

X線

第六卷 第三・四號

(写 真)

高分解能電子顕微鏡による廻折写真(扉)

(研究報告)

銅合金選択硫化の電子廻折に依る研究橋本初次郎.....(77)

針方晶系に属する磷酸塩の結晶構造 (続報 III)

磷酸バリウム及び磷酸鉛兩磷酸ストロンチウムの熱膨脹

.....菅原忠, 角戸正夫, 齊藤喜彦, 仁田勇.....(85)

一次元不整格子について. I. 一般式の導入柿木二郎, 小村幸友.....(95)

(総合報告)

高分解能の電子廻折装置について

(最近の電子顕微鏡による廻折現象の研究)上田良二.....(105)

(結晶学会記事)

日本結晶学会第二回總会及び學術講演会(112)

(雑 瑞)

『X線用計数管の製作と應用』研究班記事(111)

日本學術會議結晶學研究連絡委員会(84)
.....(113)

(抄 錄)

A. 一 般.....(114) C. 分 光 学.....(114) E. 金 屬 及 合 金.....(114)

F. 高分子化合物.....(115) G. 無 機.....(115) H. 有 機.....(116)

昭和 26 年 4 月 15 日

X線懇談會發行



マツタの理化学製品

結晶分析用X線装置
静電型電子顕微鏡

色高溫計
光源ランプ(ナトリウム
水銀)
石英殺菌灯
分析用弗酸
スペクトル用
分光分析

材料検査用X線装置
色硝子フィルタセット
積算日照計
硝子歪検査器
接着剤(アミライト、
ダイニラック)
テレックス硝子製品

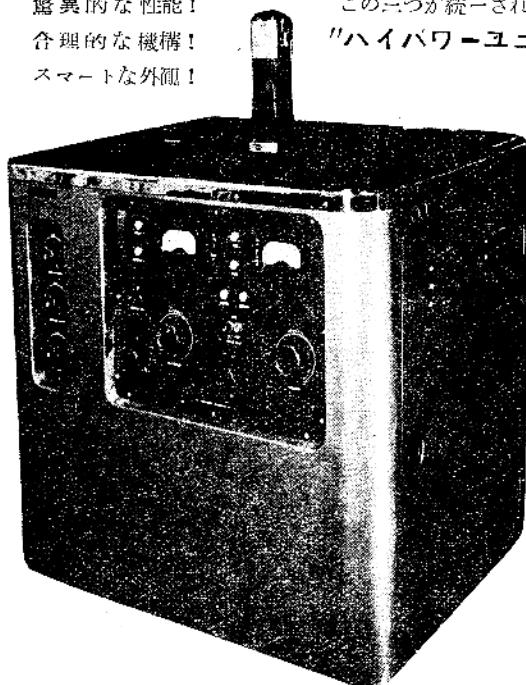
東京芝浦電氣株式會社 機器販賣部理化製品課
川崎市堀川町72 電話川崎2571-2575

驚異的な性能!
合理的な機構!
スマートな外観!

この三つが統一されたのが
"ハイパワー・ユニット"

特徴

- 1. 60kV 30mA 連続(半波整流)
- 1. 組立式管球にて対陰極取替自由、
四ツ窓、ライン及スパイラルフィ
ラメレットの何れも使用できます。
- 1. 信頼出来る安定した高性能真空回
路は始動後10分余りでX線放射を
可能にします。
- 1. 操作は極めて容易です。
- 1. 完全防線防電爆となっています。



工業用X線透過及廻折装置
電子廻折装置、真空装置
高電圧発生装置、N F粗度計

株式会社 理學電機製作所

販賣部 東京都千代田区
有樂町2の5(興論会館)
Tel. (24) 6623(直通) 6597

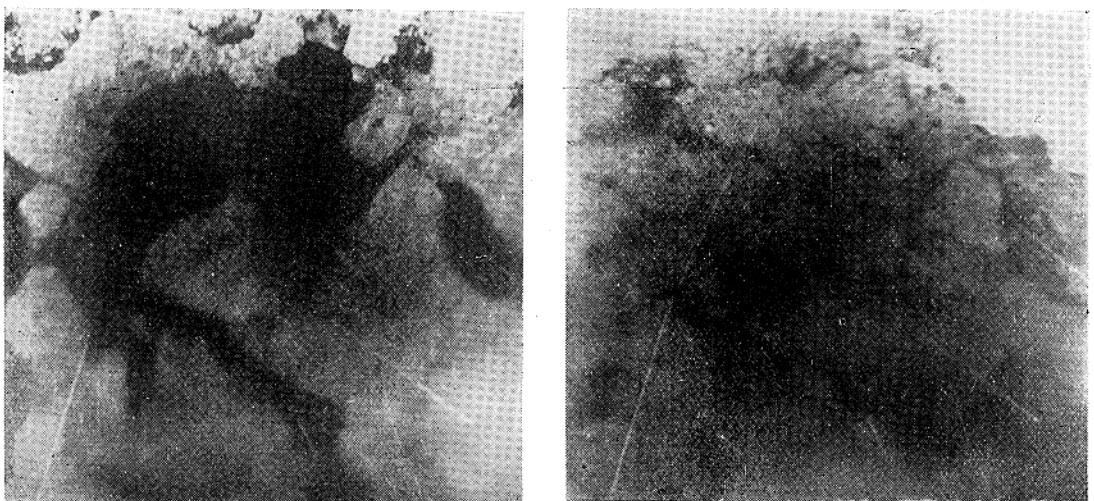


Photo. 1. 冷間加工されたアルミニウム薄片のステレオ写真

(Bell Telephone Laboratory の Heidenreich 博士より贈られた写真)



Photo. 2. アンニールしたアルミニウム単結晶の薄片

(Bell Telephone Laboratory の Heidenreich 博士より贈られた写真)

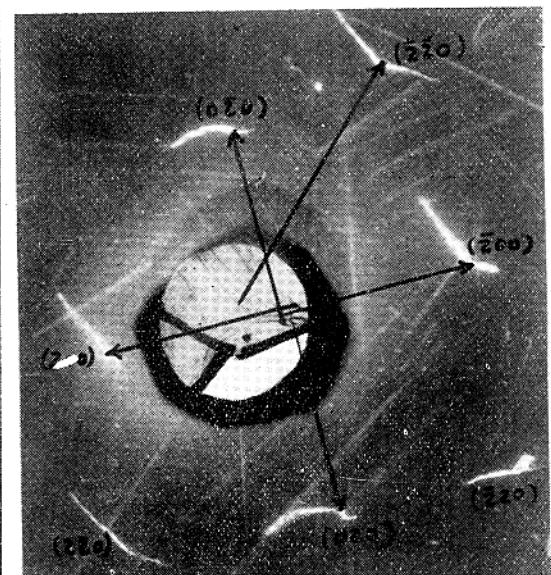
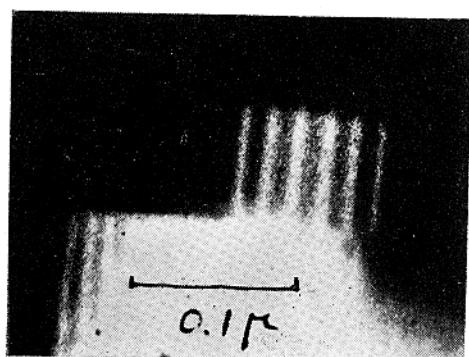
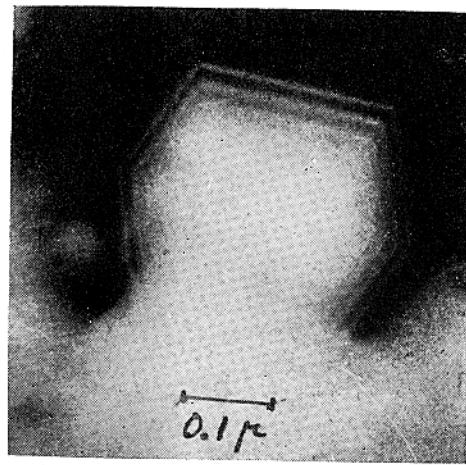


Photo. 6. アンニールしたアルミニウム薄片のシャドウマイクロスコープ像、周囲に回折斑点が見られる

(Bell Telephone Laboratory の Heidenreich 博士より贈られた写真)



(a)



(b)

Photo. 3. (a) (b). MgO の微細結晶
(N. Morito, S. Okada & H. Nagasaki at Hitachi Central Laboratory)

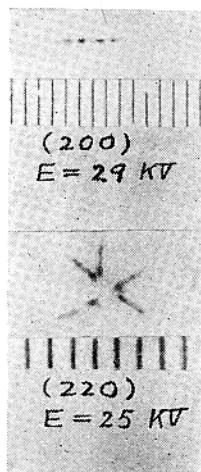


Photo. 4. MgO 単結晶の廻折斑点
二重屈折が見られる
(東京工大 G. Honjoによる)

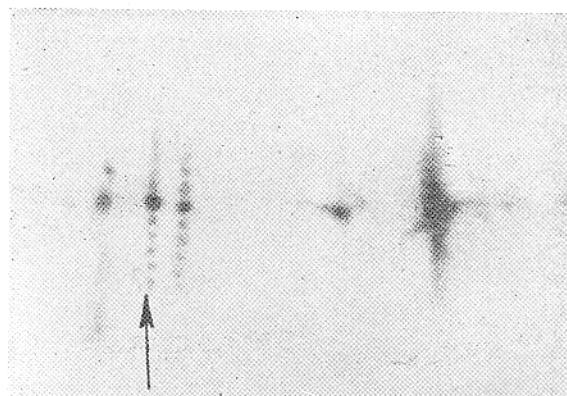


Photo. 5. ZnO 微細結晶の廻折像
外形の diffraction が見られる。
(Rees 博士より轉載の許可を得たもの)

銅合金選択性硫化の電子回折による研究

京都工芸繊維大学工芸学部 橋本初次郎

(昭和25年12月26日受理)

Study of Selective Sulphuration of Copper Alloys by Electron Diffraction

Hatsujiro HASHIMOTO

Kyoto Technical University

Selective sulphuration processes, which occurred when copper or one of some copper alloys (Alumibrass I, II, K.M.C., Admiralty) was reacted with H₂S-gas or sulphur vapour under various conditions, were studied by electron diffraction method and there were observed several sulphides of metals such as CuS, Cu_{1.6}S, Cu₂S, α -ZnS, β -ZnS and Al₂S₃.

The conditions of temperature and pressure of the gas or the vapour for the formation of each sulphide were determined as shown in Table 2 and Figs. 4~10. The sulphide ZnS or Al₂S₃, formed on the surface of the specimens prevented further sulphuration of the metals.

In some cases several kinds of sulphides formed layers which covered the surfaces of the specimen. (Received December 26, 1950)

§1 緒論

銅及び銅合金が酸化する時には選択性酸化の現象があり¹⁾ 酸素の圧力と反応の温度に従つて各種の酸化物を生じ、それらのうちのあるものは酸化防止皮膜として有効に作用する。

筆者は硫黄と酸素が化学的に極めて類似してゐる事に着目し、各種銅合金に硫化水素及び硫黄蒸

気を作用させ、蒸氣の圧力と反応の温度を色々と変えて硫化の状態を調べた。其の結果各処理法により各種の硫化物が試料面上に生じても其の下部には異なる硫化物が層をなして存在することを発見した。之を選択性硫化と名付け以下にその結果を報告する。尚此の際得られた硫化物層は整流層として有用に作用するものゝ如くで、之に就ては目下

第1表 試料の組成

Table 1. Percentage of constituents of samples.

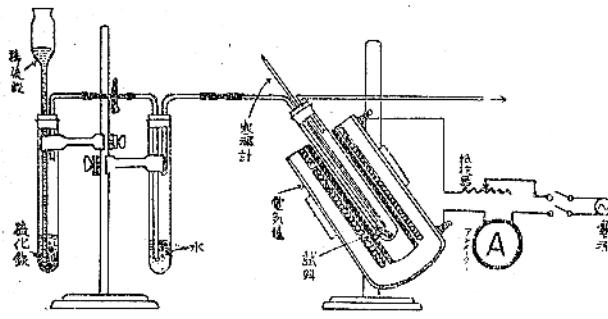
成 分	銅 Cu	亜鉛 Zn	アルミニウム Al	クローム Cr	砒素 As	鉄 Fe	ニッケル Ni	マンガン Mn	シリカ Si	錫 Sn
アルミプラス I種	78	20	2	0.02~0.05	0.03~0.05	<0.03	0.4			
アルミプラス II種	78	20	2	0.02~0.05	0.03~0.05	<0.03		0.1~0.15		
K.M.C.	91		7		0.03~0.05	<0.03	1		0.4	
アドミラルティ	70	29								1

1) 例へば、S. Miyake: *Sci. Pap. I.P.C.R.* 29, 167 (1936); H. Tazaki, H. Hashimoto: *J. Sci. Hiroshima Univ.* 14, 1. (1949)

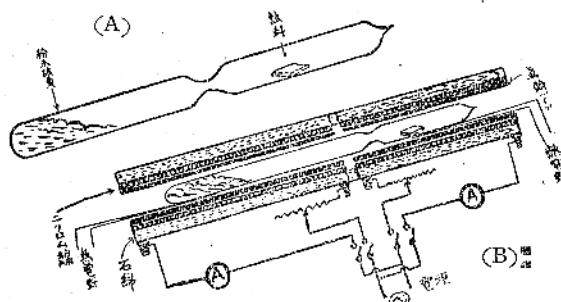
研究中である。

§2 実験方法

本実験に於て用いた試料は市販の銅合金のアル



第1図 硫化水素ガスに依る硫化装置
Fig. 1. Apparatus of sulphuration by H_2S -gas.



第2図 硫黄蒸気に依る硫化装置
Fig. 2. Apparatus of sulphuration by sulphurous gas.

ミブ拉斯（主成分 Cu-Zn-Al）K.M.C.（主成分 Cu-Al）アドミラルティ（主成分 Cu-Zn）でその成分为第1表に示してある。尙同時に純銅、純亜鉛、純アルミニウムをも硫化した。

試片は何れも $(4 \times 6 \times 1)$ mm の矩形板とし表面を04エメリーペーパーで仕上げたものを用いた。硫化水素は硫化鐵に稀硫酸を作用させた時生ずるもの用い一度水中を通し、試験管内に入れ

てある試料の上に通した。試料を入れた試験管は電氣炉中に挿入して加熱する。その装置は第1図に示してある。硫黄蒸気を作用させるには第2図(A)の如く粉末硫黄を底部に入れた硝子管の中へ試料を入れ、管内を 10^{-3}mmHg 程度の真空に排氣して口を封じ、あらかじめ加熱してある電氣炉の中へ第2図(B)の如く挿入する。電氣炉は二つの部分に分れ其の温度は各々独立に調節し得る如くし、試料と硫黄を別々に加熱する。炉の内面は真鍮パイプで作つてある為温度は一様で、且二つの炉の継ぎ目は石綿でまき温度の下らぬ様にしてある。加熱時間は何れも30分～1時間である。夫々の処理の済んだ試料は管内より出し立型電子廻折カメラ²⁾中に入れ、廻折图形を撮影した。

§3 実験結果

(a) 硫化水素に依る硫化

硫化水素を用いて硫化した結果は第2表の如くであるが試料を入れる試験管はあらかじめ硫化水素でみたし夫々の温度にしておいて試料を挿入した。銅及び銅合金に $10^\circ\sim40^\circ\text{C}$ で作用させた場合に生ずる亞硫化銅 (Cuprous sulphide) Cu_2S

2) 京都工藝織維大論文集 P. 4. (1950)

第2表 硫化水素ガスに依る硫化 (30分～1時間)
Table 2. Sulphuration by H_2S -gas.

試料	Cu	Zn	Al	アルミブ拉斯 I種	アルミブ拉斯 II種	K. M. C.	アドミラルティ
$10^\circ\text{C}\sim40^\circ\text{C}$	Cu_2S	Zn	Al	Cu_2S	Cu_2S	Cu_2S 或は $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	Cu_2S
$80^\circ\text{C}\sim100^\circ\text{C}$	CuS	$\beta\text{-ZnS}$	Al	CuS	CuS	CuS	CuS
$350^\circ\text{C}\sim400^\circ\text{C}$	CuS ↓ けづる Cu_2S ↓ Cu	$\beta\text{-nS}$ 或は $\alpha\text{-ZnS}$	Al_2S_3	CuS ↓ けづる (Cu_2S) [*] ↓ $\beta\text{-ZnS}$ ↓ Base	CuS ↓ けづる (Cu_2S) [*] ↓ $\beta\text{-ZnS}$ ↓ Base	CuS ↓ けづる (Cu_2S) [*] ↓ Al_2S_3 ↓ Base	CuS ↓ けづる (Cu_2S) [*] ↓ $\beta\text{-ZnS}$ ↓ Base

(Cu_2S) は長時間加熱の際は観測されない。 (Cu_2S)^{} cannot be observed in case of long heating.

第3表 Cu₂S

Table 3. Ortho-rhombic system

斜方晶系 $a=11.8\text{ \AA}$, $b=27.2\text{ \AA}$, $c=22.7\text{ \AA}$

Int	Alsen	Int	田崎・桑原	Int	筆者
W	3.76				
W	3.56	W	3.34	W	3.41
W	3.25			W	3.24
W	3.16	W	3.13	W	3.18
m	2.92	W	2.93	W	2.92
m	2.72	W	2.70	W	2.73
W	2.64			W	2.65
W	2.52			W	2.52
W	2.46	W	2.46	W	2.46
m	2.38	W	2.40	W	2.39
m	2.32	W	2.32	W	2.32
W	2.16	W	2.16	W	2.22
W	2.06			W	2.04
S	1.95	S	1.96	S	1.95
S	1.86	S	1.86	S	1.88
m	1.77	S	1.68	W	1.79
m	1.69			S	1.69
W	1.65			W	1.65
W	1.61			W	1.61
W	1.57				
W	1.52			W	1.70
W	1.46			S	1.54
W	1.34	W	1.35	W	1.48
W	1.29			W	1.45
W	1.26	m	1.26	W	1.33
W	1.21			W	1.34
W	1.16			W	1.33
W	1.13			m	1.27
W	1.12	W	1.11	W	1.28
S	1.08	W	1.08	W	1.08
W	1.04			m	1.21
W	1.01			m	1.17

第4表 Cu_{1.8}S
Table 4. cubic $a=5.57\text{ \AA}$

Int	Buerger (X-ray)	Int	田崎・桑原 (電子線)	Int	筆者 (電子線)
m	3.25	m	3.20	m	3.22
S	2.78	m	2.74	m	2.73
W	2.51	W	2.50		
		m	2.24	W	2.32
m	1.95	S	1.97	S	1.97
			W	1.89	W
S	1.67	m	1.67	m	1.67
W	1.60	W	1.60		
		W	1.47		
S	1.39	m	1.37	m	1.39
S	1.32	W	1.31	m	1.29
		m	1.25	m	1.25
m	1.07	m	1.06	m	1.07
m	0.98			m	0.98
S	0.94	m	0.93	m	0.94
				m	0.89

第5表 CuS 六方晶系

Table 5. Hexagonal system.

 $a=3.76\text{ \AA}$, $c=16.3\text{ \AA}$

Int	Alsen	Int	田崎・桑原	Int	筆者
W	3.28			W	3.30
W	3.20	S		S	3.20
S	3.04	S		S	3.02
S	2.80			m	2.80
S	2.72	S	2.75	S	2.73
W	2.54				
W	2.31			W	2.32
W	2.27				
m	2.08				
W	2.04				
S	1.83	S	1.83	S	1.89
S	1.72	S	1.73	S	1.72
W	1.60				
W	1.56	m		m	1.56
S	1.54			W	1.54
W	1.48			W	1.47
W	1.45				
W	1.33			W	1.37
W	1.34				
W	1.33			W	1.32
m	1.27	W	1.28	W	1.27
m	1.21	m	1.22	m	1.22
m	1.17				
W	1.16			W	1.16
S	1.10	m	1.09	m	1.10
m	1.05	W	1.06	W	1.06
W	1.03				
W	1.02	W	1.02	W	1.02
	0.99			m	0.94
				m	0.89
				m	0.90

は Alsen⁽³⁾ による値(X線)及び銅に硫黄蒸気を作用させた田崎・桑原⁽⁴⁾ の値(電子線)とよく一致するもので、第3表に示してあるが斜方晶形の $a=11.8\text{ \AA}$, $b=27.2\text{ \AA}$, $c=22.7\text{ \AA}$ である。アルミニウムを含んだ銅合金K.M.C.の場合のみ Cu_{1.8}S が現れたことがあつた。これを第4表に示す。

3) N.Alsen : *Geologiske Foreningen*. Bd. 53, Hett 2 (1931).

4) H. Tazaki S. Kuwabara : *J. Hiroshima Univ.* 14, 251 (1950).

第6表 β -ZnS
Table 6.
Blende $a=5.433\text{\AA}$

Int	Hanawalt	Int	筆者
S	3.12	S	3.13
W	2.69		
S	1.91	S	1.91
S	1.63	S	1.63
		W	1.56
W	1.353	W	1.353
m	1.242	m	1.240
W	1.211	W	1.212
m	1.104	m	1.104
W	1.044	W	1.047
W	0.957	W	0.958
W	0.913	m	0.913
		m	0.853
		W	0.823
		W	0.753
		m	0.723
		W	0.696

$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ は Buerger⁽⁵⁾ の X 線による値、田崎・桑原⁽⁴⁾ の電子線による値、田崎・松井⁽⁶⁾ の X 線による値等があるが、それ等は強度及び面間隔が僅かず異る。筆者の得たものは強度関係に於ては田崎・松井の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ と極めてよく一致する。之は Buerger によれば立方格子で $a=5.57\text{\AA}$ の格子常数をもつてゐる。80°~100°C 加熱に於ては六方晶系 $a=3.76\text{\AA}$, $c=16.3\text{\AA}$ の硫化銅 (Cupric sulphide) CuS が現れる。これは第5表に示してある如く X 線⁽³⁾ 及び電子線⁽⁴⁾ の値とよく一致する。Zn は硫化亜鉛 β -ZnS (Cubic, Blende, $a=5.43\text{\AA}$) を表面に作るが、350°C~400°C の高溫に於ては α -ZnS (Hexagonal, Wurtzite $a=3.84\text{\AA}$, $c=6.28\text{\AA}$) になる。環半径より計算した面間隔は夫々第6表、第7表に示してあるが、X 線値⁽⁷⁾ とよく一致する。アルミニウムは 100°C に於ては硫化が起らず 350°C~400°C に於て硫化

第7表 α -ZnSTable 7.
Wurtzite $a=3.84\text{\AA}$, $c=6.28\text{\AA}$

Int	Hanawalt	Int	筆者
S	3.29	S	3.29
m	3.11	m	3.11
S	2.91	S	2.90
m	2.27	m	2.29
S	1.90	S	1.90
S	1.76	S	1.76
S	1.62	S	1.62
m	1.59	m	1.58
m	1.46	m	1.47
m	1.292	m	1.30
W	1.249	W	1.245
m	1.224	m	1.226
m	1.168	m	1.165
m	1.099	m	1.100
m	1.070	m	1.072
m	1.039	m	1.039
m	0.997	m	0.996
m	0.955	m	0.955
m	0.914	m	0.913
m	0.883	m	0.882

アルミニウム Al_2S_3 を生ずる。之は第8表に面間隔、廻折線強度が示してあるが X 線による値と一致する。此の硫化亜鉛及び硫化アルミニウムは硫化防止皮膜としての働きをもち亜鉛及びアルミニウムが更に硫化されるのを防ぐ、銅及び銅合金に於ては 350°C~400°C に於ても 80°~100°C の場合と同じく CuS を作る。銅は甚しく硫化され硫化銅の厚い層を形成するが、アルミプラス、K.M.C., アドミラルティは僅か硫化銅を作るのみで、硫化が進まない。表面に出来る硫化銅はやゝもろくエメリーペーパーでけづりとると、銅及び銅合金の何れに於ても Cu_2S が現れてくる。此の Cu_2S は比較的長時間加熱した場合 (1 時間近く) 銅合金に於ては観測され難く、 CuS をエメリーペーパーでけづると極めて緻密な灰色の層が現れてくる。之を電子廻折カメラで調べてみるとアルミプラス、アドミラルティ上に生じてゐるものは β -ZnS であり K.M.C. 上のは Al_2S_3 であること

5) N.W. Buerger: *Am. Mineralogist* 27, 216 (1942); 27, 712 (1942); 29, 56 (1944).

6) 田崎、松井: 未発表。

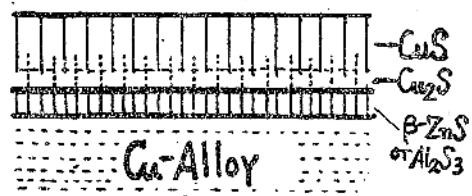
7) J.D. Hanawalt, H.Rinn & L.K.Frevel: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 10, 457 (1938).

第8表 Al_2S_3

Table 8.

Int	Hanawalt	Int	Al-S化 (筆者)	Int	K.M.C.-S 化 表面 CuS け づる (筆者)
W	5.3				
m	4.70				
W	3.47				
V.S	3.22	S	3.18	S	3.17
m	2.95				
S	2.82				
W	2.66	S	2.66		
m	2.54	m	2.57	m	2.55
W	2.47	W	2.44	W	2.47
W	2.37	W	2.37		
W	2.18				
V.W	2.13				
m	2.07	S	2.06	S	2.07
m	1.99	m	1.98	m	1.95
			1.91	m	1.92
S	1.86			m	1.88
m	1.74	m	1.72	m	1.74
m	1.69	m	1.68	m	1.68
m	1.60	m	1.61	m	1.60
m	1.56	m	1.57	m	1.57
m	1.50	m	1.49		
W	1.401				
m	1.370			m	1.36
			m	1.28	1.28
			m	1.22	1.21
			m	1.11	1.10
			m	1.04	1.04

が判明した。⁸⁾ 銅合金が純銅に比較して表面の極く僅かの層しか硫化されないのは此の硫化亜鉛及び硫化アルミニウムの層が形成されてゐる爲で、此の層が硫化防止層として働くのであらうと思はれる。尙亜鉛を含んだアルミプラス、アドミラルティがアルミニウムを含む K.M.C. より硫化され難いが之は硫化亜鉛の皮膜が硫化防止層としてはより有効である爲か或は K.M.C. 中に含まれるアルミニウムの量が少い爲 Al_2S_3 が硫化防止に充分な厚さになり得ない爲と思はれる。又硫化亜鉛及び硫化アルミニウムの層を更にけづると基底の銅合金が現れてくる。以上を図示すると第3



図の如くなる。

(b) 硫黄蒸氣に依る硫化

実験結果は第4図以下に示す如く硫黄の濃度と試料の温度を座標軸としてあらわしてある。試料の温度より硫黄の温度の高い範囲では硫黄の蒸氣が試料面上に凝結する。此の時の硫黄の蒸気圧は試料と同じ温度の飽和蒸気圧になる。その爲硫黄は試料と同じ温度で加熱された場合と一致するので本実験では省いてある。又硫黄量が少なく全部蒸氣になる場合には硫黄の蒸気圧が小さく、硫黄部の温度を低くした場合に相当するから硫黄は充分多量入れる。

純銅に硫黄蒸氣を作用させた結果は第4図に示してある如くで CuS , Cu_2S , Cu の範囲が定まる。高溫度に於て生ずる CuS は極めて多量で試

第4図

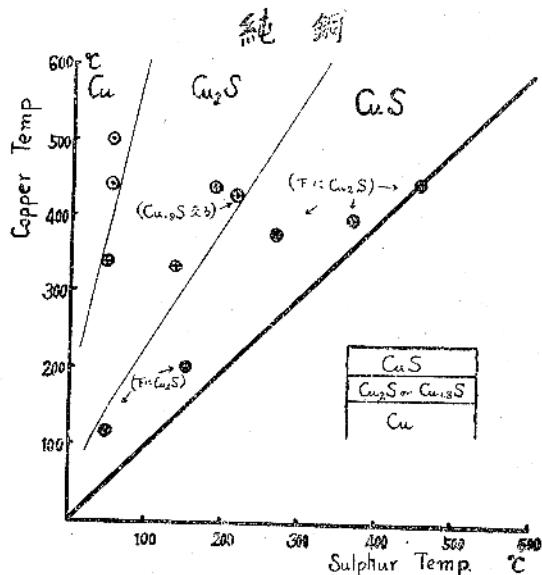


Fig. 4. Pure copper

8) 第8表の第6欄

第 5 図
純亜鉛

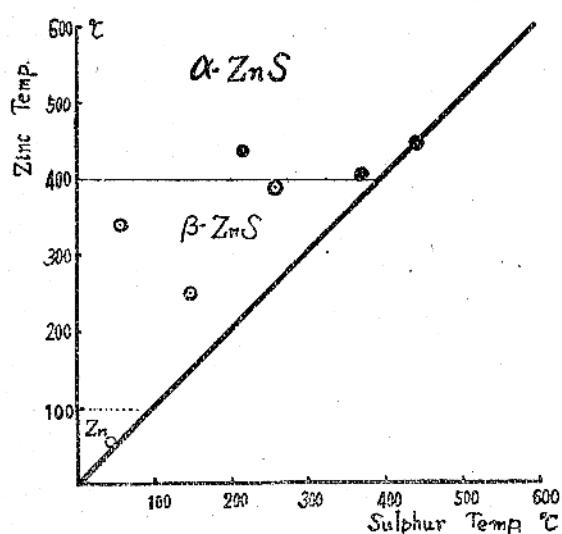


Fig. 5. Pure Zinc

第 6 図
純アルミニウム

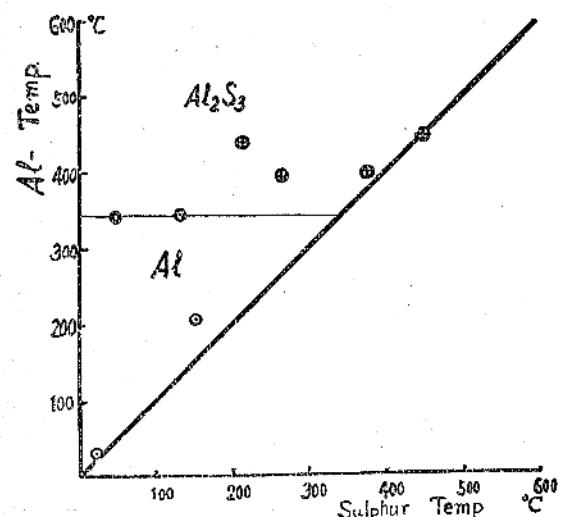


Fig. 6. Pure Aluminium

第 7 図
アルミブラス I種

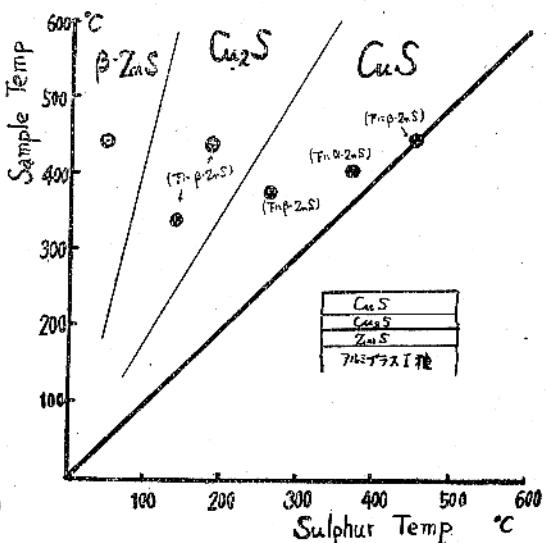


Fig. 7. Alumibrass I

第 8 図

アルミブラス II種

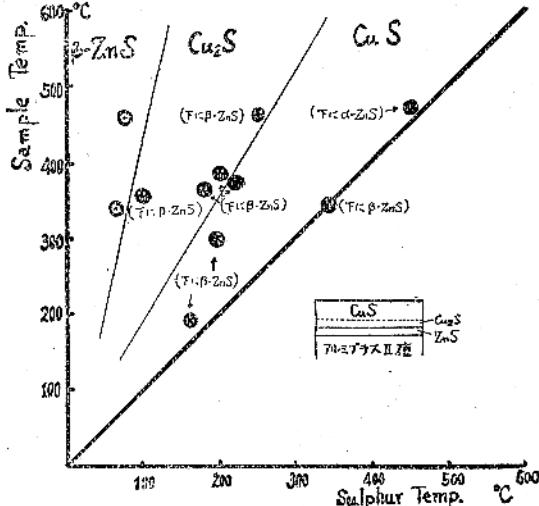


Fig. 8. Alumibrass II

斜面は粗いものになり、そのまゝでは電子顕微鏡写真は撮影出来ないので、けづりとつて乳鉢で粉末とし真鍮等の金属面上にふりかけて撮影した。又 Cu_2S の範囲で $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ の生成する場合があつた。此の $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ は Cu_2S の観測された同一試料の異なる部分で観測されたものである。又 Cu の範

囲で Cu_2O の観測される場合があつた。之は管内に残留してゐた空氣に依るものと思はれる。又 CuS をけづり取つて行くと下に Cu_2S , $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ が存在してゐた。

純亜鉛を硫化すると第5図の如くなる。100°C 以下では硫化が起らず 400°C 以下では $\beta\text{-ZnS}$,

以上では α -ZnS となつた。純アルミニウムでは第6図に示す如く 340°C 以下では硫化が起らず、それ以上で Al_2S_3 を生ずる様になる。

アルミブ拉斯 I 種、アルミブ拉斯 II 種は第7、第8図に示す如くで殆んど差異はない。CuS, Cu_2S の生ずる範囲は純銅と同様であるが、その生成量は純銅に比して少く、且表面の CuS, Cu_2S をけづりとるとその下に Cu_2S , β -ZnS, α -ZnS が生成してゐる。その状態は附属図に示した如きもので、硫化亜鉛の層が硫化防止層として働いてゐる様に思はれる。又純銅の場合 Cu の範囲であつた所には ZnS を生じてゐる。

K. M. C. は第9図に示す如きもので CuS, Cu_2S の範囲は純銅、アルミブ拉斯と同様である。又表面の CuS をけづりとると Cu_2S , Al_2S_3 が現れてくる。硫黄の温度が低く試料の温度が高い所では Al_2S_3 のみが現れてくることが予想されるが回折图形が得られなかつた。

アドミラルティでは第10図の如くなる。之はアルミブ拉斯の場合と殆んど同じで、CuS の下には Cu_2S , ZnS があつた。

§4 総 括

第9図
K.M.C

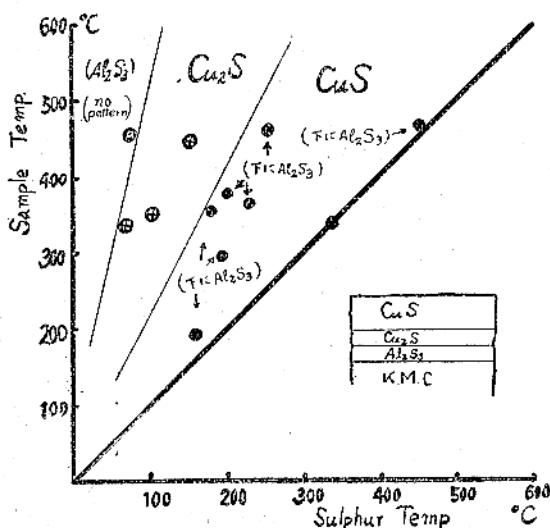


Fig. 9. K. M. C.

第10 図
アドミラルティ

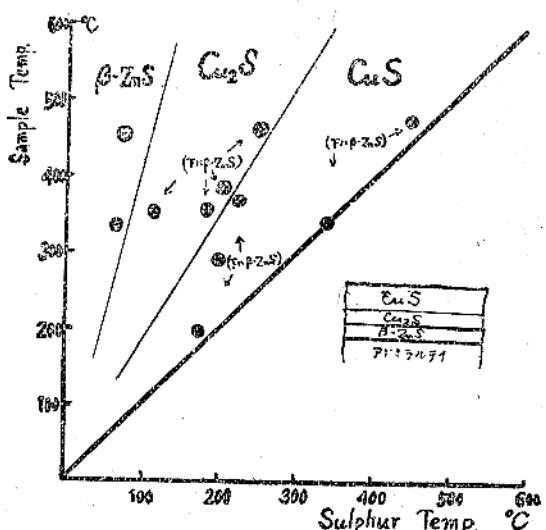


Fig. 10. Admiralty

上述せる如く銅及び銅-亜鉛-アルミニウムの合金を硫化水素又は硫黄蒸氣で硫化すると合金の各成分が夫々の條件に依り選択的に硫化されて層を作りそれ等の中の ZnS, Al_2S_3 は硫化防止皮膜として働き硫化の進行を阻止する。此の硫化防止膜としての作用は、例へばアドミラルティを硫化し表面の CuS, Cu_2S をけづりとり ZnS 皮膜を表面に出したものを再び高溫真空中で硫黄蒸氣と作用させても硫化が進まない事より直接実証することが出来る。ZnS の皮膜があまり薄い時は金属イオンが此の膜を通過して表面に出て硫化物を造る。然しこの場合も内部より Zn が供給される時は硫化防止に充分な厚さの皮膜が出来て硫化を防止する様になる。之は α -ZnS でも β -ZnS でも同様であつた。 Al_2S_3 については ZnS の様に顯著に硫化防止作用をすることが検せられなかつたが、之はアルミニウム含量の少い K.M.C 合金を行つた爲であらうと思はれる。

本研究を遂行するに当たり常に懇切な御指導を給つた京都大学田中憲三教授及び銅硫化物の研究結果をおしらせ下された廣島大学田崎秀夫教授桑原茂也氏に厚く感謝する次第である。

日本学術會議結晶學研究連絡委員會

(Japanese National Committee for Crystallography)

第四回委員會(昭和25年11月1日、午前10時より)

大阪大学理学部会議室

出席者

西川委員長、高木、定永、大崎各幹事

本多、伊藤、三宅、高橋、上田、田中、櫻田、仁田、
渡辺、篠田、西山、藤原。

欠席者 菊池

議事

西川委員長の指名により伊藤委員議長となる。

1. 第三回委員會議事録及び学術會議第七回總会で行つた委員長の報告の承認。
2. 議長よりその後の経過を報告した。
3. 仁田委員より学術會議第七回總会に於て決定した事項を報告した。

協議

1. IUC 第二回總会(本誌6卷2号、69頁)に関する件

(1) IUC 本部よりこの總会に本邦より派遣される代表者を決定し、また提出すべき議案を1951年3月21日迄に報告されたいと要請のあつたことについて協議む。

(イ) 派遣代表の正式決定は來年(26年)1月20日以後の新會員による学術會議の成立後その運営審議会で決定さるべきもの故、本委員會として前に決定した西川、伊藤、仁田三氏の推薦を再確認するに止めるこことを決定した。

(ロ) 提出すべき議案としては渡辺委員の提案により、「IUC 本部に年間進歩総合報告の編纂出版委員会を設置する件」を提出することに決定。

(2) IUC 第二回總会に本邦より論文を提出する手続方法について協議し、

(イ) 論文提出希望者は本年(25年)12月末日迄に題目と邦文の要約を本委員會に提出を求め、伊藤涉外幹事から取扱めて IUC のプログラム委員会へ送る。

(ロ) 上の決定を日本結晶学会機関誌たるX線懇談会発行の「X線」第6卷第2号に掲示して廣告することを決定した。

2. IUC にて発行準備中の Structure Reports に対しての寄與の方法について協議し、取敢ず本委員會内にこのための小委員會を設け、仁田委員が委員長となつて定永、高木委員と仕事を分担することに決

定。この旨を Structure Reports の編輯主任たるウイルソン博士に通知して指示を待つことに決定した。

3. IUC の機関誌 Acta Crystallographica に投稿した論文の別刷入手する費用の支出方法について再び協議し、このために学術成果刊行費よりの支出を考慮されたい旨学術會議長に申請することを決定した。
4. 本委員會として採り上げる來年度綜合研究題目について協議し、仁田委員の提案により、「高精密度結晶解析法の研究」なる題目で申請すること、又その細目は幹事会に一任することに決定した。
5. 外國の学者を我國に招聘する件につき協議し、英國王立協会会員キヤサリン、ロンステール女史をその第一候補者として、その招聘の運動を伊藤涉外幹事を中心にして直ちに具体化することを決定した。
6. 次回會議は來年度のなるべく早い中に東京で開催することを決定。

[追記] その後の経過の中重要なものを拾つてみると

1. (1)(イ) の派遣代表中、西川委員長は健康上の理由で出張を見合せ、代理として三宅委員を委員長より指名、尚、この変更、及び在佛の桶谷氏が同會議に本邦代表として出席するための旅費の援助を受けることも、新しい学術會議の運営審議会で承認された。
1. (2)の總会提出論文としては本邦より21篇が送られ悉く受理せられた。
2. 及び3. の決定に対しては夫々その處置を終つた。
4. については幹事会で協議の結果、漸に本委員會で綜合研究を採りあげることは取止め、從來の結晶學関係の各研究単位相互間の連絡を一層緊密にして研究成果をあげうる様取計らうこととに決定した。

(この項大崎記)

第五回委員會(昭和26年4月4日、午後3時)

東京大学理学部地質学教室小藤紀念室

出席者 17名

藤原、伊藤、三輪、三宅、永宮、西川、西山、仁田、大崎、定永、篠田、高木、高橋、田中、上田、渡辺、山田

欠席者 2名

茅、櫻田。

(113頁下へつづく)

斜方晶系に属する蟻酸塩の結晶構造（続報Ⅲ）

蟻酸バリウム及び蟻酸鉛

附 蟻酸ストロンチウムの熱膨脹

菅原 忠 角戸正夫 齊藤喜彦 仁田 勇

（昭和26年1月15日受理）

The Crystal Structures of Some Rhombic Formates
 (Continued Report III) Barium and Lead Formates.
 App.: The Thermal Expansion of Strontium Formate.

Tadashi SUGAWARA*, Masao KAKUDO **, Yoshihiko SAITO ***,
 and Isamu NITTA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

Using the method of analysis same as that described in the previous two reports^{2), 3)} on calcium and strontium formates, the crystal structure of barium and lead formates was determined. Both crystals correspond to the same space group $D_{2}^4-P2_12_12_1$ as strontium formate. The dimensions of the unit cell containing four chemical units are: $a=6.80 \text{ kX}$, $b=8.89 \text{ kX}$, $c=7.66 \text{ kX}$ for $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, $a=6.52 \text{ kX}$, $b=8.75 \text{ kX}$, $c=7.41 \text{ kX}$ for $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$. All the atoms occupy sets of general positions: xyz ; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; $-x, -y, \frac{1}{2}+z$. By means of the syntheses of the two-dimensional Patterson functions and electron densities, the atomic parameters were obtained (see Table 4), their final adjustment being made by intensity calculations.

The determined structure of these crystals was discussed comparing with those of $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, of which the latter corresponds to $D_{2h}^{15}-Pcab$ with the unit cell containing eight chemical units. In all these crystals $(\text{HCO}_3)^-$ ion possesses approximately the same structure, its two C-O distances being practically the same, thus showing almost complete resonance between the two valence bond structures for $(\text{HCO}_3)^-$.

App. The thermal expansion coefficients of anhydrous strontium formate along the three principal axes were measured by the method of the high angle X-ray reflection. The values between $23^\circ \sim 76^\circ\text{C}$ are: $\alpha_a=(3.57 \pm 0.08) \times 10^{-5}$, $\alpha_b=(1.15 \pm 0.05) \times 10^{-5}$, $\alpha_c=(2.36 \pm 0.05) \times 10^{-5}$. (Received January 15, 1951)

* Now at the Research Institute for Iron, Steel, and other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan.

** Now at the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka.

*** Now at the Institute of Polytechnics, Osaka City University, Ogimachi, Osaka.

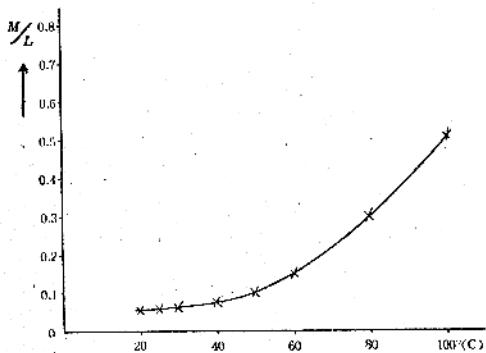
1. 序 言

X線結晶学の方法の進歩に従つて著者の一人¹⁾がかなり前に或る程度研究した表記の題目を再び振り上げ既に続報I²⁾として蟻酸カルシウム、続報II³⁾として蟻酸ストロンチウム(無水物)、結晶の完全解析の結果を報告した。以下に続報IIIとして上の蟻酸ストロンチウムと同形の蟻酸バリウム及び蟻酸鉛について行つた構造解析を報告し、これ等の結果と上記の二塩の構造とを比較検討することとする。

2. 試 料

蟻酸バリウム試料の場合は市販の蟻酸と水酸化バリウムとを反応せしめてつくり、これを水より再結晶せしめて精製した。解析に用ひた結晶は45°Cの恒温槽に於ける恒温蒸発によって作つた一辺の長さが数mm程度の大きさのものである*。

蟻酸鉛の場合は炭酸鉛を蟻酸に溶解し冷却と共に析出する針状結晶を数回再結晶せしめて精製した。この結晶は溶液から成長せしめる際にc軸方向に針状の小結晶が互に平行に集り易く実験に希望される相当な大きさの單一結晶を得ることは困難



第1図 蟻酸鉛の溶解度・温度曲線
Fig. 1. Solubility Curve of Lead Formate.

1) 仁田勇: 理研第6, 377 (昭2, 1927).

2) 仁田勇; 大崎健次: X線5, 37 (昭23, 1948).

3) 仁田勇; 齋藤喜彦: X線5, 89 (昭24, 1949).

* 我々の研究室に於て桐山良一は単結晶成長の研究に際して蟻酸バリウムの単結晶の大なるものを得てゐる。桐山良一: 日化, 71, 125 (1950)。

であつた。そこで適當な成長條件を察する目的も兼ねてこの物質の水に対する溶解度温度曲線を測定した(第1図)。解析に用ひた結晶は結局60°Cの温度で飽和せる溶液約500ccにグリセリン20ccを混入したものをエルレンマイヤー・フラスコに入れ軽くコルク栓を附し65°C近に約3週間放置して徐々に成長せしめたものである。得られた結晶は3×2×15mmの柱状のものが最大であつた。

3. 実 験

方法の大体は続報I及びIIと同様で、それぞれ主軸の周囲の回転振動写真を撮影した。用ひたX線は多くNi箔にて濾光したCuのK α 線で、バリウム塩の場合にはMoK α 線をも用ひた。反射強度の測定は理研製B型ミクロフォトメーターによる方法と標準濃淡楔に依る目測法とを併用した。Ba塩及びPb塩何れも重原子を含んで吸収が強いから実測から構造因子F(hkl)を求める際には吸収の補正に特に注意した。

かくしてBa塩の場合には[001]の晶帶では(100), (310), (320), (530), (110), (230), (370), (010)の面を, [010]の晶帶では(100), (201), (101), (103), (001)の面をそれぞれ取り出してBratt反射の強度を測定した。なほ非対称Bratt反射を示す面の強度は特にその補正に留意した。

Pb塩についても、これに準ずる注意をなしたが、何分にも結晶の形狀が小さく特殊であるためBa塩程の精密は期し得られなかつた。

4. 構造の決定

単位格子の大きさ、化学単位数z、実測密度、算出密度は第1表に示してある。表中には比較のためSr塩の資料も再録した。これ等は何れも消滅則より対応空間群がD₂⁴—P2₁2₁2₁であることが認められる。この空間群及び上の単位格子の大きさ

第1表 蟻酸のSr, Ba 及び Pb 塩の単位格子

Table 1. Unit Cells of Sr, Ba and Pb Formates

	$a(\text{kX})$	$b(\text{kX})$	$c(\text{kX})$	z	ρ_{obs}	$\rho_{x\text{-ray}}$
$\text{Sr}(\text{HCO}_2)_2$	6.860	8.730	7.253	4	2.693	2.705
$\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$	6.80	8.89	7.66	4	3.23	3.24
$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$	6.52	8.75	7.41	4	4.642	4.638

1927年の研究結果¹⁾を再確認せるものである。さてこの空間群は次の四重の一般同價位置

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

を有し、現在の結晶に於ては単位格子中に含まれる化学単位 $M(\text{HCO}_2)_2$ の数 z は 4 であるから、
 $4M, 4(\text{HCr}), 4(\text{HCII}), 4\text{O}_{\text{I}}, 4\text{O}_{\text{II}}, 4\text{O}_{\text{III}}, 4\text{O}_{\text{IV}}$ 等の原子種についてそれぞれ 3 筒づつ計 21 筒のパラメーター (x, y, z) の値を定めなければならぬ。
 一化学単位中の 2 筒の (HCO_2) 群はかくして結晶幾何学的に五に同價ではない。

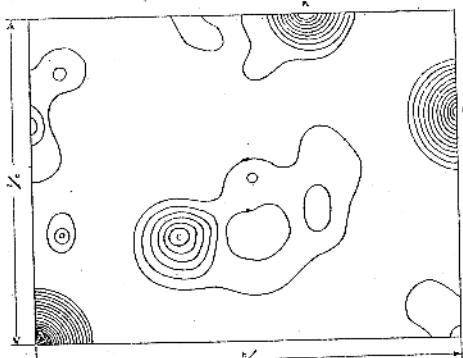
上記パラメーターの決定にあたつて予め考えられるることは結晶に含まれる金属原子 Ba 及び Pb が何れも他の軽い原子に比して遙かに X 線散射能の大なる爲種々の原子網面からの相対的な反射強度の分布の大勢はこれ等の金属原子のパラメータ

ーの値により支配されるであらうといふことである。既に蟻酸ストロンチウムの結晶³⁾にあつては強度分布の統計的な特徴からストロンチウム原子の配列が実効的には $D_{2h}^{2g} - Ima$ (或は $C_{2h}^{2g} - Ima$) の対称を示すやうなパラメーターの特殊位置 $(0, y, 0)$ に來ることを認めた。このやうな見地から Ba 塩及び Pb 塩の反射を観察してみると第2表の如くになり、Ba 塩の場合には特別の特徴なく x, y, z の値は特別に簡単な値をとらず、Pb 塩の場合には $D_{2h}^{16} - Pnam$ の特徴が示され金属原子のパラメーターは $x, y, 0$ の型をとることが察せられる。このパラメーターの値を定めるために観測強度からの $|F|^2$ 値を用ひて二次元の Patterson 合成を行つた。以下 Ba 塩と Pb 塩とを別々に記すこととする。

a) 蟻酸バリウム $\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$: 合成を行つた Patterson 函数 $P(x, y)$ 及び $P(x, z)$ の中、前者を第2図に示す。図中 A, B, C で示した山は $\text{Ba}-\text{Ba}$ ヴエクトルによるもので、他の山は $\text{Ba}-\text{O}, \text{Ba}-\text{C}$ 等の原子間ヴエクトルに帰せらるべきものである。これより Ba 原子の座標値が決定せられ、その値は第4表に掲げてある。

第2表 蟻酸塩反射強度分布の特徴(st.=強)
 Table 2. Characteristics of Intensity Distributions of Formates.

	$(h00)$ $(0k0)$ $(00l)$	(hkl)	$(hk0)$	$(0kl)$	$(h0l)$	結晶全体の 対称	M の 座標型	M の配列 の対称
$\text{Sr}(\text{HCO}_2)_2$	h, k, l $=2n$ o, o, o	$h+k+l$ $=2n: st.$	$h+k=2n: st.$	$k+l=2n:$ $st.$	$h=2n:$ $l=2n': st$	$D_2^4 - F2_12_12_1$	oxy	$D_{2h}^{2g} - Ima$
$\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$	"	"	"	"	"	"	xyz	$D_{2h}^{16} - Pnam$
$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$	"	"	"	$k+l=2n:$ st	$h=2n$ st	"	xyo	$D_{2h}^{16} - Pnam$



第2図 蟻酸バリウムの $P(x,y)$
Fig.2 $P(x,y)$ for Barium Formate.

次に、単位格子内電子密度分布の二次元的な Fourier 合成 $\rho(x,y)$ 及び $\rho(x,z)$ を行つたが、これには上に決定した Ba 原子の座標値を用ひて F 値を計算し、 F の符号のこれによつて定められるものを用ひて合成した。この結果と $P(x,y)$ 及び $P(x,z)$ の結果とを比較しつつ、酸素原子の座標値を求め、且つ一層精確な F 値により ρ 函数を補正した。かくして求められた所要各原子の座標値は試謬法をも併せ用ひて最後の選定を行つた。

第4表はその値であり、第3表は実測せる F 値と

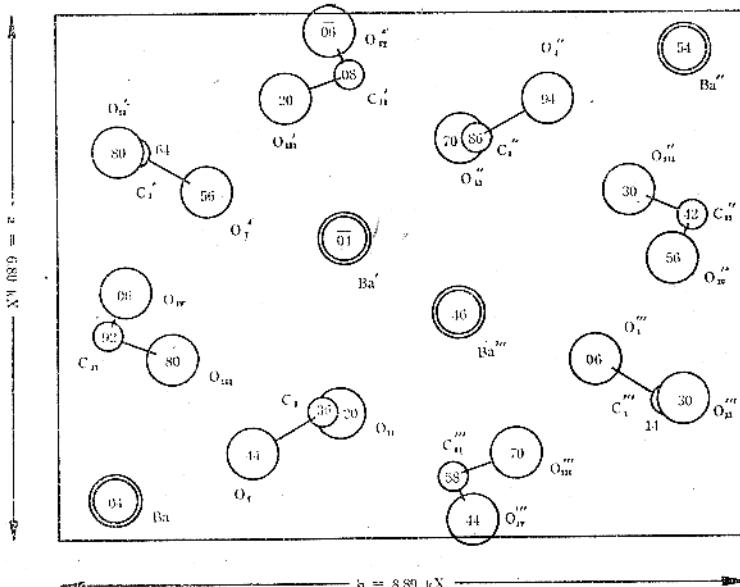
決定された座標値から計算した F 値とを比較したものである。第3図は単位格子内原子配列を(001)面に投影したものである。

b) 蟻酸鉛 $Pb(HCO_2)_2$: 二次元的の Patterson 合成は $P(x,y)$ 及び $P(y,z)$ につき行つた。第4図は $P(y,z)$ を示したものであり、Pb 原子の z 値が 0 なることを明かに示してゐる。次にこれ等から求められる Pb 原子の座標値のみを用ひ $F(hk0)$ 及び $F(0kl)$ の符号を定め、 $\rho(x,y)$ 及び $\rho(yz)$ の Fourier 合成を行ひ、Pb 原子位置を確認した。

決定した Pb の座標値は第4表に掲げてある。

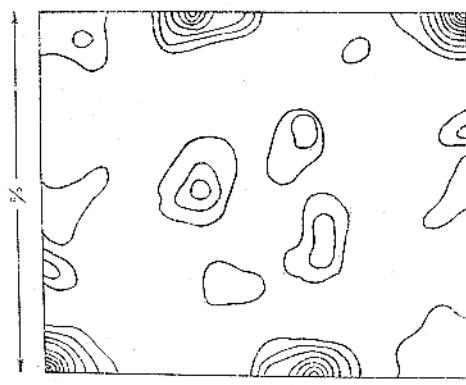
蟻酸の Sr, Ba 及び Pb 塩の系列に於ては常に金属原子の X 線散射能が他の構成原子のそれに比して遙かに大であるから、これ等の結晶中の軽い原子の位置を精密に決定することは困難を伴ふわけである。特に Pb 塩は Pb 原子の散射能が圧倒

** Pb 原子の座標値は Halla によって $x=1/12$, $y=1/12$, $z=1/4$ と與へられた F. Halla, L. Zimmermann: Z. Krist. 83, 497 (1932).

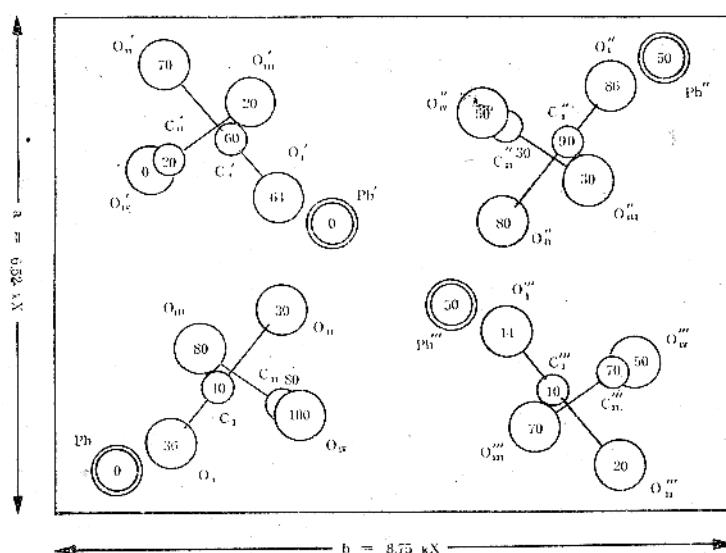


第3図 Ba 塩構造の(001)面投影図
Fig.3 Projection of the Structure upon (001) for Ba Salt.

的に大であつて試験法による軽い原子の位置の決定は殆ど不可能であるが、他方若し実測強度が正しくその資料が充分であれば、二次元的Fourier合成に於て F 係数の符号は殆ど常に Pb 原子の位置に支配せられるものと見られるから、 ρ 図形の低い山は軽い原子の位置を大体示し得るものと考えられる。この見地から蟻酸ストロンチウム及び蟻酸バリウムの結晶構造の知識と相対照しつつ O 原子及び C 原子の妥当と考えられる位置を求める。第4表、第5図及び第6図はそれぞれ実測及び計算 F 値の比較と結晶構造の(001)面への投影図



第4図 蟻酸鉛の $P(y, z)$
Fig.4 $P(y, z)$ for Lead Formate.



第6図 Pb 塩構造の(001)面投影図
Fig.6 Projection of the Structure upon (001) for Pb Salt.

を與えてゐる。

5. 構造についての考察

形態学的に斜方晶系に属する二價金属 Ca, Sr, Ba 及び Pb の蟻酸塩中、Ca 塩のみは完面像 $D_{2h} - mmm$ の晶族に、他は半面像の一つたる $D_2 - 222$ に属する。^{1) 2) 3)} X 線結晶学的には後の三塩は第1表に與えた如く相似な単位格子を有し、同一の空間群の対称を示す。第4表は三塩結晶に於ける各原子の座標値を、また第5表はこれから算出される結晶内主要なる諸原子間隔を與えてゐる。

Sr, Ba 及び Pb の三塩結晶に於ける金属原子の配列については既に第2表にも示したやうな特徴ある差異が見られる。

金属原子の配列は何れも歪んだダイアモンド格子を形成する。金属原子はイオン化し、その間を電気的に陰性な酸素原子が連絡してゐるわけである。例えは Ba 塩では第3図の中央及び四隅を辿る単位格子当たり2箇の二回螺旋軸 2_1 をめぐつてそれぞれ

(i) -Ba-O-Ba-O-

なる鎖が c 軸方向に作られて居り、Ba-O 間隔は 2.8kX 及び 2.9kX である。

酸素原子の間隔及び炭素原子の位置からは結晶内で蟻酸イオン (HCO_2^-) の存在が示される。このイオンの構造は蟻酸カルシウム結晶²⁾ に於て見出した構造から著しくは変つてゐないといえる。即ち Sr, Ba, Pb の三塩結晶中には結晶幾何学的に同價ではない二種の蟻酸イオンが存在するが、その何れもが殆ど全

第3表 Ba(HCO₃)₂ の構造因子の実測値及計算値(絶対値の%)
 Table 3. Observed and Calculated *F*-values for Ba formate.

<i>hkl</i>	<i>Fo</i>	<i>Fc</i>									
110	32.9	28.0	450	13.0	-10.2	2100	7.7	4.1	006	7.1	1.8
020	22.0	23.6	270	12.8	10.9	750	16.4	12.0	106	22.1	20.9
120	9.8	-15.3	540	11.0	-12.6	490	14.3	12.4	107	10.9	-12.1
200	16.2	18.9	600	22.3	-19.7	800	6.6	-9.1	503	7.2	-10.4
210	20.4	-16.7	610	7.2	-4.5	810	5.0	5.0	206	-	3.2
130	4.6	5.5	460	-	3.8	820	5.0	-4.2	405	6.9	6.6
220	11.2	15.0	080	7.2	-11.0	3100	11.6	13.8	601	6.0	-6.4
230	22.3	-25.1	370	5.0	-3.9	830	8.6	9.7	306	-	1.5
040	29.5	-28.1	180	7.2	3.9	101	vwv	12.0	504	16.0	-16.3
310	4.0	7.1	620	13.8	-13.3	002	44.0	-42.2	602	19.1	-15.2
140	6.7	-12.6	550	15.0	12.5	102	12.0	-18.6	207	-	0.4
320	46.8	-41.5	280	-	-5.8	201	27.0	-23.8	603	-	3.2
240	9.4	-9.5	630	3.6	-6.6	202	26.0	29.4	406	-	1.8
330	6.6	-4.4	640	9.8	11.8	103	11.0	-17.2	505	7.0	11.3
150	21.7	-23.3	470	9.0	6.4	301	-	-3.5	307	12.8	16.6
400	8.9	-8.5	560	6.0	-1.7	104	23.8	22.6	604	9.2	7.6
410	14.8	-12.8	380	18.9	18.3	203	22.3	22.3	701	-	2.1
340	34.0	-31.7	190	-	-0.6	302	-	-0.3	008	7.0	-13.5
420	2.7	-0.9	710	14.9	-15.3	004	16.0	16.9	108	11.2	12.1
250	7.3	-15.2	650	-	-2.8	105	16.3	15.3	702	8.2	-8.3
430	32.2	-26.5	290	12.5	12.8	303	24.8	24.6	506	13.8	11.8
060	34.2	-34.6	720	-	-0.2	204	13.4	-10.1	407	-	4.1
160	-	0	480	9.3	4.6	401	28.0	30.2	208	-	4.5
350	-	1.7	570	13.1	9.6	402	4.0	9.8	703	-	1.8
260	7.9	-15.5	730	-	1.3	304	-	-8.0	605	-	-1.8
440	6.6	-0.1	390	-	-0.9	403	20.0	-17.5	704	10.2	14.1
510	20.8	-17.5	660	25.7	16.8	205	7.0	-6.2	507	15.8	-11.2
520	17.5	-12.7	0100	7.5	10.1	501	9.8	10.5	606	6.0	-1.1
170	15.0	-16.7	1100	11.5	8.4	502	7.3	11.1	801	8.1	-9.7
360	6.9	2.1	740	-	1.2	305	25.2	21.8	109	9.0	5.3
530	4.6	1.8	580	10.9	10.0	404	6.3	-4.4	-	-	-

第4表 原子の座標値
 Table 4. Values of Atomic Coordinates.

	Sr(HCO ₃) ₂			Ba(HCO ₃) ₂			Pb(HCO ₃) ₂		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>M</i>	0	0.0915	0	0.0750	0.0834	0.0417	0.0709	0.0875	0
O _I	0.145	0.154	0.358	0.162	0.281	0.437	0.152	0.170	0.360
O _{II}	0.384	0.330	0.350	0.242	0.410	0.196	0.399	0.345	0.300
O _{III}	0.268	0.235	0.828	0.342	0.166	0.805	0.354	0.241	0.800
O _{IV}	0.130	0.370	0.057	0.471	0.100	0.063	0.179	0.378	0
C _I	0.245	0.260	0.420	0.243	0.385	0.356	0.294	0.272	0.404
C _{II}	0.132	0.303	0.906	0.388	0.073	0.920	0.227	0.343	0.792

第5表 結晶内原子間隔
Table 5 Interatomic Distances.

Sr(HCO ₃) ₂			Ba(HCO ₃) ₂			Pb(HCO ₃) ₂		
中心原子	近隣原子	原子間距離	中心原子	近隣原子	原子間距離	中心原子	近隣原子	原子間距離
Sr'	Sr''	3.96	Ba'	Ba'''	4.23	Pb'	Pb'''	4.11
	Sr	4.41		Ba	4.55		Pb	4.32
	Sr'''	6.63		Ba''	5.97		Pb''	6.20
	O _{I'}	2.59		O _{I'}	3.70		O _{I'}	2.86
	O _{I'''}	2.83		O _{I'''}	3.55		O _{I'''}	2.80
	O _{II}	2.65		O _{II}	2.82		O _{II}	2.60
	O _{II''}	2.75		O _{II''}	2.91		O _{II''}	2.55
	O _{II'''}	2.53		O _{II'''}	3.34		O _{III}	3.62
	O _{III''}	2.53		O _{III''}	2.98		O _{III''}	2.56
	O _{IV''}	2.59		O _{IV''}	2.67		O _{IV'''}	2.74
O _{I'''}	O _{IV'''}	2.62	O _{I'''}	O _{IV'''}	3.01	O _{I'''}	O _{IV''}	2.57
	Sr'	2.83		Ba'	3.70		Pb'	2.86
	Sr''	2.59		Ba''	3.55		Pb'''	2.80
	O _{II'''} *	2.24		O _{II'''}	2.24		O _{II'''}	2.25
	O _{II''}	2.77		O _{IV} *	2.98		O _{IV}	2.80
O _{II}	O _{IV'''}	2.96	O _{II}	Ba	3.34	O _{II}	Pb'	2.55
	Sr'	2.75		Ba'	2.91		Pb'''	2.60
	Sr''	2.65		Ba'''	2.82		O _{IV}	2.80
	O _{I'}	2.77		O _{IV'''}	2.89		O _{IV}	2.80
O _{III}	Sr*	2.53	O _{III}	Ba	2.67	O _{III}	Pb	2.74
	Sr'*	2.53		Ba'	2.98		Pb'	2.56
	O _{IV}	2.24		O _{IV}	2.24		Pb'''	3.62
	O _{IV}	2.24		O _{I'}	2.90		O _{IV}	2.24
O _{IV}	O _{IV'}	2.77	O _{IV}	O _{II'}	2.80		O _{IV'}	2.84
	Sr	2.62		Ba	2.70	O _{IV}	Pb	2.62
	Sr'	2.59		Ba'	3.01		Pb'	2.57
	O _I	2.96		O _{I'}	2.90		O _{II}	2.80
	O _{II}	2.77		O _{II'}	2.80		O _{II'}	2.84
C _I	O _I	1.24	C _I	O _{II'}	2.71	C _I	O _I	1.25
	O _{II}	1.26		O _I	1.24		O _{II}	1.26
	O _{III}	2.93		O _{II}	1.25		O _{III}	2.56
	O _{IV'''}	2.48		O _{IV'''}	2.48		O _{IV}	1.24
C _{II}	O _{III}	1.25	C _{II}	C _{II'''}	1.25	C _{II}	O _{III}	1.26
	O _{IV}	1.25		O _{III}	1.26		O _{IV}	1.24
	O _{IV}	1.25		O _{IV}	1.26		O _I	2.97

*近接する unit cell に属するもの

第6表 蟻酸イオンの構造
Table.6 Structure of Formate Ion

	$(\text{HCOO})_{\text{I}}^-$			$(\text{HCOO})_{\text{II}}^-$		
	C-O	C-O'	$\angle \text{OCO}'$	C-O	C-O'	$\angle \text{OCO}'$
$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	1.25kX	1.25	125°	1.25	1.24	124°
$\text{Sr}(\text{HCO}_2)_2$	1.26	1.24	126°	1.25	1.25	127°
$\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$	1.25	1.24	128°	1.26	1.25	127°

く同一の構造のもので、C-O 間隔は 1.24~1.26 kX の程度で蟻酸イオン内の 2 箇の C-O 結合は共鳴の結果互に同一に近い性格のものであると見られる。蟻酸ナトリウム結晶⁴⁾中では結晶幾何学的に蟻酸イオンが二回回転軸を有し、2 箇の C-O 結合が全く同價であるべきことが示されてゐる。

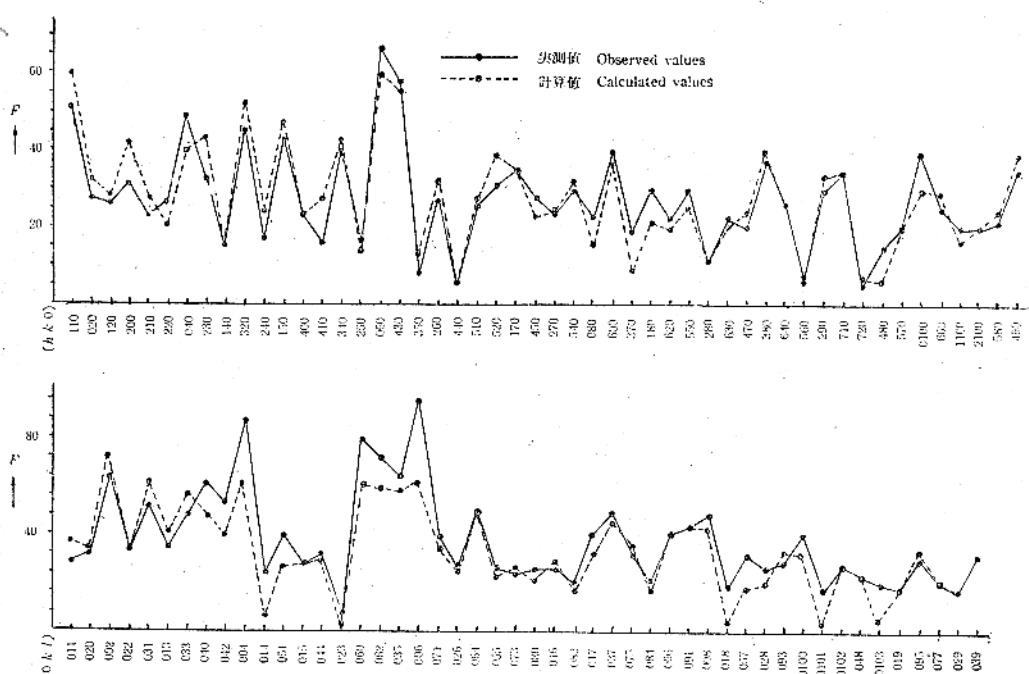
なほ結合角 $\angle \text{OCO}'$ については Ca 塩の場合より稍大きく 127° 程度と求められた。第6表は蟻酸イオンの構造に関するものである。Pb 塩の場合は積極的な参考資料となり得ぬため省いた。

これ等の金属イオンと蟻酸イオンとが互にどの様に配置してゐるかにつき、Ba 塩と Pb 塩とを

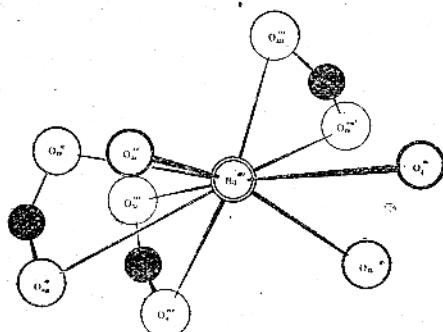
別々に記す。

a) 蟻酸バリウム $\text{Ba}(\text{HCO}_2)_2$: Ba イオンの周囲には 2.67~3.70kX の範囲にわたる間隔では 9 箇の酸素原子が隣接配位してゐる(第7図)。Ba-O 間隔に関しては Pauling のイオン半径和が 2.75kX であり、上記の最短間隔はこれより小さい。またプロピオン酸バリウム・二カルシウム $\text{Ba}(\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_6)$ の結晶⁵⁾に於ては

- 4) W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1011 (1940).
 5) 仁田、渡辺: *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* 26, 164 (1935).

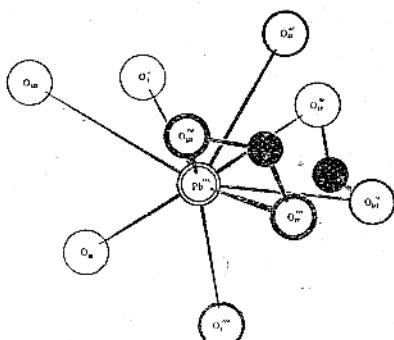


第5図 Pb 塩の実測及び計算 F 値
Fig.5 Observed and Calculated F-Values for Pb Salt.



第7図 Ba イオン周囲の酸素原子配位

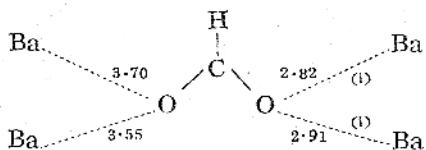
Fig. 7. Oxygen Coordination around a Ba Ion.



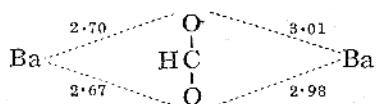
第8図 Pb イオン周囲の酸素原子配位

Fig. 8. Oxygen Coordination around a Pb Ion.

3.11kX(但し配位数12)が見出されてゐる。さて上の9箇のO原子の中の3対はそれぞれ3箇の磷酸イオンに属するもので、他は他の磷酸イオンの各1箇のO原子である。前述の(i)なる(-Ba-O-)の鎖は後者の部類にはいる。そしてこの鎖のO原子が属する磷酸イオンの他の酸素原子は、隣の(-Ba-O-)の鎖とかかるく連結する(Ba-O:3.55kX)これを図示すれば



となる。この型に似た連結様式は磷酸ストロンチウム³⁾に於ても、また磷酸カルシウム²⁾に於ても認められる。(i)なる鎖はしかしながら他の磷酸イオンによつて次の如く一層近く互に連結してゐる。

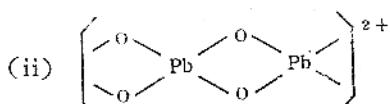


この型は磷酸ストロンチウム³⁾に於ても認められたものである。前の方の磷酸イオンの橋ではその配置状況はかなり非対称的であるが、それでもイオン内の2箇のC-O間隔は殆ど等しい、磷酸イオンの酸素原子を中心としてBaイオンがそ

の近くにどの様に配置するかについても上の2図は一應の説明を與へてゐる(第5表参照)。異なる磷酸イオンの酸素原子同士の間隔には2.71kXより小さいものは見出されなかつた。

空間群 $D_2^4 - P2_{1}2_{1}2_{1}$ の結晶は圧電気活性であるべく、事実磷酸バリウム結晶の圧電気定数は測定されてゐる。^{***} Baイオンの周囲の酸素原子の配置状況が極めて非対称的なのはその効果の相当著しいことを肯かせるであらう。

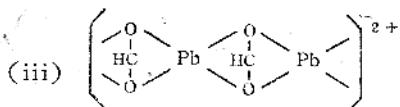
b) 磷酸鉛 $Pb(HCO_3)_2$: この塩に於ける酸素原子及び炭素原子の位置の正確さについては充分の信頼度を與へることが出来ないので、構造はただ磷酸ストロンチウムの結晶³⁾に準じて解釈出来るといふに留める。即ちこの結晶内には第6図の中央及び四隅を通る2本の二回螺旋軸 2_1 をめぐつて c 軸方向に



なる鎖が存在し、かかる鎖の酸素は隣りの鎖の酸素とCH基で連結、即ち磷酸イオンの2箇の酸素がそれぞれ両方の鎖に跨るものと察せられる。

*** 著者等の研究室に於ける測定。桐山真一:科学, 17, 239 (1947).

更にまた α 軸方向に平行に他の二回螺旋軸 2_1 を
めぐつて



の鎖も存在するものと見られる, Pb 塩の構造が Ba 塩の構造よりも Sr 塩のそれに近いといふことは形式的には金属イオンの半径の大きさの順 $Sr^{++} < Pb^{++} < Ba^{++}$, 單位格子の大きさの関係, 金属イオンの座標値の変化の有様等から一應了解されるであろう, しかしながら測定された温度範囲で Pb 塩の水に対する溶解度が三塩中最も小さいこと, 單位格子の大きさも, 最も小さいことなどは Pb 原子の結合状態に対してイオン的性格以外のものを想像せしめるので, 若し軽い原子の位置に対して信頼度の高い決定が可能ならば多少微妙な特徴を指摘し得るかも知れない. 第8図は Pb イオンの周囲の酸素原子配置の有様を示したものである. イオンの周りには $2.55 \sim 2.86 \text{ kX}$ の範囲で 8箇の酸素原子が隣接する, これに關しイオン半径和の値は 2.6 kX であり, 実測的な Pb-O の距離としては硝酸鉛結晶中の $Pb-O = 2.50 \text{ kX}$ (配位数12), 炭酸鉛結晶中の $Pb-O = 2.80 \text{ kX}$ (配位数9), 酸化鉛結晶中の $Pb-O = 2.70 \text{ kX}$ (配位数6) 等がある, 上の8箇の酸素原子中2対はそれぞれ2箇の磷酸イオンに属する.

6. 磷酸ストロンチウム無水物結晶の熱膨脹係数

磷酸ストロンチウム無水物結晶について熱膨脹係数の測定をも行つた. その異方性と結晶構造との関係及び ionic strength と膨脹係数に関する Megaw の概律* がこの様な異方性のある結晶にも成立することは既に続報(II)で述べたから, ここには數値のみを掲げることとする.

すなわち反射強度が比較的大きく且つ出来るだけ廻折角の大きい反射 ($CuK\alpha$ を使用) を 5箇選び ((0104), (077), (1 110), (4100), (680)) 背面反射法によつて, 室温 (23°C) に於ける精密な格子定数を求めた. 次に 23°C 及び 76°C に於て上記の各スペクトル線を同一フィルム上に撮影し, スペクトルの移動距離をコンパレーターで読んだ. その結果より各原子網面の平均の膨脹係数を求め更に主軸方向の膨脹係数を算出した. 結果は次に示す通である.

熱膨脹係数:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_a = (3.57 \pm 0.08) \times 10^{-5} \\ \alpha_b = (1.15 \pm 0.05) \times 10^{-5} \\ \alpha_c = (2.36 \pm 0.05) \times 10^{-5} \end{array} \right\} (23^\circ \sim 76^\circ\text{C})$$

格子定数:

$$\left. \begin{array}{l} a = 6.8599 \pm 0.001 \text{ kX} \\ b = 8.7303 \pm 0.001 \text{ kX} \\ c = 7.2528 \pm 0.001 \text{ kX} \end{array} \right\} (23^\circ\text{C})$$

終りに本研究は文部省科学研究費の援助でなされたものであることを記して謝意を表する.

* H. D. Megaw: Z. Krist. 100, 58 (1939).

一次元不整格子について

I 一般式の導入

大阪市立大学理工学部 柿木二郎 小村幸友

(昭和26年1月19日受理)

Intensity of X-ray Diffraction by a One-dimensionally Disordered Crystal

(1) General Derivation

Jiro KAKINOKI and Yukitomo KOMURA

Institute of Polytechnics, Osaka City University

The intensity formula for the X-ray diffraction by a one-dimensionally disordered crystal was obtained using the matrix-method of Hendricks and Teller¹⁾ for the case of a finite number N of layers (eqs.(15), (16)). Dividing (15) by N and putting $N \rightarrow \infty$, the agreement is obtained between (15) and eq. (29) in their paper, their $\varphi^{(s)}$ and $V^{(s)}$ being correlated with our φ_s and V_s by (20). The general formula for $S=0$ (S is the degree of influence of the preceding layers on P_{st}) is (25) or (26). Using the relation (27), the term with N in (26) is equal to (20) of Hendricks & Teller. For the special value of φ_s of (28) the denominators in (26) become 0, in which case (25) becomes (29) and, while only the first term with N in (26) becomes (30) in the limiting value of $\gamma \rightarrow \Gamma$ and is generally very weak, the limiting value of the whole (26) becomes equal to (29). In case $S=0$ and $\varphi_s=\varphi$ (26) becomes (32). In case $S=0$ and $V_s=V$, we obtain (36) and (37). The general formula for $S=1$ is (15) or (16) itself, which can be, if wanted, separated into two parts, one due to $S=0$ and the other to $S=1$, by using (42) or (43). In case $S=1$ and $\varphi_s=\varphi$ (15) becomes (49), which turns out (53) for $R=2$. For a one-dimensional AB-alloy (53) becomes (56) which is equal to (57) in the complete disorder and to (58) or (59) in the perfect order. The agreement can be obtained between (15) and (38) used by Wilson²⁾ and Jagodzinski³⁾ by introducing (40). $S_j S_{j+n}$ given by them for $S=1$, (60), can be obtained from (40) by taking the special value of (61) for P , which is available only for the close-packed structure. The difference equations for P_n for $S=2$ and 3 used by the will be obtained from a set of 2^{S-2} simultaneous difference equations for $S=S$, which will be described in the third report. In conclusion, in order to examine only the general feature of the diffuse scattering we are satisfied only with the term with N in (16) but we should consider the higher term when we examine for example, the relation between the diffuse and Laue scatterings, the crystal with slight irregularities, the intensity near the special point ((28)), or specially the crystal with small N (Fig.1.). (Received Jan. 19, 1951)

§ 1 序

一次元不整格子即ち所謂層状格子に於ける層の積み重りに際して現われる不整に基くX線回折線の強度変化及び散漫散乱については多くの人により取扱はれているが、1942年に夫々独立に行はれた S.Hendricks と E. Teller¹⁾ による行列を用いる方法と、A. J. C. Wilson²⁾ によつて行はれた連差方程式を用いる方法が代表的なものと思はれる。後者は更に H. Jagodzinski³⁾ により取扱はれ特に稠密充填の場合に詳しく述べられてゐる。当論文では Hendricks-Teller の行列による方法を層の数 N を有限にした場合をとり扱つた。その際高次の項を残すことにより不整のない正整格子の場合の Laue 函数をも同じ式に含めることが出来た。不整の型の色々の場合の式を夫々導入した。その結果 Wilson-Jagodzinski の関係式は行列による方法に含まれてその意義がより明瞭になつた。又 N が10位の小なる時は高次の項は相当强度に影響を与えることも分つた。以下行列は太字で書きベクトルは更に上に矢印をつけた。

§ 2 一般式の導入

\vec{a}, \vec{b} 二方向に於ては全く同じ大きさで \vec{c} 方向に於て N は箇の色々の種類の層が色々の割合で重つてゐる無数に多くのモザイツク的微結晶の集合を考える。色々の層の種類が R 箇であるとせばその層構造因子 ψ_s は

$$\left. \begin{aligned} \psi_s &= \frac{\sin \pi La}{\sin \pi \alpha} \frac{\sin \pi M \beta}{\sin \pi \beta} \cdot V_s \\ V_s &= \sum_j f_{sj} \exp 2\pi i (\alpha x_{sj} + \beta y_{sj} + \gamma z_{sj}) \end{aligned} \right\}$$

$$s = 1, 2, \dots, R \quad (1)$$

とおくことが出来る。こゝに V_s は第 s 種層内の

- 1) S.Hendricks and E. Teller ; *J. Chem. Phys.*, 10, 147-167 (1942)
- 2) A. J. C. Wilson : *Proc. Roy. Soc. A*, 180, 277 (1942).
- 3) H.Jagodzinski : *Acta Cryst.* 2, (1)201-207, (2)207-214, (3)298-304(1949).

単位胞の構造因子である。且 f_{sj} は此の単位胞内で $(x_{sj}\vec{a} + y_{sj}\vec{b} + z_{sj}\vec{c})$ の位置にある第 j 原子の原子構造因子であり、 L, M はかかる単位胞が \vec{a}, \vec{b} 方向にある箇数である。 α, β, γ は逆格子内の座標で入射及び回折方向の単位ベクトル \vec{s}_0, \vec{s} と

$$\frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^* \quad (2)$$

の関係で結ばれてゐる。 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ は $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ の逆ベクトルで各層の厚さが異なる場合は今後 $|\vec{c}| = 1\text{Å}, |\vec{c}^*| = 1\text{Å}^{-1}$ とすることにする。

第 s 種層の厚さが $\zeta_s \text{Å}$ であるとせば此の層がくる爲の次の層の原点の位相のずれ φ_s は

$$\varphi_s = 2\pi \gamma \zeta_s \quad s = 1, 2, \dots, R \quad (3)$$

とおくことが出来る。全微結晶の任意の第 q 層に第 V_s 種層のくる確率を f_s とせば直ちに

$$\sum_{s=1}^R f_s = 1 \quad (4)$$

を得る。従つて第 q 層自身による X 線强度への寄與の一微結晶当たりの平均強度（今後簡単に平均強度と云う） \bar{V}^2 は

$$\bar{V}^2 = \sum_{s=1}^R f_s V_s V_s^* \quad (5)$$

で與えられる。（今後適宜 α, β に関する Laue 函数の部分は省略する）。 q としては $1 \sim N$ 迄とすることが出来て且そのどれに対しても（5）が成立するから今微結晶の夫々の層自身による平均強度 I_s は

$$I_s = N \bar{V}^2 = N \sum_{s=1}^R f_s V_s V_s^* \quad (6)$$

となる。

次に異なる二層間の交互作用による平均強度 I_c を求める爲に、全微結晶の第 q 層が V_s であるものの中第 $(q+1)$ 層が V_t とつゞく確率を P_{st} とせば、第 q 層が V_s で第 $p=q+n$ 層 ($n=1, 2, \dots, (N-q)$) が V_t であつて且その中間が $Vh_1, Vh_2, \dots, Vh_{n-1}$ である確率 $A_n^{(sh)}$ は

$$A_n^{(sh)} = f_s P_{sh_1} P_{h_1 h_2} \cdots P_{h_{n-2} h_{n-1}} P_{h_{n-1} t} \quad (7)$$

である。此の様な場合の第 q 層と第 p 層による平均強度 $I_{sh}^{(qp)}$ は

$$I_{sh}^{(qp)} = A_{sh}^{(qp)} [V_s V_t^* \exp\{-i(\varphi_s + \varphi_{h_1} + \dots + \varphi_{h_{n-1}})\} + \text{conj.}] \quad (8)$$

である。

さてここで P_{st} を元素とする行列を \mathbf{P} とし、 $V_s^* V_t$ を元素とする行列を \mathbf{V} とし、 f_s 及 $\exp(-i\varphi_s)$ を対角線元素とする対角行列を夫々 $\mathbf{F}, \mathbf{\emptyset}$ とせば之ら R 行 R 列の行列は次の如くなる。

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1R} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2R} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{R1} & P_{R2} & \dots & P_{RR} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1^* V_1 & V_1^* V_2 & \dots & V_1^* V_R \\ V_2^* V_1 & V_2^* V_2 & \dots & V_2^* V_R \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_R^* V_1 & V_R^* V_2 & \dots & V_R^* V_R \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & f_R \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{\emptyset} = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi_2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{-i\varphi_R} \end{pmatrix}$$

$$\text{且 } \mathbf{Q} = \mathbf{\emptyset} \mathbf{P} \quad (10)$$

とせば

$$Q_{st} = P_{st} \exp(-i\varphi_s), \quad (11)$$

$$(\mathbf{VF})_{ts} = f_s V_s V_t^* \quad (11)$$

となる。之らを用いると (8) は (7), (11) より

$$I_{sh}^{(qp)} = (\mathbf{VF})_{ts} Q_{sh_1} Q_{h_1 h_2} \dots Q_{h_{n-2} h_{n-1}} Q_{h_{n-1} t} + \text{conj.} \quad (12)$$

となる。之は第 q 層と第 p 層の中間も指定しているから之ら中間のあらゆる種類につき集め更に両端の V_s, V_t のあらゆる種類につき集めると第 q, p 2 層による平均強度 $I^{(qp)}$ を得。即ち

$$I^{(qp)} = \sum_{t=1}^R \sum_{s=1}^R \sum_{h_{n-1}=1}^R \dots \sum_{h_1=1}^R I_{sh}^{(qp)} = \text{spur} \mathbf{VF} \mathbf{Q}^n + \text{conj.} \quad (13)$$

となる。今 n を一定とした場合 q のとり得る値は $1, 2, \dots, N-n$ であつて且そのどの q に対しても (13) が成立する。更に又 n としてとり得る値は $1, 2, \dots, (N-1)$ であるから求める I_c は

$$I_c = \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) I^{(qp)} = \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur} \mathbf{VF} \mathbf{Q}^n + \text{conj.} \quad (14)$$

となる。従つて (6) を (11) により書き直して (14) に加えると求める平均強度 I として

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \text{spur} \mathbf{VF} \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur} \mathbf{VF} \mathbf{Q}^n + \text{conj.} \right\} \quad (15)$$

を得る。

(15) 式を N で割つて $N \rightarrow \infty$ とせば Hendricks-Teller の [29] 式⁴⁾ と一致する。彼等は第 2 項の求和に際して $\mathbf{O} \mathbf{Q} \mathbf{O}^{-1} = \mathbf{Q}^{(s)}$ ($\mathbf{Q}^{(s)}$ は対角行列) なる如き $\mathbf{O}, \mathbf{O}^{-1}$ 行列を求めて行つた。此の $\mathbf{Q}^{(s)}$ の元素を求める永年方程式は $\det(xI - \mathbf{Q}) = 0$ の解であつた。此の根に $x=1$ があれば級数は ∞ となるから元に戻つて再考しなければならぬ。然るに $x=1$ である時は $\det(I - \mathbf{Q}) = 0$ であるから $(I - \mathbf{Q})^{-1}$ が存在する。かゝる時は (15) の求和は遂行出来て

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left[N \left\{ \text{spur} \mathbf{VF} \right. \right. \\ \left. \left. + \text{spur} \mathbf{VF} \mathbf{Q} (I - \mathbf{Q})^{-1} + \text{conj.} \right\} \right. \\ \left. + \text{spur} \mathbf{VF} (\mathbf{Q}^{N+1} - \mathbf{Q})(I - \mathbf{Q})^{-2} \right. \\ \left. + \text{conj.} \right] \quad (16)$$

となる。但し

$$\{(I - \mathbf{Q})^{-1}\}_{st} = \frac{M_{ts}}{\det(I - \mathbf{Q})} \quad (17)$$

で M_{ts} は $\det(I - \mathbf{Q})$ の ts 元素の餘因数である。(16) の中 N のかゝつた項が散漫散乱の主な項で後の項が高次の項である。高次の項は (9) の \mathbf{P} の特別な値に対し Laue 函数を與え、又 $N=10$ 位の小なる時には無視出来ないことは後述の通り

4) 他論文の式は [] でかこむ。

である。

§ 3 P, V, \emptyset 行列について

(9) の P 行列の元素は此の統計方法の性質上

$$\left. \begin{aligned} \sum_{t=1}^R (P^n)_{st} &= 1 \quad s=1, 2, \dots, R, \\ \sum_{s=1}^R f_s (P^n)_{st} &= f_t \quad t=1, 2, \dots, R, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

となる。この合計 $2R$ 項の関係式の中 1 つは (4) を用いることによつて自動的に導かれる。従つて一般に R^2 項の P_{st} 元素中独立なのは $(R-1)^2$ 項である。

又 (18) の関係はすべての元素が 1 である M_0 行列を用いると次々

$$P^n M_0 = M_0, \quad M_0 F P^n = M_0 F \quad (19)$$

なる行列関係に含まれる。此の関係は第 2 報以下に於て有用に使用される。

又 V_s はその前後にくる層の種類により変化するとした方が一般的でよいわけであるが、此の爲には V_s 自体又一つの行列で表はすことになり複雑になるから V_s はその前後の層の種類に対し不变とした。

従つて V_s の厚さに対応する φ_s も又不变とした。又 \emptyset が (9) の如き対角行列で表はされる爲には各層の原点は我々の層の底か又は底より一定の高さの所にとらねばならぬ。Hendricks-Teller はその論文の § 3 § 4 に於て層の原点を中心にして $\varphi^{(st)} = \varphi^{(s)} + \varphi^{(t)}$ としたが彼らの $V^{(s)}$, $\varphi^{(s)}$ を我々の V_s , φ_s と

$$\varphi_s = 2\varphi^{(s)}, \quad V_s = V^{(s)} \exp(i\varphi^{(s)}) \quad (20)$$

の関係をつければ全く同じことになる。従つて \emptyset は (9) の対角行列として充分である。

§ 4 層形成の影響度 S

V_s の次に V_t が来る確率が V_s を含めて前の S 枚の層の種類に影響される場合層形成の影響度が S であると定義する。⁵⁾ 従つて (15)(16) の一式は $S=1$ に対するものである。 $S=0$ とは V_s

5) Jagodzinski (は之を "Reichweite" S と云つてゐる。

の次に V_t が来る確率が V_s の種類に依らないことであるから、 V_t 自身が任意の第 q 層に見出す確率 f_t によつて V_s につながると考えればよい。従つて $P_{st} = f_t$ なる故この時の P を P_0 とせば前節の M_0 を使つて

$$P_0 = M_0 F \quad (21)$$

となる。即ち (15) は $S=0$ の場合にも使用出来る。 $S \geq 2$ の場合にも第 2 報に示す如く V 行列のとり方を適当にとることによりやはり (15) を使うことが出来る。即ち (15) は S が任意の場合に使い得る一般式である。

§ 5 $S=0$ の場合

此の場合前節に述べた如く P は (21) の P_0 になるから (4) により直ちに

$$P_0^n = P_0 \quad (22)$$

を得る。今

$$G = \text{spur } F \emptyset = \sum_{s=1}^R f_s \exp(-i\varphi_s) \quad (23)$$

とおくことにより $Q^n = G^{n-1} Q$ なることが計算され更に又

$$V = \sum_{s=1}^R f_s V_s, \quad \bar{V} \varphi = \sum_{s=1}^R f_s V_s \exp(-i\varphi_s) \quad (24)$$

とおくことにより (15) は次の如くなる。

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \bar{V}^2 + \bar{V}^* \bar{V} \varphi \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) G^{n-1} + \text{conj.} \right\} \quad (25)$$

$$= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N (\bar{V}^2 + \frac{\bar{V}^* \bar{V} \varphi}{1-G}) + \frac{\bar{V} \bar{V}^* \varphi^*}{1-G^*} + \frac{\bar{V}^* \bar{V} \varphi (G^N - 1)}{(1-G)^2} + \frac{\bar{V} \bar{V}^* \varphi^* (G^{N*} - 1)}{(1-G^*)^2} \right\} \quad (26)$$

(26) の中 N のかゝつた項は Hendricks-Teller の (20) と同じで後の 2 項が高次の項である。 (20) に於て彼等の使つた C , $\bar{\varphi}$ は我々の (20) 式で換算すると

$$\left. \begin{aligned} C^2 &= GG^*, \quad 2C \cos \bar{\varphi} = G + G^*, \\ 2iC \sin \bar{\varphi} &= G^* - G \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

となる。

(26) の分母が 0 になる所の γ を Γ とせば之は

(3) より

$$\begin{cases} \varphi_s = 2\pi m_s \\ \zeta_s \Gamma = m_s \end{cases} \quad m_s: \text{整数} \quad s=1, 2, \dots, R \quad (28)$$

がすべての s について成立する時のみである。此の場合

$$G = G^* = 1 \quad \bar{V}\varphi = \bar{V}$$

となるから(25)より

$$I(\Gamma) = N^2 \bar{V} \bar{V}^* + N (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*) \quad (29)$$

となる。之を(26)の $\gamma \rightarrow \Gamma$ の極限値として求めると第1項のみでは

$$\lim_{r \rightarrow r} N \left(\bar{V}^2 + \frac{\bar{V}^* \bar{V} \varphi}{1-G} + \frac{\bar{V} \bar{V}^* \varphi^*}{1-G^*} \right) = N \left\{ \bar{V}^2 + \frac{\bar{V} \bar{V}^* \zeta^2 - \zeta (\bar{V} \bar{V}^* \zeta + V^* V \zeta)}{\zeta^2} \right\} \quad (30)$$

$$\text{但し } \zeta = \sum_{s=1}^R f_s \zeta_s, \quad \zeta^2 = \sum_{s=1}^R f_s \zeta_s^2,$$

$$\bar{V} \zeta = \sum_{s=1}^R f_s V_s \zeta_s \quad (31)$$

となり一般に有限の小さい値になるが高次迄入れると(29)と一致す。

$S=0$ で且すべての φ_s が等しく

$$\varphi_s = \varphi \therefore \zeta_s = \zeta \quad s=1, 2, \dots, R$$

なる場合は $|\zeta| = \zeta$ とせば γ が整数の所は対応する正常格子の Laue 点の現はれるべき所である。此の場合 (23)(24) は

$$G = \exp(-i\varphi), \quad \bar{V}\varphi = \bar{V} \exp(-i\varphi),$$

となり(26)に代入すると

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ \bar{V} \bar{V}^* \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + N (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*) \right\} \quad (32)$$

となる。即ち(26)の高次の項より平均の構造因子 \bar{V} をもつた Laue 函数が、散漫散乱の項 $N (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*)$ と同時に得られる。

Hendricks-Teller の[11]式に現はれる U は我々の \bar{V} と全く同じで、且彼等の用いた I_{UV}, I_{UW}, I_{WW} は彼等の[11]を用いて換算すると

$$NI_{UV} = \bar{V} \bar{V}^* \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma}, \quad NI_{UW} = 0$$

$$NI_{WW} = N (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*)$$

となり(32)と一致す。

此の様に単位胞の大きさが全く等しい場合で且 $S=0$ の場合は、不整が二次元的又は三次元的に起つても一次元の場合と同様にして

$$I_2 = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \left\{ \bar{V} \bar{V}^* \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + MN (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*) \right\} \quad (33)$$

$$I_3 = \bar{V} \bar{V}^* \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + LMN (\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*) \quad (34)$$

が得られる。

$S=0$ で且すべての V_s が等しく

$$V_s = V \quad s=1, 2, \dots, R$$

なる場合は一般には考えられないが、鉱物粘土等に見られる如く同じ層の所々の間に水の層が入る様な場合水の散亂能が弱くて無視される時には近似的にあり得る。此の場合(5)(24)は

$$\bar{V}^2 = VV^*, \quad \bar{V} = V, \quad \bar{V}\varphi = VG \quad (35)$$

となり従つて(25)(26)は

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} VV^* \left\{ N + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) G^n + \text{conj.} \right\} \quad (36)$$

$$= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} VV^* \left\{ N \frac{1 - GG^*}{1 - (G+G^*) + GG^*} + \frac{G^{N+1} - G}{(1-G)^2} + \frac{G^{N+1} - G^*}{(1-G^*)^2} \right\} \quad (37)$$

となる。(37)の中の N か $N-1$ の項は Hendricks-Teller の§2 の最後の式と全く同じで彼等の用いた $c, \bar{\varphi}$ は(27)と同様である。⁶⁾

彼等は特に $R=2, f_1=f_2=\frac{1}{2}$ の場合を計算して[6]式を得ているが当然(37)の第1項より求められる。その際[6]の吟味として分母の 0 となる(28)の如き $\gamma \rightarrow \Gamma$ の極限値は 0 と云つてゐるが(30)に(35)の関係を入れて分る如く(37)の第1

6) Hendricks-Teller は此の §2 に於ては $\varphi^{(st)} = \varphi^{(s)} + \varphi^{(t)}$ の如き φ を用ひないで我々と同じ φ_s を使つてゐる。

項のみでは $N VV^*(\zeta^2 - \zeta^{-2})/\zeta^2$ となり⁷⁾ のでなく非常に小さい値である。(37)の高次の項迄全部を考えて始めて(29)に(35)を入れた、又は(36)より直接求められる正しい値 $N^2 VV^*$ と一致す。

§6 Wilson²⁾-Jagodzinski³⁾ の方法

との関係

Wilson²⁾ 及 Jagodzinski³⁾ の一般式は一次元の場合

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \sum_{n=-(N-1)}^{N-1} (N-|n|) S_j S_{j+n} e^{in\varphi} \quad (38)$$

であつた。ここで $S_j S_{j+n}$ は n 枚離れた二枚の層の平均強度である。但しその具体的な内容についてはそれぞれの場合に求めて一般的に與えていない。之を我々の(15)と対応させる爲には先づすべての φ_s が等しく $\varphi_s = \varphi$ であるから(15)は

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}^n + \text{conj.} \right\} \quad (39)$$

となる。そこで $S_j S_{j+n}$ の一般的な内容として

$$\text{spur}(\mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}^n)^* = \overline{S_j S_{j+n}} \quad (40)$$

とおけば

$$\text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}^n = \overline{S_j S_{j-n}}, \quad \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} = \overline{S_j S_j} \quad (41)$$

となるから之等を(39)に入れると(38)が得られる。

Jagodzinski³⁾ の第1報によれば $S=0$ の場合

$$\overline{S_j S_{j+n}} = \overline{V} \overline{V}^*, \quad \overline{S_j S_j} = \overline{V}^2$$

であり(40)、(41)の正しいことが分る。従つて彼の(2)式は我々の(32)と全く同じである。

$S=1, 2, 3$ 等についての(40)、(41)の妥当性については夫々の場所に於て今後吟味する。

§7 $S=1$ の場合

此の場合の一般式は既述の(15)又は(16)で再録すれば

7) 彼等の例 $\zeta_1 = 10\text{Å}$, $\zeta_2 = 13\text{Å}$ では $VV^* \left(\frac{3}{23} \right)^2$ となる。

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{Q}^n + \text{conj.} \right\} \quad (15)$$

$$= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left[N \left\{ \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} + \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{Q} (I - \mathbf{Q})^{-1} + \text{conj.} \right\} + \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} (Q^{N+1} - Q)(I - Q)^{-1} + \text{conj.} \right] \quad (16)$$

である。之は又その時々の問題によつては

$$\mathbf{p}_{st} = f_t (1 + p_{st}) \quad (42)$$

として表はす方が便利なことがある。即ち之は $\mathbf{p}_{st} = 0$ が $S=0$ に対応することは §4 より明かである。今 \mathbf{p}_{st} を元素とする R 行 R 列の行列を \mathbf{P} とせば(42)は(21)を考えれば

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + (\mathbf{p} \mathbf{F}) \quad (43)$$

なることである。此の時(18)は夫々 $n=1$ に対し

$$\sum_{t=1}^R f_t p_{st} = 0, \quad \sum_{s=1}^R f_s p_{st} = 0 \quad s, t = 1, 2, \dots, R \quad (44)'$$

になる。故に(22)と(44)'の関係と之より出る \mathbf{P}_0 , $\mathbf{p} \mathbf{F} = \mathbf{p} \mathbf{F} \mathbf{P}_0 = 0$ の関係より数学的帰納法によりを得る。此の関係により(18)は一般に夫々

$$\mathbf{P}^n = \mathbf{P}_0 + (\mathbf{p} \mathbf{F})^n \quad (44)$$

$$\sum_{t=1}^R \{(\mathbf{p} \mathbf{F})^n\}_{st} = 0, \quad \sum_{s=1}^R f_s \{(\mathbf{p} \mathbf{F})^n\}_{st} = 0 \\ s, t = 1, 2, \dots, R \quad (45)$$

となる。従つて今

$$\mathbf{q} = \emptyset \mathbf{p} \mathbf{F} \quad (46)$$

とおけば(45)を(15)に代入すると \mathbf{P}_0 に相当する方は(25)(26)であるから

$$I = \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \overline{V^2} + \overline{V^* V \varphi} \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) G^{n-1} + \text{conj.} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} q^n + \text{conj.} \right\} \quad (47)$$

$$= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ N \left(\overline{V^2} + \frac{\overline{V^* V \varphi}}{1-G} + \frac{\overline{V V^* \varphi^*}}{1-G^*} \right) + \frac{\overline{V^* V \varphi} (G^N - 1)}{(1-G)^2} + \frac{\overline{V V^* \varphi^*} (G^{*N} - 1)}{(1-G^*)^2} \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } \mathbf{V} \mathbf{F} q^n + \text{conj.} \right\} \quad (48)$$

となり、 $S=0$ の部分と $S=1$ の影響を分離する

ことが出来る。

$S=1$ で且すべての φ_s が等しく $\varphi_s = \varphi$ なる時は(15)は

$$\begin{aligned} I &= \frac{\sin^2 \pi L \alpha \sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \alpha \sin^2 \pi \beta} \left\{ N \operatorname{spur} \mathbf{V} \mathbf{F} + \sum_{n=1}^{N-1} \right. \\ &\quad \left. (N-n) \exp(-in\varphi) \operatorname{spur} \mathbf{V} \mathbf{F} \mathbf{P}^n \right. \\ &\quad \left. + \text{conj.} \right\} \end{aligned} \quad (49)$$

となる。此の場合は(18)の為 $\det(\mathbf{I} - \mathbf{P}) = 0$ が常に成立するから $(\mathbf{I} - \mathbf{P})^{-1}$ は存在しない。故に(16)の型にするには $(\mathbf{I} - \mathbf{Q})^{-1}$ で計算しなければならぬ。上記の φ を使うと(32)により

$$\begin{aligned} I &= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ \bar{V} \bar{V}^* \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} \right. \\ &\quad \left. + N(\bar{V}^2 - \bar{V} \bar{V}^*) + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \exp \right. \\ &\quad \left. (-in\varphi) \operatorname{spur} \mathbf{V} \mathbf{F} (\mathbf{P} \mathbf{F})^n + \text{conj.} \right\} \end{aligned} \quad (50)$$

となる。

更に特に $R=2$ の場合は(44)'の為一つのパラメータ a を用いて \mathbf{p}, \mathbf{P} は

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \begin{pmatrix} a & ab \\ -ab & ab^2 \end{pmatrix} \\ \mathbf{P} &= \begin{pmatrix} f_1(1+a) & f_2(1-ab) \\ f_1(1-ab) & f_2(1+ab^2) \end{pmatrix}, b = \frac{f_1}{f_2} \end{aligned} \quad (51)$$

と表はされる。数学的帰納法により

$$\begin{aligned} (\mathbf{P} \mathbf{F})^n &= \begin{pmatrix} f_1 a^n b^{n-1} & -f_2 a^n b^n \\ -f_1 a^n b^n & f_2 a^n b^{n+1} \end{pmatrix} \\ \mathbf{P}^n &= \begin{pmatrix} f_1(1+a^n b^{n-1}) & f_2(1-a^n b^n) \\ f_1(1-a^n b^n) & f_2(1+a^n b^{n+1}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (52)$$

を得。之らの関係より(50)は

$$\begin{aligned} I &= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \left\{ (f_1 V_1 + f_2 V_2) \right. \\ &\quad \left. (f_1 V_1^* + f_2 V_2^*) \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + f_1 f_2 (V_1 \right. \\ &\quad \left. - V_2)(V_1^* - V_2^*) \left(N \frac{1-a^2 b^2}{D} + \frac{2abH}{D^2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} D &= 1 - 2abc \cos \varphi + a^2 b^2 \\ H &= 2ab - (1+a^2 b^2) \cos \varphi + (ab)^N \\ &\quad \left. \left\{ \cos(N+1)\varphi - 2abc \cos N \varphi + a^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. b^2 \cos(N-1)\varphi \right\} \right\} \end{aligned} \quad (54)$$

となる。 $D=0$ なる場合は

$$ab=1 \text{ 且 } \varphi = 2m\pi \therefore \gamma = m \quad m: \text{整数}$$

なる場合で之は(51)より $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 10 \\ 01 \end{pmatrix}$ なることである。即ち V_1 のみの正常格子と V_2 のみの正常格子が $f_1:f_2$ の割合で入つた混合結晶の場合である。(但し何れも同じ φ が使えると假定している) (53)で $ab=1$ として $\gamma \rightarrow m$ の極限をとれば

$$\begin{aligned} I &= (f_1 V_1 V_1^* + f_2 V_2 V_2^*) \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} \\ &\rightarrow (f_1 V_1 V_1^* + f_2 V_2 V_2^*) N^2 \end{aligned} \quad (55)$$

となり構造より直接予期される結果と一致す。

§8 一次元 AB 合金

一次元の AB 合金の場合はその不整の有無に拘らず一般に(53)で $f_1=f_2=\frac{1}{2} \therefore b=1$ とせばよく

$$\begin{aligned} I &= \frac{\sin^2 \pi L \alpha}{\sin^2 \pi \alpha} \frac{\sin^2 \pi M \beta}{\sin^2 \pi \beta} \\ &\quad \left\{ \frac{(V_1 + V_2)(V_1^* + V_2^*)}{4} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(V_1 - V_2)(V_1^* - V_2^*)}{4} \left(N \frac{1-a^2}{D_1} + \frac{2aH_1}{D_1^2} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_1 &= 1 - 2a \cos \varphi + a^2, \quad H_1 = 2a - (1+a^2) \\ &\cos \varphi + a^N \{ \cos(N+1)\varphi - 2a \cos N \varphi + a^2 \\ &\cos(N-1)\varphi \} \end{aligned} \quad (56)$$

となる。此の中 $(1-a^2)/D_1$ の項は $a=4A$ とせば Hendricks-Teller の(23)と一致する。 a の特別な値につき吟味する。

i) $a=1 \therefore \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 10 \\ 01 \end{pmatrix}$ 即ち前節の最後の場合で合金を作る元の金属のみの混合物で(56)又は(55)より

$$I = \frac{V_1 V_1^* + V_2 V_2^*}{2} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma}$$

である。(但し元の金属も同じ φ であることを假定している。)

ii) $a=0 \therefore \mathbf{P} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 11 \\ 11 \end{pmatrix}$ 即ち $S=0$ 無秩序の合金の場合で(56)より

$$I = \frac{(V_1 + V_2)(V_1^* + V_2^*)}{4} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + \frac{(V_1 - V_2)(V_1^* - V_2^*)}{4} N \quad (57)$$

となり(32)で $R=2$, $f_1=f_2=\frac{1}{2}$ とした場合と一致するのは当然である。

iii) $a=-1 \therefore P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ 即ち V_1 と V_2 が交互にくる規則格子である。(56)を計算すると

$$I = \frac{(V_1 + V_2)(V_1^* + V_2^*)}{4} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + \frac{(V_1 - V_2)(V_1^* - V_2^*)}{4} \frac{\sin^2 \pi N(\gamma + \frac{1}{2})}{\sin^2 \pi(\gamma + \frac{1}{2})} \quad (58)$$

$$= \{(V_1 V_1^* + V_2 V_2^*) + (V_1 V_2^* + V_1^* V_2)\}$$

$$\cos 2\pi \gamma\} \frac{\sin^2 \frac{N}{2}(2\gamma)}{\sin^2 \pi(2\gamma)} \quad (59)$$

となる。

(57)と(58)を比べると AB 合金の無秩序の時は(57)で γ が整数の時の Laue 点が現はれるが、規則格子になると(58)の前半は(57)と同じく γ 整数の所に Laue 点が現はれ更に後半の γ の半整数の所にも Laue 点が現はれる。即ち(58)の後半は超格子線に対応するものである。

又(58)を N を偶数とした場合(59)の形になるのは ABAB…と BABA…の二つの規則格子の混合物に対応することを示すものである。即ち層の厚さは倍となり層の数が $\frac{N}{2}$ となつて { } の構造因子をもつ通常の Laue 函数である。

尙 ii) の場合で今迄の議論では coherent な一つの微結晶の内部構造として極めて僅かではあるが AA…A, BB…B の如き合金を作る母体の金属も計算に入つてゐるわけである。又此の様な極端な場合でなくとも A, B の比が 1:1 からずれたものが相当入つてゐることになる。故に今比較

の爲 coherent な一微結晶内では必ず A, B が 1:1 と同数あるがその重り方が無秩序である場合を計算しよう。此の場合(6)に対応する I_s の部分は V_1 と V_2 が大きさ $\frac{N}{2}$ 節づつあるから

$$I_s = \frac{N}{2} (V_1 V_1^* + V_2 V_2^*)$$

となる。(14)の I_c に対応する部分は、 n 枚隔てて両端が何れも V_1 であるか又は V_2 である場合は第 q 層と第 p 層以外の残りの $(N-2)$ 節の層に V_1 又は V_2 が $(\frac{N}{2}-2)$ 節入れればよいからその確率 A_n^{11} 又は A_n^{22} は

$$A_n^{11} = A_n^{22} = \frac{\frac{N-2}{2} C_{\frac{N}{2}-2}}{N C_{\frac{N}{2}}} = \frac{1}{4} \frac{N-2}{N-1}$$

となる。又同様にして第 q , p 層が V_1 , V_2 又は V_2 , V_1 である確率 A_n^{12} 又は A_n^{21} は

$$A_n^{12} = A_n^{21} = \frac{\frac{N-2}{2} C_{\frac{N}{2}-1}}{N C_{\frac{N}{2}}} = \frac{1}{4} \frac{N}{N-1}$$

となる。従つて

$$I_c = A_n^{11} (V_1 V_1^* + V_2 V_2^*) \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \exp(-in\varphi) + \text{conj.} + A_n^{12} (V_1 V_2^* + V_2 V_1^*) \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \exp(-in\varphi) + \text{conj.}$$

となり結局 I として

$$I = \left\{ \frac{(V_1 + V_2)(V_1^* + V_2^*)}{4} - \frac{(V_1 - V_2)(V_1^* - V_2^*)}{4(N-1)} \right\} \frac{\sin^2 \pi N \gamma}{\sin^2 \pi \gamma} + \frac{(V_1 - V_2)(V_1^* - V_2^*)}{4} \frac{N}{N-1}$$

を得る。此の式は $N \gg 1$ として 1 を省略すると(57)と一致するから前の様な取扱で充分である。

§9 S=1 なる場合の Wilson-

Jagodzinski の方法との関係

Wilson²⁾ の[11]式, Jagodzinski³⁾ の第 1 報

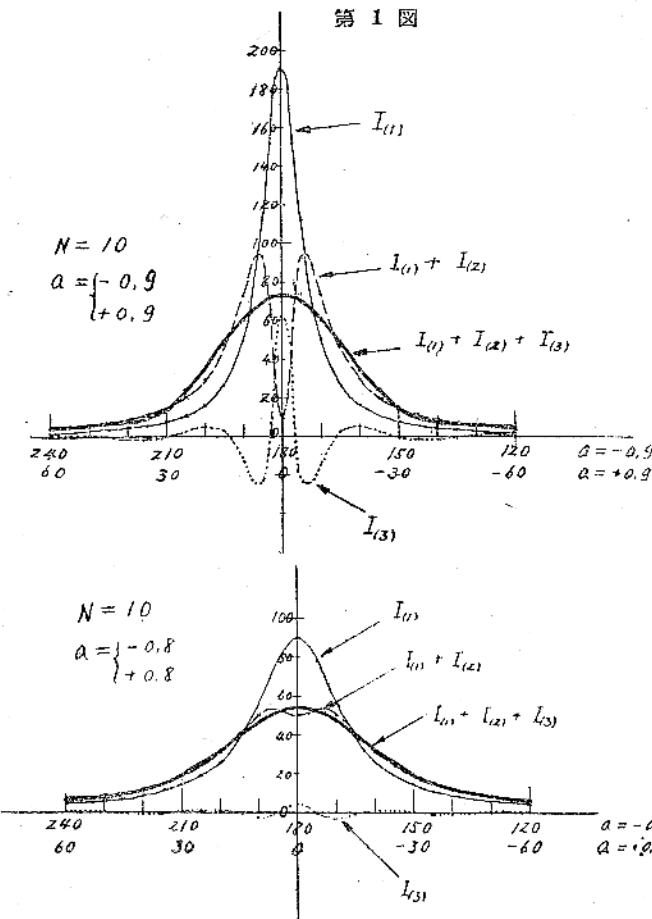
の(5)式と(6)式の間の式及び(9)式等から分る如く、 $S=1$ の場合の彼等の $\overline{S_j S_{j+n}^*}$ は

$$\overline{S_j S_{j+n}^*} = \sum_{s=1}^R f_s V_s (V_s^* P_n + \frac{1-P_n}{R-1} \sum_{t=1}^R V_t^*)$$

$$(60)$$

である。こゝに P_n は第 j 層と第 $(j+n)$ 層が同種の層でつながる確率で且第 j 層の種類如何に拘らず同じ P_n であるとした。且又第 $(j+n)$ 層が第 j 層と異種である確率をどの異種に対しても同一で $\frac{1-P_n}{R-1}$ であるとした。即ち之は P^n 行列の元素で表はすと

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{P}^n)_{ss} &= P_n \quad s=1, 2, \dots, R \\ (\mathbf{P}^n)_{st} &= \frac{1-P_n}{R-1}, \quad s \neq t, \quad s=1, 2, \dots, R \\ t &= 1, 2, \dots, R \end{aligned} \right\} \quad (61)$$



なる特別の場合である。此の(61)の関係を(40)に入れると簡単に(60)の関係が得られる。此の(61)の関係は例えば第3報で取扱う稠密充填の場合にのみ一般に許される。

即ち彼等の $\overline{S_j S_{j+n}^*}$ の一般的な内容として(40)(41)が妥当なことは $S=1$ の(61)の場合に於ても明かになつた。彼らは此の P_n に対する遞差方程式を $S=1, 2, 3$ に対して求めているが之については第3報に於て $S=S$ の任意の場合の 2^{S-2} 程の連立遞差方程式から求められる。

§10 N の小なる場合

(16)から分る如く N のかゝつた散漫散乱の主な項とその後の高次の項は、 N が大なる間は N について 1 衍異なるから問題にならないが、 $N=10$ 位の小なる値になると高次の項は相当影響がある様

に思はれる。此の事を簡単な場合についてあたつて見よう。

例えは $\varphi_s = \varphi, R=2, f_1=f_2 = \frac{1}{2}$ の(56)の場合につき計算する。今必要な部分のみとり出して

$$\begin{aligned} I_{(1)} &= N \frac{1-a^2}{D_1} = \frac{N(1-a^2)}{1-2a\cos\varphi+a^2} \\ I_{(2)} &= \frac{2a\{2a-(1+a^2)\cos\varphi\}}{(1-2a\cos\varphi+a^2)^2} \\ I_{(3)} &= \frac{2aa^N \{\cos(N+1)\varphi - 2a\cos N\varphi + a^2 \cos(N-1)\varphi\}}{(1-2a\cos\varphi+a^2)^2} \end{aligned} \quad (62)$$

とおき且 $N=10$ $a=-0.8, -0.9$ として之らを計算すると $\varphi=\pi, r=\frac{1}{2}$ の近くで第1図の如くなる。此の附近では(56)の第1項の Laue 函数は小さい値であるから問題にしなくてよい。即ち第1図の細線は $I_{(1)}$ を表はし破線は $(I_{(1)}+I_{(2)})$ を表はし点線は $I_{(3)}$ を表はし太線は $(I_{(1)}+I_{(2)}+I_{(3)})$ を表はす、即ち

此の曲線より分る如く $I_{(1)}$ のみでは相当强度が異なる。又 $a=0.8, 0.9$ では $\varphi=0, \gamma=$ 整数の附近で此の様な曲線になる。勿論此の附近では(56)の第1項の Laue 函数の部分が $N^2=100$ として更に加はるわけである。従つて $(V_1+V_2)(V_1^*+V_2^*)$ と $(V_1-V_2)(V_1^*-V_2^*)$ の比によつて異なるが散漫散乱の項も相当の割合で入るから見かけ上 Laue 函数にかかる構造因子 (V_1+V_2) に変化を與える様な結果になる。

即ち N が小となれば高次の項も充分考慮しなければならない。

§11 総 括

一次元不整格子による X 線回折線の強度変化及び散漫散乱についての一般式を Hendricks-Teller¹⁾ による行列の方法によつて層の数 N が有限の場合につき求めた((15), (16))。その際現はれる層のつづく確率を示す P 行列の元素については(18)の関係があつて之を行列で表はすと(19)となる。 (15), (16) 式を N で割つて $N \rightarrow \infty$ とせば Hendricks-Teller の[29]式と一致す。但しその際彼等の $\varphi^{(s)}, V^{(s)}$ は (20) の関係により我々の φ_s, V_s と関係づけられる。層形成の影響度 S が 0 及び 1 の時が計算された。 $S=0$ の一般式は(23), (24) で定義された $G, \bar{V}, \bar{V}\varphi$ を用いて (25), (26) となる。 (26) 中 N のかゝつた項は (27) の換算により Hendricks-Teller の[20]式と同じである。 (26) の分母が 0 になるのは (28) の場合で (25) より (29) を得。之を (26) で $\gamma \rightarrow \Gamma$ の極限値として求めると N のかゝつた項だけでは (30) となり一般に弱いが (26) 全部で極限をとると (29) と一致す。 $S=0$ で且 $\varphi_s=\varphi$ なる場合は (32) となる。尚 $S=0$ の場合は同様にして二次元、三次元不整格子に対し (33), (34) が得られる。 $S=0$ で $V_s=V$ なる場合は (36), (37) になり (36) の N のかゝつた項は (27) の換算により Hendricks-Teller の §2 の最後の式と一致す。

$S=1$ の一般式は(15), (16)自身である。問題によつては P として (42), (43) の p を用うれば (47), (48) となり $S=0$ と $S=1$ の部分を分離することが出来る。 $S=1$ で $\varphi_s=\varphi$ の時は (49) となる。更に特に $R=2$ の場合は (53), (54) となる。その例として一次元 AB 合金に対しては (56) となり無秩序では (57), 規則格子では (58), (59) となり超格子線が現はれる。

Wilson²⁾-Jagodzinski³⁾ の一般式(38)に於ける $S_J S_{J+n}^*$ はその一般的な内容として (40), (41) における我々の式と一致す。彼等が $S=1$ に対し $S_J S_{J+n}^*$ に與えた内容 (60) は、 P として (61) の特別な値をとつた時 (40) より計算される。此の様な場合は稠密充填に對してのみ一般式となり得る。彼等が使つた P_n に対する $S=2.3$ の場合に出てくる遞差方程式は、 $S=S$ の任意の場合に於ける 2^{S-2} 項の連立遞差方程式の一般式から導かれるることは第3報に於て述べられる。

又 $S=S$ の任意の場合に於ても V, P 行列元素を適当にとることによつて (15), (16) 式が一般に使用されることとは第2報に於て述べられる。

尚 $N=10$ 位の小なる時は高次の項が相当の値をとることが、 $R=2, \varphi_s=\varphi, f_1=f_2=\frac{1}{2}$ の (56) の式を例として (62) の如き各成分につき計算された第1図によつて明かである。

以上の結果散漫散乱のみの一般的傾向を見る爲だけでは (16) の N のかゝつた項だけ即ち Hendricks-Teller の[29]だけで充分であるが、 Laue 点との相対的関係又は正常格子よりの僅かなずれの不整又は分母が 0 になる様な特別な点の附近等の強度の吟味には高次の項が必要となる。特に N が小なる時は常に高次の項が必要である。又高次の項を残すことにより正常格子の場合も P の特別な値として含まれるから都合がよい。最後に有益な討論をして頂いた田口氏に感謝の意を表す。

[総合報告]

高分解能の電子回折装置について*

(最近の電子顕微鏡による回折現象の研究)

名古屋大学理学部 上田 良二

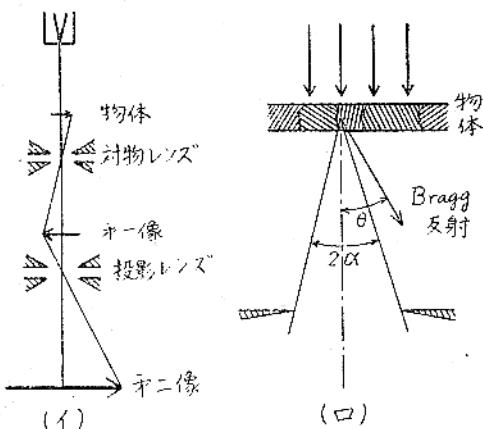
まえがき

本論に入る前に標題について一言お断りしたいと思う。標題の名前は便宜的なもので、こゝに述べようとする装置は單に従来の電子回折装置の分解能を高めただけのものではない。むしろ副題の方がこの報告の内容にぴたりと合つてゐる。標題の装置は回折現象の研究の便宜を考慮して設計した電子顕微鏡である。その様なわけで、この話も電子顕微鏡の側から進める事にする。

§1 電子顕微鏡写真のコントラスト

回折の効果

電子線を用いた超顕微鏡——その分解能は約20Åに達する——はドイツで生れ、又ドイツで完成された(1938~1940年)。その構造は良く知られて居るように(第1図)物体を電子線で照射し、電磁型又は静電型の対物レンズで拡大像を作り、更に又その像を投影レンズで拡大するものである。



第1図

* 1950年10月31日、日本結晶学会に於ける講演の草稿に加筆したもの。

こゝで一回の拡大率を100倍とすると一万倍の像が得られるわけである。

先づ最初は誰でも拡大率だけを問題にするであろうが、次には像の明るさ、即ちコントラストの事も考えなくてはならない。簡単に考えれば、明るさは電子線の通過した物体の厚さ、又はそれに對応する重さできまるであろう。物体が非晶質の場合、この考え方で大した間違はない。然し物体が結晶体の場合は話が、それ程簡単でない。例えば Photo.1 は厚さが大体一樣と考えられる多結晶質のステレオ写真の一対であるが、或る区域が他の区域に比べて甚だしく暗く見える。しかもその暗さはステレオ写真の相手方を見ればわかるように、僅かの傾きの変化ではげしく変化する。このような明るさの異常は 1940 年頃から注意され、Bragg 反射¹⁾によつて説明された。この様な現象は像の明るさから物体の厚さを簡単に知ろうとする人等には極めて迷惑な事であるが、これを有効に使つて行けば、電子顕微鏡が結晶体研究の道具として、今迄よりは廣い道を発見するのである。*

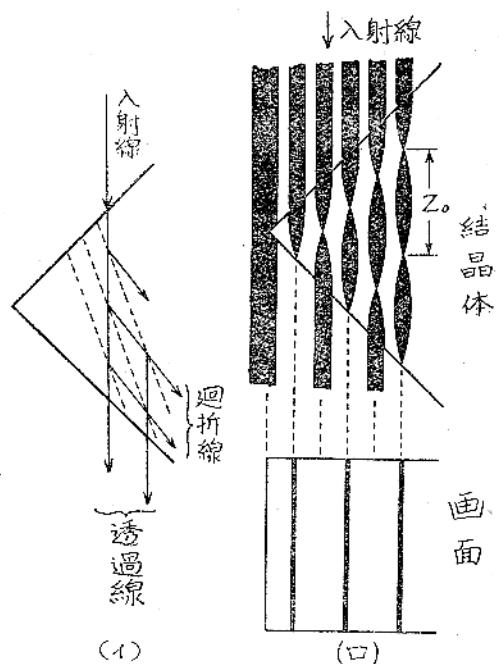
この現象の説明には、電子顕微鏡の対物レンズについて述べなければならぬ。一般に電子レンズと云うものは避ける事の出来ない球面収差を作つて居るため、分解能を高めるには対物レンズの開き角(第1図(ロ)の 2α)を小さくしなくてはならない。その角は $3 \times 10^{-3} \text{ rad} = 10'$ の程度で、電子線の Bragg 角 θ に比べて甚だ小さく、第1図(ロ)に示すように Bragg 反射を起した波は開

* 最近用ひられた位相差顕微鏡のコントラストも之と相似した所がある。

き角の外に出てしまう。従つて透過波だけで像が作られるから、Bragg 反射を起して居る物体の部分は他の部分に比べて異常に暗くなるのである。

以上の説明では簡単のために入射電子線を平行と考えたが、電子顕微鏡発達の初期に於ては照射の強度を充分大きくするために、物体と電子源の間にコンデンサーレンズを置いて物体を収斂電子線で照射しなければならなかつた。そのためこの様な効果もあまり目立つたものでなかつたが、照射系が次第に改善され、殆ど平行な照射で充分な強度が得られるようになると、この効果は甚だ驚くべきものとなつて現れた。Photo. 2 はその一例である。これは厚さがほど一様なアルミニウムの薄片によるものであるが、奇妙な黒線が見られる。その説明も先の場合と同様である。即ち薄片が彎曲してゐるために、或る網平面に対する Bragg 條件が成る曲線の上だけで満足され、図に見られる黒線が現れる。黒線が多数現れて居るのは網平面が多数あるからで、各々の黒線に対応する網平面の指數が附け得るわけである。従つて若しこれらの指數が決定出来れば、薄片の彎曲の状態が知られる事になる。電磁型の顕微鏡でこの指數をきめるのは困難であるが、後に述べるシャドウマイクロスコープならば簡単にきめられる。

電子顕微鏡写真に現れるこの様な模様で更に興味深いものに Photo. 3 の如きものがある。これは MgO の煙（微小な立方体結晶）によるものであるが、特定な方向から照射されるとこのような縞が現れる。先の場合の縞は一定の傾きに対して現れたがこの縞は一定の厚さに対して現れる。これも Bragg 反射による事は照射の方向を変えれば消える事から明らかであるが、説明は前述の場合程簡単でない¹⁾。この場合、結晶は完全で彎曲がないと考えられ、Bragg 條件は或る一つの網平面に対し、結晶全体で満足される。第2図はこ



第 2 図

の縞の現れる理由を模型的に示したものである。即ち同図(a)に示した如く Bragg 反射が起ると入射線は結晶体中を通過する間に、次第に弱くなり、反射は次第に強くなる。所が結晶が完全な場合には、反射線は再び同じ網平面の逆の側で反射されて入射線の方向に反って来る。従つて或る厚さの所では透過線が非常に弱くなるが、その倍の厚さの所では若し吸收がなければ入射線と同じ強さを持つて居る。厚さを更に増した場合には同様な事が繰返されるので、回折線を無視すれば同図(b)に示すように縞を生ずるわけである。この問題を正確に取扱うのは面倒な事であるが、波のうなりの周期 Z_0 は網平面の反射能が大きい程小さくなる事が想像されるであろう。実際回折の動力学的理論によると網平面の反射能に対応する構造因数から Z_0 が計算され、その値は低次の反射で 200A 位に出る。従つて縞の間隔の測定は結晶の厚さ、又は構造因数の決定に役立つ。

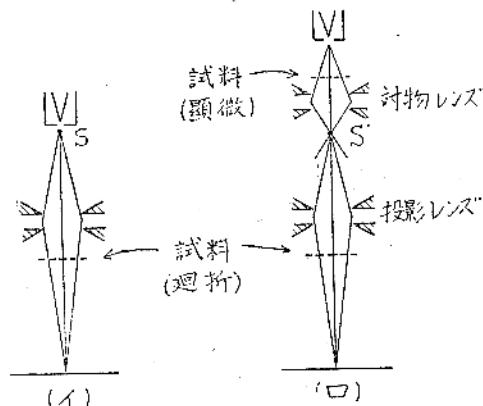
最近日立製作所中央研究所の光石及び長崎¹⁾は更に又別の型の干渉縞を発見して居る。

話は甚だ大ざっぱであるが、之等の現象を詳細に研究すれば、電子顯微鏡の普通の機能では知り得なかつた結晶の状態が明らかになるであろう。

電子顯微鏡は戦前ドイツで発達したが、戰時中アメリカでも普及し、上記の様な現象の観察を通じて、電子顯微鏡の研究者が電子廻折にも深い理解を持つようになつたのであろう。そして戰争直後に現れたのがこれから述べる高分解能の電子廻折装置である。

§2 高分解能力カメラ

従来電子線の廻折はX線の廻折に比べて困難の多いものと考えられてきたが、はじめてこの装置を発表した Hillier & Baker²⁾ は、実験装置さえ完備すれば、両者が同等に有用なものであろうと述べて居る。之等両者の廻折は、昨年の春の日本結晶学会創立記念講演会で三宅靜雄博士が述べた如く、各々その特徴があつて、それらを生かさなければならぬのである。然し電子顯微鏡の研究者が、電子線を巧に操るのを見れば或る意味で電子線がX線より遙かに便利な事が納得されるであろう。



第3図

この装置の構造は第3図(ロ)に示す如く、電子顯微鏡と同じである。ただ電子顯微鏡では試料を対物レンズの上に置くが、廻折の場合には投影レンズの下に置き、更にその焦点距離を長くして、乾板上に光源の像を作るのである。最近は多くの電子顯微鏡がこのように使える様に設計されて居

る。特に、高分解能電子廻折カメラと称するものは、たゞこのような概略の講演では触れにくい様な末端の構造が、特に廻折に便利なように作られて居るだけである。この装置を従来の廻折装置((イ)図)と比べると、光源Sを対物レンズで縮小してある(例えは30分の1に)ため、乾板上の入射点が非常に小さく、分解能が高くなつてゐる。

高分解能カメラと呼ばれるものの中には、更に第三のレンズを備えたものもある³⁾。これによると一つの装置で、カメラの有効な長さを変化出来る便利がある。

又この装置では更に変化に富んだ結像の方法が可能で興味深い点も少くないが、こゝではそれらに立入らないで、高分解能カメラが今迄にあげた成果の一部と、この装置の独特的機能とを説明する事にする。

§3 Debye-Scherrer 環の分解能

よく知られてゐる様に、Debye-Scherrer環の幅は結晶粒子の大きさや、粒子の表面に於ける屈折——X線の場合は無視出来るが電子線の場合には相当に大きい——によつて廣められるけれども、こゝでは入射点の大きさによる環の幅のみに注目して器械の分解能を次の如く定義する： $\frac{4d}{d}$ 。こゝに $4d$ は面間隔 d の附近で分解し得る最も接近した環の面間隔の差である、この数値は d 自身の値によるので $d=1\text{A}$ の所を考えると、例えば $4d/d=1/100$ は、若し結晶自身による環の幅が無視出来る場合には 1.00A の環と 1.01A の環とが辛うじて分解出来る事を示す。従来のカメラの分解能は高々 $1/200$ 位であつたが、新しいカメラではそれが $1/1000$ 位に高められた。簡単に考えると、新しいカメラの第一のレンズによる光源の縮小率は $1:30$ 以上に出来るから、分解能も 30倍上げ得ないかと思うであろうが、實際はレンズの収差や、設計上の困難のために、大体上記の数字

が得られるのである。

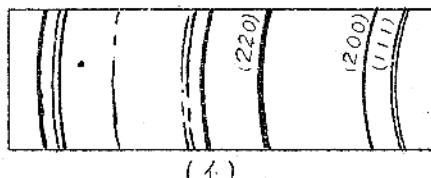
これに伴つて精度が何の位向上するかを知りたいと望む読者は少くないであろう。所がそれを述べるには注意が必要である。電子線には特性X線の様に波長一定の輻射がないから、電子回折では面間隔の絶対値を求める事は甚だ困難である。従つて或る物質の面間隔を標準として他の物質の面間隔をきめるのであるが、こゝにもまだ未解決な問題を含んで居る。そこで一つの物質の面間隔の比だけを問題にすれば、或る適当な假定を置いて装置に固有な精度を数字で表はす事が出来る。然し実測の精度は結晶に固有な環の幅に依存するから、そのような数値をあげる事はむしろ誤解の種になるであろう。強いて数値をあげるならば、1 Å附近にある一本の環の実測の精度は、結晶がよい状態に置かれた場合、従来の装置では $\pm 0.005\text{Å}$ 位であつたが、新しい装置では $\pm 0.001\text{Å}$ かそれ以下に出来る事が予想される。

§4 回折斑点の微細構造

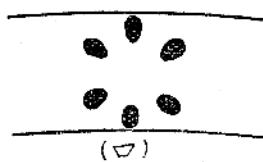
高分解能のカメラが出来て最初に注意されたのは Debye-Scherrer 環の多重構造である⁴⁾。例えば MgO の型による環の(111)は2本に分れて居り、(200)は鋭く1本である。又指數によつては3本又はそれ以上に分れてゐるものも認められた。この分裂の原因は第5図に示す様に、多面体結晶の表面に於ける電子線の屈折による事が明らかにされた。即ち同じ指數の網平面に於ける Bragg 角 θ は結晶内では一定であるが、真空中では入射及び出射の表面の相対位置によつて僅かずつ異なるのである。

従つてこの分裂を分析すると結晶の外形と屈折率（平均内部電位）が求まるわけである。

この内前者は電子顕微鏡によつても直接知り得るが、電子顕微鏡は外型を示すに止るに反し、この研究によると、その表面の指數を與え得るのである。例えば ZnO 結晶が六角プリズムである事

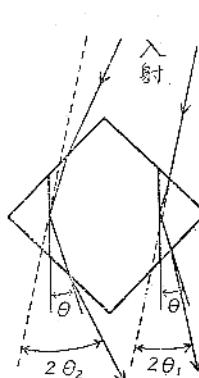


(イ)



(ロ)

第4図

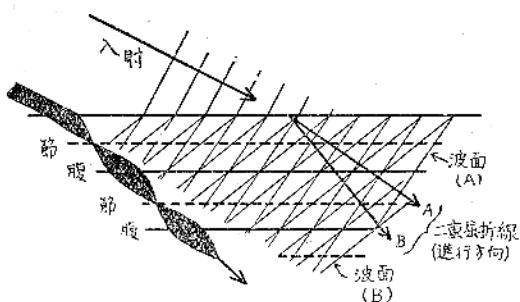
(イ) MgO の Debye-Scherrer 環(Cowley & Rees)
(ロ) MgO の環に於ける斑点の分裂(本庄)

第5図

は電子鏡微鏡でも知られるであろうが、その表面が(1010)か(1120)かを決定するには回折の実験が必要である。

更に、興味深い事は、Debye-Scherrer 環に多重構造を示す試料の粒子の大きさが適當で、又照射される結晶の数が少いとその環

の上に第4図(ロ)の如き一群の斑点が見られる。このような斑点を環に沿うて迴轉した軌跡が先に述べた環の多重構造である。そして又このような斑点が観察されれば、先に述べた解析をよりたやすくする事も勿論である。そればかりでなく、この様な斑点の中には、簡単な屈折だけで説明のつかない更に複雑な分裂が現れて居る。Photo.4はその例で上記の説によれば一ヶであるはずの斑点が更に二ヶに分裂して居る⁵⁾。その説明は⁶⁾、先に MgO の綿模様の説明に使つた波のうなりを更に分析すれば與えられる、そもそも結晶体中で波にうなりが生じたと云う事は、第6図に示す如く進行方向の僅かに異つた二つの波が生じ、それらが干渉し合つた結果である。即ちうなりが生じた事は二重屈折が起きた事を示して居るのである。



第 6 図

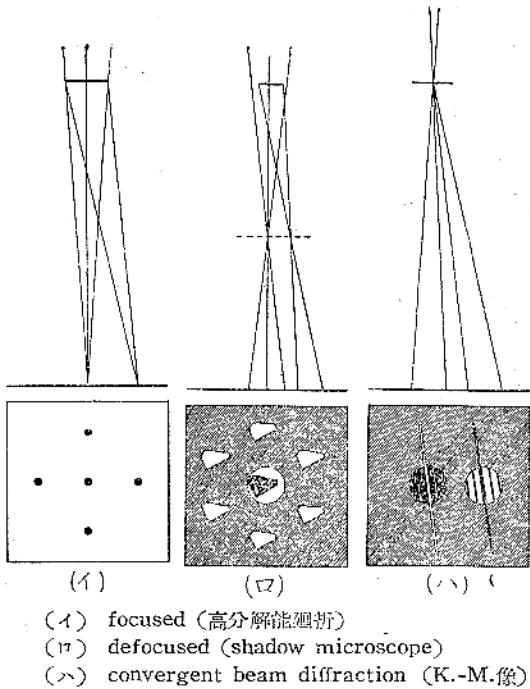
先に構造因数が大きければうなりの周期が漸くなる事を述べたが、それは同時に二重屈折の開きの角が大きい事を意味して居る。

このようにして二重屈折の分裂も又構造因数によつてきまるものなのである。

又一方これらの斑点は結晶が波長に比して充分大きい時は鋭い点となるが、結晶が小さくなれば次第にぼけて来る。このぼけは結晶の外形——又は結晶の外形を入射方向に垂直な面に投影した形の穴——による入射波の廻折と考へる事が出来る。そこで結晶格子による廻折を特に interfraction と呼び、一つの穴による廻折を diffraction と呼べば、廻折斑点が入射点と異なる位置に現れるのは interfraction によるもので、廻折斑点の形状は diffraction によるものと考えられる。今迄 diffraction として観察されたのは Debye-Scherrer 環の幅であつたが、若し一ヶの小さな結晶の廻折斑点が詳細に観察されれば、そこには diffraction 即ち結晶外形の廻折が見られるはずである。Photo. 5 は ZnO の結晶による廻折写真で上述の diffraction が非常に見事に現れてゐる⁷⁾。即ち可視光の場合と同様に主極大の両側に副極大が現れてゐる。そして副極大の間の距離を測定すれば、結晶の大きさが求まる事も可視光の場合と同様である。

私がこの写真に特に興味を感じるのは解析の新しい手段を得たと云う事ではなく、これによつてはじめて電子波の diffraction がまのあたり見ら

れた所にある。diffraction も interfraction も電子の波動性を立証する点で全く等價ではあるが今迄は interfraction のみによつて之が立証されて來た。所がこの写真には量子力学の教科書に思考実験として書かれてゐる電子波の diffraction が美しく現れて居る事は驚異に似すると思うのである。



第 7 図

§5 Defocused diffraction と shadow microscope

以上述べた所は第 7 図(イ)に示す如く、光源の像を乾板の上にあわせた場合、即ち focused diffraction で高分解能が得られるが、この装置の本当の機能はむしろ焦点を外した場合に現れる。第 7 図(ロ)はそれを模型的に示したものである。この場合若し照射される結晶の数が非常に多ければ、單に Debye-Scherrer 環がぼけるだけで何の利益もない。然しその数が少ければ、大きくなつた入射点の中にはそれ等の結晶の影(二次元的投影)が現れる筈で、又 Debye-Scherrer 環の中に現れる色々の斑点も色々の結晶の形をしてゐる筈

である⁸⁾。特に焦点を試料の近くに作ると、照射される面積が小さくなり、その中にある結晶の数が減り、又その影の拡大率も大きくなる。これは Shadow microscope と呼ばれるもので普通の電子顕微鏡に近い分解能が得られる。そこで目的に応じて適当に焦点を外すと、第7図(ア)の如く外形を示す、回折像が得られる。この場合回折像は拡大されるから分解能は落ちるわけであるが、斑点は回折を起した結晶の形をしてゐるから、入射点の中に現れた結晶の形との各対応する部分の距離を測定すれば、面間隔もかなり正確に求められる事が出来る。若し結晶が彎曲してみると影の中には Photo. 2 に見られたと同じ意味の黒線が現れ¹⁾、その各々に対応した回折斑点が周間に現れる(Photo. 6)。この像を見れば先に指數をつけ得なかつた黒線の指數がつくわけで、結晶の彎曲もよくわかる事になる。

§6 収斂電子線の回折

更に面白い事は焦点を試料の面に作った時である(第7図(ハ))。この場合試料の影は無限大になり、試料は収斂電子線の照射を受ける。収斂電子線の回折像は最初 Kossel & Möllenstedt⁹⁾によつて得られたので、K-M 像と呼ばれる。この像は結晶の状態に応じて甚だ複雑なものであるが、結晶がかなり厚く、又完全であれば菊池線と比べて考えるのが理解を助ける。菊池線は結晶体自身の中で非弾性散乱のために出来た発散電子線の回折であるが、K-M 像は結晶の外から入射した発散(こゝでは収斂も同じ意味)電子線の回折である。後者の場合も結晶体中で非弾性散乱が起るから菊池線を作つうが照射を受けた円錐の中では第7図(ハ)の下の図に示す如く、それが特に強く現れる。そして更にその両側に回折の副極大が現れる。従つてこの像を解析すればまと結晶の格子常数が求まり、若し副極大がはつきりと出て居れば、結晶の厚さと構造因数とが求まる事になる。

Kossel 等がはじめてこの実験を行つた時には試料面上の照射面積がかなり廣かつたので、單結晶試料を用ひなければならなかつたが、この装置では二段に縮小された光源の像が照射面積となるので、それは恐ろしく小さい(500A 以下)⁸⁾。従つて試料が多結晶であつても、その内の一ヶだけを照射して單結晶の回折像を得る事が出来る。こゝで注意しておくが、平行電子線では非常にせまい試料の面積を照射する事は不可能なのである。何處迄も平行線で微細結晶の單結晶像を得ようと思えば、照射面内の結晶の数を非常に少くするより外に道はない。それでは回折像が見にくくなるので困難を作つう。収斂電子線を用ゐる場合はそれが可能である。この場合結晶が甚だ強い照射を受けるわけで、それに作つう困難もあり、又像の解析も平行線の場合程簡単ではない。然し微細結晶の單結晶回折像を得る一つの新しい手段として注目する價値はあると思はれる。

あとがき

このように電子顕微鏡と回折とを一體とした機能がこの装置の特徴である。像の解析には回折の動力学的理論が必要で、困難を作つうが、結晶の格子常数、外形(二次元的投影)の外、彎曲、厚さ及び構造因数(正確ではないが)が求められる。

米國では主として電子顕微鏡の研究者が回折の勉強をしてこの方面に進出して居る。又歐洲ではこの種の装置が普及し、こゝには述べなかつたが電子顕微鏡で外形を見ると同時に回折像をうつして、内部構造を見ようとする試みが廣く行われて居る由である¹⁰⁾。日本の電子回折は戦時中半分居眠りをして居たので、之等の新しい研究手段から取残されてしまつた。それでも西川、菊池両先生の築かれた基礎の上に立つて居る日本の電子回折は今でもその生命を失つて居ない。我々も早くこの装置を作りたいと思つて、目下努力中である。最近基礎的な設計を終つたが、まだ報告する程の

ものを持つて居ない。この方面的研究に深い理解を持つ読者諸氏の御援助を得られれば幸である。

最後にこの報告のために特に写真をお贈り下さつた Dr. R. D. Heidenreich, 写真轉用の許可を與えられた Dr. A. L. G. Rees, 写真を提供して下さつた本庄五郎氏及び森戸, 岡田及び長崎の諸氏に厚く御礼を申し上げる。

参 考 文 献

参考に便利なものを選んだので、最初の発見者を引用していない場合が多い。

- 1) Heidenreich, R. D., (1949). *J. Applied Phys.* **20**, 993.
- 1') Mitsuishi, T., Nagasaki, H. & Uyeda, R., (1951). *J. Japan Acad.* (*unpublished*).
- 2) Hillier, J. & Baker, R. F., (1946). *J. Applied Phys.* **17**, 12.

- 3) Picard, R. G., Smith, P. C. & Reisner, J. H., (1949). *Rev. Sci. Instruments* **20**, 601.
- 4) Cowley, J. M. & Rees, A. L. G., (1947) *Proc. Phys. Soc. Lond.* **59**, 287.
Honjo, G., (1947). *J. Phys. Soc. Japan* **2**, 133.
- 5) Honjo, G., (1950). 日本物理学会年会講演。
- 6) Kato, N. & Uyeda, R., (1950) 日本結晶学会春季講演会. *Acta Cryst.* (*unpublished*).
- 7) Rees, A. L. G. & Spink, J. A., (1950). *Acta Cryst.* **3**, 316.
- 8) Davidson, N. & Hillier, J., (1947). *J. Applied Phys.* **18**, 499.
- 9) Kossel, W. & Moellenstedt, G., (1939). *Ann. d. Physik* **36**, 113.
- 10) Haine, M. E., Page, R. S. & Garfitt, R. G., (1950). *J. Applied Phys.* **21**, 173.

科 研 X 線 計 數 管 研 究 班 報 告

科研「X線用ガイガーミューラー計数管の製作と應用」研究班では從来東京及び関西のグループに分れて会合を開催していたが、日本物理学会年会が大阪で開催されたのを利用して物理学会と共に11月6日(月)午前9時から阪大物理学部屋上B会場で「X線用計数管シンポジウム」を開催した。出席者70餘名、下記の報告と講演とがあつて正午過散会したが、來会者は東北より九州に亘り、討論も活潑に行われ盛會であつた。

I 報 告

A-34 X線用計数管研究班経過報告

三宅靜雄(東工大)

篠田軍治(阪大工)

II 講 演

1. X線用計数管について(10分)

押田正, 三輪博秀, 加藤敏夫(神戸工業)

2. X線用計数管の陰極材料に関する一実験(10分)

田中晋輔, 那須卓也, 山田利治(阪大工)

3. 計数管用電気回路の解析(20分)
小笠高文(大市大, 理工)
4. G-M 計数管X線分光計の試作(15分)
野口照雄(阪大工)
5. X線計数管の数え落しについて(15分)
篠田軍治, 戸村光一(阪大工)
6. X線計数管分光器の感度増加について(15分)
篠田軍治, 戸村光一(阪大工)
7. Automatic recording X-ray spectrometer
(15分)
廣田美彌, 今村元(三菱電機)
8. X線の小角回折法による粒子の大きさの測定
(20分)
島津実男(東芝研)
座長に付西山善次, 野中赳氏が当られた。(篠田)

日本結晶學會記事

第二回總會

日時 昭和26年4月4日午後1時より

場所 東京大学理学部二号館

1. 開会の辭

2. 事業報告 伊藤貞市君

イ. 昭和25年5月13日 東京大学理学部二号館講堂に於て創立總会を開き会長、評議員を定め、統いて紀念講演会を、翌14日には第一回學術講演会を開いた。

ロ. 昭和25年11月の學術會議の選舉に際して会員仁田勇君を本会の推薦候補者に推した。

ハ. 昭和25年10月31日 大阪大学理学部に於て學術講演会及び評議員会を開き、X線を本会の機関紙として指定した。

ニ. 昭和25年11月25日 本会は会員平田秀樹君の逝去に際し弔電を送った。

ホ. 昭和25年12月 本会の總覽、会則及び会員名簿を各会員に送つた。

ヘ. 昭和26年2月 本会評議員会は結晶学研究連絡委員会の次期候補者を推薦した。

ト. 昭和26年2月下旬 本会の第二回總会、學術講演会並びに新会員推薦依頼に関する書類を全員に発送した。

チ. 昭和26年3月下旬 本会会員上田眞二君を中心とする「超高分解能電子回折装置の設計及製作」の研究に対して朝日獎勵金交付の推薦を行つた。

3. 会計報告 定永尚一君

(收入の部)

昭和25年度会費 62名分

昭和26年度会費 1名分

合 計	6,300.円
-----	---------

(支出の部)

通信費	4,710.円
-----	---------

創立總会費用	390.
--------	------

諸雜費	1,680.
-----	--------

	6,784.円
--	---------

(差引不足額)	484.円
---------	-------

3. 評議員選挙

選挙を省いて前年度評議員会の指名の通りに決定してはこの提案があり20名の評議員が定まつた。

4. 会長選挙

西川正治前会長の留任に決定した。

5. 新入会員の承認

評議員会で決定した30名の入会を承認した。

6. 議案

IUC第二回總会に出席する会員伊藤貞市、仁田勇、三宅静雄、橋谷繁雄（在佛）の四氏を本会代表として指名することを決定した。

7. 会長演説

第三回評議員會

日時 昭和26年4月4日、午前10時30分より

場所 東大理学部地質学教室小藤紀念室

議事。

事務報告、会計報告並びに次期評議員の指名の後、新入会員の證書を行つた。尚、本会の歐文報告をX線に掲載することについて具体的方針を検討することを申合せた。

第二回學術大會

日時 昭和26年4月5日 午前9時30分より

場所 東京大学理学部二号館大講堂

研究發表

1. 菊池線について	飼沼芳郎君
------------	-------

2. 分散面と強度区域	会員 上田良之君
-------------	----------

	会員 加藤範夫君
--	----------

3. 結晶表面による電子線の鏡面反射について	
------------------------	--

会員 三宅静雄君	
----------	--

会員 高良和武君	
----------	--

会員 高木ミエ君	
----------	--

4. 電子廻折斑点の微細構造と微細結晶の晶癖	
------------------------	--

会員 本庄五郎君	
----------	--

会員 美浜和弘君	
----------	--

5. ハロゲン化銀結晶面上に吸着せるシアニン色素の	
---------------------------	--

結晶構造について	会員 菅義夫君
----------	---------

園池実鏡君	
-------	--

6. 金属研磨面(非晶質層)の結晶化に関する電子廻折的研究	野中甲藏君
-------------------------------	-------

会員 高良和武君	
----------	--

7. トリバルミチンの温度変態	会員 田中憲三君
-----------------	----------

木村幾生君	
-------	--

8. $\text{Sn}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ 二成分系磁器の結晶構造と電気的性質	犬塚英夫君
---	-------

会員 菅池季三君	
----------	--

9. 智利硝石單結晶の簡易製作とその應用	
----------------------	--

会員 山口太三郎君	
-----------	--

10. X-ray diffraction microscopy による金属結晶	
--	--

の性質に関する二三の実験	会員 西山善次君
--------------	----------

山本政一君	
-------	--

11. X線計数管の計数誤差について

会員 篠田重治君
戸村光一君

12. 一次元不整格子について

- (II) S=S の場合
(III) 硬密充填構造の場合

会員 柳木二郎君

13. 格子歪に起因する散漫散乱の理論

会員 松原武生君

14. ダイヤモンドの散漫散乱について

会員 永宮健夫君
右衛門佐重雄君

15. モンモリロナイトの結晶構造

会員 中平光興君

16. ハロゲン化ヒドラジニウムの結晶構造

富家勇次郎君
櫻井帰一君

会員 仁田 勇君

17. ミラアライトの結晶構造

会員 伊藤貞市君
会員 森本信男君

会員 定永両一君

(註) 16, 17の二つの発表は時間の関係で割愛せられた。

學術講演會(臨時)

日時 昭和25年10月31日 11時—15時

場所 大阪大学理学部大講義室

講演

1. 一次元不規則格子について 会員 柳木二郎君
2. 高分解能の電子回折カメラについて

会員 上田良二君

3. 配向吸着に関するX線的研究

会員 田口稻男君

4. ポラサイトの結晶構造とその転移

会員 伊藤貞市君

会員 定永両一君

会員 森本信男君

(紹介)

5. 粘土類に関するX線的研究 会員 大崎健次君
6. 核磁気共鳴——結晶構造解析の新方法

会員 永宮健夫君

日本結晶学会

(34頁よりつづく)

1. 報告

前委員長西川正治君より新委員による本委員会の成立経過及び前回会議以後における本委員会の活動経過を報告した。

2. 議事

(1) 役員の選出及び委嘱の件

藤原、渡辺両委員の発言により、西川正治君を引継ぎ本委員会の委員長に推すことに全員賛成、こゝに同君の委員長就任が決定、また幹事としては、委員長より下記の諸君に委嘱することが決定せられた。
(出版物編纂幹事) 仁田勇、渡辺得之助、永宮健夫
(専外連絡幹事) 伊藤貞市

(一般会務幹事) 定永両一、大崎健次、高木佐和夫

(2) 結晶学関係の各研究委員会(班)との連絡について協議し

之等各研究単位の主宰者がいづれも本委員会の委員である現情に鑑み、本委員会の席上で各研究単位相互の間及びそれらと本委員会との連絡を強化する様注意することを申し合せた。

(3) IUC の Crystallographic Data 編輯の事業に協

力する件について協議し、

協力の方法の詳細については伊藤、渡辺両委員が右編輯の本部に問合せると共に、本邦における研究結果はすべて伊藤委員により取りまとめて右本部に報告することを決定した。

(4) 本年度における本委員会の事業計画について審議し

(イ) 結晶学研究用の計算器械の輸入の件について一段の努力を集中すること

(ロ) 学術上における対外的な交流を盛んにするため、本邦における結晶学関係の欧文プロシーディング或は論文アブストラクトの刊行を促進する件につき、出版物編纂幹事においてその実現方法を研究することを決定した。

(5) IUC 第二回総会に出席の本邦代表の帰朝後、その報告会を兼ねて臨時委員会を開催することが藤原委員より提案せられ、全員賛成、次期委員会は右の件を考慮の上幹事会にてその開催を立案することに決定した。

結晶学研究連絡委員会

〔抄 錄〕

A 一 般

○小角度散乱によるシリカゲルの研究 X線の小角度散乱をシリカゲルについて調べた。Guinier 法により Cu-K α を使つた。I₂ の蒸氣を吸着せしめるごと、小角度散乱に寄与する部分の半径が約 3Å 減少する。又熱して I₂ を追ひ出すごとに半径になる。よつてこの小角度散乱は小孔によるもの Brusset 氏の決論を支持し、粒子によるもの Shull 氏の決論を排すると思はれる。B. Imelik, Y. Cartet: *Compt. rend.* 231, 280 (1950). (岡谷)。

○金属類のコロイドのX線による小角度散乱 金属類のコロイドの若干について小角度散乱を調べ、コロイド粒子半径を算出した。

Zn(OH) ₂	CuS	MgO の煙
171.4	200~300	212; 236
Se	As ₂ S ₃	BaSO ₄
强度不足にて	該物質の吸収係数	
測定不能	大にて測定不可能。	

H. Brusset, T. Kikindai: *Compt. rend.* 231, 858 (1951). (岡谷)

○X線の真空放電に及ぼす影響 著者等は 13 KV, 50 cycle の交流をケノトロンで整流して真空放電を行はしめた。真空度は上記電圧にて 10⁻⁹ Amp 以上流れない程度である。W の対陰極、60 KV で 8 mA のX線を照射した。照射後直に電流が流れ数十分後元の状態へ復帰する。照射を連続するとき、照射を停止すると、直に電流は停止する。これ等導度の原因として、気体分子の分解或いは complexe の形成等が考へられるが、いつれも一考を要す。A. Canac, G. Maret, L. Coldzahl: *Compt. rend.* 231, 1054 (1950). (岡谷)

C スペクトル

○合金中に於ける Al, Mg の K線について Al, Mg の K β 線の合金内の変化を測定した。tube の窓としては Al を使用することが出来ないので 0.3 mg/cm² の蝶の羽や、0.01mm の厚さの Li 金属を使つた。Cu₉Al 中の Al の K β は二つの部分に分かれ、その中の γ の大方は純粹 Al の K β と一致す。 γ の小な方は大方より 5eV 下を中心として対称的な強度を有す。Mg-Al 合金

中の Mg の K β はひろい band となる。Y. Cauchois: *Compt. rend.* 231, 574 (1951). (岡谷)

E 金属及び合金

○反強磁性化合物の結晶構造の変形 マンガン、鐵、コバルト及びニッケルの一酸化物 (MnO, FeO, CoO 及び NiO) は何れも夫々臨界温度以下では結晶型が極めて僅かに変形することが報告されているが、著者等は、これ等の物質は皆反強磁性体で、そのキューリー点と上記臨界点とは表に示すように大体一致していることを指摘している。そこでこの点を確かめるために、同じく反強磁性体たる酸化クローム (Cr₂O₃) につきかような現象があるかどうかを左右対称後方反射法カメラで調べた。

化合物	磁気轉移点 (°K)	結晶構造の轉移点 (°K)
MnO	122	120
FeO	198	203
CoO	271	200~300 267~281
NiO	~500	~470
Cr ₂ O ₃	311	307~318

その結果この物質も亦或る温度以下で微小な変形をし、その臨界点は同じく表に示すように反強磁性キューリー点と略一致することが判つた。従つて著者等はこの種の変形は磁気変態に基くものと考え、その理由を、強磁性体の熱膨脹に関する性質の説明と類似の方法で、次の如く説明している。即ち、反強磁性物質の結晶格子は 2 つの分格子に分けられ、一方の分格子上の原子の最近接原子は他方の分格子上にしか存在し得ない。且つ隣接原子磁石間の交換積分が負であるため、両種原子のスピンは逆平行でなければならない。然し或る温度以上では熱振動のためこの規則性が破れ、一つの原子磁石に対し逆平行のスピンをもつた最近接原子磁石の数は、その最近接原子数 Z より低下し Z' となつて、このような状態では交換作用による原子当たりのボテンシアルエネルギーは略々 $-2Z' |J| S^2$ となる。茲に S は 1 個の原子の全スピン量子数である。交換作用は、單にスピンの向きを支配するのみならず |J| を増加することによりボテンシアルエネルギーを低下しようとするのであるが、J は原子間距離の函数であるから、これは結局原子の移動を招來することとなる。而してこの影響は温度が低くなつて

Z' が増すと共に一層顕著となる筈である。S. Greenwald, J. S. Smart: *Nature* 166, 523 (1950). (下村)

○ CoSi_2 の結晶構造 Co-Si 系の中の最も Si に富む CoSi_2 を Debye-Scherrer 法にてしらべた。 $a=4.94$, $c=5.365 \text{ \AA}$, $O_h^3\text{-}Fm\bar{3}m$, CaF_2 型, $\text{Co}: (000)$, $\text{Si}: (1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4)$, $\text{Co-Si}=2.32 \text{ \AA}$ である。 Co-Si は CoSi に於ては 2.28, 2.33 \AA がある。 CaF_2 型の金属間化合物は多い。例として AuAl_2 , AuGa_2 , AuIn_2 ; MgSi_2 , MgGe_2 , MgSn_2 , MgPb_2 がある。F. Bertaut, P. Blum: *Compt. rend.* 231, 626 (1950). (岡谷)

○ Mo_3Si の結晶構造 Mo-Si の相律的研究の結果、新しい相として見出された Mo_3Si を $\text{CuK}\alpha$, 9cm カメラを用ひ、粉末写真で 'Norelco' spectrometer 等を用ひてしらべた結果 $a=4.890 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $Z=2$, 空間群 $O_h^3\text{-}Fm\bar{3}n$ であり Cr_3Si , V_3Si と同型であることが判つた。Si は (000) , $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, Mo は $(1/4 \ 0 \ 1/2)$, $(1/2 \ 1/4 \ 0)$ の位置にあり、Si は 12 個の Mo より 2.73 \AA の距離にあり、Mo は他の 2 つの Mo で 2.44 \AA , 8 つの Mo で 2.99 \AA , 4 つの Si で 2.73 \AA の距離で断まれてゐる。猶 β -タンクステン, UH_3 とも同型で、このとき W 及び U は Si と Mo の位置を同時に占めてゐる。この一連の同型化合物は構造化学的に種々の問題を提供するであろうと思はれる。D. H. Templeton and Carol H. Dauben: *Acta Cryst.* 3, 261 (1950). (阿閉)

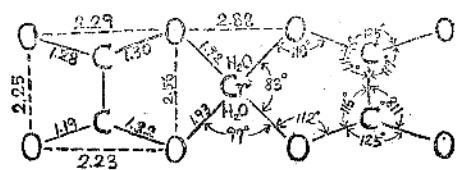
F 高分子化合物

○ X線による抗酸・アルコール性バクテリヤの毒性の研究 著者等は前報 (X線抄録第六卷第二号73頁) の続きをとして *Mycobacterium Tuberculosis* を調べた。4.4 \AA , 5.2 \AA の二つの line の中、4.4 \AA の方はこのバクテリヤ自身の線で毒性等に無関係である。5.2 \AA の方は毒性の強い程強度大で、3~6 月以上培養すると漸次強度が減少する。又ストレプトマイシンの 0.1mg/10c.c の生理的食塩水溶液に浸すと、この 5.2 \AA の線は完全に消失する。よつてこの 5.2 \AA の線は結核菌の出す毒性物質によるものと思はれる。J. Paraf, J. Desbordes, F. Fournier: *Compt. rend.* 231, 339 (1950). (岡谷)

G 無機

○ Trans-Potassium Dioxalato Diaquo-Chromate の結晶構造 暗赤色の單斜晶系の結晶 $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のX線解析の結果 $a=7.85 \text{ \AA}$, $b=5.72 \text{ \AA}$

$c=13.88 \text{ \AA}$, $\beta=109^\circ 30'$; $z=2$; 空間群は $C_{2h}^4\text{-}F2/c$ である。 a , b 面への Fourier 投影により原子の位置を決定した。錯イオン $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の形狀は下図に示しておる通りである。2 個の H_2O は草酸イオンの平面に垂直に上下に Cr より 2.02 \AA の距離にある。各 K イオンは 8 個の酸素によつて囲まれ、其の中 6 個の酸素とは 2.74 \AA 以内に他の 2 個の酸素とは 3.01 \AA 以内の距離にある。結晶は K イオンと草酸イオンとの静電結合に依つて層構造を形成し、其の層間に 3 分子の水が zigzag 状の鎖で入り各層を水素結合で結んでゐる。J.N. van Niekerk, F. R. L. Schoening: *Nature*, 166, 109 (1950). (小川)



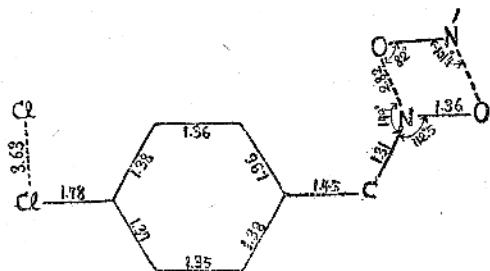
○ $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ の結晶構造 この結晶は濃青色の單斜晶系に属する $\{010\}$ に 2 色性の見られる結晶である。単位格子の大きさは $a=7.51 \text{ \AA}$, $b=18.03 \text{ \AA}$, $c=14.20 \text{ \AA}$, $\beta=96^\circ 32'$; 空間群は $P2_1/c$, $z=4$ である。Patterson 及び 3 次元 Fourier 合成等により決定された構造の要点は次の様である。(a) 4 個の S (は Hg の周りに 4 面体的に配列し、其の Hg-S の平均距離は 2.56 \AA , S-Hg-S の平均角度は 109°16' である。(b) (SCN) は S-C-N の順序に結合してゐる二者へて、S-C-N の角の平均値は 156°24', S-C, C-N の距離は夫々 1.57 \AA , 1.33 \AA である。(c) en は Cu に配位して 5 頁環を形成してゐるが此の環は平面ではない。更に (CNS) 基の N が 2 個 Cu に配位してゐる。結局 Cu に対する N の配位数は 6 である。H. Scouloudi, C. H. Carlisle: *Nature* 166, 357 (1950). (小川)

○ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ の結晶構造 注意して精製された NH_4NO_3 及び 2HNO_3 から、光による分解と温氣による加水分解に特に留意して ammonium trinitrate $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ の結晶が作られ、 $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線実験の際にも硝酸蒸氣に作用されず且光を通さぬ乾燥剤を配した polythene の容器で試料を保護する等特別な考慮を拂つてある。單斜晶系に属し $a=6.57 \text{ \AA}$, $b=12.64 \text{ \AA}$, $c=4.56 \text{ \AA}$, $z=2$ で空間群は $P2_1$, $\{010\}$ の弱い反射を除けば $P2_2\bar{1}2_1$ に属する。近似的に後者の空間群に属するとして、二次元及び三次元の Fourier 法による解析の結果、 NH_4^+ と NO_3^- とのなす層と、2 個の硝酸分子の層が b 面に略平行に交互に並んでおり、夫々の

層の間に 2.63 Å の二つの O—H…O 水素結合が存在することが判つた。硝酸分子は平面形で N—O 1.20, 1.22 Å で N—OH は 1.33 Å であり、後者は遊離分子の電子線廻折より求められた 1.41 Å に比し水素結合等の影響で短くなつてゐる。硝酸イオンの窒素と水素結合を形成する二つの酸素との原子間距離 1.26 Å と、残りの酸素との距離 1.19 Å との相違は興味がある。NH₄⁺ は 12 個の酸素で包まれ、一つの弱い N—H…O 水素結合を形成する 3.01 Å 以外は、3.10~3.24 Å の通常の値を示す。(010) の出現の説明としては NH₄⁺ の水素結合形成の性質と NO₃⁻ の熱振動により説明可能のやうであるといふ。J. R. C. Duke and F. J. Llewellyn: *Acta Cryst.*, 3, 305 (1950). (阿閉)

H 有 機

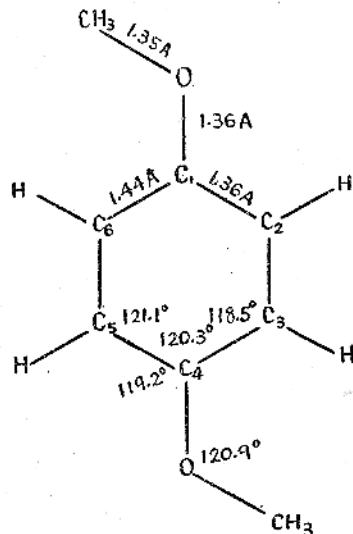
○ syn p-Chlorebenzaldoxime の結晶構造 オキシムの構造を調べる爲に此の結晶のX線解析を行つた。単位格子の大きさは $a=6.06 \text{ \AA}$, $b=4.73 \text{ \AA}$, $c=25.06 \text{ \AA}$, $\beta=93.4^\circ$; $z=4$ 空間群は $F2_1/c$ である。分子の形は下図の如く。



塩素原子炭素原子は近似的に平面をつくつてゐるが、唯 C_1 は 0.06 \AA 、 N は 0.31 \AA 、 O は 0.19 \AA 。此の塩素一炭素平面より傾き出してゐる。分子間の接触には $Cl-Cl$ と $N-O$ の 2 種類の接触がある。水素の位置の決定は目下進行中である。B. Jerslev: *Nature* 166, 741 (1950). (小川)

○ 1・4 Dimethoxybenzene の結晶構造 上記の物質は斜方晶系に属し $a=7.29$, $b=6.30$, $c=16.55\text{ \AA}$ で、単位格子中に 4 節の分子を含み、空間群は $Pbca$ である。二次元フーリエ級数法による解析の結果得られた分子の形状及び分子内原子間距離及び原子價角は図に示すとおりである。 C_1-O の間には少しごく重結合性があり、 CH_3 基がベンゼン環と同一平面上にあることを関聯があり、 $\text{O}-\text{CH}_3$ の短いのは hyperconjugation の爲である。硝エーテル類の酸素の原子價角、 C_1-C_6 の距離の通常の値より長い点、及び共鳴エネルギー等に関する

考察が含まれてゐる。且水素の位置を假定したときの構造因子の計算及び実測値の間の比較は興味がある。
T. H. Goodwin, M. Przybylska and J. M. Robertson:
Acta Cryst. 3, 279 (1950). (阿閉)



O酒石酸の結晶構造 光学的に活性な酒石酸の結晶は
 $a=7.72 \text{ \AA}$, $b=6.00 \text{ \AA}$, $c=6.20 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$; $\beta=100^\circ 10' \pm 7'$, 空間群 $P2_1$, 單位格子中の分子数 2 である。Patterson 及び Fourier 法により解析を行つた。分子の形はロッシニル塩中の酒石酸イオンの形と本質的に同じである。二つの C-OH-COOH group は夫々一平面上にあり、この二つの平面は互に 63° の傾きをなす。分子は互に水素結合によつて結ばれており、この水素結合は C-OH-COOH の形成する平面からあまりはずれてゐない。水素結合の距離は 2.74 \AA, 2.78 \AA, 2.87 \AA, 2.87 \AA, 2.92 \AA の 5 種類あり、それに対し水素結合を行ひ得る水素の数は一分子あたり 4 個である。従て COOH group に於ける水素原子がどちらか一方の O に附隨してゐるのではなくて統計的な分布を考へざるを得ない。

F. Stern, C. A. Beevers: *Acta Cryst.* 3, 341 (1950) (富家)

O n-Propylammonium Chloride の低温型の結晶構造 常温に於ける $C_3H_7NH_3Cl$ では、可成り自由に迴轉してある trans 型と gauche 型 $C_3H_7NH_3^+$ が、configurational isomerism を示す構造を有するものと考えられた。低温では $C_3H_7NH_3^+$ が固定した位置を占めるであらうことが予測される。液体窒素中を通じて冷し窒素ガスによって低温にした此の結晶は、 $-80^\circ \sim -90^\circ C$ で轉移を起し、多くの domain に可逆的に分割し、低温

(裏扉へつまく)

(116頁よりつづく)

型の結晶構造、單斜晶系 $a=9.06\text{ \AA}$, $b=8.58\text{ \AA}$, $c=7.34\text{ \AA}$, $\beta=98^\circ$ (-130°C), $z=4$, C_{2h}^3-C2/m に変化する。 $(\text{CuK}\alpha$ 使用)。低温では trans 型 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ が常温型の $\{110\}$ 面に固定された構造を有し、大略の原子配置が決定された。猶 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Br}$ は -116°C で、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{I}$ は $-90^\circ\sim105^\circ\text{C}$ で轉移を起す事が判明してあるが、主として $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Cl}$ について研究されてゐる。
M. V. King, W. L. Lipscomb: *Acta Cryst.* 3, 227 (1950). (阿閉)

○ n-Propylammonium Halides (常温型) の結晶構造 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3X$ は常温で $a=6.220\text{ \AA}$, $c=7.377\text{ \AA}$, ($X=\text{Cl}$), $a=6.497\text{ \AA}$, $c=7.380\text{ \AA}$ ($X=\text{Br}$), $a=6.931\text{ \AA}$, $c=7.382\text{ \AA}$ ($X=\text{I}$) の正方晶系に属し、空間群は D_{2h}^7-P4/nmm であり、単位格子中に 2 化学単位を含む。 $\text{CuK}\alpha$ 及び $\text{MoK}\alpha$ を用ひての構造解析の結果、 PbO の Pb 及び O の代りに、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ 及び X^- を

夫々置換へた構造を有し、Hendricks (1928) による解析結果は訂正された。 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ の各原子は、 $0\frac{1}{2}z$, $\frac{1}{2}0z$ の位置を占め、tetragonal symmetry を満足せしめる爲には、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ の迴轉或ひは静態的統計配置を考慮する必要がある。 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Cl}$ について、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ の trans 型及び gauche 型の自由迴轉に対応する構造因子 F_t 及び F_g を計算し、 $F_e=[(2F_t+F_g)/3]\exp[-3.13(\sin\theta/\lambda)^2]$ が $\{110\}$ の反射以外の実測結果を大体よく説明する事が判つた。 $\{110\}$ の反射を説明するためには $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ が $\{110\}$ 面内にある静態的統計配置を考慮し、自由迴轉のときと同様に F_t^h , F_g^h 及び F_e^h を計算して迴轉の束縛の程度の推察を得ようとしたが、結局実測結果を完全に説明し得る構造には到達しなかつた。猶 c 面投影の電子密度分布を計算してあるが、更に詳細な電子密度分布の検討が望まれる。
M. V. King, W. L. Lipscomb: *Acta Cryst.* 3, 222 (1950). (阿閉)

X線バックナンバーの下記の分は残部が尙若干ありますので、御希望の方にはお頃ち
いたして居ります。

第2巻	第1号,	第4号,	定 價 各 35 円 送 料 各 7 円
第3巻	第1号,	第2号,	
第4巻	第1号,	第4号,	
第5巻	第3, 4号		定 價 120 円 送 料 13 円

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 26 年 3 月 20 日 印刷 昭和 26 年 3 月 25 日 発行

定 價 1 冊 100 円 送 料 7 円

印刷者

小林積造

印刷所

大阪市福島区龜甲町 2 丁目 62

日本印刷出版株式会社

発行所

大阪市北区中之島 4 丁目
大阪大学理学部内

X 線懇談会

日本出版協会会員 105002 番 振替大阪 122715 番

X 線 第 五 卷 索 引

筆者名	欄名	題	名	号数	頁数
定永 一	研究	小藤石 ($Mg_3B_2O_6$) の結晶構造	1.2	2
竹内 康夫	〃	珪灰鐵鉱 ($HCaFe^{+3}Fe^{+2}Si_2O_9$) の結晶構造	1.2	8
小藤 甫 鈴木 順雄	〃	タングステン炭化反応に関するX線的研究(其の一)	1.2	15
上田 隆三	〃	磷酸二水素アムモニウム、 $NH_4H_2PO_4$ の結晶構造	1.2	21
小田 孝	〃	等軸シクロヘキサン C_6H_{12} 結晶の構造(其の一)	1.2	26
〃	〃	シクロヘキサンノル等軸結晶のX線散漫散射	3.4	95
仁田 勇 渡辺得之助 田口 稲男	〃	アーリン臭化水素化物の結晶構造(第一報)	1.2	31
仁田 勇 大崎 健次	〃	蟻酸カルシウムの結晶構造	1.2	37
仁田 勇 齋藤 喜彦	〃	蟻酸ストロンチウムの結晶構造	3.4	89
吉田卯三郎	〃	結晶粒子の大きさと融解点及溶解度	1.2	43
橋本 一二	〃	計数管によるX線の実験	3.4	68
西垣 茂	〃	銀軸承のX線的研究	3.4	80
桐山 良一 櫻井 燐一	〃	本邦鉱物のX線による研究 III 葱臭石の結晶構造	3.4	85
松原 武生	〃	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)	3.4	102	
森 博	〃	ラドラム鐵鉱の結晶構造	3.4	110
森本 信男	〃	雄黃の結晶構造	3.4	115
H.Hirata M.Yanagisawa	〃	On the "Precursory Recrystallization" of Metals	3.4	79
橋本 一二	総説	真空管製作工場に於けるX線写真の利用	1.2	47
林 威	〃	連続X線スペクトルの最短波長	1.2	55
小林大二郎	〃	最近の電子加速装置	3.4	121
野口 照雄	〃	結晶計数管について	3.4	129
日本学術振興会第110小委員会記事		1.2	66	
〃		3.4	142	
国際結晶学連合に関する記事		1.2	65	
〃		3.4	132	

X-RAYS

Vol. 6. Nos. 3-4

April 1951

Contents

Original Papers (with Abstracts in English)

- Study of Selective Sulphuration of Copper Alloys by Electron Diffraction H. Hashimoto (77)
The Crystal Structures of Some Rhombic Formates.
(Continued Report III) Barium and Lead Formates.
App.: The Thermal Expansion of Strontium Formate.
..... T. Sugawara, M. Kakudo, Y. Saito and I. Nitta (85)
Intensity of X-ray Diffraction by a One-dimensionally Disordered Crystal.
(I) General Derivation J. Kakinoki and Y. Komura (95)

Topics

- Electron Diffraction in New Electron Microscopes R. Uyeda (105)

Miscellaneous

- Second General Assembly of the Crystallographic Society of Japan (112)
Japanese National Committee for Crystallography. (34)
Research Group for the Use of G-M Counters in X-ray Diffraction
Measurements (Japan) (111)

- Abstracts of Foreign Papers* (114)

Published Quaterly

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan