

日本結晶学会機関誌

# X線

## 第八卷 第一號

### (総 説)

X線小角散乱とその応用

- コロイド粒子系の諸問題——……………角戸 正夫……(1)  
X線結晶構造解析法の最近の進歩……………渡辺得之助……(9)

### (研究報告)

- 簡単な分子の低温度における構造化学的研究……………菅原 忠……(21)  
酸素中で加熱した銀表面の電子廻折による研究……………渡辺 康義……(31)  
パンチトカード統計機による気体電子廻折の計算 I ……森野米三, 朽津耕三……(37)

### (雑 錄)

- 日本結晶学会第五回総会及び学術講演会記事……………(8)  
日本結晶学会第五回総会及び学術講演会記事……………(8)  
日本学術会議結晶学研究連絡委員会記事……………(20)  
ベルギー・オランダの旅……………渡辺得之助……(30)  
書評 : G. W. Brindley編, X-ray Identification and  
Crystal Structures of Clay Minerals.……………須藤 俊男……(44)

昭和29年10月30日

X線懇談会発行

編 集 委 員

伊 藤 貞 市	上 田 良 二	桐 山 良 一
柿 木 二 郎	沢 田 昌 雄	篠 田 軍 治
田 中 憲 三	西 山 善 次	仁 田 勇
三 宅 靜 雄	森 野 米 三	渡 辺 得 之 助

編 集 幹 事

野 口 照 雄 大 崎 健 次

## 〔総 説〕

# X線小角散乱と其の応用

## —コロイド粒子系の諸問題—

大阪大学工学部応用化学教室 角 戸 正 夫

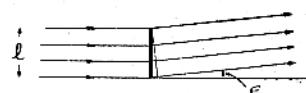
## I. 序

コロイド、蛋白質分子、纖維ミセル等微粒子体系に関する大きさ、形、集合の状態等の測定方法として近時X線小角散乱がその理論と共に応用面においても急速に発展して来た。従来の光散乱、浸透圧、超遠心分離、或は結晶体においてはデバイ環の拡がり等間接的方法もあり又最近は電子顕微鏡の進歩によりその分解能10Åに達する迄にもなったがこれらはいずれもその試料の状態に著しく制限を受けるものである。一方X線小角散乱は試料を全くその儘の状態で測定し得るという所に特に大きい利点がある。

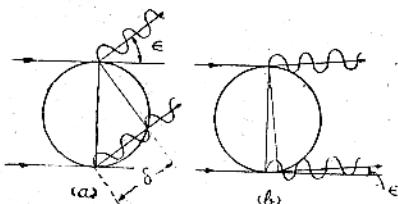
微粒子体を通過したX線の小角に於ける散漫な散乱現象については既に1930年頃より Krishnamurti (1930), Mark (1932), Warren (1934), Hendricks (1932), らにより確認され Guinier (1939), Kratky (1938), Hosemann (1939 a,b) らによって最初の定量的解釈が行われた。小角散乱は原子網面による反射と異り結晶、非晶質にかゝわらず又微粒子が媒質中に分散している場合でもその媒質の平均電子密度と粒子のそれとに差異が有りさえすれば起り得るものである。今この散乱現象を一次元微小体及び球を用いて模型的に説明する。

第1図において

長さ  $l$  なる微小体  
の散乱X線の強度  
は  $\epsilon=0$  で最大で  
 $\epsilon$  が増加するに従



第1図



第2図

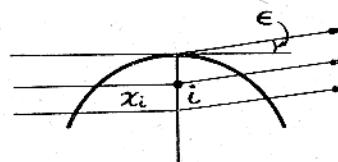
い位相差により漸次減少し  $l \sin \epsilon / \epsilon = \lambda$  即ち  $\epsilon = \lambda / l$  において全く強度0となる事が察せられる。次に第2図(a)の様に球の場合を考えると、角の大きい處即ち  $\delta \gg \lambda$  では球内のあらゆる体積素片よりの波は合成されて散乱効果は著しく減少する筈である。又(b)の様に球内での最大行路差が波長に比しかなり少い範囲の角では合成振幅は強められ、 $\epsilon$  が更に小になるにつれて大となり、 $\epsilon=0$  で最大となる。即ち入射方向に極く近い角に於ける散乱の強度は以上の簡単な考察からわかるように散乱角  $\epsilon$ 、波長  $\lambda$ 、粒子の大きさに関する量  $l$ 、 $R$  等の函数であること、および粒子内部の位相合成に関係するため幾何学的な粒子の形状にもよるものである事がわかる。

## II. 微粒子体系および小角散乱の分類

小角散乱を生ずるコロイド系としてはその散乱の原理から見て棒状粒子、直鎖分子等一次元コロイドから薄膜層等二次元コロイド、その他あらゆる形状の微粒子に対し可能であり特に興味のある点は固体内の微細なる孔等もその測定の対象とし得ることであろう。次にこれら散乱の概要を記す。

## 1) 外部小角散乱

これは吸収大なる金属スリットの先端や金属上の薄膜

第3図 スリット先端の散乱 (法線上の  $i$  点  
での散乱振幅  $A$  は  $A \propto 2x_i e^{-\mu x_i} i$  となる)

等にはほぼ平行に入射したX線の示す小角散乱で例えばスリットの場合第3図の如く散乱振幅の異なる散乱点の配列した棒状の微粒子(先端における法線)の散乱として第1図の場合と同様に取扱う事ができる。

数値計算により理論散乱強度曲線が作られた。これはスリットを用いて実験する場合一応考えて置く必要があ

る。

## 2) 稀薄な微粒子系の小角散乱

粒子間の平均距離が其の粒子の大きさに比しかなり大きい時は粒子間の干渉を無視出来るので散乱強度は単に個々の粒子散乱の和となる。今粒子の大きさを代表するパラメーターを  $R$  とすると(例えば球の時は半径となる)

$R$  一定の時散乱強度は

$$I = I_e N \rho^2 V^2 S(kR) \quad (1)$$

大きさが混合している時一般には

$$I = I_e \rho^2 \int_0^\infty N(R) V^2(R) S(kR) dR, \quad (2)$$

あるいは

$$I = K I_e \rho^2 \int_0^\infty M(R) R^2 S(kR) dR. \quad (3)$$

ここに  $I_e$  は電子一個の散乱強度、 $V(R)$  は  $R$  なる大きさの粒子の体積、 $N(R)$  は  $R$  なる粒子の全粒子数に対する割合、 $\rho$  は粒子の平均電子密度、 $M(R)$  は  $R$  なる粒子の質量の割合、 $S(kR)$  は粒子の散乱函数、 $k = (2\pi \sin \epsilon)/\lambda$ 、 $\epsilon$  は散乱角、 $K$  は定数、 $N$  は全粒子数。以後粒子の合成振幅を形状因子又は散乱振幅、その自乗又は自乘の平均を散乱函数と呼ぶことにする。

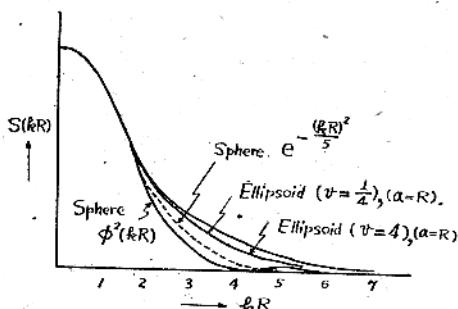
### i) 球形粒子

#### a) 大きさ一定の場合

散乱函数  $S(kR) = \phi^2(kR)$

$$= \{3(\sin kR - kR \cos kR)/(kR)^3\}^2. \quad (4)$$

$\phi(kR)$  は球形の結晶の形状因子(shape function)として小角散乱以前にも既に計算されている。 $\phi^2(kR)$  を第4図に示す。



第4図 Spheroid の散乱函数

この函数は Guinier (1939), Fournet (1950), Warren (1942); Kratky (1949), らがそれぞれ異った方法から算出している。又球の場合の近似の散乱函数として、

$$S(kR) = \phi^2(kR) = \exp(-(kR)^2/5) \quad (5)$$

$$\text{及び } S(kR) = \exp(-0.221(kR)^2) \quad (6)$$

がある。(5)(6)式は slope analysis の基本式となる重要な式である。

### b) 大きさの混合した場合

Shull 及び Roess (1947) は(3)式中の質量分布函数  $M(R)$  に Maxwell, Gauss, 矩形等の分布函数を代入して散乱强度度式を求め分布の形に関するパラメーター  $n$  每に理論散乱强度曲線  $\log I_n \sim \log(k^2 r_0^2)_n$  を作図した。例えば Maxwell 分布では

$$I = \left[ 2K I_e \rho^2 \Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right) r_0^3 / \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \right] \left[ \frac{1}{3} r_0^2 k^2 + 1 \right]^{-(n+4)/2} \quad (7)$$

Rieseman (1952) は粒子数分布函数  $N(R)$  を用いて同様の計算を行っている。

又 Fankuchen (1945, 1946) は slope analysis のみにより解析する方法を考案した。その考え方は、粒度混合した時の(3)式の積分を近似的に小範囲の矩形分布の和に分解し、それを代表する半径  $R_i$  に対して

$$I = I_e K \sum_i M(R_i) R_i^3 \exp\left(-\frac{(kR_i)^2}{5}\right) \dots (8)$$

と見なしたものといえよう。之は分布の形を仮定する事なく作図により解析を行い得るため非常に便利であるが  $R$  が小なる程誤差が大きくなる欠点があるようと思われる。

### ii) 回転椭円体

#### a) 大きさ一定の場合

慣性半径  $\bar{R}$  を  $\bar{R} = \sqrt{\frac{2+v^2}{5}} \cdot a$ ,  $v = b/a$  (軸比),  $a$  は回転半径の長さ、で置き換えて近似强度曲線を計算する方法(Guinier, 1939),  $\phi$  の場合と同様解析的計算により散乱函数を得る方法(Guinier, 1939) (Fournet, 1950) (Hosemann, 1935, 1939) (Kratky, 1938) が有りいずれも各  $v$  の値毎の理論散乱曲線  $S(ka)_v \sim (ka)_v$  を得る。又 Kratky (1938, 1949) は幾何学的計算から  $(ka)$  の累級数の形で散乱函数を得た。これも第4図に示す。

#### b) 大きさの混合した場合

Hosemann (1939) は纖維ミセルの一つの模型として回転軸を平行に配列し軸比、軸長が独立に Maxwell 型に分布している粒子集合の場合の理論散乱函数を計算した。この取り扱い方は Shull, Rieseman, らの計算の基礎となった最初のものである。Shull (1947) らは球形の時と全く同様の計算を適用して楕円形の  $v$  を含め  $\log I_n \sim \log \left\{ \frac{2+v^2}{3} \cdot r_0^2 R^2 \right\}_n$  として散乱曲線を作っている。

#### iii) その他の形状および一般的解法

Guinier (1939) は粒子中で合成した振幅の自乗の展開においてその級数が  $e^{-\frac{k^2 \bar{R}^2}{3}}$  に近似する事を誘導しこの時  $\bar{R}$  はその粒子の慣性半径に相当する事を見出した。

$$I = K e^{-\frac{k^2 \bar{R}^2}{3}} \quad (9)$$

これは形状に一応無関係に  $\bar{R}$  を知

り得る事に最も重要な意義がある。さらに異った見地から一般的な解法が Kratky (1949), Porod (1949), 及び Fournet (1950) によって示されたが Kratky の方法の一部を紹介するに止める。

Kratky は粒子中に体積素片を考えそれらの中距離  $x$  なる任意の 2 素片間の干渉による回転平均強度  $\frac{\sin(kRx)}{kRx}$  および粒子内のある素片のまわりに  $x$  なる距離に素片を見出す確率 distance distribution function  $\Psi(x)$  とから(10)式の如く任意の形状に対する散乱函数を計算した。

$$S(kR) = \int_0^1 \Psi(x) \sin(kRx)/(kRx) dx. \quad (10)$$

$R$  は最大素片間距離、 $x$  は  $R$  の分数であらわした素片間距離、 $\int_0^1 \Psi(x) dx = 1$  とす。

(10)式により一般的な形状について解を得るには計算が複雑である事から今一つの方法として散乱函数が  $(kR)$  の偶数階に展開する事を利用した。

$$S = 1 - f_2 \frac{u^2}{3!} + f_4 \frac{u^4}{5!} \cdots (-1)^{n/2} f_n \frac{u^n}{(n+1)!} \cdots \quad (11)$$

$u = kR$ ,  $f_n = \int_0^1 \Psi(x) x^n dx$ ,  $f_n$  の幾何学的意義は粒子内の距離  $x$  の  $n$  乗の平均値であるが実際には  $\Psi(x)$  によらず  $f_n$  を求めて計算した。(Porod, 1947, 1948, 1949)

9) 次にこれにより理論的に散乱函数の決定したものを作図する。

1) 長円筒, 2) 短円筒, 3) 矩形板, 4) 長いリボン状, 5) 薄い薄層, 又簡単な近似函数としては棒状  $S = \frac{1}{u} e^{-h^2 u^2}$ , 薄層  $S = \frac{1}{u^2} e^{-h^2 u^2}$ ,  $h$  は定数等が得られた (Kratky, 1949)。

### 3) 密な粒子集合系の小角散乱

粒子の集合が密になると散乱は粒子間相互の干渉を考慮に入れなければならない。稠密粒子系はその理論的取扱いにおいて液体の散乱の場合に類似している。この体

系はゲル、高分子濃溶液以外に乾燥ラテックス、シリカゲル、繊維ミセルの如く全く固定した集合体の場合も含まれる。従ってこれらは個々の粒子の形は勿論集合の形式、方向性等散乱に関する粒子間相互の統計的配置が異なるため異った計算が行われねばならない。粒子間干涉に関する理論的考察およびその実際的な問題は Kratky (1938, 1948, 1949) により最初に検討された。

#### i) 球形

##### a) 大きさ一定の場合

Yudowitch (1949) は Gingrich-Warren の單原子液体散乱式より誘導しこれを実際乾燥ラテックスで実験して確かめた。

$$I = I_c M N^2 \phi^2 [1 - P(5 \sin 2kR / 2kR - 6\phi(2kR))]. \quad (12)$$

$M$  は全粒子数、 $N$  は一個の粒子の電子数、

$P$  は稠密度を表わし  $0 \leq P \leq 1$  で密な程 1 に近い。

Lund, Vineyard (1949) は球形粒子が 2 個以上接した小団塊 (clumping) が集合した場合について散乱曲線を示した。

Fournet (1949, 1952) は Born-Green の理論を應用して散乱强度を算出し又その peak と Bragg 条件との関係も論じているが式が複雑であるから省略する。

Frank, Yudowitch (1952) は各粒子のまわりの動径電子密度函数を用いて計算した(第 5 図)

$$I = I_c M N^2 [\phi(kR) + 1.48P[5.06\Psi(1.5kR) - \Psi(kR)]]^2. \quad (13)$$

ここに  $\Psi(kR) = 3(kR)^{-3} (\sin(kR) + 2(kR)^{-1} \cos(kR))$ .

以上の各式による散乱曲線は peak の位置が少しずつ異なるから注意を要する。

このほか蛋白質分子連鎖による干渉を Kratky (1948) が計算している。又稠密粒子系の実測強度から液体の場合と同様フーリエ反転を行い逆に動径粒子密度分布函数を算出する事も出来 Brady (1951) は洗剤溶液におけるミセルの分布を測定している。

##### b) 大きさの混合した場合

Fournet (1950) は 2 種類の球 ( $r_1, r_2$ ) の混合比異なるものにつき計算し散乱函数を求めた。

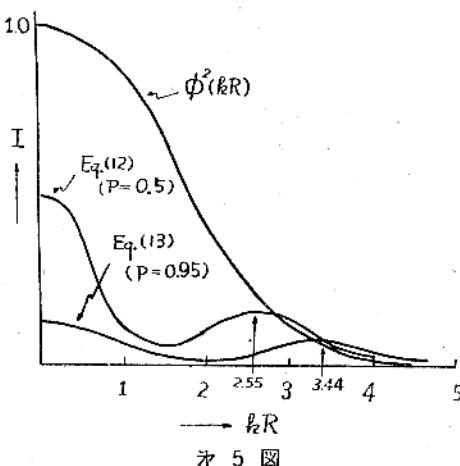
Kratky (1938, 1949) らは半径  $r$  が Maxwell 分布する時各環間相互配置に関する種々の統計的仮定のもとに稠密系における散乱函数を計算した。これらの散乱函数は式が複雑でかなり説明を要するので省略する。

#### ii) 回転椎円体

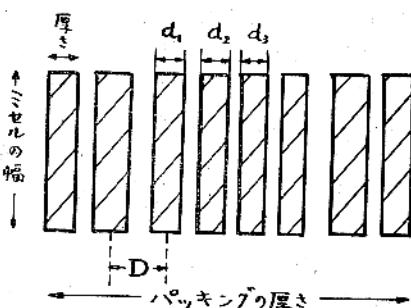
未だ計算の報告は見当らない。

#### iii) 薄層の集合 (lamella packing)

セルローズ、ケラチン等の纖維に考えられる層状ミセ



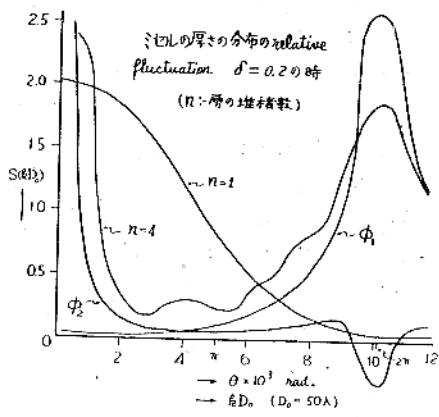
第 5 図



第6図 せんい層状ミセルの模型  
(せんい軸に垂直な断面を示す)

ル構造(第6図)に就いては Kratky (1938, 1949) Porod (1947, 1948, 1949) らにより詳細に計算された。纖維ミセルの如き実際上の問題としては一般に各層の厚さに分布のある場合を考えその厚さおよび間隙の統計的取扱い方の相違により三種類の解を出している。その概略は、(1) 層も層間隙も共にその厚さが Gauss 分布する場合で層の相互不可侵入性を考慮してその厚さの偏差に制限を置いて計算する。(2) 隣接 2 層の中心間距離の最小値はそれら層の厚さの和の  $\frac{1}{2}$  としこの状態の出現する確率を最大として之より大なる層間距離のものは全堆積層の厚さに等しい処を 0 とし直線的にその確率を減少するものとする。(3) 厚さの等しい層の堆積を Zernike-Prins の理論によって計算した。

以上のうち例えば(1)の方法では散乱函数は  $n$  層の堆積に対し、 $S = \phi_1 + \frac{1}{n} \phi_2$  (第7図)となる。 $\phi_1$  は平均の層の厚さ十平均の間隙の厚さ即ち  $D_0$  に対し  $kD_0 = 2\pi$  の所、従って  $2D_0 \sin \theta = \lambda$  となり Bragg 反射に相当する極大を示す部分でこれは個々のミセルの散乱とミセル相互の不可侵入条件を保つ相互干渉による散乱との和と見られ又  $\phi_2$  は個々のミセルおよびそのミセル堆積の厚さの全長にも関連する散乱を表わす。(2), (3) もほぼこれと似



第7図 層状ミセルの散乱函数

た意義をもつ式を得る。

実際の纖維物質のミセルには層及び層間距離の厚さ、幅、軸方向の長さ及び方向性等構造上の固有性があり然も実測強度はこれら諸条件の統計的な結果である事を考へると単に小角散乱のみからこれを一義的に解釈するわけにはいかない。Kratky, Porod 及び Heyn (1948, 1949) らは各種纖維によりこれらの問題について理論実験兩面で非常に廣く研究している。

#### iv) 棒状粒子の集束系

例えば纖維物質の今一つの模型としての長円柱状ミセルの集束でその理論的取扱いはやや複雑であるが iii) と同様の方法で計算を行い、実際にミオシン纖維について応用された (Kratky et al 1943)。

以上本章に述べた各種形状、集合状態に於ける散乱はいずれも非常に似た強度曲線を示すため、その実際の応用に当っては各個の試料について充分の予備的知識の得られた場合のみに正当な解が得られるのであり、そうでない時は常にその解釈の限界を知つて置く事が大切である。

### III. 小角散乱の定量的解析法

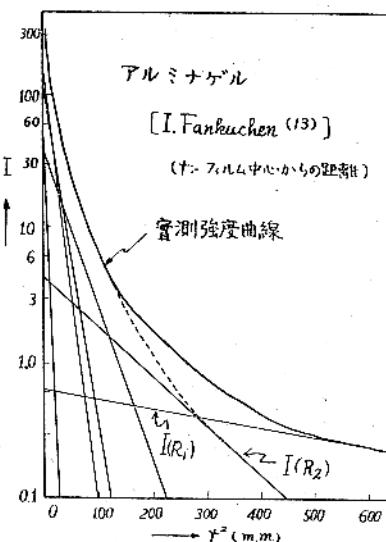
散乱強度式からその解析法の一部は既に察せられるが此の章に現在迄に報告された解析方法を整理し次の様にその分類を試みた。

#### 1) 勾配解析 (slope analysis)

$$(kR)^2$$

$$\text{i) } I = K e^{-\frac{5}{3}} \text{ および } I = K e^{-\frac{(kR)^2}{3}}$$

等で表現し得る場合は、 $\log I = \log K - \frac{R^2}{5} \cdot k^2$ , 故に



第8図 粒度分布の作図による決定法

$\log I \sim k^2$  を作図すると直線となりその勾配として  $\frac{R^2}{5}$  が得られ  $R$  又は  $\bar{R}$  を求む事がある。

ii) 球の大きさの混合している場合は近似的に (8) 式の如く考え第8図のように測定した  $\log I \sim k^2$  曲線の下部に切線を引き  $R_1$  以下の半径を代表し、さらに曲線の  $I$  よりこの直線の  $I(R_1)$  即ち  $R_1$  のみによる強度を引いた残りの曲線の下部より又切線を引き順次  $R_2, R_3, \dots$  を求める。さらに各範囲毎の重量百分比は (8) 式より容易に察せられるように各直線の  $\log I$  軸の截片の長さから算出することができる\*。

#### 2) 極大点解析 (Yudowitch, 1949) (peak analysis)

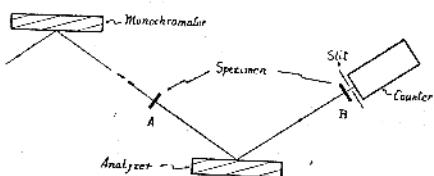
i) 第4図の  $\theta^2$  及び第5図の  $S(kR)$  等の曲線は  $kR = 5.8, 9.0$  等に極大点が存する事を利用し実測強度曲線の peak から  $kR=5.8$  として又同様に第2以下の peak からも  $R$  を求める事が出来これらを平均する。

Yudowitch(1951) はラテックスで(12)式の約10peak より  $R=2700\text{\AA}$  内外で誤差  $\pm 2\%$  の値を得ている。

ii) lamella packing の場合の peak は Bragg 式  $2D_0\epsilon = \lambda$ , として平均の  $D_0$  を得る。なお  $D$  の分布を示すため  $I \cdot \theta^2 \sim \theta$  を作図する事もある (Kratky, 1949, 1953)。

#### 3) 全散乱強度測定法 (Warren, 1949)

第9図の A に試料を置けば小角散乱はカウンターに入らず試料の吸収と小角散乱による見かけの吸収が加わり試料の無い時の  $I_0$  は  $I_A$  となる、又 B に置けば質量吸



第9図 Warren 散乱測定法

收のみを受け  $I_B$  となる。この  $I_0, I_A, I_B$  を実測すれば散乱による見かけの吸収  $\mu_{SA}$  が算出される。粒子が球形の場合はその全積分散量とこの  $\mu_{SA}$  との関係から  $\mu_{SA} = 0.0108\lambda^2\rho R^2 \dots \dots \dots (14)$  を得る。即ち  $\mu_{SA}$  を測定して半径  $R$  を決定する。又これを利用して粒子の電子密度  $\rho_e$  を測定する事が出来る。(Relay, Oster, 1953)。

#### 4) 曲線比較法 (curve suiting method)

i) 球以外の形状の粒子に対しては最も一般的な方法としてその理論散乱曲線  $S \sim kR$  と適当な  $R$  を用いた実測の  $I \sim kR$  を比較し曲線全体が一致した時の  $R$  を解

とする。

#### ii) Shull の粒度分布決定法

例えば (7)式では  $n$  每の  $\log I_n \sim \log(k^2 r_0^2)_n$  曲線と実測  $\log I \sim \log k^2$  とを一致させて  $n$  及び  $r_0$  を同時に決め  $M(R)$  を決定する。

#### 5) 蛋白質分子の簡易な形状決定法

Beeman (1952) は迴転楕円体の慣性半径  $\bar{R}$  を求めてその分子量と比容等の関係から第10図により  $v$  を求め形状を決定している。

以上のほか絶対強度測定法等があるがこれらは省略する。

#### IV. 実験上の諸問題

小角散乱はその散乱像が単純であるだけに実験上の誤差が非常に大きく影響する事は勿論である。現在迄報告に現われた実験装置としては、2個のスリット (Fankuchen, 1945), (Yudowitch, 1949), (Bolduan, 1948), 単色化結晶と1個のスリット (Yudowitch, 1949), (Ritter, Erich, 1948)

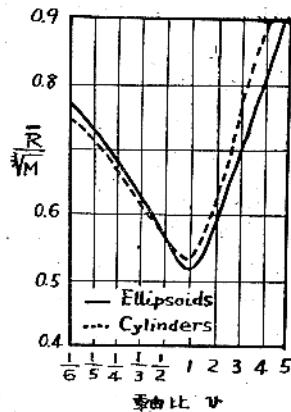
1個の単色化結晶と1個又は2個の角分解用結晶 (Warren, 1949) (Beeman, 1948) (Ritland, et al., 1950), 積曲結晶 (Guinier, 1939) (Fournet, 1950), 2個の積曲結晶による点集束法 (Du Mond, et al., 1952, 1953) 等がある。これらの個々の説明は省略し実験に当って必要な一般的な問題に就き述べる。

小角散乱の実験に当たりまず第一に留意すべきはカメラの分解能でありこれは解析方法により異なるため特に注意しなければならない、次には必要な分解能を保ちかつ散乱強度を最も強くする事である。従ってスリット系の構造、分解能、散乱強度および試料等の相互関係を検討した後最適の実験法を選ぶ必要がある。

第11図に示すようなスリットからなるカメラにおいてフィルムの赤道上の或る一点  $P$  における小角散乱の強さは

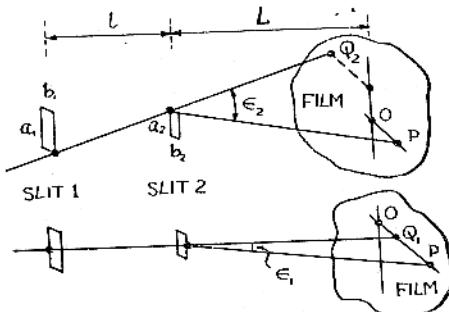
$$I \sim a_1 b_1 a_2 b_2 R^5 \rho^2 / (I^2 L^2 \lambda^2 u^2) \dots \dots \dots (15)$$

$\rho$  は粒子の平均電子密度、 $R$  は粒子の半径、 $u = 2\pi\varepsilon R/\lambda$ , と表し得る。即ち散乱強度はスリット系の条件だ



第10図 ( $M$  は分子量,  $\bar{R}$  は慣性半径)

\* 久保輝一郎 (1950), 化学と工業, 3, 279, を参照



第11図 Oはスリット中心線とフィルムの交点

けではなく  $R, \rho$  等試料にも関係し常に一定のカメラを用いるとある場合は分解能不充分となり又ある場合は必要以上に時間をかける事になる。

### 1) 分解能と散乱強度 (Yudowitch, 1951) (Bolduan & Bear, 1948)

#### i) peak analysis の場合

$\Phi^2(kR)$  の性質より見て peak の分解は  $\delta u < \pi$  であれば良い。即ち  $\delta \varepsilon < \lambda/2R$  で  $\delta \varepsilon$  (第11図の  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ) をこの範囲内にしてかつ強度が最大となるスリットの諸条件が求められた。

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1/2, b_2 = b_1/2, L = l, \\ a_1 &= \lambda L \delta u / (6\pi R), b_1 = a_1 (3 + 6u/\delta u)^{1/2}. \end{aligned} \quad (16)$$

#### ii) slope analysis の場合

##### i) と同様の計算により最適条件は

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1/2, b_2 = b_1 > \lambda L u / (2\pi R), \\ a_1 &= \lambda l \delta u / (4\pi R). \end{aligned} \quad (17)$$

この方法の最も注意すべき点は (5), (6), (9) 式が近似であるため勾配を決定する切線を引く位置が  $kR > 1$  の所では誤差が 5% 以上となる事で、これと非散乱線の混入しない最小角を決定する  $\delta \varepsilon$  の大きさとから分解能の見当をつける事が出来る。

#### iii) 実測散乱曲線全体についての補正

第11図に於いてフィルム上で O 点より測定した位置で  $k$  を表わした時  $P$  点の実測強度  $I_P$  は X 線束の拡がりのため実際は  $I_P = K S(kR)$  とはならず、

$$I_P = K \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} S(kR) / \delta \varepsilon \cdot d\varepsilon, \quad (18)$$

となる。従って用いたスリット系の  $\delta \varepsilon$  を代入し数値積分を行ってそのカメラ固有の理論強度曲線を求めこれにより実測曲線を補正すれば良い。このため種々の構造のカメラの諸元に対する  $\delta \varepsilon$  の計算も行われている (Yudowitch, 1949), (Ginier & Fournet, 1947)

### 2) 波長と散乱強度

(15), (16), (17) 式等より計算すると、 $u, \delta u, R, \rho$  一定の時は  $I \propto \lambda^3$  を得る。λ 大であれば分解能が良くなる上に特性線の割合が増加し、かつこのように散乱強度は波長の 3 乗に比例するという結果になる。実際は Cu から Al 迄使用している。

### 3) 単色化について (Sull & Roess, 1947) (Yudowitch, 1949) (Hubbel & Turkevitch, 1951)

結晶単色法の時はそのスリットは理論的には同じ分解能のスリット法の場合の 46 倍の面積が可能でありこれは結晶反射による減衰を充分補足するものである。Ritland, Beeman (1950) らは中心強度の  $\frac{1}{10000}$  迄の散乱強度をガイガーライドで測定している。この他結晶単色化、フィルター単色化およびフィルター無し等の場合の誤差の程度も実験的に検討されている。

### 4) 試料と散乱強度

Yudowitch の説明した (15) 式は試料の吸収係数が考慮されていない。(15) 式から  $\rho$  の大なるものは散乱が強い、然しこれは同時に吸収係数も大である事を意味し能率的に実験を行うためには試料の厚さは  $1/\mu\text{cm}$  とする事が望ましく、この時  $I \propto \rho^2/\mu$  となる。又粒子が媒質中に分散している時は散乱強度式に於ける  $\rho$  は実際は  $\rho - \rho_0$  である ( $\rho_0$  は媒質の電子密度)，故に出来るだけ  $\rho_0$  小なる媒質を用いた時強度が大となる、又逆に  $\rho < \rho_0$  でも良いがこれは全体の吸収が増加するため良い方法とはいえない。

## V. 応用例

小角散乱の応用は最近既に 400 報を数えているが、ここに特に興味ある実験例を分類して列挙する。

### 1) 蛋白質

分子の大きさ、形、分子量、水和量等を測定し又蛋白繊維に於いてはそのアミノ残基の配列をも決定している。主なものはヘモシアニン (Fournet, 1950), 各種ヘモグロビン、各種アルブミン、グロブリン等多数、又インシュリン、キモトリプシン (Kratky et al., 1943) 横酸 (Relay, 1953) 等酵素に関するもの数報、豆、煙草トマト等のモザイクフィールス (Leonard, 1951) およびバクテリア等数報。

ケラチン、(Mac Arthur, 1943), フィブロイン、(Kratky, 1952) コラーゲン (Kratky, 1948), ミオシン (Kratky, 1943) 等蛋白繊維 10 報以上

### 2) 樹脂類

メタアクリル樹脂 (Guinier, 1943), ポリアマイド、(Bargman, 1948) ヴテックス (Yudowitch, 1951) 等 20 報以上

## 3) 繊維

セルローズ (Janeschitz-Kriegel, et al., 1952) その他天然繊維多數および各種レーミンにつき Kratky 一派で約20報、又ナイロン、ポリビニール、ポリテン、ポリウレタン等合成繊維も実験された。

## 4) 無機コロイド

金、銀コロイド (Hubbel, 1951) カーボンブラック (Guinier, 1939), 金属酸化物、ガラス、(Porai-Koshit, 1950) その他多數。

## 5) 触媒

シリカゲル、アルミナゲル、活性炭、ラネイニッケルその他約20報。

## 6) 矽物

種々の粘土類 (West, 1952) 石炭類 (Guinier, 1943b) 等実験されている。

## 7) 表面活性剤

溶液中に於ける球状ミセルの動径粒子密度函数の測定 (Brady, 1951) その他数報。

## 8) 金属

主として Guinier が時効硬合金の precipitation について10報以上報告している。

## VI 結語

以上小角散乱の全般に関する解説を試みたつもりであるが、前に記したように非常に範囲廣く発展して来た上に未だその全貌についての綜説も無く各項の分類法、あるいは用語、記号の統一等に多少の無理もあり全体として誠に杜撰に終った事をお詫びする。なお本稿に記載されなかった多數の重要な事項もある事を附記する。

又文献叢集等に協力された笠井氏及び学生諸君に厚く感謝する。

## 参考文献

- Bargman M. E., et al., (1948). *Text. Research J.*, 18, 1.
- Barton H. M. & Brill R., (1950). *J. Appl. Phys.*, 21, 783.
- Beeman W. W., (1948). *Phys. Rev.*, 74, 71.  
(1952). *J. Chem. Phys.*, 18, 1237.
- Bolduan O. E. & Bear R. S., (1948). *J. Appl. Phys.*, 20, 983.
- Brady G. W., (1951). *J. Chem. Phys.*, 19, 1547.
- Du Mond J. W. M., et al.,  
(1952). *J. Appl. Phys.*, 23, 854.  
(1953). *Phys. Rev.*, 89, 1300.
- Fankuchen I., et al.,  
(1945). *Ind. Eng. Chem.*, 37, 158,  
(1946). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 172,  
(1949). *Ind. Eng. Chem.*, 41.
- Fournet G.,  
(1949). *Compt. Rend.*, 228, 1421.
- (1950). *Th. Sc. Phys., Paris, Serie A*, 1284, Nr. 3256,
- (1952). *A. Discuss. Farad. Soc.*, 11, 121.
- Frank R. M. & Yudowitch K. L., (1952). *Phys. Rev.*, 88, 759.
- Guinier A., (1939). *Ann. Phys.*, 12, 161,  
(1943a). *J. Chim. Phys.*, 40, 149,  
(1943b). *Compt. Rend.*, 216, 153.  
(1947). *J. Phys. Rad.*, 8, 345.
- Hendricks S. B., (1932). *Z. Krist., Mineral, Petrog.*, 83A, 503.
- Hosemann R., (1939a). *Z. Physik*, 113,  
(1939b). *ibid.*, 114, 133.
- Heyn A. N. J. (1948). *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3138,  
(1949). *Text. Research J.*, 19, 163.
- Hubbel H. H. & Turkevitch J., (1951). *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1.
- Janeschitz-Kriegel E. A., et al., (1952). *Z. Elekt.*, 56, 146.
- Kratky O.,  
(1938). *Naturwiss.*, 94, 1.  
(1948). *J. Polymer Sci.*, 3, 195,  
(1953). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 11, 263.
- Kratky O. & Porod G., (1949). *J. Colloid Sci.*, 4, 35.
- Kratky O., Sekora A., & Weber H. H., (1943). *Naturwiss.*, 31, 91.
- Kratky O., et al., (1952). *Nature*, 170, 796.
- Krishnamurti P., (1930). *Ind. J. Phys.*, 5, 473.
- Leonard B. R., et al., (1951). *J. Chem. Phys.*, 19, 793.
- Lund L. H. & Vineyard G. H., (1949). *J. Appl. Phys.*, 20, 593.
- Mark H., (1932). *Physik und Chemie der Zellulose*, Springer, Berlin, 139.
- MacArthur I., (1943). *Nature*, 170, 796.
- Porai-Koshit E. A., et al., (1950). *Chem. Abs.*, 44, 7648h.
- Porod G., (1947). *Ph. D. Thesis*, Univ. Graz,  
(1948). *Acta Phys. Austriaca*, 2, 133,  
(1949). *ibid.*, 3, 255.
- Relay D. P. & Oster G., (1953). *Discuss. Farad. Soc.*, 11, 107.
- Ritter H. L. & Erich L. C., (1948). *Anal. Chem.*, 22, 665.
- Ritland H. N., et al., (1950). *J. Appl. Phys.*, 21, 838.
- Rieseman J., (1952). *Acta Cryst.*, 5, 193.
- Shull C. G. & Roess L. C., (1947). *J. Appl. Phys.*, 18, 295 & 308.
- Warren B. E., (1934). *J. Chem. Phys.*, 2, 551,  
(1936). *Phys. Rev.*, 49, 885,  
(1942). *J. Appl. Phys.*, 13, 364,  
(1949). *ibid.*, 20, 96.
- West W. G., (1952). *J. Colloid Sci.*, 7, 295.
- Yudowitch K. L.,  
(1949). *J. Appl. Phys.*, 20, 174, & 1232,  
(1951). *ibid.*, 22, 214.

# 日本結晶学会記事

## オ四回總会及び學術大会

日時 昭和28年4月7日(火) 9.00-18.10

会場 大阪大学理学部大講義室

(午前の部)

### 1. 亜鉛結晶の光像現象について。

会員 山本美喜雄、渡辺慈朗

### 2. 結晶の完全度を非対称反射によって考察する。

会員 福島栄之助

### 3. 水晶の表面層及び双晶層からのX線反射。

鈴木道夫(会員 林威紹介)

### 4. 絹雲母結晶に関する二三の知見。

会員 中平光興、会員 岩井津一

### 5. ポリビニルアルコールの結晶化に関する研究。

会員 桜田一郎、平林 清、温品恭彦

### 6. 金属硫化物結晶の研究—(1) 硫化銅結晶の成長。

会員 田中憲二、会員 橋本初次郎、川勝久三

### 7. 姫軒剤陰極X線管の試作 オ2報

会員 三宅静雄、中村一男。

会員 本庄五郎、星埜禎男。

### 8. 計数管分光計の試作研究。

会員 篠田軍治、戸村光一

(午後の部)

総会に引続いて研究発表

### 9. 一次元不整格子に就いて。(VI) 稠密充填構造に関する二三の注意。

会員 柿木二郎、小村幸友

### 10. 一次元不整格子に就いて。(VII) 菱面体構造の場合

会員 柿木二郎、小村幸友

### 11. 動力学的同時反射に於ける構造因子の位相の影響について。

会員 三宅静雄、神戸恭三郎

### 12. 楽動論の方法による菊池線の理論について。

会員 高木佐知夫

### 13. 分子変動の平均振幅を計算する近似法。

会員 森野米三、朽津耕三、高橋昭、前田敬三

### 14. 結晶の圧電気的性質の検出について。

飯高洋一。(会員 伊藤貞市紹介)

### 15. プロトンの核磁気共鳴吸収による塩化オースミウム水化物結晶の空間群の改訂。

会員 桐山良一。

伊藤順吉、射場本秀子、草鹿履一郎、山形行雄

### 16. 一次不等式法の対称心を有せざる結晶の場合への拡張並びにそのシクロヘキシラミン塩酸塩の結晶構造解析への応用について。

島田 章。

中村政宣、会員 岡谷美治、会員 仁田 勇

## 17. アルキルザンセートの加里塩及び鉛塩の結晶構造解析(オ2報)

会員 萩原 仁

## 18. オキ酸オースミウムの四水化物と二水化物の結晶構造

会員 桐山良一、射場本秀子、松尾寛二

## 19. 含稀元素鉱物の研究(其の18) モナズ石の結晶構造

会員 田久保実太郎、会員 上田健夫

## オ五回總会及び學術大会

日時 昭和29年4月3日(土) 9.10より

場所 東京大学理学部二号館講堂

(総会)

開会宣言に統いて 昨年度中に逝去せられた本会名誉会員本多光太郎、評議員田久保実太郎、評議員山田光雄三氏に黙悼を捧げた。次いで事業報告、会計報告が行われた。評議員選挙では前年度委員が再選せられた外、小川四郎、柿木二郎両氏が新に選ばれた。新評議員の互選により伊藤貞市前会長の再選を決定した。最後に会則によって評議員会の決定した新入会員の承認を行って閉会した。

(研究発表)

(午前の部)

### 1. ダイヤモンド結晶の塑性変形

会員 深尾良郎

### 2. 白錫単結晶の触体現象と溶解速度の異方性について

会員 山本美喜雄、渡辺慈朗

### 3. 粘土鉱物のX線粉末反射より新しく発見された約30Aの長周期格子

会員 須藤俊男、高橋浩、松井治彦、林 久人

### 4. Kaolin鉱物の構造

会員 本庄五郎、北村則久、美浜利弘

### 5. 方鉛鉱劈開面上の各種附着物の電子廻転的観察。1. 自然酸化物とその実験的再現の試み

会員 萩原仁

### 6. ニッケル炭化物の研究

会員 桐谷繁雄、会員 長倉繁磨

(午後の部)

総会に引続いて研究発表

### 7. 塩化銀における感光銀の方位配列

会員 菅 義夫

会員 園池実範、三宮敏行、岡野光治、井上 洋

### 8. 銅およびアルミニウムにおけるX線の異常回折現象

会員 篠田軍治、天野嘉次

### 9. NaCl-CaCl<sub>2</sub>混晶のX線散漫散乱

会員 三宅静雄

会員 鈴木和郎

### 10. 二三のハロゲン化合物に見られる異常構造について

(19頁へ続く)

# X線結晶構造解析法の最近の進歩

大阪大学理学部 渡辺得之助

## § 1 まえがき

網面反射の実測強度の補正値をそのまま係数とする Fourier 級数の求和即ち Patterson 函数が結晶格子内の原子間ベクトルを与えることが Patterson (1935) によつて示される迄は、結晶構造解析は、主として直観に基いて、構造模型を仮定し、それが実測の強度を説明できるかどうか、云い換えれば試験法によつて行われた。しかし Patterson 函数のもつ意味 (Implication) が明にされ、その構造解析への一般的応用のいろいろの方法が提出されたのは最近の事である。一方 Harker 及び Kasper (1947) は一元構造因子 (Unitary structure factor) の概念を導入し、その絶対値の相関係から構造因子の符号を直接に決定し得ることを示した。これらが動機となつて、構造解析の直接的或は合理的方法とも云う可きいろいろの方法が急速に進展した。1950年4月 Pepinsky (1947) によつて考案された Fourier 合成用電子計算機 X-RAC (X-Ray Analog Computer) の完成を機会に Pennsylvania State College に於て結晶構造解析の方法論に関するシンポジウムが開かれ、翌1951年にはストックホルムで開催された国際結晶学連合第二回総会に於ても同一題目のシンポジウムが開かれた。1948年に創刊された、国際結晶学連合の機関誌 Acta Crystallographica には殆んど毎号解析の方法論に関する論文が掲載されて居り、実際にそれらの方法論を用いてなされた、複雑な化合物の結晶構造或は極めて周到な注意を以て行われた精密解析の結果が報ぜられている。本総説ではこれら最近に行われた方法論の概要を述べることとする。猶記者は前記 Pennsylvania State College で開かれたシンポジウムの報告 (Pepinsky, 1952) Lipson, Cochran の近著 (1953) 及び Jeffrey, Cruickshank の総説 (1953) を参照されたい。

X線結晶構造解析法の現況を述べる為には実験技術の進歩例えはプレセッションカメラ、(Buerger 1944) 積分 X線ゴニオメーター (Wiebenga 1950) Geiger-Müller 計数管による X線強度測定 (Cochran 1950; Evans 1953; 篠田, 戸村 1950; Parrish, Hamacher 1952) 及び各種計算方法 (桜井敏雄 1954) 等をも含む可であるが、本篇ではこれらを割愛し一つの結晶について原子網面より

の反射強度値の一組が与えられた場合、それらの資料から結晶構造を導く最近のいろいろの方法について略述することとする。

結晶による X線回折理論には理想モザイク結晶に対する運動学的理論と完全結晶に対する動力学的理論がある。実在の結晶はその中間に位し第一近似としては運動学的理論の適用される場合が多い。反射強度の測定のためには X線の吸収を殆んど無視し得る程度の小結晶片 (断面積 0.1mm<sup>2</sup> 以下) を用い、X線光束に完全に浴する完浴法を用いるのが普通である。結晶が理想モザイク構造から離れるに従つて消衰効果が回折角の小さい、強度の大きな網面反射に強度の減少として現れる。二個以上の結晶を用いて反射強度を測定してそれらの相対強度の値が実験誤差の範囲の外にある場合は、消衰効果によるものと考えられる。このような場合は、結晶を機械的に磨くか又は液体空気中に急冷する等の方法を繰返して、一定の相対強度を得られるよう工夫する。或は一次及び二次の消衰効果を、一種の結晶による吸収と見做し通常の線吸収係数  $\mu$  の代りに

$$\mu' = \mu + gQ(hkl) \quad (1-1)$$

を用いて補正を行う。但し  $Q$  は積分反射能、 $g$  は定数で実験的に、又は試験的に求める。この補正是解析の初の段階ではさして重要ではないが、解析の精度を高める場合に考慮を要するものである。

単位格子の体積を  $V$ 、全電子数を  $n$  とし電子密度  $\rho(xyz)$  を次のように定義する。

$$n = V \iiint_{0 \rightarrow a} \rho(xyz) dx dy dz \quad (1-2)$$

但し座標値  $x, y, z$  は軸の長さ  $a, b, c$  を単位として表したものである。回折波の振幅と位相を与える構造因子は

$$F(hkl) = V \iiint_{0 \rightarrow a} \rho(xyz) \exp 2\pi i (hx + ky + lz) dx dy dz \quad (1-3)$$

で与えられる。今結晶内の原子が球対称をもつ場合は

$$F(hkl) = \sum_j f_j \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \exp - B_j \frac{\sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2} \quad (1-4)$$

で表わすことができる。但し  $f_j$  は孤立した原子の原子

構造因子， $x_j, y_j, z_j$  は夫々  $j$ 番目の原子座標値を軸長の単位で表わしたもの， $B_j$  はその温度因子である。イオン結晶又は典型的金属については（1-4）はほぼ厳密に成立するが、化学結合を含む場合には原子の電子雲は球対称から離れるためその適用について考慮を要する場合が生ずる。

(1-3) を用いて電子密度  $\rho(xyz)$  は次式で表わされる。

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \exp -2\pi i (hx+ky + lz). \quad (1-5)$$

Friedel の概律  $F(\bar{hkl}) = F^*(hkl)$  が成立する場合は、

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos 2\pi ((hx+ky + lz) + \alpha(hkl)) \quad (1-6)$$

$$F(hkl) = A(hkl) - iB(hkl), \quad (1-7)$$

$$\alpha(hkl) = \tan^{-1} \frac{B(hkl)}{A(hkl)}. \quad (1-8)$$

ここで  $|F(hkl)|$  は反射強度から求められるが位相角  $\alpha(hkl)$  は実験的に求めることのできない量である。凡ての網面  $(hkl)$  の位相角  $\alpha(hkl)$  が何等かの方法で求められるならば (1-6) を用いて結晶構造が決定される。云い換えれば結晶構造の解析は位相角の決定と云うことができる。若し結晶に対称心が存在する場合、それを原点に置けば  $\alpha(hkl)$  は 0 又は  $\pi$  となり (1-6) は

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos 2\pi (hx+ky + lz), \quad (1-9)$$

となる。但し符号は  $\alpha(hkl)$  の 0 及び  $\pi$  に応じてそれぞれ正負となる。この関係は結晶の投影構造にも成り立つ。例えば

$$\rho(xy) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} |F(hk0)| \cos 2\pi (hx+ky), \quad (1-10)$$

は結晶の  $z$ -軸に垂直な面への投影構造で  $A$  は投影面の面積である。この場合、 $z$ -軸に偶数次の対称軸がある場合、それが原点を通るように置けば、同様に (1-10) が成り立つ。

## § 2 構造因子の絶対値

観測される各原子網面の反射強度  $I_{obs}(hkl)$  は次式で与えられる。

$$c \cdot I_{obs} = L \cdot P \cdot A \cdot F(hkl) F^*(hkl). \quad (2-1)$$

ここに  $c$  は比例定数  $L$  はローレンツ因子、 $P$  は偏光因子、 $A$  は吸収による補正項で消衰効果をも含む。 $I_{obs}$  を

$L \cdot P \cdot A$  で除したもの即ち  $F(hkl) \cdot F^*(hkl)/c$  を  $I_{cor}$  としよう。比例定数  $c$  を実験的に求めるには、構造因子の知られた結晶例えは岩塩の (400) の反射強度と比較して求めることができるが煩雑であるので、従来は実験的に求めた構造因子の相対値  $F(hkl)/\sqrt{c}$  を計算値  $F_c(hkl)$  と比較して比例定数  $c$  を求めた。 $F_c(hkl)$  は原子座標値、温度因子によるから、一つ一つの構造模型に就いて  $c$  を求める必要がある。これは構造解析の近似が高まつた場合には、現在でも行われているが、若し解析の始めに、大凡の  $c$  の値が知られるならば非常な便益を与える。

Wilson (1942) は次のようにして比例定数  $c$  と温度因子  $B$  を同時に求める方法を提出した。(1-4) 式で温度因子  $B$  が凡ての原子に共通であると仮定すれば

$$F(hkl) = [\sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \times \exp -B \frac{\sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2} = F_0(hkl) \exp -B \frac{\sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2} \quad (2-2)$$

ここに  $F_0(hkl)$  は凡ての原子が静止した場合に予想される構造因子である。従つて

$$c \cdot I_{cor}(hkl) = F(hkl) \cdot F^*(hkl) = F_0(hkl) F_0^*(hkl) \exp -2B \frac{\sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2} = [\sum_j f_j^2 + \sum_{i \neq j} f_i f_j \exp 2\pi i (h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j))] \times \exp -2B \frac{\sin^2 \theta(hkl)}{\lambda^2}. \quad (2-3)$$

(2-3) について  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  のせまい範囲で平均をとれば

$$c \langle I_{cor} \rangle = (\sum_j \langle f_j^2 \rangle) \exp -2B \langle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \rangle \quad (2-4)$$

unit cell

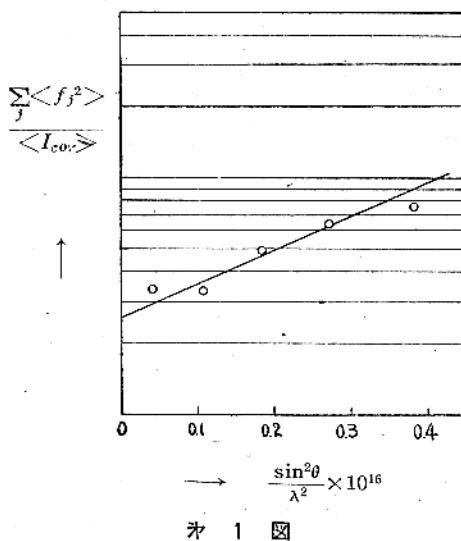
或は

$$\ln \frac{\sum_j \langle f_j^2 \rangle}{\langle I_{cor} \rangle} = \ln c + 2B \langle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \rangle \quad (2-5)$$

を得る。今逆格子の原点を中心として全逆格子空間をいくつかの殻 (shell) に分割し、各殻につき  $\sum_j \langle f_j^2 \rangle / \langle I_{cor} \rangle$  を求め縦軸を対数に目盛った方限紙に  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  を横軸にとつて plot すれば第 1 図のような関係が得られ、これから比例定数  $c$  と温度因子  $B$  を同時に求めることができる。

この方法は一つの軸の晶帶面例えは  $(hk0)$  についても、各晶帶  $(hk1), (hk2)$  等のそれぞれについて、別々にも行うことができる。

観測網面の数が 100 個程度のものについて  $c$  は  $\pm 10\%$  程度に求められる。観測個数の少いとき、又は単位格子内に少数個の重原子を含むときは点がばらついて相関性は悪くなり、又一般に  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  の値の小さいところでは直線よりはづれる (Harker 1953)。



比例定数  $c$  を求める第二の方法 (Kartha, 1953) は次の関係式を用いる方法である。

$$\int_V \rho^2 dV = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \quad (2-6)$$

(2-6), (2-3) より

$$c = V \int_V \rho^2 dV / \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} I_{cor}(hkl). \quad (2-7)$$

今結晶内の各原子の電子雲にかさなりがなく次式で表し得るものとし、

$$\int_V \rho^2(r) dV = \sum_{j=1}^N \int_v \rho_j^2 dv, \quad (2-8)$$

各原子の電子密度  $\rho_j$  をその原子構造因子  $f_j$  で表わすと次の関係が導かれる。

$$\int_v \rho_j^2 dv = \left( \frac{1}{2\pi^2} \right) \int_0^\infty \xi^2 f_j^2(\xi) d\xi, \quad (2-9)$$

但し  $\xi = 4\pi \sin\theta/\lambda$  である。

(2-7), (2-8), (2-9) より

$$c = V \sum_{j=1}^N \left( \frac{1}{2\pi^2} \right) \int_0^\infty \xi^2 f_j^2(\xi) d\xi / \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} I_{cor}(hkl). \quad (2-10)$$

一つの晶帶面については

$$c = A \sum_{j=1}^N \left( \frac{1}{2\pi} \right) \int_0^\infty \xi f_j^2(\xi) d\xi / \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} I_{cor}(hk0). \quad (2-11)$$

(2-10), (2-11) の  $f_j$  は観測の温度にある原子構造因子、云い換えれば孤立原子の原子構造因子に  $\exp - B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  を乗じたものである。右辺の積分値は各原子に固有なものでいろいろの  $B$  の値について計算した表が作られているので(2-10), (2-11)は前述の Wilson

の方法に比して遙に簡単であり求められた反射の数の少いときにも有効である。但しこの方法では温度因子  $B$  を予め仮定しなければならない。之は性質のよく似た化合物について知られた値を用いることができよう。

### § 3 一元構造因子 (Unitary structure factor)

今各原子の原子構造因子  $f_j$  を

$$f_j = Z_j \hat{f} = Z_j f_0 \exp - B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3-1)$$

で表し得ると仮定しよう。但し  $Z_j$  は  $j$  番目の原子の原子番号である。 $\hat{f}$  を用いて (1-4) を表せば\*

$$F(hkl) = \hat{f} \sum_j Z_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3-2)$$

今

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{F(000)\hat{f}} = \frac{F(hkl)}{n\hat{f}} \quad (3-3)$$

$$n_j = \frac{Z_j}{n} \quad (3-4)$$

を用いれば

$$U(hkl) = \sum_j n_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3-5)$$

を得る。これを一元構造因子と呼ぶ。(3-5) は各原子の電子が原子の重心に集中したと仮定したときの反射能を、単位格子中の全電子の散乱能の単位で表わしたものである。 $n_j$  は  $f_j$  と異り  $\sin\theta/\lambda$  に関係なく各原子について一定である。又次の関係も重要である。

$$U(000) = 1, \quad U(hkl) < 1 \quad (3-6)$$

### § 4 従来の方法

単位格子の大さき、空間群の対称、イオンの大さき、配位数、結晶の屈折率、複屈折、透磁率、劈開、熱膨脹等の知識から、単位格子内の原子位置を推定し (1-4) を用いて構造因子  $F_c(hkl)$  を計算して実測値  $F_{obs}(hkl)$  と比較し、一致しなければ、更に第二の模型について同様のことを行うというのが1930年以前の一般的な解法であった。(Bunn, 1946; 仁田, 渡辺, 1943). Fourier 級数法が結晶解析に導入 (Bragg 1929)されたのが、この方法の発達の第二の段階である。然しこの時代には最初に設定する構造模型はやはり上述の試験法の範囲を出でなかつた。次いで重原子法、同形置換法が提出されて、これは今日でも有力な一つの方法となつてゐる。非対称単位——単位格子に含まれる全体の原子を空間群の対称数で除したもの——の中に 1, 2 個の重原子が含まれる場合には、それらの座標値は実測強度の観察又は § 7 で述べる Patterson 重数法によつて容易に求めることができ

\*  $\hat{f}$  を  $f$ -cap 又は  $f$ -hat と読む。

る。重原子の座標値が知られれば、構造因子の中で重原子による寄与を計算して、その絶対値の大きさ、且つ実測値の大きいものは殆んど重原子の寄与で符号が決定する。今構造因子を

$$F(hkl) = \text{重原子の寄与}$$

$$+ 2 \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4-1)$$

で与えれば、(4-1) の右辺第2項即ち軽原子に関する項は  $h, k, l$  の大なるものについては  $f_j$  は一般に小さく、且つ正弦項は正負のいろいろの値をとるためにその和は一般に小である。云い換えれば  $h, k, l$  の値の小さいものについては上述の結論は必ずしも成立しない。

結晶内の一つの原子種が重原子で同形置換——結晶構造の変化なく、特定の原子の置換によって得られるもの——する場合は更に有利である。この場合  $a$  及び  $b$  原子を含む二つの結晶の構造因子を次式で与えよう。

$$\begin{aligned} F_a(hkl) &= 2 \sum f_a \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0) \\ &+ 2 \sum' f_b \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (4-2)$$

$$\begin{aligned} F_b(hkl) &= 2 \sum f_b \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0) \\ &+ 2 \sum' f_a \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

但し  $f_a, f_b$  はそれぞれ  $a$  及び  $b$  原子の原子構造因子、 $x_0, y_0, z_0$  は  $a, b$  に共通な原子座標値である。

(4-2) の右辺第二項もそれぞれ等しいと仮定すれば

$$\begin{aligned} F_a(hkl) - F_b(hkl) &= 2(f_a - f_b) \sum \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0) \end{aligned} \quad (4-3)$$

が得られる。 $a, b$  原子の一つが重原子の場合は  $x_0, y_0, z_0$  は前に述べたようにして求めることが出来るから従つて  $\sum \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$  の符号は計算によって求められる。今  $f_a > f_b$  としよう、 $|F_a(hkl)| > |F_b(hkl)|$  の場合  $\sum \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$  の正、負に応じて  $F_a(hkl)$  はそれぞれ正、負となり、 $|F_a(hkl)| < |F_b(hkl)|$  の場合  $\sum \cos 2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$  の正、負に応じて  $F_b(hkl)$  は負、正となる。この方法では前に述べた重原子法のみでは不確実な  $F(hkl)$  の多くの符号を決定することができる。

こうして符号の決定した構造因子を出発点として解析を進めて行く。その詳細は § 9 に一括して述べることとする。

## § 5 不 等 式 法

結晶に対称心のある場合に限定して、 $F(hkl)$  の符号を直接に求める方法はないものであろうか。この間にに対する一つの手懸りは、結晶内電子密度分布が常に正又は零であつて負の値を取らないことが  $F(hkl)$  の符号に何等かの制限を与えるであろうことが予想される (Herglotz の定理)

Harker 及び Kasper (1947) は次の様にして構造因子の間に不等式関係を導いた。今

$$H = ha^* + kb^* + lc^*$$

$$\mathbf{r} = xa + yb + zc$$

$$2\pi(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) = \theta$$

を用いて一元構造因子を次式

$$U(H) = \sum_j n_j \cos 2\pi(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) = \sum_j n_j \cos \theta_j \quad (5-2)$$

で表し

$$a_j = n_j^{1/2}, \quad b_j = n_j^{1/2} \cos \theta_j \quad (5-3)$$

を導入すれば

$$U(2H) = \sum_j n_j \cos 2\theta_j = 2 \sum_j n_j \cos^2 \theta_j - \sum_j n_j,$$

$\sum_j n_j = 1$  であるから

$$U(2H) = 2 \sum_j n_j \sum_j n_j \cos^2 \theta_j - 1$$

$$= 2 \sum_j |a_j|^2 \sum_j |b_j|^2 - 1$$

$$\text{又 } |U(H)|^2 = |\sum_j a_j b_j|^2$$

ここに Cauchy の不等式関係

$$|\sum_j a_j b_j|^2 \leq (\sum_j |a_j|^2)(\sum_j |b_j|^2) \quad (5-4)$$

を用いれば

$$|U(H)|^2 \leq \frac{1}{2} U(2H) + \frac{1}{2} \quad (5-5)$$

或は

$$|U(hkl)|^2 \leq \frac{1}{2} U(2h2k2l) + \frac{1}{2} \quad (5-6)$$

を得る。この式から  $|U(hkl)|^2 > \frac{1}{2}$  のとき  $U(2h2k2l)$  は正の符号をもつことが結論される (その逆は成立しない)。更に (4-3) の  $a_j, b_j$  に種々な形、(4-4) 以外の他の不等式関係を用いて多くの構造因子間の不等式関係が導かれた (Harker, Kasper 1947, 1948; Gillis 1948; Grison 1951, 岡谷 仁田 1952)。これらを導くに当つて  $n_j$  が常に正数であることが必要条件である (Mac Gillavry 1950; Karle, Hauptman 1950)。

これらの構造因子不等式の中で次のものが最も有効であり且つ他の不等式はこれらから導くことができるので“基本不等式”と呼ばれている (Wolf, Bouman 1954)

$$|U(H) \pm U(H')|^2 \leq (1 \pm U(H+H'))(1 \pm U(H-H')) \quad (5-7)$$

$$|U(H+H') \pm U(H-H')|^2 \leq 1 \pm U(2H) \pm U(2H') + U(2H)U(2H') \quad (5-8)$$

$$\begin{aligned} |U(H+H') + U(H-H') - 2U(H)U(H')|^2 \\ \leq (1 + U(2H) - 2U^2(H))(1 + U(2H') - 2U^2(H')) \end{aligned} \quad (5-9)$$

これらの式は  $U(H)$  等の符号を直接与えないが、これらの符号の間の関係を規定する。(4-7) による符号の見易い関係は Grison (1951) によつてはじめて与えられ

たが、Sakurai (1952) は更にそれを図表的に容易に求め得る方法を案出した。今

$$\begin{aligned} |U(H)| + |U(H')| &= k, \quad 1 \pm |U(H+H')| = X, \\ 1 \pm |U(H-H')| &= Y \end{aligned} \quad (5-10)$$

と置けば (5-7) の条件を満す為には  $XY$  は

$$k^2 = XY \quad (5-11)$$

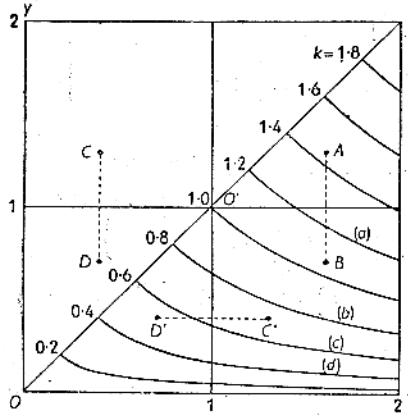


図 2 図

の正の側になければならない。第2図に於て  $O'$  点 ( $x=1, y=1$ ) に関して  $\pm|U(H+H')|, \pm|U(H-H')|$  で与えられる4組の  $X, Y$  を  $A, B, C, D$  で表わす。今任意に  $|U(H+H')| > |U(H-H')|$  とすれば  $k^2$  の値が図の (a), (b), (c), (d) に対応して次の四つの場合が生ずる。

- (a):  $S(H+H') = S(H-H') = S(H) - S(H')$
- (b):  $S(H+H') = S(H) \cdot S(H')$
- (c):  $S(H+H')$  及び  $S(H-H')$  は同時に  $-S(H) \cdot S(H')$  であり得ない
- (d): 結論が得られない

ここに  $S(H), S(H')$  等はそれぞれ  $U(H), U(H')$  等の符号である。

仁田、岡谷の不等式。

$2|U(H) \pm U(H')| \leq 2 + |U(H+H')| + |U(H-H')|$  等は (4-7), (4-8), (4-9) と異り  $U$  の一次式である為、 $|U(H)|$  の値をそのまま比較して符号の関係を求める点に特長がある。

以上述べた各種の不等式関係は観測された  $|U(H)|$  の値に大きいものがある場合に有効であることが容易に了解されるであろう。 $|U(H)|$  の値は単位格子中に含まれる原子の数が多くなると減少し、その自乗平均は次式

$$\bar{U}^2 = \sum_{i=1}^N n_i^2 = \frac{1}{N}$$

で与えられる。経験上これ等の不等式が有効なのは非対称単位に原子の数が10箇程度迄であり又  $|U(H)|$  の値の分布にも関係する。(仁田, 1954)。

## § 6 等式法

結晶内の電子密度  $\rho(r)$  が周期函数であるからその自乘  $\rho^2(r)$  も周期函数である。従つて  $\rho^2(r)$  も Fourier 級数の和で表わすことができる。

$$\rho(r) = \frac{1}{V_H} \sum F(H) \exp[-2\pi i r \cdot H] \quad (6-1)$$

$$\rho^2(r) = \frac{1}{V_H} \sum G(H) \exp[-2\pi i r \cdot H] \quad (6-2)$$

ここで  $G(H)$  は未知の量である。(6-1) を自乘すれば

$$\begin{aligned} \rho^2(r) &= \frac{1}{V^2} \sum_{H'} \sum_{H''} F(H') F(H'') \\ &\exp[-2\pi i r \cdot (H'+H'')] \end{aligned}$$

$H'+H''=H$  とおけば

$$\begin{aligned} \rho^2(r) &= \frac{1}{V^2} \left\{ \sum_{H'} F(H') F(H-H') \right. \\ &\left. \exp[-2\pi i r \cdot H] \right\} \quad (6-3) \end{aligned}$$

(6-2), (6-3) から

$$G(H) = \frac{1}{V} \sum_{H'} F(H') F(H-H') \quad (6-4)$$

今結晶内の凡ての原子が同種である場合は

$$F(H) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i r_j \cdot H] \quad (6-5)$$

$$G(H) = \sum_{j=1}^N g_j \exp[2\pi i r_j \cdot H] = \frac{g}{f} F(H) \quad (6-6)$$

従つて

$$\frac{g}{f} F(H) = \frac{1}{V} \sum_{H'} F(H') F(H-H'). \quad (6-7)$$

(6-7) は Sayre (1952) が導いた等式関係である。 $f, g$  は常に正であるから (6-7) は構造因子の間の関係を規定する。然し一個の  $F(H)$  は他の凡ての構造因子に支配されるものであるから、一見实用性は無い様な感を懷かせる。然し観測された構造因子の中に逆格子ベクトル  $H$  の差をもつものの対に少数個の値の大きいもののみ存するときは、右辺はそれらの代数和によつて殆んど支配されることが予想されよう。この関係を見易くするために観測された  $F(H)$  値に適当な人工温度因子を乗じ (6-7) の関係を成立させつゝ、僅に少数個の  $F(H)$  のみが大きな値をもつように工夫することができる。更に  $H''=H-H'$  の関係にある三個の構造因子が著しく大きい場合には

$$S(H) = S(H') S(H'') = S(H') S(H-H') \quad (6-8)$$

の成立することもある (Cochran 1952)

桜井帰一(1954)は Harker, Kasper の不等式と Sayre の方法を併用することが極めて有利なことを示した。

Zachariasen (1952) は他の近似を用いて

$$S(H) = S(S(H') S(H-H')) \quad (6-9)$$

が  $(\bar{U}^2) > 0.07$  程度のもの迄成立することを例を用いて

示した。

これ等の等式関係は前節の不等式関係と組合せ用いることによつて効果は増大するが、単位格子に含まれる原子数の増加と共に次第に適用が困難となる。

## § 7 Patterson 函数とその応用

次式

$$P(uvw) = V \iiint_{\text{unit cell}} \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (7-1)$$

に (1-5) を代入し、Friedel の法則

$$F(hkl) = F^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (7-2)$$

を適用すれば

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw) \quad (7-3)$$

が得られる。 (7-3) を Patterson 函数(1935)と呼ぶ。  
 $P(uvw)$  は (7-1) の右辺から明らかかなように  $(uvw)$  が 2 個の原子座標値の差  $(x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$  に等しい時極大値をもつ。即ち  $P(uvw)$  の原点から各々の極大へ引いた線分は原子間ベクトルを表わす。(7-3) の右辺の係数  $|F(hkl)|^2$  は実測より直接に求められる量であるから、その和は (1-6), (1-9), (1-10) と異り何等符号の考慮なしに計算することができる。極大値の大きさは  $\propto \rho Z_i Z_j$  で与えられる。  $Z_i, Z_j$  はそれぞれ対の原子の原子番号、  $\rho$  は同一の原子対の現れる頻度数である。従つて非対称単位に一個の重原子のある場合は Patterson 図形からその原子座標は容易に求めることができる。若し重原子が単位格子の原点を占める場合には、Patterson 図形がそのまま結晶構造に対応する幸運な場合もある。(Dyer, 1951) 又分子内に互に平行な原子対のいくつかがある場合、例えば長鎖化合物、総合芳香族、錯イオン等では、それらのベクトルが重り合うために、それらが軽原子対であつても、それらの原子間ベクトルが、はつきりと現れる場合が多い。又原点は著しく大きな値をもつが、その周辺半径  $1.5\text{\AA}$  以内に現われる極大は分子内原子間ベクトルと考えられるから、それから分子方位の推定が出来る場合がある。

Harker (1936) は空間群の対称を利用して、原子座標値を直接に求め得る方法を考案した。例えば、結晶の原点を通つて  $z$ -軸に二回回転軸のある場合、一個の原子  $x_i y_i z_i$  に対し、これと同種の原子が  $(x_j y_j z_j)$  に見出される。従つてこれらの原子対の原子間ベクトルは  $(2x_j 2y_j 0)$  で与えられ、それらは

$$P(uv0) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \left\{ \sum_l |F(hkl)|^2 \right\} \cos 2\pi (hu + kv) \quad (7-4)$$

に見出される。又  $z$ -軸が二回らせん軸の場合、この対称軸によつて規定される、同種原子の座標は  $x_j y_j z_j, x_j y_j z_j + \frac{1}{2}$  で与えられるからその原子間ベクトルは  $(2x_j 2y_j \frac{1}{2})$  で、それらは

$$P(uv\frac{1}{2}) = \sum_h \sum_k \left\{ \sum_l (-1)^l |F(hkl)|^2 \right\} \cos 2\pi (hu + kv) \quad (7-5)$$

に見出される。結晶の  $(xy)$  面に対称面  $m$  或は映進面  $a$  のある場合の同種原子対ベクトルは夫々

$$P(00w) = \frac{1}{V} \sum_l \left\{ \sum_h \sum_k |F(hkl)|^2 \right\} \cos 2\pi lw \quad (7-6)$$

$$P\left(\frac{1}{2}0w\right) = \frac{1}{V} \sum_l \left\{ \sum_h \sum_k (-1)^h |F(hkl)|^2 \right\} \cos 2\pi lw \quad (7-7)$$

に見出される。(7-4), (7-5), (7-6), (7-7) 等を特に Harker 断面と呼ぶことがある。

以上では Harker 断面の利用についての楽観的な記述を行つた。実際の結晶では上に述べたそれぞれの対称の操作で規定される同種原子が二個以上存在する場合が多く、それぞれの同種原子間の原子間ベクトルが現れる。又対称要素に支配されない原子間ベクトルも偶然含まれる場合が生ずる。例えは (7-4) の例では二個の同種でない原子の  $z$  座標値が殆んど等しい場合である。一般に Patterson 図形の対称は、結晶のそれより高く、一つの結晶に対応する Patterson 図形は唯一つであるが、その逆は成り立たない。特殊の空間群の場合には二つの全く異なる構造が同一の Patterson 図形を与える (homometric 構造, Patterson 1944)。

Patterson 図形から結晶構造を求める他の一般的方法として“求像法 (Image seeking method)”と呼ばれるものがある (Buerger 1950 a, b, 1951) 第3図 a は原子配列、第3図 b は之に対する Patterson 図形である。

第3図 b の 12, 13 … 等はそれぞれ第3図 a の原子 1 から原子 2, 3, … へ引いたベクトルの端を表わす。原点は 11, 22, 33, 44 の重りである。この図から、Patterson 図形は結晶内の各原子を原点とする图形の全てを一つの原点に重ね合わせしたものということができよう。従つて第3図 b のベクトルの組は次の 4 個の組に分解することができる。

$$11+12+13+14=1 \quad (1+2+3+4)$$

$$21+22+23+24=2 \quad (1+2+3+4)$$

$$31+32+33+34=3 \quad (1+2+3+4)$$

$$41+42+43+44=4 \quad (1+2+3+4)$$

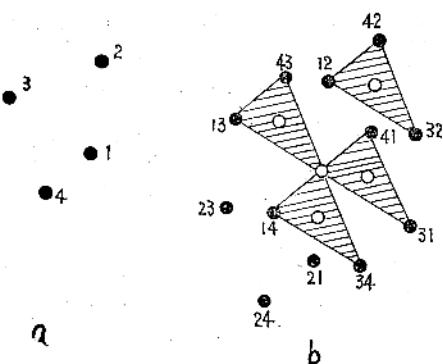


図 3

(7-8) の右辺の共通項が見出されれば之等を共通項とする。1, 2, 3, 4は求むる原子配列に相当する。共通項(求像函数 Image seeking function)は三辺形でも線分でもよい

$$\begin{aligned} & \left. \begin{aligned} 11+12+13 &= 1 (1+2+3) \\ 21+22+23 &= 2 (1+2+3) \\ 31+32+33 &= 3 (1+2+3) \\ 41+42+43 &= 4 (1+2+3) \end{aligned} \right\} \text{三辺形} \\ & \left. \begin{aligned} 11+12 &= 1 (1+2) \\ 21+22 &= 2 (1+2) \\ 31+32 &= 3 (1+2) \\ 41+42 &= 4 (1+2) \end{aligned} \right\} \text{線分} \end{aligned}$$

実際には Patterson 図形の原点附近に单一原子ベクトルと考えられるものを求め、これ等と原点を結んで出来る图形(線分、三辺形等)を平行移動して一致した图形がいくつか得られた場合、それら图形の中心を表す点の組が求める構造である。この方法では元の图形と同時にこれと反対称(congruent)な图形も同時に求められることに注意して置く。

Beevers 及び Robertson (1950) は“ベクトル収斂法(Vector convergence method)”を用いてストリキニーネ臭化物の構造を解析した。この方法は Patterson 図形(A)を薄葉紙の上に写して薄葉紙の图形(B)の原点をもとの图形の臭素-臭素のベクトルと考えられる極大の位置に平行移動させ、其に極大を与える点に印をつける。この操作を繰返して、臭素のみならず他の原子の大略の位置を求めることができた。この方法は Patterson 図形の和の形(Mc Lachlan, 1951)

$$\begin{aligned} P_m(xyz) &= \sum_{j=1}^m P(x-x_j, y-y_j, z-z_j) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \{ |F(hkl)|^2 \sum_{j=1}^m [\exp(i(hx_j + ky_j + lz_j)) \\ &\quad \times \exp(-i(hx_j + ky_j + lz_j))] \} \quad (7-9) \end{aligned}$$

に相当する。或は積の形

$$H_m(xyz) = \prod_{j=1}^m P(x-x_j, y-y_j, z-z_j) \quad (7-10)$$

も有効なことが示されているが、Buerger (1950 c,d) は Patterson 図形を互に重ね合わせた場合の最小の値(最小値函数 Minimum function,)を求める方法(Buerger 1950 c,d)が最も有効であることを指摘している。

以上の議論は三次元の資料を用いた場合の記述であつて、結晶の投影構造の場合には原子の重なり合いのため Patterson 図形の解釈が更に困難になることが想像できよう。

## § 8 分子の Fourier 転換法

分子の幾何学的構造の知られている場合、単位格子内の分子の配向を求める分子の Fourier 転換の方法(Knott 1940; James 1954, Appendix V)について述べる。

(1-3), (1-4) は結晶の単位格子による散乱係数、或は Fourier 転換である。(1-3), (1-4) では、結晶の単位格子であるために、 $h, k, l$  が整数値のみが与えられた。云い換えれば、結晶の Fourier 転換では  $h, k, l$  が整数値をとる場合にのみ有限の値をもち、それ以外では零である“重みをもつた逆格子”として表現される。孤立した 1 個の細胞の Fourier 転換

$$F_M(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (8-1)$$

では(1-3), (1-4) と異り  $h, k, l$  は整数であるという制限はなく  $F_M(hkl)$  は逆空間に於ける連続係数として与えられる。然しこの細胞が結晶の単位格子と同一の内容をもつ場合には、 $h, k, l$  の整数値をとる場合、 $F_M(hkl)$  は  $F(hkl)$  と全く等しい値をもつ。今単位格子の内容が 1 個の分子である場合に限定しよう。分子の幾何学的構造が知られているから、適当に 3 個の分子軸を選定して各原子の座標値を与え、 $F_M(h' k' l')$  を求め得たと仮定する。この逆空間内に実測から求め得た  $F(hkl)$  逆格子を回転して、各逆格子点に於ける“重み”  $F(hkl)$  が  $F_M(h' k' l')$  に対応した場合、結晶軸に関する分子の方位が求められたわけである。

平面分子の Fourier 転換は棒状、棒状分子のそれは平面状である。これらの場合は、観測された  $F(hkl)$  を用いて作られた“重みのある逆格子”——例えば数枚の透明ガラス板の各々に各層毎の  $F(hkl)$  の値に比例した大きさの円を書き、これを平行に並べて作ったもの(Kenyon, Talyor 1953)——から視察によつて分子方位を求めることができる。

現在迄にこの方法で解析された例は主として分子が対

称心をもつた平面構造の場合である。分子平面が一つの結晶面に平行である場合には  $F_M(hk0)$  の图形の上に、薄葉紙上に画いた  $F(hk0)$ -图形を原点を共通にして重ね、薄葉紙の原点を固定して回転し、 $F_M(hkl)$  と  $F(hkl)$  の対応する位置を求める。分子平面が結晶面と傾く場合には、両者の全体の分布から傾きを判定し得る場合もある。又分子面が一つの方向にのみ傾く場合は、傾きの回転軸上では  $F_M(hkl)$  は回転に関係しない。実際の計算には(8-1)の代りに

$$U_M(hk0) = \sum_j n_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j) \quad (8-2)$$

又は、有機化各物の場合のように、分子を構成する原子相互の散乱能に大きなない場合は単に

$$U'_M(hk0) = \sum_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j) \quad (8-3)$$

を用いることができよう。これらの場合は  $F(hkl)$  の代りに  $U(hkl)$  を用いる可きであることはいう迄もない。

単位格子内に2個以上の分子のある場合は、それら全体を単位とすれば、原理的に今述べた議論が成り立つわけであるが、分子相互の配置が関係するので1個の分子の場合のように簡単に実行出来ない。Lipson等(Taylor, Hinde, Lipson 1951, Hughes, Taylor 1953)はこれを実用化するために、光学的Fourier転換の装置を製作した。本篇では装置に就いて述べる予定ではなかつたが、この方法の実用性の意義が重要であろうと思われるので簡単に触れることとする。極めて小さい点光源より発生する单色光を焦点距離の大きい(~1.5 M)レンズで平行光線となし、これを同一焦点距離のレンズで集光した点を顕微鏡で見る装置で、平行光線の部分に、厚紙に穴を開けて作られた結晶の単位構造の投影图形を置く。集光された部分にはFraunhofer回折像があらわれ、その濃淡は  $|F_M(hk0)|^2$  に比例する。この像を拡大して  $|F(hk0)|^2$  で作った逆格子を重ね合わせて分子の配向を求める。分子面の傾き、分子相互の配置等をいろいろに変えた模型を作れば、大抵その結晶構造の推定がつく。これは従来から行われた試験法と同一の原理であるが、いろいろの構造模型を手早く検討できる。この方法はその後いろいろの改良(Hanson 1952, 1953)例えば結晶の単位を増加させて  $h, k$  の整数値の部分を見易くすること、重原子を含む場合に散乱能に比例した個数だけ余分の穴を逆格子の周期を隔てて追加する方法、又原点に新たな穴を加えた場合の  $|F_M(hk0)|^2$  の濃度の増加又は減少によって構造因子の正負を決定する方法等が試みられ、その有効な事が実例を以て示されている。複雑な化合物の構造決定に対して非常に有効な方法の一つと考えられる。

## § 9 Fourier 合成による精度の向上

これまで述べた方法はいずれも構造解析の手掛を与えるものであつて、それらの方法で得られた結果を基礎にして、逐次漸近法によつて最後の結果に到達する。これらの目的には Fourier 解析法、最小自乗法その他が用いられる。

先づ等式法又は不等式法で符号の求められた構造因子(この議論も点対称をもつ場合に限定する)のみを用いて Fourier 合成を行う。この計算にはいろいろの方法(桜井敏雄, 1953)が案出されているが一般に使用されているのは Beevers-Lipson (1936) の方法である。求像法その他の方法の場合は、推定された若干個の原子の座標値を用いて構造因子を計算する。構造因子の計算にもいろいろの方法が案出されているが、この段階では Bragg, Lipson (1936) の等高値图表を用いるのが便利である。求められた  $F_c(hkl)$  と観測値  $F_o(hkl)$  を比較して比較的よい一致を示すもののみを用いて Fourier 合成を行い、電子密度等高線図を作成する。次に密度極大の位置に新たな原子座標値を仮定して再び  $F_c(hkl)$  を計算し、 $F_o(hkl)$  と対照して更に多くの項を加えて Fourier 合成を行う。この過程を繰返して次第に構造の全貌が明かとなる。この漸近法の過程で留意すべきことは(1)近似が進むにつれて原子重心附近の密度分布が球対称に近づくこと(2)単位格子内のどの場所でも密度値は負の大きい値を示さないこと(3)重原子を含む結晶の場合は、その原子の周辺に更に余分の小起伏一級数打ち切りの効果(後述)が見られ、これを原子と見誤らないこと(4)投影構造の場合には更に原子の重り合がおこり、その場合は密度極大が必ずしも原子座標値に一致しないこと等である。近似の程度は常に  $F_o(hkl)$  と  $F_c(hkl)$  の対照によつて知ることが出来る。

$$\frac{\sum |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|}{\sum |F_o(hkl)|} = R, \quad (9-1)$$

上式の  $R$  を信頼度と呼ぶ。対称心をもつ結晶の場合  $R$  の値が 0.828 以上では設定された構造模型は全く無意味であり(Wilson 1950), 0.2 以下であれば、その構造模型は正しいものということができよう。最近の注意深く行われた研究では  $R$  の値は 0.1 以下である。

注意しなければならないことは、最初の又は初期の原子座標値、乃至符号の選択を誤つた場合にも漸近法によつて  $R$  の値は或程度下降し、Fourier 図形ももつともらしい構造を与える場合のあることである。しかしこの様な場合は  $R$  は或程度例えば 0.3 より下降しない。そのような場合は再び構造を新にして再出発しなければならない。

$R$  が 0.2 程度に達した後は単に上述の Fourier 合成のみを以ては近似を高めることは困難となる。その理由は (1-5), (1-9) 乃至 (1-10) の右辺は  $h, k, l$  に就いての無限級数の和で与えられるものである。實際にはこの Fourier 級数は比較的の収斂がよいのであるが、それでも例えば銅の示性 X 線を用いて観測された項のみでは不充分である。云い換えれば、観測値のみを用いて合成された  $\rho(xyz)$  は無限級数を有限項で打ち切つたために生じた誤差 (termination error, 或は 回折効果 diffraction effect) を含む。この誤差を除くためには (1) 誤差補償法 (back shift method) (Booth 1946) (2)  $F_o - F_c$  合成 (difference synthesis) (Booth 1948, Cochran 1951) (3) 最小自乗法 (Hughes 1941) が用いられ、同時にこの段階では (4) 溫度因子、原子構造因子の精緻化を問題にしなければならない。

(1) 誤差補償法、観測された  $F_o(hkl)$  を用いて  $\rho_o(xyz)$  を合成し、同時にそれと対応する同数の  $F_c(hkl)$  を用いて  $\rho_c(xyz)$  を合成する。兩者に於て級数項を打ち切つたために生ずる誤差は同等と考えられ、このために結果した原子座標値の誤差は仮定した原子座標値  $x_o, y_o, z_o$  と  $\rho_o$  に於ける極大の座標値  $x'_o, y'_o, z'_o$  から求めることができる。従つて真の原子座標値  $x_o, y_o, z_o$  は  $\rho_o$  の極大の座標値を  $x'_o, y'_o, z'_o$  とすれば

$$\begin{aligned} x_o &= x'_o - (x'_o - x_o) \\ y_o &= y'_o - (y'_o - y_o) \\ z_o &= z'_o - (z'_o - z_o) \end{aligned} \quad (9-2)$$

で与えられる。

(2)  $F_o - F_c$  合成法 前に述べたように  $\rho_o$  と  $\rho_c$  とは、ほぼ等しい級数打ち切りの誤差を含むと考えられる。従つてその差

$$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c = \sum_h (F_o - F_c) \exp 2\pi i (H \cdot r) \quad (9-3)$$

にはこれ等の誤差が相殺されるであろう。(9-3) は實際の電子密度分布と (1-4) で計算された  $F_c$  による電子密度分布との差を表わし、従つて (1-4) に含まれる原子座標値、原子構造因子、溫度因子の誤差を表わすものである。

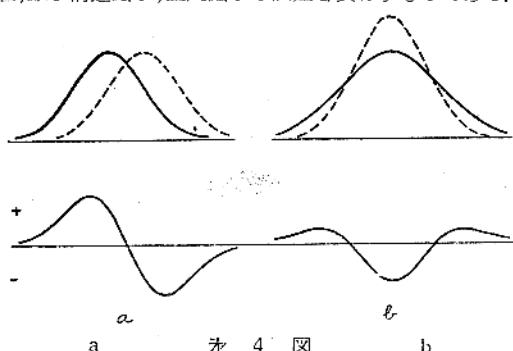


图 4

第4図 a は  $f, B$  は正しく原子座標値に誤差のある場合、b は  $f, B$  原子座標値が正しく  $B$  に誤差のある場合を示す。尖線は  $\rho_o$ 、点線は  $\rho_c$ 、下図はそれらの  $4p$  を示している。これから  $f, B, x, y, z$  に補正を加え再び漸近法によつて  $4p$  がいたるところ零に到達すれば真の構造が求められたわけである。

猶この方法の応用として、水素原子の位置を求めることが可能である。即ち水素原子の寄与を含まない  $F_c$  を用いれば、 $\rho_o$  は水素原子を含んでいるから  $\rho_o - \rho_c$  には水素原子以外の他の原子の電子密度が消去されて水素原子のみ現れるわけである。従来 X 線解析では水素原子の位置は求め得ないという通念であり、これは特に有機化合物の分子構造を決定する場合のこの方法の一つの弱点であつたものが、今や取除かれたわけである。本誌27頁にはこのようにして求められたアセチレンの水素原子が示されている。

### (3) 最小自乗法

最小自乗法によつて精度を高めるには

$$R_1 = \sum w_{hkl} (|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2 \quad (9-4)$$

$$R_2 = \sum w'_{hkl} (|F_o(hkl)|^2 - |F_c(hkl)|^2)^2 \quad (9-5)$$

の  $R_1, R_2$  を最小ならしめる方法が用いられる。ここで  $w_{hkl}, w'_{hkl}$  は  $F_o(hkl)$  の重価である。原理的にはパラメータの個数だけの基準方程式の逐次解で求められる筈であるが、より多くの  $F_o$  を用いるのが普通である。猶(1), (2), (3) は原理的には互に密接に連関することが Cochran (1948), Cruickshank (1949) によつて示された。

### (4) 溫度因子、原子構造因子の精密化

(2-4), (2-5) で求められた溫度因子は原子差、異方性を無視した平均の値でこれはこの段階ではもはや用い得ないことが (2) の説明から明かであろう。特に層格子を形成する構造では、層内での原子熱振動はそれに垂直な方向のそれと著しく異なる場合が多い。今分子全体としての最大振動方向に対して平行及び垂直な網面に対する溫度因子を、 $A, A+B$ 、最大振動方向と網面への垂線方向とのなす角を  $\phi$  とすれば原子構造因子  $f_i$  は

$$f_i = f_i^0 \exp \left\{ -(A + B \cos^2 \phi) \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \right\} \quad (9-6)$$

で表わされる。

今まで述べ來つたところでは原子構造因子は球対称を仮定した原子模型に対する散乱函数である。これはイオン又は典型的金属原子に就いては高い近似を示すが、化学結合を含み、原子価電子が二つの原子に共有される場合には妥当性が失われる。この偏倚は水素原子以外では著しいものではないが、将来、測定の精密化と相俟つて詳細な分子内荷電分布の発明が可能となつた場合の問題

として考慮を要するものである。(Mc Weeny 1951-4)

原子構造因子と温度因子とを一応分離して求める実験的方法としては(1)室温及び極低温で於ける完全解析(2)高次の反射のみを用いて温度因子を求める方法が考えられる。(1)の極低温での解析が可能であればこれから(零点振動を除いた)熱運動を含まない原子の荷電分布が求められ、それと室温に於ける荷電分布の対比から熱振動による部分を求めることができよう。(2)高次の反射は主として原子内部電子(例えばC, N, OについてはK-殻)が関与し、それらは球対称をもち、化学結合に關係しない(従つてその散乱函数は知られている)ため、温度因子を分離して求めることができるのである。

## § 10 結果の精度

結晶構造解析の結果の精度は(1)測定値に伴う誤差と(2)測定値の扱い方—解釈の仕方—によって定まる。

測定値の中で面間隔の測定及びそれから直接求められる格子定数の値は面角度の反射(脊面反射)の方法で容易に0.01%程度の精度で求めることができる。原子間隔、原子価角等は格子定数と原子の座標値で与えられるが、座標値の精密度に伴う誤差が格子定数に伴う誤差に比して遙に大であつてこれを無視することができる。

反射強度は現在(1)写真濃度の目測(2)写真濃度の光度計による測定(3)Geiger-Müller計数管による直測定が行われている。これらのいろいろの方法による測定の誤差は、各人の主張に差があり又反射強度の強弱によつても異なるが、全体として(overall)それぞれの場合(1)10-15%, (2)5-10% (3)1-2%までに到達できよう。直測度から $F(hkl)$ を求めるに当つて、吸収による補正、消衰効果に対する補正の問題がある。實際には、これら二つの補正を出来るだけ小とするように実験を工夫する。吸収による補正是結晶の大きさ、形が知られれば、計算は複雑であつても正当に行うことができるが、消衰効果に対する補正是現在のところ、原理的に見て完全な方法は知られていない。消衰効果は $h, k, l$ の値の小さなものに現れるため、電子密度極大の位置(原子位置)の座標値にはさ程影響しない。しかし原子の精密な電子分布或は $F_0 - F_c$ 合成から水素の位置を求めるような場合には影響する。むしろより多くの誤差は、例えば扁平な形の結晶を用い、正当な吸収による補正を行わなかつた場合に著しい。

結果の精度は統計論に於ける標準偏差(standard deviation)をもつて与えることができる。 $\sigma(F)$ をもつて構造因子の標準偏差を表せば電子密度、原子座標値の

標準偏差  $\sigma(\rho), \sigma(x)$  は、直交結晶で一般位置にある球対称をもつた電子雲については次式で与えられる。(Cruickshank, Rollet, 1953)

$$\sigma(\rho) = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} \sigma^2(F) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (10-1)$$

$$\sigma(x) = \sigma\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) / \left| \frac{\partial \rho}{\partial x} \right| \quad (10-2)$$

$$\text{但し } \sigma\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} h^2 \sigma^2(F) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (10-3)$$

$\sigma(\rho), \sigma(x)$  は単位格子内の特種位置(対称心、対称軸、対称面)では上式より大きく現れる(求め得る精度は低い)又斜交結晶、対称心のない場合、歪んだ電子雲についても異なる表現となる(Cruickshank, 1949)  $\sigma(F)$  の目安としては、測定値及びその扱い方に基く標準誤差として  $|F_{obs}| - |F_{calc}|$  を用いることができる。

又原子間隔の標準偏差は二つの原子A及びBの座標値の標準偏差を $\sigma(A), \sigma(B)$ で表せば次式で与えられる。

$$\sigma(l) = (\sigma^2(A) + \sigma^2(B))^{\frac{1}{2}} \quad (10-4)$$

もし、二つの原子A, Bが同一種であれば

$\sigma(l) = \sqrt{2}\sigma(A)$  となる。これらの原子が対称心によつて支配される位置にあれば  $\sigma(l) = 2\sigma(A)$  となる。

原子間角の標準偏差は3個の原子A, B, Cの座標値の標準偏差をそれぞれ $\sigma(A), \sigma(B), \sigma(C)$ とすれば

$$\sigma^2(\theta) = \frac{\sigma^2(A)}{AB^2} + \sigma^2(B) \left\{ \frac{1}{AB^2} - \frac{2\cos\theta}{AB \cdot BC} \right. \\ \left. + \frac{1}{BC^2} \right\} + \frac{\sigma^2(C)}{BC^2} \quad (10-5)$$

で与えられる。(Jeffrey, Parry 1952)

原子間隔、原子価角の実測値を理論値と、又は互に独立に求められた値を比較するために statistical significance tests を用いるのが合理的である。例えは、理論値と実測値との間に $|\delta l|$ の差のある場合、この値以上の差の生ずる確率を $P$ としこの値の大小によつて、 $|\delta l|$ に意義をもたせる。測定誤差がGauss分布をするものと仮定すれば $t = \delta l/\sigma$ をパラメーターとして $P$ をあらわすことができる。 $P < 0.01$ の場合、認められた理論値、実験値の相異は意味をもつと考えられる。

## 文 献

- Ahmed, M.S. and Cruickshank, D.W.J. (1952) : *Acta Cryst.* 5, 852
- Beevers, C.A. and Robertson, J.H. : (1950) *Acta Cryst.* 3, 164
- Booth, A.D. (1946) : *Proc. Roy. Soc. A* 188, 77
- Booth, A.D. (1948) : *Nature* '161, 765
- Bragg, W.L. (1929) : *Z. Krist.* 70, 475
- Bragg, W.L. and Lipson, H. (1936) : *Z. Krist.* 95,

328

- Buerger, M.J. (1944): *The Photography of the Reciprocal Lattice* Geological Society of America  
 Buerger, M.J. (1950<sup>a</sup>): *Acta Cryst.* 3, 87  
 Buerger, M.J. (1950<sup>b</sup>): *Acta Cryst.* 3, 465  
 Buerger, M.J. (1950<sup>c</sup>): *Proc. Nat. Acad. Sci.* 36, 376  
 Buerger, M.J. (1950<sup>d</sup>): *Proc. Nat. Acad. Sci.* 36, 738  
 Buerger, M.J. (1951): *Acta Cryst.* 4, 531  
 Bunn, C.W. (1946): *Chemical Crystallography*  
 Clarendon Press, Oxford  
 Cochran, W. (1948): *Acta Cryst.* 1, 138  
 Cochran, W. (1950): *Acta Cryst.* 3, 268  
 Cochran, W. (1951): *Acta Cryst.* 4, 408  
 Cruickshank, D.W.J. (1949): *Acta Cryst.* 2, 154  
 Cruickshank, D.W.J. and Rollet, J.S. (1953): *Acta Cryst.* 6, 705  
 Dyer, H.B. (1951): *Acta Cryst.* 4, 42  
 Evans, H.T. (1953): *Rev. Sci. Instr.* 24, 156  
 Gillis, J. (1948): *Acta Cryst.* 1, 76  
 Grison, E. (1951): *Acta Cryst.* 4, 489  
 Hanson, A.W. (1952): *Nature*, 170, 580  
 Hanson, A.W. (1953): *Acta Cryst.* 6, 35  
 Harker, D. (1936): *J. Chem. Phys.* 4, 381  
 Harker, D. and Kasper, J.S. (1947): *J. Chem. Phys.* 15, 882  
 Harker, D. and Kasper, J.S. (1948): *Acta Cryst.* 1, 70  
 Harker, D. (1953): *Acta Cryst.* 6, 731  
 Hughes, E. (1941): *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1747  
 Hughes, W. and Taylor, C.A. (1953): *J. Sci. Instr.* 30, 105  
 James, R.W. (1954): *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. 2nd edition G. Bell and Sons Ltd. London  
 Jeffrey, G.A. and Cruickshank, D.W.J. (1953): *Quarterly Reviews*, 7, 335 The Chemical Society. London  
 Karle, J. and Hauptman, H. (1950): *Acta Cryst.* 3, 181  
 Kartha, G. (1953): *Acta Cryst.* 6, 817  
 Kenyon, P.A. and Taylor, C.A. (1953): *Acta Cryst.*

6, 745

- Knott, G. (1940): *Proc. Phys. Soc.* 52, 229  
 Lipson, H. and Beevers, C.A. (1936): *Proc. Phys. Soc.* 48, 772  
 Lipson, H. and Cochran, W. (1953): *The Determination of Crystal Structures* G. Bell and Sons, Ltd., London  
 Mac Gillavry, C.H. (1950): *Acta Cryst.* 3, 214  
 Mc Lachlan, D. (1951): *Proc. Nat. Acad. Sci.* 37, 115  
 Mc Weeney, R. (1951): *Acta Cryst.* 4, 513  
 Mc Weeney, R. (1952): *Acta Cryst.* 5, 463  
 Mc Weeney, R. (1953): *Acta Cryst.* 6, 631  
 Mc Weeney, R. (1954): *Acta Cryst.* 7, 180  
 仁田 勇 渡辺得之助: 化学実験学 6, 1943 河出書房  
 Okaya, Y. and Nitta, I. (1952): *Acta Cryst.* 5, 564  
 Parrish, W. and Hamacher, E. A (1952): *Transactions of Instruments and Measurements Conference*, Stockholm  
 Patterson, A.L. (1935): *Z. Krist.* 90, 517  
 Patterson, A.L. (1944): *Phys. Rev.* 65, 195  
 Pepinsky, R. (1947): *J. Applied Phys.* 18, 601  
 Pepinsky, R. (1952): *Computing Methods and the Phase Problems in X-Ray Crystal Analyses*. Department of Physics, The Pennsylvania State University, State College, Pa., U.S.A.  
 Sakurai, K. (1952): *Acta Cryst.* 5, 697  
 桜井帰一 (1954): 日本結晶学会年会  
 桜井敏雄 (1954): 日物 9, 106  
 鈴田義夫 (1954): 日本結晶学会年会報告  
 鈴田軍治, 戸村光一 (1950): X線 6, 45  
 Sayre, D. (1952): *Acta Cryst.* 5, 60  
 Taylor, C.A., Hinde, R.M. and Lipson, H. (1951): *Acta Cryst.* 4, 261  
 Wiebenga, E.H. and Smits, D.W. (1950): *Acta Cryst.* 3, 265  
 Wilson, A.J.C. (1942): *Nature* 150, 152  
 Wilson, A.J.C. (1950): *Acta Cryst.* 3, 397  
 Wolf, de, P.M. and Bouman, J. (1954): *Acta Cryst.* 7, 328  
 Zachariasen, W.H. (1952): *Acta Cryst.* 5, 68

(8頁よりつづく)

会員 星埜禎男

11. 全時反射に現れる結晶構造因子の位相の影響. II.  
 その実験的検証 神戸恭三郎 (会員 三宅静雄紹介)  
 12. X線温度散漫散乱の動力学的理論 会員 飼沼芳郎  
 13. 簡単化した Beevers-Lipson の strip  
     桜井敏雄. (会員 植内賢信紹介)  
 14. 自由分子によるX線及び電子線の散乱強度に対する  
     振動の影響 広田栄治, 会員 森野米三  
 15. 分子振動の平均振幅の一般化とその近似計算法  
     会員 森野米三, 広田栄治

16. 結晶の Fourier 解析における Termination Effect  
 について 土井健治 (会員 伊藤貞市紹介)  
 17. 構造因子符号決定法に関する Sayre の方法及び  
 Zachariasen の方法について  
 会員 桜井帰一 (会員 富家勇次郎代読)  
 18. X線計数管を使用するポリビニルアルコールの結晶  
 化度の測定 会員 桜田一郎, 温品恭彦  
 19. アニリン臭化水素化物結晶における転移及び  
 hybrid 構造のX線的研究  
 会員 田口福男, 会員 渡辺得之助, 会員 仁山 勇

## 日本学術会議結晶学研究連絡委員会記事

第8回委員会（昭和28年11月19日、午前10時より）

上野公園内 日本学術会議委員控室

出席者 藤原、伊藤、三宅、森野、仁田、大崎、篠田、高木、高橋、田中、渡辺

欠席者 茅、三輪、西山、定永、桜田、上田

議事並びに報告

1. 藤原委員長の議長で開会、山田光雄委員逝去につき全員默悼を行った。次いで前回議事録の承認及び経過報告を行った。
2. 1954年7月パリで開かれるIUCの第3回総会及び国際会議に出席の本邦代表候補者推薦について協議し、藤原委員長、伊藤貞市委員の両名を学術会議に推薦することを決定した。その外予備候補者として仁田勇、田中憲三、森野米三、三宅静雄の四委員を推し、これらの人々もなるべく出席出来るよう尽力することを申合せた。
3. IUC 第3回総会に提出する議案について協議し、(a) Crystallographic Apparatus に関する委員会のより活潑な活動を希望する旨申入れる。(b) 國際的な計算センターの一つが日本に設置せられるよう IUC からも UNESCO へ働きかけてもらうよう申入れることを決定した。
4. 上記第3回会議に際し催される結晶学器械展示会に独創的な器械を出品するよう国内各製造業者にすすめることを決定した。
5. 第3回国際会議への本邦からの提出論文は、原則として伊藤委員の手にまとめるとして、論文提出希望者は欧文、和文の要旨を添えて伊藤委員に提出せられたい旨、関係諸学会及び諸研究機関に通知することを決定した。
6. 米国 Pennsylvania 大学の R. Pepinsky 教授が 1954年1月インドへ行く予定があるので、その帰途日本へ立寄られるよう当委員会から招請状を出し、これに関する事を当委員会が行うことを決定した。

以上

20. Hexagonal Form のグリシンについて

会員 飯高洋一

21. 光学活性錯イオン  $[Coen_3]^{3+}$  の Absolute Configuration について

会員 斎藤喜彦、中津和三、城戸始男、会員 黒谷寿雄

第9回委員会（昭和29年2月6日、午前10時半）

上野公園内 日本学術会議委員控室

出席者 藤原、伊藤、三宅、森野、仁田、西山、大崎、篠田、高木、田中、渡辺

欠席者 茅、三輪、定永、桜田、高橋、上田

議事並びに報告

1. 前回議事録を読み、これを承認した。
2. IUC 第3回会議に提出すべき論文が伊藤委員の下に既に23篇集っている旨報告があり、全部受付を承認した。但し本会議場でこれを読むことが出来るかどうかは時間割の都合もあるので代表出席者に一任して欲しい旨著者に通知しておく事を決定した。
3. 結晶学器械の展示会に提出すべき本邦機器について具体的に検討を加え、実物出品不可能なものでも写真、設計図、説明書だけでも出陳するようすすめることを決定した。
4. IUC の機関紙 *Acta Crystallographica* の Co-editor となっている仁田勇委員には IUC の R. C. Evans 幹事より、同誌編集委員会に出席方勧誘が来たので、当委員会でも同委員の出席が実現するよう尽力することを申合せた。(大崎記)

IUC (International Union of Crystallography) の第3回総会及び国際会議は1954年7月21日から28日迄の間パリで開かれ、本邦からは藤原武夫、伊藤貞市、仁田勇の3氏が日本学術会議の代表として会議に出席した外、「結晶内における相転移」についてのシンポジウムに招聘せられた西山善次氏は日本におけるマルテンサイト転移の機構に関する研究の紹介を行った。この外英国留学中の定永誠一、塩野良之助両氏が出席された。来る11月1日の日本結晶学会学術講演会に際して、その報告が行われる。

22. カリカンチン (Calycanthine) の単位胞及び空間群について 会員 向坂義太郎、富田義詮、舟橋雪子

23.  $(F_o - F_c)$  の合成によるトロボロン塩の結晶構造の精密解析について 会員 筒田義夫、会員 仁田勇  
(以上)

## 〔研究報告〕

## 簡単な分子の低温度における構造化学的研究 I

SO<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の結晶構造

東北大学金属材料研究所 菅 原 忠

(昭和27年12月6日受理)

## I. 緒論

稀ガス類を始め各種の凝縮気体の結晶の低温度におけるX線的研究は従来 Keesom, Simon, Ruhemann, Vengard, Taconis 等に依つて行われ多数の凝縮気体の結晶構造が明らかにされた (Ruhemann 1937)。

一般に凝縮気体結晶は簡単な分子より構成される故に分子性結晶の物性の分子的理論の対象として最適であり、構造の知識は此の種の研究に対し重要な資料を提供する。簡単な例として、比熱測定の結果とか残留エントロピーが説明され、又分子間相互作用の様相も結晶構造から察知される。これ等の結晶には相転移を行うもののが少くないが転移に伴なう構造変化の詳細が判明すれば転移機構の説明も可能であり、殊に回転転移に関しては低温における研究に多くの期待が寄せられている。分子の熱運動が低温で小さくなる事からX線の散漫散乱の研究もこの方面での興味ある問題である。

これ等の見地から凝縮気体として無水亜硫酸 SO<sub>2</sub> 及びアセチレン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の結晶構造解析を試みた。何れも普通の気体で而も低温度において特異な挙動を示すものとして興味が持たれた、また凝縮気体ではないが黄磷及びシクロヘクサンオール C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH の低温における相転移のX線的研究を行った。後者の場合低温効果を利用して転移の半定量的研究を行い興味ある結果が得られた。以下最初に低温におけるX線的研究の方法について述べ、次に夫々の研究結果を述べる。

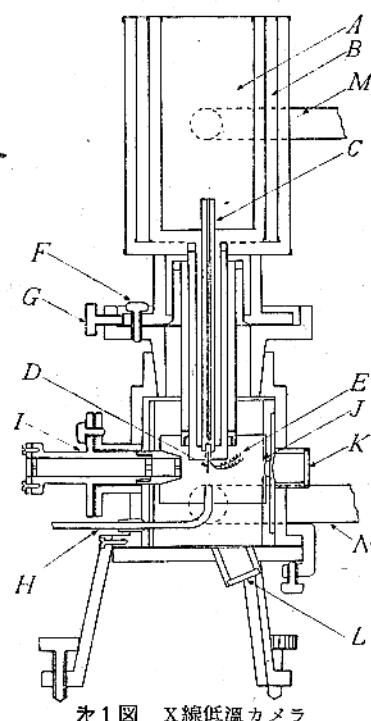
## II. 研究方法

凝縮気体結晶のX線的研究を行うに当り、低温で結晶を作り或は試料を低温に保つ方法は一つの研究課題である。これに就いては古くから種々の装置(低温カメラ)が発表されている (Ruhemann 1937)。本研究では粉末写真用の低温カメラ及び低温で単結晶を作り且つその温度を保持する装置を通常のX線カメラに取付けたものと

の二様の装置に依った。また低温度での実験において露出時間を短縮する事が必要でありそのため二元運動対陰極X線管(枝本1941)を使用した。

## I. 低温粉末カメラ

構造概要を第1図に示した。(Sugawara & Kanda 1950)。A, Bは洋銀製二重壁断熱容器で塞剤を入れる。A部の塞剤に依り銅棒Cを介して金属線(銅、銀等)が冷却されその上にHより入った試料ガスが凝縮する。試料の状況は窓Jより照明しつつ窓Kから観察する。フィルムはJの位置に装置されまたM, Nは排気管である。塞剤より可成り高温で実験する時はCの下部に抵抗線を巻き小電流を通じて適当に加熱する。また塞剤の量の調



第1図 X線低温カメラ

節に依っても同様の目的を達し得る。

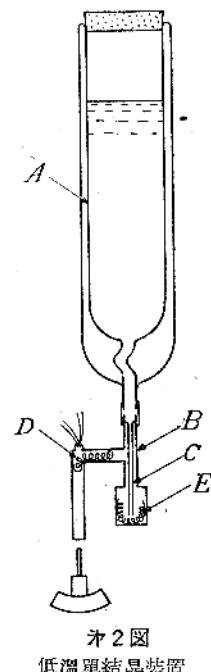
この装置は Vegard (1929) Günther 等 Günther, Holm & Struntz (1939) の用いたカメラと同様のものであつて、対称度が高く構造の簡単な結晶の場合には役立つが複雑な結晶の構造研究には不適当である。またこれは凝縮気体の外に常温で液体乃至は固体の物質にも使用し得るが、何れにせよ蒸気圧が高い ( $10^{-3}$  mmHg 以上) 温度範囲では試料の蒸発を防止する工夫が必要である。

## 2. 低温單結晶装置

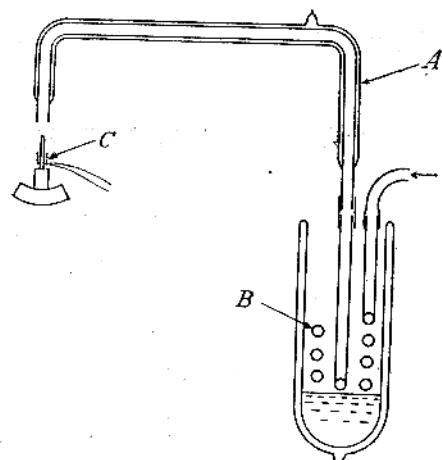
低温において凝縮気体単結晶のX線写真を撮影する装置はその必要度にも拘らず種々の技術的困難から完全な解決に到達していない。この方面での本格的研究は僅かに Keesom-Taconis (1935) の低温 X 線オニオメーターに見られるが、これとても装置の複雑さ等の点から満足なものではない。一方常温で固体の物質の低温でのX線的研究は容易であつて Warren, Vonnegut (1936), Lonsdale, Smith (1941), Ubbelohde, Woodward (1946), Clifton (1950) の方法等が可成り成功している。

著者も塩化メチルの構造研究中に単結晶装置の必要を認め種々の様式のものを試作した。この種の装置の具えるべき条件は：(1) 低温で容易に単結晶を作り得る事、(2) 試料温度の調節が容易である事、(3) 結晶方位の調節が容易である事、(4) フィルムの交換が試料温度を変化せしめることなく行われ連続的に写真撮影が可能である事等である。

以上の条件に比較的適いかつ簡単なものとして次の二方法を用いた。一つは Lonsdale の方法から出発したもので第2図の如き構造である。Aは下端を開いた Dewar 瓶でBは洋銀管で作った温度調節器である。A内の液体空気はノズル C から B 内に流下し小さい加熱コイル E に依り蒸発し D のコイルで温度調節を受け試料上に冷気流となつて注がれる。Aに入れる液体空気は充分濾過して水等を除いて置く。この方法は余り一定した温度が得られぬが、液体空気温度から  $-30^{\circ}\text{C}$  位迄の範囲の実験



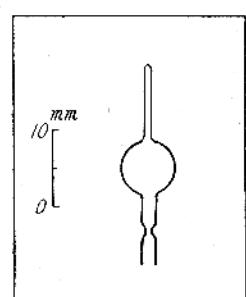
カ2図  
低温單結晶装置



カ3図 低溫單結晶装置

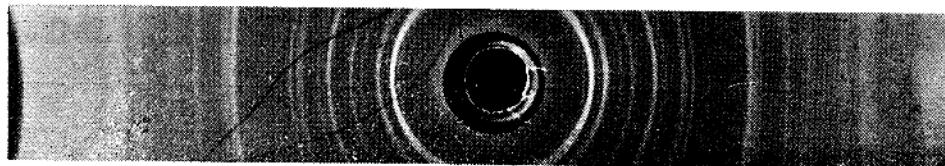
は可能である。

同じく冷気流を利用する方法の第二は第3図に示す装置に依る。Aはガラス製の二重壁断熱管で内径は太い方がよい。Bは熱交換用の銅コイルである。試料を冷却するには、ポンベの圧縮空気を流速計で流速を調節しつつ脱水管を通して後Bで冷却しA管の先端から試料に吹き付ける。Bは適当な寒剤を入れた Dewar 瓶に入れるが、液体空気を用いた場合Bの深さ及び流速の調節により液体空気温度から  $0^{\circ}\text{C}$  附近までの間の任意の温度を作り得た。温度測定には先をコイル状にまいた熱電対 C を用いた。試料が常温で液体の場合ガラス毛細管に封入し、常温で気体のものは第4図の如き毛細管部を有する小さいガス容器に液体空気を用いて凝縮せしめて封じ切りカメラの測角器上に取付ける。凝縮気体の実験に当っては試料を冷却し先づ毛細管内で液化せしめ更に融点附近で徐々に温度を降下して単結晶を成長せしめ、X線的にまたは光学的に結晶方位を調節して後振動写真を撮影した。この方法は流速並びに寒剤の高さを一定に保つ時は  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  以内の精度で恒温を保つ事が出来、而も構造が簡単で水蒸気の氷結に依る妨害も割に少ない。この装置は既に Kaufman, Fankuchen (1949) や Abrahams, Collin &



カ4図 試料ガス容器

\* 冷気流で試料を冷して低温のX線写真を撮影する方法は古くから用いられている。例えば：  
L. W. McKeehan, Proc. Nat. Acad. Sci., 8 (1922), 254.



オ5図 無水亞硫酸の粉末写真

Lipscomb (1950) 等に依り発表されたものと類似であるが更に低温即ち液体水素の温度での実験に用いる事も可能であろう。

### Ⅲ 無水亞硫酸 ( $\text{SO}_2$ ) の結晶構造 (菅原、神田 1950)

#### 1. 序 言

無水亞硫酸は融点  $197.6^\circ\text{K}$ 、沸点  $263^\circ\text{K}$  であって、その比熱は Giauque 及び Stephenson (1938) に依って  $15^\circ\text{K}$  から常温まで測定されている。その結果では  $15^\circ\text{K}$  から融点に至るまで何等の変態を示さずまた零点エントロピーは 0 であった。この事実は  $\text{SO}_2$  結晶が比較的低対称の晶系に属することを示唆する。彼等はまた比熱測定中にこの結晶が融点下  $30^\circ$  附近から異常熱膨脹を呈することを見出したが、最近 Giauque, Jones (1948) はこの現象を結晶内で  $\text{SO}_2$  の分子が二個対をなして球対称に近い形をとりこのグループ内での分子配向の乱れが異常膨脹の原因であると説明した。これが妥当か否かは結晶構造の研究から明らかにされるであろう。

#### 2. 実 驗

試料——無水亞硫酸は Giauque にならひ亞硫酸ソーダに硫酸を作用させて発生したものを塩化カルシウム、五酸化磷で乾燥後液体空気を用いて数回分溜し精製した。蒸気圧測定の結果純度は満足すべきものであった。

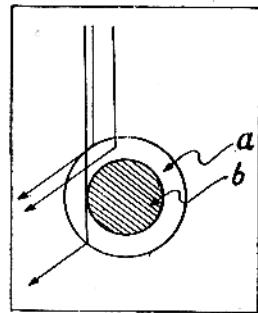
方法——X線写真の撮影には低温粉末カメラ(第1図)を用いた。溶剤として液体窒素を用い試料温度は  $-180^\circ\text{C}$  附近に保った。試料を収縮する金属線には銅、銀、白金を用いて  $\text{SO}_2$  と金属線との反射の重畳を避けた。試料の厚さは顯微鏡に依り  $0.1$  乃至  $0.2\text{mm}$  に調節した。X線は銅の  $K_\alpha$  線を使用した。

写真——得られた写真の一例を第5図に掲げた。カメラ半径は同一フィルム上に記録された金属線の Debye 環から求めたが、炭酸ガス ( $\text{CO}_2$ ) 結晶の格子常数が詳細に判明しているので (Keesom & Köhler (1934)) これの反射をも同一フィルム上に重ねこれから計算することも併せ行った。

低温粉末カメラで得られた Debye 環の補正是試料中心に金属線があるため一般には簡単でないが、 $\text{SO}_2$  の場合銅の  $K_\alpha$  線に対する吸収係数が約 100 であるから近似的に Hadding の式に依る補正を行った。

反射強度は標準尺度と比較しつつ目測に依り定めた。前述の如く  $\text{SO}_2$  の吸収係数は大であるので実測強度に

対し吸収の補正を必要とする。通常の粉末写真の場合の吸収補正に関しては Clasen (1930) や Blake (1930) の方法があるが今の場合は試料断面が円環状であるからその儘適用し得ない。従って第6図の如き断面を有する場合の吸収補正因子を Clasen の方法にならって計算した。

オ6図 試料部断面  
a 結晶 b 金属棒

#### 3. 單位胞及び空間群

粉末写真の指數付けに当っては先づ Hull-Davey の表団を使用して格子の概略の大きさを知り、更に試験法により格子常数の決定と指數付けを行った。本結晶は斜方晶系に属し、格子常数は  $-180^\circ\text{C}$  において

$$a=6.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$b=5.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$c=6.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

で、単位胞内に 4 個の  $\text{SO}_2$  分子をもつとすると計算密度は  $1.94(-180^\circ\text{C})$  で Biltz-Hülsmann (1932) に依る実測値は  $1.928(-191^\circ\text{C})$  であって満足すべき一致を示す。なお第3表に  $\sin \theta$  の計算値と実測値とを示した。

実測された反射は  $((hkl))$  は  $k+l=2n$ ,  $(hk0)$  は  $k=2n$ ,  $(0kl)$  は  $k$  及び  $l=2n$ ,  $(h0l)$  は  $h$  及び  $l=2n$ ,  $(h00)$  は  $h=2n$ ,  $(0k0)$  は  $k=2n$ ,  $(00l)$  は  $l=2n$  の夫々の場合のみであった。従って概当空間群は  $D_{2h}^{16}-Abm$ ,  $C_{2h}^{17}-Aba$  の何れかであるが、なお可能な空間群として面心及び体心格子から導かれるものを除く殆んど凡てを考慮する必要がある\*。これ等多数の空間群について原子座標の検討を行うことは煩雑であるから次の如き仮定を設けた。

(a)  $\text{SO}_2$  は分子性結晶でまた Giauque, Jones (1948) の考える如き分子対は存在しない。

(b) 隣接分子間の原子間隔は Pauling (1940) の与えた O 原子, S 原子の Van der Waals 半径  $1.40\text{\AA}$ ,

\* 粉末写真のみによつたので前記消滅則は完壁を期しがたいことに基く。

表 1 無水亜硫酸の粉末写真資料 (-178°C)

hkl	sin θ		I		hkl	sin θ		I	
	計算	実測	計算	実測		計算	実測	計算	実測
111	0.2216	0.2227	573	560	204	0.5666		10	8.5
002	0.2530	0.2518	129	130	024	0.5683		8.2	8.5
200	0.2553	0.2539	25	25	402	0.5698	0.5712	8.0	8.5
020	0.2590	0.2585	33	35	420	0.5726		7.0	8.5
120	0.2888	0.2890	47	47	042	0.5766	0.5779	7.0	8.5
211	0.3129	0.3132	57	68	240	0.5776		8.5	8.5
202	0.3593	0.3592	33	34	124	0.5825		4.2	0
022	0.3621	0.3625	33		142	0.5906		0.6	0
220	0.3637	0.3638	37	66	233	0.6001		1.1	0
122	0.3839	0.3827	31	26	224	0.6231	0.6232	7.5	8.2
113	0.4207	0.4192	28	26	422	0.6259	0.6266	8.5	8.7
311	0.4239	0.4226	19	18	242	0.6306	0.6314	8.5	8.8
131	0.4281	0.4284	20	18	340	0.6443		0.1	0
222	0.4431	0.4431	32	34	413	0.6491		0.8	0
320	0.4624	—	0.8	0	431	0.6540		0.3	0
213	0.4753	0.4746	10	10	115	0.6580	0.6572	4.0	4.7
231	0.4821	—	3.2	0	511	0.6634	0.6642	6.5	
004	0.5058	—	1.5	0	333	0.6645		4.0	6.8
400	0.5106	—	0.6	0	156	0.6722	0.6724	5.0	6
040	0.5133	—	0.3	0	324	0.6853		1.1	0
322	0.5270	—	0.8	0	520	0.6888		1.2	0
144	0.5309	—	0.5	0	342	0.6921		0.1	0
411	0.5417	—	2.0	0	215	0.6932		1.3	0
313	0.5544	0.5540	23	22	251	0.7067		1.9	0
133	0.5579	0.5582	20	17	404	0.7187	0.7175	5.5	6.2
331	0.5600	0.5602	31	26	044	0.7241	0.7274	6.3	6.2
					440	0.7675		5.0	6.2

1.85Å から期待される最小間隔 2.80Å より大である。

(c) SO<sub>2</sub> の分子構造は Cross, Brockway(1935) や Schomaker, Stevenson(1940) に依り気体の電子回折法で研究されているが Schomaker の値を採用し S-O = 1.43Å, ∠OSO = 120±5° とする。

可能と思われる空間群の全てについて SO<sub>2</sub> 分子を配置した場合上記仮定に反するもの及び一般同価点位置が 4 個のものを一応除外すると残った空間群は概当空間群 C<sub>2h</sub><sup>17</sup> の外に可能なものとして C<sub>2h</sub><sup>12</sup>, C<sub>2h</sub><sup>16</sup>, D<sub>2h</sub><sup>5</sup>, D<sub>2h</sub><sup>7</sup>, D<sub>2h</sub><sup>8</sup>, D<sub>2h</sub><sup>12</sup>, D<sub>2h</sub><sup>14</sup>, D<sub>2h</sub><sup>15</sup>, D<sub>2h</sub><sup>16</sup> となった。

#### 4. 構造の決定

かくして残った空間群の夫々について試験法に依って各原子の座標の決定を試みた。先づ反射線の位置及び強度の観察から重原子 (S 原子) がほぼ面心位置にあることを知った。これを考慮しつつ各空間群について S, O

原子を可能な位置に置き、対応する反射強度を計算し実測と比較した。反射強度の計算は

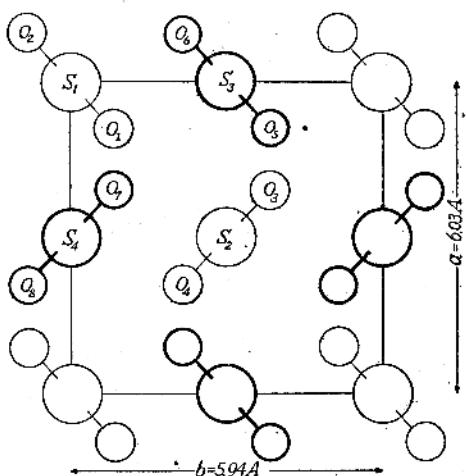
$$I = \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot H \cdot F^2 \cdot \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

に依った。温度因子 B としては  $B = 2.5 \times 10^{-16}$  を用いた。

多くの計算の後、空間群としては C<sub>2h</sub><sup>17</sup>-Aba が最も適当でこの場合 4 個の S 原子、8 個の O 原子の位置として第 2 表のものを採用すると実測強度をよく説明し得ることが判明した。計算強度と実測強度とを比較すると第

表 2 無水亜硫酸の原子座標

原子	座標	標
S	4(a) $z_s = 0.00$	
O	8(b) $x_o = 0.151, y_o = 0.141, z_o = 0.117$	

カ7図  $\text{SO}_2$  の結晶構造、(001)への投影

1表の如くよく一致している。なお単位胞内の原子配置を第7図に示した。

### 5. 考 察

この構造に基づいて計算された原子間隔を第3表にあげた。なお分子構造は  $S-O=1.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\angle OSO=120 \pm 5^\circ$  となる。

カ3表 無水亞硫酸結晶内の原子間隔

原 子 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	原 子	間 隔 ( $\text{\AA}$ )
$S_1-S_2$	$O_1-S_2$	3.08
$S_1-S_3$	$O_1-S_3$	3.29
$S_1-S_4$	$O_1-S_4$	3.25
$S_1-O_1$	$O_1-O_2$	2.49
$S_1-O_2$	$O_1-O_3$	3.20
$S_1-O_3$	$O_1-O_4$	3.28
$S_1-O_4$	$O_1-O_5$	4.25
$S_1-O_5$	$O_1-O_6$	3.77
$S_1-O_6$	$O_1-O_7$	3.27
$S_1-O_7$	$O_1-O_8$	4.60
$S_1-O_8$		

この構造で注目すべき点は  $\text{SO}_2$  分子の双極子能率の方向が凡て同一方向を指していることである。 $\text{SO}_2$  の双極子能率は大きく 1.60 Debye 単位で  $\text{SO}_2$  単結晶は  $c$  軸方向に極性を有すると共に懸膨脹係数等の値は  $a$ ,  $b$  軸方向に比しやゝ異なるであろうと思われるがこの種の実験が行われていないので確認されない。

双極子能率の大きい分子が平行に配列した場合、それらの静電的相互作用は結晶の凝集エネルギーに相当の寄与をなすであろうと考えられる。点双極子を面心立方格子の各格子点に平行または反平行に配列する時は平行配列が最も低いポテンシャルエネルギーをもつことが知

られているが (Sauer 1939, Luttinger & Tisza 1946),  $\text{SO}_2$  結晶においては各双極子が殆んど面心立方に近い配列をしているので前記理論を援用すると分子の平行配列はエネルギー的に妥当であろう。この点を確めるため  $\text{SO}_2$  の分子構造にもとづいて電荷を二等辺三角形状に分布させそれに依る結晶内の静電相互作用エネルギーを計算した。一般にこのエネルギーは  $\sum \frac{e^2}{r}$  の形で与えられるがこの儀では収斂性が悪いので Evjen (1932) の方法に従って求和の範囲を一つの分子を中心とする単位胞にとり胞の大きさを漸次拡大した。定性的な値を知るために辺長  $3a$ ,  $3b$ ,  $3c$  の胞までで止めたが、得られた静電エネルギー  $W$  は

$$W \sim -3 \text{ kcal/mol}$$

で昇華熱 8.49 kcal/mol に対し妥当な値である。なお  $W$  が負となることは予想通りである。

この事実はまた融点近くの温度での異常熱膨脹の原因となっていると考えられる (Giauque & Stephenson 1938)。結晶の隣接分子間には通常の Van der Waals 力と共に強い静電的吸引反発力が作用するので融点近くでの分子の激しい熱運動は結晶の大きい熱膨脹を伴うであろう。

極性分子が平行配列をしている他の例は、酸硫化炭素 COS 結晶に見られる (Vegard 1931)。この結晶では COS 分子が直線状に連なり隣接分子間の  $S\cdots O$  間隔は  $2.8 \text{ \AA}$  で甚だ短い。これに対し  $\text{SO}_2$  結晶では分子間の近接  $S\cdots O$  間隔は  $3.08 \text{ \AA}$  である。

〔追記〕 最近 Post, Schwarz & Fankuchen (1952) 等は単結晶を用いた研究から  $\text{SO}_2$  の構造決定に成功した。彼等によると格子常数は

$$a=6.07 \text{ \AA}, b=5.94 \text{ \AA}, c=6.14 \text{ \AA}$$

で空間群は  $C_{2h}^{11}-Ab\bar{a}$  である。原子の座標は

$$S: z_s=0.000$$

$$O: x_o=0.140, y_o=0.150, z_o=0.118$$

で、これ等の値は著者の決定したものと比較し O 原子の位置に差はあるが構造全般としては同じ結論に達したものと云えよう。

### IV アセチレンの結晶構造

#### 1. 序 言

アセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  は C—C 三重結合を有する最も簡単な化合物でその分子は線形で長さ約  $3.3 \text{ \AA}$  とされている。このものの低温度での挙動は色々の意味で吾人の興味を引くが固体・液体の物理的性質についてはその爆発性の故か殆んど研究されていない。併しその結晶構造については二、三の報告が見られる。Wahl (1913) は偏

光顯微鏡を用いその相転移を観察した。彼によるとアセチレンは $-185^{\circ}\text{C}$ に転移点を有し、昇華点と転移点との間では等方性それ以下の温度では異方性を示す。これに基き Mooy (1932) は液体空気並びに液体水素の温度で X 線に依る構造解析を試みた。彼に従えば $-185^{\circ}\text{C}$ では等軸晶系に属し  $a=4.85\text{\AA}$  の単位胞に二分子の  $\text{C}_2\text{H}_2$  を含み、液体水素の温度では異常な凝縮状況を示し解析に価するよい写真が得られなかつた。併しこの結果は Wahl の報告を支持している。別の X 線的研究が Waser (1935) に依り行われたが Mooy と異なり $-185^{\circ}\text{C}$  では低対称晶系に属するという結論を得ている。これ等の研究の間の矛盾を解決するため単結晶を用いて構造解析並びに相転移の研究を行つた。

## 2. 実験

試料——炭化カルシウムと水との反応で発生せしめたアセチレンガスを硫酸、クロム酸水溶液、昇汞の塩酸溶液、硝酸銅の硝酸溶液及び苛性ソーダの 50% 水溶液を通して不純物を除去後五酸化磷上で乾燥し液体空気を用いてトラップに凝縮せしめた。これを更に高真空下で分別昇華して精製した。蒸気圧の測定結果から見るとガス純度は満足すべきものであった。精製されたガスは第 4 図に示した小形ガス容器の毛細管部に凝縮し真空下で封じ切った。常圧ではアセチレンの液体範囲は極めて狭く (McIntosh 1907), 液体よりよい単結晶を成長させることは困難であったが、封入圧力を高くすると液体範囲が長くなり毛細管全体にわたる単結晶が容易に得られた。

方法——単結晶の写真をとるには既述の単結晶装置 (第 3 図) を用いた。先づ試料を $-80^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却して毛細管中に液化せしめて後徐々に $-85^{\circ}\text{C}$ 迄下降するとこの温度近傍で単結晶が毛細管の上部から成長する。これを融点より少し低温に暫らく保ち後必要な温度に冷却した。

後述する如くアセチレンは $-140^{\circ}$ 附近で相転移を行う。高温形は等軸晶系であるのでその配向は光学的方法では決定出来なかつた。従って適当な結晶軸をカメラ軸に一致せしめるには $-100^{\circ}\text{C}$ でとった Laue 及び回転結晶写真に依つた。この高温型の [100], [110] 等の周りの振動・回転写真を $-117^{\circ}\text{C}$ 及び $-107^{\circ}\text{C}$ で撮影した。低温型に対しては上記の装置を用い $-150^{\circ}\text{C}$ で、また低温カメラを用い液体空気温度で夫々粉末写真を撮影した。X 線は凡て銅の  $K_{\alpha}$  線を用いた。反射の相対強度は標準强度尺と比較し目測で決定したが、その精度は可成り高いものと信ずる。実測強度は通常の如く補正を行つたが試料直徑は最大 0.6mm であったので吸収補正是

不必要であった。

## 3. 高温型の結晶構造

解析に当つては主に [100], [110], [111] 軸の周りの写真を用いた。

### 1) 単位胞、空間群

等軸晶系に属し $-117^{\circ}\text{C}$ での格子常数は

$$a=6.14 \pm 0.01\text{\AA}$$

で、単位胞内に 4 個の  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子があるとすると密度の計算値は 0.745 となる。結晶密度の測定は行わなかつたが $-85^{\circ}\text{C}$ における値 0.73 (McIntosh 1907) からすると上の仮定は正しいであろう。

各反射は、 $(hk0)$  は  $h=2n$ ,  $(0kl)$  は  $k=2n$ ,  $(h0l)$  は  $l=2n$  の時のみ観測され、従つて適当空間群は  $T^6\text{-Pa}3$  である。

### 2) 構造の決定

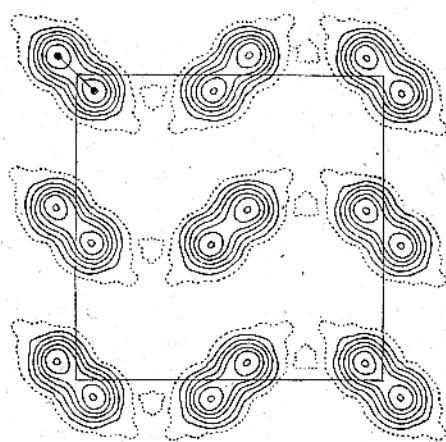
分子は対称心を有するので単位胞内の 8 個の C 原子、8 個の H 原子は夫々  $T$  の 8 (c) 位置

$$+ \left[ \begin{array}{l} xxx; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} \\ + x \end{array} \right]$$

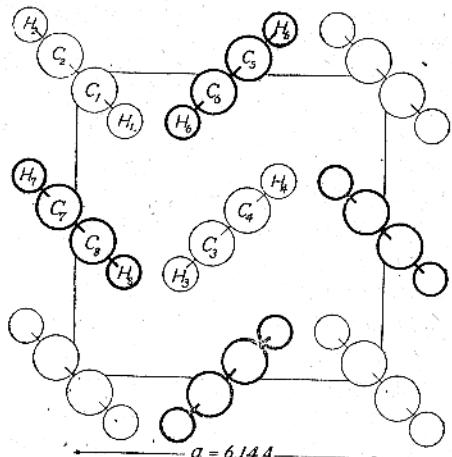
を占めるべきである。従つて決定すべきパラメーターは  $x_C, x_H$  となる。

先づ反射に対する H 原子の寄与を無視し試験法に依り C 原子の大略的位置を決定した。その結果  $x_C \sim 0.06$  の場合構造因子の計算値は実測値と可成りよく一致することを認めた。

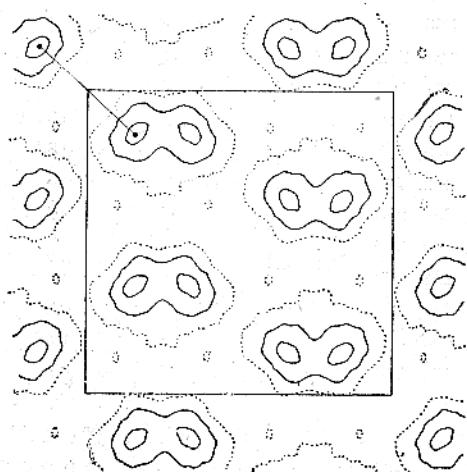
更に精密な座標決定を行うため  $(hk0)$  反射を用いて二次元 Fourier 級数法に依り (001) 面への投影電子密度  $\rho(x, y)$  を求めた。その結果を第 8 図にあげた。これに基き C 原子の座標は  $x_C = 0.0565$  と決定された。なお試験法に依る解析の際に散射角の小さい二、三の反射においては H 原子の位置を  $x_H \sim 0.16$  として H 原子の寄与を考慮すると構造因子の計算値は更に改良されることが判明していたが、投影図においても H 原子に依ると見られる等高線の膨みが存在している。従つて H 原子の位置を定めるため H 原子に依る投影電子密度  $\rho_H(x, y)$  を計算した。Fourier 係数としては  $\{F_{\text{obs}}(hk0) - F_c(hk0)\}$  を用いた (Cochran 1951)。茲に  $F_c(hk0)$  は C 原子の座標のみから計算した構造因子である。計算結果は第 9 図の如くで、これには強度測定の誤差から来るガーストを含むが主として H 原子による電子密度を表現しているものと考えられ、山の位置から  $x_H \sim 0.155$  と定められた。かくて決定された構造の投影図を第 10 図にあげ



第8図 アセチレン高温型の投影電子密度



第10図 アセチレンの結晶構造(001)への投影

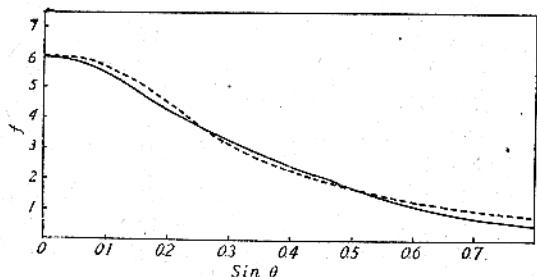


第9図 H原子による投影電子密度

た。これらの座標値に基いて計算された構造因子を実測と比較すると第4表の如くである。H原子をも考慮した計算値  $F_{C,H}$  は実測値とよく一致していることが見られる。アセチレン分子では C=C 三重結合があるため C 原子の電子分布は球対称性が歪んで居り C 原子の原子構造因子としては通常の James-Brindley の値を適用出来ない。この理由から石墨の C 原子の経験的原子構造因子 (Lonsdale 1929) を第11図の如くに変形して使用した。これはそれ自身に温度因子を含んでいる。一方 H 原子に対しては James-Brindley の値をとり温度因子は仮に  $\exp(-1.1 \times 10^{-16} \sin^2 \theta / \lambda^2)$  を用いた。

#### 4. 低温型

高温型結晶を冷却すると約 -140°C で透明から白色への外観の変化が見られた。-150°C で撮影した写真は高温型と異なる反射を示し、転移点で格子変態が起るこ



第11図 炭素の原子構造因子

とが判明した。又 -140°C と -190°C の間では X 線写真には変化が認められなかった。粉末写真的解析から低温型は斜方晶系に属することが結論されたが詳細は別に報告する。

#### 5. 考 察

##### 1. 高温型の構造について

高温型結晶内の原子間隔を第5表にあげた分子構造は線形をなし

$$C-C = 1.20 \pm 0.02 \text{ \AA}, C-H = 1.05 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

である。C-H 間隔の精度が悪いのは H の位置が Fourier 法では正確に定められなかつたためである。

炭素三重結合を有する有機結晶の構造解析例は僅少である。C=C 間隔についてはトラン (Robertson 1945) の場合に 1.20 \AA, アセチレン・デカルボン酸 (Dunitz & Robertson 1947)においては 1.185 \AA 等が知られている。アセチレン結晶で見出された 1.20 \AA はこれ等の値とよく一致しておりまたアセチレン乃至は関連した分子の電子回折 (Pauling) (1939) や分光的研究 (Herzberg 1935) から得られた C=C 間隔 1.195~1.204 \AA とも一致している。

従来有機結晶における H 原子の位置を X 線的方法で決

表4表 アセチレン高温型の実測並びに計算構造因子の比較

$hkl$	$F_C$ (計算)	$F_{C,H}$ (計算)	$ F $ (実測)	$hkl$	$F_C$ (計算)	$F_{C,H}$ (計算)	$ F $ (実測)
111	+ 9.9	+ 10.2	10.0	333	+ 0.3	+ 0.2	< 0.8
200, 020, 002	+ 8.6	+ 8.0	7.9	511, 151, 115	- 0.5	- 0.5	< 0.8
210, 021, 102	- 2.4	- 3.4	3.5	502, 250, 025	- 1.6	- 1.4	1.5
211, 121, 112	- 2.1	- 2.6	2.8	432, 324, 243	- 1.7	- 1.7	1.7
200, 202, 022	+ 5.1	+ 5.2	5.2	423, 342, 234	- 0.2	- 0.2	< 0.8
221, 211, 122	- 1.4	- 1.1	1.3	521, 215, 152	- 1.4	- 1.5	1.3
311, 131, 113	+ 3.2	+ 3.0	3.1	912, 251, 125	- 0.1	- 0.2	< 0.8
222	+ 3.1	+ 3.0	3.2	440, 404, 044	- 0.1	- 0.2	< 0.8
302, 230, 023	- 3.6	- 3.7	3.6	522, 252, 225	- 1.0	- 1.1	1.5
321, 213, 132	- 3.1	- 3.1	3.3	441, 414, 144	- 0.1	- 0.2	< 0.8
312, 231, 123	- 0.7	- 0.2	< 0.7	433, 343, 334	- 0.9	- 0.9	0.9
400, 010, 004	+ 0.9	+ 0.6	< 0.7	531, 513, 351	- 0.2	- 0.2	< 0.8
322, 232, 223	- 2.1	- 2.1	2.0	315, 153, 135	{ - 0.9	- 0.8	1.0
410, 104, 041	- 1.7	- 1.9	1.7	600, 060, 006	+ 0.1	0.0	< 0.8
411, 141, 114	- 1.5	- 1.4	1.5	442, 424, 242	- 0.5	- 0.5	< 0.8
331, 313, 133	+ 1.0	+ 1.2	1.3	610, 061, 106	+ 0.2	+ 0.2	< 0.8
420, 402, 240	{ + 0.5	+ 0.6	0.7	611, 161, 416	- 0.5	- 0.5	< 0.8
204, 042, 024				532, 325, 253	+ 0.2	+ 0.2	< 0.8
421, 214, 142	- 0.1	0.10	< 0.7	523, 352, 235	- 0.5	- 0.6	< 0.8
412, 241, 124	- 1.0	- 1.1	1.0	620, 602, 260	- 0.6	- 0.7	< 0.8
332, 323, 233	- 1.0	- 1.0	0.9	206, 062, 026	+ 0.1	0.0	< 0.8
422, 242, 224	+ 0.3	+ 0.3	< 0.8	621, 216, 162	+ 0.3	+ 0.3	< 0.8
430, 304, 043	- 2.7	- 2.7	2.5	612, 261, 126	- 1.5	- 1.5	1.4
431, 314, 143	- 0.5	- 0.7	< 0.8	450, 504, 045	- 0.2	- 0.2	< 0.8
413, 341, 134	- 2.4	- 2.4	2.5	443, 434, 344			

表5表 アセチレン高温型の分子間原子間隔

原 子 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	原 子 間 隔 ( $\text{\AA}$ )
$H_1 \cdots H_3$	3.80
$H_1 \cdots H_4$	3.28
$H_1 \cdots H_5$	3.80
$H_1 \cdots H_6$	3.28
$H_1 \cdots H_7$	3.80
$H_1 \cdots H_8$	3.28
$H_4 \cdots H_5$	3.28
$H_4 \cdots H_6$	3.80
$H_6 \cdots H_7$	3.28
$C_1 \cdots C_3$	3.95
$C_1 \cdots C_4$	3.89
$C_1 \cdots C_5$	3.95
$C_1 \cdots C_6$	3.89
$C_1 \cdots C_7$	3.95
$C_1 \cdots C_8$	3.89
$C_4 \cdots C_5$	3.89
$C_4 \cdots C_6$	3.95
$C_6 \cdots C_7$	3.89

定することは困難視されて来た。併し最近の構造解析技術の進歩に伴い例えセバシン酸やヘクサメチレン・デアミン等 (Morrison, Binnie & Robertson 1948)においてH原子の位置を求める試みがなされ就中 Cochran (1951) は見事な結果を得ている。本研究においてもH原子の位置を定め得たが、分子内のC-H間隔  $1.05\text{\AA}$  は文献値  $1.058 \sim 1.06\text{\AA}$  (Pauling *et al* 1939,

Herzberg *et al* 1934)と誤差の範囲内で一致している。

隣接分子間の最近接 H-H 間隔  $3.28\text{\AA}$  は有機結晶内のH原子の Van der Waals 間隔  $2.4\text{\AA}$  より遙に大である。Pauling (1940) の与えたこの Van der Waals 間隔は余り根拠あるものではないからこれは不都合ではない。また最近接 C-C 間隔  $3.89\text{\AA}$  は  $\text{CH}_3$  基間の Van der Waals 間隔  $3.9 \sim 4.1\text{\AA}$  と一致しているのは面白い。

一般に多形を有する結晶の高温形は分子や分子内の原子団の熱運動に対応して等軸または六方等の対称の高い晶系に属するのが通常である。このことは今の場合にも実現されているであろう。なお興味あるのは無水炭酸  $\text{CO}_2$  (de Smedt & Keesom 1924; Keesom & Köhler 1934) とアセチレンとの構造の比較である。何んも分子は直線形で、等軸晶系に属する結晶を有し、その空間群は共に  $T_d-Pa3$  であって分子の配列も同様である。双方の結晶共  $-80^\circ\text{C}^*$  附近で昇華しその蒸気圧曲線も

\* 昇華点は次の如くである。  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $-84.1^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ :  $-78.5^\circ\text{C}$ .

相似である。これ等の事実は分子間力と分子の形及び結晶構造との関係に就いて示唆に富んでいる。

## 2. 相転移について

本結晶は転移点 -140°C で等軸から斜方への格子変態を行うことを前に述べた。この温度は Wahl に依り見出された転移点 -185°C と全く異なる。併し Wahl の研究における温度測定の精度には疑問がありまた前述の如く -140°C と -190°C との間で何等の構造変化が見られぬ点からして転移点は -140°C とすべきである。従つてまた Mooy の -185°C での粉末写真から導いた高溫型の構造も正しくないといえる。Mooy の -185°C における写真は著者が得た低温型の写真と殆んど一致することからも Mooy の見解の誤であることが肯けよう。

## 文 献

- Abrahams, S. C., Collin, R. L., Lipscomb, W. N. & Reed, T. B. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* 21, 396.
- Blake, F. C. (1933). *Rev. Mod. Phys.* 5, 163.
- Blitz, W. & Hulsmann, O. (1932). *Z. anorg. Chem.* 207, 377.
- Classen, A. (1930). *Phil. Mag.* 9, 57.
- Clifton, D. F. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* 21, 339.
- Cochran, W. (1951). *Acta Cryst.* 4, 81.
- Cross, P. C. & Brockway, L. O. (1935). *J. Chem. Phys.* 3, 821.
- Dunitz, J. D. & Robertson, J. M. (1947). *J. Chem. Soc.* 1947, 148, 1145.
- 枝本勇雄 (1941). X線 3, 5.
- Evjen, H. M. (1932). *Phys. Rev.* 39, 675.
- Giauque, W. F. & Stephenson, C. C. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1389; Giauque, W. F. & Jones, W. M. (1948), *ibid.* 70, 120.
- Günther, P., Holm, K. & Struntz, H. (1939). *Z. phys. Chem.* B43, 229.
- Herzberg, G., Patat, F. & Spinks, J. W. T. (1934). *Nature*, 133, 951.
- Kaufman, H. S. & Fankuchen, I. (1949). *Rev. Sci. Instrum.* 20, 733; Post, B., Schwarz, R. S. & Fankuchen, I. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* 22, 219.
- Keesom, W. H. & Taconis, K. W. (1935). *Physica* 2, 463.
- Keesom, K. W. & Köhler, J. W. L. (1934). *Comm. Leiden*, No. 230b, No. 232c.
- Lonsdale, K. (1929). *Proc. Roy. Soc. A123*, 494.
- Lonsdale, K. & Smith, H. (1941). *J. Sci. Instrum.* 18, 133.
- Luttinger, J. M. & Tisza, L. (1946). *Phys. Rev.* 70, 954.
- Mc Intosh, D. (1907). *J. phys. Chem.* 11, 306.
- Mooy, H. H. (1932). *Comm. Leiden*, No. 223.
- Morrison, J. D., Binnie, W. P. & Robertson, J. M. (1948) *Nature*, 133, 951.
- Pauling, L. (1940). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press. p. 189.
- Pauling, L., Springall, H. D. & Palmer, K. J. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 927.
- Post, B., Schwarz, R. S. & Fankuchen, I. (1952). 私信、及び *Acta Cryst.* 5, 372
- Robertson, J. M. (1954) *J. Chem. Soc.* p. 249.
- Ruhemann, M. and B. (1937). *Low Temperature Physics*, Part II, chap. I, Cambridge Univ. Press. 及び *Acta Cryst.* 5, 372 (1952)
- Sauer, J. A. (1939). *Phys. Rev.* 57, 142.
- Schomaker, V. & Stevenson, D. P. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1270.
- de Smedt, J., Keeson, W. H. (1924). *Comm. Leiden*, Suppl. No. 53 a.
- 菅原 忠 & 神田英蔵 (1950) *Sci. Pap. RITU A2*, 21 6
- Ubbelohde, A. R. & Woodward, I. (1946). *Proc. Roy. Soc. A185*, 448.
- Vegard, L. (1929). *Z. Phys.*, Lpz. 58, 497.
- Vegard, L. (1931). *Z. Kristallogr.* 77, 411.
- Wahl, W. (1913). *Proc. Roy. Soc. A89*, 327.
- Warren, B. E. & Vonnegut, B. (1936). *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 2459.
- Washer, F. E. (1935). *Proc. Indian Acad. Sci.* 45, 222.

## X線懇談會第23回例會

日時 昭和28年11月28日(土) 午後2時より

場所 大阪大学理学部4階大講義室

午後2時15分 田中憲三委員の司会にて開会

(1) 経過報告 (2) IUC の3回総会へ論文提出についての説明のあった後下記の講演が行われた。

### 1. 長鎖式化合物のX線的研究

京都大学理学部 濑 戸 恒 雄

### 2. 類似コッセル線に就いて

浪速大学工学部 井 村 徹

### 3. トロボロンナトリウム塩の結晶構造

大阪大学理学部 笹 田 義 夫

### 4. 欧米より帰りて

大阪大学理学部 渡 辺 得 之 助

## ベルギー・オランダの旅

—(1953年6—7月)—

渡辺得之助

昭和28年6月21日午後11時アントワープ着。海は至つて平穏で殊に21日は快晴に恵まれ、午前中イギリス南岸の切り立った白亜の断崖、その上にある古城の風景を楽しむことができた。アントワープの中央停車場からエスコール河埠頭までが主な繁華街でこの周辺にいろいろの紀念建築物が見られる。埠頭の近くには13世紀の要塞であった Steen 博物館、少し離れて Bouchers 博物館があり、前者は主として航海の、後者は室内装飾、武器に関する博物館である。市庁舎、協同組合会館等のある大廣場、ノートルダム寺院等いづれも14—15世紀の建築物である。繁華街を一寸入ったところ “Rubens の家” がある。これは荒廃していたものを近年手入れしたものらしく、この有名な画家の晩年の豊かな生活がしのばれる。王室美術館で Rubens, Breugel, van Dijk の画を觀賞する。アムステルダムの de Vries 博士からオランダ旅行の詳しいスケジュールを知らせてくる。感謝に堪えない。24日ブッセル着、rue d' Egmont の Fondation Universitaire に旅費を解く。ここから日本大使館は一町足らずの距離にある。大使は不在で書記官澄田智氏に挨拶し、ブッセル公園、王宮、市庁舎、手形交換所、小便小僧、聖 Sainte-Gudule 寺院、Saint Michel 寺院、最高裁判所、エグモン公園等を経て宿舎に帰る。澄田氏來り迎え、Porte de Hal、南停車場から繁華街を通り、北停車場から更に郊外を疾走して独立百年祭宮殿から王城の傍を通り、曾ての巴里博覧会に出品されたものを此地へ移した日本館をなつかしげに眺めつつ再び市内へ帰り、独立五十年祭記念公園を通ってソアイニユの森に入る。この森は巴里のブローニュの森よりも廣く、遠くワテルローにまでつづくと云う。歐洲の夏は日が永く、9時を回るよというのに未だ明く、斜陽が木々を通して美しさたとえうもない。澄田氏宅で心尽しのものでなしにしばし旅の憂さをはらす。

25日、大学化学教室を訪問する。Timmermans 教授から生憎旅行中であるから助手の Beckers 博士に会うようにとの事であった。同博士は燃焼熱の精密測定を永年やっている人である。Mathieu 博士の比熱の測定 Philips 氏の透電恒数の測定等を見せて頂く、その外 Mme Hennaut-Roland が金属腐蝕を、Goche 博士が塗

類結晶に金属を蒸着させたものの電子回折の研究を見せて頂く。Prigogine 教授からはガン大学の DeKeyser 教授を是非訪問するようすすめられ、わざわざ電話で翌日の訪問を約束して下さる。

26日午前再びブッセル大学を訪問、午後よりガンに向う。汽車の粗末なこと、東北地方の支線の車より古いのに一驚する。DeKeyser 教授は結晶成長、その螺旋構造に関する研究に主力をそそいで居られる。柿木博士、小村学士の論文を高く評価される。夕景おそらくエージュに着き Hotel Britanique に泊る。

27日、リエージュの大学に Brasseur 教授を訪問、Melon 教授と二人で案内して下さる。Toussaint 博士はデフェニルケトン及びその類似化合物の結晶構造から中心原子の原子価角の変形を研究して居り Dejace 氏は Guinier のカメラを用いて Fe, Al の単結晶の変形再結晶を調べている。又 D'Or 教授は窒素酸化物の分子構造をラマン、赤外吸収等の光学的方法で調べて居り、その外触媒に於ける promoter 作用、小型の質量分析器で反応の中間体成生物をも研究して居られる。郊外に新設の工業大学があって、ここには優秀な分光器その他が備えつけの最中であった。戦後この国の実業家がアメリカの視察旅行から帰国して後、基礎研究の重要性を認識して、この方面に資金を出すようになったのだと云う。晩は Brasseur 教授宅に招かれる。

28日午前 Brasseur 教授が市内、第一次大戦で激戦のあったリエージュ要塞の跡その他を案内して下さり近郊のレストランで昼食をとる。午後2時 Westrik 博士がわざわざオランダのヘーレン (Gelen) からリエージュまで迎えてきて下さる。田舎の恐らくここを通過する最初の日本人であろうと思われる道を通过てオランダへ入る。この辺りリンバーグ地方は丘陵地帯で、山に恵まれないオランダでの唯一の山地でウアルケンブルグの古城趾やオランダ、ベルギー、ドイツ三国国境は週末のリクリエーションの場所である。第二次世界大戦で戦死した将兵の墓にも詣うでた。半日をこの地方のドライバに過し夕方ヘーレンの Westrik 博士宅に到着する。Westrik 博士はアムステルダム大学の卒業で Mac Gillavry 教授

(35頁につづく)

# 酸素中で加熱した銀表面の電子回折による研究

大阪工業技術試験所\* 渡辺 康義

(昭和28年3月25日受理)

## I. 序論

種々の金属を空気中又は酸素中で加熱した場合の表面現象に就ては既に電子回折による多くの研究が報告されているが、銀に対しては未だ電子回折による研究はなされていないようである。然し顯微鏡的には thermal etching の問題として銀を真空中や空気、酸素、窒素、水素等のガス中で加熱した時にその表面の受けた変化に対して、研究が種々なされている。(Chalmers, King & Shuttleworth (1948, 1946), Leroux & Raub (1930)) Chalmers 等によれば、一般に 300°C 以上、融点以下で加熱した多結晶の銀の表面には、結晶粒の境界が溝として明瞭に示されるが、特に空気中又は酸素中で 500°C 以上に加熱した場合には、各結晶粒の表面に平行と同様の方向性を持つたところのすなわち (111) 面とその表面との交りとして説明され得る striation が現れる。この成因の一部は銀の酸化が (111) 面に対して特に選択性に行われ、且その酸化物が直に蒸発する結果 (111) 面の発達が起ることにあらうと考えられた。

吾々は銀の単結晶を用いて空気中及び酸素中で加熱した場合のその表面の構造を電子回折的に調べて見た。かくして酸素又は空気中における銀の thermal etching の機構に対しても一つの知見が得られたのでこゝに報告させて頂く。

## II. 実験経過

最初に予備実験として大気中で銀の単結晶の (111) 面を熱してその表面の変化を電子回折で調べた所、後述の酸素中で出来る物質が常に生成される他に、種々の化合物が出来ることが観察された。然

しそれ等の化合物の生成はくりかえし可能ないので之については省略し今は特に実験室で製造した酸素中で行った酸化実験について述べる。

(1) 試料の作製 大部分の実験は銀の単結晶を用いて行った。市販の出来るだけ純粋の銀を材料として電気炉中で徐冷によって銀の単結晶を造りそれより簡単な指標の面を切り出し、エメリーペーパーで磨き、さらに硝酸でエッチした。

(2) 加熱温度及び酸素ガスの圧力の影響 酸素ガスは過マンガン酸カリの熱分解により造り、ガラス綿と苛性カリ水溶液を通して精製し、五酸化磷で乾燥したものである。この酸素ガスを試料を入れた真空炉中に導入して後、外部から試料を加熱した。その際の試料の温度は白金-白金ロヂウムの熱電対で測定した。酸素ガスの圧力は数 mmHg から数百 mmHg にわたる種々の値に変えられ、又試料の加熱温度は 200°C から 800°C までの 50°C 毎の値が用いられた。

試料は硝酸で前処理した為に、加熱する前は一般に白

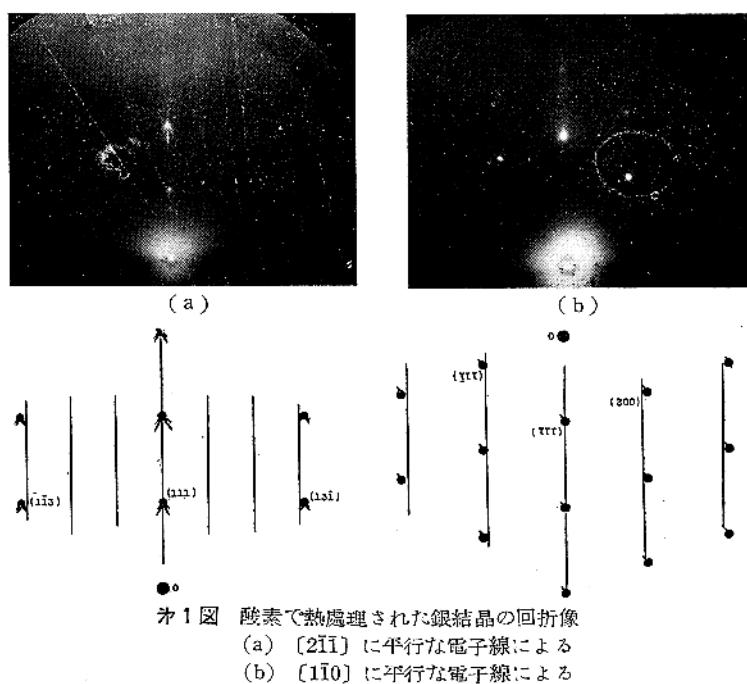
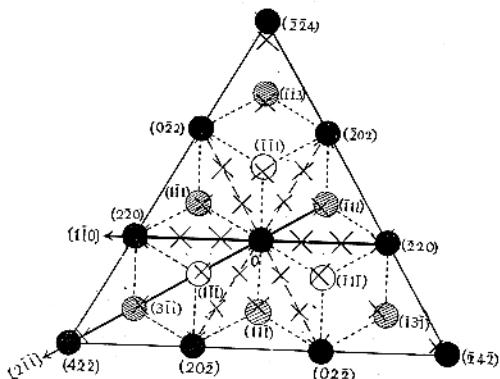


図 1 酸素で熱處理された銀結晶の回折像  
(a) (211) に平行な電子線による  
(b) (110) に平行な電子線による

\* 本実験は筆者が東京教育大学物理教室勤務中に行つた。

色を呈し、光沢はない。この様な表面の電子回折写真は一般に鋭い斑点像を与えるが、多くの場合に各斑点はそれぞれ独特の方向を向いた‘とげ’を持つ。この‘とげ’に就てはそれぞれの場合につき(3)において論ずることにする。使用する硝酸の濃度が濃い時は薄い時に比べて一般に斑点の‘とげ’は弱いが shadow edge に垂直な方向の斑点の伸びは大きい。すなわち濃硝酸で処理した銀面は比較的表面が滑かであることを示す。



第2図 紙面に直角に[111]軸をもつ銀結晶格子と二次元格子との関係

- 紙面上にある銀の逆格子点
- 紙面より一段下にある銀の逆格子点
- × 紙面より一段上にある銀の逆格子点
- × 二次元格子の逆格子点と紙面との交点

酸素中で約30分加熱した銀の表面は、加熱温度が550°C以上であれば、光沢を呈する様になる。特に濃硝酸で前処理して余り表面が粗くない試料は光輝ある鏡面光沢を呈する様になる。かかる面の電子回折写真をとれば一般に shadow edge に垂直に長く伸びた斑点を得る。すなわちかかる熱処理を行った試料面は atomic にかなり滑かになることを示す。

次に実験を行った異なる指数のそれぞれの面について回折模様を述べることにする。

### (3) 銀表面の電子回折像

(i) (111)面 热処理する前の濃硝酸で処理したのみの銀表面の電子回折像は各斑点がその斑点を通る‘とげ’を持っている。これは試料表面の topography に関する知識を与える

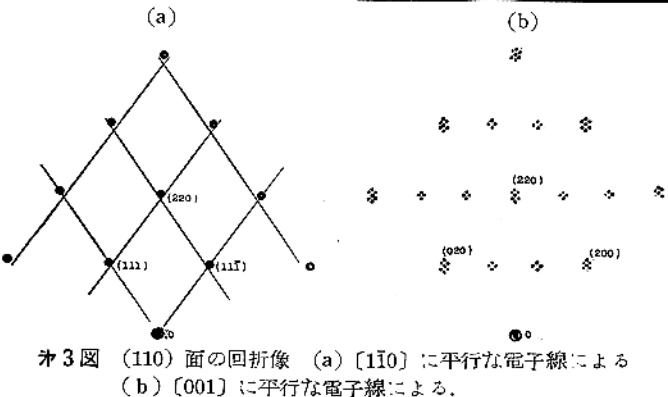
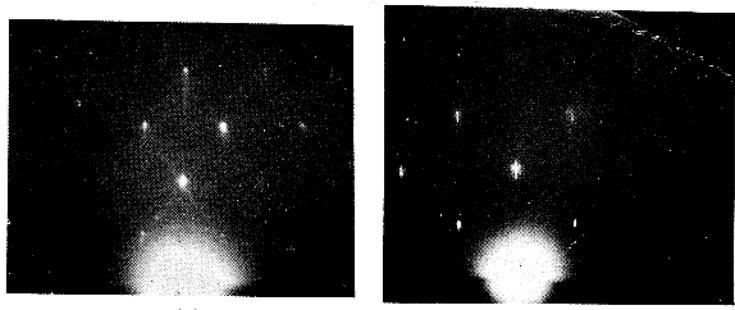
もので、(Pashley(1951)) その‘とげ’の方向は試料表面の突起の facet に垂直であると考えられる。見掛上 (111) 網平面に平行な試料面では電子線が[211]に平行な時‘とげ’は[120], [102] 方向に伸びており、電子線が[110]に平行な時は[111], [113] 方向に伸びておる。

550°C以上で酸素ガス中で熱処理した銀の表面の電子回折写真は第1図の如く銀の斑点像に重なって shadow edge に垂直に長く伸びた streaks のみからなる回折像を示す。

銀の回折像の斑点は[211]-方位では[102], [120]の他に更に[315], [351]方向に伸びた‘とげ’を持ち、[110]-方位では[111]の‘とげ’はきえて[113]方向の‘とげ’が残る。且斑点は常に shadow edge に垂直に伸びる。一方 shadow edge に垂直に長く伸びる streak pattern は(111)面に平行に生成された二次元格子による回折像と考えられる。この二次元格子の並進周期は[211]-方位, [110]-方位共に銀のそれの3(1+0.04)倍であり、ほぼ3倍に等しいと云うことは興味あることである。二次元格子の逆格子は逆格子点がすべて無限に長く直線になったものと考えれば銀の逆格子点と二次元格子のそれとの関係は第2図の如くなる。

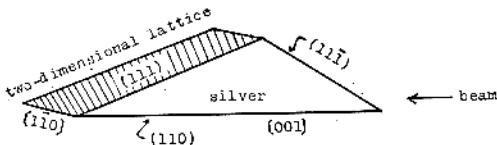
(ii) (110)面 この場合濃硝酸で前処理した銀面の電子回折写真は各斑点が[110]-方位では[113], [113]方向, [001]-方位では[110], [100], [010]方向に伸びた‘とげ’を持つ回折像を与える。

酸素中で加熱した試料の(110)面の回折像は第3図に



第3図 (110)面の回折像 (a) [110]に平行な電子線による  
(b) [001]に平行な電子線による。

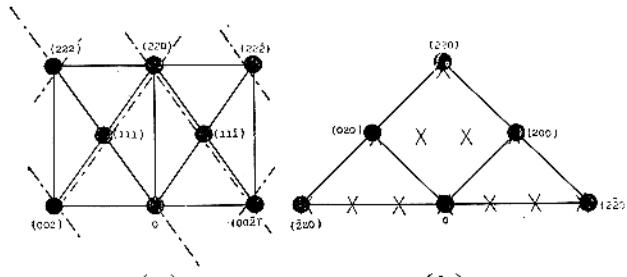
示されている。すなわち [110] 方位においては shadow edge に垂直によく伸び、かつ微かに [111], [111] 方向にも伸びた斑点からなる銀の廻折像と同時に、[111] 及び [111] 軸に平行な長い streaks のみからなる廻折像が重なって現れている。この後者は丁度 (i) における二次元格子の廻折像に完全に対応するものでしかもこの二次元格子は共に {111} 網平面に平行のみ出来ると云うことは注目に値する。この [110] 方位の電子廻折像に対応して [001] 方位における廻折像は興味ある微細構造を持っていることがわかる。すなわち各斑点はいずれも 6 個の satellite を持ち、これ等の対応する satellite の主斑点からの距離はいずれの斑点についても等しい。これ等の satellite の現れる原因は refraction (例えば Miyake (1938)) や、いわゆる 'Stachel' (Laue, (1936a, 1936b)) によっては説明され得ない。この場合 (111), (111) なる指標をもつ facet は第 4 図における如く電子線の入射面に垂直且電子線に対して斜になっている。(他の (111) 面、(111) 面は見掛けの試料面に垂直であるから表面に現れる機会は少い) 従ってこの (111), (111) 面に



第4図 第3図(a)の説明図 銀結晶からの  
回折線は(111) facet 上にできた二  
次元格子によりふたたび回折される。

前述の如き二次元格子の層が出来て居れば、一度銀で廻折された電子線はその各々が入射線としてさらにこの二次元格子により廻折を受ける。しかしてこの二次元格子による廻折は第5図の(a), (b)によって説明されよう。第5図(a), (b)は逆格子空間のそれぞれ[110]軸, [001]軸に垂直な面を紙面に平行に図示したものである。

(111), (111)面の二つの面に二次元格子層が出来ているとすれば、第5図(a)によって明に第3図の(a)は説



(a) (b)  
図5図 銀の逆格子と二次元格子の逆格子との関係  
(記号は第2図に同じ)

明される。また入射線が[001]方位に平行の場合の如く銀によって一度廻折された電子線がさらに各々二次元格子層に入射するため再び廻折されるとすれば銀の各廻折点を入射点とした二次元格子の廻折像がすべて同時に現れことになる。従ってこの場合第5図(b)の原点Oをすべての他の銀の逆格子点に移した時の二次元格子に対応する点の位置を全部第5図(b)に書き込めば、第3図(b)は明に説明がつく。

(iii) (001)面 硝酸で前処理した銀の(001)面の電子回折像は電子線が[110]方位に平行な時は[115], [115]方向に, また[100]方位に平行な時は[013], [013]方向に伸びた‘とげ’を持つ.

酸素中で加熱した銀の(001)面の廻折像は第6図に示される。銀の各廻折点は shadow edge に垂直な方向の streak (refraction effect による) で結ばれると共に、[110] 方位では  $\langle\bar{1}\bar{1}5\rangle$ ,  $\langle\bar{1}1\bar{5}\rangle$  方向に, [100] 方位

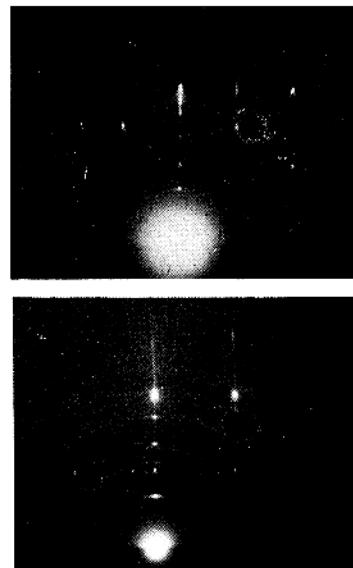


図 6 (001) 面の回折像, (a) [110] に平行, (b) [100] に平行

では  $[01\bar{3}]$ ,  $[0\bar{1}3]$ ,  $[02\bar{3}]$ ,  $[0\bar{2}3]$  方向に伸びた‘とげ’を持つ。

また diffuse な菊池線と、各反射点を shadow edge に垂直な方向に結んで居る streak との交りは異常に強い強度を持つ。

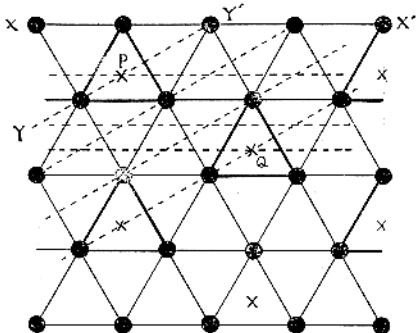
しかし (i), (ii) に見られた様な二次元格子層による廻折像は見られない。これは {111} なる指標をもつ綱平面はこの場合表面と大きな角度をなしている ((ii) の場合この角度は約  $35^\circ$  なるに対して (iii) の場合は約

55°) が表面に現れる機会が少いからであろう。なお写真には extra spots が現れて居るがこゝではふれないとすることにする。

### III. 討論

硝酸でエッチした銀の回折点は‘とげ’を持つがその銀を更に酸素中で加熱した場合の回折点もやはり‘とげ’を持つ。この‘とげ’は硝酸でエッチしたのみの場合よりも一般に shadow edge に垂直な方向に近づく傾向がある。すなわち表面は見掛けの表面に平行に近づくことを示す。この事は三輪、渡辺、紀本(1953)による表面平滑度の測定によっても知られる。

われわれがこの実験においてまず興味を引いた結果は(111)面に成長する二次元格子の層である。この二次元格子層の並進周期は銀のそれのはゞ3倍に等しい。今この二次元格子層は銀の(111)面に酸素原子が入り込んだ層であると仮定する。しかる時並進周期と合致する酸素の銀格子における位置は第7図の如く考えられるだろう。すなわちこの図は銀の(111)網平面の最外部の層を現わし、黒点は銀原子の位置を示す。こゝで XX' 方向



第7図 銀の(111)面の表面における酸素原子の推定位置  
●紙面にある銀原子の位置、×酸素原子の位置(この原子網平面は銀のそれよりわずか上か下にある)

すなわち [110] 方向) および YY' 方向(すなわち [211] 方向) にそれぞれ垂直な方向の銀の網平面の周期は点線で示した如くなる。従ってもし一つの酸素が例えば図の P の如き位置に入り込めば並進周期に合致する為には XX' に垂直な方向、YY' に垂直な方向、共に P から数えて三番目の点線上に来て始めて他の酸素が入り得る。その結果周期の交点 Q の位置に他の一つの酸素が入り得ることになる。かくして二次元格子層の原子配置は図に示されたようになる。

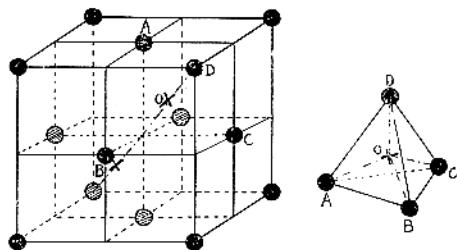
次に酸素原子の入り込むことによる銀格子の膨脹を考える。銀の通常の酸化物たる  $\text{Ag}_2\text{O}$  の結晶は等軸晶系

で空間群  $O_h^4 - Pn3m$  に属し、酸素と銀の位置は

$$\text{O} : (2a) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{Ag} : (4b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$$

である。格子定数は  $4.72\text{\AA}$  であり、原子間距離は通常のイオン半径の和でなく、中性原子の半径の和になって居る(Wyckoff (1931))。そこで  $\text{Ag}_2\text{O}$  の結晶の原子の配置は第8図の如く書きることが出来る。第8図の(b)において中心に酸素が入っていない場合、すなわち銀の結晶の場合中心 O から各端 A, B, C, までの距離は  $1.77\text{\AA}$  であるから中心に酸素が入る時(銀と酸素の中性原子半径は



第8図 通常の酸化銀  $\text{Ag}_2\text{O}$  の結晶格子

●Ag, ×O

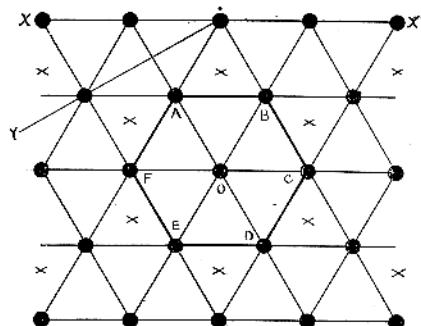
それぞれ  $1.44\text{\AA}$ ,  $0.6\text{\AA}$ )

$$(1.44+0.6)-1.77=0.27\text{\AA}$$

だけ膨脹しなければならぬ。従って膨脹の割合は  $0.27/1.77$  であるから

$$\text{Ag}_2\text{O} \text{ の格子定数 } = 4.08 \left( 1 + \frac{0.27}{1.77} \right) = 4.71\text{\AA}$$

これは実際の  $\text{Ag}_2\text{O}$  の格子定数  $4.72\text{\AA}$  とはゞ一一致する。すなわち四面体 ABCD は酸素一個が入ると  $0.27/1.77$  だけその棱が伸びる。しかして第9図に示された  $\text{Ag}_2\text{O}$  の(111)面の原子配置においては酸素を含んだ為に三角形が膨脹すれば、それについて図の六角形 ABCDEF も同じ割合で膨脹し、従って OA, OB, …, OF



第9図  $\text{Ag}_2\text{O}$  結晶の(111)面における原子配列

●紙面にある Ag, ×紙面のすぐ傍にある O 原子

は必然的に伸びる。すなわちこの場合は全部の三角形の辺が一様に伸びることになる。しかるに第7図の場合は酸素を含んだ三角形の三辺（太線で囲んだもの）が膨脹しても、他の辺は伸びない。従ってこの場合は酸素原子による銀格子の伸びは前者に比して約 $\frac{1}{3}$ であると考えられよう。従って二次元格子層のXX'またはYY'方向における並進周期は銀のそれに対して

$$\frac{1}{3} \times \frac{0.27}{1.77} \approx 0.05 \text{倍}$$

だけ増加するであろう。この値は観測値の0.04に極めて近い値となる。

#### IV. 結 論

酸素中で銀を $550^{\circ}\text{C}$ 以上に熱した場合銀の(111)網平面に平行に二次元格子層が出来ることが電子回折により観察されるが、この二次元格子層は酸素が第7図の如き位置に入り込んだ層と考えると並進周期が実測値とよく一致する。またこれはChalmers, King and Shuttleworthの酸素中に於ける銀の thermal etching の考察とも一致する。しかしこの様な二次元格子層に対する推察が真に正しいものであるかどうかについてはなお將

(30頁よりつづく)

の門下、この町にあるモーリツ国営鉱山中央研究所に勤務している。夕食後数人の友人を加えて茶話会をしていくと、ラヂオで九州地方大水害の報せの由驚く、オランダはこの年の二月數十年來の大水害を経験しているので非常に同情して下さる。

29日、モーリツ鉱山中央研究所を見学する。この研究所は最近設立されたもので、素ばらしい設備と立派な職員を誇り、物理化学部長はJ. H. de Boer博士である。主として石炭に関する研究所であるが既に、水素の活性化、触媒のX線的研究、高圧反応等基礎的研究もよく行われている。

所長 Berkhoff博士から2ヶ月程前に東京の石炭総合研究所の浅井氏が訪問された由きく、又 Westrik博士から東大赤松教授の研究、Twietiering氏から東北大瀬口博士の研究について質問をうける。総じてベルギーでは Prigogine, De Keyser両博士を除いては一向に日本のい研究に対する質問もなく、殆んど無関心といつてもよ態度であったが、オランダに一歩入ると教授ばかりではなく若い研究者から日本の研究についていろいろの質問をうけ、深い関心を示しているのが見受けられる。

ここからアントホーフエンまでは汽車で僅か一時間半たらずの距離である。駅にBraun博士の出迎えをうけて Philips の研究所を訪ねる。Braun博士、Rieck博士

來の研究に待たねばならないと思う。

終りに本研究に終始御指導御鞭撻を賜った東京教育大学三輪光雄教授並びに種々御討論下さった大阪工業技術試験所岩田稔博士、東京教育大学紀本静男氏に厚く御礼申し上げる。又本研究の費用の一部は文部省科学研究所費によるものであることを附記して感謝の意を表す。

#### 文 獻

- Chalmers, V., King, R. & Schuttleworth, R. (1948)  
*Proc. Roy. Soc. A*193, 465  
 Chalmers, V., King, R. & Schuttleworth, R. (1946)  
*Nature* 158, 482  
 Laue, M.v. (1936a). *Ann. d. Phys.* 26, 55  
 Laue, M.v. (1936b). *Ann. d. Phys.* 29, 211  
 Leroux, J. A. A. & Raub, E. (1930). *Z. anorg. u. allg. Chem.* 188, 205  
 Miyake, S. (1938). *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo.* 34, 565  
 三輪、渡辺、紀本 (1953) *応用物理* 22, 78  
 Pashley, D.W. (1951). *Proc. Phys. Soc. A*64, 1113.  
 Wyckoff R.W.G. (1931) *The Structure of Crystals.* N. Y.: Chem. Cata. Co.

士がX線結晶学に関する研究をやって居り、主として金属再結晶、鱗灰石系螢光体、磁性物質等についての研究をきく。続いて電子顕微鏡の部で最近完成された新型製品の説明あり、“これは只今倫敦に居るWyckoff博士の研究室に納入した。Wyckoff博士は電子顕微鏡の使用の面で第一人者であることは御承知のことと思うが、今までRCAの製品のみを使用されていた。この度Philipsの製品を購入されたことはいかにこの新製品が優秀であるかの証拠である”云々と云う。

30日、午前再び Philips 研究所訪問、強誘電体研究室では Santen博士は生憎旅行中で Haven博士の説明をきく。KCl-NaCl混晶の絶縁破壊の研究は阪大で吹田教授の研究と同一の線のものである。螢光材料の部では特に鱗灰石系材料についての研究を見せて頂く。午後の汽車でアムステルダムに向う。

アムステルダムで旧友 J. L. de Vries博士に一年振りで再会する。丁度学生の試験最中で駆迫来れなかつたと詫びられる。Mac Gillavry教授からいろいろ目下の研究の話をきく。ビタミンA酸及びその誘導体、トロボノル、酸性硫酸カリウム等の外、International Tableの仕事も引受けられ、非常に率直で、まとまらなかつたいくつかの例もきかてくれる。de Vries博士が、まとまつた立派な研究だけでなしに、これこれしかじかのものはこれこれの方法でやつてもまとまなかつたと

云う論文も発表すべきではないかと云う、つまり、一つの物質について同一の方法での無駄なくくり返しをなくしようと云う提案である。酸性硫酸カリウムは塩野君のやっているものであるから早速に仁田先生へお知らせする。実験室はX線装置が二台、マイセンベルグカメラが一台、外に回転結晶写真器が2台使用中で、古い器械は全部硝子戸棚に入れてある。結晶構造が決定すると全部見事なモデルを作り上げる。又解析の過程で、作り上げたモデルに平行光線を送って、原子球の影がFourier图形と致するかどうかを検討しているのは有効だと思う。光源は簡単な抛物体鏡で約3メートルの距離で側面と、天井からと2個用いて居る。早目に辞して de Vries 博士の止宿先 Th. J. Stomps 教授宅に旅装を解く。de Vries 博士は有名な植物学者 Hugo de Vries 教授の孫であり、Stomps 老教授（目下引退している）はその高弟で、その理由で Stomps 教授の家族の一員として遇されている様である。夕食後、Stomps 教授から de Vries 博士を慕って来られた日本の植物学者の話を聞く。

7月1日、de Vries 博士が忙しいので同じ研究室の Loopstra 氏がデルフトへ案内して下さる。この工科大学の Burgers 教授は物理化学の教授であるが研究は金属に関するもの、以前 Philips の研究所に居られて、数年前からこちらへ移られた由。金属、合金の変態特にマルテンサイト変態及び再結晶の問題に専念して居られる。任意の結晶面をもった単結晶を作る方法も見せて頂いたが原理的には藤原武夫博士の方法と同一のようである。研究設備の外教育用の装置も備えている。例えれば結晶による電子線写真の説明模型には、回転軸に平行に立てた金属線に直径 1cm 程度の球を一定の間隔で列べて逆格子模型を作り、側方から軸に垂直なスリットを通して平面状の光（回折球の表面に相当する）を送り、それに照射された球のみが反射して光り単結晶による電子線回折写真に相当するものを与える。全体を回転すれば回転結晶写真となり、光の巾を狭くして回転すると纖維图形が得られる。実に美事なものである。夕方ハーグに下車してこの海岸で夕食を取り、おそらくアムステルダムに帰宿する。

2日、午前アムステルダム大学の無機物理化学教室を再び訪ね Ketelaar 教授の研究室を見学する。教授は生憎留守で助手の人から  $\text{AlCl}_3$  の附加化合物の吸収スペクトルに関する研究を聞く。午後は de Vries 博士が市内を案内して下さる。丁度夏の祭典で運河は賑に装飾されてある。夕景 Stomps 教授が故 de Vries 博士の植物園、研究室を案内して下さる。研究室の傍には大正13年東京植物学会が故博士に送った名誉会員証がかかげてあり、裏面に篠原博士の鉛筆での註がついている。

3日、de Vries 博士がわざわざユトレヒト迄同行して下さる。この大学の結晶化学研究室は本年2月に現在の場所に移転の由。研究室は実に清掃がよく行き届き、ここも研究設備の外に教育用のいろいろの設備が行き届いている。Bijvoet 教授より活性酒石酸の絶対構造についての話を承る。その他ストリキニーネ、ガメキサン、ロイセミン等の研究も猶づけている。Bijvoet 教授から北大松原教授の散漫散乱の論文が非常に重要であるのに拘らず、日本語で書かれたため完全に了解できないのは残念である由、又 Structure Reports については殊に日本語で書かれた論文を洩れなく送って貰きたい旨の御希望があった。午後市内見物の後グロニンゲンに向う。

グロニンゲンの駅には Perdok 博士が令息 Diedrik 君と共に待って居られた。ほゞ一年振りの再会である。夕は夫人の心尽しのオランダ料理を頂きながら夜のふけるのも忘れて、アメリカ生活の思い出、その後の State College の様子について語り合う。

4日、午前鉱物学教室、化学教室を訪問する。鉱物学教室では  $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_3$  の構造解析 (Hoogsteen) 及び結晶構造と結晶形態の関係 (Hartman) についての研究を聞く。鉱物学教室の隣りは物理学教室で30年前仁田勇先生の留学されたところ。化学教室では Backer 教授にお目にかかる。柔粘性結晶についてお話しする。午後は Perdok 夫妻と近郊ハーレムに自転車で行き、夕は小生の手前ですき焼をする。

5日前再び Perdok 夫妻と自転車旅行をなし、午後別れを告げてグロニンゲンを出発、バスで内海にかけられた陸橋を通りアルクマールに到着、電車に乘換えてアムステルダム再び Stomps 教授宅に一泊す。

6日、10:00 a.m. de Vries 博士と別れを惜しんでアムステルダム空港を出発倫敦へ向う。

8月15日 今月始めより懸念されていたフランス官業労働組合と政府の交渉は決裂して去る10日から全国的大ストライキに入っている。今朝迄に無事交渉解決を唯一の望みにして、昨夜ブレーメン発巴里行の国際列車に乗車したが、列車は巴里迄行かないことがわかつてリエージュで下車する。ここから2ヶ月前に通った道を逆行してプラッセル、ガンを経て、ブリュージュ着。ここは町全体が中世紀の建物を原形のまゝ保存されている。ノートルダム寺院の附近は各地からの善男善女で賑わっているが、曲りくねった人通りの少い裏街の路地先で老婆のレース作り手編を見つけたのも思わず取扱である。16日正午過ぎオステンドからドーヴィアに向う。

# パンチトカード統計機による氣体電子廻折の計算\*

東大理工学部化学教室 森野米三, 杉津耕三

(昭和28年7月7日受理)

## I 緒 言

氣体電子廻折の解析にともなう計算は、しばしば研究時間の大半を費すほど煩雑であったが、Shaffer等(1946)が IBM 式統計機をこの計算に応用して以来、米国では大部分の研究がこの機械を使用して行われるようになつた。

この計算に統計機を応用した成果は、

(a) 計算時間が著しく短縮され、また手数も省略された。

(b) 計算が機械的に行われるために、誤算がほとんど起らなくなった。

等の点であるが、その上に、計算が迅速でしかも容易になったために、

(c) 解析が極めて厳密に行われるようになった<sup>2)</sup>。

(d) 構造が複雑で、今まで解析の出来なかった化合物でも、研究が出来るようになった。

(e) 動径分布曲線を有効に使うことが可能になった。(例えば Karle & Karle(1950)).

等の点で、研究の方法自体にも劃期的な進歩をもたらした。

我が国では、今までこの方面的計算に統計機を使用する機会がなかったが、厚生省統計調査部の好意によつて、統計機を利用する便宜が与えられたので、我々もこの機械による計算が出来ることになった。

いまでもなく、この計算には多数のカードが必要である。Shaffer等(1946)は約338,000枚のカードを使用しているが、かりに我々も同じ方式を用いるとすれば、カードの費用のみで50万円を超え、経済的な条件が到底

これを許さない。そのため、カードの枚数を最少限にとどめ、しかも要求される精度を満足させることは、企画にあたって我々のもっとも苦心を払つた点であった。我々は解析に必要な計算が約4万枚のカードで出来るように設計してカードを作製した。その後、このカードを使用して行われた構造解析の計算は、化合物にしてすでに10種以上に及んでいる<sup>3)</sup>。

## II 計算の方法

氣体電子廻折法による構造解析には、理論強度曲線の計算が必要である<sup>4)</sup>。

$$I(q) = \sum_{ij} (Z_i Z_j / r_{ij}) \sin((\pi/10)r_{ij}q) \quad (1)$$

$$= \sum_r A(r) \sin((\pi/10)rq), \quad (1')$$

$$q = (40/\lambda) \sin(\theta/2). \quad (2)$$

ここで、 $Z_i, Z_j$  はそれぞれ分子内の第  $i$  番、第  $j$  番の原子の原子番号、 $r_{ij}$  はその原子間隔、 $\theta$  は電子線の廻折角、 $\lambda$  は電子線の波長 (A) を表わす。

総和は我々の解析する化合物では、数項乃至數十項よりなる。 $r$  は通常 5A より小さく、複雑な分子でも 10A を超えることは稀である。

散乱因子  $A$  には、相対的な値を用いるのが普通であつて、近似的に 100 以下の整数値を与えることが多い。実測される強度曲線は  $q =$  約 100 に及ぶので、理論曲線も  $q = 100$  或はそれ以上までを計算しなければならない。我々は差当つて、計算の範囲を次のように限定した。(  $r$  及び  $q$  の範囲に、なお不十分な点も存在するので、今後に事情の許す限り増補する予定である。 )

$$\text{原子間隔 } r: 0.01\text{A} \leq r \leq 5.00\text{A}, \Delta r = 0.01\text{A}. \quad (3)$$

\* 昭和27年4月4日日本化学会第5年会にて報告  
1) 森野米三, 理論化学の進歩, 第1輯,(共立出版社), P 146, (1949).

- 2) 例えば統計機を使用しなかつた研究。(プロビレン・ブロマイドの構造決定, Schomaker & Stevenson (1940) では、わずかに 8 本の理論強度曲線計算したのみであった。これに対して最近の研究。(ペーフルオロブチソール 2 の構造決定, Sheehan & Schomaker (1952))においては統計機を使用して実に約 175 本の理論強度曲線を計算し、精密な構造解析を行つている。

3) 例えば、アセチルクロライドの分子構造の決定。森野, 杉津, 岩崎, 荒川, 高橋(1954).

- 4) 動径分布曲線の計算については後に述べる。  
なお厳密にいえば、熱振動による温度因子が (1) 式に加わらなければならぬ。温度因子を加えた計算を統計機で行うには、一原子対に対して数項の原子間隔を用い、その各々に適当な因子  $A$  を与えて総和する。(Schaffer 等 (1946) 及び Jones & Schomaker (1951)) 総和の項数は若干多くなるが、計算法自体には本質的な変化がない。

散乱因子  $A$ :  $1 \leq A \leq 99$ ,  $\Delta A=1$ . (4)

$q$ :  $0 \leq q \leq 99$ ,<sup>1)</sup>  $\Delta q=1$ . (5)

統計機で(1')式の計算を行うためには、範囲内のすべての原子間隔  $r$  に対して、

$$A(r) \sin\left(\frac{\pi}{10}rq\right)$$

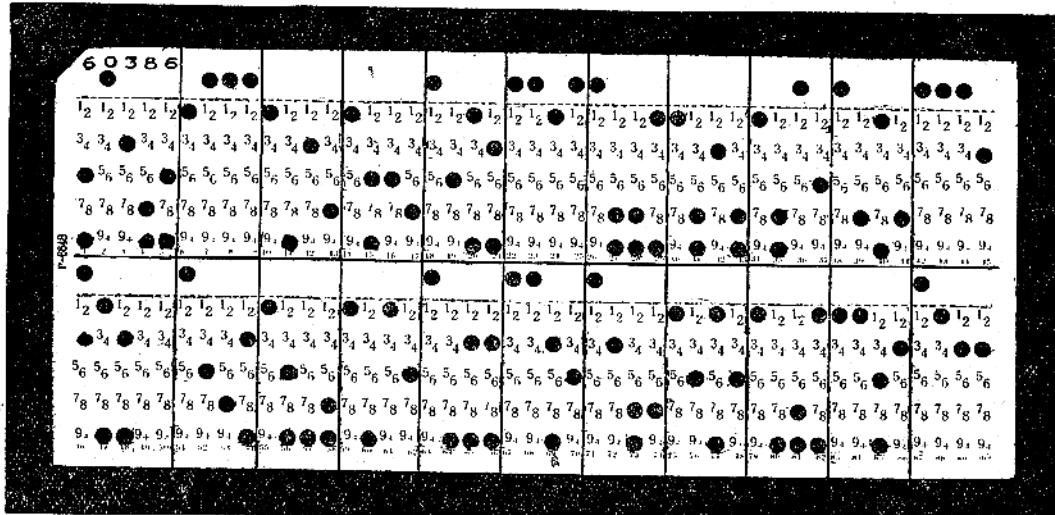
の数値を記載したカードを予め作製し、計算に必要なカードをその中から選んで、機械的に加算を行えばよい<sup>2)</sup>。我々の使用する Remington Rand 式統計機では、4 柄の数の加算を 10 組ずつ同時に、しかも独立に行なうことが出来る。例えば、 $q=0, q=1, \dots, q=9$  に対する  $I(q)$  は同時に計算される。以下  $q=10 \sim 19, q=20 \sim 29, \dots$  に対する  $I(q)$  もそれぞれ同時に計算される。したがって 1

本の強度曲線  $I(q)$  ( $q=0 \sim 99$ ) は、自動的に連続した 10 回の加算操作によって完成されるのである。

## II カードの作成

我々は Remington の 90 欄カードを使用した<sup>3)</sup>。このカードは、第 1 図に示したように 45 欄ずつ上下に分かれている。我々は左端の上下 5 欄ずつを designation<sup>4)</sup>のために残し、他の上下 40 欄ずつに、以下の方法によって数値を穿孔することにした、

(a)  $A \sin\left(\frac{\pi}{10}rq\right)$  の数値は、正の場合と負の場合とがある。Shaffer 等は負の数値に対して x-punch を記し、機械的に減算を行なわせたが、我々は機械操作のいたずらな複雑化を避けるために加算のみに限定し、



穿孔された 数字の意味	designation					$10^4 \sin\left(\frac{\pi}{10}3.86q\right)$														
	A	q	r			q=0				q=1				q=9						
カードの欄	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	41	42	43	44	45	
数 字	6	0	3	8	6	1	0	0	0	1	9	3	7	1		7	0	0	0	3
穿孔された 数字の意味	designation					$10^4 \sin\left(\frac{\pi}{10}3.86q\right)$														
	空欄					q=10				q=11				q=19						
カードの欄	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59		86	87	88	89	90
数 字	E	2	4			0	5	7	4	1	6	9	8	1		3	0	1	3	3

第 1 図 計算用カードと、その説明（原子間隔  $r=3.86A$ 、散乱因子  $A=10$ 、 $q=0 \sim 19$  のカードを示す）

- 1)  $q=0$  を含めたのは、後述の理由による。
- 2) a 清水辰次郎，“統計機数値計算法”(東海書房), p. 106. (1951) (ただし I. B. M. 式統計機によるもの).
- b. R. S. Casey. and J. W. Perry, “Punched Cards. Their Applications to Science and Industry.” Reinhold publishing Corp. New York. (1951)

- 3) 数値は穿孔によってカードに記載される。上下各欄はそれぞれ 6 段に分け、そのいずれか 1 段のみに穿孔すれば、上から順に 0, 1, 3, 5, 7, 9 の数字を表わす。2, 4, 6, 8 を表わすには、それぞれ 1, 3, 5, 7 と 9 とに同時に穿孔する。
- 4) カードを選び、分類し、あるいは適当な計算を行なわせるためには、そのカードに穿孔された数値の意味を、そのカード自身の中に指示しておかなければならぬ。この指示を designation と呼ぶ。

$A [1 + \sin((\pi/10)rq)]$  の数値を穿孔することにした。したがって加算の結果は、すべての  $q$  に対して一様に、( $\Sigma A$  だけ) (1') 式の  $I(q)$  より大きくなる。しかし座標原点を移動すれば、本質的に同等である。 $q=0$  の場合の数値を穿孔するのは、この原点を与えるためである。

(b)  $A$  の値は 1 より 99 までの正の整数に限り、負のカードは作らないことにした。これを表わすために、各々の原子間隔  $r$  に対して、 $A=50$  (1組), 10 (4組), 5 (1組), 1 (4組)、合計 10組のカードを作った。(例えれば加算の項に、 $r=1.23A$ ,  $A=76$  が含まれているとすれば、 $r=1.23A$ ,  $A=50$  のカード,  $A=10$  のカード 2組  $A=5$ ,  $A=1$  のカードの合計 5組のカードを選んで加算すればよい)。 $A=10$  と  $A=1$  のカードを 4組ずつ作るのは計算と穿孔との手数を省くためである<sup>10)</sup>。Shaffer 等は  $A$  を 200 までの正負の整数として、100 より 1 までの 22種類を使用しているが、我々の方法は 4種類 10組を使用することによって、カード数を半分以下に減じた。 $(A$  を 3 桁まで計算する必要があれば、最後の 1 桁のみを別に計算した後、1 桁落して加算すればよい。しかし通常は 2 桁の計算で十分であって、現在までにこのような必要を生じたことはまれであった。)

(c) 穿孔する数値は、有効数字 4桁までを与えることにした。1枚のカードには 80 個の数字を穿孔することが出来るので、1枚に 20 個の数値を穿孔することになる。したがって  $q=0$  より順々に穿孔して、 $q=99$  までに 5枚を要する。Shaffer 等は 6 桁の数値を  $q=144$  まで 12枚に穿孔しているので、我々はこの点のみでも、枚数を約 3 分の 1 に減ずることが出来た。

(d) カードに穿孔する数値は、以下の計算によって求めた。まず  $A=100$  の数値を、すべての  $r$  に対して計算し、それを基準とした<sup>2)</sup>。次に  $A=50, 10, 5, 1$  の数値は、それを 2 で割る計算と、10 で割る計算とによって、 $q$  の順に 4 桁に計算し、数表を作製した<sup>3)</sup>。計算及び検算には、三角函数の周期性を利用した。

(e) 数値の計算を完了した後、その数表は基準にし

- 1) 同一カードを 2組以上作製する場合には、個々に穿孔する必要がない。複写穿孔機によつて複製出来る。(e) 参照。
- 2) 三角函数の数値は林桂一“円及び双曲線函数表”(岩波書店)(1941)に記載されたものを用いた。
- 3) 穿孔の便宜のため、特殊のシートを用いた。数値は小数点以下第 2 位まで記載したことになる。例えは、9.15という数値は (0915) と記載し、100.00となる場合には (9999) と記載した。また、端数はすべて切捨てた。

てカードを作製した。まず mother card として、 $A=50, 10, 5, 1$  のカードを各々 1組ずつ穿孔し<sup>4)</sup>、次にそのカードより、 $A=50, A=5$  のカードをそれぞれ 1組<sup>5)</sup>、 $A=10, A=1$  のカードをそれぞれ 4組複製した<sup>6)</sup>。カードを長期間使用した場合の損傷を考えて、mother card は平常使用せずに保存し、必要に応じて新カードを補充する目的にのみ使用する)。

(f) カードの左端に、designation として次の標識を穿孔した<sup>7)</sup>。(第 1 図)

第 1 欄:  $A$  の種類、 $A=1$  のカードに 2,  $A=5$  のカードに 4,  $A=10$  に 6,  $A=50$  に 8 と穿孔した<sup>7)</sup>。

第 2 欄:  $q$  の範囲、(serial number)。 $q=0$  より始まるカードに 0,  $q=20, 40, 60, 80$  より始まるカードにそれぞれ 2, 4, 6, 8 と穿孔した。

第 3, 4, 5 欄:  $r$ 、例えは、 $r=1.76A$  のカードはすべて、第 3, 4, 5 欄にそれぞれ 1, 7, 6 と穿孔した。

第 46 欄(下欄の左端): 他の目的に使用するカードと区別するために、すべてのカードに E と穿孔した<sup>8)</sup>。

第 47 欄: mother card はすべて 0、それより複製した計算用カードにはすべて 2 と穿孔して区別をえた。

第 48 欄: group の種類、 $A=10$  及び  $A=1$  のカードは、全く等しいカードを 4組ずつ複製したため<sup>9)</sup>、それらを互いに区別する必要上、第 48 欄にそれぞれ 2, 4, 6, 8 と穿孔した。

第 49, 50 欄: いずれも予備のために空欄とした。

(g) 穿孔されたカードは、木箱に收め、使用の便宜を考えて、それらを次のように分類した。

(1) 第 5 欄(原子間隔の小数第 2 位)の等しいカードを、同じ箱に原子間隔の順に收める<sup>10)</sup>。

(2) 一箇所に集められた原子間隔  $r$  のカードを、更に散乱因子  $A$  及び group の順に收める。

(3) したがって、 $r, A$  及び group が等しく、serial number のみ異なる 5 枚のカードは、つねに 1組となる。

(4) 例えは、(第 5 欄 = 6) の箱には、まず  $r=0.06A$ , ( $A=1, 5, 10, 50$ ) のカード、次に  $0.16A$  のカード、…

4) Type-315 Automatic Verifier を使用して誤穿孔を避けた。

5) Type-310-1 Interfiling Reproducing Punch を使用した。

6) Gang Punch を利用した。

7) 2, 4, 6, 8 を用いたのは、カードの分類操作上の便宜による。

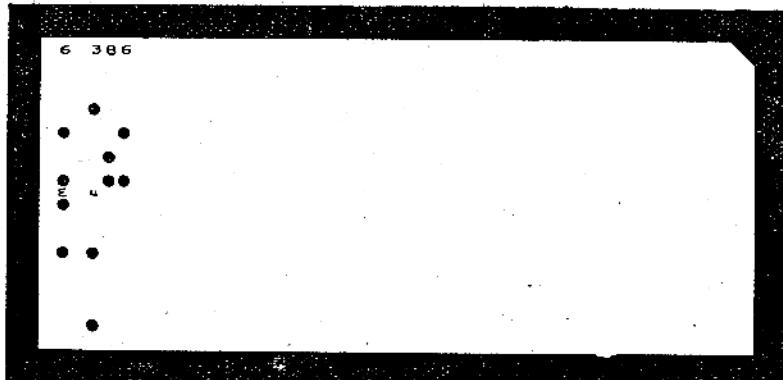
8) 0 と 3 とに同時に穿孔すると、アルファベットの E を表わす。(第 1 図)

9) その 1組を、かりに group と呼ぶ。

10) 勤径分布曲線を計算する際には、此の分類が便利である。

…4.96A のカードが、この順に収められている。

- (h) カードの整理と操作とを便利にするために, index card を作製して挿入した。index card は、カードの裏面に designation のみを穿孔したものである<sup>1)</sup> (第2図)



第2図. Index Card (第1図のカードに対応する)

(i) designation の欄のみには、穿孔された数字をカードに機械的に印刷した<sup>2)</sup>。(第1,2図)

(j) 作製したカードの枚数は次の通りである。

(i) mother card

原子間隔  $r$ : 0.01A, 0.02A, ..., 5.00A (500種)

散乱因子  $A$ : 50, 10, 5, 1. (4種)

以上のすべての組合せに対し, serial number の異なるカードをそれぞれ5枚ずつ作製したので, mother card の枚数は,  $500 \times 4 \times 5 = 10,000$ 枚である。

(2) 複製したカード。

mother card (散乱因子  $A$  が4種) を  $A$  10組に複製したため, 25,000枚である。

(3) index card

各々の原子間隔  $r$  に対して, 13枚ずつの index card を挿入したため, index card の枚数は  $500 \times 13 = 6,500$  枚である。

(4) 従ってカードの総枚数は 41,500枚である<sup>3)</sup>。

(k) カードの穿孔を終えた時, すべてのカードの数値を製表機によって印刷し, 誤算または誤穿孔のカード

- 1) カードの左上隅が突出し, また特殊の着色があるために, 目標となる。各々の group の前には黄色,  $A$  の前には緑色,  $r$  の前には赤色のカードを挿入した。
- 2) Type-312 Interpreter を使用した。カードの左上隅に記載された数字によって, カードの種類を一見して知ることが出来る。
- 3) Shaffer 等のカードの枚数(338,000枚)の約8分の1にあたる。

を探した上, 訂正再穿孔を行った。そのようなカードは総数の約0.5パーセントであった。

#### IV 計算に使用する機械

我々の計算には, 主に次の3種類の機械を使用している。

(a) 自動穿孔機 (Type 204-2 Numerical Punch)

新しいカードを作製する場合, または操作中に破損したカードを複製する場合に使用する。

(b) 分類集計機<sup>4)</sup> (Type-221 Automatic Counting Sorter)

計算に使用するカードを検査し, 加算の準備をする場合, または計算を終えたカードを整理する場合に使用する。

(c) 製表機<sup>5)</sup> (Type-3100  
Alphabetical Numerical Tabulator)

カードに穿孔した数値を加算し, 結果を数表として印刷する。操作の指示は, 主に wiring unit<sup>6)</sup> の配線によって行われる。通常の計算では, 第2欄 (serial number) の小計 (subtotal) を行う<sup>7)</sup>。カードに穿孔してある数値は20個であるが, 加算は10個ずつ同時に行うから, 加算を上欄と下欄との2回に分け, それぞれ上欄用, 及び下欄用の2個の wiring unit を使用する。印刷された数表には, 10個ずつ10回即ち100個の和が得られる。また, 上欄下欄の別<sup>8)</sup>, serial number の順序, 通したカードの枚数が数表に印刷される<sup>9)</sup>。アセチルブロマイ

4) 分類しようとする欄 (例えは第2欄) を指定してカードを通すと, 每分420枚の速さで第2欄に0, 1, ..., 9と穿孔されたカードをそれぞれ0, 1, ..., 9のcard pocket に分類し, それらの枚数と, その総計とを指示する。

5) 每分100枚の速さで加算する。個々のカードに穿孔された数値をすべて印刷することも可能である。(straight listing).

6) I.B.M.式の plugboard に相当する。

7) serial number の順に (第2欄 - 0, 2, 4, 6, 8) カードを重ねて製表機を通す。serial number が変る時に,(例えは 2 → 4) それまでの serial number (この例では, 2)に対する加算結果を印刷する。

8) 上欄の和には, U (upper part) 下欄の和には L (lower part) と印刷される。serial number は1, 2, 3, 4, 5と印刷される。

9) Wiring unit の配線は厚生省松永氏の設計による。Shaffer 等の行っている index field (通したカードの  $r$  と  $A$  を印刷するもの) は通常印刷しない。分類集計機による検査を行えば, 短時間で誤算を未然に防ぎ得るからである。

CH<sub>3</sub>COBr model B Feb. 8, 1953

#												
40700	67574	77698	6650547	U	1	44195	37007	24769	34714	45782	484397	
34785	47646	60249	6451247	U	2	56070	38311	21296	15588	24608	415697	
25593	36329	54337	6599247	U	3	01968	44275	23982	13596	17832	321937	
40311	34440	52568	3740447	U	4	45903	50859	46819	35492	25145	255767	
38942	38864	42761	4960047	U	5	54352	52668	44607	34771	28355	277307	
41794	32823	29462	3419147	L	1	42807	48435	46876	39289	31129	283397	
54233	54205	43537	3841847	L	2	31261	40012	49999	50976	40979	284327	
47330	55224	54956	4823847	L	3	40551	36172	36765	40883	44835	447177	
37520	53534	62359	5796547	L	4	44158	30917	26015	29774	36176	392367	
32223	38986	45654	5019347	L	5	50856	45988	37659	30216	28728	356247	

第3図 製表機による加算で得られた数表（アセチルプロマイドの強度曲線）第1表の説明参照。例えば最上欄第1項の40700は $q=0$ の項の計算結果が407.00であることを示す。

0	1	2	3	47	U	1	4	5	6	7	8	9
20	21	22	23	47	U	2	24	25	26	27	28	29
40	41	42	43	47	U	3	44	45	46	47	48	49
60	61	62	63	47	U	4	64	65	66	67	68	69
80	81	82	83	47	U	5	84	85	86	87	88	89
10	11	12	13	47	L	1	14	15	16	17	18	19
30	31	32	33	47	L	2	34	35	36	37	38	39
50	51	52	53	47	L	3	54	55	56	57	58	59
70	71	72	73	47	L	4	74	75	76	77	78	79
90	91	92	93	47	L	5	94	95	96	97	98	99
	a	b	c									

第1表 強度曲線の計算結果

例えば、0を書いた項に $q=0$ に対する計算結果が印刷される。

（以下同様）中央部aに通じたカードの枚数、bに上欄下欄の区別、

cにserial numberが印刷される。

ドについての一例を第3図に示した。また、その各項の内容は第1表に示した通りである。

## V 計算の操作

### (a) 検算表の作製

計算を始める前に、それに必要な原子間隔 $r$ と、その散乱因子 $A$ とを表にして、選ぶべきカードの種類と、その枚数とをあらかじめ記録する。（第2表）（カードを誤って選び、過不足がある場合、この表と対照する検査でそれを直ちに知ることが出来る。）

### (b) カードの準備

選び出したカードを分類集計機に通す。まず第2欄で分類すれば、index cardは無穿孔のポケットに落ちて外され、カードはserial numberに分類される。この際に、0, 2, 4, 6, 8のポケットに落ちたカードの枚数はすべて等しく、しかもあらかじめ作られた検算表の値と一致しなければならない。同様に、第1, 3, 4, 5欄で分類し、検算表と対照してカードの過不足を検査する。<sup>1)</sup>すべての検査を終了した後に、serial numberの順に重

ねて製表機に通す。

### (c) 加 算

製表機にwiring unitを挿入し、二三の指示を与えた後計算を開始する<sup>2)</sup>。加算は全く自動的に行われ、終了と同時に機械が停止する。wiring unitを交換し、再び同様の操作を行って加算を完了する。結果は第1表の様に印刷される。

### (d) カードの整理

計算を完了したカードを再び分類集計機に通し、第1, 48, 4, 3, 5欄の順に分類することによって、全く機械的に最初の状態に復することが出来る。その後にカードを箱の定位位置に收める<sup>3)</sup>。

### (e) 計算の所要時間

所要時間は計算の内容によって当然異なるが、通常約3時間で8本乃至10本の強度曲線を容易に計算することが出来る<sup>4)</sup>。1本の強度曲線を計算するに必要なカードの枚数は約200枚である。

- 1) 例えば、第1欄で分類した際に、8と穿孔されたカードが1枚多く、6と穿孔されたカードが1枚少いことを発見したとすれば、 $A=10$ の或るカードを選ぶべき所で、誤って $A=50$ のカードを選んだことが知れる。第3, 4, 5欄の分類で同様のことが起つたとすれば、或る原子間隔 $r$ のカードを誤って選んだことが知れる。たゞし、この検査によって、あらゆる種類の過不足が発見されるとは限らない。例えば、 $r=1.23A$ ,  $A=68$ ;  $r=2.34A$ ,  $A=68$ のカードを選ぶべき時に、誤って $r=1.33A$ ,  $A=68$ ;  $r=2.24A$ ,  $A=68$ のカードを選んだとすれば、この検査によって誤を発見することが出来ない。しかしながら誤が二重におかされる可能性は事実上極めて少ないので、検査としてはこれで十分である。
- 2) 例えば、第2欄の subtotal の計算を指示する。計算に先立って、一定の数値を穿孔した10枚のtest cardを通し、製表機に故障のないことを確認する。

(3), (4) は次頁へ

(A表)

原子対	$r$	A	50	10	5	1	計
C-H	1.09	19	0	1	1	4	6
C-O	1.22	36	0	3	1	1	5
C-C	1.50	22	0	2	0	2	4
C-Br	1.99	97	1	4	1	2	8
C-H	2.13	10	0	1	0	0	1
C-O	2.45	18	0	1	1	3	5
O-H	2.86	10	0	1	0	0	1
C-Br	2.90	67	1	1	1	2	5
O-Br	2.81	92	1	4	0	2	7
H-Br	3.40	36	0	3	1	1	5

(B表)

9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	計	分類する欄
0	15	0	105	0	30	0	85	0	0	235	第1欄
0	47	0	47	0	47	0	47	0	47	235	第2欄
0	0	0	0	0	25	95	115	0	235	第3欄	
65	40	0	0	20	50	0	25	5	30	235	第4欄
70	0	0	5	25	0	5	25	35	70	235	第5欄

カ2表 強度曲線計算カードの検算表  
(アセチルプロマイド ( $\text{CH}_3\text{COBr}$ ) モデル B)

A表は、計算に使うカードの種類と枚数を示す。例えば C-H 間隔  $r=1.09\text{A}$  に対して、 $A=19$  であって、この計算には、 $A=10$  (1組),  $A=5$  (1組),  $A=1$ , (4組), 合計6組のカードを使うことを示している。

B表は分類集計機でA表のカードを分類した時に、それぞれのカードがパケットに落ちるべきカード枚数を示す。例えば、第5欄の左端(9)の70という数字は、カードの第5欄( $r$ の小数第2位)の数字が9であるカード(即ち第5欄で分類した時に9のパケットに落ちるカード)が、 $r=1.09\text{A}$  (6組)と $r=1.99\text{A}$  (8組)の合計14組で、カード枚数が $14 \times 5 = 70$ 枚であることを示している。

## VI 動径分布曲線の計算

動径分布曲線は、次式の計算によって求められる。

$$f(r) = \sum I(q) \exp(-aq^2) \sin((\pi/10)qr) dq \quad (6)$$

$dq$  は通常1とする<sup>1)</sup>。従って、

$$f(r) = \sum A(q) \sin((\pi/10)qr) \quad (7)$$

と書くことが出来る。 (1')式との比較により、強度曲線

(前頁脚註のつづき)

- 3) 同一のカードを、引続く計算に使用する場合には、適宜の操作で能率をたかめる。
- 4) 従来の方法では、便利な数表が作られていて、それを用いて筆算によって計算したが、熟練者が强度曲線1本を計算するのに少くとも数時間要した。

の  $r$  と  $q$  との意味が逆になつたものであることが明らかであるから、以上のカードをそのまま使用して、同様の加算を行うことによって、この曲線を得ることが出来る。但し、 $(q/20)$  と  $20r$  とを、それぞれ強度曲線の  $r$ ,  $q$  と対応させる、したがつて計算の範囲は、

$$q : 0.2 \leq q \leq 100, \quad dq = 0.2, \quad (8)$$

$$(1 \leq q \leq 100, \quad dq = 1,) \quad (8')$$

$$r : 0A \leq r \leq 4.95A, \quad dr = 0.05A \quad (9)$$

となる。(8')式を用いれば、この計算は  $0.05\text{A}$  の整数倍の原子間隔のカードのみを使って強度曲線を計算する操作と同等である<sup>2)</sup>。ただ一つ異なる点は、 $A$  に正と負とが存在することである。我々は負の  $A$  に相当するカードを作製しなかつたので、正項の総和と負項の総和とを別々に計算し、後に算算によって差を求める方法を用いた。通常は、約1,500枚のカードを使用して約80項の加算を行い、約3時間で完了する。結果は第3表の如く印刷される。

測定された強度曲線の部分を区切って、動径分布曲線に対するそれらの個々の寄与を計算する場合には、適宜の位置によって<sup>4)</sup>、個々の寄与と全体の動径分布曲線とを同時に計算することが出来る<sup>5)</sup>。セクター気体電子廻折法の進歩とともにあって、正確な強度曲線を得るために、あるいは分子の原子間隔と、その熱振動による平均振幅とを決定するために、動径分布曲線の占める役割はさらに重要なものとなつた。(Karle & Karle (1952) 及び上田良二 (1953) その要點の一つと考えられる背景線の改良の計算も、この計算法によって極めて容易に行うことが出来る。我々はポリスチロール、(Ino, 1953) 四塩化炭素<sup>6)</sup>等の二、三の化合物の解析にこの方法を使用してそのことを確めた。

## VII 総括

気体電子廻折の計算を迅速に、しかも正確に行う目的

- 1) 我々はアセチルクロライド分子について、 $dq = 0.2, dq = 1$  として同一の動径分布曲線を計算し、差が無視出来ることを確めた。したがつて、少くともこれに類似した簡単な分子については、 $dq = 1$  として十分である。
- 2) 三角函数の周期性を利用すれば、 $10\text{A}$ までの計算が可能である。
- 3) 即ち、動径分布曲線の計算に使用するカードは、第5欄がすべて0または5である。
- 4) 部分毎に index card を挿み、subtotal と grand total とを計算する。
- 5) 反対に、理論強度曲線に対する部分的な寄与も同様の方法で計算することが出来る。
- 6) 森野、木村、岩崎、日化第6年会報告、(1953)

0.00	0.05	0.10	0.15	94	U	1	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
1.00	1.05	1.10	1.15	94	U	2	1.20	1.25	1.30	1.35	1.40	1.45
2.00	2.05	2.10	2.15	94	U	3	2.20	2.25	2.30	2.35	2.40	2.45
3.00	3.05	3.10	3.15	94	U	4	3.20	3.25	3.30	3.35	3.40	3.45
4.00	4.05	4.10	4.15	94	U	5	4.20	4.25	4.30	4.35	4.40	4.45
0.50	0.55	0.60	0.65	94	L	1	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95
1.50	1.55	1.60	1.65	94	L	2	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95
2.50	2.55	2.60	2.65	94	L	3	2.70	2.75	2.80	2.85	2.90	2.95
3.50	3.55	3.60	3.65	94	L	4	3.70	3.75	3.80	3.85	3.90	3.95
4.50	4.55	4.60	4.65	94	L	5	4.70	4.75	4.80	4.85	4.90	4.95

第3表 勤径分布曲線の計算結果

例えば、0.00と書いた項に  $r=0.00A$  に対する計算結果が印刷される。

(以下同様) 中央部 a に通したカードの枚数, b に上欄下欄の区別, c に serial number が印刷される。

測定された強度曲線の正の部分より寄与と負の部分よりの寄与とが別々に計算されるので、後に、対応する項の差を計算によって求める。

で、パンチトカード統計機を使用し、米国で行われている方法に比して約8分の1(約4万枚)のカードによって、十分な精度の計算を能率よく行う方法を考え、計算カードを作製した。

従来多くの時間と労力とを要した理論強度曲線及び勤径分布曲線の計算は、統計機の使用によって3分の1以下の時間で、誤算なく行い得るようになり、特にセクターフ法とともに各種の計算も容易に行い得るようになった。

終に種々の御尽力を賜った東京大学医学部の落合英二教授、カードの設計、作製と、統計機の操作に御指導と御協力を頂いた厚生省大臣官房統計調査部の曾田長宗元部長、角田厲作製表課長、松永実部員の諸氏に対し、謹んで感謝の意を表する。

#### 参考文献

- Ino, T. (1953). *J. Phys. Soc. Japan* 8, 92.  
 Jones, M. E. & Schomaker, V. (1951). *J. Chem. Phys.*, 19, 511.  
 例えば Karle, J. & Karle, I.L. (1950). *J. Chem. Phys.*, 18, 957.  
 Schaffer, P.A. Jr., Schomaker, V. & Pauling, L. (1946). *J. Chem. Phys.*, 14, 648, 659  
 Schomaker, & Stevenson, D. P. (1940). *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2423.  
 Sheehan, W. F. Jr. & Schomaker, V. (1952). *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4468  
 上田良二 (1953) 日本物理学会誌 8, 88.

ロンドン大学化学教授 Kathleen Lonsdale 博士は世界各地のフレンド奉仕団の招きでインド、オーストラリア、ニュージランド、カナダにおける平和促進の講演旅行の途次日本に立寄られ、下記の講演が開かれた外、平和問題や原子力問題に関する種々の懇談会に出席せられた。

(学術講演会及び討論会)

8月13日 東大理学部2号館講堂にて

結晶学における最近の進歩

—結晶における中性子線の廻折—

8月14日 東京工業大学にて

結晶学に関するシンポジウム

8月20日 大阪市アメリカ文化センター講堂にて

結晶学における最近の諸問題

(一般講演会)

8月26日 每日新聞東京本社講堂

科学と国際平和

8月19日 每日新聞大阪本社講堂

原子力と国際平和

## G. W. Brindley : X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals.

(イギリスの鉱物学会発行, 1951)

本書はイギリスの鉱物学会に附隨して、古くから有力な活動をしている粘土鉱物グループ (Clay Minerals Group) にて企図された最初のモノグラフである。内容はイギリスの G. W. Brindley を中心として、同じくイギリスの G. Brown, D. M. C. MacEwan, H. M. Richardson, K. Robinson, H. P. Rooksby, スコットランドの G. F. Walker, アメリカの W. F. Bradley, R. E. Grim, フランスの Mlle. S. Caillère, S. Henin の 10人の人の共著であり、全14章の各々をそれぞれ得意とする人が分担執筆している。

先ず第1章で粘土鉱物の実験方法について概略を述べた後、第2章、第3章で、カオリン鉱物よりはじまっている。ここではカオリン鉱物自身の中に、従来気付かれていたよりも、より細かい変化が、構造不整について認められることを示し、Brindley 及びその共同研究者の研究になるイギリスの「耐火粘土の一種」の性質は論旨と中心となっている。カオリナイトの構造も三斜晶系に改められ、カオリン鉱物の研究は、全くイギリスの研究により根本的に再発足したことを強調している様に印象づけられる。なお最近の研究で、カオリン鉱物型を有するとされている蛇紋石類及び緑泥石類の或種 (クワントサイト、アメサイト、シヤモサイト) も、この章の中で論ぜられている。

第4章はモンモリロナイト群の鉱物に関するもので、特に有機試薬との複合体のX線的性質に注意が向けられている。第5章では、雲母型粘土鉱物についてX線的性質以外の性質をも同時に掲げ、命名に就て一応の結論を出さんとした努力のあとが認められる。第6章は緑泥石類についてであって、化学成分の廣い範囲の変化を示す緑泥石について化学成分と結晶構造的性質との関係についての最近の研究が充分に紹介されている。第7章はバーミキュライト及びそれに関連ある混合層鉱物、第8章はセピオライト、第9章はアタパルヂヤイトに関するものであって、この3つの章は從来類例のなかった総括であって、特に貴重な文献である。第10章は鉄、アルミニウムの酸化物、又は水酸化物は関するデータであり、これ

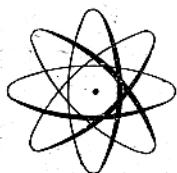
らの物質は、殆んど常に、粘土の中に混入して、粘土鉱物の同定の妨げになるものであるだけに、ここに掲げられた各種の正確なX線のデータは有益である。

第11章と第12章は、粘土鉱物の格子不整の問題を取り扱っていて、本書の特色の一つをなしている。第11章では、先ず、理論の一端をのべ、それを巧に実証性のある図表に表わし、第12章で不整格子よりのX線の廻折を論じ、ここでもまた、巧に幾何学的な考え方で論を進め、メタハロイサイトの例についてX線粉末線の散乱強度を計算している。最後の章は、粘土中の粘土以外の鉱物についてまとめたものであって、第10章と同じ意味で有益である。最後に主なる粘土鉱物及び粘土中にしばしば混入している鉱物の、主なる粉末線を総括して表示しており、この表もまた極めて実用性が高い。

本書を通じて、掲載されているデータについては、極めて吟味がよくゆきとどいて、この点は誠に敬服すべきものがある。又本書の表題にある如く、その内容は、終始、粘土鉱物の同定という問題に論旨が統一されていて、この意味での実用性は極めて高い。M. v. Laue, B. E. Warrenなどの独創的理論よりはじまった二次元格子論は、はじめて、S. B. Hendricks 等により、粘土鉱物にとり入れられ、ここでまた独創的な理論と多くの一般的な事実が見出されたことは周知のことであるが、この種の研究は、その後ヨーロッパで著しい発展をとげつゝあった。この研究が極めて実用性ある巧な表現で本書の終りの部を飾っている。粘土鉱物のX線的研究に関する語としては現在ではこの書以上のものは見当らない。鉱物学者以外の研究者の方々にも参考になる点は極めて多いと思われる。(須藤俊男)

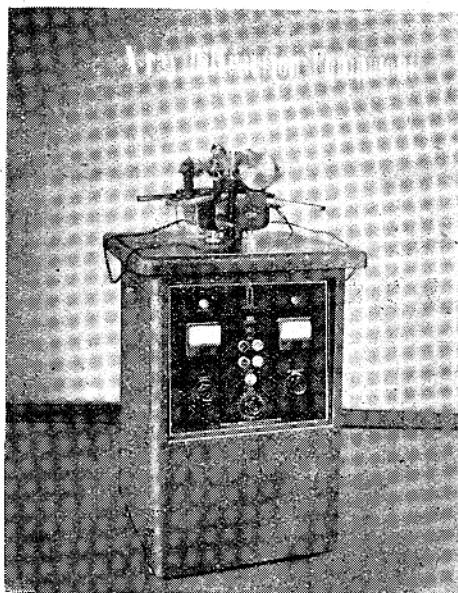
### [近刊書の中から]

IUC で編集している **Structure Reports** は先に刊行せられた Vol. 11 (1947~8), Vol. 12 (1949) に続いて Vol. 10 (1945~6), Vol. 13 (1950) が最近発刊せられた。又 **International Tables for X-ray Crystallography** も第 I 部 Symmetry Groups の部だけ刊行せられた。又、Wyckoff 著 **Crystal Structures** も第 II 部が1953年に刊行せられ、有機化合物の結晶構造が集められているので、あと錯塩とポリオキシ酸を余すばかりとなった。



Norelco

定量分析研究用  
結晶構造研究用  
原料材料製品検査用  
合成纖維、窯業製品  
金属、化学製品用



ノース アメリカン フィリップス社

X 線 回 折 装 置

X 線 計 數 分 光 装 置

X 線 融 光 分 析 装 置



Hilger ヒルガーワツツ社

H. R. X X 線 回 折 装 置

記録式 X 線 スペクトロメーター

リーズワイセンベルグゴニオメーター

石英結晶 X 線 ゴニオメーター

マイクロフォカス X 線 装 置

X 線 装 置 用 カ メ ラ

日 本 總 代 理 店

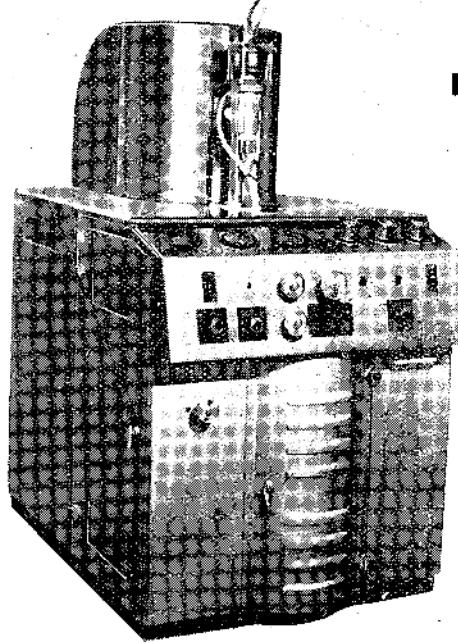
コロンビヤ貿易株式會社

大阪市西区土佐堀船町十七番地

電話 土佐堀 ④3067~8番

本社 東京都港区芝新桜田町四番地

電話 59局 2816, 7032番



DX - 60 型

# 島津



## 分析X線装置

### 一特長一

1. 西山式回転陽極X線管を使用しているので、従来のX線装置に比し数十倍の高能力で使用できる
2. 完全防電擊となつてるので取扱いに危険がない
3. 操作簡単でポンプを彷彿したまゝ陽極の交換フイラメントの取替えを行うことができる

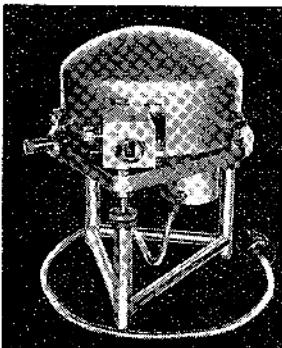
### 島津製作所

本社 京都市中京区河原町二条南  
支店 東京、大阪、福岡、名古屋、広島、札幌

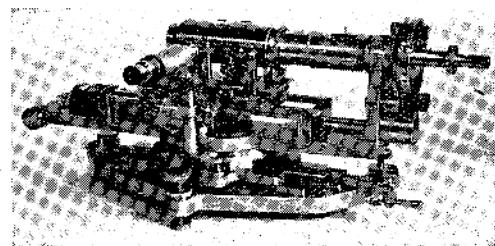
# NONIUS

N.V.NEDERLANDSCHE INSTRUMENTENFABRIEK  
DELFT HOLLAND

### GUINIER-CAMERA



### WEISSENBERG INTEGRATING GONIOMETER



1. Enable measurement of the integrated reflection intensities with accuracy within 5% without using of integrating photometer
2. Intensity integration in each spot automatically during the exposure.
3. Intensity measurements with ordinary microphotometer available
4. Used as regular Weissenberg goniometer

### 日本總代理店

**英弘精機産業株式会社**

東京都千代田区丸ノ内 3-12 三慶仲三号館  
営業部 電話 27 2760, 7580 工作部 37 0207

1. Guinier bent monochromator focussing method
2. Simultaneous exposure of 4 different samples
3. Adjustable bent quartz monochromator

**ENRAF APPARATUS for X-RAY DIFFRACTION**  
**NONIUS CAMERA for X-RAY DIFFRACTION**

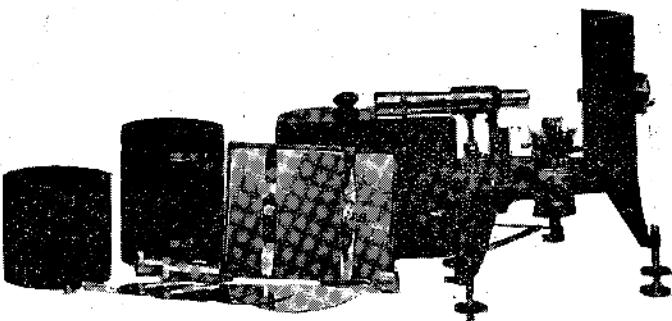
在欧駐在員 Fr. Jebenstreit  
BRACKWEDE (Westf.) Niederstr. 199  
Germany

高評を博せる  
OD型X線カメラ

ラヴエ法・粉末法・振動写真用

営業種目

分析用X線装置、高度真空ポンプ  
X線カメラ、管球、電圧調整器、蓄電器  
高圧発生装置、精密理化学機器  
スタビライザー、光学機器、計量器  
石英水銀灯、殺菌灯、理化学用電機器械



京科社

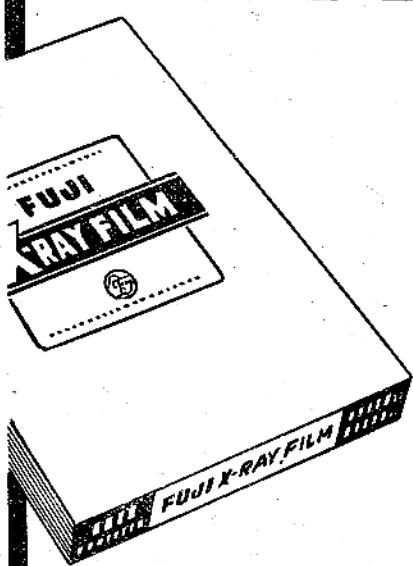
大阪市東淀川区十三東之町三ノ四四

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、完全な包装、四大重要  
ポイントを完全に捉えた富士X-  
レイフィルムを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

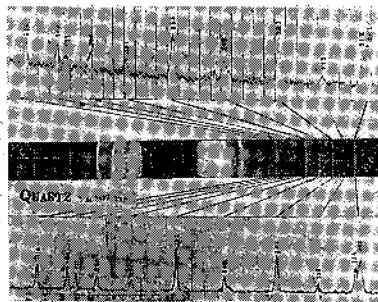
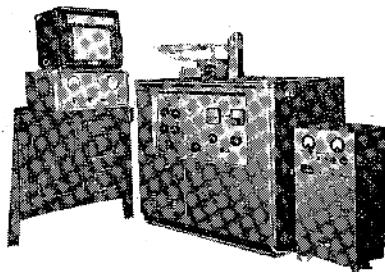


富士フィルム

我が国でははじめて商品化された!

自動記録式

**GEIGER-COUNTER X-RAY SPECTROMETER**



Photometry 写真

Quartz の  
X線回折写真

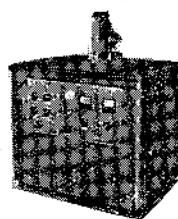
Geiger-Müller Counter  
による自動記録紙

- 機能上 1. 分析の自動化に!  
2. 生産工程の管理に!  
3. 操作が自動的且簡単

(Quartz X 線回折写真の "MP-1" micro-photometer による Photometry と Geiger-Counter Spectrometer による場合との比較)

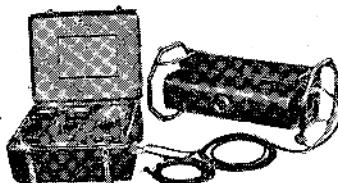
- 特長 1. 精度が極めて高い。  
2. 計数管は世界最高級品使用  
(英國製)  
3. 輸入品に較べ価格が格段に低廉

巡回車用 文才 B 倉木極  
超強力 X 線回折装置  
ROTA-UNIT



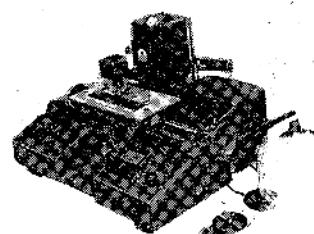
60KVP ± 100mA  
完全防 X 線防電擊  
自動制御方式

X 線透過法装置



携帯式 (総重量 100 kg)  
180 KVP 5 mA 連続

自動記録式(読み取り兼用)  
ミクロフォト メーター  
分光分析写真・X 線写真用



測定長 16 cm 精度 0.002 mm  
濃度誤差 5 % 以内

30年の伝統と技術を誇る! 本邦唯一の専門メーカー

製作種目 工業用・研究用・X 線透過及回折装置・高電圧発生装置・真空装置  
電子線回折装置・NF 粗度計・其他理科学機械



理学電機株式会社

本社・営業部 東京都千代田区有楽町2の5 与論会館内  
TEL. 和田倉 (20) 2626-3713

工場 東京都武藏野市吉祥寺1624  
TEL. 武蔵野 3157(即時通話)

X 線に関しては何事によらず御照会下さい

## 編 集 後 記

本誌が七巻を出してから、永い間休刊して居り、会員並に読者各位に多大の御迷惑をかけて居りましたことを深くお詫び申上げます。

本誌は戦後諸学会雑誌が刊行困難な時代に、我邦の研究業績を広く海外にも紹介すると云う意図をも兼ねて、欧文タイトル・アブストラクトを附しまして、その意図は或程度迄目的を達したと考えられます。然し情勢の変化は從来のように二重の目的を附することは却って困難となつて参りましたので、役員各位とも計りまして、本誌を日本結晶学会の機関誌と致し今後邦文誌年二回、欧文誌年一回刊行し、邦文誌は専ら国内読者を対象とし、欧文誌は *Acta Crystallographica* の補足的役割を果すよう編集方針を決定しました。何卒意のあるところを諒とせられまして、今迄の怠慢について御寛容下され、今後共本誌の発展の為に御賛助願い度く存じます(渡辺記)

---

昭和 29 年 10 月 20 日 印 刷  
昭和 29 年 10 月 30 日 発 行

---

定 價 1 冊 150 円 送 料 10 円

---

印 刷 者 小 林 積 造

大阪市福島区亀甲町 2 丁目 62

印 刷 所 日 本 印 刷 出 版 株 式 会 社

大阪市北区中之島 4 丁目 8

發 行 所 大 阪 大 学 理 学 部 内

X 線 懇 談 会

振 替 大 阪 122715 番

---