

X 線

Structure Reports
編集についてのお願ひ.....(8)

第七卷 第一～四號

- 西川正治先生と先生の初期の X 線回折写真.....(扉)
西川正治先生(1)

(研究報告)

- X 線連続分析法について 西垣 茂.....(3)
複雑な分子性結晶に於ける特殊の相轉移に関する X 線的研究 齋藤 喜彦.....(9)
一次元不整格子について。II. 影響度 (Reichweite) $S \geq 2$
なる場合の一般式 柿木 二郎 小村 幸友.....(25)

(技術のページ)

- 粉末写真の分解度を高める工夫 大崎 健次.....(35)

(雑 築)

- 日本結晶学会第三回総会及び学術講演会記事(39)
日本学術会議結晶学研究連絡委員会記事(2)
“SYNOPSIS” ——著者抄録についての UNESCO の提唱(47)
Structure Reports 編集についてのお願ひ(8)
Classified Bibliography について(8)

- (新刊紹介) W. Nowacki: Fouriersynthese von Kristallen und
ihre Anwendung in der Chemie(38)

(抄 錄)

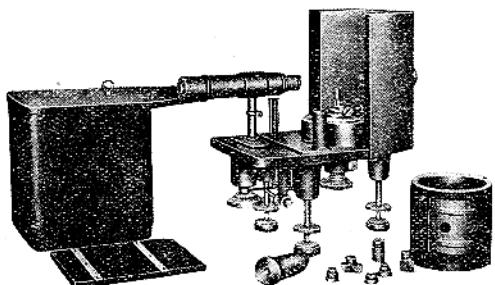
- A. 一般.....(41) B. 装置及び実験法.....(42) F. 高分子化合物.....(42)
G. 無機.....(43) H. 有機.....(44) I. 電子線.....(45)

昭和 27 年 8 月 15 日

X 線懇談會發行

HANDEX

X線解析には
ハンデックス製品を!!



W-1型カメラ

大阪大学理学部 仁田・渡辺教室御指導
により常に良心的な製品を高度の技術と
性能によつて斯界に提供する

ハンデックス製品

高圧発生用機器

御希望通りの規格にて製作致します

高真空装置

金属配管にて急速に排氣します

N型金属管球

分解・組立簡単にして如何なる装置
にも使用可能。X線取出窓は三方に
あります

X線カメラ

W-I型カメラ.....セミユニバーサル型・カム及ルーベ付

W-H型カメラ.....ユニバーサル型・ゴニオメーター・カム・ルーベ付

集注法カメラ.....A型及B型あり

メタログラフ.....金属等の背面反射法・フィルム廻轉式

其の他任意の設計に應じます

コンバレーター・硝子スケール・カメラ用モーター・真空用品

ハンデックス分析用X線装置發賣元

東京芝浦電氣株式會社特約店

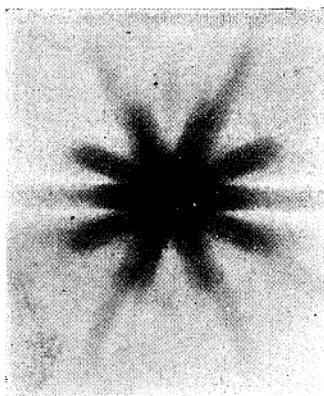


株式
会社

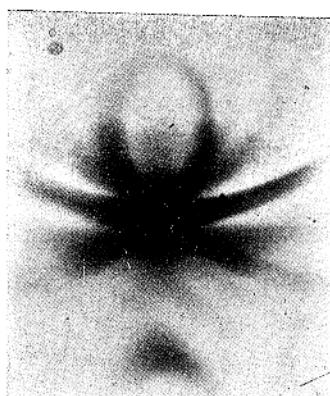
白井松器械舗工業X線部

大阪市東區道修町二丁目廿三番地

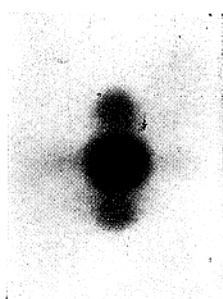
電話北濱 3601~3603番



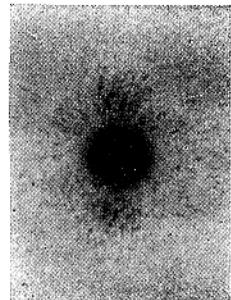
(a) *Asbestos*
fibre vertical
November 19 (1913)



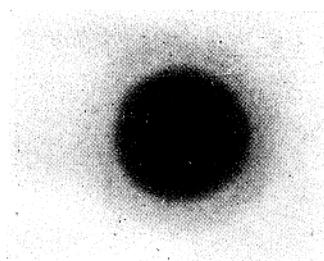
(b) *Asbestos*
inclined 45°
November 19 (1913)



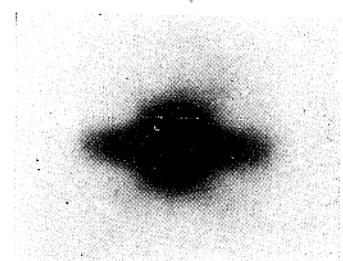
(c) *Rolled copper*
November 19 (1913)



(d) *Annealed copper*
November 12 (1913)



(e) *Candle wax*
November 12 (1913)



(f) *Asa (*Cannabis sativa*)*
August 11 (1913)

Professor Shoji NISHIKAWA and some of
his earlier X-ray photographs
(reproduced from the original plates)

西川正治先生

本会顧問西川正治先生が本年初春のたのしみを御家族と共にせられる中に発作を起され1月5日遂になくなられたことは記憶に新しいところであるが、ここに会誌の本年最初号が刊行せられるに当り先生の御逝去に対し謹んで哀悼の意を表する次第である。

先生は明治17年八王子市に生れ、東京で商工中学校、第一高等学校、東京帝大理科大学実験物理学学科に学び、明治43年（1910）に理学士となられ、引続き同大学院学生として物理学研究の道にすすまれた、この時代先生の身近にはすぐれた先輩寺田寅彦、木下季吉兩先生が居られたので、以来先生がその秀でた才能を現代物理学の二大主流たる物性学及び素粒子学両方面の基礎的実験的研究に傾けられるにつき大きな影響をうけられたものと察せられる。1912年当時結晶格子光学の理論の建設に没頭していたP. P. Ewald博士との会話がきっかけとなって Laue 博士の歴史的な発見が生れたことは今更いゝ迄もないが、この発見の翌年早くも西川先生は故小野澄之助博士と共に彼の有名な纖維状、層状及び粒状物質のX線回折についての研究を報告された（Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, 7 (1913), 131）。この報文に掲げられた压延銅片や焼純した銅片による回折写真、石綿や麻、竹の纖維の回折写真を見ると、後年のX線金相学やX線高分子学の先駆としてまさに光輝に満ちた感がする。続いて先生により行われたスピネル類の結晶構造の決定にははじめて空間群理論の利用が試みられた（Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, 8 (1915), 199）。これ等の輝かしい先駆的研究によって先生は大正5年理学博士となられ、翌年には学士院賞の榮誉をうけられた。当時既に東大講師となつて居られた先生は理化学研究所にも研究員補として関係せられ、その年同所より派遣せられて約3カ年アメリカの Stanford 大学、 Cornell 大学及びイギリスの University College に滞留せられた。殊に Cornell 大学に居られたとき、R. W. G. Wyckoff 博士に空間群理論を応用するX線結晶解析法を教示せられ、アメリカのX線結晶学の発達に直接に大きな影響を及ぼされた。

帰朝後大正10年には理化学研究所の研究員となられて西川研究室を創設主宰せられ、縦いて11年東大助教授、13年同教授となられて、東大及び理研で研究の仕事と研究者の養成につとめられた。先生の御業績については既に篠原健一博士（科学, 22, 153）や坪井忠二博士（J. Phys. Soc. Japan, 7, No. 2）によって他誌上に記されている通りで、物理学の基礎ならびに応用の上で、重要な諸問題をいち早くとり上げられ、これを全く巧妙な実験と推理により処理せられて将来大發展の門戸を開かれたといえよう。X線、電子線の回折、中性子、 γ -線についての研究など何れもこの先駆的な意味で含蓄の深いものがあるのがつよく感ぜられる。国際結晶学連合（I. U. C.）の雑誌 *Acta Crystallographica* の本年3月号ニュース欄に先生の御逝去を報じた一文がのっているが、これには I. U. C. の理事会が深い弔意を表して居り、終りに先生が結晶構造研究の最も初期の研究者一人であること、スピネル構造の決定に際し空間群理論による推論を利用されたのは現在の構造決定の常道たる空間群理論の最初の応用の一つになっていること、日本に於て先生に續く世代の多くのX線結晶学者や電子回折研究者の教師であり絶えず力付けする友人であったこと、かくして先生が自身の研究以外に日本に於ける現代結晶学の多くの部分に父なる役目を果されたことが述べられている。このような *Acta* の弔文はまことに異例であって、先生が如何に世界の学者から敬愛せられていたかを示すに足るものである。

昭和20年先生は停年で東大教授をやめられ、推されて同名譽教授となられた。また昭和24年には既に改名して科学研究所と呼ばれた旧理研をも退かれたが、同時に同所の名譽研究員になられた。なお研退所後は理事兼主任研究員として小林理学研究所に関係された。

以上の外大正14年には学術研究会議会員に、昭和12年には学士院会員に選ばれ、日本物理学会では2回委員長をつとめられた。特に本会に關係の深い面では第二次大戦後 Ewald 博士から先生によせられた勧誘によって I. U. C. への参加団体たるべき結晶学研究連絡委員会の設立、及びこれに関連して日本結晶学会の設立に尽力せられ、それぞれ初代の委員長（昭24）及び学会会長（昭25）に選ばれたことである（本誌5,14;6,26,44）。

昨年秋先生には文化勳章をうけられたが、これはもとより当然なことといふべきであって、このような偉大な科学者を本会顧問にいただき得たことはまさに本会の誇とするところであり、同時に先生があまりにも速かに世を去られたことを深く悲しみ且つ惜しむものである。

日本学術會議結晶学研究連絡委員會記事

(Japanese National Committee for Crystallography)

第六回委員會（昭和26年10月31日、午前10時半より）

大阪大学理学部纖維科学研究所会議室

出席者 16名

藤原, 伊藤, 三輪, 三宅, 永宮, 西山, 仁田, 大崎,
定永, 桜田, 篠田, 高木, 高橋, 田中, 上田, 山田.

欠席者 西川, 茅, 渡辺.

議事並びに報告

西川委員長病気欠席のため、伊藤委員議長となり、議事に入る。

- 前回議事録及び学術會議第10回及第11回総会に提出した委員長の報告書を承認。
- IUC 第2回総会へ派遣の本邦代表伊藤, 三宅, 仁田の三委員は種々な困難に遭ひ乍らも専も角会議及び学会に出席したが、稻谷, 森野の兩氏は旅費の援助が中止となり参加出来なかつた。
- IUC 第2回総会での議事及び決議事項について伊藤委員が報告を行つた（別項参照）
- IUC に於ける我が国加盟順位を引上げる様学術會議當局に申請することを決定した。
- 今回の IUC 会議における学術講演のアブストラクト及び出席の各国学者の名簿を国内各研究者が利用し易い様にするために複製する方法を考えることを決定した。
- 伊藤委員の提案により今回の IUC 第2回総会の役員であつた Sir L. Bragg, R. C. Evans, A. Westgren, F. E. Wickman の四氏に宛てて、本邦よりの代表派遣について尽力されたことに対する感謝状を本委員会の名において発送することを決定した。
- 結晶学の研究に必要な計算機械の使用の便宜を得る方法について各委員の間で意見を交換し、就中、日本インターナショナルビジネスマシンズ株式会社営業部長の意向として、(1) 純粹の研究用に使用すること (2) 機械自体に無理のないこと、(3) 適当な型式で会社側へ連絡しておくこと、を条件として便宜を図るつもりである由、大崎委員から報告せられた。
- 仁田委員からドイツの結晶学界の活動状況、アメリカの結晶学会の状況並びに翌1952年スエーデンで固体反応のシンポジウムがあることなど報告があつた。
- 三宅委員からコペンハーゲンに於て開催せられ、同委員が出席した国際物理學連合(International Union

of Pure and Applied Physics) の会議における決議事項の中、結晶学と関係のある事項について報告があつた。

（大崎記）

第七回委員會（昭和27年4月4日、午前10時）

東京大学理学部二号館 251号室

出席者

藤原, 伊藤, 三宅, 西山, 仁田, 大崎, 定永, 桜田,
篠田, 高木, 高橋, 田中, 上田, 山田.

欠席者 茅, 三輪, 永宮, 渡辺.

議事並びに報告

- 委員長欠員のため、伊藤委員が議長となり開会、まづ前回議事録を承認した。
- 前回に議した IUC における日本の地位を引上げる問題については、その後学術會議からの申入れが承認せられ、Group IV (会費負担3単位、投票権3)となつた。
- IUC 機関紙 Acta Crystallographica を個人用として購入する場合、日本結晶学会会員は特別の割引を認められることに決定した。
- 委員長西川正治博士の逝去に対し、米国学術會議(National Research Council of the United States of America)の議長 William W. Rubey 博士から日本学術會議長龜川博士に宛てて町重な挨拶状が到着
- 西川委員長逝去のため欠員となつてゐた本委員会委員長の後任者の推薦に関して審議の結果、伊藤、仁田兩委員の提案により藤原武夫委員を委員長として学術會議當局に推薦することに全員一致で賛成した。
- 委員の補充について審議し、仁田委員の紹介により東大教授森野米三氏を委員候補者として学術會議當局に委員補充の申請を行ふことを決定した。
- IUC 幹事 Evans 博士から伊藤涉外幹事に宛てて IUC 第3回会議の企画に対する提案を求めて来た事について協議し、次の諸点につき提案を行ふことに決定した。
 - 会議の開催期日を8月下旬から9月上旬としてもらへたら好都合と思ふ。
 - 総合講演(review)をやつてほしい。
 - 実験器械の展示会などもやつてほしい。
- 本年度の事業計画について協議した。
 - 東京大学の機関研究として電子計算機を製作する準備が着々と進められてゐるが、かかる気運を醸

（8頁へつづく）

〔研究報告〕 X線連續分析法について

大阪府立工業奨励館

西 垣

茂

(昭和26年11月27日受理)

X-ray Continuous Analysis.

Shigeru NISHIGAKI

Industrial Research Institute, Osaka Prefecture.

For the purpose of obtaining characteristic X-ray patterns continuously from an arbitrary line element on the surface of a specimen having some local irregularities or changes, a camera of a new type has been designed. This camera is cylindrical, inner diameter 54 mm, outer 60 mm and length about 80 mm, and the primary X-ray beam is introduced parallel to the cylinder-axis but 10 mm apart from it. Both pinhole-system and cylindrical shield are fixed, while cylindrical cassette for photographic film, and cylinder cap for specimen are capable to rotate about the cylinder axis as one body. The photographic film is inserted innerside of the cassette which is then covered by the cap. The specimen is fixed to the stem, of which the axis coincides with the rotating axis and which is fixed to the cap. The shape of such specimen is of a truncated circular cone, and every part on the surface of the zone 10 mm apart from the axis is irradiated by the X-ray beam through the pinhole-system, fixed to the camera body. In order to protect the photographic film from undesirable blackening, both the pinhole-system and the specimen are covered by the cylindrical shield having a long slit, 1 mm in width and parallel to the axis. When the specimen and the photographic film are rotated during the exposure, the obtained patterns will take the form of several continuous lines.

These characteristics of this camera were confirmed by an experiment on partly hardened steel obtained using high frequency induction. In this way the present author has obtained patterns consisting of nearly straight lines having several diffuse and broken parts due to irregularities in the irradiated parts of the specimen. (Received November 27, 1951)

1. 緒 言

多結晶体の研究にX線分析法を採用する場合 Debye-Scherrer 法が最も廣く用いられている。これは周知の如く細いX線束を試料の一点に照射し、こゝからの廻折線を一枚のフィルム上に感光せしめて得られる图形を検討するものである。照射された一点が、その試料の代表的な点と看做

せる場合はこの得られた图形一枚の解析でよいわけであるが、若し部分的に結晶構造を異にしている様な場合に、その変化の有様を知ろうとすれば、勿論一枚の Debye-Scherrer 写真では間に合はず、数枚或いは十数枚もの Debye-Scherrer 写真を必要とするわけである。金属の拡散、焼入、熔接等を考へればこの様な場合は可成多い様

に思はれる。従来この目的達成の爲には、一本の直線或いは曲線に添つて何枚もの Debye-Scherrer 写真を順次撮影し、これを順番に配列して比較検討する方法が採用されて來た。ところがこの様な方法だと次の様な難点は免れない。

- i. 完全な連續性は得がたい。
- ii. 得られた回折線は環状であるから比較が困難である。
- iii. 各写真には各種の実験誤差が入つていると考へねばならぬので、微細な差違を見出す

Fig. 1 は著者の試作した X 線連続分析装置の要部を示している。説明に便利の爲内部構造の見える様一部切断図形とした。各部品の名称は図中に記載したが、その状態について説明すると、遮蔽円筒はその軸を一次 X 線並に回転軸と平行になる様に配置し、カメラ本体に固定してある。そしてその側面に遮蔽円筒の軸と平行な細長い（幅 1mm の）窓が明けてある。（これを長スリットとよぶことにする）

一次 X 線が回転軸と 10 mm 隔つてこれと平行

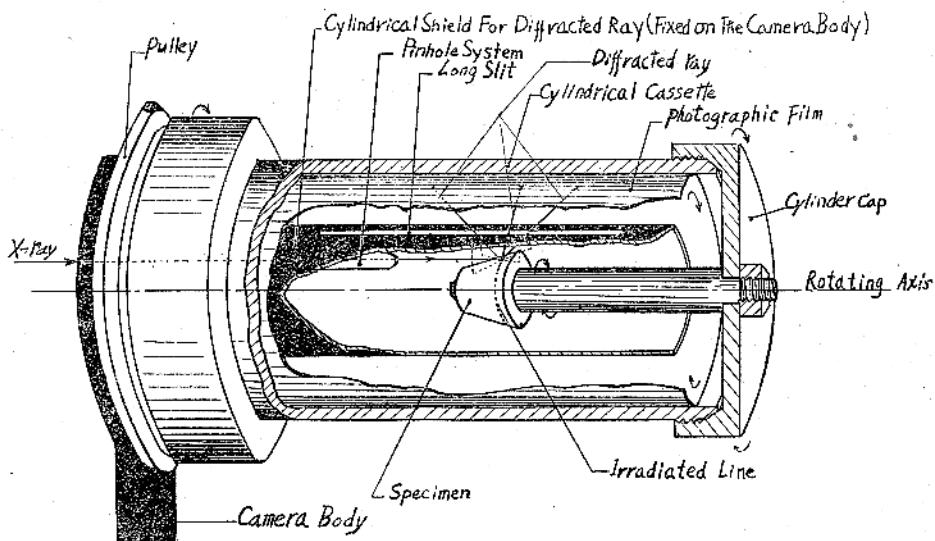


Fig. 1. The diffraction-camera of continuous recording

爲には一々絶対値を測定しなければ、配列写真を観察しただけでは見出し難い。

- iii. 実験誤差を考慮に入れるならば写真の地のカブリを來す散亂 X 線の強度比較に至つては全く不可能だと云える。

そこで著者はこれ等の難点を除去し一枚のフィルムに完全な連續性をもつて、同時に同一条件で回折させ記録撮影する方法を研究し装置を試作したのでその装置並に撮影結果について報告する。

にカメラ内部に導入される様に点スリットが遮蔽円筒の内部に配置され、これもカメラ本体に固定してある。これ等固定した部分の周囲は、自由に回転し得る滑車と、これに嵌着した円筒形のフィルムカセットによつて包囲されている。滑車は二個のチーバーローラーベアリングを使用することによつて回転を容易にすると同時にフィルムカセットの軸と回転軸との一致を期した。試料はフィルムカセットの他端の蓋を介して図の如く、その中心に固定してあり、遮蔽円筒の内部に突き出されている。従つて滑車を回転すればこれに固定さ

2. 装置

れた部分、即ちカセット、蓋、試料等は一体となつて回転するわけである。フィルムはカセットの内面に帶バネをもつて張着されているからカセットと行を共にすること勿論である。試料の形態を円錐台とすれば一次X線はその側面に當る。

以上の様な構造のカメラに於て静止している場合から考察を進めてゆく。先づX線は点スリットを通過して試料表面の一点を照射する。回折したX線はこの点を頂点とし一次X線を軸とする円錐表面を形成するが、この際長スリットの部分を除いては遮蔽円筒に遮られてフィルムには感光しない。長スリットの部分だけはフィルムに点状に感光する。これを極く少し滑車を回転したとすれば、試料もフィルムも少し回転し、一次X線は以前の照射点の次の点を照射する、然してこの回折線は長スリットを通過してフィルム上の前の隣の点に感光する。

これを連続的に回転すれば一次X線は図の点線の如く試料表面の円周上を連続的に照射し、その都度照射点の結晶構造に応じた回折を長スリット

を通してフィルムの対応部分に記録感光してゆく。言換れば長スリットは試料フィルム間に固定し、試料とフィルムは一体となつて回転するから、フィルム上には試料表面上の照射円に相当する回折線が連續した直線状となつて感光することになる。従つて試料表面の結晶構造が各部共全く等しいなら回折線は完全な直線となるが、或場所で格子常数に変化があれば、それに相当するフィルムの部分で回折線は彎曲して来る筈である。又格子が極部的に第二種の歪力を受けている様な場合（例えは鋼の部分焼入の場合の如き）には、その部分に相当するフィルム上の位置に於て回折線は拡散する。斯の如く一枚の写真に現われた回折直線の様相を観察することによつて完全に連続的に変化を知る事が出来ることになる。

3. 実験

装置として問題になるのは回転に際して偏心的回転を如何にして無くするかという事である。前述の如く二箇のテーパーローラーベアリングはこ

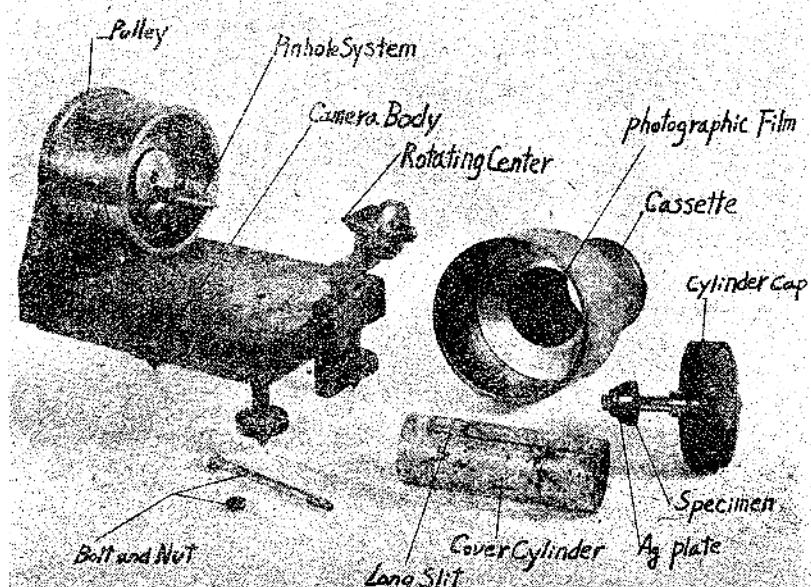


Fig. 2. The parts of the camera.

の爲にも使用されたのであるが、猶心配なので Fig. 2 の如くカメラの後方より中心を押すことによつて同心回転を期した。その結果は長スリットの一箇所に一本の金属細線を巻付け適當な試料を撮影してみたところフィルム上に金属細線の影である白い線が現われたが、これがよい直線度を示していることによつて確められた。

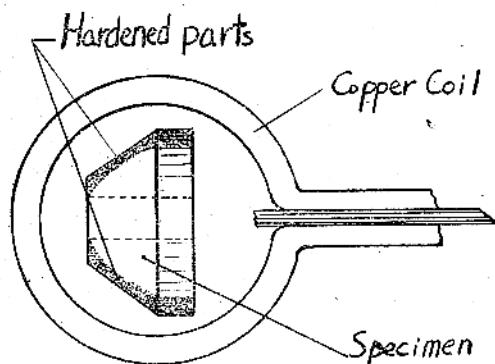


Fig. 3. High frequency induction heating system.

そこで高周波焼入した炭素鋼 (0.83% C) を撮影してみた。この際X線は $Fe K_{\alpha}$ 線を使用した。試料の形狀は Fig. 1, 2, 3 に示す如く円錐台とし、焼入は Fig. 3 の様な試料の配置で行つた。從つて照射円上に二箇所の焼入部分が現わることになる。この焼入部分は試料の軸に対して少し偏心してしまつた。從つて焼の入らない部分二箇所の廣さには大小の差が出來たので、狭い方の側に Fig. 2 の如く銀板を張付けた。これは試料表面の位置を廻折写真上に正確に捕える爲である（銀板は過度の焼鈍の爲単結晶と見做せる程に結晶が発達してしまつた）。試料の焼入前の処理は 900°C の真空炉中で 1 時間焼鈍した。焼入時間は 3 秒間で焼入後稀硝酸により腐蝕し酸化皮膜を除去した。

4. 写真説明

Fig. 4 は上記試料を本カメラで撮影した写真である。予測した如く廻折線は直線状に現われて

いる。廻折線は二箇所焼入の甚しい部分をもつてゐるが、これは高周波焼入による焼入部分である。この焼入した二つの部分の間に廻折線が可成尖銳であるが、その中間に廻折線がと切れ、且つ地のカブリの少ない部分が認められる。

これは位置決定用に張付けた銀板の部分で、銀が単結晶化していた爲その廻折線は認められない。地のカブリの少ないのは $Fe K_{\alpha}$ のX線に対する散乱能が鋼より小さい事を立証している。焼入されなかつた部分は所謂ペーライト組織であるから当然セメンタイトの廻折線が現れると考えられるが、写真には余り明瞭でなく（一般にセメンタイトの線は量の少ない場合は伸々現われにくい）フェライトの線だけが明瞭に現われている。二箇所の焼入部分を境として両側の焼入しない部分の廻折線は喰違ひを生じ、同一直線上にないことが (110) の線に於ても認められる。(211) だと更に喰違ひが大きい。即ち銀板を張付けた側のフェライトの廻折線は、その反対側の廻折線 (Fig. 4 に於て写真の上下両端の廻折線の部分) より高反射角側に偏つてゐることが観察によつて分る。これは非対称的な焼入の結果、焼入されなかつた二部分に符号相反する内部応力が蓄積されている爲ではないかと考えている。(110) 線でこの様な喰違ひを生ずる爲には応力値として甚だ大なる値を考えねばならぬ様に思はるので、原因を他に求めてみたが適當な原因が考えられない。尤も符号相反する場合応力の各絶対値としては、この様な喰違ひは大略半分になるわけであり、この様に長い廻折線を与える图形は微細な喰違ひも発見出来易い点等又喰違ひの起点がはつきり焼入部分にある点から云つて上記の如く焼入による内部応力の爲だと考えている。これは何れ一般のX線応力測定法を行つて確かめるつもりである（最初この様な事を予測しなかつたので標準物質を用いなかつた爲、本图形から正確な応力値を算出することは困

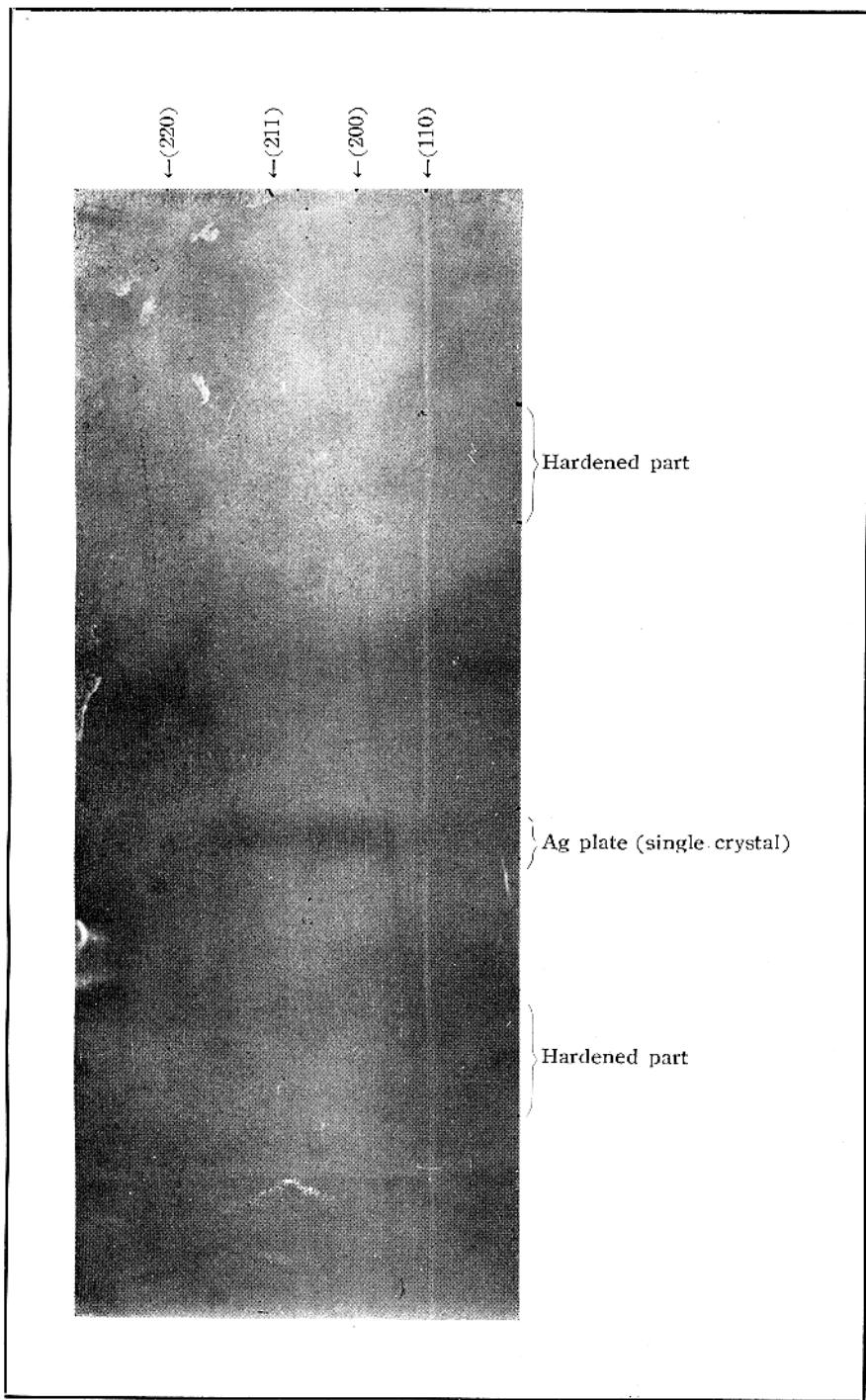


Fig. 4. Continuous diffraction pattern for partly hardened steel (0.83% C), heated by high frequency induction.

難である)。

次に焼入部分は予想の如く二ヶ所共拡散し格子歪を來していることがわかる。廻折線の位置は銀板を張付た側のフェライトの廻折線の位置より小反射角側に位置し、大体銀板を張付けてない側のフェライトの廻折線の位置に近い。廻折線の拡散は短い周期の歪を生じている爲であり、廻折線が小反射角側にある(相対的且つ定性的ではあるが)ということは炭素の固溶による格子常数の増大と考えられる。廻折線の拡散を來した格子歪の原因もマルテンサイトによるものばかりとするなら、普通の焼入の結果と同一であるが、それにしてもマルテンサイトの正方晶の分離廻折線が殆んど認められず、又この程度の炭素量の水焼入の場合の当然の結果としてオステナイトが残留する筈であるがこれも本写真には明瞭でない。

高周波焼入は一次的に加熱されるのはフェライトの部分だけであるという特異性があるわけだが、上記の写真に現われた結果が高周波加熱によるものだとすれば、高周波焼入の組織はセメントサイトがフェライト中に溶解しつゝある途中が阻止されたものと思はれるが、猶この点に関しては実験を重ねなければ確たる事は云えない。

(写真に現われた二本の斜線はフィルム覆の爲のアルミニウム箔の纖である)。

5 図形の解析法

本図形による廻折角 θ の求め方は次の如くである。本図形は非対称图形であるから標準物質を試料の二箇所位に張付けるか、或いは長スリットの一部を細線で塞いでその影を作り、この白線の位置を最初標準物質を用いることにより決定しておくかする。何れにしてもこれ等標準線を基準にすれば簡単である。Fig. 5 は標準線を試料からの

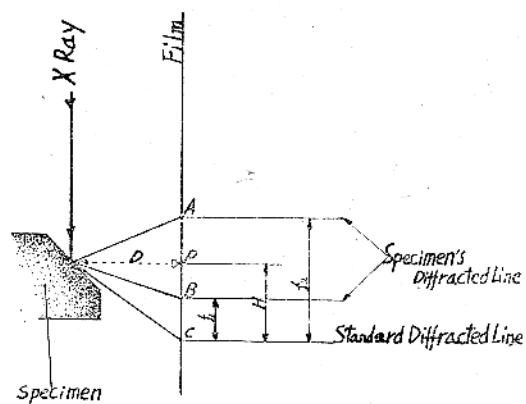


Fig. 5 Derivation of glancing angle θ .

廻折線と重複させない様、小反射角側に作つた場合(小反射角側だと精度は悪いが)についての解析法を示す。試料フィルム間の距離 D はカメラの常数である(本カメラは 17 mm に設計した)。

先づ照射点からフィルムへの垂線の足 P と標準線との距離を H とすれば、

$$H = D \tan(90^\circ - 2\theta_K) \dots\dots\dots (1)$$

θ_K …………標準線の廻折角

フィルムを実測して標準線よりの廻折線の距離 f が H に対して大なるか小なるかにより θ を求める式は次の如く二様になる。

$$f_2 > H \dots\dots\dots \theta_2 = \frac{90^\circ + \tan^{-1} \frac{f_2 - H}{D}}{2} \dots\dots\dots (2)$$

$$f_1 < H \dots\dots\dots \theta_1 = \frac{90^\circ - \tan^{-1} \frac{H - f_1}{D}}{2} \dots\dots\dots (3)$$

θ が得られて後の取扱は一般粉末写真の場合と同一である。

最後に本研究は阪大教授篠田軍治先生の御懇切なる御指導を受けたるものであつて、ここに同先生に対し厚く御礼申上げる次第である。

- 成した背景として、本委員会で從来続けて來た計算機利用に関する運動が役に立つ旨報告があつた。
- (b) 民間の会社で外国の機械を買ふ場合は勿論政府の援助の対照とはならぬわけであるが、その機械が一々でも來ることが我国学術の向上に大いに有益である際な場合には、委員会としてなんらかの方法で支援することが出来るのではないかとの意見があつた。
9. IUC の機関紙 *Acta Crystallographica* は従来の UNESCO の好意で 4 部づゝ寄贈を受けてゐたが諸般の事情を考慮してもはやこの寄贈を受けることは辭退すべきである旨意見の一一致をみたので、伊藤涉外幹事から IUC 幹事 Ewald 博士に申出ることに決定した
10. 仁田委員より、同委員がその構成メンバーの一人である IUC Structure Reports の委員会の活動状況について、また Structure Reports に収録される邦語論文の集録並に邦文要約作成を下記の各委員に依頼したことが報告せられた。

無機及び有機化合物に関するもの 仁田、大崎両委員
鉱物に関するもの 伊藤、定永両委員
金属に関するもの 西山委員
電子線による研究に関するもの 三宅委員

(大崎記)

Structure Reports 編纂についてのお願ひ

IUC の主要な事業の一つとして Structure Reports が刊行せられつゝあることは既に本委員会記事 (X 緯、第 6 卷第 2 号 58 頁、第 3・4 号 84 頁) に報告して参りましたが本年 4 月より別項の通り分担も決まり、活動を開始することへいたしましたので下記の要領により御協力をいたゞきたく、研究者の方々に御願ひいたします。

1) 適用範囲

下記の期間中に発表せられた結晶又は分子の構造決定及び之と深い関係のある研究報文

- (a) 1949 年及びそれ以降 (今後発表の分を含む)
(b) 1939→1946 年及び既刊の Vol. 11 (1947→8) に收録済の分

2) 提供資料

別刷 (又はその copy) を欧文のときは各 2 部、和文のときは各 3 部宛
但し発表誌名、巻号、頁のわかるもの。

3) 資料の処理法

欧文、和文共リスト作成の上、各 2 部を Structure Reports 編集主任 A.J.C. Wilson 氏宛に送附し、和文の 1 部は抄録担当者の下に保管して参照資料とする。

4) 送 先 (欧、和文共)

無機及び有機化合物に関するもの

大阪市北区中之島四丁目大阪大学理学部

仁田 勇

鉱物に関するもの

東京都文京区本富士町東京大学理学部鉱物学教室

伊藤 貞市

金属に関するもの

堺市北花田町 555 産業科学研究所

西山 善次

電子線による研究に関するもの

東京都目黒区大岡山 東京工業大学

三宅 静雄

Classified Bibliography について

前に報告した (X 緯 6 p. 58) ASXRED の Classified Bibliography はその後 American Crystallographic Association の事業として引き継がれていたが 1951 年 October の第 7 号を以て打切りとし、今後この事業はフランスの C.N.R.S. で出してある Bulletin Analytique に統合せられることとなつた。

複雑な分子性結晶に於ける特殊の相轉移に 關するX線的研究

齊 藤 喜 彦

(昭和27年5月20日受理)

X-ray Investigation of the Thermal Transitions in Some Molecular Crystals.

Yoshihiko SAITO *

Faculty of Science, Osaka University

Various phase changes which occur in crystals of hexamethylbenzene and beryllium oxyacetate have been investigated by X-ray methods.

The crystal structure of hexamethylbenzene at high temperatures has been determined by single crystal oscillation method, ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ kX}$), in order to obtain some information about the anomalous volume change at high temperatures. It belongs to the orthorhombic system. The dimensions of the unit cell which contains four molecules of $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ are $a = 9.06 \text{ kX}$, $b = 15.70 \text{ kX}$ and $c = 7.52 \text{ kX}$ at 155°C . The space group was found to be $D_{2h}^{23}-Fmmm$ and the determined atomic parameters are shown in Table 2. Powder photographs were also taken at various temperatures, from which the change of the dimensions of the unit cell was deduced. The determined structure was discussed comparing with the structure at room temperatures which has been very accurately analyzed by Robertson and Brockway. The mechanism of the anomalous volume change was briefly discussed taking the thermal movements of the molecules into account.

The crystal structures of different modifications of beryllium oxyacetate have been investigated by X-ray methods, ($\text{Cu } K\alpha$). An attempt has been made to derive the expression for the change of the Bragg and diffuse reflections of X-rays associated with the transition about 40°C , from the viewpoint of the thermal movements of the acetate groups. It was shown that the derived intensity expression could account for the characteristic feature of the observed X-ray scattering.

At 147°C the phase change of the first order occurs and when the temperature is raised above this point the substance assumes gradually the appearance of soft wax, though it melts sharply at 285°C . Powder photographs were taken at various temperatures. Most of the lines observed could be explained as due to a rhombohedral unit cell with dimensions $a = 9.72 \text{ kX}$, $\alpha_r = 54^\circ 20'$, containing one molecule in it. It will be noteworthy that this unit cell dimension is closely related to the cubic closest packing of spheres (rhombohedral lattice with $\alpha_r = 58^\circ 12'$). This fact, combined with the observation that the X-ray intensity distribution in the powder photograph taken just below the melting point showed much resemblance to the liquid halo slightly above the melting point, suggests that the liquid state near the melting point may be considered to be cubic closest packing of molecules. Another modification of Be-oxyacetate can be obtained by sublimation, the crystal data of which are given. (Received May 20, 1952).

* Now at the Institute of Polytechnics, Osaka City University

I. 緒 言

理想的に規則正しい周期性を有する結晶によつてX線が回折される場合には正常なラウエ斑点が認められる。然るに格子構造に何等かの「亂れ」がある場合には異常ラウエ斑点或ひは散漫散乱がある場合には異常ラウエ斑点或ひは散漫散乱が観測される。この散漫散乱は1930年頃より漸く注目される所となり¹⁾、亂れを持つた結晶格子によるX線回折の一般的な理論もこれに伴ひ相当な発展を遂げるに至つた²⁾。

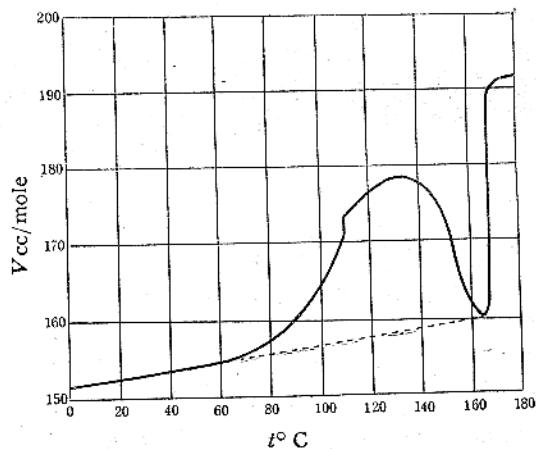
結晶を構成する原子或ひは分子の平衡位置の附近に於ける微小振動即ち結晶格子の熱振動は如何なる結晶にも見られる「亂れ」であるが特に分子性結晶に於いては通常の熱振動以外に、分子全体としての、或ひは分子内の原子間の制限された回転又は自由回転の可能性が考へられる。低温に於ては上述の微小振動しか起らなくても温度が上昇するに従ひその振幅が次第に増大し振動の自由度のあるものが変性する、即ち振動様式が変化し、或ひは振動が束縛回転、更に自由回転へと移行することが考へられる。この種の回轉性轉移は初めてPauling³⁾により指摘せられて以來既に多数の例が知られて居る。

さてこの様な結晶内の分子の挙措の変化に対応してX線回折効果に著るしい変化があれば、それを観測することによつて結晶内の分子の動的状態を或程度立入つて知ることが出来る。本論文に於ては複雑な多原子分子より成る結晶に於いて分子

の挙措が温度と共に変化して行く状況をX線に依つてしらべた結果を二、三の例について述べたいと思ふ。

II. ヘクサメチルベンゼン結晶の相転移と体積変化の異常

ヘクサメチルベンゼン結晶 $C_6(CH_3)_6$ には轉移点が二ヶ所見出されて居る。1930年Pauling⁴⁾は -165°C に於ける轉移をメチル基の自由回転の開始によるものとして説明した。他の轉移は 110°C に於て起るもので、Parks⁵⁾等により熱的研究が行はれて居るが轉移の機構については全く不明であつた。関及び千原⁶⁾はこの結晶の熱膨脹を測定中、轉移温度以上に於て体積変化に異常のあることを発見した。第1図はヘクサメチルベンゼン結晶の分子容の温度変化の状況を示すものである。



第1図

ヘクサメチルベンゼンの体積変化

(関・千原)

Volume expansion of hexamethylbenzene
(Seki and Chihara)

1) K. Lonsdale: "Crystals and X-rays." London: G. Bell and Sons (1948); 三宅: X線の回折. 朝倉書店 (1949); 小田: 日化 **64**, 621 (1944); 小田: X線 **4**, No. 4, p. 2 (1945); **5**, 26 (1948); **5**, 95 (1949); 小田, 松原: **6**, 27 (1950)

2) W. H. Zachariasen: "Theory of X-ray Diffraction in Crystals." New York: John Wiley and Sons (1945); R. W. James: "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays." London: G. Bell and Sons (1948); 三宅: 同上; 松原: X線 **5**, 102 (1949); **6**, 15 (1950); 植木, 小村: X線 **6**, 95 (1951)

3) L. Pauling: *Phys Rev.* **36**, 430 (1930)

4) 同上

5) G. S. Parks and others: *J. Phys. Chem.* **36**, 882 (1932)

6) H. Chihara and S. Seki: *Nature* **162**, 773 (1948)

S. Seki and H. Chihara: *Sci. Papers Osaka Univ.* No. 1 (1949)

即ち転移温度 110°C より 130°C に至るまで体積は温度の上昇と共に増大するが、ここに於て極大となり更に温度が上昇すると体積は減少し始め融点直下まで減少をつづけ 165°C に至り熔融する。

さて常温に於ける結晶構造は Brockway 及び Robertson⁷⁾ に依り既に精密な解析が行はれて居るので、渡辺、著者及び千原⁸⁾ はこの体積変化に関連して転移温度以上で安定な相について結晶構造の研究を行つた。

最初は少量の粉末試料をテレツクス製毛細管に封入し高温X線カメラを用ひて種々の温度に於て粉末写真を撮影したのであつたがこの実験中に試料を $155^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ に約20時間保つと再結晶化が起り遂に試料全体が2~3箇の単結晶の集合体に変化することを見出した。尙各種の試料につき実験中結晶主軸が毛細管の方向と一致した単結晶を作ることに成功した。(結晶構造をしらべた結果この軸は斜方晶系の a 軸であることが判明した。) 試験法及び三次元フーリエ級数法により解析を行つた結果を常温の結晶構造の数値と共に第1表及び第2表に示す。

表1表 ヘクサメチルベンゼン結晶の転移

Table 1 Transitions which occur in crystals of hexamethylbenzene.

転移温度	-165°C	110°C
結晶系	三斜晶系	斜方晶系
格子定数	$a=8.92\text{kX}, b=8.86\text{kX}$ $c=5.30\text{kX}, \gamma=44^{\circ}27'$ $\beta=116^{\circ}43', \gamma=119^{\circ}34'$	$a=9.06\text{kX}$ $b=15.70\text{kX}$ $c=7.52\text{kX}$
単位格子中の分子数	$z=1$	$z=4$
空間群	$C_1^3 - PI$	$D_{2h}^{23} - Fmmm$

7) L. O. Brockway and J. M. Robertson : *J. Chem. Soc.* (1939), 1324.

8) T. Watanabe, Y. Saito and H. Chihara : *Sci. Papers Osaka Univ.* No. 2 (1949)

表2表 ヘクサメチルベンゼン高温変態の原子座標 (155°C)

Table 2. Atomic coordinates for high temperature form of hexamethylbenzene.

	x	y	z
24C 16 (o)*	0.1329	0.0443	0
8 (h)	0	0.0885	0
24CH ₃ 16 (o)	0.2791	0.0930	0
8 (h)	0	0.1860	0

第2表に掲げた原子座標によつて計算した構造因子の計算値は実測と良好な一致を示し、偏差 $R = \frac{\sum |F_0| - |F_0|}{\sum |F_0|}$ の値は (hkl) について 0.227 であつた。第2図には電子密度分布 $\rho(xyo)$ を示し、又第3図には結晶構造の (001) 面への投影図を示してある。

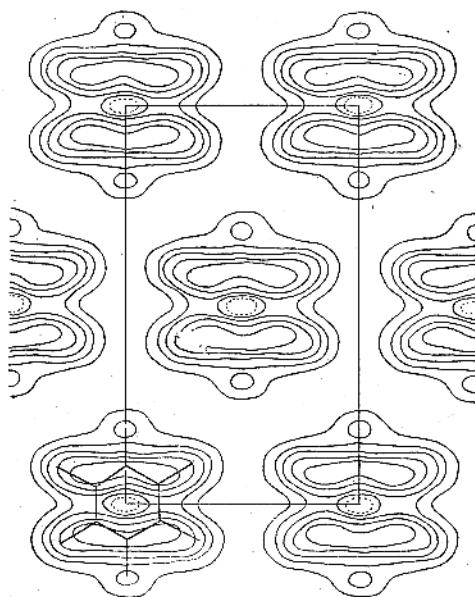
表2図 ヘクサメチルベンゼン結晶の電子密度分布 $\rho(xyo)$ (155°C)

Fig. 2. The electron distribution in the plane of the molecules. Contours are drawn at arbitrary intervals.

高溫型の結晶に於てヘクサメチルベンゼン分子は (001) 面に平行に六方平面格子を作つて居る。

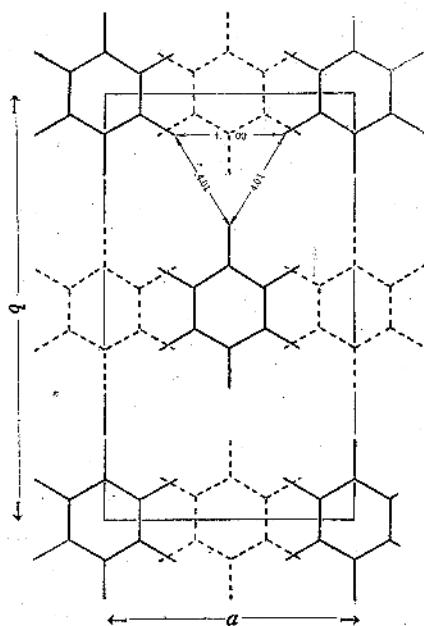
* Internationale Tabellen (1935).

然してこの分子層を b 軸方向にその週期の半分だけ平行に移動させながら、 3.76 kX の間隔で積重ねて行くと高溫型の結晶構造となる。即ち各分子の重心は面心斜方格子上に配列して居る。

比較の爲常温に於ける結晶構造の(001)面への投影図を第4図に示す。図中実線で画いた分子の重心は紙面上にあり、破線で画いたものは紙面より上方にある。 $(d_{001} = 3.66 \text{ kX})$ それより上に続く第二第三等の分子層は分子重心の位置を各々

一箇づつ印で記入しておいた。

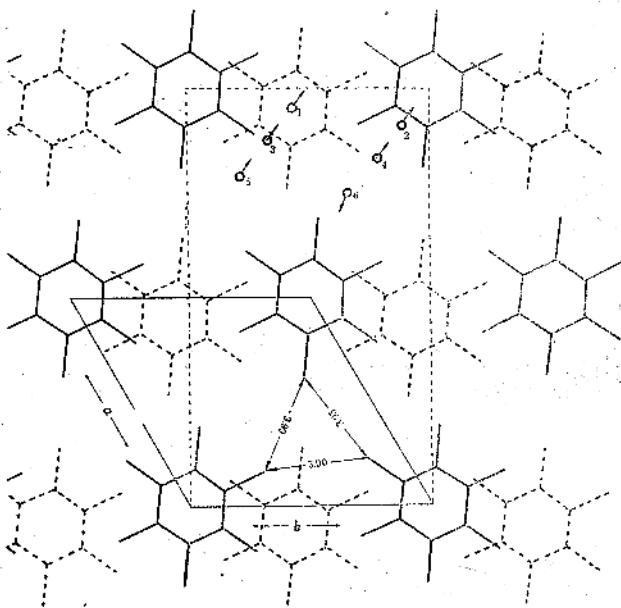
第4図及び第2図を比較すると常温及び高溫型の結晶構造には密接な関連のあることがわかる。先づ常温型に於ける(001)層の分子の配列状況を見るに分子平面は(001)面に対し僅かに $1^{\circ}4'$ 傾斜して居るのみであり分子重心は六方平面格子に極めて近い配置をして居る。次に(001)層の積重ねの状況も類似点が認められる。今常温型から高溫型へ結晶構造が変化する場合を想像する



第3図 ヘクサメチルベンゼン高溫型の結晶構造、(001)面への投影、(155°C)

Fig. 3. A schematic representation of hexamethylbenzene at 155°C projected upon (001) with interatomic distances.

と次の如くなる。第4図の紙面上にある分子層を規準として高溫型の結晶格子が成長する場合を假想すると、各分子層の分子の傾斜と配列状態が少し変化して正しい六方平面格子となり第一第二等の分子層が夫々矢印(第4図)の方向に適当な距離だけ平行移動すれば高溫型に移り得ることが理解出来る。この様な層の間の相互の滑りは温度の上界に伴ひ容易に行はれるであらうことが察せら



第4図 ヘクサメチルベンゼン常温型の結晶構造、(001)面への投影、(室温)

Fig. 4. A schematic representation of hexamethylbenzene at room temperatures projected upon (001) with interatomic distances.

れる。

一般に分子性結晶の体膨脹係数は $1\sim 5 \times 10^{-4}$ /度であるが第1図に見られる様に轉移温度以下でも 70°C 附近より異常に大きい膨脹が見られるのは恐らく上述の結晶構造の変化が轉移温度に於て一度に起るものではなく、轉移温度以下に於ても徐々に起りつつあることを示すものであらう。

155°C 附近に於て成長せしめた硝子毛細管中の単結晶（約 $0.8 \times 0.8 \times 2\text{mm}$ ）を極めて徐々に冷却し常温にすると殆んどそのままの大きさの常温型の単結晶となり、再び温度を上昇せしめると、そのまま轉移して高溫型の単結晶となる。これはX線及び加熱装置附鉛物顯微鏡によつて確認することが出来た。なほこれ等の変化は何回も繰返して行ふことが出来る。この様な事実は上述の如く轉移が分子配列の僅かな変化によつて起ることを裏書きするもの如く思はれる。

常温型及び高溫型の原子間距離を第3表に示した。

表3表 ヘクサメチルベンゼン結晶の原子間距離

Table 3. Interatomic distances in crystals of hexamethylbenzene.

	常温型	高溫型 (155°C)
Car — Cal	1.39kX	1.39kX
Car — Car	1.53	1.53
C — C 分子間 (001) 面内	3.90 3.95 3.99	4.00 4.01
C — C 分子間隣接 層内	3.87 3.98	4.26 4.50
C — C (100) 層内	3.70 3.78	3.80
H — H 最短距離	2.01 ~ 2.02	2.0 ~ 2.2

高溫型に於ては (001) 面内の各分子間のメチル基同志の距離は 4.00~4.01kX と求められ常温のものより稍大きくなつて居る。又メチル基が迴轉して居るとした場合の水素原子間の最短距離は 2.0~2.2kX でこれは常温のものと大差ない。

次に体積変化の異常を更に詳細に検討するため轉移温度に近い 115°C 密度極小の 130°C 及び融点のすぐ下 155°C (即ち密度極大の附近) の各温度に於て撮影した粉末写真の解析結果を第4表

に示した。

表4表 各温度に於ける粉末写真の解析結果
Table 4. Powder photographic data at various temperatures.

温 度	115 °C	130 °C	155 °C
a	9.13	9.36	9.06
b	16.12	16.22	15.70
c	7.52	7.52	7.52
b/a	1.77	1.73	1.73
$\rho_{cal.}$	0.98	0.94	1.00
$\rho_{obs.}$	0.94	0.91	0.97

ここに注意すべきは c 及び b/a が誤差の範囲で一定なことである。言ひかへれば温度の変化に従つて六方平面格子上に配列した分子の層はその対称を保ちつつ膨脹或ひは収縮するに反し、この分子層の間隔は温度の変化に拘らず一定である。

この様な体積変化の異常の機構を立入つて論ずるには尙他の方法により実験を行はねばならないであらう。しかし今までの結果を総合して一應考察を試みる。ヘクサメチルベンゼンの塩素置換体(有極性分子)結晶に於ては誘電的測定によつてかなり低温に至るまで分子迴轉の可能性が指摘せられた。⁹⁾ これと同様な分子形態のヘクサメチルベンゼン結晶に於ても高溫型に於いては分子迴轉の可能性が当然考へられる。各分子は六回対称軸を有する故恐らく 6 倍の平衡位置の何れかをとり得るものであらう。

又第3図の電子密度分布図に於て各原子の位置が明瞭に分離して居ないこと(これは一つには三次元フーリエ級数の項の不足によるものであるが)及び (002) 反射に伴ひ斑点状の強い散漫散亂が認められる等の事実はこの相に於ける分子の熱運動の激しさを示すものであつて、分子迴轉の可能性を支持するものと言へよう。この様に考

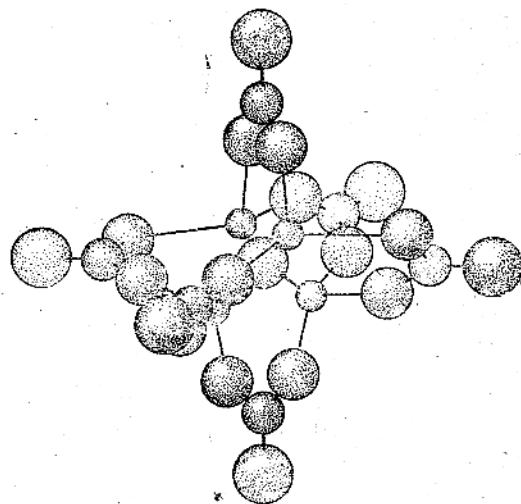
9) A. H. White and W. S. Bishop: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 16 (1940).

へると高溫度に於ては分子迴轉が存在するため(001)層内の分子の配列状況がむしろ低溫度に於けるより緊密になつて体積の收縮が行はれることが一應説明出来る様に思はれる。

III. ベリリウムオキシアセテート $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 結晶の多形轉移

ベリリウムは脂肪酸($\text{R}\cdot\text{COOH}$)と結合して $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ なる一般式を有する化合物を作ることは古くから知られて居た。これ等の物質は何れも有機溶媒に可溶で容易に昇華する等、分子性結晶としての特徴を具へて居る。 $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ 型の各種の化合物について常圧のもとで固、液、氣三相の存在する溫度範囲を図示すれば第5図の様になる。

この図より明な様にベリリウムオキシアセテートのみ特別に融点が高く、その液相の存在する溫



オ6図 ベリリウムオキシアセテート分子の形態(模型図) 球は大きい方から順に CH_3 , O , C , Be をあらはす。

Fig. 6. The molecule of beryllium oxyacetate. Circles represent Be , C , O , atoms and CH_3 group respectively in order of magnitude.

オ5図		Fig. 5			
		0°	100°	200°	300°
$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$	固	固	液	氣	
$\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$	固		液	氣	
$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$	固		液	氣	
$\text{Be}_4\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_6$	固		液	氣	
$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4$	固		液	氣	

度範囲が少い。これは Timmermans¹⁰⁾ が指摘した様に柔粘性結晶と見做されるべき相の存在を暗示するものである。

さてベリリウムオキシアセテート結晶については比較的多くの研究があり從來の研究結果をのべると次の通である。常温に於ける結晶構造の大要是 Bragg, Morgan, Astbury¹¹⁾ によつて研究せられ、次で 1934 年に Pauling 及び Sherman¹²⁾ によつて完全解析が行はれた。その結果によればこの物質は分子性結晶であつて、その分子の形狀は第6図に示す如きものである。中心に一箇の酸素原子があり、その周囲に正四面体状にベリリウム原子が配位し、ベリリウム原子の作る正四面体の六箇の稜に対し六箇の醋酸基が配位して居る。

然して分子の対称は $T-23$ である。

この物質には常温で不安定な他の変態が存在し、それは光学的に異方性を示すことが知られて居たが轉移

温度その他については全く不明であつた。¹³⁾

1943 年 Preston 及び Trotter¹⁴⁾ は $30^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ の間で等軸結晶のラウェ対称が T_h-m3 より O_h-m3m に変化すること、及びこの変化が可逆的であることを見出した。なほこの轉移は一次の相

10) J. Timmermans: *J. Chim. Phys.* 35, 331 (1938).

11) W. H. Bragg and G. T. Morgan: *Proc. Roy. Soc. A* 104, 437 (1923). G. T. Morgan and W. T. Astbury: *Proc. Roy. Soc. A* 112, 441 (1926).

12) L. Pauling and J. Sherman: *Proc. Nat. Acad. Science U.S.A.* 30 (1934).

13) "Gmelins Handb. anorgan. Chemie," 8 Aufl. 26, 152 (1930).

14) G. D. Preston and T. Trotter: *Nature* 151, 166 (1943).

轉移ではなく分子内の変化であると述べ同時にその分子内の原子團の運動の可能性を論じて居る。

Beevers¹⁵⁾はこの変化について、Weissenberg写真器によつて (*hko*) スペクトルを種々の温度で撮影した結果醋酸基の O の位置が (-0.17, -0.06, -0.04) より (-0.17, -0.05, -0.05) に変化すると結論した。又 Jaffray¹⁶⁾は熱解析及び比熱の測定からこの轉移が二次の相転移らしいことを報告して居る。一方閔、桃谷、千原¹⁷⁾は膨脹計及び微差熱解析により渡辺及び著者¹⁷⁾は X 線によつてこの物質に多型轉移の存在することを見出した。又更に渡辺、著者及び小山¹⁸⁾は 40°C 附近の轉移が一種の秩序無秩序的轉移と考へられることを指摘した。以上の結果を総合するとベリリウムオキシアセテート結晶の多形轉移の状況は次の如くなる。

表 5 表 ベリリウムオキシアセテートの多形轉移
Table 5. Polymorphism of Be-oxyacetate.

相	I		II		III
轉移溫度	44.0°C		148°C		昇華
結晶系	等軸	等軸	単斜?	菱面体 (280°C)	単斜
空間群	$T_h^1-Fd\bar{3}$	$O_h^7-Fd\bar{3}m$		$C_{3h}^2-R\bar{3}$	$C_2^1-P2\bar{1}$
格子定数	$a=15.78 \text{ kX}$ (16°C)	$a=15.85 \text{ kX}$ (60°C)		$a_r=9.72 \text{ kX}$ $\alpha_r=54^\circ 20'$	
エントロピー変化(e.u./モル)	0.20e.u./モル	11.0e.u./モル			

備考 1) 融解エントロピー 11.6e.u./モル

2) I 相に於ては 32°C, 42°C, 77°C 及び 124°C に熱膨脹係數の不連続点が見出された。

3) 近藤氏によれば 44°C 附近で誘電損失角 $\tan\delta$ が極大を示す。(私信)

4) 倉谷氏によると赤外吸収スペクトルは 13.85μ (22°C) の吸收極大が 13.95μ (62°C~63°C) に変化し、この変化は可逆的であった。その他の吸収曲線は 3μ ~ 16μ の範囲に於ては大した変化がない。(私信)

以上の実験結果を御教示下さった近藤倉谷商氏に厚く感謝します。

15) C. A. Beevers: *Nature* 152, 447 (1943).

16) J. Jaffray: *Compt. rend.* 225, 106 (1947), 226, 397 (1948).

17) T. Watanabé and Y. Saito, S. Seki, M. Momotani and C. Chihara; *Nature* 163, 225 (1949).

18) T. Watanabé, Y. Saito and H. Koyama: *Nature* 164, 1046 (1949).

IV. ベリリウムオキシアセテート等軸結晶の 44°C に於ける轉移

この轉移に伴ふ比熱の変化は Jaffray¹⁹⁾, 閔, 桃谷²⁰⁾により測定された。比熱曲線は小さい△型の変化を示し轉移熱は約 60cal/mol と求められた。ラウエ対称が T_h より O_h に変化するのは一応 Beevers の結論の如くカルボキシル基の酸素原子が (xyz) なる同位点より (xxz) に移動する、即ち (110) 面上に存在しなかつた酸素原子が (110) 面上に来る爲と考へられる。然しながら渡辺及び著者は Preston 及び Trotter の実験を追試した結果 [111] 軸方向に垂直に X 線を入射せしめて撮影したラウエ写真は第10図に示す如く、ラウエ対称の変化以外に轉移温度以上に於ては斑点状の散漫散乱の強度が増大することを見出した。これは結晶内で何等かの亂れが増大した

ことを意味する。この事を考慮すれば Preston 及び Trotter

が最初に指摘した様にカルボキシル基の酸素原子が (110) 面の両側に振動する爲にラウエ対称が変化すると考へた方がより妥当と思はれる。これ等の可能性を検討する爲に轉移温度の上及び下に於て詳細に結晶構造をしらべた。第6表に 16°C 及び 60°C の結晶構造を示す。

常温の結晶構造に於ける原子座標値は Pauling Sherman 及び Beevers の値とよく一致する。構造因数の計算値は実測値と良好な一致を示し $R=\sum|F_0|-|F_c||/\sum|F_0|$ の値は凡ての (*hkl*) 反射に対し 0.202 であつた。構造因数の計算には

19) J. Jaffray: 前出

20) 閔, 桃谷: 未発表

表6表 ベリリウムオキシアセテート
等軸結晶の構造

Table 6. Crystal data of cubic Be-oxyacetate.

温 度	16°C±0.1°C	60°C±0.1°C
格子定数及び 空間群	$a=15.75\text{kX}, T_h^1-Fd3$	$a=15.85\text{kX}, O_h^7-Fd3m$
2	8	8
原子座標		
8 O ₁	8(a) 0 0 0	
32 Be	32(e) x x x $x=-0.0605$	同右
48 C	48(f) x 0 0 $x_c=0.197$	
48 CH ₃	" " $x_{cH_3}=0.295$	
96 O _{II}	96(g) x y z $x=-0.160$ $y=-0.060$ $z=-0.038$	192(i) x y z $x=-0.160$ に $\frac{1}{2}$ の重値 $y=-0.060$ で分布 $z=-0.038$

温度因子 $B=2.85 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ を用いた。

カルボキシル基の形は $C-O=1.26\text{kX}$, $\angle COO=126^\circ$ と求められ從来知られて居る値とよく一致する。

高温(60°C)に於ける結晶構造は i) O_{II} が(110)面上にあるとき及び ii) O_{II} が(110)面の両側に存在する、即ち同価点 192(i) x y z に $\frac{1}{2}$ の重値で分布する場合の二種について試験法によつて反射強度を計算した。その結果次に示す如く ii) のモデルが実測と一層良好な一致を示すことが判つた。

	(hko)	(hkl)
i) に対するR	0.17	0.26
ii)	0.08	0.22

この際温度因子は $B=5.0 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ を用ひるのが適當であつた。

次にここで轉移温度の上及び下に於ける電子密度投影図を比較して見る。第7図及び第8図に16°C及び60°Cに於ける電子密度投影図 $\rho(xy)$ の一部を掲げた。図の原点(左下隅)の山は O₁, C, CH₃ が重つてあらはれたものであつてカルボキシル基の O 及び Be 原子の位置は図上に記した通である。第8図に於て O の位置は分離されて居ないけれども電子雲は(110)の両側に拡つ

て明瞭に橢円形を示して居る。*これはカルボキシル基の酸素原子の振動の可能性を暗示するものと思はれる。なほ第8図の合成に際して $F(hko)$ の符号は i) 及び ii) の模型に対して極めて弱い(220)反射以外は全く一致する故構造因子の符号の決定に利用した模型の種類に問はず得られた電子密度投影図は一定となる。

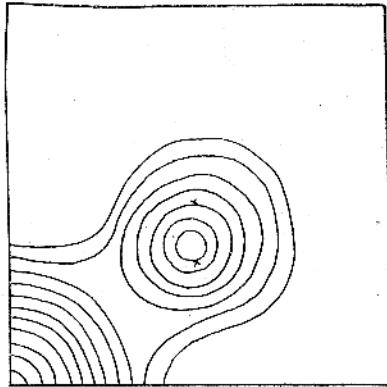


図7 ベリリウムオキシアセテート等軸結晶電子密度投影図(原点の山は等高線を省略した) 16.0°C

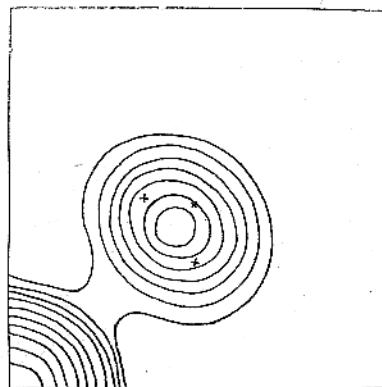
Fig. 7. Part of electron density projection upon (001) at 16°C.

以上述べた結晶構造解析の結果及び熱的電気的測定の結果を総合するにこの轉移は恐らく次の機構によつて起るものであらうと想像される。

第6図に掲げた如く分子の対称は T-23 であつて五に鏡像の関係にある二種が存在する。そ

* $\rho(xy)$ の計算に際しては等高線の形を精密に求めるために単位格子の長さ a の $1/240$ ごとに數値を算出した。この計算に當つて小川和英氏の作成した240等分面表を利用させていただいたことを同氏に感謝します。

れは分子内の六箇のカルボキシル基の酸素原子 (O_{II}) が (110) 及びこれと等価な面上に存在せず $O-C-O$ を含む平面がこの面に対し約 12.7° 傾斜して居ることに依る。この傾斜の方向によつて二種の分子を区別し得る。これを今 A , B と名付ける。低温に於てはこれ等の分子はダイアモンド型格子上に空間群 $Td-Fd\bar{3}$ の対称を満足する様に配列して居る。即ちダイアモンド型格子は二組の面心立方格子をその立体対角線に沿つて週期の $\frac{1}{4}$ だけ平行に移動せしめて重ね合せたものと考へることが出来る。これを今 α 座及び β 座として区別する。然る時は α 座に A 分子 β 座に B 分子が配列して居ることになる。



第8図 同 左 (60°C)

Fig. 8. Same at 60°C.

さて $C-C$ 結合を軸とするカルボキシル基の回転に伴ふポテンシャルの変化を考へて見ると、酸素原子が (110) 面上に来る時が極大でその両側の対称な位置に極小が存在するであらう。その爲に A B 二種の分子を生ずると考へられる。

温度の上昇と共に $O-C-O$ 基の振動の振幅は漸時大となつて酸素原子が (110) 上のポテンシャルの山を越えて (110) 面の両側に振動し始めるであらう。一箇の分子内の隣り合ふカルボキシル基の酸素間の距離が僅かに $2.51kX$ であることを考慮すれば上述のカルボキシル基の振動は互に避け合ひつつ同時に位相を合せて行はれると考へら

れ、この振動で分子は A 型 \rightleftharpoons B 型と変化することになる。温度の上昇と共にこの形式の振動を行ふ分子の数は増大して、轉移温度以上に於ては全分子がこの形式の振動を行ふと假定すると、 α , β 両席に A B 二種の分子を統計的に配列したのと同様な X 線回折効果を示すと考へられる。又各分子の振動は互に独立でなく弱い分子間力の爲その振動の位相の間に相關がある。従つてこの振動状態の変化は協同的に行はれるものと考へられる。低温に於ては各分子は互に他の型の分子に依つて正四面体的に取かこまれて居る。轉移温度以上に於ても、 $A \rightleftharpoons B$ 型の振動の位相の間にはこの低温の状況を保たんとする相關が存在するであらう。この相關は温度の上昇に伴ひ減少すると予想される。

V. X 線回折強度理論式の誘導

この轉移に伴つて、X 線回折強度がどの様に変化するか、即ちプラツク反射並びに散漫散乱の強度の分布状態の温度変化をあらはす式を求める試みが著者²¹⁾ によつて行はれた。即ち松原²²⁾ の一般的方法に従ひ具体的な計算を行つた。

結晶に入射する単色平面X線波の波数ベクトルを \mathbf{k}_0 とする。 $(|\mathbf{k}_0|=1/\lambda)k$ なる波数ベクトルによつて示される方向で観測された回折X線の強度 I_{obs} は振幅 $F(\mathbf{b})$ の二乗に比例し、次式の如く与へられる。

$$I_{obs} \propto |F(\mathbf{b})|^2_{obs} = \sum_{K=0}^{N-1} \sum_{L=0}^{N-1} \langle f_K(\mathbf{b}) f_L^*(\mathbf{b}) \rangle_{AV}^*$$

$$\exp 2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L) \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し $\mathbf{b} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$

\mathbf{R}_K : 原点(任意の α 座)より K 番目の分子に至るベクトル

$f_K(\mathbf{b})$: K -分子の分子構造因子

21) Y. Saito: *Sci. Papers from the Osaka Univ.*, No. 36 (1951).

22) 松原: 前出

N : 分子総数

分子構造因子 f_K, f_L は時間と共に変化する。即ち分子は $A \rightleftharpoons B$ の振動を行ふのであるが分子は α 座にあるか、 β 座にあるかに従つてその向きが異つて居る爲に同じ A 型でも α 座、 β 座に対し f_L を区別しなければならぬ。即ち $f_L(b)$ としては次の四つを考へる。

$$\begin{aligned} f_A^{\alpha} &= f_0 + f_{Be}(A_1 - iB_1) \\ &\quad + f_c(A_2 + A_3) + f_0(A_4 - iB_4) \\ f_A^{\beta} &= f_0 + f_{Be}(A_1 + iB_1) \\ &\quad + f_c(A_2 + A_3) + f_0(A_4' + iB_4') \\ f_B^{\alpha} &= f_0 + f_{Be}(A_1 - iB_1) \\ &\quad + f_c(A_2 + A_3) + f_0(A_4' - iB_4') \\ f_B^{\beta} &= f_0 + f_{Be}(A_1 + iB_1) \\ &\quad + f_c(A_2 + A_3) + f_0(A_4 + iB_4) \end{aligned} \quad (2)$$

但し

$$\begin{aligned} A_1 &= 4\cos 2\pi b_1 x_{Be} \cos 2\pi b_2 x_{Be} \cos 2\pi b_3 x_{Be} \\ B_1 &= 4\sin 2\pi b_1 x_{Be} \sin 2\pi b_2 x_{Be} \sin 2\pi b_3 x_{Be} \\ A_2 &= 2(\cos 2\pi b_1 x_c + \cos 2\pi b_2 x_c + \cos 2\pi b_3 x_c) \\ A_3 &= 2(\cos 2\pi b_1 x_{CH_3} + \cos 2\pi b_2 x_{CH_3} \\ &\quad + \cos 2\pi b_3 x_{CH_3}) \\ A_4 &= 4(\cos 2\pi b_1 x_0 \cos 2\pi b_2 y_0 \cos 2\pi b_3 z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi b_3 x_0 \cos 2\pi b_1 y_0 \cos 2\pi b_2 z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi b_2 x_0 \cos 2\pi b_3 y_0 \cos 2\pi b_1 z_0) \\ B_4 &= 4(\sin 2\pi b_1 x_0 \sin 2\pi b_2 y_0 \sin 2\pi b_3 z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi b_3 x_0 \sin 2\pi b_1 y_0 \sin 2\pi b_2 z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi b_2 x_0 \sin 2\pi b_3 y_0 \sin 2\pi b_1 z_0) \\ A'_4 &= 4(\cos 2\pi b_2 x_0 \cos 2\pi b_1 y_0 \cos 2\pi b_3 z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi b_1 x_0 \cos 2\pi b_3 y_0 \cos 2\pi b_2 z_0 \\ &\quad + \cos 2\pi b_3 x_0 \cos 2\pi b_2 y_0 \cos 2\pi b_1 z_0) \\ B'_4 &= 4(\sin 2\pi b_2 x_0 \sin 2\pi b_1 y_0 \sin 2\pi b_3 z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi b_1 x_0 \sin 2\pi b_3 y_0 \sin 2\pi b_2 z_0 \\ &\quad + \sin 2\pi b_3 x_0 \sin 2\pi b_2 y_0 \sin 2\pi b_1 z_0) \end{aligned}$$

f : 原子構造因子

b_1, b_2, b_3 : ベクトル b の成分

x, y, z : 原子座標 (第6表)

これ等の式に於て例へば f_A^{α} は α 座に於ける分子が A 型になつた場合の分子構造因子である。さて $\langle f_K^* f_L \rangle_{AV}$ は上述のモデルに対しては

$$\begin{aligned} \langle f_K^* f_L \rangle_{AV} &= 1/4 f_A^K f_A^L \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_K} S \right\} \\ &\quad \times \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_L} S \right\} \\ &+ 1/4 f_A^K f_B^L \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_K} S \right\} \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_L} S \right\} \\ &+ 1/4 f_B^K f_A^L \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_K} S \right\} \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_L} S \right\} \\ &+ 1/4 f_B^K f_B^L \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_K} S \right\} \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_L} S \right\} \\ &+ 1/4 (f_A^K - f_B^K) (f_A^L - f_B^L) \\ &\quad \times (1 - S^2) (-1)^{\varphi_{KL}} t_{KL}^{\pm} \end{aligned} \quad (3)$$

と書ける。但し、

$$\begin{aligned} f_A^K &= f_A^{\alpha} \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_K} \right\} \\ &\quad + f_A^{\beta} \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_K} \right\} \\ t_{KL}^{\pm} &= t_{KL}^{+} \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 + (-1)^{\varphi_K} \right\} \\ &\quad + t_{KL}^{-} \cdot \frac{1}{2} \left\{ 1 - (-1)^{\varphi_K} \right\} \end{aligned}$$

φ_K, φ_L は K, L が α 座ならば偶数 β 座ならば奇数となる。 $\varphi_{KL} = \varphi_K - \varphi_L$ ここで S は分子の振動状態に関するパラメーターで分子全体の中 $(1-S)$ が $A \rightleftharpoons B$ の振動を行つて居ると定義する。然る時は十分低温では $S=1$ で温度の上昇と共に S は減少し、轉移温度に於て 0 となり、それ以上の温度では常に $S=0$ となることが期待される。又 t_{KL}^+, t_{KL}^- は何れも K, L 両分子の相關をあらはす項であつて、 $+$ 、 $-$ は K が α 座か β 座かを区別するためである。

(3) を (1) に代入して計算を実行すると次の如くなる。

$$|F(b)|^2 = J_1 + J_2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} J_1 &= \left| \frac{1}{2} [f_A^{\alpha}(1+S) + f_B^{\alpha}(1-S)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} [f_A^{\beta}(1-S) + f_B^{\beta}(1+S)] \right| \\ &\quad \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} i (B_1 + B_2 + B_3) \right\}^2 \times \\ &\quad 16 (\cos^2 \frac{\pi}{2} B_1 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_2 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_3 + \sin^2 \frac{\pi}{2} B_1 \\ &\quad \sin^2 \frac{\pi}{2} B_2 \sin^2 \frac{\pi}{2} B_3) L(B_1 B_2 B_3) \end{aligned} \quad (5)$$

$$J_2 = \frac{1}{4}(1-S^2) \sum_{KL} \sum_{\alpha} (f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha}) \\ (-1)^{\varphi_{KL}} t_{KL}^{\pm} \exp[2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L)] \quad (6)$$

$$(\mathbf{b} \cdot 4\mathbf{a}) = \sum_{\nu=1}^3 \mathbf{B}_{\nu}, \quad L(B_1 B_2 B_3): \text{ラウエ函数}$$

但し、結晶の単位胞を $(4a_1, 4a_2, 4a_3)$ であるはす。

さて(4)式の右辺第一項 J_1 は通常のブラツグ反射をあらはし、(5)式で与へられる。この式の f_A^{α} 等に(2)で与へた値を代入すると次のことが明になる。

J_1 は B_1, B_2, B_3 が整数で且つ全部偶数又は奇数（これを今後 h, k, l て表はすこととする）の方向で鋭い極大を与へ（面心立方格子）、しかも例へば (o, k, l) なる方向では $k=2n, l=2n, k+l=4n$ に対して零となる。（映進面 d の存在）

更に又(2)より次の関係式が得られる。

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{lkh}|^2 = |F_{khk}|^2 \text{ 等} \quad (7)$$

(7)は〔111〕軸方向に3回回転軸の存在することを示す。

$$\text{又 } \frac{F_{hkl}}{F_{khk}} = \frac{F_{hkh}^{\circ} \frac{1+S}{2} + F_{khk}^{\circ} \frac{1-S}{2}}{F_{khk}^{\circ} \frac{1-S}{2} + F_{khk}^{\circ} \frac{1+S}{2}} \quad (8)$$

但し F_{hkh}° 等は $S=1$ の場合の F_{hkh} を意味する。

が得られる。この式は $(hkl)(khk)$ なる二つの面反射の強度は $h+k+l, S=0$ に対して一般に等しくないことを意味するが $S=0$ では両者が相等しくなる。即ち轉移温度以下では J_1 は空間群 $T_h^4 - Fd3$ の特徴を示し轉移温度以上では $O_h^7 - Fd3m$ の特徴を示すことが判る。

次に(4)の右辺第二項 J_2 は散漫散乱を与えるものであるがこの求和は $K L$ の相対的位置のみに関する量であるから二重求和の一方は省けて次式で与へられる。

$$J_2 = \frac{N}{8}(1-S^2) \left[(f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha}) \right. \\ \left. \sum_{\alpha} t_L^{\pm} \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_L)] \right] \\ -(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta}) \\ \left. \sum_{\beta} t_L^{\pm} \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_L)] \right] \\ -(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta}) \\ \left. \sum_{\beta} t_L^{\pm} \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_L)] \right] \\ +(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta}) \\ \left. \sum_{\beta} t_L^{\pm} \exp[-2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{R}_L)] \right] \quad (9)$$

但し t_L^+, t_L^- は夫々 t_{KL}^+ 及び t_{KL}^- を k, l の相互関係が同一のもの凡てについて平均したものと意味する。この四つの求和の最初の二項は原点を α 座にとり、他の二項は β 座を原点としたものである。この計算を行ふのに最も都合のよい方法は既に Zernike²³⁾ により見出されて居り、松原がこれを應用して居る。最近傍の数が四つの場合については未だ計算が行はれて居なかつたが漸しく計算を行つた結果 J_2 のまとまつた形として次式を得た。

$$J_2 = \frac{N}{32}(1-S^2) \left[(f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha}) \right. \\ (1-S)(2N_{000}^+ + 4K(S)PP^*N_{111}^+) \\ -(f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta})(1-S) \\ (K(S)N_{000}^+ + 8N_{111}^+)P \\ -(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha})(1+S) \\ (K(S)N_{000}^- + 8N_{111}^-)P^* \\ +(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta})(1+S) \\ (2N_{000}^- + 4K(S)PP^*N_{111}^-) \left. \right] \quad (10)$$

$$\left\{ 4 - K^2(S) \left(\cos^2 \frac{\pi}{2} B_1 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_2 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_3 \right. \right. \\ \left. \left. + \sin^2 \frac{\pi}{2} B_1 \sin^2 \frac{\pi}{2} B_2 \sin^2 \frac{\pi}{2} B_3 \right) \right\}^{-1}$$

23) F. Zernike: *Physica* 7, 565 (1940).

$$\text{但し } P = \cos \frac{\pi}{2} B_1 \cos \frac{\pi}{2} B_2 \cos \frac{\pi}{2} B_3 \\ + i \sin \frac{\pi}{2} B_1 \sin \frac{\pi}{2} B_2 \sin \frac{\pi}{2} B_3$$

轉移温度以上に於ては t_{KL}^+ , t_{KL}^- を区別する必要がないから、

$$J_2 = \frac{N}{32} \left[\left\{ (f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha}) \right. \right. \\ \left. \left. + (f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta}) \right\} \right. \\ \left. (2N_{000} + 4PP^*K(T)N_{111}) \right. \\ \left. - \left\{ P(f_A^{\alpha*} - f_B^{\alpha*})(f_A^{\beta} - f_B^{\beta}) \right. \right. \\ \left. \left. + P^*(f_A^{\beta*} - f_B^{\beta*})(f_A^{\alpha} - f_B^{\alpha}) \right\} \right] \\ (K(T)N_{000} + 8N_{111})]$$

$$\left\{ 4 - K^2(T)(\cos^2 \frac{\pi}{2} B_1 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_2 \cos^2 \frac{\pi}{2} B_3 \right. \\ \left. + \sin^2 \frac{\pi}{2} B_1 \sin^2 \frac{\pi}{2} B_2 \sin^2 \frac{\pi}{2} B_3) \right\}^{-1} \quad (11)$$

ここに $K(S)$ 及び $K(T)$ は何れも温度の函数と考へられ次式により与へられる。

$$K(S) = -(\xi_4 + 2\xi_2) - 3S^2(\xi_4 - 2\xi_2)^*, \\ -2 = (\xi_4 + 2\xi_2) + S^2(\xi_4 - 2\xi_2)^*$$

$$K(T) = -\xi_4 - 2\xi_2$$

$$\xi_m = -\frac{1-X^m}{1+X^m}$$

この X は隣接分子が異子型であることを有利とすることに対するパラメーターであつて分子間のポテンシャルや温度の函数と考へられる。

次に J_2 が hkl , (但し hkl は同時に全部偶数又は奇数且 $h+l+k+l$) の方向で如何なる値をとるか計算する。即ち (11) に於て B_1, B_2, B_3 , を hkl とおき轉移温度より少し上では $K(T) \approx 2$ なることに注意すると

$$J_2 \propto \frac{1}{2} (F_{hkl}^{\alpha} - F_{hkl}^{\alpha*})^2 \quad (12)$$

を得る。

IV. 実験との比較 散漫散乱の観察

前節に於て得られた結果を実験と比較して見

* $S=0$ となるのは $X=0.525$ の時である。
(Bethe 近似ならば $X=0.500$)。

る。 J_1 は通常のプラツグ反射を与へるものであ
り、 B_1, B_2, B_3 が整数 hkl に夫々等しく且つ
 $h+k=2n, h+l=2n, k+l=2n$ の時に

に比例する鋭い極大を示し、その反射強度分布の特徴は轉移温度以下即ち $S=0$ に対しては空間群

$T_h^4 - Fd3$, 轉移温度以上では $O_h^7 - Fd3m$ に対応することは既に述べた。これは実験事実とよく一致する。

然して轉移温度以下ではプラツグ反射の強度は S に従つて変化し (8) 式が成立する。そこで $I_{hkl}/I_{kh\bar{l}}$ を実測することにより S を求めることが出来る。

さて S を求める爲には特に反射強度の温度変化の著るしい (135) 及び (315) をえらんだ。結晶の $(1\bar{1}0)$ を回転軸として各温度で振動写真を撮影すると、この二箇の反射は赤道面に対し対称の位置に現はれる。これを理研製 B型 ミクロフォトメーターで測定した。低温の実験には Ubbelohde 及び Woodward²⁴⁾ の低温用X線カメラを改良し、寒剤として固体炭酸を使用した。斯くして得られた I_{315}/I_{135} より求めた S の温度変化を示すと第9図の如くなる。

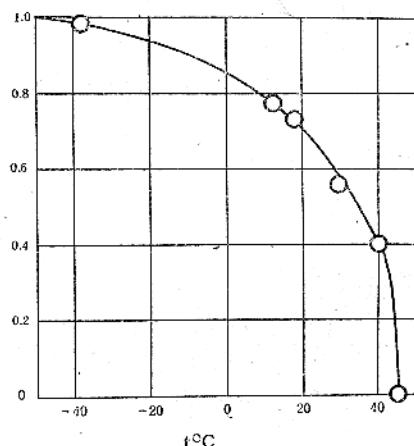
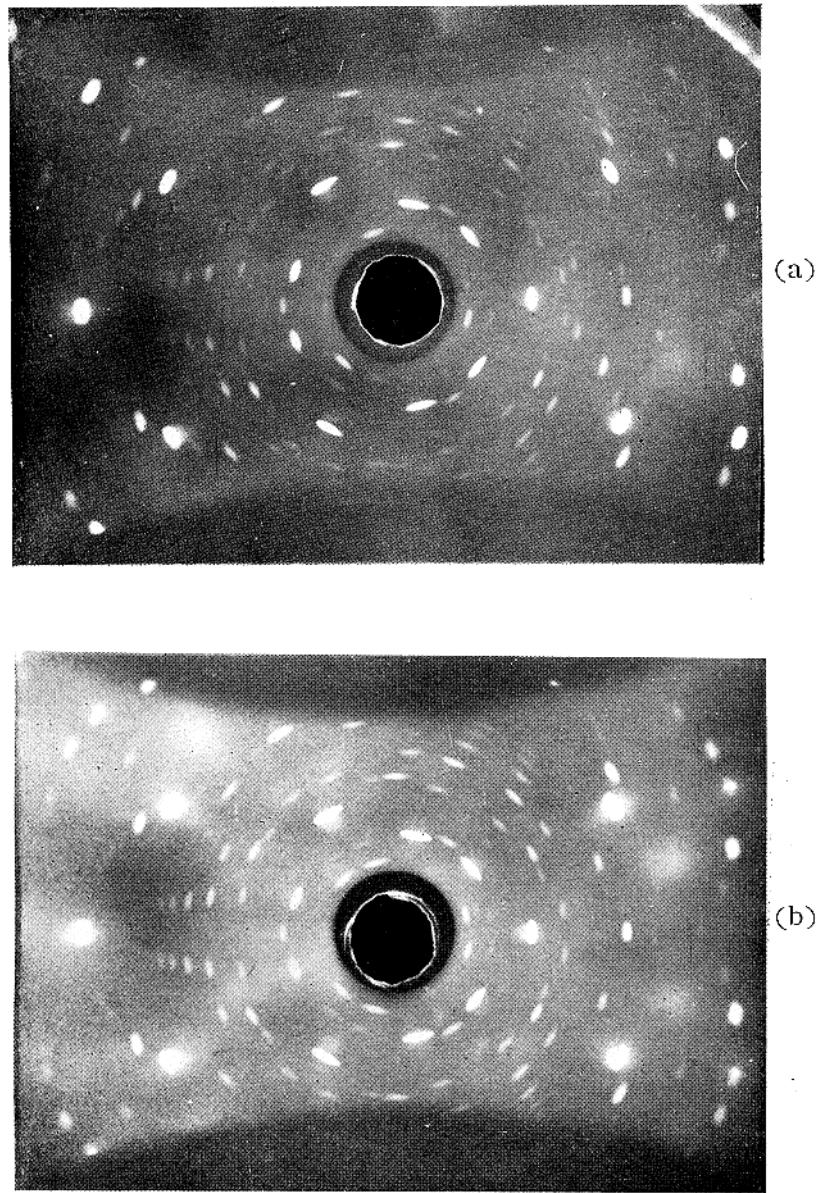


Fig. 9. Temperature dependence of S .

24) A. R. Ubbelohde and I. Woodward: Proc. Roy. Soc. A, 188, 358 (1947).



第10図 ベリリウムオキシアセテートラウエ写真
 (a) \perp (111) 15°C (b) \perp (111) 52°C
 Fig. 10 Laue and diffuse patterns of Be-oxyacetate.
 X-rays along (111).

転移温度に近づくに従つて S が急激に零に近くるのはこの変化が協力現象であることを示して居る。なほ S が殆んど 1 になるのは -40°C 以下である。

次に J_2 を実験と比較することとする。 J_2 はラウエ函数を含まず、又その形よりして、 b の変化に対し比較的ゆるやかに変化する函数であつてラウエの条件を満足しない方向にもある大きさを持つて居り、散漫散乱を表はすものである。若し散漫散乱の逆格子空間内の分布状態を完全に実験より求めることができるとすれば(10)或いは(11)より分子間の相關を知ることが出来る。又逆に分子間の相關を假定するとそれによつて、逆格子空間内の散漫散乱の分布を知ることが出来て実験と比較し得る。

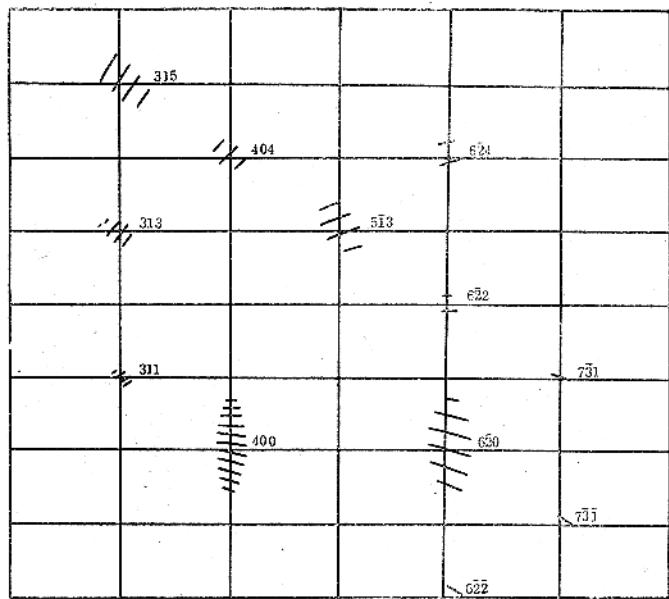
然しながら本論文に於ては J_2 の定性的な考察に止めることとした。温度の上昇に伴ひ $K(S)$ は 0 より 2 に近づき轉移温度に於て 2 となる。轉移温度以上では $K(S)$ は $K(T)$ となり、 $K(T)$ は温度の上昇と共に 2 より減少する。この様な $K(S), K(T)$ の変化に対応して J_2 は轉移温度以下では $(1-S^2)$ に比例して温度が昇ると共に強くなり轉移温度以上でも J_2 は存在する。しかも J_2 の分布は前述の通り (hkl) 方向に極大を持ち、ゆるやかに変化する量であるから (hkl) 方向を中心としてぼんやりした強度分布の斑点状散漫散亂を与へるはづである。 J_2

は(10)(11)何れも轉移温度の最近傍では正しい値を与へないが、何れにせよ轉移温度の附近で強度の急激な増大が期待される。而してその強度は近似的に(12)で与へられるであらう。第10図に実験結果の一部を掲げた。散漫散乱の強度分布を

更に詳細に検討する爲に Lonsdale²⁵⁾ Geisler 及び Hill²⁶⁾ にならひ X線に対する結晶の角度を少しづつ変しながら多数のラウエ写真を撮影し 52°C に於て定性的な isodiffusion surface の形を求めた。その一部を第11図に掲げる。

又第7表には(12)式より計算した J_2 と散漫散乱の目測強度の比較を試みた。

第11図及び第7表に示した様に実測した散漫散乱強度の温度変化並に分布状態は理論と定性的によい一致を示すことが判る。然しながら数箇の (hkl) 型反射に附隨して中程度の散漫散乱が認められ、又(400)反射は強い散漫散乱を伴つて居る。これ等は J_2 によつて与へられないものであ



第11図 ベリリウムオキシアセテート等軸結晶の 52°C に於ける散漫散乱強度分布

Fig. 11. Qualitative iso-diffusion surfaces for crystals of Be-oxyacetate above the transition temperature ($52^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), observed from a series of Laue photographs.

* この散漫散乱は本論文に於て計算したもの

25) K. Lonsdale: Proc. Roy. Soc. 54, 314 (1942).

26) A. H. Geisler and J. K. Hill: Acta Cryst. 1, 238 (1948).

* (hkl) 方向では J_2 は零となる。

表 7 表 散漫散乱強度の実測及び計算

Table 7. Observed and calculated intensities of the diffuse scattering from crystals of Be-oxyacetate; 52°C.

$h k l$	目測強度	(12)による計算値
620	v s	194
531	s	96
731	w	32
642	m	40

と異なる種類の各原子の熱振動に基づくものであらう。又注意すべきはこれ等の散漫散乱は(hkl)型に比して一般に isodiffusion surface の大きさが小さく且相当強いプラグ反射に伴つてのみ観測されることである。更に又この種の散漫散乱は轉移温度附近では特に著しい強度変化を示さなかつた。

以上の結果を総合すると、X線回折強度の理論

式は実験と定性的によく一致したと言ふことが出来るであらう。

VII. 148°C 以上で安定な相の結晶構造

ベリリウムオキシアセテートの粉末をテレツクス製毛細管に入れ加熱しつゝ顯微鏡下で観察すると 240°C 附近で結晶が柔粘性を持つに至ることが認められる。尚融点 285°C 附近では蒸気圧が甚だ高く昇華し易いことが判つた。この相の単結晶を作る試みを種々行つて見たが何れも成功しなかつたので粉末写真のみを撮影した。試料を細粉としてテレツクス製毛細管に封入し、高溫カメラを用ひ 160°C, 280°C (融点附近) 及び 295°C (融点附近的液体) に於て Ni 箔で濾光した $CuK\alpha$ 線を用ひ X線回折像を撮影した。又回折像の微細構造を一層明瞭にするため $FeK\alpha$ 線をも用ひて種々の温度で撮影した。

第12図は 280°C 及び 295°C に於ける回折像で

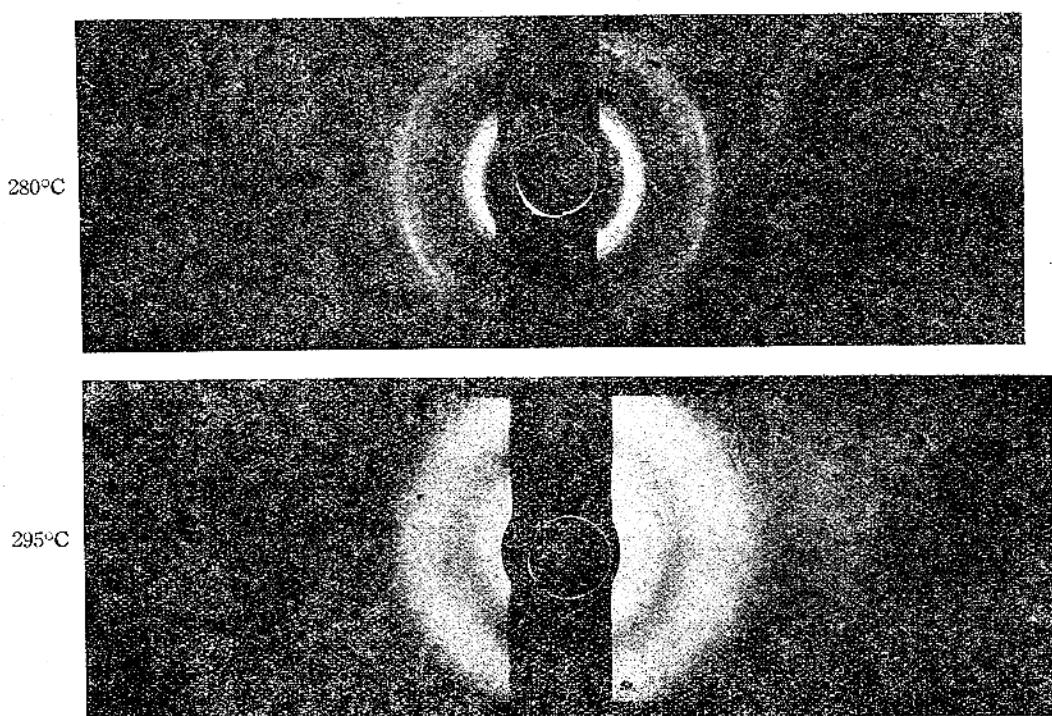


表 12 図 ベリリウムオキシアセテート回折像

Fig. 12 Powder photograph of Be-oxyacetate (280°C) and scattering of Cu-K radiation by liquid (295°C).

ある。又 160°C , 280°C 及び後述する単斜変態の回折像をグラフに示したものと第13図に掲げ 280°C た。

液体の回折像は三つのハローを与へたが二箇の強いハローの位置は融点附近で撮影した粉末回型の強い回折線の位置とよく一致する。この事実は融点附近的固相の構造と熔融直後の液体の構造とに密接な関連のあることを示すものである。又 280°C に於ける粉末写真に於ては回折角の小さな二三の回折環以外は強度が小さく高角度に至るに従ひ回折環の強度が急激に減少する。

Hull の図表を用ひて解析を行つた結果すべての回折像は

$$\alpha_r = 9.72 \text{ kX}, \quad \alpha_r = 54^{\circ}20'$$

の菱面体格子として説明出来た。第10表に面間隔の実測及び計算値を掲げた。この表に示した面指数は六方晶系の単位格子に対応するものである。

この相の密度を実験的に測定することは特に行

表 8 表 面間隔の実測及び計算

Table 8. Observed and calculated interplanar spacings for Be-oxyacetate at 280°C .

hkl	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
0 0 0 3	7.84	7.87
0 1 $\bar{1}$ 1	6.98	6.99
0 1 $\bar{1}$ 2	—	6.22
0 1 $\bar{1}$ 4	4.64	4.60
1 1 $\bar{2}$ 0	4.19	4.23
0 0 0 6	3.91	3.94
1 1 $\bar{2}$ 3	3.73	3.73
0 2 $\bar{2}$ 2	3.48	3.49
2 0 $\bar{2}$ 4	3.14	3.11
0 2 $\bar{2}$ 5	2.91	2.90
2 1 $\bar{3}$ 2	2.65	2.70
0 0 0 9	2.61	2.62

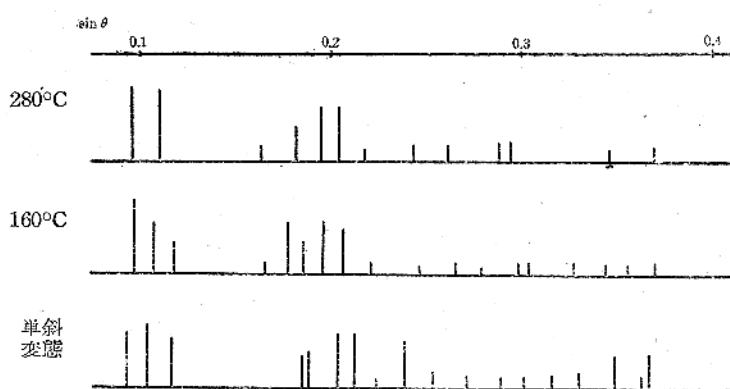


Fig. 13. Powder photographic data of Be-oxyacetate at various temperatures.

はなかつたが常温に於ける結晶の密度 1.39 と大差ないと假定し、且つ分子の大きさを考慮すると単位格子に含まれる分子数 Z は 1 以外にないことが明になつた。 $Z=1$ として計算した密度は 1.37 であつた。

さて菱面体格子より導かれる空間群は次の七種である。

$C_3^4 - R3$, $C_{3i}^2 - R\bar{3}$, $C_{3v}^5 - R3m$, $C_{3d}^6 - R3c$,

$D_3^7 - R32$, $D_{3a}^5 - R\bar{3}m$, $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$.

然るに観測された反射は C_{3d}^6 及び D_{3d}^6 に特有な消滅則を示さない。従つてこの二種は除外出来る、そこで分子の大きさを考慮しつゝ可能性のある五種の空間群につきその対称を満足する様な種々の分子配列を假定し反射強度を計算した。この際空間群の対称を満足せしめる様な各種の統計的な分子配列も考えた。その結果分子が菱面体格子上に分子重心を一致させ且つ分子の三回回転軸を立体対角線の方向にむけて $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ の対称を満足する如く統計的に配列させた模型が実測と大体よく一致することを見出した。結果は第14図に掲げてある。

160°C に於て撮影した回折像は 280°C のものと大体に於て対応するがその細部には多少の相違が認められる。轉移温度のすぐ上の結晶構造は恐

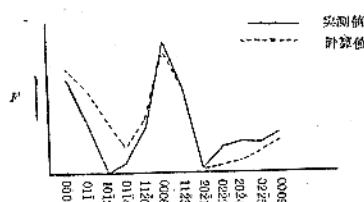


Fig. 14. Observed and calculated F-values for Be-oxyacetate at 280°C.

らく上述の菱面体格子ではなく、もつと対称の低いものであらうと想像されるが、粉末写真のみではこれ以上立入った考察は出来なかつた。更に170°C, 220°C, 270°Cに於ける回折像をしらべた結果回折像は徐々に変化し、220°Cと280°Cの間で漸時 $C_{3h}^2 - R\bar{3}$ に近づく様に思はれた。

常温に於ては分子はダイアモンド型格子を作つて居り一箇の分子は四箇の最近傍分子によつて正四面体的に取まかれて居る。この事実は分子が6箇のメチル型でかこまれて、分子の外側は球状に近い形をして居るのに拘らず他の原子の配列の対称は比較的低いため分子対称が T-23 であつて、分子間力に多少正四面体的な方向性があることに原因するのであらう。熔融直前に於て分子は $\alpha_r = 54^\circ 20'$ の菱面体格子を作つて配列し、最近傍の数は12箇となる。球状分子の立方最密充填状態は、座標軸を取かへると $\alpha_r = 58^\circ 12'$ の菱面体格子に相当することを考え合はせると、融点に近い温度では分子の充填状態が立方最密充填に近づいて居ることが了解される。又液体と固相の回折像に見られるX線強度分布の類似より、融点のすぐ上の液体は分子の立方最密充填の状態らしく思はれるのは甚だ興味がある。即ち温度40°C以上では分子対称は見掛け上 T_a となり更に温度が上昇するに伴ひ分子振動が激しくなつて分子対称は更に変り遂に分子の充填状態が変化し、漸時立方最密充填に近づき、熔融直後には恐らく立方最密充填になるのであらう。

VIII. 単斜変態の結晶構造

ベリリウムオキシアセテート等軸結晶を融点附近の温度に於て常圧で昇華させると針状の結晶となる。この変態は常温に於ては準安定で磨碎することにより速かに等軸結晶に変化し、又単に放置するのみでも徐々に転移することが、X線的に確認された。この結晶について、ザウター写真、振動写真等を撮影した結果、結晶は単斜晶系に属し

$$a=13.75 \text{ kX}, b=9.24 \text{ kX}, c=16.21 \text{ kX},$$

$$\beta=98^\circ 55'$$

で空間群は $C_s^1 - Pm$, $C_2^1 - P2$, $C_{2h}^1 - P2/m$ の何れかであることを知つた。又実測密度1.345より単位格子内に4箇の分子を含むことが判る。Patterson 投影 $P(xy)$ $P(xz)$ を合成し試謬法を併用しつゝ各原子網面の反射強度を計算し、実測と比較した結果空間群は $P2$ らしく分子の配列状態は280°C附近の結晶構造に類似のものであることが判つたが、これ以上詳細な解析は行はなかつた。

IX. 結 語

以上でヘクサメチルベンゼン及びベリリウムオキシアセテート結晶に見出された多型転移に関するX線的研究の結果を述べたが、これによつて複雑な分子性結晶内で分子の熱振動の様式が温度の上昇に伴ひ種々変化し、遂に融解するに至るまでの多様な分子の挙措の一部を知ることが出来たと考へる。

終りにのぞみ終始御懇意な御指導を賜つた阪大仁田、渡辺両先生並びに永宮教授及び種々御援助下さつた仁田渡辺研究室各位に厚く御礼申上げます。

尚本研究の費用の一部は文部省科学研究費に仰いだことを記して感謝の意を表します。

一次元不整格子について

II. 影響度 (Reichweite) $S \geq 2$ なる場合の一般式

大阪市立大学理工学部 柿木二郎 小村幸友

(昭和27年6月6日受理)

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

(II) General Derivation in Case of the "Reichweite" $S \geq 2$.

By Jiro KAKINOKI and Yukitomo KOMURA

Institute of Polytechnics, Osaka City University

The general intensity equation for X-rays diffracted by a one-dimensionally disordered crystal i.e. $I = N \text{spur } VF + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } VFQ^n + \text{conj.}$, which was derived for the "Reichweite" $S=1$, was found to be valid for any S -values by modifying somewhat the elements of the matrices. The mathematical content of $S_j S_{j+1}^k$ used by Wilson and Jagodzinski is equal to $\text{spur } VFP^n$ for any S -values. Our antecedent method in which each layer form factor contains only one layer and the preceding $(S-1)$ layers are used only to classify the layers belonging to the layer form factor into l (the number of combinations of $(S-1)$ antecedents) groups, is found to be equivalent to the "whole S -layers" method used by Hendricks and Teller in which each layer form factor is taken over the whole S layers. We discussed the relation between the cases of S and $(S-1)$. A simple example is shown in case of $r=2$ and $S=2$ where r is the number of the kinds of layers. (Received June 6, 1952)

§ 1 序

我々は第1報¹⁾に於て一次元不整格子によるX線の屈折強度式が

$$I = N \text{spur } VF + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur } VFQ^n + \text{conjugate} \quad (1)$$

で与えられることを示した。此の式は最初 S .

Hendricks 及び E. Teller²⁾により導かれ、我々がより直感的な立場から導いて整理した。(1) 式に於ける各文字は次の如き内容をもつ。

$$V = \begin{pmatrix} V_1^* V_1 & V_1^* V_2 & \cdots & V_1^* V_R \\ V_2^* V_1 & V_2^* V_2 & \cdots & V_2^* V_R \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ V_R^* V_1 & V_R^* V_2 & \cdots & V_R^* V_R \end{pmatrix}_R$$

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1R} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2R} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ P_{R1} & P_{R2} & \cdots & P_{RR} \end{pmatrix}_R$$

1) J. Kakinoki, Y. Komura : *J. Phys. Soc. Japan* 7, 30 (1952); *J. Inst. Polytech., Osaka City University* B2, 1 (1951) 及びX線 6, 95 (1951)

$$F = \begin{pmatrix} f_1 & & & \\ & f_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & f_R \end{pmatrix}_R \quad \emptyset = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi_1} & & & \\ & e^{-i\varphi_2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & e^{-i\varphi_R} \end{pmatrix}_R$$

$$Q = \emptyset P$$

こゝに V_s は s 種層の層構造因子、 φ_s は s 種層による c 軸方向の位相差、 f_s は任意の第 q 層に V_s 種層の現われる確率であり、又 P_{st} は第 q 層が V_s であるものと中第 $(q+1)$ 層が V_t と続く確率、 N は層の数である。

F や P^n なる行列はその物理的意味から次の諸関係式を満足することも示された。

$$\text{spur } F = 1 \quad (2)$$

$$P^n M_0 = M_0 \quad (3)$$

$$H_0 P^n = H_0 \quad (\text{但し } H_0 = M_0 F) \quad (4)$$

こゝで M_0 は全要素が 1 である様な行列である。

更に第 1 報では A.J.C. Wilson³⁾ 及び H. Jagodzinski⁴⁾ 等の用いた $\overline{S_j S_{j+n}}$ は我々の量と

$$\overline{S_j S_{j+n}} = \text{spur } V F P^n,$$

$$\overline{S_j S_{j-n}} = \text{spur } (V F P^n)^*, \quad \overline{S_j S_j} = \text{spur } V F \quad (5)$$

なる関係のあることが示された。

この報告では層形成の影響度 S が 1 の場合につき求められた(1)或は(5)式が V , F , P 等の行列の要素を適当に拡張することにより S が 2 より大なる場合にも適用し得ることを示す。且つ影響度が S と $(S-1)$ の場合の相互関係、及び後に述べる Hendricks と Teller²⁾ の “whole S-layers” の方法と我々の方法との一致について記し、更に $r=2$, $S=2$ なる簡単な例を示すことにする。

§ 2 $S \geq 2$ の場合の(1)式の妥當性

今層の種類が r 種あつてその層構造因子が S_1, S_2, \dots, S_r である場合を考えれば $S \geq 2$ なる時には S_q に続いて S_p を見出す確率は S_q の種類による

だけではなく、 S_q に先行する $(S-1)$ 種の層の種類に關聯を持つている。これらの先行する層には $l=r^{s-1}$ 種の組合せが存在するから便宜上 S_q 層をその l 種の前歴に従つて l 種の V に分類する。

即ち之を

$$V_{(q-1)l+1} = V_{(q-1)l+2} = \dots = V_{ql} = S_q \quad (6)$$

とする。これら V は全部で $R=lr=r^s$ 種あるから、これを用いて R 次の V 行列を作ると次の如くなる。

$$V = \begin{pmatrix} S_1 * S_1 M & S_1 * S_2 M \dots S_1 * S_r M \\ S_2 * S_1 M & S_2 * S_2 M \dots S_2 * S_r M \\ \vdots & \vdots \\ S_r * S_1 M & S_r * S_2 M \dots S_r * S_r M \end{pmatrix}_R \equiv V_0 * M_0 V_0 \quad (7)$$

こゝで M は全要素が 1 なる l 次の行列であり、又

V_0 は

$$V_0 = \begin{pmatrix} S_1 I_l & & & \\ & S_2 I_l & & \\ & & \ddots & \\ & & & S_r I_l \end{pmatrix}_R$$

なる対角行列で I_l は l 次の単位行列である。

この V 行列に対応して F , \emptyset 行列も夫々次の如く書ける。

$$F = \begin{pmatrix} F_1 & & & \\ & F_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & F_r \end{pmatrix}_R \quad \text{こゝに}$$

$$F_p = \begin{pmatrix} f_{(p-1)l+1} & f_{(p-1)l+2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & f_{pl} \end{pmatrix}_l \quad (8)$$

$$\emptyset = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi_1} I_l & & & \\ & e^{-i\varphi_2} I_l & & \\ & & \ddots & \\ & & & e^{-i\varphi_r} I_l \end{pmatrix}_R \quad (9)$$

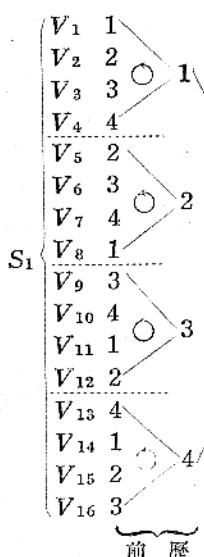
S_p なる層をその前歴に従つて l 種の群に分類する方法は第 1 表に $r=4$, $S=3$ の場合の S_1 を例として示す。第 1 表に於ては一印で示される各三角形には S_1, S_2, \dots, S_r が左回りに配列される。但

2) S. Hendricks and E. Teller : *J. Chem. Phys.* 10, 147 (1942).

3) A. J. C. Wilson : *Proc. Roy. Soc. A* 180, 277 (1942).

4) H. Jagodzinski : *Acta Cryst.* 2, 201 (1949).

しその右端の頂点の文字は二回現われる。さて S_1 層に続いて S_1 層が現われる確率を考えて見る。例えば前歴が $(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1)$ である V_1, V_2, V_3, V_4 層の中の 1 つに



先 1 表
 $r=4, S=3$ 従つて
 $I=16, R=64$ の場合の S_1
層を前歴に従い I 箇の V に
分類する方法の例

V_7, V_8 には V_2 だけしか続き得ない。この様にして S_1 に対し S_1 の続く確率を表す P_{11} とゆう I 次の行列を作ると次の如くなる。

$$P_{11} = \begin{pmatrix} a_1 & & & \\ a_2 & & & \\ a_3 & & & \\ a_4 & & & \\ a_5 & & & \\ a_6 & & & \\ a_7 & & & \\ a_8 & & & \\ a_9 & & & \\ a_{10} & & & \\ a_{11} & & & \\ a_{12} & & & \\ a_{13} & & & \\ a_{14} & & & \\ a_{15} & & & \\ a_{16} & & & \end{pmatrix}_I$$

他の要素は
すべて 0

S_2, S_3 に対しても全く同様に考えると r^2 箇の

P_{pq} ($p, q: 1, 2, \dots, r$) を得ることが出来る。これから R 次の \mathbf{P} 行列が次の如く作られる。

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1r} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{r1} & P_{r2} & \dots & P_{rr} \end{pmatrix}_R \quad (10)$$

かくの如く $\mathbf{V}, \mathbf{F}, \emptyset, \mathbf{P}$ なる行列の要素を拡張することにより $S \geq 2$ なる場合を $S=1$ の場合に還元することが出来た。この意味に於て強度式(1)は $S \geq 2$ なる時にも亦用い得ると云うことが判る。

§ 3 \mathbf{F}, \mathbf{P} 行列について

前節の(8), (10)式を用いて(2), (3), (4)式を変形すると

$$\text{spur } \mathbf{F} = 1 \rightarrow \sum_{p=1}^r \text{spur } \mathbf{F}_p = 1 \quad (11)$$

$$\mathbf{P}^n \mathbf{M}_0 = \mathbf{M}_0 \rightarrow \left\{ \sum_{q=1}^r (\mathbf{P}^n)_{pq} \right\} \mathbf{M} = \mathbf{M} \quad p=1, 2, \dots, r. \quad (12)$$

$$\mathbf{H}_0 \mathbf{P}^n = \mathbf{H}_0 \rightarrow \sum_{p=1}^r \mathbf{H}_p (\mathbf{P}^n)_{pq} = \mathbf{H}_q \quad q=1, 2, \dots, r. \quad (13)$$

$$\text{但し } \mathbf{H}_p = \mathbf{M} \mathbf{F}_p \quad (14)$$

となる。ここで $(\mathbf{P}^n)_{pq}$ とゆうのは \mathbf{P}^n 行列の個々の p, q 要素を表すのではなく、(10)式類似の \mathbf{P}^n 行列中の I 次の p, q 小行列を表す。

\mathbf{P} 行列の一般的構成は次の如くである。即ち各列は r 箇の a を含みその添数は第 j 列 ($j=1, 2, \dots, R$) では $a_{(j-1)r+1}, a_{(j-1)r+2}, \dots, a_{jr}$ である。又 $a_{(q-1)r+1}$ から $a_{qr-(q-1)r}$ までの a_i は第 $\{i-(q-1)(R-l)\}$ 行 ($q=1, 2, \dots, r$) に属し、 $a_{qr-(q-1)r+1}$ から a_{qr} までの a_i は第 $\{i-qR+(q-1)l\}$ 行 ($q=2, 3, \dots, r$) に属して居り、かかる a_i で p_{pq} ($p=1, 2, \dots, r$) が作られる。

上の(11), (12), (13)の3つの関係の他に更に次の様な性質が判る。

各行に属する α の列の番号を i とせばこの f_i の和は、第 i 列に属する α の行の番号 j に対する f_j の和に等しい。 (15)

この(15)の物理的意味は(15)に於ける2組の f の和はいずれも、連続した(S-1)枚の層の種類が与えられた時之を $q, q+1, \dots, q+(S-2)$ なる位置に同時に見出す確率を表わす。例えば $r=4, S=3$ では $f_1+f_{29}+f_{41}+f_{53}=\sum_{i=1}^4 f_i, f_5+f_{17}+f_{45}+f_{57}=\sum_{i=17}^{20} f_i, \dots$ 等である。

§ 4 $S \geq 2$ なる場合の(5)式の妥當性

Wilson³⁾, Jagodzinski⁴⁾ の使つた $S_j S_{j+n}^*$ はその物理的意味から

$$S_j S_{j+n}^* = \sum_{p=1}^r \sum_{q=1}^r F_p S_p S_q^* P_{pq}^{(n)}$$

と表わされる。こゝに F_p は第 j 層に S_p を見出す確率、 $P_{pq}^{(n)}$ は既に第 j 層に S_p がある時第 $(j+n)$ 層に S_q を見出す確率を示す。

一方我々の $\text{spur } VFP^n$ は(7), (8), (14)式及び(10)式類似の P^n 行列により

$$\text{spur } VFP^n = \sum_{q=1}^r \sum_{p=1}^r S_q^* S_p \text{spur } H_p (P^n)_{pq}$$

と表わされる。それ故に $A_{pq}^{(n)}$ を S_p と S_q を我々同時に第 j 層及び第 $(j+n)$ 層に見出す確率とする時

$$A_{pq}^{(n)} \equiv F_p P_{pq}^{(n)} = \text{spur } H_p (P^n)_{pq} \quad (16)$$

なる関係が立証されれば両者が全く一致することが判ることとなる。さて $V_{(p-1)l+i}$ から V_n までの l 齒の層構造因子は我々の場合(6)式から本来全部等しく S_p であるから(8)式によつて

$$F_p = \sum_{i=1}^l f_{(p-1)l+i} = \text{spur } F_p \quad (17)$$

である。又 $(P^n)_{pq}$ なる小行列の ik 要素は P^n 行列の $\{(p-1)l+i\} \{(q-1)l+k\}$ 要素であり、これは第 j 層が既に $V_{(p-1)l+i}$ で占められている時第 $(j+n)$ 層に $V_{(q-1)l+k}$ を見出す確率である。

それ故 $V_{(p-1)l+i}$ と $V_{(q-1)l+k}$ を我々同時に第 j 層及び第 $(j+n)$ 層に見出す確率 $A_{(p-1)l+i, (q-1)l+k}^{(n)}$ は

$$A_{(p-1)l+i, (q-1)l+k}^{(n)} = f_{(p-1)l+i} \{(P^n)_{pq}\}_{ik}$$

となる。故に(8)と(14)式から

$$A_{pq}^{(n)} = \sum_{i=1}^l \sum_{k=1}^l A_{(p-1)l+i, (q-1)l+k}^{(n)}$$

$$= \sum_{i=1}^l \sum_{k=1}^l (H_p)_{ki} \{(P^n)_{pq}\}_{ik} = \text{spur } H_p (P^n)_{pq}$$

が得られ之は求むる結果(16)である。又(16)と(17)式から

$$P_{pq}^{(n)} = \text{spur } H_p (P^n)_{pq} / \text{spur } F_p$$

なる関係式をうる。

§ 5 簡單な例

この節では $r=2, S=2$ なる場合の簡単な例を通差方程式の方法⁵⁾によつて解くことにする。

この場合に於ける P は次の如く表わされる。

$$S_1 \begin{pmatrix} V_1 & 1 \\ V_2 & 2 \end{pmatrix} S_1 \begin{pmatrix} a_1 & 1-a_1 \\ a_2 & 1-a_2 \end{pmatrix} = P$$

$$S_2 \begin{pmatrix} V_3 & 2 \\ V_4 & 1 \end{pmatrix} S_2 \begin{pmatrix} a_3 & 1-a_3 \\ a_4 & 1-a_4 \end{pmatrix} = P$$

↑
前歴

但し此の P 行列に於ては(3)式の条件は既に含まれている。こゝでは $a_1=1-a_3 \equiv \alpha, a_2=1-a_4 \equiv \beta$ なる特別の場合のみを取扱うこととする。この条件を入れると P は

$$P = \begin{pmatrix} \alpha & 1-\alpha \\ \beta & 1-\beta \\ 1-\alpha & \alpha \\ 1-\beta & \beta \end{pmatrix}_4$$

となる。(2), (4)式及び上の P より f_i に関する関係を得る。

⁵⁾ この問題は亦行列を対角行列に変えて解く方法(diagonalizing matrix method—Hendricks-Teller の方法)を用いても解ける。

$$f_1=f_3=\frac{\beta}{2(1-\alpha+\beta)}, f_2=f_4=\frac{1-\alpha}{2(1-\alpha+\beta)}$$

それ故計算に必要な行列は次に掲げる如くなり又おき得る。

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} S_1^*S_1\mathbf{M} & S_1^*S_2\mathbf{M} \\ S_2^*S_1\mathbf{M} & S_2^*S_2\mathbf{M} \end{pmatrix}_4, \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}_2$$

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{F}_0 & 0 \\ 0 & \mathbf{F}_0 \end{pmatrix}_4, \quad \mathbf{F}_0 = \frac{1}{1-\alpha+\beta} \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & 1-\alpha \end{pmatrix}_2$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{M}\mathbf{F}_0 = \frac{1}{1-\alpha+\beta} \begin{pmatrix} \beta & 1-\alpha \\ 1-\alpha & \beta \end{pmatrix}_2, \quad \mathbf{H}_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{H} \\ \mathbf{H} & \mathbf{H} \end{pmatrix}_4$$

$$\emptyset = e^{-i\varphi} \mathbf{I}_4$$

上式から直に $\text{spur } \mathbf{V}\mathbf{F} = \frac{S_1^*S_1 + S_2^*S_2}{2}$ となる。更に

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha & 1-\alpha \\ \beta & 1-\beta \end{pmatrix}_2, \quad \mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_2, \quad \mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_2$$

なる行列を用いて \mathbf{P} を表はすと

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}\mathbf{v}_1 & \mathbf{A}\mathbf{v}_2 \\ \mathbf{A}\mathbf{v}_2 & \mathbf{A}\mathbf{v}_1 \end{pmatrix}_4$$

となる。数学的帰納法を用いて \mathbf{P}^n が次の形を持つことがわかる。

$$\mathbf{P}^n = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_n & \mathbf{Y}_n \\ \mathbf{Y}_n & \mathbf{X}_n \end{pmatrix}_4$$

これと \mathbf{H}_0 を (4) 式に代入すると

$$\mathbf{H}(\mathbf{X}_n + \mathbf{Y}_n) = \mathbf{H} \quad (18)$$

が得られる。 $\mathbf{X}_1 = \mathbf{A}\mathbf{v}_1$, $\mathbf{Y}_1 = \mathbf{A}\mathbf{v}_2$, $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{I}_2$ 及び $\text{spur } \mathbf{H} = 1$ なることより (18) 式から $\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{H}$ 及び $\text{spur } \mathbf{H}\mathbf{X}_n + \text{spur } \mathbf{H}\mathbf{Y}_n = 1$ なる関係式がえられる。上の諸関係を用いて $\text{spur } \mathbf{V}\mathbf{F}\mathbf{Q}^n$ を計算すると次の如くなる。

$$\begin{aligned} \text{spur } \mathbf{V}\mathbf{F}\mathbf{Q}^n &= e^{-in\varphi} \frac{1}{2} \left\{ S_1^*S_2 + S_2^*S_1 \right. \\ &\quad \left. + (S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*) \text{spur } \mathbf{H}\mathbf{X}_n \right\} \end{aligned}$$

さてここで $\text{spur } \mathbf{H}\mathbf{X}_n$ を計算せねばならないが、その爲に $\mathbf{P}^n = \mathbf{P}^{n-1}\mathbf{P}$ なる式の両辺の小行列を比較して得られた関係式に左側から \mathbf{H} を掛けると

$$\mathbf{H}\mathbf{X}_n = \mathbf{H}\mathbf{X}_{n-1}\mathbf{A}\mathbf{v}_1 + \mathbf{H}\mathbf{Y}_{n-1}\mathbf{A}\mathbf{v}_2$$

が得られる。この式と (18) から $\mathbf{H}\mathbf{Y}_{n-1}$ を消去

し $\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{H}$ なる関係を用いると次の連差方程式をうる。

$$\mathbf{H}\mathbf{X}_n - \mathbf{H}\mathbf{X}_{n-1}\mathbf{A}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) = \mathbf{H}\mathbf{v}_2$$

この方程式をといて

$$\text{spur } \mathbf{H}\mathbf{X}_n = c_1x_1^n + c_2x_2^n + \frac{1}{2}$$

が得られる。ここで

$$x_1 = -\frac{1}{2}(1-\alpha-\beta-\sqrt{\gamma})$$

$$x_2 = -\frac{1}{2}(1-\alpha-\beta+\sqrt{\gamma})$$

$$\gamma = (1-\alpha-\beta)^2 + 4(\alpha-\beta)$$

$$c_1 = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 - (1-\beta)^2}{(1-\alpha+\beta)\sqrt{\gamma}} \right\}$$

$$c_2 = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{\alpha^2 - (1-\beta)^2}{(1-\alpha+\beta)\sqrt{\gamma}} \right\}$$

である。それ故之らを用いて $\text{spur } \mathbf{V}\mathbf{F}\mathbf{Q}^n$ は

$$\begin{aligned} \text{spur } \mathbf{V}\mathbf{F}\mathbf{Q}^n &= e^{-in\varphi} \left\{ \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{2} (c_1x_1^n + c_2x_2^n) \right\} \end{aligned}$$

となる。結局 (1) の強度式は以上の値から

$$I = \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

$$+ \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{2} (H + ND) \quad (19)$$

となる。ここで D は所謂散漫散乱の項で $\gamma \geq 0$ に対しては

$$D_r = c_1 \frac{1-x_1^2}{1+x_1^2 - 2x_1 \cos \varphi}$$

$$+ c_2 \frac{1-x_2^2}{1+x_2^2 - 2x_2 \cos \varphi}$$

となり又

$\gamma < 0$ に対しては

$$\begin{aligned} D_c &= c_0 \left\{ \frac{(1-x_0^2)\cos \rho - 2x_0 \sin \rho \sin(\varphi - \theta)}{1+x_0^2 - 2x_0 \cos(\varphi - \theta)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(1-x_0^2)\cos \rho + 2x_0 \sin \rho \sin(\varphi + \theta)}{1+x_0^2 - 2x_0 \cos(\varphi + \theta)} \right\} \end{aligned}$$

となる。この時には $x_1 = x_0 e^{i\theta}$, $x_2 = x_0 e^{-i\theta}$; $c_1 = c_0 e^{i\theta}$, $c_2 = c_0 e^{-i\theta}$ と置いてある。又 (19) 式の H

は高次の項であつて

$\gamma \geq 0$ の場合には

$$H_r = \sum_{i=1}^2 2c_i x_i^{N+1} \left\{ \cos(N+1)\varphi - 2x_i \cos N\varphi + x_i^2 \cos(N-1)\varphi \right\} + \frac{x_i^2 - x_i(1+x_i^2) \cos\varphi}{(1+x_i^2 - 2x_i \cos\varphi)^2}$$

$\gamma < 0$ の場合には

$$H_c = H_c^{(1)} \cos\theta + H_c^{(2)} \sin\theta$$

但し $H_c^{(1)} = \left(H_r \text{ 式中の } c_i, x_i \text{ を } c_0, x_0 \text{ に又} \begin{cases} \varphi \text{ を } i=1, 2 \text{ の場合 } \varphi \leftrightarrow (\varphi-\theta), \\ (\varphi+\theta) \text{ に置換えたもの。} \end{cases} \right)$

$$H_c^{(2)} = 2c_0 \frac{x_0^{N+1} \{ \sin(N+1)(\varphi-\theta) - x_0 \sin N(\varphi-\theta) + x_0^2 \sin(N-1)(\varphi-\theta) \}}{\{ 1 + x_0^2 - 2x_0 \cos(\varphi-\theta) \}^2}$$

+ (前項の θ, ρ を $\varphi \leftrightarrow -\theta, \rho$ で置換える)

となる。

次に α, β の特殊な値に対する强度式の二、三を吟味しよう。

1) $\alpha=1$ で $0 < \beta \leq 1$ では

$$I_{1\beta} = \frac{S_1 S_1^* + S_2 S_2^*}{2} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}}$$

となりこれは $S_1 S_1 S_1 \dots$ 及び $S_2 S_2 S_2 \dots$ なる規則格子が同じ比で混合した結晶に相当する。

2) $0 \leq \alpha < 1$ で $\beta=0$ では

$$I_{\alpha 0} = \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} + \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{(\varphi+\pi)}{2}}{\sin^2 \frac{(\varphi+\pi)}{2}}$$

となりこれは $S_1 S_2 S_1 S_2 \dots$ なる規則格子に相当する。

3) $\alpha=0$ で $\beta=1$ では

$$I_{01} = \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} + \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{8} \left\{ \frac{\sin^2 N \frac{(\varphi-\pi)}{2}}{\sin^2 \frac{(\varphi-\pi)}{2}} + \frac{\sin^2 N \frac{(\varphi+\pi)}{2}}{\sin^2 \frac{(\varphi+\pi)}{2}} \right\}$$

となりこれは $S_1 S_1 S_2 S_2 S_1 S_1 S_2 S_2 \dots$ なる規則格子に相当する。

4) $\alpha=1$ で $\beta=0$ なる時。

この場合のみは f_1 が前記の式では不定になるが元にかえつて直接(1)式を計算すると容易に求めることが出来て

$$I_{10} = (f_1 S_1^* S_1 + f_3 S_2^* S_2) \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} + 2f_2 \left\{ \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} + \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{(\varphi+\pi)}{2}}{\sin^2 \frac{(\varphi+\pi)}{2}} \right\}$$

但し $f_4 = f_2$

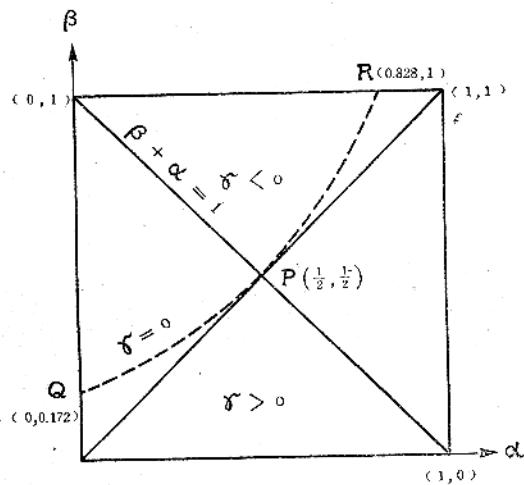
となる。これは $S_1 S_1 S_1 \dots, S_2 S_2 S_2 \dots, S_1 S_2 S_1 S_2 \dots$ なる規則格子が $(f_1 : f_3 : 2f_2)$ の比で混合した結晶に相当する。 $(f_4 = f_2)$ 他方 $\alpha=1$ で $\beta=0$ の場合には $x_1=1, x_2=-1$ となり之らの値を(19)式に代入すると强度式として

$$I = c_1 (S_1^* S_1 + S_2^* S_2) \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} + 2c_2 \left\{ \frac{(S_1 + S_2)(S_1^* + S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} \right\}$$

$$+ \frac{(S_1 - S_2)(S_1^* - S_2^*)}{4} \frac{\sin^2 N \frac{(\varphi + \pi)}{2}}{\sin^2 \frac{(\varphi + \pi)}{2}} \}$$

となる。之は I_{10} に於て $f_1 = f_3$ とした特別の場合である。

さて $\gamma = (1 - \alpha - \beta)^2 + 4(\alpha - \beta)$ なる式の形から判る様に $\gamma = 0$ の曲線は第1図の破線に示される様な拠物線で、この曲線より下では γ が正、上で γ が負となる。



第1図

$$\gamma = (1 - \alpha - \beta)^2 + 4(\alpha - \beta) = 0 \text{ なる拠物線}$$

$$P\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right): \text{頂点} \quad \alpha + \beta = 1: \text{軸}$$

$$Q(0, 3 - \sqrt{8}), \quad R(\sqrt{8} - 2, 1)$$

この曲線と先に吟味した4つの特別の場合を考慮に入れて、 α, β の任意の値に対する強度式(19)が第2図に示される。第2図に於ては上記の4つの特別の場合は Laue 斑点のみで散漫散乱を作らないから垂直線で書かれている。他の曲線には(19)式の散漫散乱項 D だけを示し簡単の爲に最初の Laue 項と高次項を省略した。

第2図の $\alpha = \beta$ に対する曲線は $S=1$ の場合にあたることは次節より予期されることである。 $\gamma \geq 0$ なる場合には散漫散乱項の極大は $\varphi = 0$ 又は $\varphi = \pi$ 或は両方に現われる。 $\gamma < 0$ なる時は極大は他の場所に現われるが、 β が 1 に α が 0 に近づく

につれて規則格子 $S_1 S_1 S_2 S_2 S_1 S_1 S_2 S_2 \cdots$ の Laue 極大に相当する $\varphi = \frac{\pi}{2}$ と $\frac{3\pi}{2}$ に漸次近づいてゆく。 D_r と D_c の式を吟味することにより $\{\alpha, \beta\}$ と $\{1 - \beta, 1 - \alpha\}$ のパラメーターをもつた2つの曲線は形が全く同じで唯々一方は他方より φ が π だけ進んでいると云う点だけ異つてることが判る。

§ 6 結果の検討

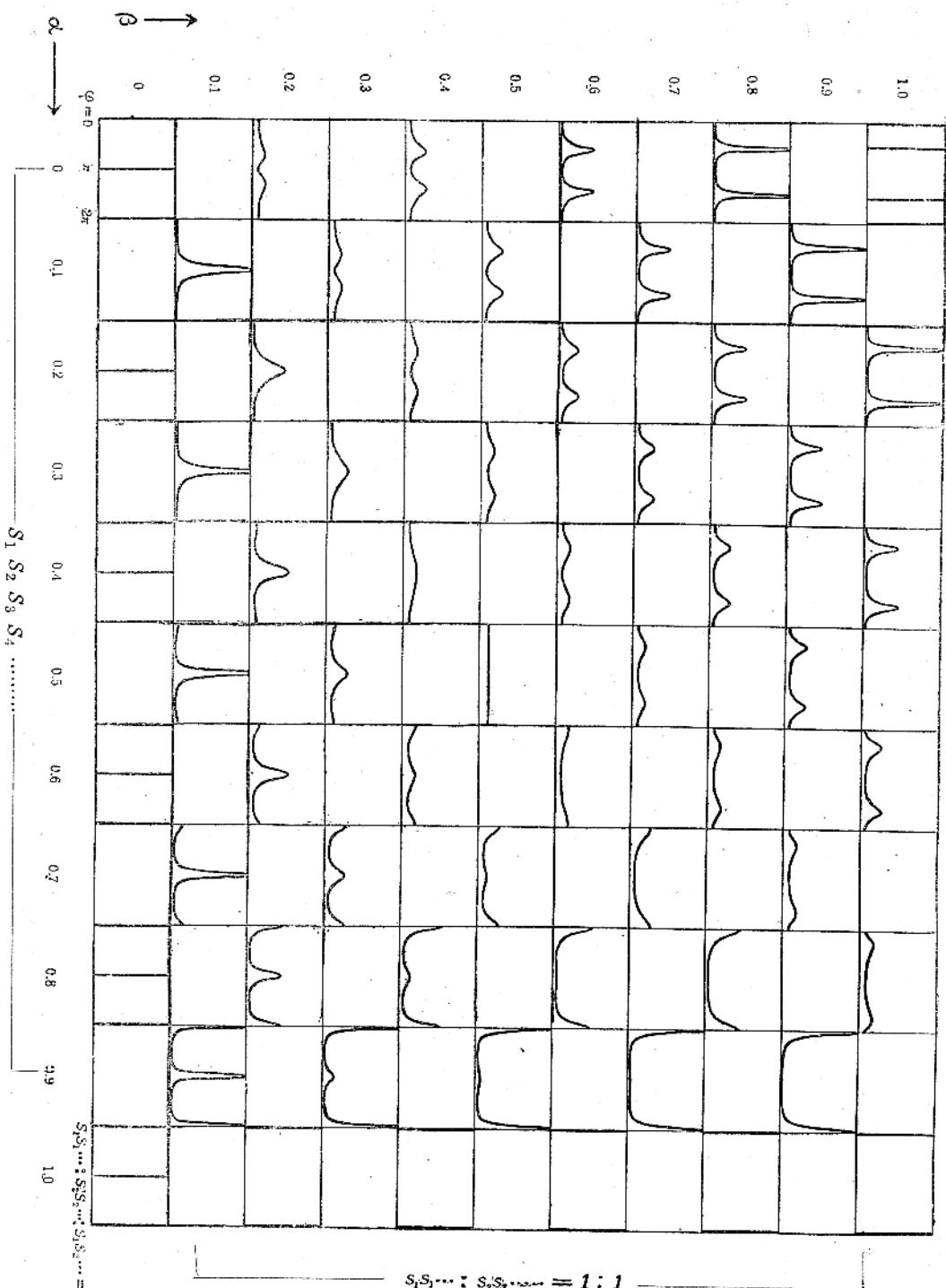
$S=1$ の場合について導かれた一般強度式(1)が $P = H_0$ と置くことにより $S=0$ の場合にも適用し得ることは第1報¹⁾に述べたが此の報告では更に V, F, \emptyset, P 等の行列の要素を夫々(7), (8), (9), (10)の如く適当にとることにより $S \geq 2$ なる場合にも成立つことが判つた。且つ此のとり方は $S=1$ 及び 0 の場合を含んでいる。即ち(1)なる強度式は S の如何なる値に対しても用いることが出来るのである。

F 行列中の $R = r^s$ 節の要素、 P 行列中の $rR = r^{s+1}$ 節の要素は互にすべてが独立ではなく(2), (3), (4), 或は(11), (12), (13)と(15)なる関係によつて結ばれています。これ等の関係は § 5 に示された如く色々の問題を解く上に、或は又次に述べられる幾つかの一般的関係を証明する上に、特に第3報に述べる稠密充填構造の問題を解く上に有効に使われる。

更に我々は Wilson³⁾ と Jagodzinski⁴⁾ の用いた $S_j S_{j+n}^*$ の数学的内容が $\text{spur } VFP^n$ に等しいことを示した。それと同時に、 p 種と q 種の二つの層を夫々同時に第 j 層と第 $(j+n)$ 層に見出す確率 $A_{pq}^{(n)}$ が $\text{spur } H_p(P^n)_{pq}$ に等しく又第 j 層が既に p 種層で占められている時第 $(j+n)$ 層に q 種層を見出す確率 $P_{pq}^{(n)}$ が $\text{spur } H_p(P^n)_{pq} / \text{spur } F_p$ に等しいことも判つた。

さて (S-1) の場合は本來 S の特別な場合に相当する筈である。即ち S の場合に

$S_1 S_2 S_3 S_4 \dots$



$$S_1 S_2 \dots : S_2 S_3 \dots = 1 : 1$$

第2図 α, β のあらゆる組合せに対する散漫散乱項

$$\gamma = (1 - x - \beta)^2 + 4(\alpha - \beta) \geq 0 \text{ なる時には}$$

$$D_r = \sum_{i=1}^2 C_i \frac{1 - x_i^2}{1 + x_i^2 - 2x_i \cos\varphi} \text{ となり}$$

$\gamma < 0$ なる時には

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

となる。(19)式の最初の Laue 項はこゝでは省略してある。垂直線は先に吟味した 4 つの特別な場合に相当する Laue 極大を示す。

$$a_{(j-1)r+1}^{(S)} = a_{(j-1)r+2}^{(S)} = \dots = a_{jr}^{(S)}, j=1, 2, \dots, R^{**} \quad (20)$$

であれば、これは (S-1) の場合に還元される。

但しこの時

$$a_j^{(S-1)} = a_{jr}^{(S)} \text{ 又 } f_p^{(S-1)} = \sum_{i=1}^r f_{(p-1)r+i}^{(S)},$$

$$j=1, 2, \dots, R^{**}, p=1, 2, \dots, l$$

となる。この結論は少くとも $r=4, S=3$ なる場合には次の如き64次の U 行列を用いることにより

証明し得る。

$$U = \begin{pmatrix} u_1 & u_2 & u_3 & u_4 \\ u_4 & u_1 & u_2 & u_3 \\ u_3 & u_4 & u_1 & u_2 \\ u_2 & u_3 & u_4 & u_1 \end{pmatrix}_{64}$$

但し

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

$$u_1 =$$

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

16

$$u_3 = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

16

$$u_4 = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

16

しかしながら我々はこの関係は任意の r と S の値の場合でも成立すると考へてもよいと思う。それは (20) 式が表す意味は最も遠い前歴が P_{st} なる確率に影響を及ぼさないと云うことであり、このことはとりもなおさず S が (S-1) に減ることになるからである。

$S \geq 2$ なる場合を取り扱つた他の方法は Hendricks と Teller²⁾ がグラフアイトに対して行つた $S=2$ の稠密充填構造の場合であつて彼等は (S-1) 層の前歴をも含めた全 S 層を層構造因子にとつた。故に我々の方法 (antecedent method 一前歴法) と区別する爲にこれを “whole S layers” の方法 (全 S 層法) と呼ぶことにしよう。この二つの方法の一一致は最初庄司一郎氏^{*)}により示唆されたが、我々は $r=4, S=3$ の場合に

^{*)} a, f 等の右肩の () 中の数は “Reichweite” を示す。

^{**)} この点につき庄司一郎氏 (阪大理学部) に感謝する。

ついて上と同じ U 行列を用いてこれを証明することが出来た。

即ちその概略を記せば “whole S layers” の方法では脅構造因子は例えば $V_{1(S)}$, $V_{2(S)}$, $V_{3(S)}$, $V_{4(S)}$ ***, 等が第1表を参照として

$$V_{1(S)} = S_1 + S_1 e^{i\varphi_1} + S_1 e^{i\varphi_1} e^{i\varphi_1}$$

$$V_{2(S)} = S_2 + S_1 e^{i\varphi_2} + S_1 e^{i\varphi_2} e^{i\varphi_1}$$

$$V_{3(S)} = S_3 + S_1 e^{i\varphi_3} + S_1 e^{i\varphi_3} e^{i\varphi_1}$$

$$V_{4(S)} = S_4 + S_1 e^{i\varphi_4} + S_1 e^{i\varphi_4} e^{i\varphi_1}$$

等と表わされる。之は “whole S layers” の方法における $V_{0(S)}$, $\theta_{(S)}$, $P_{(S)}$ 等の量が我々の量と, U , U^{-1} を用いて表わした場合次に示す如く非常に複雑な形となることを示す一例である。即ち之らは

$$V_{0(S)} = U^2 V_0 U^{-2} + UV_0 U^{-1} U^2 \theta^* U^{-2} + V_0$$

$$U^2 \theta^* U^{-2} U \theta^* U^{-1}$$

$$\theta_{(S)} = U^2 \theta U^{-1} \theta U^{-1} \theta$$

$$P_{(S)} = P^3$$

となる。そこで容易に証明される次の諸関係

$$VU^{-1}F = VF, \quad VU^{-2}F = VF P^2$$

$$PUV = P^2 U^2 V = V$$

$$PU\theta = \theta PU, \quad P^2 U^2 \theta = \theta P^2 U^2$$

$$\begin{aligned} \text{spur } VU^2 D &= \text{spur } U^{-1} V^* D \\ \text{spur } VU^2 D &= \text{spur } U^{-2} V^* D \end{aligned} \quad \{D: \text{対角行列}\}$$

$$\theta P^3 Q_{(S)}^{m-1} = Q^{3m-2} P^2$$

を使えば

$$\begin{aligned} \text{spur } V_{(S)} F_{(S)} &= 3 \text{spur } VF + 2 \text{spur } VFQ \\ &\quad + \text{spur } VFQ^2 \\ &\quad + 2 \text{spur } (VFQ)^* + \text{spur } (VFQ^2)^* \end{aligned}$$

又

$$\begin{aligned} \text{spur } V_{(S)} F_{(S)} Q_{(S)}^m &= \text{spur } VFQ^{3m-2} \\ &\quad + 2 \text{spur } VFQ^{3m-1} + 3 \text{spur } VFQ^{3m} \\ &\quad + 2 \text{spur } VFQ^{3m+1} + \text{spur } VFQ^{3m+2} \end{aligned}$$

となり $N = 3N_{(S)}$ なることを考慮に入れて計算

**) 添字 (S) は “whole S layers” の方法に於ける相当量を表わす。

を遂行すれば

$$I_{(S)} = I$$

となつて全く我々の計算方法の結果と一致する。

結局以上の事より任意の r と S の場合にも U 行列をその場合に適合する様に適当にとることにより、この両方法の一一致は証明し得るものと思われる。

さて両者を比べると “whole S layers” 法では例えば $P_{(S)}$ なる行列には 0 の要素がないか又あつても極めて少いのに反し、我々の P 行列には多くの 0 要素があることが判る。この様に用いる行列に多くの 0 要素があると云うこと、或は又行列の形が簡単であると云うこと ($V_{0(S)}$ と V_0 及び $\theta_{(S)}$ と θ を比べよ) は行列の計算を遂行するのに極めてのぞましいことである。この点は第3報に於て稠密充填構造を論ずる際に更に明かとなるであらう。

§ 5 で簡単な例につき計算した場合 (4) 即ち (18) なる関係式は遞差方程式とその特解を得るのに有効に使われた。かゝる簡単な例では 2 つのパラメーター α, β のあらゆる組合せに対する強度曲線が第2図の如く簡単に計算される。併しながら S の値が大きくなるにつれてパラメーターの数も多くなり従つて多くのパラメーターのすべての組合せに対する強度曲線を示すことは必ずしも容易ではなくなる。然し第3報、更に第4報——こゝでは稠密充填の hc ($S=3$) 及び hcc ($S=4$) 構造を論ず——で見られる如く、時には問題の性質により或は実験的事実により多くのパラメーターの幾つかを減じて僅かのパラメーターになることもある。結論として、与えられた問題解決の難易はかゝつて P 行列の対称性の高低にあるといつてよい。

粉末写真の分解度を高める工夫

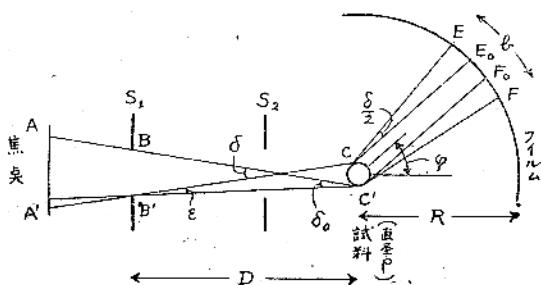
大阪大学理学部

大崎健次

粉末写真を用ひて混合物の組成をしらべたり、物質の同定(Identification)を行つたりするときには鮮明で且つ分解度の高い粉末写真をとる必要を感じることが多い。鮮明であるためにはある程度分解度の高いことも必要であるが、その外に地のカブリを出来るだけ少くすることが望ましく、この爲には空氣による散乱を防ぐために真空カメラを使つたり、水素やヘリウムガスなどをつめたり¹⁾、又一般X線によるカブリを防ぐためにはモノクロメーターを使用してえられた完全な単色X線だけをカメラに入れる²⁾等種々の工夫が既に行はれてゐる。こゝでは云はば幾何学的な条件、即ち廻折線の幅を細くして分解度を上げるにはどうすればよいかについて検討してみることとする。

廻折X線の幅

先づ廻折線の幅はどんな因子によって決つて来るかを簡単に考へてみよう。第1図には通常最も



第1図 遷折線の幅の分析

よく用ひられる棒状試料、同筒形フィルムの場合を図示した。もし試料に入射するX線が完全に平

1) H. P. Rooksby: *Nature* 160, 7 (1947).

2) C. W. Bunn: *Chemical Crystallography*, p. 107, Oxford Univ. Press (1945); H. P. Rooksby (前出)

行であれば フィルム上に生ずる回折線の幅は $E_0 F_0 = \rho$ となる筈であるが 実際の実験条件では 入射X線は常に若干の拡がりをもつてゐるため、 フィルム上の回折線は EF となる³⁾。入射X線の拡がりは A'C と AC' との開き角で表はされるが、 A'C による回折線 CE も AC' による回折線 CF も 散乱角は共に $180^\circ - 2\theta$ (θ は Bragg 角) であるから、

$$\angle E_0CE = \angle F_0C'F = \frac{\delta}{2}$$

となる筈である。従って円筒ソイルの半径を R とすれば廻折線の幅 $E F$ ($=b$ とする) は

$$b = \rho + R\delta \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

又この幅を中心に対する角度で表したもの β
 とすれば $b = R\beta$ であるから

$$\beta = \frac{\rho}{R} + \delta \quad \dots \dots \dots \quad (1')$$

となる等である。(I') の第1項は試料の太さと
カメラ半径との比による項であり、第2項は入射
X線の拡がりによる項である。

入射X線の拡がり

次に入射X線の拡がりといふ量をもう少し立入って考へてみると、之は入射X線の固有の拡がり σ_0 と試料の太さに起因する拡がり σ_1 とに分けられ

といふ関係が成立するが、このことは第1図を見れば明らかであらう。又、試料と第一スリットとの距離を D 、スリットの太さを s_1 とすると、

3) この外、廻折線の拡がりを生ずる原因としては、試料の粒子の大きさが有限であるための拡がり、写真乳剤のハレーションによる拡がり、等が考へられるが、前者は試料に固有の性質であり、後者は写真技術上の問題なのでこゝでは除外した。

$$\delta_0 = s_1 / D \dots \dots \dots \quad (3a)$$

であることもすぐわかるであらう。

焦点が充分に小さい場合には第一スリットの存在は意味となり、焦点自身の径を s_0 、焦点と試料の距離を D_0 とすると (3a) の代りに

D_0 とすると (3a) の代りに

$$\hat{o}_0 = s_0 / D_0 \dots \dots \dots \quad (3a')$$

分離の條件

こんどは面間隔 d の近傍で $4d$ だけ異った 2 木の廻折線を分離しうるための条件を考へてみる。

Bragg の条件式 $2d \sin\theta = \lambda$ を微分すれば

$$\frac{d\theta}{d} = -\cot\theta \cdot d\theta \quad \dots \dots \quad (4)$$

フィルムの中心から廻折線までの距離を x , 之を試料の中心に対する一角度で測ったものを φ とすると⁴⁾

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\Delta\varphi$$

之を上式へ代入すると

$$\frac{4d}{d} = -\frac{1}{2} \cot \theta A\varphi \quad \dots \dots \quad (4')$$

従ってこの2木の廻折線を分離しうるためには線の幅 b に対応する中心角 β が

$$\Delta\varphi > \beta \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

なる条件を充たせばよいことがわかる。ところが後に述べる様に廻折線は山型の強度分布をもってゐるので、その半価幅を $b(\frac{1}{2}) = R\theta(\frac{1}{2})$ とすれば

$$\Delta\varphi > \beta(\frac{1}{2}) \doteq \frac{1}{2}\beta \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

を大凡の目安としてもよい。

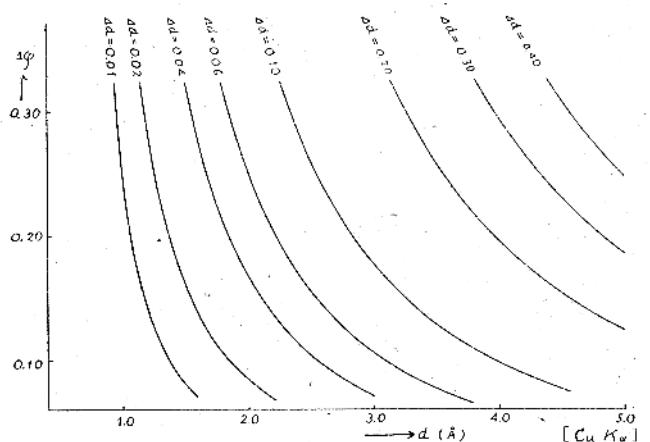
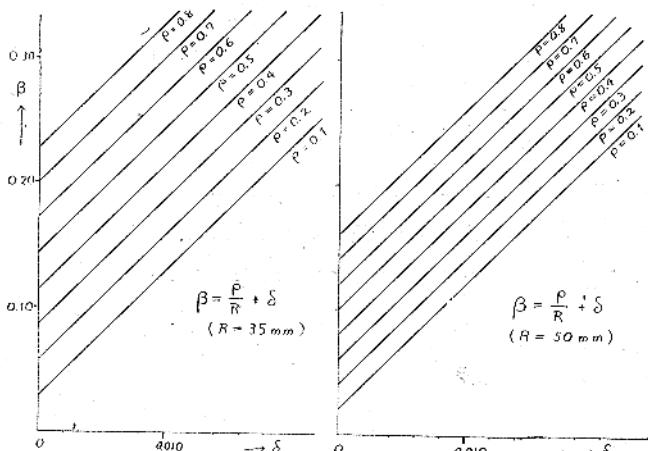


図2 図 或る d で Δd を分離しうるために必要な
回折線の幅 $\Delta\phi$



第3図 カメラ、スリット及び試料の寸法と廻折線の幅の関係

(4') を用ひて分離の条件を定めるには 第2図の様な図表を用ひて 4φ を定めるのが便利であつて、次に (5) 又は (6) を用ひて得られる廻折線の幅を決め、之と (1') (2) をにらみ合せて R, ρ, δ 等を定める。この最後の過程もやはり図表を用ひるのが便利であつて、一例を第3図に示した。

廻折線の强度分布

以上述べた方法は実用的には便利であるが、(5)の条件は太凡の目安に過ぎず、もう少し厳密に分離の限界を定めるには廻折X線の強度分布を数値計算で求めて正しい半価幅 β (μ)を知ること

が必要である。

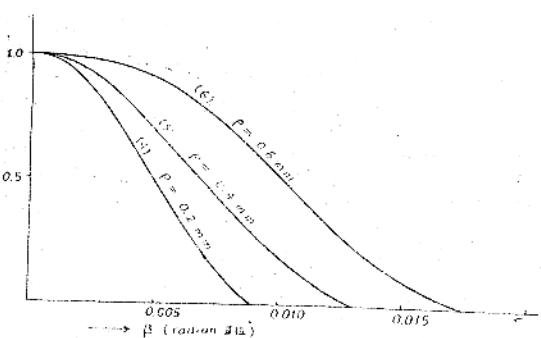
この爲にはまづ入射X線を方向が 0.0005 radian づゝ異なる多数の組にわけ、その各組が試料によって散乱せられて生じた廻折強度分布を必要なだけ集計して集計した。又その際計算を簡単にするため次の假定を設けた。(a) 焦点面積はスリットの幅に比して充分廣く、且つその表面のすべての部分からあらゆる方向に一様な強度でX線が出てゐる。(b) 試料によるX線の吸收は無いものとする。

この計算結果の若干を第1表に掲げ、また强度分布曲線の代表的なもの二、三を第4図に示した。

第1表 種々の条件に於ける廻折線の幅
(略算値と数値計算で求めた値との比較)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
D	100.0	100.0	80.0	80.0	80.0	80.0
R	50.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
S ₁	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
P	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.6
2θ	0°	0°	90°	0°	0°	0°
β ₀	0.0080	0.0080	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100
ε	0.0030	0.0030	—	0.0025	0.0050	0.0075
ρ/R	0.0060	0.0086	0.0114	0.0057	0.0114	0.0171
β	0.0170	0.0196	0.0214	0.0182	0.0264	0.0346
½β	0.0085	0.0098	0.0107	0.0091	0.0123	0.0173
β(%)	0.0085	0.0100	0.0110	0.0096	0.0135	0.0203

β₀ は第3図の図表を使って略算した幅
β(%) は数値計算によつて求めた半價幅



第4図 廻折線の强度分布曲線。

第1表のNo.4, 5, 6に相当するものを示した。

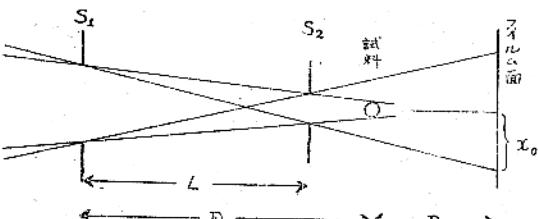
かくして得られた曲線から正しい半價幅 β(%) を求めて第1表に加へ、近似的に求めた幅と比較した。その結果、略算で求めた β₀ が案外多くの場合間に合ふことがわかった。

應用の実際的方法

以上項目をわけて述べたところ及びまだ述べなかった吸收の影響などを総合して、撮影条件の決定に必要な手続を並べてみると、

- 1) 試料による吸收を考慮して最も有効な試料の太さ ρ を定める。特に重い原子を含まない無機物質試料ではこの太さは 0.2~0.3mm で、多くの有機化合物では 0.5~0.7mm 位である。
- 2) 当面してゐる問題の要求に応じて必要な分解度を定め、之に対する $\Delta\phi$ の値を第2図の図表を用ひて求める。
- 3) 上に求めた $\Delta\phi$ から廻折線の幅 β を定め、この β の値を得るための R, δ の値の決定（即ちカメラの選択、及びスリットの太さの選択）を行ふ。この際、カメラ半径が大きい程露出時間が長くかかるとも併せ考へる必要がある。一口に云へば、吸收が大きいため細い試料を用ひる場合は半径の小さなカメラが有利であり、吸收の小さい有機化合物では大きな半径のカメラを用ひる必要がある。

第二スリットの役目について



第5図 第一、第二スリットの役目の分析

前にも示した様に棒状試料による撮影に有効な入射X線の拡がりは第5図の s_1/D であつて従来スリットの分散度を表すのに用ひ

られた $(s_1 + s_2)/L$ ではないことは注意を要する。それでは第二スリットの役目は何かといふと之は寧ろ入射X線によってフィルム中央部に生ずるカブリの幅 x_0 を狭くするのに役立つ。従ってカメラ内で空気による散乱のために生ずる不必要的カブリを避けるためにも s_2 は差支へない限り細くし、且つ不都合の起らぬ限り試料に近

く位置することが望ましいが、就中粘土試料用カメラ等では 30Å 附近までの廻折線を記録することが要求せられるので、これらの点をよく考慮して第一及び第二スリットの幅を適当に定めれば、第一スリットを不必要に狭くすることによる露出時間の延長を避けることが出来て好都合である。

(1952年6月16日)

一新刊紹介

W. Nowacki : FOURIERSYNTHESSE VON KRISTALLEN und ihre Anwendung in der Chemie. 大約菊判, 248頁, 120図, Verlag Birkhäuser, Basel. 1952年夏, Sw. Fr. 34.30 (\$7.90) + 送料. (内容目次). A) 総論—I. Fourier 合成 II. Patterson 合成—III. Harker 合成—IV. Buerger 合成 (implication diagram).—B) 各論—I. 合成に対する計算補助手段—I. 合成に対する光学的方法.

先に A. D. Booth は “Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis” (1948) なる簡にして要を得た好著を公にしたが、今またスイスの Bern 大学鉱物学教室 W. Nowacki 教授の上記題目及び内容目次の著書が刊行せられ、結晶構造に関心をもつものにとってX線結晶解析の Fourier 級数法に関するモノグラフを 2 冊も利用しうることとなつたのは喜びに堪えない。この書は既に試謬法 (trial-and-error method) によるX線結晶解析の方法を一通り習得した研究者が更に現代的の方法である Fourier 級数法に進もうとする場合を目標にして書かれたものである。全篇の三分の二以上を占める総論では現在行われている Fourier 級数法の種々のもの

について用いられる数式例と幾何学的乃至空間群理論に関連する考察とが与えられている。残りの部分の各論では総論の方法を實際に行う場合に用いられる數値計算上の諸方法と Fourier 級数の合成を光学的手段で行う方法とが述べられている。総論及び各論の各章のはじめには文献が豊富にあげられているので、新たにこの方面を学ぶと同時に進歩のあとを総合的に探りたいと思う人々にとっては甚だ便利であろう。ただし著者も断つてゐる通り、この書の原稿は大略1948年の春に完結していたのに諸種の事情から刊行の実現が今までおくれたため1948年以後の文献が極く特別のものしかあげられていないのは残念である。更にまた Fourier 級数法を實際に用いるに際し忽ち大切になって來るのは此の方法の精密度に関する理論的な検討であるが、この点からみると取扱いがやや形式的であるように見えるのも多少の足りなく感する。この点が Booth の書に譲ることとしてとにかく豊富な実例が一書のうちに集められ、時に比較されていることは利用者にとって便利な点であるといえよう。結晶学者、鉱物学者、化学者及び物理学者にとって新しく加えられた有益な成書の一つとしてここに簡単な紹介を試みた次第である (仁田)。

日本結晶学会記事

第三回總會

日時 昭和27年4月2日 午後1時より

場所 東京大学理学部二号館大講堂

1. 開会宣言

2. 事業報告 伊藤 貞市君

イ 昭和26年6月27日から7月3日迄スエーデン国ストックホルムで開催せられた第2回国際結晶学会に伊藤貞市・仁田勇・三宅静雄の三君を本会代表として派遣した。

ロ 昨年4月4日の総会で入会を承認せられた新入会員の入会手続を完了した

ハ 昭和26年11月1日・2日両日に亘り大阪大学理学部に於て、日本化学会近畿支部と共に構造化学、結晶学に関する討論会を開催した。

ニ 昭和27年1月9日本会会長西川正治博士の葬儀に際し弔辭を呈した。又、米国結晶学協会(ACA)の会長 P. P. Ewald 博士から日本結晶学会会員に対して西川博士の逝去をいたむ手紙が本会幹事の1人 大崎健次君宛てに送られてきた。

ホ 國際結晶学連合の幹事 Evans 博士から Acta Crystallographica の割引購読の特典を認められるべき学会を推薦して欲しいと云つて來たので、昨年秋の結晶学研究連絡委員会における申合せに従つて、日本結晶学会が推薦せられ、指定を受けたので本会会員にその特典が与えられることになった。

3. 会計報告

(収入の部) 会費收入	7700.円
(支出の部) 通信費	5259.円
会場費	3330.一
雑 費	20.一
前年度不足	484.一
合 計	9093.円

(差引不足額) 1393.円

4. 評議員選挙

会則により旧評議員会による新評議員候補者の指名が読み上げられ、一同之を承認した。

5. 新会長選出

東京大学教授伊藤貞市君に決定した。

6. 新入会員承認

評議員会で決定した10名の新入会員の入会を一同承認した。

7. 故西川会長追悼演説 会員 三宅 静雄君

第四回評議員會

日時 昭和27年4月2日 12時15分より

場所 東京大学理学部二号館内

議事

事業報告、会計報告の後、次期評議員の指名、新会長の推薦、新入会員の詮衡を行つた。

第三回學術大會

日時 昭和27年4月2日(水) 9時00分—17時10分

会場 東京大学理学部二号館大講堂

研究発表

午前の部

1. 散乱体偏光子 会員 山口太三郎

2. 結晶による廻折の動力学的理論に於ける
対称中心の役割 会員 三宅 静雄
会員 上田 良二

3. MgO 微細結晶の電子顕微鏡像中に現は
れる廻折網模様 会員 神戸泰三郎
会員 日比 忠俊
会員 本庄 五郎

4. 三段レンズ電子顕微鏡による微細結晶の
廻折現象の研究 会員 伊藤 一夫
伊藤 二男

5. 電子廻折の動力学的理論に於ける同時反
射の一般的取扱いについて 会員 高木佐知夫

6. 万能電子廻折装置の試作に就て 会員 田中 憲三
会員 橋本初次郎

7. 一二三の芳香族化合物の薄膜の構造につい
て 会員 永田 三郎
会員 若林 信生

8. 電子顕微鏡的に見たアルミニウム単結晶
の腐蝕面について 会員 藤原 武夫
会員 小倉 崑

9. パンチドカード法による気体電子廻折の
導徑分布函数の計算について 会員 森野 米三

10. 廻転対陰極X線管の試作 会員 三宅 静雄
会員 本庄 五郎
会員 中村 一男
会員 星埜 祐男

午後の部

11. 一次元不整格子に就て (IV) 一般強度式
に就ての二三の関係 会員 植木 二郎
会員 小村 幸友

12. 一次元不整格子に就て(V) 4層及び
6層の周期を持つ SiC の例 会員 柿木 二郎
°小村 幸友
13. 粘土鉱物のX線纖維图形 °会員 中平 光興
会員 岩井 津一
14. 酸化カドミウムのX線粉末写真に現はれる
ミオキニカ線に就いて °会員 下村 保光
小島 盛男
15. Polyvinyl alcohol 繊維上の KH_2PO_4 ,
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 結晶の配向観察 会員 田口 稲男
16. 構造因子位相決定に対する新しい一次不
等式法について (その一, 対称心を有する
結晶の場合) 会員 仁田 勇
°岡谷 美治
17. 硫酸エチレンデアミンの結晶構造及び不
等式法に関する若干の考察 会員 仁田 勇
会員 桜井 勉一
°会員 富家勇次郎
18. 構造因子位相決定に対する新しい一次不
等式法について (その二, 対称心を有せざ
る結晶の場合) 会員 仁田 勇
°岡谷 美治
19. アニリン沃化水素化物の結晶構造 (II)
会員 田口 稲男
°檜山 弘興

国際結晶学連合第二回総會に出席の 本邦代表による歸朝報告會

日本學術会議結晶学研究連絡委員会主催

昭和26年11月1日 (午後1時より)

講演者: 伊藤貞市
三宅 静雄
仁田 勇

構造化學・結晶學討論會

日本化学会近畿支部・日本結晶学会共催

日時 昭和26年11月1日 (金), 2日 (土)

会場 大阪大學理學部三階大講義室

11月1日 (午前9時より正午まで)

1. ヴイオラントロン, ピランストロン等の光電
伝導について (東大理) °赤松 秀雄
井口 洋夫
2. 線維多環芳香族化合物の異常熱
(東大理) 井口 洋夫
芝 祐郎
°赤松 秀雄

3. アセトアミド結晶における格子エネルギー
と水素結合 (信州大理) 藍原 有敬
4. 赤外二色性による酸アミドの水素原子の
位置の決定 (東大理) 倉谷 健治
5. ペンタエリスリトールの誘電現象
(阪大理) 仁田 勇
桐山 良一
°斎本 滉
6. 低溫度におけるアンスラセン, フェナン
スレン, クリセンの吸収ならびに螢光スペ
クトルについて (東北大金研) 辻川 郁二
神田 英蔵

11月2日 (午前9時より)

1. 分子振動の電子線回折に対する影響につ
いて (II) 平均振幅の近似的計算法
(東大理) 斎野 米三 柄津 耕三
2. 中止
3. 三角形金剛質結晶の電子顕微鏡—廻折
的研究 (京大化研) 水渡 英二 植田 夏
4. 銀—亞鉛合金の β 相の構造について
(東教育大理) 間宮 正一
5. Mg に富む Mg-Pb 合金のX線的研究
(阪大産研) 西山 善次 長島 普一
6. シクロヘキサノール結晶に於ける転移に
関するX線的研究 (東北大金研) 菅原 忠
古内 重正 神田 英蔵

11月2日 (午後1時より)

7. パルミチンアミド結晶の変態
(学習院大理) 吉田 早苗
8. ヘキサメチルベンゼン, ピクリルクロロ
イド分子間化合物の結晶構造と異常について
(東工大) °星埜 順男
(阪大理) 田口 稲男
9. ミラアライトの結晶構造 (東大理) °伊藤 貞市
森本 信男 定永 両一
10. トリニトロトリアンミンコバルト(III)の
結晶構造 (大阪市大) °谷戸 好道
齊藤 喜彦 黒谷 寿雄
11. デエチルシランデオールの結晶構造
(阪大工) 角戸 正夫 渡瀬 武男
12. KHCO_3 の結晶構造について (阪大理) °具 延 会
富家勇次郎 仁田 勇
13. 中止

以上

〔抄 錄〕

A 一般

○結晶構造解析に對する新しい試み 著者は Patterson 函数解説の種々の理論的並に實際的方法を提出している。複雑な結晶の解説に *vector sets, image seeking function, minimum function*, 等の考へ方を使用する。一例としてクローダイト As_2O_5 , ベルティエライト FeSb_2S_3 について行つてある。M. J. Buerger: *Acta Cryst.* 4, 531 (1951). (岡谷)

○原子間ベクトルの統計的取り扱いによる結晶構造解析 著者等は “プラプラ歩きの問題” なる確率論の結果を應用して、観測した F_{hkl}^2 より、或る種類の原子の間の原子間ベクトルの位置を求める方法を導き出した。この式は計算が少々複雑であるが、Patterson 函数の如く、すべての原子間ベクトルが同時に重り合はない。そのため散射能が違ひ原子が多く存在するやうな場合には、各々の原子の間の原子間距離を分離することが出来て有効であると思はれる。H. Hauptman, J. Karle: *Acta Cryst.* 5, 48 (1952). (岡谷)

○新しい位相決定法 同程度の原子からなる結晶の構造因子の位相を決定する新しい方法として、電子密度の二乗の函数の Fourier 係数をもって、その係数と、電子密度の Fourier 級数の二乗の形の級数の係数とを比較することを使ふ。著者は hydroxyproline の $(0kl)$ についてこの方法で位相を決定して、Zussman が通常の方法で求めた位相と比較して良好な一致を示すことを認めた。不等式法とは違つて unitary structure factor を求める必要はないが、位相決定の計算はあまり簡単ではない。D. Sayre: *Acta Cryst.* 5, 60 (1952). (岡谷)

○複雑な結晶構造を決定する新しい方法 Schwarz の不等式 (Harker-Kasper の不等式の基本式) の出発点となる次の恒等式

$$\left| \sum_j a_j b_j \right|^2 = \sum_j |a_j|^2 \cdot \sum_k |b_k|^2 - \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \begin{vmatrix} a_j & a_k \\ b_j & b_k \end{vmatrix}^2 \quad (1)$$

を利用して、unitary structure factor U_{hkl} が適當な値のときは、その structure factor の符号の間に

$$S_{h+h' k+k' l+l'} = S_{hkl} \cdot S_{h'k'l'} \quad (2)$$

なる関係があることを導いた。ここに S_{hkl} は U_{hkl} の符号である。(2) 式を同一の $h+h'$, $k+k'$, $l+l'$ を與へる多くの場合について調査し、もつともよく現はれる

場合を採用して $S_{h+h' k+k' l+l'}$ を決定して $U_{h+h' k+k' l+l'}$ の符号を決定する。この方法にて著者は单斜晶系に属するメタ硼酸の structure factor の符号を決定して大体の構造を決定した。(抄録者註、この方法にて未知物質を處理する際には、(2) の關係から導き出される $S_{h+h' k+k' l+l'}$ が正しくない場合がよくあることに注意すべきで、不等式法にて決定した符号の check の意味として使用すべきと思はれる) W. H. Zachariasen: *Acta Cryst.* 5, 68 (1952). (岡谷)

○粒子の集合体によるX線回折の理論的並びに實驗的研究 本報告は著者の Doctorat d'Etat の論文をなすものであり、種々の場合について検討を行つて小角散乱の理論を發展せしめた。更に実驗的な方法を進歩せしめ、1 時間程度で、数百 Å による小角散乱を観測し得るやうにした。例として種々のヘモクロビン、ヘモシアニン、グロビュリンを多くの條件にて研究し、又銀コロイドについても研究した。G. Fournet: *Bul. Soc. franç. Minéral. et Cristal.* 74, 37~172 (1951). (岡谷)

○結晶化合物の對稱と物理化學的性質 1948年5月末迄に発表されたX線、中性子線、或は形態学的空間群決定の結果に基き、種々の空間群が如何なる割合で実現されて居るかを考察した。全化合物を I. 元素、II. 硫化物、硫酸塩、セレン化物テルル化物 III. 酸化物、水酸化物、IV. ハロゲン化物、V. 第1種の結晶化合物 (珪酸塩、アルミニ化物) VI. 第2種の結晶化合物、VII. 有機化合物の7種に分け更に VII は a 有機基をもつ無機化合物、b 脂肪族、c₁ 炭素環状飽和、c₂ 芳香族環状、d 異節環状、e 錫化合物に分ける。主要な結果は 219+11 の空間群は一様に実現されなくて、非常に偏つて居る。表に之を示してあるが 3%以上表はれるのは 41 の空間群である。3800 の化合物を調べたが有機物は三斜、單斜、斜方に、無機物は斜方、正方、六方、等軸に殆ど表れる。VIIc₂, VIIId, VII については次表の通り。

空 間 群	芳香族 VIIc ₂	異節環 VIId	全有機物 VII
C_2^2-P21	4%	4%	9%
$C_{2h}^5-P2_1/c$	40%	54%	22%
$D_2^4-P2_12_12_1$	6%	6%	10%

無機物では D_{oh}^4-C6/mmc , O_h^5-Fm3m , O_h^7-Fd3m ,

O_h^1 - $Pm3m$ が 12~23% である。有機物を更に詳しく述べる C_{2h}^5 22%, D_2^4 10%, C_2^2 9%, C_{2h}^6 5%, C_i^{13} , D_2^{33} %, D_{2h}^{15} 3%, D_{2h}^{16} 3%, で 8 つの空間群で全体の 58% を占める。之等の空間群は $2_1, a, b, c, n$, 又は $\bar{1}$ 及び其組合せを含む。之等の空間群はシグザグの鎖を実現し得る。此のシグザグの鎖が有機化合物結晶の重要な構成要素と考えられる。それは双極子を飽和させ、又近似的に橢円体形の分子を出来るだけ密に充填する。2 回軸 又は鏡映面を含む $2_1, a, b, c, n, \bar{1}$, 及び其組合せから成る空間群は $C_i^1 C_s^2 C_s^4 C_2^2 C_{2h}^5 C_{2v}^5 C_{2v}^9 D_2^4 D_{2h}^{15}$ である。一般に分子自身に対称を欠くから、アシモルフな空間群 $C_i^1 C_{2s}^2 C_s^4$ を除く。其中で D_{2h}^{15} 特に $C_{2v}^5 C_{2v}^9$ が非常に少いのは理由が明らかでないが恐らく橢円体の最密充填が不能だからで之の可能な空間群が有機物で最も屢々表はれるわけである。W. Nowacki: *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951). 1957; I, *Helv.* 25, 863 (1942); II, *ibid.* 26, 459 (1943); III, *Mitt. Natf. Ges. Bern* 2, 43 (1945); IV, *Helv.* 28, 664 (1945). V, *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 28, 502 (1948). (益野)

B 装置及び実験法

○X線のマイクロビーム技術 約 1μ の直径迄のX線が鉛ガラスの毛細管によって得られた。そして最も良好な調節の條件が最大の分解能と最小の露出に関連して議論されて居る。高强度の発生装置を用いる事、 2μ 程の大きさの結晶の反射は約10時間で得られた。其理論から装置を作り、廻轉対陰極、微細焦点の装置で 5kW/mm^2 の負荷をかけ焦点は $1\text{mm}\sim 50\mu$ 遼かえられる。此際最も重要なのは負のバイアスの大きさである事を見出した。そして焦点とバイアスにつき其関係を議論して居る。
 P. B. Hirsch, J. N. Kellar : I, *Proc. Phys. Soc.* 64B, 369 (1951); P. Gay, P. B. Hirsch, J. S. Thorp, J. N. Keller : II, *ibid.* 374 (1951). (益野)

F 高分子化合物

○結晶蛋白質中のポリペプチド鎖の構造—NH—CHR—CO—の基のつながりの種々のモデルを考へ可能な型を探して myoglobin, haemoglobin の結果と比較した。鎖に垂直な面の投影の Patterson 図から得た結果では $2_{13} \cdot \frac{1}{3}, 2_{14} \cdot \frac{1}{3}$ 等の鎖が良い事がわかつた。

L. Bragg, J. C. Kendrew, M. F. Perutz; *Proc. Roy. Soc. A* 203, 321 (1950). cf. horse-met-myoglobin σ
結晶構造 J. C. Kendrew: *Proc. Roy. Soc. A* 201,
62 (1950). (藍野)

○蛋白質の構造 2個の水素結合をもつ螺旋形のポリペプチド鎖を考へた。其の際 H
は平面ださ假定する。すると C
1廻轉につき 3.7 残基 5.1 C
残基のものが実験と一致する事が判つた。L. Pauling,
R. B. Corey, H. R. Branson: *Proc. Nat. Acad. Sci.*
37, 205, 235, 241 (1951). 肉蛋白質巨大分子について次の
総合報告がある。巨大分子構造についてのX線解析班
研究報告: *J. Sci. Instrum.* 26, 280 (1949). (盐野)

○種々の纖維素繊維のX線小角散射とそのミセル構造との関係 種々の纖維素繊維によつて得られる小角散射は纖維の種類によつてそれぞれ異つてゐる事が見出された。この小角散射がミセルの大きさとその距離に關係してゐるゝ云ふ假説をこれららの距離を実験的に変化する事で証明した。これを基として種々の纖維のそれぞれ異つた小角散射は纖維素ミセル或はクリスタリットの大きさ及び距離に差異があるからだとしてある。クリスタリットの配列も小角散射图形で説明が可能であつて、クリスタリットが纖維の長軸に対して或る角をなしてゐる時は“cross”と云ふ興味ある現象が見られ、crossの交叉する線の間の角は纖維の中のクリスタリットの螺旋の傾斜に関連してゐるゝ述べてある。A. N. J. Heyn: *Textile Research J.* 19 163 (1949). (岡田)

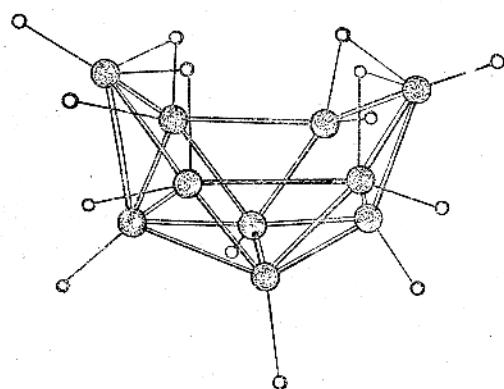
○合成有機高重合体におけるX線小角干渉極大の観察
 研究された重合体はナイロン、ポリテン、ポリビニルアルコール及びポリエチレンテレフタレート等についてであつて、ナイロンでは延伸試料を弛緩させると小角干渉は赤道線でも子午線上でもない位置に強いスポットとして現れはれ、ポリテンでは弛緩なしで強いスポットが、又高度に醸列したポリテン繊維では第二次のものまで観察されている。ポリエチレンテレフタレートでは小角干渉は層線の形で現れはれ、ポリビニルアルコールではスポットで、このスポットと子午線の間の角は延伸の條件の函数になつてゐる事などが述べられてゐる。(E. P. H. Meibohm and A. F. Smith: *J. Polymer Science* 7, 449 (1951) (岡田)

○非結晶及び結晶高分子の Order に就ての X線による

る定量的研究 今迄のX線図研究には殆んど總て写真フィルムに依つたが、之は多くの缺点を有している。その中で特に定量的研究に就ては優れていない。そこでX線計数管を用いて高分子物質の非結晶及び結晶部分の構造の探究を行つた。対照にした試料は hexadecane, polyisobutylene, natural rubber, polystyrene, octacosane, polyethylene, polytetrafluoroethylene, keratin 等で之等に就て詳細な実験報告を行つてある。尙X線計数管を用いるに必要なスペクトロメーターに就ても概説している。S. Krimm and A. V. Tobolsky: *Textile Research J.* 11, 805, (1951). (温品)

G 無機

○テカボランの結晶構造 全く分子構造未知であった該物質の結晶構造は Harker-Kasper の不等式法によつて完全に解析され、分子の構造も決定された。不等式法の例として新しい分野を廣めたものと思はれる。テカボラン $B_{10}H_{14}$ は船形で下図の如くである。図で明かなるやうに橋渡し水素がある。結晶内の disorder についても論ぜられている。J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker: *Acta Cryst.* 3, 436 (1950). (岡谷)

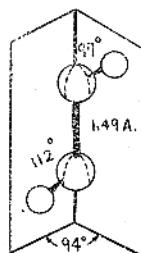


黒丸はB、白小丸はH

○ヒドラチンの結晶構造 低温で行つた。 $a=3.56$, $b=5.77$, $c=4.53$, $\beta=109^\circ 30'$, $C_{2h}^5 - P2_1/m$, $Z=2$ である。N-N bond は 1.46 \AA で分子間の N-N は $3.19 \sim 3.30 \text{ \AA}$ である。hydrazine は所謂 eclipsed form をなしてゐるため、residual entropy の存在を説明しないやうに思はれる。R. L. Collin, W. N. Lipscomb: *Acta Cryst.* 4, 10 (1951). (岡谷)

○過酸化水素の結晶構造 低温で H_2O_2 の単結晶を

作製し、 MoK_α を用ひ Buerger の precession カメラを利用して正方晶系 $a=4.06$, $b=8.00 \text{ \AA}$, $Z=4$, $D_{\frac{1}{4}} - P4_12_1$ であることが判つた。分子の形状は図に示す如くで O-O 1.49 \AA は従来値より少し長い。分子間は 2 個の O-H-O 水素結合 2.78 \AA 及び 2 個の 2.90 \AA の O-O 原子間距離で特徴づけられてゐる。水素結合は 4_1 のらせん軸で支配されてゐる。S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb: *Acta Cryst.* 4, 15 (1951). (阿閉)



○硼素の結晶構造 正方晶系の一変態をX線にて研究した。 $a=8.73$, $c=5.03$, $Z=50$, $D_{2d}^3 - P4n2$ である。B の配位について論ぜられている。J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1892 (1951) (岡谷)

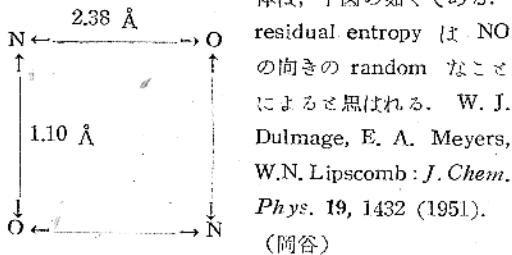
○ α -セレンiumの結晶構造 单斜晶系で $a=9.05$, $b=9.07$, $c=11.71$, $\beta=90^\circ 46'$, $C_{2h}^5 - P2_1/n$ 硫黄と同じく, Se_8 で、歪んだ ring をなしてゐる。structure factor の符号は Harker-Kasper 法を用ひて決定したのもある。R. D. Burbank: *Acta Cryst.* 4, 140 (1951). (岡谷)

○ β -セレンiumの結晶構造 单斜晶系で $a=12.85$, $b=8.07$, $c=9.31$, $\beta=93^\circ 8'$, $C_{2h}^5 - P2_1/n$, 原子数 = 32. Se_8 なる分子であるが、 α -セレンium分子と異り環状分子ではなく、鎖状分子である。Harker-Kasper 法を使用している。R. D. Burbank: *Acta Cryst.* 5, 236 (1952). (岡谷)

○ $NaPt_3O_4$ の結晶構造 Na_2PtCl_6 と Na_2CO_3 の熔融にて作つた。 $a=5.69$, $O_h^3 - Pm3m$, $Z=2$, すべての原子は special position に存在する。この結晶は ionic conductivity を示し、その原因が説明される。J. Waser, E. D. Mc Clanahan, Jr.: *J. Chem. Phys.* 19, 413 (1951). (岡谷)

○NO-二量体の分子並に結晶構造 NO の residual entropy は 1 モルあたり $\frac{1}{2}R \ln 2$ であることが知られてゐる。低温に於いて結晶構造を調べると、 $a=6.64$, $b=3.93$, $c=6.52$, $\beta=128.0^\circ$, $C_{2h}^5 - P2_1/a$, $Z=2$ (N_2O_2)

として)である. Parameter の概略が求められた. 二量体は、下図の如くである.



○硫化アルミニウム Al_2S_3 單結晶の製造と構造について Fronzes-Diacon 氏法にて作った. Al 原料としては Al_2O_3 を含まないやうにインゴットよりけづりそつたばかりの Al 肩を使ひ、これを S で混じて熟した. 熱源は $1/5\text{V}$ の炭素電極を使つた. 乾燥 CO_2 中で冷却し、更に減圧下で 1150°C に 6 時間熟して再結晶せしめ、 $1\sim3\text{mm}$ の大きさの結晶とした. Laue 対称は、 $D_{ch}, a=6.423, c=17.83$ である. J. Flahaut: *Compt. rend.* 232, 334 (1951). この Al_2S_3 を蒸発せしめる他の変態となる. Laue 対称は $D_{ch}, a=3.579, c=5.829$ この中には 3 分の 2 の化学単位が入る. 同様のことが Ga_2S_3 についても存在することが知られている.

J. Flahaut: *Compt. rend.* 232, 2100 (1951). (岡谷)

○ ON_2O_5 の結晶構造 著者等は該物質結晶構造を -60°C と 20°C に於て研究した. 両温度間に何等の轉移も見られなかつた. 格子定数等は $a=5.41, c=6.56$

$\rho=2.14\text{gcm}^{-3}$ (-60°C) ; $a=5.45, c=6.66\rho=2.098\text{gcm}^{-3}$

(20°C)で、六方晶系、空間群は $D_{ch}^4-C6/mmc, Z=2$ である。高対称のため、原子座標は容易に求められる。

N_2O_5 は ionique な構造で $(\text{NO}_2^+)(\text{NO}_3^-)$ である。

この中で、 NO_2^+ は棒状で、 $\text{N}-\text{O}=1.15\pm0.01$ の対称

形、 NO_3^- は平面正三角形で、 $\text{N}-\text{O}=1.243\pm0.01$ 、イ

オン間の最短原子間距離は NO_2^+ の N と NO_3^- の O との間の 2.73, NO_2^+ の O と NO_3^- の O との間の 2.84,

2.96\AA である。(原子間距離は -60°C に於ける値 距離及び格子定数の単位は \AA .) E. Grison, K. Eriks, J.

L. de Vries: *Acta Cryst.* 3, 290 (1950). その外、低温にて結晶を作ることを研究した結果次の三つの硝酸結晶について構造決定が行はれた。

○硝酸無水物の結晶構造 V. Luzzati: *Acta Cryst.* 4, 120 (1951). ○硝酸一水化物の結晶構造 V.

Luzzati: *Acta Cryst.* 4, 239 (1951). ○硝酸三水化物の結晶構造 V. Luzzati: *Compt. rend.* 232, 1428 (1951). (岡谷)

H 有機

○ビリミヂン、プリン系統の物質のX線的研究 前抄録後(5卷3.4号抄録138頁)次の報告がなされている

I. 2-アミノ-4-メチル-6-クロロビリミヂン及び2-アミノ-4,6-デクロロビリミヂン, C. J. B. Clews, W. Cochran: *Acta Cryst.* 1, 4 (1948). II. 4-6-デメチル-2-ヒドロオキシビリミヂン, G. J. Pitt: *Acta Cryst.* 1, 168 (1948). III. アデニン・塩酸塩, J. M. Broomhead: *Acta Cryst.* 1, 324 (1948), IV. アミノビリミヂン中の水素結合, C. J. B. Clews, W. Cochran: *Acta Cryst.* 2, 46 (1949). V. シチシン S. Furberg: *Nature* 164, 22 (1949). *Acta Cryst.* 3, 325 (1950). VI. アデニン塩酸塩中の原子間距離, H. F. W. Taylor: *Nature* 164, 750 (1949). VII. アデニン塩酸塩中の電子密度, W. Cochran: *Acta Cryst.* 4, 81 (1951). VIII. グアニン塩酸塩とアデニン塩酸塩 J. M. Broomhead: *Acta Cryst.* 4, 92 (1951). IX. ヒドロオキシプロリン, J. Zussman: *Acta Cryst.* 4, 493 (1951). X. 2-メタニラミド-5-ブロムビリミヂン J. Singer, I. Fankuchen: *Acta Cryst.* 5, 99 (1952) (岡谷)

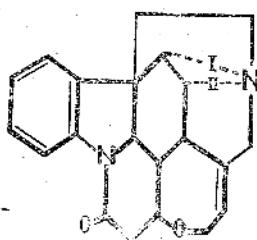
○テラマイシン塩のX線的研究 The Pennsylvania State College に於いては、重要な構造未知の物質の研究を試みている。その一部として行はれた研究で、テラマイシン $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_2$ の HCl 及び HBr 塩についてX線的に研究し、結晶学的恒数のみ報告してある。 HCl 塩 ($a=11.19, b=12.49, c=15.68\text{\AA}, Z=4, D_2^4-P2_12_12_1$)

HBr 塩は $\text{C}_2^2-P2_1$ に属する。尙本計画中に付オーバーオマイシン(在米渡辺教授)、エルゴット塩基、ペラトラム塩基、エブリフュージン、ティヒドロテバイン、ゲルセミツウムアルカロイド等が含まれる。以上は在米渡辺教授よりの通信による。J. H. Robertson, I. Robertson, P. F. Eiland, R. Pepinsky: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 841 (1952). (岡谷)

○ストリキニンのX線による構造決定 ストリキニンの構造式については種々検討されている。それは下記構造式中の I, II のどちらの bond が正しいかと言ふ点で

ある。Robertson, Beevers は HBr 溶液 $D_2^4-P_{212121}$, $a=7.61$, $b=7.70$, $c=32.20 \text{ \AA}$, $Z=4$, を使用した。Bijvoet, Schoone, Bokhoven は硫酸銨五水化物 C_2 , $a=35.85$, $b=7.56$, $c=7.84 \text{ \AA}$, $\beta=107^\circ 20'$, $Z=2$; 及びセレン酸銨五水化物（前者と同様）を使用した。その結果 I が正しいことが認められた。

これに最近有機化学的にも確められた。J. H. Robertson, C. A. Beevers: *Acta Cryst.* 4, 270 (1951). 及び C. Bokhoven, J. C. Schoone, J. M. Bijvoet: *Acta Cryst.* 4, 275 (1951). (岡谷)



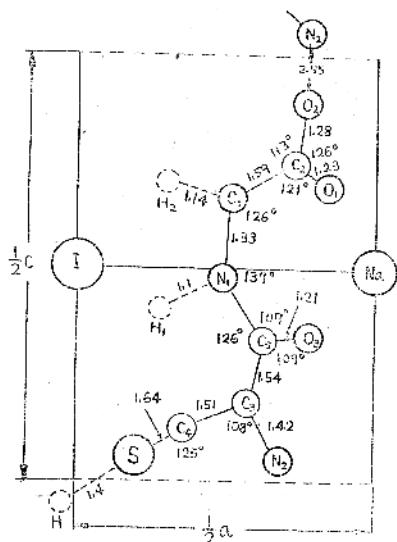
○ビアゼレノール, ピアチオール, ベンゾフラサンの結晶構造 上記三 heterocyclic ring を有する物質の結晶構造が研究された。V. Luzzati: *Acta Cryst.* 4, 193 (1951). (岡谷)

○Cysteylglycine-NaI の結晶構造 単斜晶系, $a=11.11$, $b=5.12$, $c=16.04 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ 57'$, 單位格子に $4 \text{ SHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CONHCH}_2\text{COOH} \cdot 2\text{NaI}$ が含まれ, 空

間群 $A2$ である。back correction 法: $\rho = \sum_0^N \sum F_{obs.}$

$\cos 2\pi\vec{h}\vec{r} + \sum_N^{\infty} F_{calc.} \cos 2\pi\vec{h}\vec{r}$ 及び高次層線 Patterson

法: $P_h(xz) = \sum_k \sum_l F^2(hkl) \cos 2\pi(hx/a + lz/c)$ 等の方
 h, l
 $k-K$



法を試みてある。分子内原子間距離のうち C_5-N_1 の

二重結合性は予期されるが、 N_1-C_1 , C_4-S の距離の短いのは理由不明である。（岡参照）Cysteylglycine 分子は N_2-O_2 2.55 \AA の極めて強い水素結合で互に鎖状に連つてあり、相互の鎖は弱い水素結合 N_2-O_2' 3.03 \AA 及びイオン結合 $O-Na$ 2.15 , 2.23 \AA , $H-I$ $3.3-3.4 \text{ \AA}$ 更に SH 相互の van der Waals 結合で結ばれてゐる。猶 Na に対する O の配位数は 4 である。H. B. Dyer: *Acta Cryst.* 4, 42 (1951). (岡開)

○ハロゲン化キヌクリンの結晶構造 次の 2 種の化合物を解析した。

$C_7H_{14}NCl$: 斜方晶系 $a'=6.25 \pm 0.04$, $b'=9.51 \pm 0.04$, $c'=6.78 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $Z=2$. 单斜にさる $a=9.22 \pm 0.04$, $b=9.51 \pm 0.04$, $c=9.22 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\beta=94.7 \pm 0.3^\circ$, $Z=4$, C_{2v}^1 ; $C_7H_{14}NBr$: 正方晶系 $a=9.52 \pm 0.07$, $c=9.57 \pm 0.07 \text{ \AA}$, $Z=4$, D_{2d}^5 (或は D_{2h}^5)。

柔軟性結晶である。H. Auerswald, H. Günthard, W. Epprecht: *Helv. Chim. Acta* 34, 222 (1951) cf. W. Nowacki: *ibid.* 29, 1798 (1946). (益野)

I 電子線

○ガス分子による電子散乱に及ぼす自由回転群の影響の計算 P. Debye *J. Chem. Phys.* 9, 55 (1941) が得た分子内自由回転群の電子屈折に及ぼす影響の計算は、回転中の二原子のさる最短距離 l_1 と最長距離 l_2 附近の距離の現われる確率が最大であることにより l_1 , l_2 附近の展開式による 2 つの項の和として與えた。当論文では此の展開を P. Debye (*Math. Ann.* 67, 535 (1909)) による鞍点法 (saddle point method) によつて対応する 2 組の級数の和として與えた。前の Debye の式は各級数の第 1 項のみをさしたものであることが分つた。ヘキサメチルエタンとビフェニルにつき各級数の係数を $s=2.5, 10 \text{ \AA}^{-1}$ につき比較検討し、Debye の式により起る誤差を評價した。前者では一般に第 3 項は第 2 項より小で、第 2 項は第 1 項に対し l_1 の級数では $5 \sim 1\%$, l_2 の級数では $13 \sim 3\%$ である。之に反し後者では $s=2$ の所ではむしろ第 3 項の方が大であり、且第 2 項は l_1 級数では $23 \sim 5\%$, l_2 級数では $28 \sim 6\%$ となる。即ち一般に原子間距離が長くなると級数をかなり使う方がよい。但し s の大なる所では補正は殆ど不要になら。J. Karle: *J. Chem. Phys.* 13, 155 (1945). (柿木)

○ガス分子の電子散乱に及ぼす束縛回転の影響 ポテ

ンシアルが $V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos \alpha \phi)$ で表わされる如き対称性の場合を量子力学的にさいた、ボテンシャル極小よりのづれが ϕ をとる確率函数を求め之により廻折強度を計算した。 $\alpha = 3$ で両原子團が軸方向より見て互に中間にある場合、トランス及びゴーシュの位置にある原子間距離に対応する强度式を求めた。何れも相互廻轉のない固定分子による图形の極大の位置を少しずらせ、且減衰項がかかる。特にゴーシュの位置に対応する距離に対してはより著しい減衰項がかかる。 $\alpha = 3$ で両原子團が軸方向より見て重つた位置にある場合もシス及び違ひ方の位置にある原子間距離に対し同様の結果を得た。 $\alpha = 2$ の場合はトランス、シスの問題になるが之は前の $\alpha = 3$ の場合の夫々一部に対應する、即ち極大の位置をずらせ且減衰項（但し著しくない方）を作り、六塩化エタン及び二塩化エタンにつき $V_0 = 0, 5, \infty$ (kcal/mol) に対応する强度曲線を計算した。 V_0 の変化によつて图形に著しい変化を與えるのは前者では V_0 が $5 \sim \infty$ の間であり後者では $0 \sim 5$ の間である。即ち图形より V_0 を求め得る可能性を示した。J. Karle: J. Chem. Phys. 15, 202 (1947) (楠木)

○電子廻折による分子内運動及び分子構造の研究 P Debye J. Chem. Phys. 9, 55 (1941) の得た分子振動を考慮した動径分布曲線の色々の解釈を實際上使用出来る形にして色々吟味した。即ち眞の動径分布函数（又は確率函数）を $p(r) = \sum_{i,j} p_{ij}(r)$ (p_{ij} は r_{ij} に極大をもつ)

	r_{ij}
CCl_3	C-Cl 1.770 ± 0.010
	Cl-Cl 2.877 ± 0.020
CO_2	C-O 1.162 ± 0.010
	O-O 2.310 ± 0.020

(* 原文では 0.029 となつてゐるが森野氏 J. Chem. Phys. 18, 395 (1950) の指摘した如く計算の誤りで $0.029 \times \sqrt{2}$ が正しい。)

らガウス分布をする函数) と图形より得られる動径分布

$$\text{函数 } D(r) = \int_0^\infty s I(s) \sin sr ds \text{ は } D(r) = \frac{\pi}{2} \sum_{i,j} c_{ij} \frac{p_{ij}(r)}{r}$$

($c_{ij} = z_i z_j$) の関係にあり且つ

$$D(r) = \sum (c_{ij} \sqrt{\pi h_{ij}} / 2 r_{ij})$$

$$\exp \left\{ -h_{ij}(r - r_{ij})^2 \right\}, (2h_{ij}\Delta r_{ij}^2 = 1) \text{ の形をとる}$$

然しこのまゝでは $D(r)$ は $s = \infty$ 迄の必要があり實際

$$\text{上不便であるから } f(r) = \int_0^{s_{max}} s I(s) e^{-as^2} \sin sr ds (s_{max}):$$

图形の著しい変化の與えない実測出来る最大の s 値、($25 \sim 35 \text{ \AA}^{-1}$), a は s_{max} における強度が殆ど影響のない様にさり通常 $a = 0.006$ の如き変形された分布函数をとる。(之は減衰項があるから $s_{max} \rightarrow \infty$ とした時と實際上変わらない)。之を用いると $f(r) = \sum (c_{ij} \sqrt{\pi h_{ij}} / 2 r_{ij}) \sqrt{4ah_{ij} + 1} \exp \left\{ -h_{ij}(r - r_{ij})^2 / (4ah_{ij} + 1) \right\}$ となる。

故に廻轉セクター法とパンチドカード法により $f(r)$ を計算することが出来て h_{ij} と Δr_{ij}^2 の関係より Δr_{ij}^2 が得られる。CO₂ と CCl₄ に對得た結果を表にする。次の如くなる。即ち非常によい結果が得られ少く共余り接近した距離が重つていない簡単な分子では從来の視覚法に比べより直接的なよい結果が得られる。實測強度曲線の求め方についての色々の吟味がある。J. Karle, I. L. Karle: J. Chem. Phys. 17, 1052 (1949). (楠木)

$\sqrt{\Delta r_{ij}^2}$	分光より
電子廻折より	
0.041 ± 0.005	0.055
0.054 ± 0.005	0.071
0.034 ± 0.003	0.034
0.040 ± 0.007	0.041 *

“SYNOPSIS”

—著者抄録についての UNESCO の提唱—

科学的業績が加速度的に蓄積せられてゆく今日、抄録誌の重要性は増々大きくなつてゐるが、その編集には多大の労力と時間と費用とを必要としてゐる。ところで大抵の学術誌は原著論文に要約を附してあるが、その書き方はまちまちで、多くの場合そのままでは abstract として採用出来ないのが現状である。そこでこの点を改良して、著者の要約をそのまま抄録誌に採用しうる様に、abstract 作成の基準を定めることが出来れば、抄録事業に益するところが大きいに違ひない。こういふねらひで、1949 年 London の Royal Society は “Guide for the Preparation of Synopsis” なるものを発表した。 synopsis といふのは、この指示に従つて著者が作成した abstract に附けられた名前である。他方学術誌の編集者に対しては著者の作った synopsis をそのまま受け入れることなく、本論文と同様に審査し加筆すること、及び之を利用に便な方法で掲載することが要請せられてゐる。この “Guide” はその後多少の改修を経て Unesco の抄録に関する委員会で公認せられ、各学術誌編集者に対してその採用が勧告せられてゐる。原著者に必要な項目を Guide の中から拾つてみると、

(1) 書き方について

省略文でなく、完全な文章を使ふこと。術語は標準的となつたものを使ふこと。本文とは独立に、 synopsis だけで内容が或る程度理解出来ること（従つて本文中の図表や式の番号などを引用してはならない）。

(2) 内容について

synopsis の書きはじめの所は標題と重複せぬこと。標題だけでは内容のわからぬ様な場合は冒頭の文で主題をわからせる様にすること。

brief, exhaustive, theoretical などの言葉で取扱ひ方を示すことは歴々有用である。

synopsis には新しい事実、新しい数値、新しい物質の名称、新しい手段や装置の要点等を記載しなければならない。もし之が不可能な場合には、それらのことについて注意を促す様にしなければならない。又、たとひ論文の主題に対してあまり重要でなくても、新しい結果や

観察等は必ず言及しなければならない。之は有用な資料が埋もれて了ふのを防ぐためである。

実験結果を述べるときは synopsis は用ひた方法を示さなければならない。新しい方法であれば、原理、適用範囲及び精度などを挙げなければならない。

(3) 長さについて

synopsis は出来るだけ簡潔なものとし、通常 200 語を超えること、この注文は印刷したものを切抜いて 3×5 inch のカードに貼るためのものである。

(4) 言語について

synopsis には本文の言語に関係なく、廣く用ひられてゐる言語を使用すること。

アメリカの結晶学界の動き

Annual Pittsburgh Conference on X-Ray and Electron-Diffraction は昨 1951 年も第 9 年会が個人的な委員会の主催の下に大学、研究所、民間会社等の援助を受けて 11 月 29, 30 の兩日に亘って開かれ、(1) metals and carbides, (2) general and instrumentation の二分野に分けて総合講演、研究報告及び討論がなされた。

American Crystallographic Association (ACA) では 1951 年 10 月 24 日より 27 日迄 Chicago の Hotel Sherman に於て会合が催され、約 30 の研究発表といくつかの総合的報告が行はれた。一方 1952 年度には 6 月 16 日～20 日の間、Pennsylvania 州の避暑地 Pocono の Hotel に於て開かれ、多くの研究発表や総合報告、結晶生成過程の cinema の公開等が行はれた。これら二回の会合を通じて特に感ぜられることは、研究の方向が、1. 位相決定の問題の解明、2. 低温技術の発展に基き、低温に於てのみ結晶する重要な基礎的物質の、単結晶による構造解析をすること、3. 生物学、生化学、農学的に重要な物質の構造式を結晶構造から決定しようとする試み、4. 計算機械の発展、5. 特殊な高分子物質（蛋白質その他）の研究、及び 6. 小角散乱の問題等に対して、極めて集中的に向けられてゐることである。これら会合の題目集及び Abstracts は阪大理学部仁田・渡辺研究室にて参照しうる。（うちへつゞく）

本年の Pocono の会合を散見して見て、興味あるものと迫って行くと、1. の部門については Hauptman, Karle の "位相角の統計的配置"、と言ふ題の報告は、特にそのときの座長が、調期的であると述べたと言ふ話である。2. の部門には、phosgene, N-methylacetamide, cyclooctatetraen, Ni(CO)₄, HCOOH 等繰々解析が遂行されて行く模様である。3. の部門については The Pennsylvania State College に於て多く行はれている。尙こゝの R. Pepinsky 教授の X-RAC, S-FAC は 4. の部門の話題の中心であるやうである。6. の部門は最近とみに盛になって来たもので、特に粒子間の interaction の影響を考えた Yudowitch の報告などがあり、将来益々面白くなつて来るものと思はれる。尙

日本よりは岡谷、桜井、富家、仁田（阪大理）による "一次不等式法及びその応用" なる報告が、渡辺教授によって読まれているのが見られる。

会は午前8:30～正午迄と午後6時～10時迄とに行はれ、午後は free time である。場所も Hotel のホールで行はれているし、本年の開催地 Pocono は避暑地として非常によい所ださうである。木の堅い椅子に坐つて、冬はオーヴァーに、くるまつてガタガタふるへながら、夏は三伏の候の屋下りを睡魔と戦つて、精神修養しながら聞く日本の学会一般の姿と比較対照して見ることは、会の報告される発表内容の検討とともに興味深いものであるに違ひない。（滞米中の阪大理学部渡辺教授から提供せられた資料による）。

X線第6卷会計報告

收支決算表

收入の部	
全 費	46,274.00
外 國 送 金	1,433.80
雑 誌 販 上	18,566.00
廣 告 料 収 入	43,716.00
文部省補助金(25年度)	50,000.00
雜 收 入	248.65
次 期 借 越 金	50,528.61
合 計	<u>210,767.06</u>

自 昭和 25 年 4 月 1 日
至 昭和 27 年 3 月 31 日

支出の部	
印 刷 費	166,306.00
郵 送 料	12,957.00
事 務 用 品 費	4,066.58
事 務 費、雑 費	4,680.00
前 期 貸 債 返 済	22,757.48
合 計	<u>210,767.06</u>

貸借対照表

資産の部	
現 金	12,961.73
振 替 買 金	6,608.01
銀 行 予 金	2,207.65
假 振 払 金	300.00
次 期 借 越 金	50,528.61
合 計	<u>72,606.00</u>

(昭和 27 年 3 月 31 日現在)

負債の部	
予 納 会 費	14,606.00
借 入 金	58,000.00
合 計	<u>72,606.00</u>

第 6 卷 索引

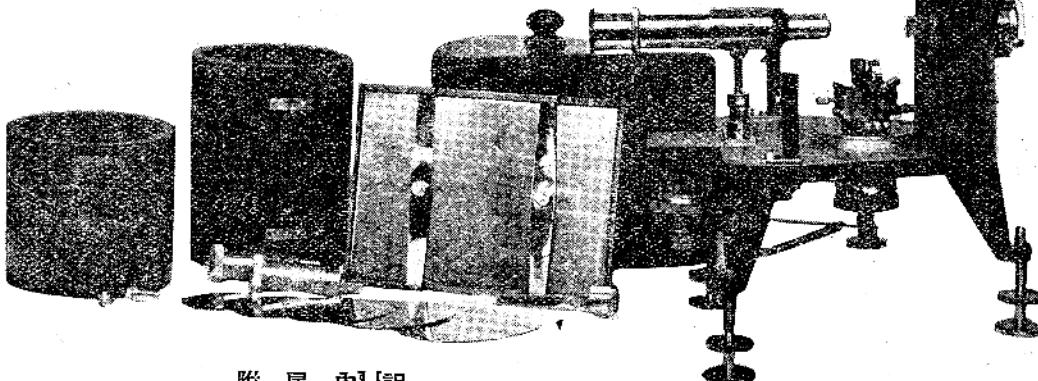
X 線 第 六 卷 索 引

著者名	欄名	題	名	号数	頁数
田中 憲三 橋本初次郎	研 究	銅面上に蒸着せる亜鉛について		1	1
篠田 軍治 天野 嘉次	〃	人造宝石の X 線的研究		1	7
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(II)		1	15
小田 桂原 松原 武生	〃	四エトロメタン等軸結晶の X 線散漫散射(其二)		1	27
篠田 軍治 戸村 光一	〃	X 線計数分光器の研究(第 1 報)		2	45
近藤 精一 仁田 勇	〃	抱水クロラールの結晶構造		2	53
橋本初次郎	〃	銅合金選択硫化の電子回折に依る研究		3,4	77
菅原 忠 角戸 正夫 齋藤 寿彦 仁田 勇	〃	斜方晶系に属する蟻酸塩の結晶構造(続報 II) 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		3,4	85
柿木 二郎 小村 幸友	〃	一次元不整格子について I. 一般式の導入		3,4	95
小林大二郎	総合報告	最近の電子加速装置(其の二)		1	33
上田 良二	〃	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)		3,4	105
久保輝一郎	紹 介	英國の X 線粉末法カメラ規格に就いて		1	37
日本結晶学会関係記事				{ 1	44
				{ 2	59
				{ 3,4	112
国際結晶学連合関係記事				{ 1	14
				{ 2	69
日本学術会議結晶学研究連絡委員会関係記事				{ 1	26
				{ 2	58
				{ 3,4	84
				{ 3,4	113
A-35 “X 線用計数管の製作と応用” 研究班記事				{ 2	52
				{ 3,4	111
Classified Bibliography of X-ray and Electron Diffraction Papers 記事				1	6
本 会 記 事				{ 1	25
				{ 1	32

抄録は各号の終りにあります。

万能に使はれる
O-D型X線カメラ

ラウエ法写真・粉末写真・振動写真・撮影用



附属内訳

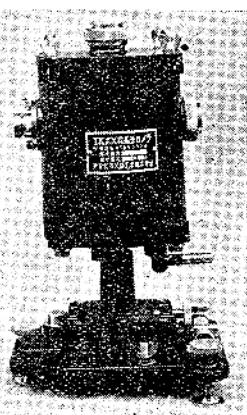
円筒フィルム取枠径100mm(振動写真用粉末写真用)、平面取枠、スリット丸及細隙各種、試料觀察用望遠鏡、振動写真用ハートカム(30° 20° 15° 10° 5°)、万能台、試料支持台(試料の方位を調節出来る様に測角器頭を附してあります)

京科社

大阪市東淀川区十三東之町三ノ四四

— 固体反応試験用 —

TK式X線高温カメラ (特許番号 185399)



東京工業大学久保輝一郎教授御考案

特性

- 1 許容温度範囲 常温—1500° (常压) 1500°以上 (真空)
- 2 温度測定用の附属装置がいらない
- 3 温度測定が極めて正確に行はれる
- 4 電気炉式X線カメラの様なフィルムのカブリがない
- 5 カメラの常数を特別に決める必要がない
- 6 装置が頗る簡単である
- 7 常温用加熱用共に使用出来る

附属品

円型フィルム取枠直径 102% ± 35% ピンホールスリット直径 0.8%
角型スリット 0.5×2.5% 試料振動用 4W シンクロナスマーター

説明書呈上

分析用 X 線装置
各種 X 線 カメラ

營業品目

工業用 X 線 装置
直 読 波 高 電 壓 計

T.K式X線高温カメラ
X線管球製作修理

東京應用X線工業株式會社

東京都農島区西渠鶴1丁目3277 電話 大塚 1648

マツダ、マツダの理化学製品



结晶分析用X線装置
静電型電子顯微鏡
色高溫計
色硝子フィルタセット
積算日照計
硝子歪検査器
光源ランプ (ナトリウム)
接着剤 (アミライト, ザイニラック)
石英殺菌灯
分析用
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7-2 電話川崎2571-2575

国民の健康をまもる

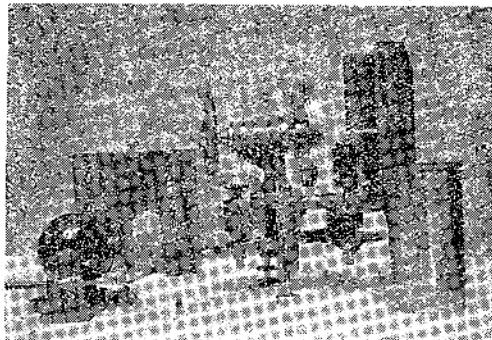
富士X-レイフィルム

高感度富士X-レイフィルム

高いコントラスト、優れた鮮銳度、
強靭な膜質、完全な包裝、四大重要
ポイントを完全に捉えた富士X-レ
イフィルムと指定処方に組合された
処理薬品により診断は確実、容易且
つスピーディになります



富士フィルム



Y.S.型 ザウターカメラ

X線結晶解析用

フィルム直径 120mm
フィルム結晶間の距離 50mm
測角器頭 着脱容易

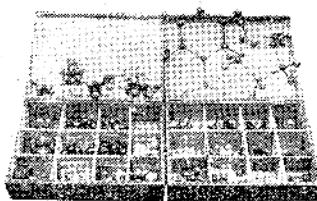
大阪科学資材研究所

大阪市住吉区帝塚山西五丁目六拾武番地
電話 住吉 3741番

ミタムラの分子構造模型

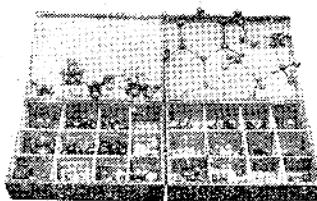
平面的な構造式に頼りうる時代は過ぎました
本模型は最近の分子構造論からの信頼出来る
資料に基いて各原子の原子價結合の長さ及び
原子價角を正確に再現することに最も重点を
置いて製作したものです。

B型
セット



B型は一般研究用として特に立体障壁を考慮するに便である

A型
セット



A型は空間配置を明瞭且正確に表現し教示用として便である

◀カタログ送呈▶

株式会社三田村商店

東京都文京区本郷二丁目三番地
電話 小石川 1046, 1047, 5434番

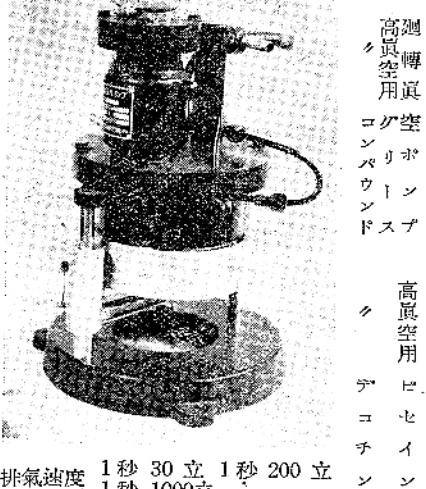
理工学研究所熊谷研究室御採用

金属製分溜型油擴散ポンプ

在庫

クタ
高真空用
グ試
クリ
ブ
タ
ル器油

イン
ダ
ク
シ
ヨ
ン
コ
イ
ル



在庫

高廻
クタ
真
用
コク空
ンパリ
ウイン
ンドス
ク

高真空用
ビセイ
テコチ
ン

昭和理化學機械株式會社

東京都中央区日本橋烟留町一丁目十番地
電話茅場町(66)6641 振替東京一六五九六七

昭和27年8月10日 印刷

昭和27年8月15日 発行

定價1冊 200円 送料 10円

印刷者 小林積造

大阪市福島区龜甲町2丁目62

印刷所 日本印刷株式会社

大阪市北区中之島4丁目8
大阪大学理学部内

X線懇談会

振替大阪122715番

30年の傳統と技術！

研究用 X 線 装 置 及 び 附 屬 品

本邦唯一の専門メーカー

絶えざる進歩と改良の成果！

主な新製品

強力金属管球 60KVP 30mA

従来の分割型に利用出来るもの及び
下記の改作セットに利用出来るもの

ユニバーサル マウンティング カメラ

万能カメラと單能カメラの長所を取入れた
ものでその性能は定評のあるものです。

粉末法: 114.6%_m 90%_m 57.3%_m 各口径

直射、反射、非対称、共用

露出時間は上記の管球と組合せた
場合數十分の一となります。

ラウエ法其他の各種カメラは部品として
販売しています。

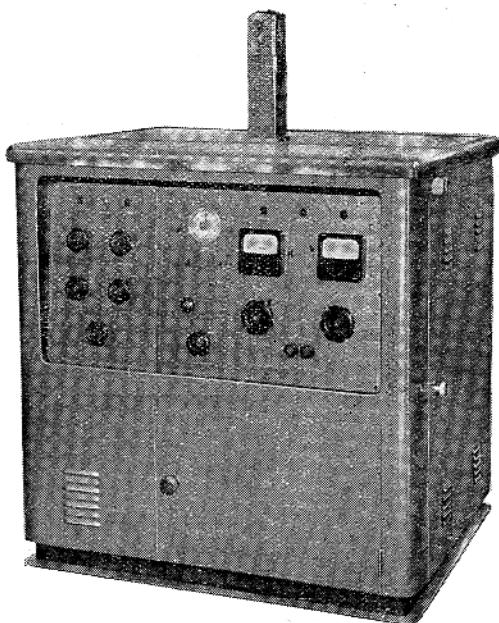
改作セット 旧い装置をユニット型に！

御手持の変圧器、真空ポンプを利用して經濟的に
ユニット型に改作し性能を飛躍的にたかめるもの

Microphotometer 自動記録式

極めて使いよく、零点の移動はありません。
読み取り式兼用

其他 Geiger-Counter 装置、回転対陰極管球、自動連続カメラ
等種々製作しています。X線装置に関しては何事によらず御照
会下さい。必ず御満足が得られます



強力！ 60KVP 30mA 連続

安全！ 完全防X線防電擊

操作！ 完全自动制御方式
容易 Timer, Overload relay, Stabilizer
Water Out-Cut relay

信頼！ 確実な排気回路、余裕ある電源部

工業用 X 線 透 過・回 折 装 置 高電 壓 発 生 装 置

真 空 装 置 N F 粗 度 計

そ の 他 精 密 理 化 學 機 械

理 學 電 機 株 式 會 社

本社営業部 千代田区有楽町2-5 興論会館
TEL. 和田倉 2626 (直通), 2697

X-RAYS

Vol. 7. Nos. 1-4

August 1952

Contents

Professor Shoji NISHIKAWA

Portrait of the Late Professor Shoji NISHIKAWA	
and Some Reproductions from his Earlier X-ray Photographs	
Obituary.....	(1)

Original Papers (with Abstracts in English)

X-ray Continuous Analysis	S. Nishigaki...(3)
X-ray Investigation of the Thermal Transitions in Some Molecular Crystals.	Y. Saito...(9)
Intensity of X-ray Diffraction by a One-Dimensionally Disordered Crystal. (II) General Derivation in Case of the "Reichweite" $S \geq 2$	J. Kakinoki and Y. Komura...(25)

Laboratory Technique

Considerations on the Factors Affecting the Resolution of the Powder Diagram.	K. Osaki...(35)
---	-----------------

Miscellaneous

Third General Assembly of the Crystallographic Society of Japan	(39)
Japanese National Committee for Crystallography	(2)
"Synopsis"	(47)
Classified Bibliography of ACA	(8)
W. Nowacki: Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie (Book Review)	(38)

Published Quaterly

by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan