づゝ開催することに決定

2. International Tables for Crystal Structure Determination の編纂者 K. Lonsdale 女史より同表の編纂方針について我國の学者の意見を求める爲三宅靜雄、伊藤貞市両君へ問合せがあつた件につき審議、同表中の術語に日本語を附することについての同女史の伊藤貞市君への提案を受諾することを決定

3. 結晶學会の具体的構想即ち構成員刊行物等について意見を交換し、これら意見に基き委員長並に伊藤貞市君が会則の詳細を立案して次回會議に提出、附議することに決定

(渡辺)

四ニトロメタン等軸結晶のX線散漫散射（其二）

小田 孜* 松原 武生**

（昭和25年2月16日受理）

X-ray Diffuse Scattering by Single Crystals of
Cubic Tetranitromethane. Part II.Tsutomu ODA, Osaka Liberal Arts University and Takeo MATSUBARA,
Faculty of Science, Osaka University

For the x-ray diffuse scattering from cubic tetranitromethane crystals ($a=7.08$ Å, $Z=2$, $T_d^3-I\bar{4}3m$), in which the molecules are in a statistical arrangement, here is given a tentative explanation taking into account the short-range order.

While actually the molecules possess the symmetry of $S_4-\bar{4}$, it was assumed for the sake of simplicity that the molecules had the symmetry of $D_{2d}-\bar{4}2m$ and took their molecular axes, the four-fold rotation reflection ones, in equal proportions, to each of the three directions of the principal X , Y and Z axes, the C-N bonds being parallel to the body-diagonals. It was observed experimentally that the diffuse maxima appear around the reciprocal lattice points whose indices are $h+k+l=2n$. This fact could be explained by an intensity formula for the diffuse scattering with a certain value of the parameter α , which measures the probability that for a given orientation of one molecule, its neighbour takes one of the three orientations.

(Received Feb. 16, 1950)

I 緒言 著者等の一人は先に Laue 法、振動回転結晶写真法に基いて四ニトロメタン $C(NO_2)_4$ 等軸結晶の構造を発明した^{1,2)}。その結果この結晶の高対称 $T_d^3-I\bar{4}3m$ は分子乃至原子の統計的配列によつて説明せられた。即ち単位格子に含まれる 2 個の分子の炭素 C 原子はそれぞれ 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ に、窒素 N 原子は C-N 結合軸が互に平行なる関係を以て四方向 [111] 軸上に配列する。酸素原子対は C-N 結合軸の周りに統計的な方位配列を爲すことが判つた。かくして一應簡単の爲分子内のニトロ NO_2 基が上記結合軸の周りに各々独立に自由な軸回転を行ふとする模型に従つて X 線散漫散射の強度を計算し、観測せられる円環状の部分を説明した³⁾。この様な回転構造は実際のものに若干あたつてゐる所があると云へよう。本報文ではこの結晶内の分子の挙

挙、就中相互間の関係を更に検討する目的を以て斑点状散漫散射⁴⁾の説明を試みた。實際この斑点状のものをも説明するには上記の独立自由回転の單純な模型を以てしては不充分である。従つて Stosick⁵⁾により電子回折法から自由分子に與へられた $S_4-\bar{4}$ の対称の形態を採用し、これに酸素原子対の回転性を考慮に入れた統計的な模型を用ひなければならぬわけである。本報文では計算を簡略にし定性的な目安を先づつける目的を以て $S_4-\bar{4}$ の特別の場合である $D_{2d}-\bar{4}2m$ なる対称を

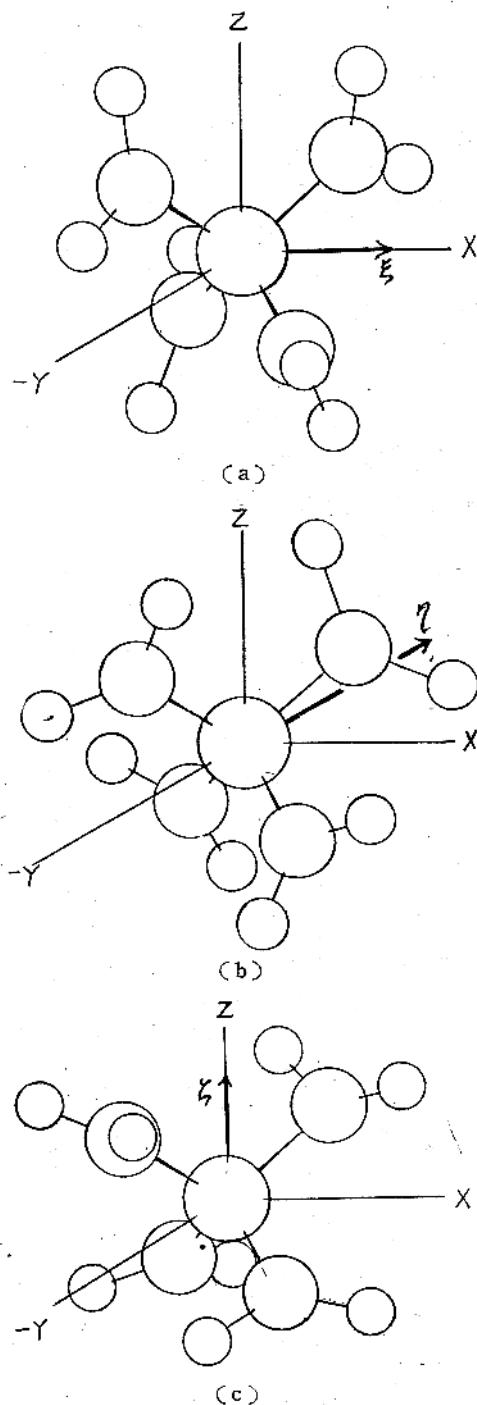
* 大阪学藝大学 ** 大阪大学理学部

- 1) 日本物理学会関西連合部会講演会（昭和25年1月13日、於大阪）にて講演す。
- 2) 小田孜、飯田種男、仁田勇：日化 64, 616 (1943)
- 3) 小田孜、渡辺得之助：日化 65, 154 (1944)
- 4) 小田孜、仁田勇：日化 65, 621 (1944)
小田孜：X 線 4, No. 4, p.2 (1945)

持つ平型分子模型を採用して見た。

II 相互関係を考慮する散漫散射の計算⁶⁾⁷⁾⁸⁾

今緒言で述べた如き $D_{2a}-\bar{4}2m$ 対称の平型分子を考へ、その $S_4-\bar{4}$ 対称軸の方向を以て分子



第 1 図

方位を示すものとすると酸素原子対の回転によつて結晶内で炭素原子の位置を固定し乍ら分子軸の方位が X , Y , Z 3 主軸の間に 3 つの可能性を以て入れ換る事が可能となる（第 1 図）

さて原点零 0 の分子が或る方位 x_0 を探る時、任意の格子点 l の分子が x_l なる方位を探る確率を $P_l(x_0x_l)$ と表すこととする。この場合 x_l は 3 主軸方向 3 つの可能性があるから、以下 ξ , η , ζ で記すこととする。所で本結晶の場合 CN_4 の骨格の配列は体心立方格子を作り、原点 0 の分子に隣接する分子は 8 個ある。

この関係は任意の格子点 l についても同様である。それ等を $1, 2, \dots, \mu, \dots, 8$ と番号付けておく。簡単の爲ある分子の方位が最近接分子の方位の影響のみに支配せられると考へ、格子点 l を取囲む上記 8 個の分子がそれぞれ $x_1, x_2, \dots, x_\mu, \dots, x_8$ なる方位を探る時、格子点 l なる中心分子の方位が x_l なる確率を $W(x_1, \dots, x_\mu, \dots, x_8; x_l)$ とすると

$$P_l(x_0x_l) = \sum_{x_1 \dots x_8} \prod_{\mu=1}^8 P_\mu(x_0x_\mu) W(x_1x_2 \dots x_\mu \dots x_8; x_l) \quad (1)$$

が得られる。ここで遠距離秩序が無い場合には大なる $|l|$ 値に対する P_l 値はある定めた値を探り、平型分子 $D_{2a}-\bar{4}2m$ の場合、最初の假定から判るやうにその値は $\frac{1}{3}$ である。

次に

$$P_l(x_0x_l) = \frac{1}{3} + R_l(x_0x_l) \quad (2)$$

と置けば、(1)より次の関係式が導かれる。即ち

$$R_l(xx') = \sum_{\mu=1}^8 \sum_{x''} R_\mu(xx'') A_\mu(x''x') + N_l(xx') \quad (3)$$

但し、 N_l は $R(xx'')$ 等に関して二次以上の非線型項であり、 $A_\mu(x''x')$ は次の内容を持つ。即ち

5) Stosick: J. Am. Chem. Soc. 61, 1127 (1939)

6) 小田政: X線 5, 95 (1949)

7) 松原武生: X線 5, 102 (1949)

8) 本計算の基礎理論に就ては 松原武生: X線 6, 15 (1950) を参照せられたい。

$$A_\mu(x''x') = \sum_{\substack{x''_\mu \\ \mu \neq \mu}} \left(\frac{1}{3}\right)^{\mu-1} W(x_1''x_2'' \dots x''_\mu \dots x''_8; x')$$

$$(4_1)$$

であつて、 $A_\mu(x''x')$ は μ 点の分子がある方位 x'' を探る時、之に隣接して中心にある格子点 l の分子が方位 x' を探る確率に當る。

さて隣接2分子間のポテンシシャルエネルギーを $V_\mu(xx')$ とすると、対称の関係から μ に無関係に

$$\begin{aligned} V(\xi, \xi) &= V(\eta, \eta) = V(\zeta, \zeta), \\ V(\xi, \eta) &= V(\xi, \zeta) = V(\eta, \xi) = V(\eta, \zeta) \\ &= V(\zeta, \eta) = V(\zeta, \xi) \end{aligned}$$

なる事が容易に知られる。従つてこれ等に支配せられる量 $A_\mu(x'', x')$ についても μ に無関係に次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} A(\xi, \xi) &= A(\eta, \eta) = A(\zeta, \zeta) = \frac{1}{3}(1+2\alpha) \\ A(\xi, \eta) &= A(\xi, \zeta) = A(\eta, \xi) = A(\eta, \zeta) \\ &= A(\zeta, \xi) = A(\zeta, \eta) = \frac{1}{3}(1-\alpha) \end{aligned}$$

α は温度によるパラメーターである*。

さて観測に対応する平均強度の主要因子は松原⁸⁾に従ふと結局次の様に表される。但し入射線の波長を λ 、入射方向及び散射方向を示す単位ベクトルをそれぞれ σ_0, σ とする時、 $b = \frac{1}{\lambda}(\sigma - \sigma_0)$ を用ひて

$$\langle I(b) \rangle_{av.} = I_1(b) + I_2(b) \quad (5)$$

茲に

$$I_1(b) = \text{Spur}(\mathbf{F}\mathbf{S}_0) \quad (6)$$

$$I_2(b) = \text{Spur}(\mathbf{F}\mathbf{S}_1) \quad (7_1)$$

であつて、

$$S_0 = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \mathbf{F} \sum_{kl} \exp\{2\pi i(b, r_{kl})\} \quad (8)$$

$$S_1 = \frac{1}{3} N \sum_l \mathbf{R}_l \exp\{-2\pi i(b, r_l)\} \quad (9_1)$$

である。式中 \mathbf{F} は一つの三行三列マトリックスであつて、方位 x に対する分子構造因子を $f(x)$ と記せば我々の場合

* 尚例へば $A(\xi, \xi) + A(\xi, \eta) + A(\xi, \zeta) = 1$ なる関係がある。

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_\xi^* f_\xi & f_\xi^* f_\eta & f_\xi^* f_\zeta \\ f_\eta^* f_\xi & f_\eta^* f_\eta & f_\eta^* f_\zeta \\ f_\zeta^* f_\xi & f_\zeta^* f_\eta & f_\zeta^* f_\zeta \end{pmatrix}$$

である。又 \mathbf{R}_l は前記の $R_l(xx')$ を成分とするマトリックスを表はし、又 \mathbf{I} は

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

である。尚 (9₁) の N は分子の総数を表す。散漫散射は I_2 によって與へられる。大なる $|l|$ 値に対する \mathbf{R}_l は零に近づくから、若干の小なる $|l|$ 値に対する \mathbf{R}_l を評價する事により、(9₁) 乃至 (7₁) を近似的に求める事も可能である⁶⁾。松原⁸⁾はマトリックスによる計算を利用して S_1 をまとめた形に計算した。

即ち (3) の関係に着目し、 $A_\mu(xx')$ を成分とするマトリックスを $A_\mu(A(xx'))$ とする時、次式が得られる。

$$\mathbf{R}_l = \sum_{\mu=1}^8 \mathbf{R}_\mu A_\mu + N_l \quad (3'_1)$$

或は

$$\mathbf{R}_l = \sum_{\mu=1}^8 \mathbf{R}_\mu A'_\mu + N_l \quad (3'_2)$$

但し

$$A'_\mu = A_\mu - \frac{1}{3} \mathbf{I}$$

にして、我々の場合 A'_μ は μ に無関係で

$$A' = \frac{\alpha}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

に等しい。 $(3'_2)$ の両辺に $\exp\{2\pi i(b, r_l)\}$ を乗じ、 l について加算し、右辺を適当に整理して

$$S_1 = NM(E-B)^{-1} \quad (9_2)$$

を得た。茲に E は単位マトリックスであり、 B, M は

$$B = \sum_\mu \xi_\mu A'_\mu, \quad \xi_\mu = \exp\{-2\pi i(b, r_\mu)\}$$

$$M = \frac{1}{3} \sum_l N_l \exp\{-2\pi i(b, r_l)\} \quad (10)$$

である。我々の場合

$$B = 8(\cos\pi H \cos\pi K \cos\pi L)A'$$

$$\text{但し } H = (b, a_1), \quad K = (b, a_2), \quad L = (b, a_3)$$

は逆格子空間内の点を示す。

次に \mathbf{B} を対角化して計算を進めると $I_2(\mathbf{b})$ を次の様に表すことが出来る。即ち

$$I_2(\mathbf{b}) = N \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{1-\lambda_i} \quad (7_2)$$

茲に $\lambda_1=0$, $\lambda_2=\lambda_3=8\alpha \cos \pi H \cos \pi K \cos \pi L$ である。上記 \mathbf{B} の対角化に際し用ひられたウーテー

ルマトリックスを

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

とせば、

$\mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{M}\mathbf{U}^{-1}$ 或は $\mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{U}^{-1}$

なるマトリックスの対角成分が上記 m_i に該当する。

$\mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}^{-1}$ は次の結果が得られた。

$\mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}^{-1} =$

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{3}|f_\xi + f_\eta + f_\zeta|^2 & -\frac{1}{\sqrt{6}}(f_\xi^* + f_\eta^* + f_\zeta^*)(f_\xi - f_\zeta) & -\frac{1}{3\sqrt{2}}(f_\xi^* + f_\eta^* + f_\zeta^*)(f_\xi + f_\zeta - 2f_\eta) \\ \frac{1}{\sqrt{6}}(f_\xi^* - f_\zeta^*)(f_\xi + f_\eta + f_\zeta) & -\frac{1}{2}|f_\xi - f_\zeta|^2 & -\frac{1}{2\sqrt{3}}(f_\xi^* - f_\zeta^*)(f_\xi + f_\zeta - 2f_\eta) \\ \frac{1}{3\sqrt{2}}(f_\xi^* + f_\zeta^* - 2f_\eta^*)(f_\xi + f_\eta + f_\zeta) & -\frac{1}{2\sqrt{3}}(f_\xi^* + f_\zeta^* - 2f_\eta^*)(f_\xi - f_\zeta) & \frac{1}{6}|f_\xi + f_\zeta - 2f_\eta|^2 \end{pmatrix}$$

又 (10) 式において $l=0$ のみを残して他を無視せば

$$\mathbf{M} = \frac{1}{3}\mathbf{N}_0$$

である。然して (3')₂ から得られる

$$\mathbf{N}_0 = \mathbf{R}_0 - \sum_{\mu=1}^8 \mathbf{R}_\mu \mathbf{A}'$$

において、 \mathbf{R}_0 は

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{E} - \frac{1}{3}\mathbf{I} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

を與へ、 \mathbf{R}_μ を近似的に

$$\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_0 \mathbf{A}'$$

と置けば、結局 $\mathbf{U}\mathbf{M}\mathbf{U}^{-1}$ は次の如くになる。

$$\mathbf{U}\mathbf{M}\mathbf{U}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_2' & 0 \\ 0 & 0 & m_3' \end{pmatrix}$$

$$\text{但し } m_2' = m_3' = \frac{1}{3}(1-8\alpha^2)$$

である。以上をまとめると結局 $I_2(\mathbf{b})$ に対し

$$I_2(\mathbf{b}) = N \left(\frac{1}{3} \right)^2 (1-8\alpha^2) \times \frac{\{|f_\xi - f_\eta|^2 + |f_\xi - f_\zeta|^2 + |f_\eta - f_\zeta|^2\}}{1-8\alpha \cos \pi H \cos \pi K \cos \pi L} \quad (11)$$

が得られる。 f_0 を酸素 O 原子の原子構造因子とすると $f_\xi - f_\eta$ 等は次式で表される。即ち

$$f_\xi - f_\eta = f_0 \{ (C_\xi - C_\eta) + i(S_\xi - S_\eta) \},$$

$$f_\xi - f_\zeta = f_0 \{ (C_\xi - C_\zeta) + i(S_\xi - S_\zeta) \},$$

$$f_\eta - f_\zeta = \{ (C_\eta - C_\zeta) + i(S_\eta - S_\zeta) \}$$

にして、例へば

$$C_\xi = 4 \cos 2\pi L z (\cos 2\pi H x \cos 2\pi K y + \cos 2\pi K x \cos 2\pi H y)$$

$$S_\xi = -4 \sin 2\pi L z (\sin 2\pi H x \sin 2\pi K y + \sin 2\pi K x \sin 2\pi H y)$$

である。茲に x, y, z は分子が方位 ζ を採れる場合、則ち $S_4 - \bar{4}$ 軸が Z 軸方向に向いた場合、一つの酸素原子が占める位置座標である。上式の L, H, K を循環的に置きかへると C_η, S_η 及び C_ζ, S_ζ が得られる。

III 計算結果と観察⁴⁾との比較

前報^{2), 3)}に述べた様に、この結晶の平均構造は体心立方格子に属し、近傍分子間の秩序性は大ならず、 $|\alpha|$ の値が小さく、

$$1 > 8|\alpha|$$

が成立するとする。その場合 $I_2(\mathbf{b}) > 0$ である。

α の正、負は隣接する二格子点の分子が相互に平行なる配向を探るか、直角なる配向を探るかの二種の相互配向の中何れが高い安定度従つて大きい確率を持つかと云ふ事によつて定る。即ち

若し $V(\xi, \xi) > V(\xi, \eta)$ ならば、 $\alpha < 0$ ；

$V(\xi, \xi) < V(\xi, \eta)$ ならば, $\alpha > 0$

である。

先づ $\alpha < 0$ なる場合を論ずる。この場合 $I_2(b)$ の強度極大が現れる方向は H, K, L が全部整数、即ち

$$H = h, K = k, L = l$$

であつて、その上

$$H + K + L = 2n + 1$$

なる條件を満足すべき事が云へる。この方向では $\cos\pi H \cos\pi K \cos\pi L = -1$ となつて、分母が極小となるからである。之に対しても

$$h + k + l = 2n$$

なる方向は強度極小に該当する。然るに実測では明に $\{110\}, \{112\}$ 型網面に附隨する斑点状散漫散射が現れるのであつて（第1表参照）、格子振動に基く影響⁹⁾を無視して、今迄述べ來つた如き分子方位の統計的配列における相互關係のみを考慮する $I_2(b)$ 式 (11) によつて解釈するものとせば $\alpha < 0$ を假定する事は観察結果と矛盾する。

之に反して $\alpha > 0$ とおけば $I_2(b)$ の極大が

$$h + k + l = 2n$$

の方向に現れる事となり、実測とよく一致する。

さて両分子の上記二種の相對的配向のボテンシヤルエネルギー V が主として酸素原子間の相互作用に支配せられるものとして、いま C-N, N-O

原子間距離を 1.47\AA , 1.21\AA とし、 $\angle O-N-O$ 値

を 127° に選び、試みに近接酸素原子間距離を計算して見ると第3表に見られる如くになる。これは簡単化した分子模型に立脚してゐるのであつて、更に Stosick の模型⁵⁾によつて改良を考へる事が可能である。その場合二種の相互配向の間に著しいエネルギー差を認め難く、 $|\alpha|$ の小なる事を期待出来よう。 $\alpha < 0$ と假定せば実測と矛盾を來すこととは先に述べた通りである。他方平行配向 (I) における最隣接酸素原子間距離の 2.73\AA は通常の van der Waals 距離の値 2.80\AA に比して短く、平行配向は分子間の反発力の爲、直角配向に比して寧ろ安定度が低く、この儘では $\alpha > 0$ が支持されていないかに見受けられる。然し乍ら若

第1表

$\{110\}, \{112\}$ 型網面に附隨する斑点状散漫散射の強度観察結果

Table 1

The observed intensities of the diffuse scattering maxima, which occur in the directions $H = h, K = k, L = l$ and $h + k + l = 2n$.

| H | K | L | |
|-----|-----|-----|-------|
| 1 | 1 | 0 | 強 st. |
| 2 | 0 | 0 | 弱 w. |
| 1 | 1 | 2 | 強 st. |
| 2 | 2 | 0 | 弱 w. |

第2表

$H = h, K = k, L = l$ 且つ $H + K + L = 2n$ なる方向における $|f_\xi - f_\eta|^2 + |f_\xi - f_\zeta|^2 + |f_\eta - f_\zeta|^2$ の値。但し偏光因子、温度因子を考慮に入れた。

Table 2

Calculation of the relative values of maximum intensities of the diffuse scattering, when it was assumed $\alpha > 0$. Usual Temperature factor and polarization factor were taken into account.¹¹⁾

| H | K | L | |
|-----|-----|-----|------|
| 1 | 1 | 0 | 29.6 |
| 2 | 0 | 0 | 0.9 |
| 1 | 1 | 2 | 19.2 |
| 2 | 2 | 0 | 12.0 |
| 3 | 1 | 0 | 16.1 |

第3表

隣接する2格子点にある分子の酸素原子間距離

I: 平行配向 ξ, ξ

II: 直角配向 ξ, η

Table 3

The shortest distances between the oxygen atoms which belong to two neighbouring molecules:

I) Case of parallel orientation;

II) Case of perpendicular one.

| (I) | (II) |
|------------------|------------------|
| 2.73\AA | 2.92\AA |
| 2.73 | 3.12 |
| 3.69 | 3.44 |
| 3.69 | 3.67 |
| 3.96 | 3.69 |
| 3.96 | 3.96 |

9) G. H. Begbie, C. M. Born: Proc. Roy. Soc.

A 188, 179, 181 (1947).

し各=トロ基が C-N 結合軸の周りに位相を合せつつ、若干回轉し、分子が $S_4-\bar{4}$ 型態を探るとせば、 2.80\AA 程度の値の期待し得る事を附記して置かう。

上記の理論の範囲内では $a>0$ とせば $I_2(b)$ 式が観測結果と一致する方向に、即ち $H=h$, $K=k$, $L=l$ にして $h+k+l=2n$ なる方向に散漫散射の強度極大を與へる事は上に述べた通りである。それ等の強度極大値は上述各方向における次式の値に比例する：

$$|f_{\xi}-f_{\eta}|^2 + |f_{\xi}-f_{\zeta}|^2 + |f_{\eta}-f_{\zeta}|^2 \quad (12)$$

第2表には先に記した原子間距離、原子傾角の値を用ひて得られる $x=0.2675$, $y=0.0539$, $z=0.1607$ に比的較近いパラメータ値 $x=0.280$, $y=0.110$, $z=0.1607$ を以て (12) 式を計算した値を掲げた。その際原子構造因子 f_0 に対し James Brindley¹⁰⁾ の値を採用し、適當な温度因子¹¹⁾並びに偏光因子をも考慮に入れた。之に対し第1表

は実測結果である。計算結果は少くも定性的に実測を説明してゐると云へよう。然し乍ら、このパラメータが四=トロメタン分子構造そのものに対し如何なる具体的意味を持つかは考慮の外に置くこととする。本計算はパラメータの値の変更、分子模型の検討、格子振動⁹⁾を考慮する事等によつて改良せられ得る事が期待せられる。

終りに臨みこの研究に多大の御援助を戴いた大阪大学教授仁田勇博士、渡辺得之助博士並びに興味をよせられた永宮健夫博士に厚く謝意を表する。

尙本研究は文部省科学研究費の援助によつて行はれたものであることを附記しておく。

10) "Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen", II, 571 (1935).

11) $\exp\left\{-B\left(\sin\frac{x}{2}\right)^2\right\}$ においての係数 B の値を 3 とした。(x: 散射角)

X 線 5 卷 會 計 報 告

收 支 決 算 表

自 昭和 22 年 9 月 15 日
至 昭和 25 年 3 月 31 日

| 收 入 の 部 | |
|-------------|-------------------|
| 会 費 | 29,002.40 |
| 誌 代 | 6,458.50 |
| 廣 告 料 | 9,800.00 |
| 学 振 补 助 金 | 8,000.00 |
| 文 部 省 助 成 金 | 40,000.00 |
| 雜 收 入 | 115.26 |
| 次 期 借 越 金 | 22,757.48 |
| 合 計 | <u>116,133.64</u> |

| 支 出 の 部 | |
|-------------|-------------------|
| 紙 代 及 印 刷 費 | 103,882.00 |
| 通 信 費 | 6,223.10 |
| 雜 費 | 3,281.74 |
| 前 期 借 越 金 | 2,746.80 |
| 合 計 | <u>116,133.64</u> |

貸 借 対 照 表

昭和 25 年 3 月 31 日 現 在

| 資 産 の 部 | |
|-----------|------------------|
| 現 金 | 283.73 |
| 振 替 預 金 | 1,449.58 |
| 銀 行 預 金 | 720.63 |
| 次 期 借 越 金 | 22,757.48 |
| 合 計 | <u>25,211.42</u> |

| 負 債 の 部 | |
|---------|------------------|
| 借 入 金 | 4,389.42 |
| 買 掛 金 | 16,782.00 |
| 假 受 金 | 2,500.00 |
| 予 納 会 費 | <u>1,540.00</u> |
| 合 計 | <u>25,211.42</u> |

[総合報告]

最近の電子加速装置（其の二）

阪大理学部、物理教室 小林 大二郎

(昭和23年8月1日受理)

§5 超高周波電圧を用いる物

先に §2 で述べた電場を用いて電子を加速する物は静電又は交流と言つても電子に対しては静電圧と見られる様なものであつた。こゝでは戦争中急速に発達した超高周波の技術を用いて加速する方法を述べよう。

i) 空洞共振器を用いる物：

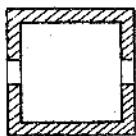
空洞共振器の中に超高周波の電圧が発生する事は周知の事である。microtron 等も之を利用したものに過ぎない。今空洞へ入れる power を P 、その内に生ずる電圧を V とすると

$$PR = V^2$$

なる関係がある。 R は常数であるが、この関係は交流理論の抵抗、電圧、電力の関係に似てゐるので之を effective shunt resistance と呼ぶ。 R は又、

$$R = G \times C(\lambda/\delta) \quad (9)$$

で與へられる。茲に G は空洞の形により定まる geometrical constant, λ は空洞の共振波長, δ は skin depth である。今空洞の材料を銅とし、 $\lambda=10.5\text{cm}$ とするならば、 $C(\lambda/\delta)=2.56 \times 10^6 \Omega$ となる。 G の値は一般には計算し難いが、一般に

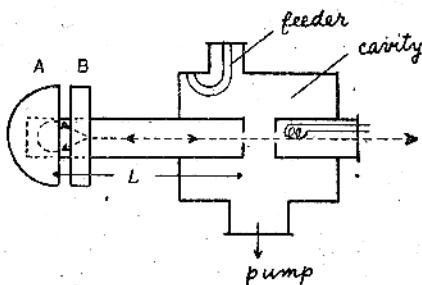


第 18 図

第18図の様な円筒形の物では $G=2 \sim 0.5$ である。故に例へば $G=1.56$ とすれば $R=4 \times 10^6 \Omega$ となるから、かかる空洞に 10kW の電力を入れれば、約20万ザオルトの電圧を生ずる事になる。又かかる空洞で一度加速した丈で 2MeV の電子を得ようとすれば、入力は 10^6W 必要となる訳である。

Hereford¹²⁾ は同軸円筒形の空洞を用い、第19図に示す様な装置を作り、波長 75cm で空洞へ

の入力 300kW に対し、 1.25MeV 迄加速してゐる。図に於いて A, B は磁場の方向を互に逆向にした磁石で、A は永久磁石 (7000gauss)、B は電磁石(約 500gauss)である。B の磁場の強さを

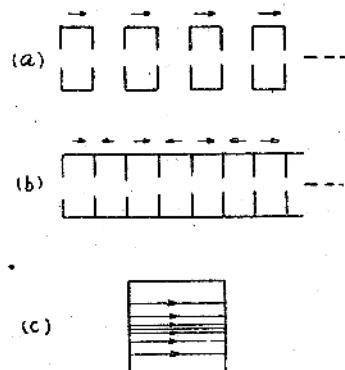


第 19 図

適当に選べば、一度加速された電子は図に示す様に再び同じ道を通り、 L を調節する事により、丁度 reflex klystron の様に往復で二度加速する事が出来る訳である。

ii) Linear Accelerator:

空洞を用いて加速する事が出来るならば、それを第20図(a)の様に沢山並べて且つ之等の間隔や



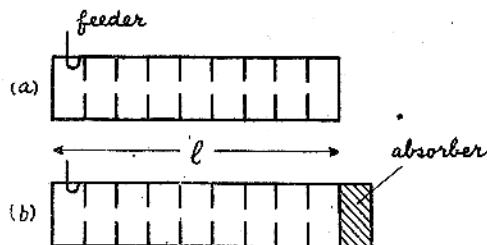
第 20 図

Linear accelerator

phase を適当に選べば更に高いエネルギーが得られるだらう。この idea に依る物が linear accelerator である。

空洞共振器の mode としては第20図(c)に示す様な E_{00} mode が便利である。之は軸方向に平行な電場を有し、且つ軸上に於て最強である。又この mode は空洞の長さに依り共振波長が変化しないから、linear accelerator には非常に都合が良い。何故ならば電子の速さを v とすれば、空洞の長さは $(v/c)(\lambda/2)$ でなければならない。之以上長くすると電子は始めは加速されても後で逆に減速される事になる。所で電子は先にも述べた様に少し加速すれば直ぐ $v=c$ となる故に空洞の長さは $\lambda/2$ の物を第20図(b)の様に連結し、且つ或る瞬間に於ける夫々の電場の方向を互に隣り同志逆にすると良い。之は円形切口の導波管に $\lambda/2$ 間隔に絞りを入れたのと同じ結果になる。そこで之を一つの導波管と考へよう。ところで一般に導波管内の電波の進行する位相速度 v_p は $v_p > 0$ である故に、導波管の軸方向に電場を有する mode (E-wave) を用いて電子を加速しようとしても（たゞ電場の速度を $v=c$ としても）、初めの中は加速されても後には減速され、電子に働く力は一種の振動形をなし、平均して 0 となるから、電子を加速する事は出来ないのであるが、第20図の様な絞りを入れる事により、 v_p を c に等しくした事になる。即ち空洞共振器の列は $v_p=c$ なる管内速度を持つ E-wave の定在波と考へて差支ない。故に我々は以後第20図(b)の様な装置を空洞共振の連続と考へずに導波管として考案する事にしよう。

導波管と考へる事により linear accelerator への power の feeding には 2 つの方法が考へられる。即ち第21図(a)の如く末端を閉じて、完全な



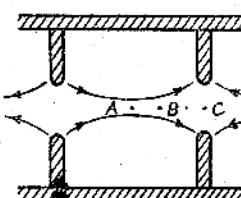
第 21 図
Standing wave method

定在波を起す方法(之を standing wave method と言ふ)と (b) の様に、末端に於てインピーダン

ス整合を行ひ、同波管内には進行波のみとする方法(之を running wave method と言ふ)の 2 つである。後者の場合は末端に於て水其の他の物質に電波を吸収させるか又は電磁ラップを用いて電波を外部へ輻射してしまふのである。故に一見超高周波電力の loss の様に思はれるが、現在出力の大きな発振器が總てインパルスでしか発振出来ない様な状態に於てはこの方が却つて能率が多い場合が多い。何故ならば、インパルスの幅を τ 、導波管の長さを l とし、又管内の超高周波の群速度を v_g ($v_g=c$ であるから $v_g < c$ である) とすると管内に所要の波の成長するに要する時間即ち build up time は l/v_g である。故に $\tau = l/v_g$ ならば発振器にインパルス電圧が加へられてから丁度 τ 秒遅れた瞬間に電子を inject すると、この電子はうまく加速する事が出来る。そして電子が通過してしまつた後管内に残つたエネルギーは、之が末端で何回も反射されて遂に導波管の壁で失はれたとしても、或は末端の抵抗に吸収されたとしても、電子の加速には何の変りもない。然るに今 τ がもう少し長いとすると、先ず standing wave method では τ 秒後には管内を流れて來たエネルギーは末端で反射して入射端の方に向ふが、之は加速には何の作用もせず壁の loss となる丈である。(勿論電子の injection の爲のインパルスの幅はそれ丈長くして良いから、電子は増す。然し今は output energy を増す事に着眼すれば之は加速電圧を増すとは言へない)。故に、寧ろ running wave method を用いて l を大きくして $\tau = l/v_g$ ならしめれば、反射して逆向に働くエネルギーを前向けて、それ丈電子を加速する事が出来るわけである。

次に phase stability と focussing について考へて見るに、之は少し考へれば分る様に、電子は phase stability により第22図の如き電場の山の頂上 A 点より少し前方 B 点の近くに bunch する事が分る。然るにこゝでは外向の電場が存在するから電子は常に外向に力を受ける事になる。即ち linear accelerator に於ては phase stability と focussing が互に矛盾してゐる事がわかる。然し相対論を考慮した計算の結果、電子に関する限りこの事は大した問題でなく、初めから數

MeV の初速度を持つた電子を入射すれば、 $v=c$ と考へれば defocussing の作用は殆ど無視してしまわない事がわかる。又 injection energy が小さい時は、最初の間、導波管の外側にコイルを巻き、之に依り magnetic focussing を行へば良い。



第 22 図

Linear accelerator の bunching

linear accelerator を他の加速装置に比較して優れてゐる点は、先づ radiation loss が無い事である。betatron 等は總て radiation loss が大きく、之が加速の upper limit を決定する事は先に述べたが、linear accelerator では（電子に関する限り） $v=c$ と見てよい。即ち電子は次第に加速されると言ふよりは寧ろその相対質量を増加するのみである。（この点より見れば accelerator と言ふよりも寧ろ ponderator, 又は mass aggrandiser と言ふべきであらう）。故に radiation loss は殆ど問題とならないから將來high-energy の最高に到達し得るのは linear accelerator ではないかと考へられる。第 2 には建設費の問題である。先きに述べた betatron 等は總て磁場を用いるから鐵の性質上 H には限度があり、随つて最終エネルギーが大きくなればどうしても磁場の半径を大きくせねばならない、故に建設費は最終エネルギーの三乗若しくは、それ以上の割合で大きくなる。然るに linear accelerator の場合は之は最終エネルギーと比例する。故に非常に強力な超短波の発振器が出来、又多数のそれ等の同期運動が可能ならば linear accelerator の方が遙に経済的だと言へよう。

然し、linear accelerator の最大の欠点とも言ふべきは、output electron の energy spectrum が非常に broad である事である。何故ならば最初から $v=c$ で入射した電子はそれがどんな phase であつても（たとへ第22図の c 点の様

な全く電場の無い所であつても）皆導波管を通過して出て来るからである。之を避ける唯一の方法は今のところ、入射電子を予め velocity modulation により bunch させて置くより方法は無い。

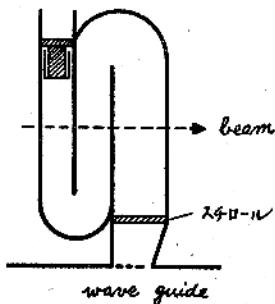
第三表

| Length(feet) | 25 | 50 | 100 | 200 |
|---------------|------|------|-----|-----|
| Single feed | 3000 | 1700 | 850 | 550 |
| multi feet | 2600 | 1400 | 770 | 440 |
| | 2400 | 1300 | 700 | 380 |
| | 2300 | 1200 | 650 | 350 |
| | 2100 | 1100 | 610 | 320 |

単位は Mega Watt

第3表は種々な長さの導波管を用いて 10^9 eV の out put を出すために必要な導波管への超高周波入力（単位は MW）の計算値を示す。若したとへば 100MeV の出力ならば、(8) により之等の値を 1/100倍すれば良い。表にある multifeed とは入力を n 個に分けて、導波管に等間隔の n 個所より feed した場合である。

linear accelerator の一変形として Cullen¹³⁾ は第23図の様に導波管を曲げ、之に H wave を入れて加速してゐる。波長 10.7cm 入力 250kW で出力は 300keV である。この場合 injection energy が低いので (2000eV) 電子の加速される



第 23 図

に従つて図の様に導波管を厚くし、又曲り角に於ける反射等には特に注意が拂はれてゐる。

iii) Palletron¹⁴⁾

之は数 MeV の程度の静電圧を得る方法として、Skellet¹⁴⁾ により発表された物で、未だ初期的な実験の範囲を出ないが一應解説して置かう。

先づ $V = -k^2 x^2$ なる抛物線型静電ボテンシヤ

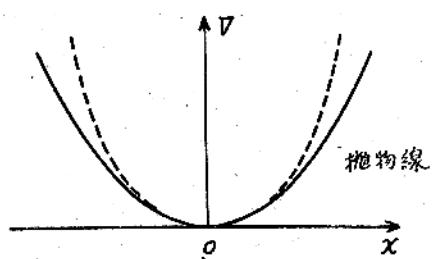
ル (x は原点からの変位) の中で運動する電子を考えると、電子に働く力は $e(dV/dx) = -2k^2ex$ となり、常に原点の方向に向ひ、且つ原点からの距離に比例するから、電子は原点を中心とする simple harmonic motion を行ふ事になる。然してその周期 T は

$$T = 2\pi/k \cdot (m/2e)^{1/2} \quad (10)$$

で與へられ、振幅には関係しない。今 $x = acm$ に於けるボテンシャルが V volt とすると、振動数 f は

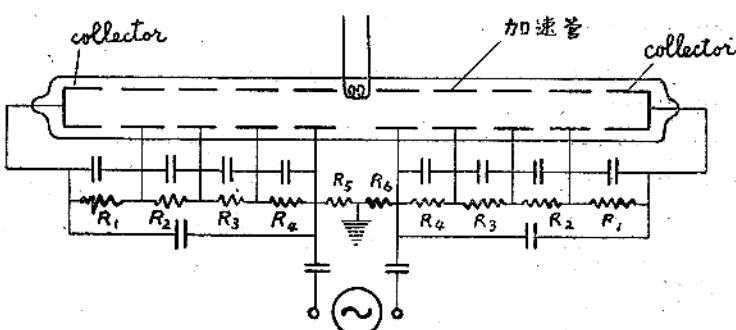
$$f = (2eV/m)^{1/2}/2\pi a \\ = 9.44 \times 10^6 (V)^{1/2}/a \quad (11)$$

となる。そこで第24図の様な抛物線型のボテンシャルの原点に2ヶの電極を置き、それに(11)で與へられる周波数の交流電圧を加へたとすると、先づ之と in phase で原点を出発した電子は加速



第24図

Palletron potential



第25図 Palletron

されてボテンシャルの坂を少し登り、或る点から又元へかへつて来る。この周期と高周波の周期が同期してゐるから、電子は再び加速されて今度は反対側の坂を前よりは少し高い所迄登る。そしてそこから原点へ帰つて来て又加速される。この様な事を何回も繰り返し乍ら電子は次第にいくらで

も高い電圧迄加速される事になる。然も之は交流電圧の大きさにも関係しないからあらゆる瞬間に原点を出た電子は總べて有効に加速される訳である。

以上が Palletron の原理であるが、装置は第25図の様になる。 $R_1R_2 \dots$ 等を適当に選び管軸に沿つたボテンシャルを抛物線型にするのである。又各電極間の C は交流電圧に対しては左右両翼の各電極がそれぞれ等しいボテンシャルになる様にした物である。尚ほ以上の説明では初めから抛物線型ボテンシャルが形成された物として論を進めたが、実際には0ボテンシャルから start しても電子流により電極は次第に charge up されて自動的に抛物ボテンシャルが形成される。この場合(10)より見ても明かな様に、抛物線の形が変れば電子の周期も變つて来る。随つて位相が次第にずれる事になるが、実験的には之は問題にならずうまくボテンシャルが形成され振動と共に両側の collector 電圧は次第に上つて行くとの事である。

Skellet はこの方法で、gap 電圧 140V, 88MeV を用ひて collector 電圧 1338volt 遼得である。この装置では collector の電荷は常に R を通して漏電してゐるから、之が electron beam の current と釣り合つた所が理論的最高到達電圧となる訳である。

この装置を拡張して $a=1m$ で 1MeV の電圧を得ようすれば(11)より $f=94.4\text{MeC}$ でなければならない。所で電子がかかる電圧に加速されば、当然 m が変化する。故にボテンシャルの形は完全な抛物型では位相が合はないから、 R を適当に変へて、第24図の点線で示す様な補正を行はねばならないだらう。又この装置に focussing を行はせる爲には、軸方向に磁場を加へねばならない。

以上簡單乍ら戦時中及び戦後を通じて発達して來た電子加速装置につき、その概観を述べた。擇筆するに當り、度々有益な助言を賜はり、且御校閲下さつた伊藤教授始め多数の方々に謝意を表する次第である。

（文献は13頁へ）

[紹介]

英國のX線粉末法カメラの規格に就いて

東京工業大学 久保輝一郎

(昭和25年3月10日受理)

英國に於て W. L. Braggを中心とする X-ray Analysis Group は1942年以來毎年会合を行つて X線に関する基礎的事項及び應用に就ての討議や研究発表を行つてゐるが、粉末法X線カメラの規格とも云ふべきものを定めて最近公表した。かかる規格を定めることにより、諸所の研究所に於けるフィルムの比較が容易となるばかりでなく、カメラ自体とそれに附属する装置例へばミクロフォトメーター其他の測定装置の製作者に便宜をもたらすことが考へられる。併しかる標準型カメラの規格を定めた意図は、現存のカメラをそれに合ふ様に改変することを強制するとか、之に適合しないカメラを今後使用しないとか云ふ意味のものではなくて、新しい装置の製作を意図してゐる人々への指示として役立ち、且つ英國に於けるカメラが互に相似のものとなる様に考へた結果に外ならないことを附記してゐる。

英國に於て定められた規格が我國の此種のカメラの製作や統一に役立つ点もあることと思はれるので、其の大要を記してみよう。但し図は原文に落ちてゐるので筆者の挿入したものである。

一般的の規定

1. カメラは直径 9cm とする。特殊目的用としては直径 9cm 以上のもの又は本規定以上の露出角範囲のものも用ひられる。例へば Bradley, Lipson and Petch¹⁾ の直径 19cm のカメラの如きものは之である。之等に関する詳細は更に後述する。

2. フィルム装填の方式は Bradley and Jay 式か van Arkel 式の何れかとする。之等の方式の利点の比較検討は Lipson and Wilson²⁾ が行つてゐる。両方式兼用が複雑すぎると思はれるならば van Arkel 式だけを採用してもよい。

3. 入射 X線束は試料の近傍にある單一細隙 (single slit) により制御する。¹⁾ 対陰極面と約 6° の角をなす X線を用ふるならば之で十分である。

細隙には防禦装置を附けて¹⁾ 細隙の縁からの散乱を防ぐ、細隙は数箇のものを備へ、交換使用する。

4. 取扱の構造全体をしつかりさせるためにフィルムを保持する 2 つのフレンチの間に 2ヶ所で支柱を入れ、1ヶ所ではスリットの支持を、他の個所では一次線収集用トラップの支持をさせる様にする。¹⁾ 之等の 2ヶ所の支柱の大きさは Bragg 角で 5° と 85° の間のすべての廻折線を記録させることができるものとする。

5. フィルムの露出部分は鋭いナイフエッヂで制限し、フィルムの収縮による誤差を除いて Bragg 角が求められる様にする。^{2), 3)}

寸法、試験等に関する明細

(a) 寸法

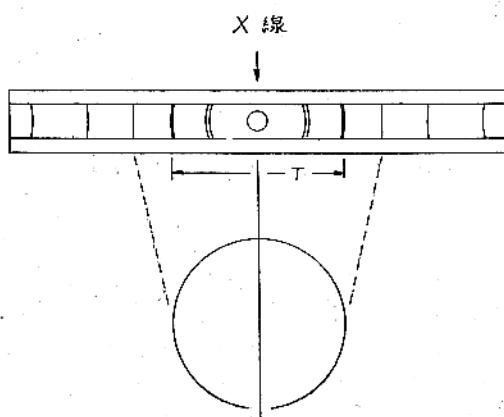
1. フィルムの支持せられてゐる円筒面の直径は 9cm ± 0.01cm とする。試料の廻轉軸の位置はフィルム円筒の軸と 0.002cm の範囲内で一致する様にする(之を精密に行ふことは測定精度を向上させることとなる)。

2. 取扱にはナイフエッヂを、円筒フィルムの面に平行な正しい位置に設ける。Bragg 角 5° 及び 85° のマークを精確に印画させる爲には、スリット系の両側及び一次X線トラップの両側で、ナイフエッヂの間隔は 1.2cm にする必要がある。

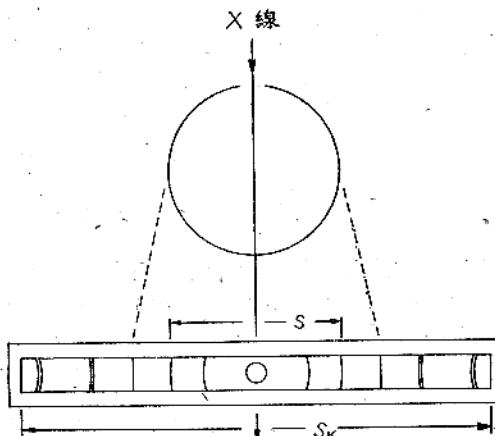
3. 照準用スリットの大きさは 2.5mm × 0.8mm とするが、2.5mm × 1.2mm 及び 2.5mm × 0.5mm のものでもよい。ピンホールの場合には直径 0.5mm とする。

4. フィルムの巾は 3.5cm (フィルム製造業者の採用した標準の巾) とし、露出部は 1cm で、露出されぬ部分は上下夫々 1cm 及び 1.5cm とする。1.5cm の部分は標準濃度記録用及び文字記入用とする。

5. カメラの構造としては、フィルムが長さ 2mm 以上ナイフエッヂの後部に在る様にする。それには 28cm の長さのフィルムであればよい。



van Arkel 式



Bradley-Jay 式

(b) 其の他

1. カメラには光の入らぬカバーを附し、真空カメラとして用ひ得る様な容器中に装填する。
2. 試料の迴轉はカバーの上につけたブレーラーを経て、モーターで行ふか、或はカバーの上に小さな同期電動機を置いて行ふ。同期電動機による場合はその迴轉により発生する熱の影響を防ぐためにカバーの外側に設置せねばならない。試料支持棒とモーターとの連絡は機械的にカツプリングさせてもよいが、真空カメラの場合は Owen⁴⁾ の方法による磁氣的カツプリング法を用ひる。
3. 試料支持台は互に直角に動く2ヶのスクリューによつて調節する。¹⁾
4. スリット系の前方には β 線除去用フィルターをつけるポケットを設ける。
5. フィルムはその下縁がフレンチの上にのる様に置く。van Arkel式の場合はフィルムの穴に通つてゐる管をコリメーターに合せる様にする。Bradley-Jay式の場合には一次線トラップに短い管をつけて、それとフィルムの穴が合ふ様に位置を定める。フィルムはゴムバンド又はスプリングをつけた鋼帶で円筒面に密着する様に支持する。9cm のカメラでは鋼帶の厚さは 0.14mm が適當である。
6. カメラには調節しうる3本の脚をつける。
7. カメラの補正は実際の測定によつて行ふ。ナイフエッヂの間隔は 0.001cm 迄、カメラ直径は 0.01mm 或はそれ以上迄測定した方がよい。カメラの露出角度は約 0.01° 追求めねばならない。

van Arkel 式のフィルム装填方式ならば、カメラの露出角度の不精確さによる Bragg 角の誤差は殆んど無視しうる。

8. フィルムの下辺に相当する取枠の部分に鏡で小さな溝をつけ、その影がフィルムの露出により現れる様にしておく。之によつてフィルムの両端の左右を区別し易くする。且つ数個のカメラを用ひる場合には夫々のカメラの区別にもなる。

9. カメラの各部はピントネズでとめる。部品は精確にとりかへられる様にしておく。

(c) 試験

試料を入れないで撮影して、フィルムが小さな Bragg 角では濃度が大きいが全体として淡い地の黒さを示すことを確認する。その際回折線が現れたり、地の黒さに不連続性が現れる場合には、X線がスリット周辺又は一次線トラップにあたつてゐることがわかる。それ等は適当な判断をして原因を除く様にする。

次で試料を入れて撮影し試料から散乱したX線がフィルム全体に達してゐるや否やを確認する。若し途中に障礙物があるならば地の黒さの濃い部分が現れる。之はナイフエッヂの影の近くで起り易い。この現象が認められるならば、其の障礙を除く様にする。

文 献

- 1) Bradley, Lipson and Petch: *J. Sci. Instruments* 18, 216 (1941)
- 2) Lipson and Wilson: *J. Sci. Instruments* 18, 144 (1941)
- 3) Bradley and Jay: *Proc. Phys. Soc.* 44, 563 (1932)
- 4) Owen: *J. Sci. Instruments* 20, 190 (1943)

〔抄 錄〕

A 一般

○X線結晶解析における電子密度図の精度（ザベンダルへの應用） 結晶構造解析の精度は益々向上して最近では比較的簡単な有機化合物の場合には決定せられた原子座標から分子内の原子間距離を、ひいては bond order を求め、その分子の共鳴構造や化学性質までも論ずることが出来るやうになつて來てゐる。ところがその際問題となるのは與へられてゐる座標値の誤差であるが、從来誤差の評價は人によりまちまちで、その上多分に主観的因素を含んでゐる。従つて何か客觀的な評價の方法を定めることは望ましい。それには統計論的方法を用ひるのがよい。即ち、構造解析の過程で入つて來る系統的誤差を出来るだけ除いて、尚残る誤差を random error と見做し、之を適当に見積つて、それに基づいて結果（原子座標）の standard deviation σ を評價する。この σ を誤差の普遍的な目安にしようといふのである。系統的誤差を除くには実験技術上種々の注意が肝要であるが、こゝでは今まであまり論ぜられてゐないフーリエ級数の遮断効果による誤差を補正する方法を紹介してゐる。又構造因子の実測値における random error を見積るには F_{obs} と F_{cal} の差で代用してゐる。尚之をザベンダルの構造解析（本誌5卷1・2号に抄録）に應用した結果について詳しく述べてある。D. W. J. Cruickshank : *Acta Cryst.* 2, 65 (1949). (大崎)

○或種の分子間化合物に見出された新しい型の異常X線散乱 著者等は 4, 4'-二ジニトロビフェニル（A）が種々のビフェニル誘導体 $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-X'$ （B）（X, X' は H, OH, F, Cl, Br, I, NH₂, N(CH₃)₂ 等）を造る多くの分子間化合物について、その結晶構造をしらべたが、その際これらの中の或物が新しい型の異常X線散乱を示すことを見出した。これら一連の化合物の構造は大雑把に見ればすべて同様で、A分子を本を積む様に積み重ねて出來た柱と、B分子を長さの方向につないで出來た柱とを面心格子型に束ねた形になつて居る。この際 B 分子は両隣に NO₂ 基が向ひ合つて並んである細長い空洞中に收まつてゐる。

この構造からすぐ想像せられる様に此の種の分子間化合物の組成比は B分子の長さによって支配せられて、その値は 3~4:1 と変化し、就中モノクロル置換体では 3, 33:1 といふ分析値を與へてゐる。この物及び他の若干のハロゲン置換体では珍らしい異常斑点が見出された。

例へば B分子の長さの方向を迴轉軸として振動写真をとると等間隔でない層線が現はれ、その上層線によつて鋭い斑点を示すものと括がつた散亂像を與へるものがある。これは次の様なモデルを考へる事によつて定性的に説明せられた。先づ A分子のみの格子に於て B分子の長軸の方向に格子定数の periodic error を假定すれば、等間隔でない層線は主な線に附隨する ghost として解釈せられる。次に B分子の、その長軸方向に關する座標が格子内の場所によつて不連続な変化を示し、之に附隨して Aの格子の periodic error の位相も亦非連続的に変化してゐると考へれば、ghost の層線に於て鋭い斑点と括がつた散亂の現はれる様子が定性的に説明せられる。このモデルの數式による取扱は下掲の第三の論文にてある。R. W. James, D. H. Saundier : *Proc. Roy. Soc. A* 188, 31 (1946); 190, 580; 190, 518 (1947); *Acta Cryst.* 1, 81 (1948) (大崎)

B 装置及實驗法

○數ミクロン程度の極細X線束による極小部分の研究 極く微細な部分からのX線迴折を求めたいことが屢々ある。この目的のために考案された方法で、スリットは 3 μ , 20 μ の軸を有する横円形の切口を持ち、長さが 5~10 cm の鉛ガラスで作る。カメラ半径は 2cm である。これを用いて合金の極く一小部分の構造、結晶の内部歪の部分等の迴折像を求めた。一例として著者は Al-Cu(Cu: 12%, 8%) の合金の内部の部分構造を調べて CuAl₂ の出現を確かめた。X線源としては強い方がよい。焦点は 0.1mm × 2mm。対陰極に Cu を使って 5mA, 35kV で 1~3時間で実用に供せられる写真を得る。F. Fournier : *Compt. rend.* 227, 833 (1948) (岡谷)

○X線迴折の試料走査機構 加工金属の性質の多くは結晶粒の方位に關係するものである。この場合、方位が二元的なるもの的研究には面極图形を用ひるが、X線の迴折模様が粒子の大なるためフィルムに点々に現れる場合には、試料を何等かの方法で振動又は移動させて、この迴折模様を線状となる様にせねばならぬ。この論文はこれを眼目として Hey [Rev. Sci. Instruments 18, 801 (1947)] の考案した方法を改良したもので、試料～フィルム距離を 3cm 程度に精密に保ち、前方及び背面反射写真が同時に撮れるものである。水平垂直両軸に対し、75° 傾けることが出来、X線走査移動装置は、電動

氣を動力源として、水平及び垂直運動が出来る様になつてをり、試料が水平運動の終りに達するさ垂直送り柱が0.04吋試料を上げて水平逆轉機構により前と逆方向に試料が動く様になつてゐる。1.5吋×1.5吋平方の面積を全部完全に垂直方向から照射するのに6.1時間を要する。即ち、この状態で一時間に 2.38cm^2 の平面を走査出来る。J. W. Hickman, A. G. Kleinknecht: *Rev. Sci. Instruments* 20, 573 (1949)

○分光用X線管 スペクトルグラフに用ひるX線管に於ては対陰極にタンクステンが蒸着する事を出来るだけ防ぐ必要がある。その爲静電レンズ又はこれを磁気レンズの両方を用ひて電子を集束し陰極と対陰極との間を20種も離したX線管を製作した。こうすればふつうのX線管に較べて同じ時間に百分一位しか蒸着しない。M. Siegbahn: *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 28B, No. 4 (1942) (野口)

C スペクトル

○*D* 発射スペクトル 53番元素 J から37番元素 Rb迄の *L*-発散スペクトルを測定した。強い線は真空スペクトルグラフで又弱い線は彎曲結晶分光器で測定した。そして図表線は全部記録され測定する事が出来た。*L* & 2重項を分解する事は37番の Rb 迄の軽い元素についても行ふことが出来た。そのひらきの番号による変化も示してある。 $\beta_3\beta_4$ -2重項についても同じ事が行はれ、又 $\beta_{10}\beta_9$ は 53J-46Pd について測定した。P. Haglund: *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 28A, No. 8 (1942) (野口)

○アルゴンの *K* 図表線及び非図表線 アルゴンの $K\alpha_1$ 及び $K\alpha_2$ 2重項及び $K\beta_1$ 及び非図表線である $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$ 及び $K\beta_2$ の測定に成功して波長が示してある。此の実験では対陰極を液体空氣で冷却してアルゴンを吸着させて発散スペクトルを出させたが、後で罩にスペクトル撮影前にアルゴンガスをガスX線管中に導入して放電されれば対陰極であるアルミニウムにアルゴンが吸着してもまた可成り長い間アルゴンの線を出すことを見つけた。A. E. Lindh, A. Nilsson, H. Släts: *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 29B, No. 5 (1943); 31A, No. 7; 31A, No. 8 (1944-5) (野口)

○ガス状硫黄化合物中の硫黄の *K* 吸收スペクトル ガス状の CS_2 , H_2S , SCl_2 , SO_2 及び S の *K*-吸收端を振りその波長及び構造の測定を行つた。G. Brogren: *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 31A, No. 23 (1944-5) (野口)

○ガス体の吸收スペクトルの新しい測定法 調べようと思ふガスをつめたガイガーチ計数管を作つてそれに単色X線を入れ、直接に吸收端及びその構造を測定する方法である。此の方法でアルゴン及び塩素ガスに就いて測定を行つた。通常の方法に較べると結果はよく一致してあるが曲線は逆になつて吸收極大の時にパルスの数が極大になる。その爲測定は樂である。G. Brogren: *Arkiv Mat. Astron. Fysik* 36B, No. 2 (1948-9) (野口)

E 金属及合金

○Al結晶中の介在微結晶 微細粒の Al の材料から再結晶により新しく結晶が成長するとき或る粒子は吸収されないで介在微結晶として残る。この現象は一次再結晶、二次再結晶の何れの場合にも見られ、更に長時間焼鈍してもその介在粒は消失しない。かかる試片に光をあてて検すると、これらの介在粒は或る方向で同時に反射するから同じ傾きの結晶である事が判る。新しい大きい結晶と残された介在粒との結晶学的関係を Lacombe & Beaujard の腐蝕法及びX線的方法によつて検らべ次の結論を得た。

介在粒は(一次再結晶の場合は)変形されたままの粒で、これを覆む大きい結晶とスピネル双晶に近い方向(角度の差)をもつてゐる。又X線による大きい結晶と近い方向(角度以内)をもつ結晶粒も亦変化せずに残つてゐることが判る。然し焼鈍前の結晶粒(0.03~0.2mm)より稍大きい介在粒も認められるがこれは特殊な結晶学的関係をもつていない。この粒子は成長速度が小さいために大きくならなかつただけで粗大化した結晶と本質的には変わらないものである。又成長している結晶と正確に(数分の一度)スピネル双晶の関係にあるものは剥離されて成長をはじめめる。なお 99.998% Al 及び 99.9986% Al の高純度のものにも上述の如き介在粒が残るので、不純物の影響とは考えられない。T. J. Tiedema, W. May & W. G. Burgers: *Acta Cryst.* 2, 151 (1949) (長島)

○時効した合金のX線回折像の解析及び解釋 焼入して過飽和固溶体となつた合金の時効の初期における析出の機構を研究する爲には、その試料としては単結晶を用いてそのX線像の変化をみるのが最も効果的である。析出の初期の Laue 写真に於て中心点の周囲及び母体固溶体(matrix)の Laue 斑点に附隨して白色 X 線による條斑(streak)並びに特性 X 線による斑点或は條斑が現われる。白色 X 線だけを用いたのでは、現われる streak が matrix の逆格子点の延びたものであるか、別な逆格子棒を見るべきかが判定出来ない。この点從來の研究で見

逃がされていたことである。従つて本研究では特性X線を含むものを用い、単結晶を主軸の周りに5°おきに角度をかえて静止の位置で多くの写真を撮り、これらを逆格子空間に投影して画いた。Alに富むAl-Ag及びAl-Mg-Si合金について実験したのであるが、その結果は逆格子点において棒状(rod)と平面状(plane)のものが表われた。rodはplaneが発達したものである事、このrod及びplaneはmatrixより寧ろ析出粒に一層緊密な関係のあることを確認した。この回折像は溶質原子がmatrix内に凝集して不完全な周期性をもつために起ると言う従来の見解によつては、Al-Mg合金とAl-Ag合金の両者を併せて説明する事が困難である。依つて以上の事実を析出粒の大きさに基いてplane及びrodを夫々1方向及び2方向にのみLaue条件が満足される程度の線状又は板状の微小な析出(stringlet及びplatelet)に対応するものと考え、析出の過程を十数原子から成る析出粒がstringlet及びplateletの状態を経てmatrixと緊密な結合をしている中間相に連続的に成長し、中間相はある大きさに達するとmatrixを離脱して安定相に変わると説明することが出来る。他の時々純合金についてもこの見解は妥当である。A. H. Geisler, J. K. Hill: *Acta Cryst.*, 1, 238 (1948) (長島)

○鐵のγ→變態の機構 変態の前後における結晶の方向関係に関する従来の実験的研究によつてKurdjumow-Sachsのγ(111)/α(110), γ(011)/α(111)と西山のγ(111)/α(110), γ(211)/α(110)との二つあることが知られているが、本論文では加工変形の影響下において冷却変態せしめた場合を研究している。試料には先ず18-8鋼を用い、最初33%の延伸を與えてγ[111]方向の纖維構造のものにしてから、液体空氣中で引張り切削してこれをなしたものをDebye-Scherrer法で調べた結果、それは通常のα[110]構造ではなくα[210]であった。Fe-30%Niでも水冷しながら引張り同様な結果を得た。この方向関係γ(111)/α(210)は原子の移動距離の最も短い新しい機構によるものである。なお加工変形のみによつて変態を起す場合に就いては西山、金属の研究14(1937), 261の研究がある。H. Neerfeld, K. Mathieu: *Arch. f. Eisenh.*, 20, 69 (1949) (西山)

F 高分子化合物

○Tomato bushy stunt virusのX線に依る研究

最近蛋白質等の高分子量の化合物の結晶構造研究が行はれ初め新しい分野が開拓されつつある。これ等の物質

は通常の方法で解析を行ふことが可能であるが極めて大きい格子定数をかなり正確に求める爲にはここに紹介する様な新しい工夫が試みられて居る。著者等はtomato bushy stunt virusの結晶をしらべた。試料は極めて小さく、等軸晶系で{110}より成る十二面体をなす。50kWの銅製対陰極を有するX線管を用ひ、空気によるX線の散乱を除く爲に水素ガス流中で撮影が行はれた。即ち結晶を固定し特定の面に垂直にX線を照射して回折像を観測した。格子定数は極めて大きいから、逆格子点は逆格子空間内に密集して居る。その爲に反射球と逆格子網面の交りが明晰に写真に現はれて居る。換算すれば、回折斑点は多数の同心円周(正確には梢円)上にあらはれる内より数へてK番目の梢円の長軸をD_Kとし、フィルムと試料の距離をRとする。簡単な計算により近似的に

$$d^* = \frac{(D_{K+1}^2 - D_K^2)}{8R^2}$$

を得る。d*はX線束に垂直な方向の原子網面間隔に対応する逆格子ギエクトルの大きさである。(100), (110), (111)面に垂直にX線を投射し、得られた回折像について上の関係式を用ひ求めた周期は夫々次の様であつた。

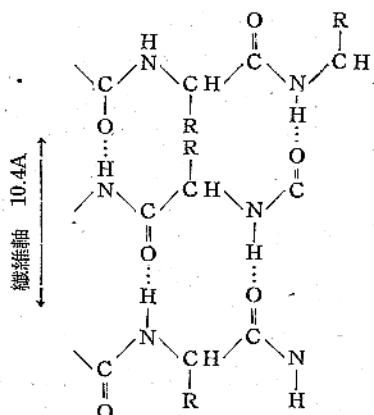
$$(110) \quad 542\text{A}; (100) \quad 390\text{A}; (111) \quad 330\text{A}$$

これ等の比が $\sqrt{2}:1:\frac{\sqrt{3}}{2}$ である事から、結晶はa=386A±3%の心立方格子であることが判つた。

C. H. Carlisle, K. Dornberger: *Acta Cryst.*, 1, 194 (1948) (齊藤)

○合成ポリペプタイドの研究 d,l-β-phenylalanineとl-leucine及びd,l-β-phenylalanineとα-amino-isobutyric acidの1:1モル共重合体のX線粉末写真を撮影した。2個の主な干渉輪は5.2及び11.7Aの面間隔を示す。ベンゼン溶液から作ったフィルムに平行にX線を照射すると定方位配列をしたX線図が得られた。これはα-proteinのそれに近似する。此等のフィルムは100%まで延伸出来るがX線図は変化しない。d,l-β-phenylalanine-l-leucin共重合体から纖維を作つた。フィルムのX線図と纖維のX線図とは一つの著しい差異がある。5.2Aと11.7Aの干渉は纖維のX線図に残っているが10.4Aは纖維のX線図では存在しない。合成した纖維と天然の纖維のX線図は同一であると確定は出来ないが分子構造は殆ど同一であらう。合成した纖維の繰返しの単位は10.4Aであるが絹の場合7Aである。この事はα-ケラチンの組(合成、天然共に)に於てはポリペプタイド鎖は纖維の長さの方向に平行でなくこれに直角である。これが事実であればその構造は図の如くであらう。

C. J. Brown, D. Coleman, A. C. Farthing: *Nature*, 163, 834 (1949) (淵野)



○ポリエチレンの伸張及び弛緩に關するX線迴折研究

ポリエチレンを96°Cで伸張する時微結晶の方位は伸張の始めから、長鎖状軸が伸張の方向に対して平行であるという点において普通に見られる場合と同じである。低伸張ではこの方位の選択は弱いが、しかし伸張が増大するごとに連続的に強くなる。ポリエチレンを室温で伸張するごとに微結晶の挙動は複雑となる。先づ20%の伸張までは微結晶の方位は現れない。30%から200%の伸張の間で選択された方位は[011]軸の方位にあつて、これが伸張の方向と平行であり、従つて長鎖状軸は64°の角度でこの方向に対して傾いている。200%から破壊（約600%の伸張）までは、えらばれた方位に対する微結晶の傾きは連続的に減少し、破壊までに殆んど消失する。ポリエチレンの能力一歪み曲線はこれらの発見によつてよく説明される。くびれた部分の伸張の方向と一致する微結晶の選択的方位は同様に[011]軸の方向にある。

96°Cで500%伸張したポリエチレンを105°、110°Cで弛緩せしめると、それぞれ50%、75%収縮する。115°Cでは完全に回復し、そのX線回折图形は全く無配列のものと同じである。50%、75%収縮の場合の图形から収縮の際微結晶は無配列に近づいて行くが、それは亂雑なものではなく、丁度室温で伸張した際の30%から200%までの微結晶の挙動を全く同じで且つ逆の過程で無配列に近づいて行く。この点について逆格子法を用いて定性的に微結晶の挙動を説明している。A. Brown: *J. Applied Phys.* 20, 552 (1949) (岡田)

G 無機

○酸化ニッケルの結晶構造 X線粉末法の最近の発達によつて、單に格子常数の測定精度が上つた証りでなく、結晶の微細構造を判然とさせ得るようになり、既にニッケルの合金や黒鉛に関する興味ある現象が発見されているが

この研究も亦その一例である。Cairns と Ott によれば、酸化ニッケルは $a_0=4.1684\text{Å}$ なる塩化ナトリウム型の結晶構造を有することになつてゐる。直径の小さい Debye-Scherrer カメラでは正にその通りに観測されるのであるが、結晶が充分に成長した試料を直径19cmのカメラで撮影すると、(400)以外の回折線は悉く2本以上となる。このことは、酸化ニッケルの結晶構造が立方晶より僅かに「すれ」た菱面体型であるとすれば説明される。その「すれ」は非常に小さいので、軸角 α が 90° より大きいか小さいかを確実に難いが、各回折線の強度と分離度を考慮すると、 $\alpha < 90^\circ$ とした方が合理的であり、かように假定した場合の 20°C に於ける格子常数は $a_0=2.9459\text{Å}$, $\alpha=60^\circ 4.2'$ である。この現象は種々異った原料から作った酸化ニッケル（所謂 black nickel oxide をも含む）の總てに就いて認められた。只結晶成長の不充分なものは回折線が廣がつているにすぎない。

尙ほこの現象は他の遷移元素たる鐵及びコバルトのmonoxide について認められず、且つこれ等の酸化物が酸化ニッケルに少量固溶するごとに、各回折線の分離度が低下する。従つて著者は、酸化ニッケルの結晶構造が立方晶より僅かに「すれ」た菱面体型となつてゐるのは、ニッケルの原子半径が鐵及びコバルトに比して幾分小さいため[111]方向への圧縮を受けたことによるもの、としている。H.P.Rookshy: *Nature* 152, 304 (1943) [抄録者註] この現象は著者とは独立に下村、西山も認めてゐる。而かも菱面体型の他に塩化ナトリウム型の存在をも室温に於いて確認している。Y. Shimomura, Z. Nishiyama: *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.* 6, 30 (1948) (下村)

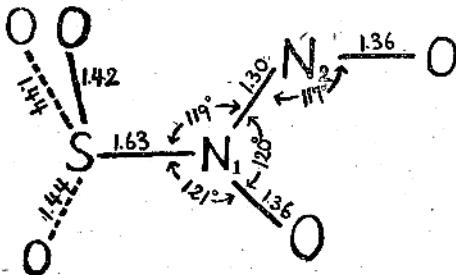
○低温及び高温に於ける酸化ニッケルの結晶構造 著者は先に酸化ニッケル結晶構造が塩化ナトリウム型に僅かに「すれ」た菱面体型であることを発見し、その原因は鐵及びコバルトと違つてニッケルの原子半径が小さい為酸素原子をタイアップして塩化ナトリウム型格子を作り得ないことによるものとした。従つて低温になる程この「すれ」は大きくなり、反対に或る温度以上では「すれ」は無くなるであろうと云う予想の下に実験を行つた。液態空氣の温度での撮影に当つては Lonsdale と Smith (1941) の方法を用い試料と平面フィルムとの距離を約9cmにして Ni K 線による {422} 反射を、又高温撮影に当つては直接 19cm の Owen (1943) 型のカメラを用い Co K 線による回折線を調べてゐる。その結果は第1表の通り予想と一致した。温度による「すれ」の変化は漸進的で、菱面体型から塩化ナトリウム型に移る場合も急激な変化は見られなかつた。以上の事実、並びにニッ

第1表 NiOに関する結晶構造資料

| 温度(°C) | 対称性 | 格子常数 |
|--------|------|---|
| -183 | 菱面体 | $a=2.946 \pm 0.001 \text{Å}, \alpha=60^\circ 12'$ |
| 18 | 菱面体 | $a=2.9518 \pm 0.0005 \text{Å}, \alpha=60^\circ 4.2'$ |
| 275 | 面心立方 | $a_0=4.1946 \pm 0.0005 \text{Å}$ (菱面体座標: $a=2.9660 \pm 0.0004 \text{Å}, \alpha=60^\circ$) |

ケルよりも原子半径の大きな鐵及びコバルトの酸化物を夫々 5% 及び 10% 間溶した酸化ニッケルは室温で面心立方型であるという事実とは、塩化ナトリウム型よりの「ずれ」の原因に対する著者の見解を裏附げたものであるとしている。H. P. Rooksby: *Acta Cryst.*, 1, 226 (1948) (下村)

○ Dinitrososulphite イオンの構造 K 盐 (NH₄ 盐, Tl 盐と isomorphous) の X 線 data よりフーリエ合成の結果 dinitrososulphite イオンの構造は下図の如く



である事がわかつた。実線で結んだ原子は皆同一平面上にあり SO₃ と N は四面体をつくる。原子間距離の誤差は ±0.06 Å である。通常の共有結合半径と比較すると N-O, N-N には強い二重結合性があると考へられる。N₁ が平面三角形型の結合をするのは N₁ の orbital が (1S)² (2S)² 2P₀ 2P₁ よりも (1S)² (2S)² (2S 2P₀)³ 型の hybridization に相当すると考へて N₁-O と N₂-O の原子間距離の等しい事、N₁N₂O の原子價角が 90° より大きい事に就いて論じている。原子の電荷密度と bond-order を見出し O-N, N-N の原子間距離を計算すると実測値と誤差範囲内で一致する事を示している。E. G. Cox, G. A. Jeffrey, H. P. Stadler, M. G. Evans, J. Gergely: *Nature* 162, 771 (1948) (小川)

○ UO₂F₂ の結晶構造とその不整 UO₂F₂ は粉末写真的 X 線解析の結果、 $a=5.767 \text{Å}$, $\alpha=42^\circ 47'$ の菱面体格子を有し $Z=1$ 、空間群は $R\bar{3}m$ であることが判つた。uranyl group に対する從來の知識と空間充填に關する考察より原子座標を $1U: 000, 2O: \pm uuu (u=0.122), 2F: \pm vvv (v=0.294)$ とする実測屈折強度値をよく説明出来る。U は 2 個の酸素と 6 個の F で包まれ、U-O=1.91 Å, U-F=2.50 Å となり一種の層状構造をな

してゐる。個々の層は弱い O-O, O-F 結合で結ばれ、各層に垂直に直線形 uranyl group が配置されてゐる。しかるに總ての試料について積み重なりの不整を示す diffuse line が混在し、この不整は熱處理によつて減少することが判つた。種々に熱處理した試料についての実験結果の總てがこの種不整に関する X 線散射の理論で半定量的に説明することが出来た。W. H. Zachariasen: *Acta Cryst.*, 1, 277 (1948) (阿閉)

H 有機

○ Op-ニトロアニリン NO₂-C₆H₄NH₂ の結晶構造 単斜晶系に属し $a=12.34 \text{Å}$, $b=6.02 \text{Å}$, $c=8.63 \text{Å}$, $\beta=91^\circ 41'$, $Z=4$ 、空間群は $C_{2h}^5-P2_1/n$ である。解析の結果ニトロ基は対称的でベンゼン核と同一平面内にあり、N-O は 1.26 Å, N-C は 1.36~1.39 Å となる。分子相互間は N-H … O 3.07, 3.11 Å の弱い水素結合と、ニトロ基の一方の酸素とベンゼン核の三つの炭素の間の異常に短い原子間距離 (2.7~3.0 Å) で特徴づけられてゐる。特に後者は芳香族ニトロ化合物の関與する多数の分子間化合物の生成機構に対して重要な意味を有する新しい原子相互作用の存在を暗示する。併しこれは、この化合物にみられたベンゼン核内の原子間距離の不同的の問題と共に、更に三次元フーリエ級数法により詳細に検討されるべきであらうと述べてゐる。S. C. Abrahams, J. M. Robertson: *Acta Cryst.*, 1, 252 (1948) (阿閉)

○ 分子間化合物の結晶構造(第一報) s-Trinitrobenzene と p-Iodoaniline の分子間化合物の結晶構造 此の結晶は單斜晶系に属する暗赤色の α 軸方向に延びた柱状結晶で、強い負の複屈折を示す。単位格子は $a=7.43$, $b=7.39$, $c=28.3$, $\beta=103^\circ 25'$ 、空間群は $C_{2h}^5-P2_1/c$ で分子間化合物 4 分子を含む。沃度を手掛りとして、フーリエ電子密度の二次元投影及び三次元断面を用ひて構造を決定した。結晶は c 軸方向の層状構造を有し、その間は van der Waal's 力で結合されてゐる。各層内では s-Trinitrobenzene 分子及び p-Iodoaniline 分子が a 軸方向に交互にベンゼン環を殆ど重ね合させて柱を形成し、その間に弱い水素結合がある。成分分子間には特別に近い原子間距離は存在しない。しかし NO₂ 基の一つが p-Iodoaniline のベンゼン環に近づき N-C=3.25, O-C=3.35 となつてゐるが、これが分子間化合物形成に特別な意義があるか否かは断定出来ないであらう。各成分分子の形は相互作用の影響が現はれる程正確には定まつてゐない。H. M. Powell, G. Huse, P. W. Cooke: *J. Chem. Soc.* 1943 153 (原報は山田祥一郎氏の好意による) (松田)

日本結晶會第一會總會記事

我國の結晶學の諸分野に於ける研究は、寺田寅彦、本多光太郎、中村清二、西川正治、神津淑祐、小野鑑正諸博士其他の有力な先輩によつて開拓せられ、爾來活潑な研究を続けて居り、國際結晶學連合に於ても、いち早く我國の參加を承認する處となつた。この様な國際的色彩の豊な我國の結晶學界に於て、ややもすれば國內の連絡に欠くる處がある事を遺憾とし、更に高度の研究を進める目的で「日本結晶學會」設立の要望が各方面より起りその設立の件が結晶學研究連絡委員会に於て屢々審議する處となり、同委員会の東京在住の委員西川正治博士、伊藤貞市博士、三宅靜雄博士等が中心となつて慎重に計画を進められた。その結果、構成會員の資格を、結晶學の諸分野に於て貴重な研究を發表せるもの、と定め各方面の推薦による約100名の研究者にそれぞれ創立會員たる事の承認を得た。かくして諸準備を終り5月13—14日の両日、次の次第で第一會の總會並に學術講演會が催された。

日本結晶學會日程

1. 創立總會

日時 昭和25年5月13日午前10時～12時

場所 東京大學理學部二号館講堂

議事 ①. 創立世話人挨拶

②. 会則審議

③. 会長及び評議員選挙

④. 名與會員の推薦

⑤. その他（海外学会に対するメセーチの採択、會議記事の出版等）

紀念演述

会員 西川正治君

2. 創立紀念講演會（公開）

日時 昭和25年5月13日午後1時30分より

イ. (結晶學と化學) 結晶構造と水素結合について

会員 仁田勇君

ロ. (結晶學と數學) 結晶格子解析の新方法

会員 伊藤貞市君

ハ. (結晶學と物理学) 結晶構造解析におけるX線、電子線、中性子線の得失について

会員 三宅靜雄君

3. 懇親茶話會 同日午後5時より山上御殿に於て

4. 第一回學術大會（公開）

日時 昭和25年5月14日午前9時30分より

場所 東京大學理學部二号館大講堂

研究發表

1. 酸化ニッケルの結晶構造 下村保光君

会員 西山善次君

- 2. キンヒドロンの結晶構造 会員 大崎健次君
松田春雄君
- 3. 炭化珪素の結晶構造 会員 本庄五郎君
小野貞正君
富田慶詮君
- 4. イオン結晶の絶縁破壊 会員 吹田徳雄君
- 5. 緑簾石とその双晶としての黝簾石の構造
会員 伊藤貞市君
会員 定永剛一君
- 6. 金属の双晶について 会員 田中憲三君
石井謙一郎君
木方洋君
- 7. 結晶化合物における酸素集合の型
会員 竹内慶夫君
会員 伊藤貞市君
- 8. コバルト錯盐結晶における格子不整
会員 齋藤喜彦君
黒谷壽雄君
- 9. ポリビニアルコールの結晶構造と合成繊維ビニロン
会員 櫻田一郎君
- 10. 含水結晶の誘電的研究 会員 桐山真一君
射場本秀子君
- 11. 有限結晶による廻折動力学的理論（特に電子廻折の場合）
会員 上田良二君
会員 加藤範夫君
- 12. X線用計数速度計 会員 篠田軍治君
戸村光一君

總會は約30名の會員の出席を得て定刻開会し伊藤貞市君より會の設立の趣旨並に經過報告を述べ、同君の提案を一同採択して渡辺得之君君座長席についた。先づ世話人の提出された会則を審議して一括可決し、評議員の選出については櫻井鉄一君の提案を採択して世話人の準備せる19名の候補者を以て選挙に代へ原田準平君の提案によつて西川正治君を会長に、田中憲三君の提案によつて本多光太郎博士、中村清二博士及び神津淑祐博士を名與會員に推薦する事を満場一致可決した。次いで世話人の提案に基づく海外諸学会へのメセーチ（國際結晶學連合アメリカ結晶學協会及びスイス鉱物學會宛）を送る事。本會の事務所を東京大學理學部鉱物學教室に置くこと、会費を年額100円とする事等を決定した。學術講演の内容に就いては次号で報告する。猶本會の設立に就いて總司令部 L. W. Stalnaker 氏より懇篤な祝辭を寄せられた事を附記する。（渡辺記）



マジダの理化学製品

結晶分析用X線装置

静電型電子顯微鏡

色 高 溫 計

スペクトル用
光源ランプ(ナトリウム
水銀)

光 源 ラ ン プ (ナトリウム
水銀)

色 硝 子 歪 檢 查 器

石 英 殺 菌 灯

接 着 劑 (アミライト,
バイニラック)

石 分 析 用 弗 酸

テレックス硝子製品

材料検査用X線装置

色硝子フィルタセット

積 算 日 照 計 器

硝 子 歪 檢 查 器

接 着 劑 (アミライト,
バイニラック)

テレックス硝子製品

東京芝浦電氣株式會社 機器販賣部理化製品課
東京都中央区日本橋本町1の16 電話日本橋1311~7

理工学研究所 熊谷研究室御採用

金属製分溜型油拡散ポンプ



1秒 30立
真空速度 1秒 200立
1秒 1200立

主要取扱商品

回轉真空ポンプ

高真空用グリース

クオイル

クリプタル

ピセイン

コンパウンド

真空試験器

インダクションコイル

テスラコイル

Fogel電離真空計

理化学用燭煤点火器

昭和理化學機械株式會社

取締役社長 鈴木栄一

東京都中央区堀留町一丁目十番地七

電話茅場町(66)6641番

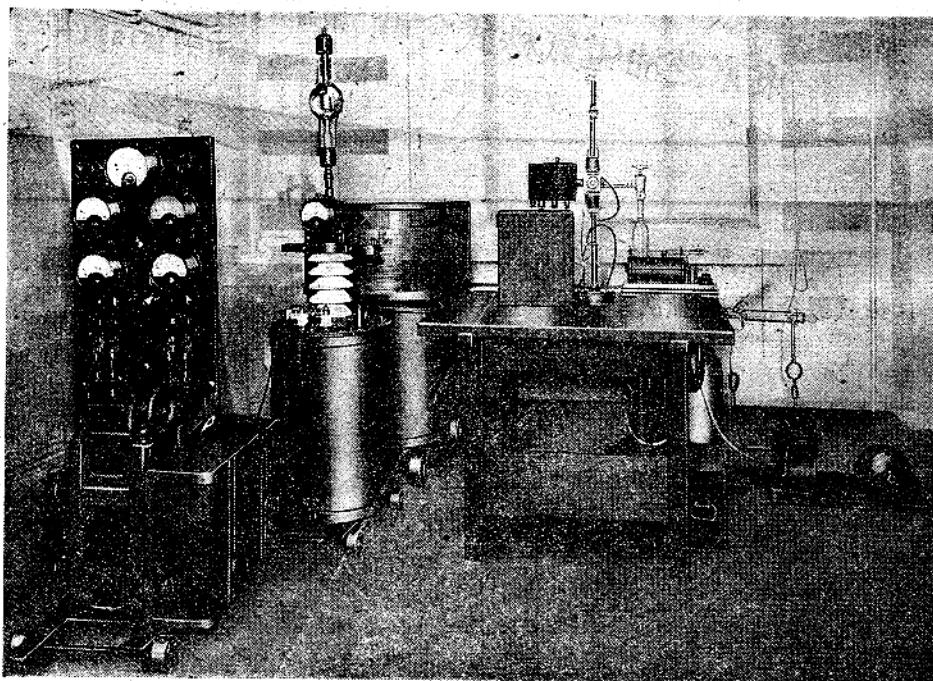
復活!! ハンデツクス製品

大阪大学理学部 仁田・渡辺研究室御指導

分析用 X 線 装 置

ハンデツクス 高圧発生装置
ハンデツクス N-1 X線金属管球
ハンデツクス W-1型 X線写真器
ハンデツクス X線集注法写真器 A型
ハンデツクス コンパレーター A型.B型
ハンデツクス 硝子スケール

カタログ文献
呈上



大阪市東区道修町二丁目二十三番地



株式
會社

白井松器械舗

電話 北浜 3601~3603

高真空技術用品

- ・拡散ポンプ油 A 油
- ・B 油
- ・高真空用デブチルフタノート
- ・高真空用グリース
- ・高真空用ワックス
- ・高真空用コンパウンド
- ・デコチンスキーセメント
- ・グリップタール
- ・ロータリーポンプ油
- ・真空用ガラスコック
- ・真空用ゴム管
- ・ネオントランス
- ・テスラーコイル
- ・螢光材料

- ・光学レンズ・プリズム・フラット
及び各種結晶片の研磨貼合せ
- ・写真機修理
- ・理化学実験用機器の製作
- ・実験用弱電機器の組立

大阪科学資材研究所

大阪市住吉区帝塚山西五丁目六十二番地

電話住吉 3741番

新製品

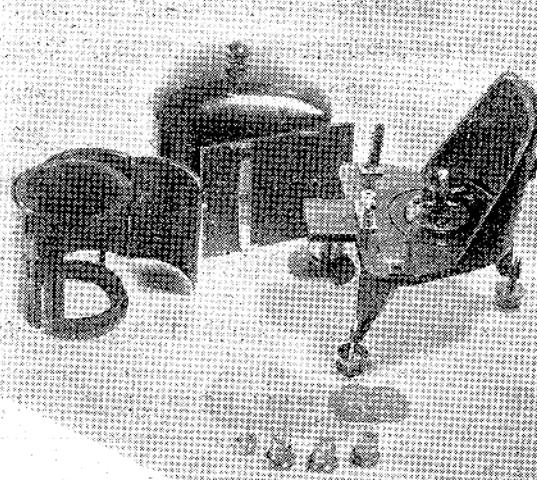
O-D型X線カメラ

万能に使はれる

本器は阪大のX線研究室の諸先生が専門的立場に於て從來のX線カメラに改造を施され新に設計せられたもので、ラウニ法写真粉末写真及振動写真の撮影が出来、本器一台で結晶構造解析を行うのに充分な性能を具備して居ます。各種X線研究用として、その應用範囲は廣く機能が確実で万能性で最も優秀であります。尙試料を中心に正確あらしめるため観察用顕微鏡を附属しています。

附属内訳

円筒フィルム取枠（振動写真用粉末写真用）平面取枠、細隙（スリット）丸型及細隙各種、振動写真用ハートカム（ 30° 20° 15° 10° 5° ）、万能台、試料支持台（試料の方位を調節出来る様に測角器頭を附してあります）



營業科目

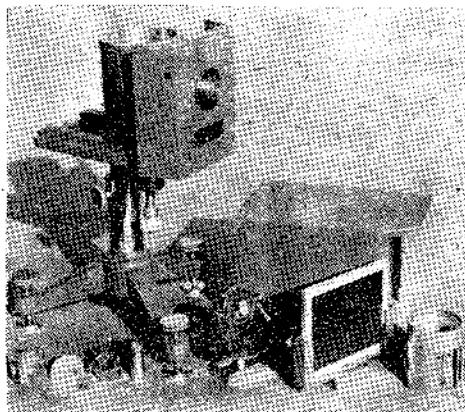
理化学器械器具、精密測定器、分析用X線装置、X線カメラ、真空油拡散ポンプ、トランス紫外線発光管石英ガラス製品

製作加工修理

京科社

大阪市東淀川区十三東之町三ノ四四

本邦唯一の工業用X線専門メーカー



營業種目

工業用X線廻折及び透過装置一式
同上用カメラ各種及附属品
陰極線廻折装置一式
真空装置及同附属品
高電圧発生装置及同附属品

N F 粗度計

創業30年の傳統と技術

X線廻折用萬能能力メラ

デバイシエラー法円筒及平面ラウエ法
ファイバーストラクチュア法廻轉結
晶法等に使用出来ます

株式会社 理學電機製作所

東京都武藏野市吉祥寺1624
電話 武藏野3157番

X線バックナンバーの下記の分は残部が尚若干ありますので、会の資金調達をも兼ねて、
御希望の方には一部金35円(送料6円)でお頃もいたして居ります。

| | | | |
|-----|------|------|-----|
| 第2巻 | 第1号, | 第2号, | 第4号 |
| 第3巻 | 第2号, | 第3号, | 第4号 |
| 第4巻 | 第1号, | 第4号, | |

お願ひ——本会会費は年額200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25年5月10日印刷 昭和25年6月15日発行

定 價 1 冊 120 円 送 料 6 円

¥70.00

小林積造

印刷者

大阪市福島区龜甲町2丁目62

日本印刷出版株式会社

印刷所

大阪市北区中之島4丁目

X線懇談会

発行所

大阪大学理学部内

発 賣 所

東京都千代田区神田保町2ノ4
フレーベル館内

学術図書出版社

日本出版協会員 105002番 振替大阪122715番

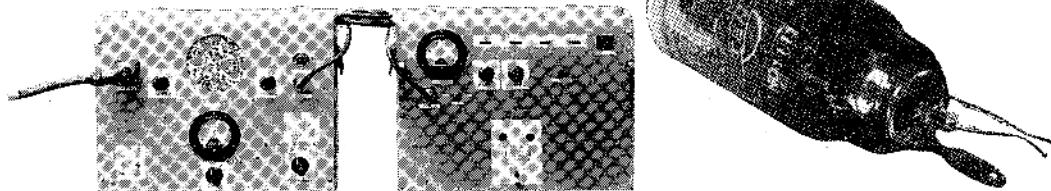
アイソトープの輸入に備えて 放射能測定装置

京都大学荒勝教室の指導によりアメリカ製品に比し遜色のない

ガイガーミュラーカウンター完成

ガイガーミュラーカウント管 Type GM-131

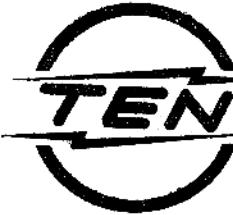
- ◆本社独特の技術による硝子融着雲母窓を採用
- ◆雲母窓は直径 20mm 厚さ 2-3mg/cm² 特に低エネルギーの β 線も測定出来る
- ◆特性動作電圧約1400V—一定計数域300V以上自然計数毎分10, 光には感しません
- ◆高湿度の所でも使える
- ◆壽命が長く安定 前置増幅器(計数管用高圧電源附) mg/cm² Model PA-3H
- ◆0-2000Vの高圧を供給、定電圧装置附
- ◆6時ペーマネットダイナミックを駆動し簡易測定用
- ◆100V50-60c/s にて動作
- ◆プローブ(計数管保持シールドケース) 及連絡電纜附計數器 Model SC-16%
- ◆PA-3H と併用し精密測定用
- ◆16進法故数へ落しによる誤差を減少
- ◆読み取り極めて容易
- ◆100V50-60c/s にて動作用
- ◆ β , γ , X 宇宙線等の放射能の測定用
- ◆放射性同位元素の各種應用及トレーサー測定用
- ◆医療用 γ , X線の測定
- ◆放射性物質の探索



定評あるテン製品

X 線 管

レントゲン装置



神戸工業株式会社

テン

本 社 神戸市兵庫区和田山通1ノ5
東京支店 千代田区丸ビル 722 號 室

X-RAYS

Vol. 6. No. 1

June, 1950

Contents

Original Papers (with Abstracts in English)

- Zinc Films on Copper Surfaces.....K. Tanaka and H. Hashimoto (1)
X-ray Investigation on Artificially Prepared Jewels. Part I.
.....G. Shinoda and Y. Amano (7)
On the Diffuse Scattering of X-rays by a Partially Ordered Crystal. Part II.
.....T. Matsubara (15)
X-ray Diffuse Scattering by Single Crystals of Cubic Tetranitromethane.
Part II.T. Oda and T. Matsubara (27)

Topics

- Recent Advancement in Electron Accelerator. Part II.D. Kawai (33)
British Standards of X-ray Powder Cameras.T. Kubo (37)

Miscellaneous

- International Union of Crystallography(14)
First General Assembly of the Crystallographic Society of Japan.....(44)
Japanese National Committee for Crystallography.....(26)
Classified Bibliography of X-ray and Electron Diffraction Papers.....(6)
Abstracts of Foreign Papers.....(39)

Published Quaterly

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan