

日本結晶学会機関誌

# X線

## 第八卷 第二号

### (研究報告)

- 強力X線源について ..... 三宅静雄, 星埜徳男 ..... (45)  
構造因子の符号決定法に関する Sayre の方法  
及び Zachariasen の方法に就いて ..... 桜井 帰一 ..... (51)  
固体のエネルギー帯と軟X線スペクトル ..... 篠田 軍治 ..... (55)  
特殊陰極を有するX線管について ..... 塙賢二郎, 白岩俊男 ..... (61)  
小橋正喜, 石村 勉  
一次元不整格子について, 特に稠密充填構造 ..... 柿木二郎, 小村幸友 ..... (67)  
土屋浩亮

### (雑録)

- 日本結晶学会記事 ..... (54)  
(84)  
国際結晶学連合第3回総会記事 ..... (66)  
(83)  
ボーリング教授講演会 ..... (53)  
書評 : The Crystalline State. Vol. II. The Optical Principles  
of The Diffraction of X-rays. R. W. James 著 ..... (65)  
書評 : The Crystalline State. Vol. III. The Determination  
of Crystal Structures. H. Lipson and W. Cochran 著 ..... (83)

昭和30年6月15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
---------	---------

## 〔研究報告〕

## 強力 X 線源について\*

東京工業大学物理教室 三宅 静雄, 星埜 穎男

(昭和29年8月23日受理)

## § 1 概 要

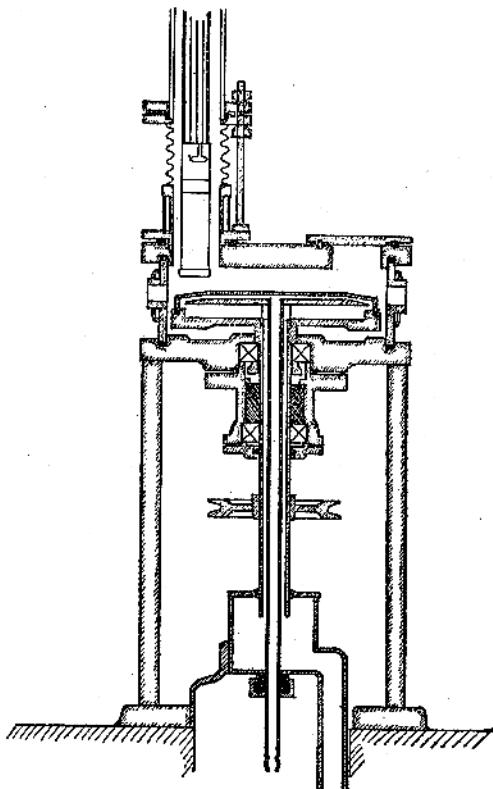
最近の X 線構造解析及び物性論の進歩等に伴い、結晶による X 線の散漫散乱の定量的測定、相転移の際の構造変化、格子欠陥等を研究するために、強力な X 線源を必要とするようになり、このため X 線発生装置の改良と電子焦点に関する吟味等が方々で行われてきた（上田、星埜 1952）。強力 X 線源を得る一つの方法として発展した極めて小さい電子焦点を得る微小焦点 X 線管を用いるいわゆる Microbeam technique は、既に金属の加工等による格子変形の問題の研究等に応用されて成果をあげているが、一般的の目的には大電力 X 線管を用いて、強力な X 線を得ることが望まれる。この目的のために種々の型の可動陽極 X 線管が製作されているが、この様な装置の使用にあたつては、陰極の構造と電子焦点の関係、陽極の耐負荷、可動部の真空保持等多くの問題が生ずる。これらの諸点については、例えば Gay, Hirsch 等(1951)により詳細な実験的研究がなされているが、この場合 X 線管の電子電流は最大 25mA 程度迄であり、これよりも大電流のものについての詳しい研究報告はないようである。

われわれは数年来、回転陽極式の X 線管球を製作し、100mA 駄の電子電流の X 線を発生する上の種々の問題につき検討を行つて來たが、かかる大電流の場合には、電子焦点、陽極の耐負荷等について理論から簡単に予想することのできない実際上の多くの問題が生ずる。これらについてはなお研究の余地が残つてゐるが、今迄得られた結果にもとづいて、強力 X 線の発生と使用についてのいくつかの問題を検討考査することにする。また単色 X 線を得るためにの結晶モノクロメーターについても、二三の実験を行つて検討したので、この結果もあわせのべることにする。

## § 2 装 置\*\*

最初にわれわれの用いた装置について簡単にのべる。オ一図は装置の概要を示す。この管球はウイルソン・シール方式により真空を保つ陽極回転式のものである。こ

の構造では一つの電子焦点に対し、窓は一応一つであるから、両側に独立に陰極をつけて二つの窓を利用できる



オ一図 回転陽極型大電力 X 線発生管

\* この研究の一部は日本結晶学会において報告された。

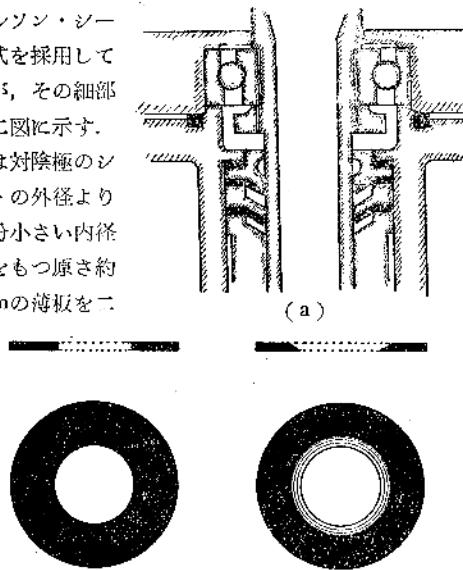
三宅、本庄、星埜、中村、日本結晶学会第3回及び第4回学術大会、(1952年、1953年)。

\*\* われわれの所で回転陽極 X 線管を製作中に、英國において Gay, Hirsch 等により同様な型の X 線管の試作と実験結果が発表された(1951)。われわれの装置はこれと独立に設計製作されたが、後の段階の研究に対しては、彼等の報告から多くの示唆を与えられた。

ようにしてある。各部の真空はすべてゴムパッキングにより保ち、微動を要する箇所にはペローズを用いてある。陰極はいわゆる Wehnelt 円筒の方式を用いて、フィラメントとグリッドの間にバイアス電圧がかけられるようになっている。電源は 5kW の両波整流変圧器により、最大 100mA の電子電流を得ることができる。つぎに個々の点についての説明と使用結果につきのべる。

### i 真 空

可動陽極型管球において第一に問題となるのは可動部の真空保持である。この管球では真空ゴムの板を用いる Wilson seal 方式を採用しているが、その細部を第2図に示す。ゴムは対陰極のシャフトの外径よりも幾分小さい内径の孔をもつ厚さ約 1.5mm の薄板を二



第2図 a. Wilson seal 方式回転部  
b. 使用前後のゴムの状態

段に用い、空間には真空グリースを満してある。これで真空漏洩は皆無であるが、問題は耐久力にある。ゴムの耐久力は勿論シャフトの回転数及び太さに関係する。われわれの場合、これらはそれぞれ 1200r.p.m 及び 2.3cm であり、グリースとしてはシリコングリースを用いたが、一日に約10時間位を最大限度として、300時間以上連日使用しても尚真空は良好であった。しかし、シリコングリースを用いないで、従来の普通の真空グリースを用いると、ゴムの磨滅はかなり早くなる。これはシャフトとの接触部分の局部的な温度上昇によりグリースが軟化して流れる事及びグリース中のゴムのとけこみ方が多いこと等によると思われる。ゴム板のシャフトとの接触部分の使用前と長時間使用後の状態を第2図 b に示してある。シャフトの表面は勿論注意して仕上げ、傷等をつけぬようにし、またセットの際に固体物の入らぬよう

に注意する必要があるが、かかる注意をして使用すれば、この方式での回転部の真空保持については長期間殆ど心配する必要はない。真空が良好であれば、ターゲット上の電子焦点の実際上の面積が回転のために非常に大きいことになるのとあいまつて、ターゲット面にタンクステン等が附着する事による X 線のよごれは殆ど問題にならない。

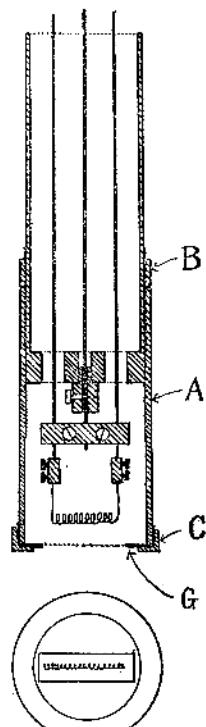
### ii 陰極の構造

陰極の構造は第3図に示す如く、後節でのべるような諸調節に便利なように作られている。三本のニッケル導入線のうち一本はグリッドバイアス (Wehnelt 電圧) をかけるためのものである。他の二本は円筒と絶縁されていて、その先にフィラメントをつなぐ。フィラメントとグリッドとの距離はピッチの細かいネジをもつた円筒 A を回すことによつて任意に加減できる。これは回り止めリング B で適当な位置に固定される。グリッド G は焦点の形等に応じて適當な形、大きさの孔を開けた Ni 円板を袋ナット金具 C でフィラメントに対する正常な位置に固定できるようにしてある。また対陰極との距離は第1図よりわかるようにペローズによつて外部で調節できる。後にのべるように、適當な電子焦点を得るために陰極の幾何学的構造とグリッドバイアスが重要な役割を果すが、このような設計により任意の距離、バイアス等が得られる。

### iii 陽 極

大電流 X 線管において、真空の次に問題とされるのは対陰極の耐負荷の問題である。電子線に対する対陰極物質の耐負荷については、Müller (1927) (1931) (1929) Oosterkamp (1948) Ehrenberg, Spear (1951) 等による計算式があるが、実際に使用する場合には電子焦点の状態とともに、冷却効果、ターゲット金属の材質等が影響するので、個別の装置について上記の計算によつて大凡の値を求めた後は、種々実験的に調べねばならない。

われわれはターゲットとして銅を用いているが、材料によつて表面の損傷等も大分異なる。無酸素銅が熱電導等の関係でよいとされているが、現在迄得られなかつたの



第3図  
陰極筒の構造

で普通の電解銅板を用いた。われわれの装置について Müller 等の計算式により求めた 5 kW の負荷を得るための、焦点の大きさとターゲットの回転数との関係の二三を表1に示す。焦点は線焦点を用いている。なおターゲットの実効直径（焦点の位置での直径）は 12cm である。

表1 5kW 負荷に対する焦点と回転数

焦点の巾 (mm)	同長さ (mm)	回転数 (r.p.m.)	負荷 $P$ (kW/mm <sup>2</sup> )	全負荷 $P_T$ (kW)
1.0	5	180	1.0	5.0
0.5	5	360	2.0	5.0
0.2	5	880	5.0	5.0
0.5	3	1000	3.3	5.0
0.2	3	2450	8.3	5.0

この様に使用する焦点の大きさに対して適当な回転数をえらべば、5kW 程度の負荷には充分耐えられる筈であるが、実際には、恐らくターゲット材料にもとづくと思われる表面の損傷をきたすことがある。その損傷は普通、電子束のあたる部分の表面に細かいしづわができる程度であり、実際の使用には差支えないが、用いた材料によつては、時にかなり表面のあれることがある。これについては冷却効果とともに材質についてなお検討の余地を残すものと思われる。なお本装置では、冷却水流は毎分約 8~10 l 程度である。

### § 3 電子焦点

X線管球における電子線の集束については最近特に注意がはらわれ、電子光学の問題としての理論的な取扱い、(Zworykin 1953, Klemperer 1953) または実際の装置に於ける実験的研究 (Gay, Hirsch 1951; Ehrenberg, Spear 1951; Thorp 1949, 1950) がなされている。しかし電子電流が大きくなると、この理論的取扱いは非常に困難となる。しかも各装置によつて、陰極のみならずその周囲の構造が異なるので、両極間のポテンシャルの分布状態を知ることは容易でない。Gay, Hirsch 等(1951) はわれわれの装置と類似の回転陽極管を用いて、25mA 程度迄の電子電流で焦点の大きさと他のいろいろな条件との間の関係を詳細に調べているが、われわれはこれと同様な実験を 100mA 遠の電子電流について行い、電子焦点に及ぼす陰極の幾何学的構造、グリッドバイアス等の影響を調べた。電子線の集束には、使用の際の管球電圧、電子電流の外に陰極の幾何学的条件、即ちフィラメントの状態、グリッド孔の形と大きさ、フィラメントとグリッドとの距離  $S$ 、陰極と陽極との距離  $d$  等、及びグリッドバイアスの電圧  $V_g$  が問題となる。先に示した如き陰極を用いて、これらの条件の種々の場合につ

いて焦点の状況を実験的に調べた結果のうち二三の例を表4図に示す。焦点は線焦点を用いたが、使用したフィラメントは 0.22mm の直径のタンゲステン線を直径約 0.8mm 長さ約 5~10mm 程度のコイル状に巻いたもの

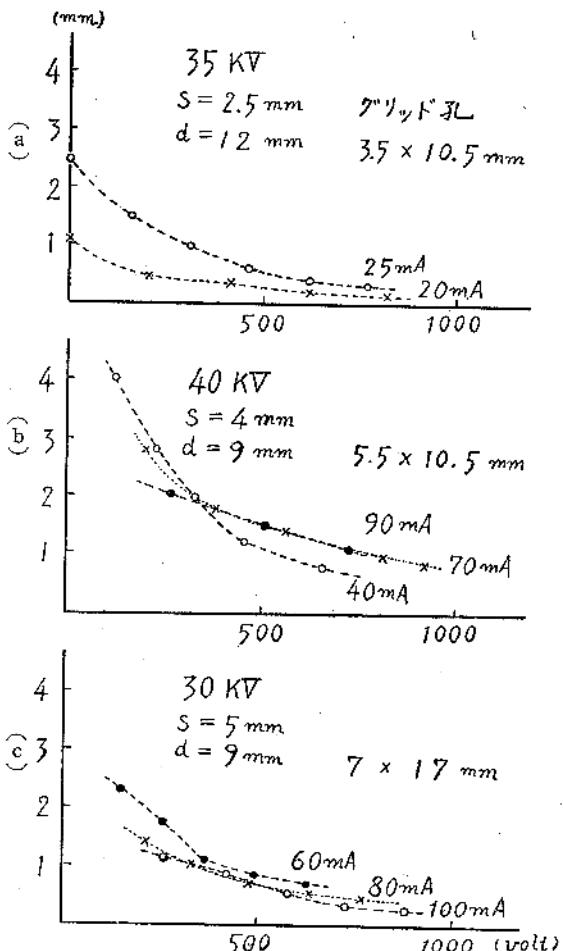


表4 図 焦点の巾と Bias 電圧 (ボルト)  $\rightarrow V_g$  を用いた。図はいろいろな条件による焦点の巾(半幅巾)とバイアス電圧との関係を示す。焦点の巾の測定はピンホール写真によつたが、よく知られているように焦点は時に一様な強度分布を持たず、二本又は三本の線に分裂することがあるが、このような場合は見かけ上の巾として全体の巾の半分をとつてある。グリッドの孔の巾が 3.5mm の場合(図 a)には 25mA 程度迄の電子電流では極めて鋭い良好な焦点が得られるが、もつと大きな電子電流になると、 $S, d$  を如何に加減しても、よい焦点が得られなかつた。即ち  $S$  を大きくすると、管球電圧が低い時には、 $V_g$  が 0 でも飽和電子電流は小さく、 $S$  を小にすると電流は流れるが、よい焦点を結ばない。比較的低い電圧、大きい電子電流で、よい焦点を得ようとする

時は、グリッドの孔の巾を大きくしなければならないことがわかる(図C)。但しわれわれの場合には、焦点と窓との距離を出来るだけ短縮するように設計したので陰極筒の太さに制限があり、フィラメントのコイルの長さ従つて又グリッドの孔の長さもこれ以上あまり大きくすることができなかつたが、これらの点を考慮して、長い線焦点を得られるようすれば、もつと大きい電子電流を得ることは可能であると思われる。実際には使用する目的に応じて電圧、電流も異なり、また焦点の大きさも異なるものを用いたいことがあるから、各場合によつて、それに応じた条件を擇ばねばならぬ。しかしいずれの場合も、もつとも鋭い焦点を得る時は飽和電子電流を用いることになる。そしてこの飽和電流を用いることは、電源電圧の変動に対して電子電流の変動が鈍感であることから、実験上は好ましいことである。但しこの場合フィラメントの加熱電流が大きくなるので、一般にフィラメントの寿命も多少短くなる。又陰極の温度が普通の場合よりかなり高くなることは、陰極製作上注意せねばならぬことである。次にフィラメントの使用中の変形が常に問題となり、これに対しては水素焰中で白熱して形を整えることがよいとされているが、実験室でこれを簡単に行うことは難しい。しかし先ずタンクスチレン線をガスの焰で充分なままでから注意して等間隔のコイル状に巻き、そのまゝの形で無理のかゝらないように陰極につけられれば殆ど変形しないことが見出された。

以上に述べた如く、電子焦点に関する問題はなお多くの研究を要するが、これに対する充分の考慮を払わないと、いたずらに大電流を流しても、これを強力 X 線源として有効に用いることが出来ないという事は、特に注意を要する点である。普通の回折写真の撮影の場合には、用いるカメラの型、スリットの巾等に応じて、又結晶の形、大きさ等に応じてかなり鋭い焦点を結ばせねばならない。例えばターゲット面と直角に長いスリットをもつカメラで rod 又は needle 状の結晶試料等の写真をとる時には、焦点は少くともオースリットと同程度の巾にしなければならない。カメラのスリットに関する考察は大崎氏(1952)によって報告されているが、焦点の小さい時は焦点自身がオースリットの役目をするので、原理的にはカメラのスリットは二ヶあればよいことになる。逆にターゲットに平行なスリットによって同様な写真を撮る時等、焦点の巾がむしろ少し大きい方が有効なことがある。これらの目的に従つて焦点を適当に調節して、しかも同じ量の飽和電子電流を用いることは、バイアス電圧の調節のみではできない。即ちバイアスを小にすることにより焦点は大きくなるが、この時は飽和

電流より小さい電流を使うことになり、電源電圧の影響が鋭敏に電子電流にきてくるから面白くない。この場合には、S 及びグリッド孔の大きさを変えればよいわけであるが、外部でこれらを調節出来るような陰極を作ることは、陰極製作上非常に手がかかるので一般にはできない。そこでこの目的のためには、バイアスはそのままにして  $d$  を変えることにより或程度目的を達することができる。それ故ペローズを用いて  $d$  を外部から変えることが出来るようにしてあれば甚だ便利なわけである。

#### § 4 單色 X 線源

結晶反射により単色 X 線を得るには、普通の平行 X 線を得る法と彎曲結晶を用いて集中 X 線を得る法とあるが、われわれはこのうちの前者について手に入つた数種の結晶につき、その反射率と表面条件の関係等を調べた。強力な単色平行 X 線を得るための結晶モノクロメーター及びその表面条件の撰述については、Gay 等(1952)による研究がある。この研究では Calcite 及び LiF 結晶についてその表面処理条件と反射率(入射 X 線と反射 X 線積分強度との比)、表面と格子面との角度による影響等を実験考察している。

われわれは  $CuK\alpha$  線により Calcite, Pentaerythritol, MgO, NaCl, LiF 結晶について、反射率と反射巾に及ぼす表面状態の影響を調べた。測定は G-M 計数管スペクトルメーターにより、複結晶反射法で行った。表二表にその結果を示す。この表で  $I/I_0$  の値は、入射全強度( $K\alpha$  線の)  $I_0$  と反射積分強度  $I$  の比を、また  $b/b_0$  の値は入射及反射 X 線の巾の比を表わす。これらの値は、よく知られているように結晶の完全さによって異なる故、劈開そのまゝの値も、用いた結晶により差がある。このことは Calcite の場合に示されている。又岩塩は湿気の影響がきくので測定は困難で、この結晶に関する測定値はあまり正確とはいえない。なお入射 X 線は Pentaerythritol (002) 反射  $I/I_0$  最大のものを用いた。この入射 X 線の振りの角は精密にはわからない故、 $b/b_0$  は絶対的な値でなく、単に相対的意味をもつものである。

この表よりわかるように大ていの結晶は、その劈開面をそのまま用いると  $b/b_0$  は少で鋭い反射が得られるが、 $I/I_0$  の値も小である。そして細かいエメリ一紙等で軽く表面を磨る程度の処理をしたもののが  $I/I_0$  は最も大きくなり、粗いもので磨り過ぎると逆にまた減少する。これらについては Gay 等の研究において詳細に考察されているが、こゝに興味深いのは Pentaerythritol の場合である。この結晶は劈開そのものでもかなり強い反射を示すが、これを長時間使用していると表面から内部逐次才

表二表 結晶反射率、反射巾に及ぼす  
表面処理の影響

物質及 反射面	表面処理条件	$I/I_0$ ( $\times 100\%$ )	$b/b_0$
$MgO$ (200)	劈開	1.2~3	0.20
	木片で軽く磨る	5.3	0.40
	05エメリーペーパー	6.2	0.45
	02	6.5	〃
	600#	9.1	〃
Calcite	300# エメリーフン	7.6	~0.5以上
	(100) 300# エメリーフン	1.4~4.4 4.7	甚だ小 中度
NaCl	劈開	4.7	中度
	(200) 300# エメリーフン	1.8	~1
Pentaer- ythritol	劈開	11.6	0.52
	05エメリーペーパー	15.7	0.56
	(002) 長時間 X線に当てる	19~22	0.6~1
$LiF$ (200)	劈開	5~15.5	甚だ小
	600# エメリーフン	28	中度
	非対称反射	32	小

に失透白済し、それとともに  $I/I_0$  が増大し反射率は最大約 22% に至る。但し同時に  $b/b_0$  の値も幾分増大する。この理由ははっきりはわからないが、X線を照射することによって結晶の完全度が変り、偶然  $I/I_0$  をかなり大にする様な結果になったものと考えられる。 $LiF$  の非対称反射と書いてあるものは、表面を劈開面 ((100) 面、反射に用いる格子面と同じ) と約 18° の角度に磨った後に塩酸で etch し更に表面処理を行ったものについての結果を示す(表五図)。Gay 等の結果では  $LiF$  結晶のもつともよい条件の場合の  $I/I_0$  は 35% 程に及ぶことが示されている。吾々の測定ではこれより幾分小さい

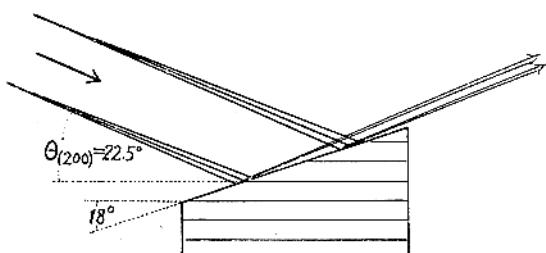


表5図 非対称反射結晶モノクロメーター

を得たが、この結晶が一般の目的の場合に非常によいモノクロメーターとして用いうることがわかる。

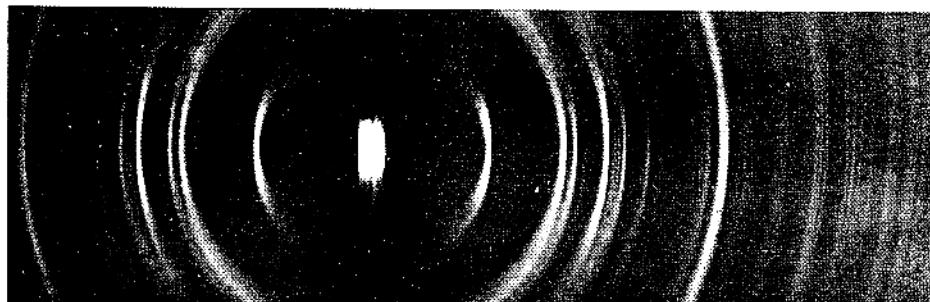
結晶反射の単色 X 線を用いる場合にも X 線管の電子焦点を考慮せねばならぬ。非対称反射を行う時には特に beam の concentration を大にすることができるので、必要以上に焦点を鋭くしなくてもよいが、 $K\alpha$  線を  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  に分離しようとする時などは、結晶の完全度とも関連して考慮を要する。一般に  $I/I_0$  を大にするためには、結晶表面の適度の不完全さが要求されることを前に

述べたが、この時には  $b/b_0$  も増大し、各スペクトルが個有の巾をもつこととも関連し結晶の近くで  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  を分離することが困難となる。しかし焦点が大きいこともこの分離を困難にする原因の一つである。かゝる場合には結晶の反射率を多少犠牲にして、反射を sharp にするとともに、焦点を鋭くすることが必要である。この点  $LiF$  を用いる場合には焦点を鋭くすることによつて、 $I/I_0$  のかなり大きい条件の時でも、 $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  を結晶に割に近い所にスリットをおいて分離することができる。しかし Pentaerythritol 結晶の場合にはこれが困難となる。これは一つには、 $LiF$  (200) 反射の散乱角 ( $2\theta$ ) が約 45° という大きな値をもち乍ら、しかも  $I/I_0$  が非常に大きいことによると思われる。 $LiF$  結晶はこのようにモノクロメーターとして甚だ有力であるけれども、 $2\theta$  が大きいので或る場合にはカメラのセット等に不便なことがある。この様な時には  $2\theta$  が約 20° である Pentaerythritol (002) 反射が  $I/I_0$  の大きなものとして有用である。更に散漫散乱強度の精密な測定の場合等には、高調波の影響特に  $\lambda/2$  波長の影響を考慮に入れねばならぬが、 $LiF$  では (400) 反射の強度はかなり強いので、その影響を避けるためには管球電圧を低くして用いる必要がある。(この目的には  $CaF_2$  (111) 反射等を用いればよいが、この結晶についての実験は未だ行つていない)

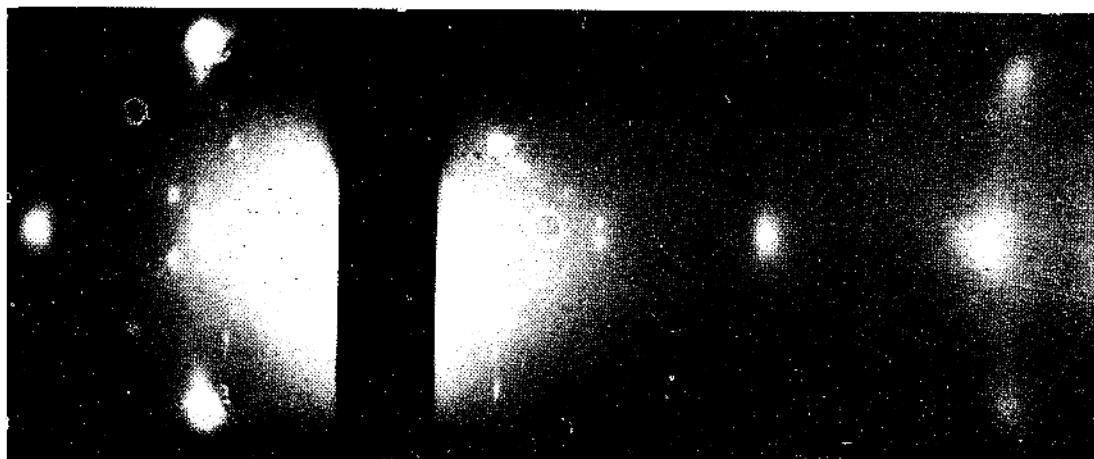
## § 5 総 括

以上にのべたように、強力な X 線源を得るために多くの面でいろいろの問題が生じ、なお検討の余地を残しているが、回転陽極式 X 線管を用いて、電子焦点に対する考慮を払うことによつて、われわれの所では従来に比べて相当強力な X 線源を有効に用いて、回折写真の撮影時間を極めて短縮すると共に、温度変化に伴う構造変化の様子を連続撮影により調べたり、また結晶モノクロメーターの最良の条件を撰ぶことによつて、単色 X 線源を用いてかぶりの少ない写真を短時間に撮影したりするのに大きな便宜を得ている。またこの単色 X 線も部屋を暗くすることなく螢光板で充分追うことができるので、セットは非常に楽であり、特に G-M 計数管スペクトルメーターによつて散漫散乱強度の精密な測定を行なう場合等に多大の便利をもたらしている。表六図にわれわれの研究室において撮影した回折写真の例を示す。

可動陽極管については他にもいろいろの型のものが製作されており、これらのものについても充分な検討がなされて、各装置の利点を併せて、より強力な X 線源を得られるよう今後の研究が望まれる。最後に本研究を遂行するに当り種々有益な助言を頂いた本庄五郎氏、高木



栃木産カオリン粘土礦物の粉末写真 Cu K $\alpha$  (LiF(200)にて単色化) 30KV 70mA 5時間 カメラ半径 8cm



NaCl+2%CaCl<sub>2</sub> 固溶体単結晶の散漫散乱 Cu K $\alpha$  (Pentaerythritol (002)にて単色化) 40KV 80mA 2時間  
カメラ 半径 8cm

図6 強力X線源により撮影した回折写真例

ミエ氏、鈴木和郎氏、単色X線の実験に助力された佐藤勝夫氏、及び管球の製作に当つてお骨折を願つた徳田製作所中村一男氏に対し厚く御礼申し上げる。

なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費に仰いだことを附記して感謝の意を表する。

#### 文 献

- Ehrenberg, E. and Spear, W. F. (1951). *Proc. Phys. Soc.* 64, 67  
 Gay, P., Hirsch, P. B., Thorp, J. S. and Keller, J. N. (1951). *Proc. Phys. Soc. E* 64, 374  
 Gay, P., Hirsch, P. B. and Keller, J. N. (1952). *Acta Cryst.* 5, 7

Klemperer, O. (1953). *Electron Optics* p. 282 (Cambridge and the University Press)

Oosterkampf, W. J. (1948). *Philips Res. Rep.* 3, 49, 303 大崎健次 (1952). X線, 7, 35.

Müller, A. (1927). *Proc. Roy. Soc. (London)* 117, 30; 125, 507

Müller, A. (1931). *Proc. Roy. Soc. (London)* 132, 646  
 Müller, A. (1929). *Nature* 124, 128

Thorp, J. S. (1949). *J. Sci. Instrum.* 26, 201

Thorp, J. S. (1950). *Brit. J. App. Phys.* 1, 144

上出, 星埜. (1952). 應用物理, Vol. 21, No. 4, No. 5

Zworykin, V. K. et.al. (1945) "Electron Optics and the Electron Microscope",

# 構造因子の符号決定法に関する Sayre の方法 及びZachariasenの方法に就いて

大阪大学理学部 櫻井 篤一

(昭和30年1月15日受理)

## I 緒 言

構造因子の符号を直接求める方法として Harker & Kasper (1948) は不等式法を提出したが、その後 Sayre (1952) は新しい方法として二乗法 (squaring method) を発表した。この方法は結晶内の電子密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  とその二乗  $\rho^2(\mathbf{r})$  に対する構造因子の間に成立する等式関係を利用するもので、結晶内の原子が全て同種又はそれに近い場合には、この関係を利用して構造因子の符号を決定することが出来る場合がある。Sayre はこの方法の適用を一次元の仮想的構造について例示し、実際の応用としては Zussman (1951) の求めた hydroxyproline の強度資料につき適用し成功を収めた。Sayre は二乗法のみを用いたが、此處ではこれを不等式法と併用すると遙かに容易に同一の結果が得られることと同じ一次元の構造につき示そう。同時にこの結果から、Sayre も定性的に結論している様に二乗法が不等式法よりも有力であることが例証される。

Zachariasen (1952) は統計的な考察に基いて別の符号決定法を提出し、それが二乗法と密接な類似性をもつと述べている。そしてその方法を用いて metaboric acid の構造解析に成功した。Zachariasen の方法については後に述べるように多くの批判が出ており、必ずしも正しい結果を与えないことが指摘されているが、此の論文ではこの方法を同じ一次元の構造に適用してその有効性を検してみることとする。

## II Sayre の方法と Harker-Kasper 不等式法の併用

以下 Sayre が用いた一次元構造を例としてとる。この構造は線群 L1<sub>2</sub>(説) 格子常数  $a=20\text{\AA}$ 、で 8 個の同種の原子を含み、その座標値は  $x=\pm 0.113, \pm 0.234, \pm 0.361$ 、及び  $\pm 0.438$  である。CuK $\alpha$  で  $h=26$  迄の構造因子  $F(h)$  を測定することが出来るとしよう。原子の電子密度分布を  $\exp(-2\pi x^2)$  のガウス型分布であると仮定して計算した  $\rho(x)$  及び  $\rho^2(x)$  に対する構造因子  $F(h)$  及び  $F^{sa}(h)$  の値は Sayre の論文に与えられている。

註 線群の記号については確定したものがないようなので、此處では空間群、面群と区別するため仮にしなる記号を用いた。

不等式法の適用に当つて用いる一元構造因子 (unitary structure factor)  $U(h)$  の絶対値は表 1 の欄に掲げてある。

最初に Harker-Kasper の不等式

$$|U(h) \pm U(h')| \leq \sqrt{(1 \pm U(h+h'))(1 \pm U(h-h'))} \quad (1)$$

を図表 (Sakurai 1952) を用いて適用してみると、表 1 の欄に示した結果が得られる。但し  $a, b, c$  は未知のパラメーターであつて、 $\xi$  は随意に +1 又は -1 を選ぶ任意パラメーターである。

表 1 表

$h$	$F(h)$	$ U(h) $	不等式法	不等式法と二乗法の併用
1	-0.999	0.177	$\xi$	$\xi$
2	-0.408	0.074	$ab$	-1
3	-0.481	0.088		$\xi$
4	-1.276	0.249	$c$	-1
5	+0.347	0.068	$a\xi$	$-\xi$
6	-1.782	0.383	$a$	-1
7	-0.540	0.116	$b\xi$	$\xi$
8	-1.408	0.320	$b$	+1
9	+2.798	0.680	$a\xi$	$-\xi$
10	-1.290	0.338	$a$	-1
11	+0.481	0.137	$c\xi$	$-\xi$
12	-0.637	0.198		-1
13	-0.519	0.178	$ac\xi$	$\xi$
14	-1.383	0.146		+1
15	-1.813	0.776	$\xi$	$\xi$
16	+0.766	0.370	+1	+1
17	+0.718	0.395	$ab\xi$	$-\xi$
18	+0.381	0.240	+1	+1
19	-0.049	0.039		$\xi$
20	-0.070	0.060		-1
21	-0.098	0.098		$\xi$
22	-0.026	0.030		-1
23	-0.174	0.246	$b\xi$	$\xi$
24	-0.367	0.626	$a$	-1
25	+0.362	0.745	$a\xi$	$-\xi$
26	+0.027	0.068		+1

次に Sayre の等式

$$IF^{sa}(h) = \sum_{\mathbf{p}} F(\mathbf{p})F(\mathbf{p}-h) \quad (2)$$

を用いる。既に不等式法により得られた結果を利用すると、(2) の適用が著しく容易になり、未知のパラメーター  $a, b, c$  は勿論のこと不等式法で決定出来なかつた符号も求めることが出来る。今これを二三の例について示す。

う。

先づ  $F(1)$  を考えると

$$IF^{sa}(1) - 2F(0)F(1) = 2.80\xi$$

これを (2) に代入して

$$2.80\xi = 13.07\xi + 12.41ab\xi + 2.13abc + X \quad (3)$$

を得る。 (3) の最終項  $X$  は符号未知の項  $F(\mathbf{p})F(\mathbf{p}-\mathbf{h})$  からの全ての寄与を含むものであるが、今これらの各項が全て同一の符号をもつと仮定すると、  $X$  の絶対値は今の場合 4.13となるので、 (3) は

$$|10.27\xi + 12.41ab\xi + 2.13abc| \leq 4.13 \quad (4)$$

となる。 (4) より直ちに

$$ab = -1 \quad (5)$$

が得られ、これを (4) に入れると

$$|-2.14\xi + 2.13abc| \leq 4.13$$

となる。これから恐らく次の関係が成立すると思われる。

$$ac = +1 \quad (6)$$

次に  $F(2)$  をとると

$$IF^{sa}(2) - 2F(0)F(2) = 1.20ab$$

$$= 1.58 + 14.85ab + 9.12ac + 1.04abc + 0.50a + X$$

(4) を得たのと同様にして

$$|1.58 + 13.65ab + 9.12ac + 1.04abc + 0.50a| \leq 9.14 \quad (7)$$

これより

$$ab = -ac$$

が得られ、(5) を用いれば

$$ac = +1 \quad (8)$$

となり、(6) の正しいことが明かになる。(5) と (8) を (7) に代入すると

$$|2.95 + 0.54a| \leq 9.14$$

となるが、これはもはや何の知識も与えない。

次に  $F(5)$  をとると

$$|7.49ac\xi + 9.25abc\xi + 3.29c\xi + 0.13b\xi - 1.46abc\xi| \leq 6.03$$

これから直ちに

$$a = -ac, \text{ 即ち } c = -1 \quad (9)$$

を得る。(5), (8), (9) を組合せて  $a, b, c$  は

$$a = -1, b = +1, c = -1 \quad (10)$$

と決定される。

更に他の  $F(h)$  に (2) を適用してみた結果 (10) と矛盾する結論は得られないことを確めた。

オーバーのオーバーからわかる様に  $S(3), S(12), S(14), S(19), S(20), S(21), S(22), S(26)$  ( $S(h)$  は  $F(h)$  の符号) に対しては (1) は何の知識も与えないが、そのうち  $S(12), S(14), S(19), S(22), S(26)$  はこの段階において (10) の結果を利用すると (2) によりそれらを決定することが出来る。例えば  $S(12)$  につき

$$|4.75S(12) + 2.98| \leq 6.05$$

従つて  $S(12) = -1$  を得る。この様にして次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} S(12) &= -1, S(14) = +1, S(19) = \xi, S(22) = -1, \\ S(26) &= +1 \end{aligned} \quad (11)$$

最後に (10) と (11) を用いて  $S(3), S(20), S(21)$  に対して (2) を計算すれば、符号未知の項からの寄与が減ずる為これらを全て決定することが出来る。

以上の様にして得られた最終の結果はオーバーのオーバーにあげたものであつて、全ての符号が決定され、 $\xi = -1$  とするとオーバーに見られる  $F(h)$  の符号と完全に一致する。

上に示した符号決定の過程は同時に二乗法が不等式法よりも有力であり、後者では決定できなかつた符号まで与えうることを例証したわけで、このことは Sayre も定性的に論じていることである。併し今不等式法が極く少數の  $S(h)$  (例えは全休の 5%) しか決定しない場合を考えてみれば、(2) において符号未知の項からの寄与が著しく大きくなり、そのため (2) を用いても不等式法以上立入つた結論は得られないこととなるであろう。

### II Zachariasen の方法について

$U(\mathbf{h})$  を反射  $\mathbf{h} = 2\pi(h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3)$  に対する一元構造因子とすると

$$U(\mathbf{h}) = 2 \sum_{j=1}^N n_j \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j$$

$$n_j = Z_j / \sum_{j=1}^N Z_j, \quad Z_j \text{ は } j \text{ 番目の原子の原子番号}$$

であつて、次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} (U(\mathbf{h}) + U(\mathbf{h}'))^2 &= 1 + U(\mathbf{h} + \mathbf{h}')U(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \\ &\pm (U(\mathbf{h} + \mathbf{h}') + U(\mathbf{h} - \mathbf{h}')) - D(\mathbf{h}, \mathbf{h}') \end{aligned} \quad (12)$$

但し  $D(\mathbf{h}, \mathbf{h}')$  は十符号の場合

$$D(\mathbf{h}, \mathbf{h}') = 8 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N n_j n_k \begin{vmatrix} \cos \frac{1}{2}(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_j & \cos \frac{1}{2}(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_j \\ \cos \frac{1}{2}(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_k & \cos \frac{1}{2}(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}_k \end{vmatrix}^2$$

であつて、- 符号の場合は cosine を sine で置換したものである。Zachariasen は (12) に統計的考察を施し、構造因子の符号の間に次の関係を導いた。

$$S(\mathbf{h}) = S(\mathbf{p})S(\mathbf{p} - \mathbf{h}) \quad (13)$$

これにより不等式法により  $S(\mathbf{p}), S(\mathbf{p} - \mathbf{h})$  が既知ならば、その積を  $\mathbf{p}$  につき平均することにより  $S(\mathbf{h})$  を決定することが出来る。これが Zachariasen の方法であつて実際 metabolic acid の構造解析に適用して成功を収めた。

Lavine (1952) は Zachariasen の計算に誤謬のあることを指摘し、Cochran (1953) は半定量的な推論から一

般に (13) は  $\rho^2(\mathbf{r})$  の構造因子  $F^{sq}(\mathbf{h})$  の符号を与えるものであり、従つて同種原子の場合にのみ  $F(\mathbf{h})$  の符号を与えることを示し、一般の場合 (13) の成立しない例外の起ることを結論した。更に Bertaut & Pepinsky (1954) は (12) から (13) を導き出す計算を検討した結果、 $F(\mathbf{p})$  が一定の符号を有する様な逆格子点  $\mathbf{p}$  についてとつた各原子に対する  $\cos p r_i$  の平均値が全ての原子について等しい場合に (13) が成立し、従つてこれを適用し得る構造は一般位置に多数の原子を含む様なものであると述べている。

以下Ⅱで用いた一次元構造にこの方法を適用してその有効性を驗してみよう。但し Zachariasen も要請している様に、(13) は  $|U(\mathbf{h})|$  が余り小なるものには適用できないことは勿論であつて、こゝでは便宜的に  $|U(\mathbf{h})| \geq 0.10$  のものの符号のみを問題にすることにする。

先づ  $S(6)$  をとると (13) は

$$a = S(1 + 16a + 6abc + 2b + 6ac)$$

となり、 $a, b, c$  の間の関係如何によらず右辺は  $a$  となり、直接  $a, b, c$  に関する知識を与えない、同様な事情が  $h=7, 8, 9, 10, 15, 16, 17, 23, 24, 25$  について見出される。

次に  $S(1)$  をとれば

$$\xi = S(14\xi + 12ab\xi + 4ac\xi)$$

これより  $ab$  と  $ac$  は同時に  $-1$  ではありえないといふ制限が得られる。同様にして  $h=4, 11$  に対して  $a, b, c$  間の関係を規定する他の制限が得られ、これらの条件を悉く満足する関係としてはじめて (10) が得られる。併し (10) は  $h=13, 18$  の場合矛盾を生ずる。例えば  $S(18)$  に対しては

$$+1 = S(7 + 10ab + 2bc + 2c) = S\left(-\frac{1}{3}\right)$$

となり、(13) はこの場合成立しない。この様な事情は  $a, b, c$  の一義的な決定を困難ならしめるものである。

更に残りの  $h$  につき (10) を用いて (13) を適用して

みると、 $h=12$  に対しては正しい結果が得られるが、 $h=14$  については逆の符号が得られる。即ち (13) を用いると未知の  $S(\mathbf{h})$  のあるものについては誤った結果が出てくることになる。

Zachariasen の指摘した様に彼の方法と Sayre の方法との間には密接な類似性が存在する。しかし (13) と (2) を比較してみると、(13) は  $S(\mathbf{h})$  が  $S(\mathbf{p})S(\mathbf{p}-\mathbf{h})$  の単純な平均値によって決定されることを表現しているのに反し、(2) は  $S(\mathbf{h})$  が各々の項  $S(\mathbf{p})S(\mathbf{p}-\mathbf{h})$  に相対的荷重  $|F(\mathbf{p})F(\mathbf{p}-\mathbf{h})|$  を附した附重平均によって定められることを示している。そしてこの相異が二つの方法の有効性の差異となつて現れたものと考えられよう。Sayre の方法は Zachariasen のそれにくらべてその適用が煩雑であるが、より有效的な結果を与えることが以上の議論で明かになるであろう。

終りに臨み終始御指導、御討論を賜つた仁田勇教授、渡辺得之助教授及び沢田昌雄教授並びに原稿を検討して有益な御批判を賜つた大崎健次氏に厚く感謝の意を表します。猶本論文の内容は結晶学会第五回大会で発表したものであるが、その際著者に代り講演の勞をとつて下さりその他種々御援助を惜まれなかつた富家勇次郎氏に深く感謝致します。

## 文 献

- Bertaut, E. F. and Pepinsky, R. (1954) : *Acta Cryst.* 7, 214  
 Cochrane, W. (1953) : *Acta Cryst.* 6, 810  
 Harker, D. and Kasper, J. S. (1948) : *Acta Cryst.* 1, 70  
 Lavine, L. R. (1952) : *Acta Cryst.* 5, 846  
 Sakurai, K. (1952) : *Acta Cryst.* 5, 546  
 Sayre, D. (1952) : *Acta Cryst.* 5, 60  
 Zachariasen, W. H. (1952) : *Acta Cryst.* 5, 68  
 Zussman, J. (1951) : *Acta Cryst.* 4, 72, 493

## ポーリング教授講演會

昨年度のノーベル化学賞受賞者カルフオルニヤ工科大学化学教室主任ポーリング教授夫妻はノーベル賞授与式の帰途本邦を訪問され、同教授は日本化学会、日本薬学会及び朝日新聞社その他の依頼に応じて東京、京都及び大阪に於て一般講演、学術講演及びゼミナルを快諾された。日程は次の通りであった。

- 2月22日 化学結合と分子の電子構造、強磁性理論  
 于 東京大学理学部  
 2月24日 健康体と病体に於けるヘモグロビン分子  
 于 東京大学理学部

- 2月28日 金属及び金属間化合物  
 于 基礎物理学研究所  
 3月2日 蛋白質の構造 于 大阪大学理学部  
 3月2日 健康体と病体に於けるヘモグロビン分子  
 于 大阪ガスビル講堂  
 3月4日 抗体の構造 于 大阪大学医学部  
 教授の業績については改めて紹介の要はないと思われるが、X線結晶学の研究からスタートされた同教授のお話には我々の共感に訴えるものが非常に多く、3月2日日本化学会近畿支部主催の懇親会の席上では特に故西川正治博士の偉業をたたえられて来会者一同の感激を新たにした。（渡辺記）

# 日本結晶学会記事

## 第6回総会

日 時 昭和30年4月7日前午10時30分より

会 場 東京大学理学部二号館講堂

定刻会長伊藤貞市氏開会を宣言、昨年度の事業報告を行い、統いて森本氏より会計報告のあつた後、前期評議員の推薦に基いて評議員の選出を行い、新に森本信男氏が評議員に推され、定永両一氏に代つて幹事に選ばれた。新評議員のみでその場で評議員会を開き、会員仁田勇氏を次期会長として選出した。再び総会に戻り、新入会員18名の承認を行い、後、会長及新会長の挨拶があり11時閉会。  
(大崎記)

## 第6回学術大会（日本物理学会と共催）

4月7日 午前の部

(特別講演) 欧米に於けるマルテンサイト変態の研究  
 状況 (西山善次)

午後の部

1. 一次元不整格子について (Ⅸ) 立方網密充填構造よりのずれについての一考察  
阪市大 柿木二郎 小村幸友 土屋浩亮

2. Diffraction Data のフーリエ変換に関する二三の考察  
阪市大 柿木二郎 井野正 片田欽也

3. 結晶内電子密度の精密決定について (幻)  
東大理 土井健治

4. 結晶構造解析用電子求像機とその応用 (幻)  
阪大理 野口照雄

5. Laue 写真法による光学活性錯イオン  $[Co\ en_3]^{+3}$  の absolute configuration の決定 (幻)  
阪市大 中津和三 黒谷寿雄

6. Flavo 塩,  $Co[(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$  の結晶構造について  
阪市大 小山裕三 黒谷寿雄

7. Benzil の結晶構造 (幻)  
東大理 定永両一

8.  $\beta$ -Tolidido purinopurin 結晶の単位胞及び空間群 (幻)  
埼玉大 向坂義太郎 富田隆詮 舟橋智子

9. 脂肪酸アミド結晶内の分子配列  
東理工研 桜井敏雄

10.  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>,  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> の superstructure について  
東工大 星埜徳男

11. ヘキサメチルデシラン結晶のX線散漫散乱  
阪大工 角戸正夫 笠井暢久

近畿大 納繁男 阪大理 智宏 茶谷陽三 田口福男

4月8日

午前の部

12. 光像法による等軸結晶板及び結晶粒の方位決定について  
東北金研 山本美喜雄 渡辺慈朗

13. 結晶に於ける溶解(腐蝕)の異方性と蝕体現象. I, 六方, 三方及び正方結晶 (幻)  
東北金研 山本美喜雄

14. 結晶における溶解(腐蝕)の異方性と蝕体現象. II, 一般式とその等軸結晶に対する適用  
東北金研 山本美喜雄

15. 特定の結晶方位を持つ薄いアルミニウム単結晶箔の製作に就いて (幻)  
東大理 藤原浩 広大理 市來隆雄

16. InSe の結晶とその電気的性質  
東芝 菊池季三 高林真

17. 酸化ニッケル結晶の組織 (幻)  
浪速大 下村保光 斎藤昭三

18. Cu<sub>3</sub>Pd 合金の規則構造 (幻)  
東北金研 平林真 小川四郎

19. Cu-Al 合金の Cu<sub>3</sub>Al 附近の metastable state に現れる双晶について (幻)  
東大理 佐々木信雄

20. ハロゲン化金属混晶の格子欠陥の X線的研究 (VI) (幻)  
東工大 三宅静雄 鈴木和郎

21. 合金薄膜に於ける規則格子の研究 (Cu-Pt 系) (幻)  
東北金研 渡辺伝次郎

22. 4段レンズ電顕に依る合金の加熱に伴う相変化の研究 (幻)  
山梨大工 高橋界 日電子光 美浜和弘

午後の部  
永宮健夫

23. [総合講演] 磁気と結晶構造  
阪大工 篠田軍治 鈴木達朗 加藤益

25. 軟X線透過による Al 箔の厚さの測定  
東北大理 林威 藤本弘文

26. 線焦点X線管の改良 (II) (幻)  
埼玉大 富田隆詮

7. X線小角散乱測定の上に於ける諸問題  
阪大工 角戸正夫 笠井暢久  
 (84頁へつづく)

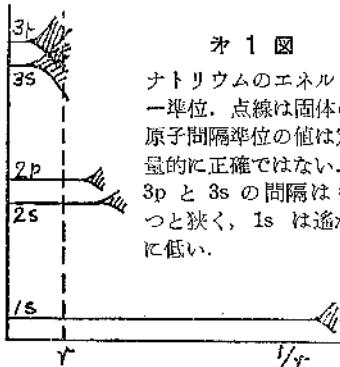
# 固体のエネルギー帯と軟X線スペクトル

篠田 軍治

(昭和29年12月8日受理)

## 緒言

気体では原子又は分子間の距離が大きいので、それ等が自由な状態にあつて、それ等の電子のエネルギー準位が近くなつて、<sup>オ</sup>1図の点線で示したようになり、外殻電子の準位は帯状に拡がる。従つて重い原子の内殻電子だけが関係しているようなK系列のX線などでは、<sup>オ</sup>1図の点線で示すが、外殻電子が主になつていてM, N系列になると相当な幅をもつてくることになる。



<sup>オ</sup>1図

ナトリウムのエネルギー準位。点線は固体の原子間隔準位の値は定量的に正確ではない。3pと3sの間隔はもつと狭く、1sは遙かに低い。

M, N等の軟X線スペクトルは実験が相当困難ではあるが、直接固体のエネルギー帯の構造を明かにすることはできるので、最近の物性論の方面にも有用な資料を提供することもでき、近年になって再びその研究が見直されて来た感がある。この方面的研究は1920年代から始まり、最初の頃は光电効果を利用する方法が盛であつたが、何れも十分な成果を挙げずに廃れ、1930年代になつて回折格子を使い出して漸く成功し始めたが、戦前の研究は1940年頃で終り、約十年間この方面的研究は殆んど行われていなかつたが、1950年頃から又ぼつぼつ論文が出るようになつたものである。以下、主として最近の研究について述べることにする。

## 回折格子による方法

X線スペクトルが回折格子で得られることは古くA.H. Comptonが指摘したところである。Comptonの研究によると $\theta$ を照角（非常に小さい） $\alpha$ をn次のスペクトルが反射X線となす角とすると

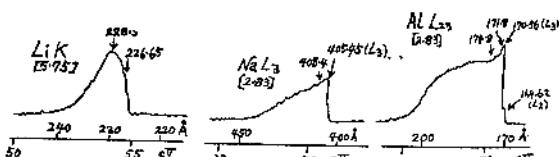
$$\alpha = \sqrt{(2n\lambda/D) + \theta^2} - \theta$$

の関係があるとのことである。 $\lambda$ は波長、Dは格子線の間隔である。今  $D=2 \times 10^{-3} \text{ cm}$  ( $M_0 - K_\alpha$ )、 $\theta=10'=2.92 \times 10^{-3} \text{ rad}$  とすると

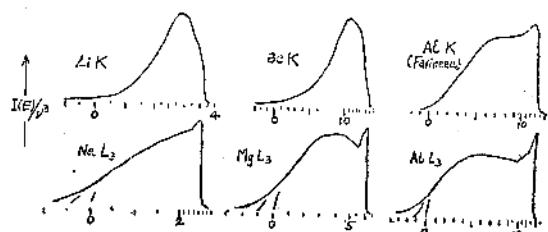
$$\begin{aligned} \alpha &= -5.9' & n &= -1 \\ &= 0 & n &= 0 \\ &= 3.5' & n &= 1 \\ &= 6.3' & n &= 2 \end{aligned}$$

の程度で、極く僅かな角度の回折であることがわかる。初期の研究として有名なのは Backlin<sup>(1)</sup>のもので、 $Mo-L_\alpha$  および  $L_\beta$ ,  $Al-K_\alpha$  等の写真をとつている。この程度の波長のものは結晶を使って写真をとることも容易であるから、両者を比較することによつて結晶の原子間隔を Å の単位で表すことができ、Å と  $kX$  との間にどんな関係があるか、果して一致するか否かを検討することができる。X単位は水素原子の質量を基にして求めた値であるから、これ等の結果は原子の質量を正確に求める事にも役立つわけである。初期の回折格子によるX線スペクトルの研究はこのようない方に貢献したが、その後 Thibaud<sup>(2)</sup>, Siegbahn<sup>(3)</sup> 等の研究で数百 Å の域の分光ができるようになると共に固体のエネルギー帯の決定に役立つて来たのである。

Siegbahn は回折格子の製作から始めて、優れた業績を数多く発表しているが、最も多くの成果を得ているのは Skinner<sup>(4)</sup> である。結果の一部は<sup>オ</sup>2図の如くで何



<sup>オ</sup>2図 Skinner の得た結果



<sup>オ</sup>3図 <sup>オ</sup>2図の分光度曲線から求めた K および  $L_3$  带スペクトル但し Al-K は Farinean 他は Skinner

れも帶状で、長波長側に継ぎ引いているのは伝導帯の方からの電子の遷移の確率が小さいためである。

以上は何れも戦前のものであるが、戦後金属、誘電体、半導体等の物性論が進歩すると共にこの方面的研究が要望されるようになつたところ、電子増倍管やレートメーターの著しい進歩に幸されて、写真をとらなくても増倍管とレートメーター、記録計とを組合せると写真よりも遙かに短時間で信頼性の高い記録が得られる見込がついて来た。そこで米国 MIT の Piore<sup>(5)</sup> 等はこの線に沿つた装置を組立て、種々の金属の軟X線スペクトルの分光光度曲線を自記記録した結果を発表している。それによると回折格子は曲率半径 2m の 1 時間に 30,000 本の割合で刻んだローランド型で、これに X 線を 5.4° の照角で入射させ、電子増倍管としては 16 段で光に対する感度の殆どない Cu-Be 合金の陰極をもつたものを使つてゐる。この種の陰極は 3000 Å より長い光に対しては感度が零であるから好適である。レートメーターは相当分解能の高いもので装置全体を高真空中に保つ必要があるから、真空ポンプその他を加えると非常に大型のものとなる。戦前は写真撮影に数時間もかゝつてたのが、これによると数分で済み、しかもフォトメーターにかける必要はないわけである。電圧も戦前の数千ボルトから 500~800 V 程度になつたため、対陰極表面の犯され方も少くなつた。結果の一部は後に第 7 図<sup>(6)</sup> に示す如くで、性質上 Skinner<sup>(7)</sup> が写真から求めたものよりは遙かに細かい構造が現われている。これに似たものは Woodruff<sup>(8)</sup> の研究室でも組立てられており、G. D. Gutsche<sup>(9)</sup> も実行を行つているとのことである。

#### ガイガーチェンジ管その他の方法

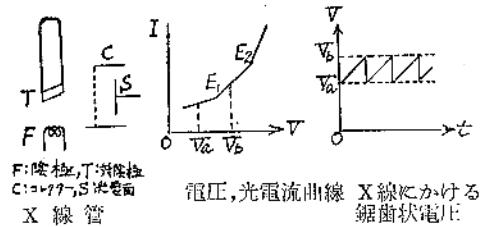
X 線スペクトルは波長が 2 Å 程度より長くなると真空中で撮影しないと困難になつ来る。もつともあまり長くない中は水素やヘリウムを使えば撮影できないこともないが、数十 Å という程度になると無理である。この程度の長波長になると雲母などの繊維結晶を使うと都合がよく、現在はあまり研究している人もないが、フランスの Cauchois<sup>(9)</sup> は相変らず盛な研究を続けており、Cu, Ni の L 系列について最近研究を発表している。Cauchois のもので Cu-L で 4 eV/mm, Ni-L で 3.2 eV/mm 程度の分解能が得られている。併しこの方法ではこれよりも一桁波長の長いものでは不可能である。

最近 Roger および Chalklin<sup>(10)</sup> はガイガーチェンジ管を使って 300 Å 程度までの軟X線を研究する方法を発表している。これには分光用としては回折格子を使い、その曲率半径は 99.43 cm で硝子製であり、Siegbahn の機械で刻んだもので 1 cm に 5760 本、入射角(90° - θ) は 87.2°

に達んでいる。計数管は陽極が径 0.1 mm のタンクステン線、陰極は銅で、1 × 2 cm の窓をもつてゐる。窓は厚さ 500 Å の硝酸セルローズで、波長 46 Å で 94%, 220 Å で 17%, 308 Å で 4 %だけ透すとのことである。そして圧力には 100 mmHg まで耐えるので、計数管にクセノンその他のガスをこの近くの圧力で充填している。計数管の特性はプラトーが 30 V で 1.5% / volt で良好なものではない。この方法でタンクステンの N 系列について励起電圧を変えて測定を行い、相當に再現性のよい曲線を得、58.5 Å および 55.8 Å に著しい山を認めてゐる。従つてこの程度の波長ならば十分に使えるものであろうが、更に波長が長い場合には決して有利な方法とは言えない。前述の増倍管の方が遙かに有利である。従つてこゝに挙げた二つの方法は回折格子と増倍管とが使えないような特殊の場合に使うべきもので、特に波長が長くなると著しく不利になる欠点がある。

#### 光電効果を利用する方法

電子の加速電圧を次第に上げて行くと、X 線の強さは増大するが、対陰極材料のエネルギー帯の位置に応じて、それに対応するある電圧で不連続的に変化する。これは特性 X 線の励起電圧が、その波長に応じて定まつてゐるからである。この X 線の強さを測るために X 線を光電面に当て、電圧 - 光電流曲線を求めるのであつて、第 4 図のような曲線が得られる。E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 等の折点は曲線を一度



第 4 図 光電効果を利用する方法、静的測定ならば電圧は鋸歯状にしなくてもよい

微分すれば一層明瞭になり、曲線は X 線強度 - 波長 (電圧) 曲線と同じものになる筈である。この方法は回折格子以前の方法で 1920 年頃は相當盛に研究されていたようであつた。京大の故吉田教授は 1921~2 年頃 O.W. Richardson の研究室で、この実験を行つていたが電離電流その他雜音障害のため十分な結果が得られなかつたようになつてゐる。その後 K.T. Compton<sup>(11)</sup> 等は同様な実験を繰返しているが、得られた曲線には極めて僅かなクニッキしか認められず信頼できる結果とは言い難い。この方法の最大の欠点は光電流の測定に際し誤差が入り易いこと、換言すれば真密度、表面状態の瞬時的な変動が直接影響して來ることである。このような欠点があるため

この方法は最近30年間程全く省られていなかつたようであつた。

この方法の欠点も管内の真空、表面状態の変動が主な原因であるとするならば、これを取り除けないまでも、状態のよい瞬間というものが短い時間でも続いていれば、その短い時間内に測定を行つてしまえばよいわけである。以前は光電流の測定に象限電位計のようなものが使われていたので、このようなことは不可能であつたが、増幅器の発達、鋸歯状電圧の使用等によつて現今では可能の筈である。

これに似た方法は可視光線で電子分光法と呼ばれるものがある。筆者等<sup>12)</sup>も Sziklai<sup>13)</sup>の方法に倣つて直視型の色彩解析器を作り、Sziklai の方法の理論的欠点を除いて2回微分の代りに3回微分を行つた装置について既に発表したが、その際光電面の性質によつて結晶が著しく左右されることに悩まされた。併しこれは光電面の性質をしらべるには有利な特長である。そこでこれを利用することにしたが、実際の方法としては

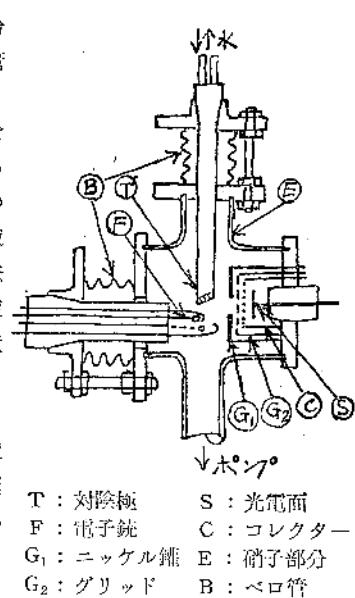
(a) 光電面にX線を当て、それに鋸歯状の阻止電圧を与える、得られる光電流を3回微分する。

(b) 対陰極を試験物質とし、これに鋸歯状電圧をかけ、発生するX線を光電面に当て、光電流を1回微分する。

の二つが考えられる。前者は電子分光法と同じであり、後者は以前からの光電効果を利用する方法と原理的に同じであるが、実験時間を著しく短縮し、回式微分の代りに電気的な微分を行つて精度を上げたものである。何れの場合にもプラウン管の横軸には鋸歯状電圧、縦軸には光電流の微分したもののがかゝる。

このようにしてスペクトル写真をミクロ光度計にかけたのと同じ图形をプラウン管上に直視できる筈である。こうした考へで数年前から研究を始め、最近になつて漸く所期の目標に近いものが得られるようになった。装置の詳細は既に発表したので省くが<sup>14)</sup>、第5図はX線管、第6図はプロツクダイヤグラムで、光電流は前段増幅器、主

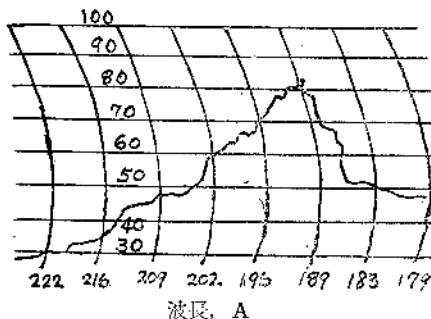
増幅器を経て微分されてプラウン管の縦軸に入れる。図には微分装置を3個示してあるが、上記(a)の方法の時に3個使い、(b)の方法では1個だけ使う。そして鋸歯状阻止電圧は(a)では光電面に、(b)では鋸歯状加速電圧を対陰極(試験物質)にかけることは前述の通りである。



第5図 軟X線管

#### 最近の研究結果

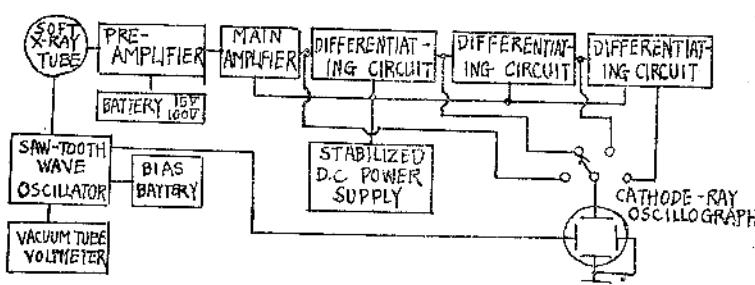
軟X線スペクトルは伝導帶から電子がMとかLとかの準位に移つて生じるものであるから、それ等の準位の電子密度を相当忠実に表すものと見て差支えない。併し電子密度を正確に求めるには Jones, Skinner および Mott<sup>15)</sup> その他の方法が用いられる。実際に行つた結果



第7図 ニッケルの軟X線スペクトル  
X線管電圧 500V, 電流 4mA

の一例として Gyorgy 等<sup>16)</sup>のものを挙げると第7図の如くである。又、同氏の得たエネルギー帯の幅は第1表のようになつた。

第8図は第7図のようなスペクトルから得られた電子密度を示すもので、(a)には銅とニッケルを重ね合せてあり、(b)にはマンガンを示す。スペクトルは  $3P_{3/2}$  と  $3P_{1/2}$  であるから価電子が  $M_{23}$

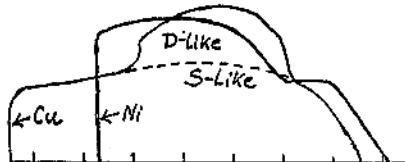


第6図 光電効果を利用した動的方法に使う回路

オ 1 表

帶の幅, ev $M_2$ 発光端, ev $M_3$ 分離度, ev $M_2/M_3$ 強度比				
銅 7.1±0.5	75.9±0.2	1.2±0.1	0.51±0.05	
クロム 7.2±1.0	42.1±0.2	0.45±0.1	0.52±0.04	

に落ちて発生したものである。従つて曲線は  $3P_{3/2}$  と  $3P_{1/2}$  の発散スペクトルの重畠したものであるから、これ等を分けて考えると才



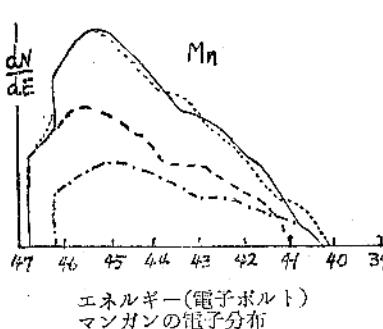
銅および Ni の電子分布

オ 8 図 最近 gyorgy 等の得た結果

8図の点線のようになり、結果を整理するとオ 2 表が得られる。

オ 2 表

	$3P_{1/2}$ 発光端, ev	$3P_{3/2, 1/2}$ 分離度, ev	帶の幅, ev
マンガン	46.8±0.2	0.6±0.1	5.8±1.0
鉄	52.3±0.2	0.6±0.1	3.7±1.0
ニッケル	66.7±0.2	0.9±0.1	5.8±0.5

エネルギー(電子ボルト)  
マンガンの電子分布

銅の  $d$  帯の幅は 3.0 ev であるが、ニッケルで銅と同じようにして  $d$  と  $s-p$  帯とを分けると、3.6 ev となる。 $d$  帯に 9.4 個の電子があるとすると Fermi 端における電子密度の値が得られるので、それから電子比熱を計算すると  $8.5 = 10^{-4}RT$  となり、実測値の  $8.72 \times 10^{-4}RT$  とよく一致するとのことである。

オ 9 図は Cauchois<sup>(9)</sup> の得た銅の  $L_\alpha$  および  $L_\beta$  の発散スペクトルである。これからエネルギー帯としてオ 10 図を求めている。又このスペクトルは Farineau の得たものに比して著しく

違つている。この原因については後に述べる。ニッケルの方はこれより遙かに簡単である。吸収端についても測定を行つており、 $K$  吸收端その他と比較してオ 3 表のような結果を得ている。

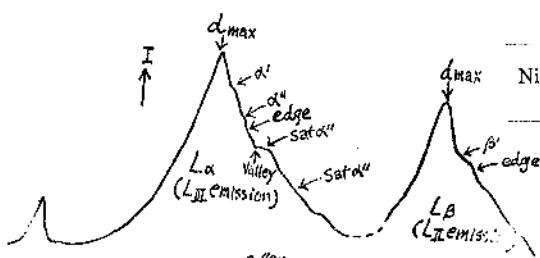
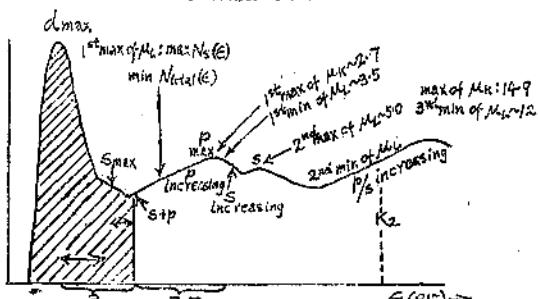
オ 3 表

	$\lambda, \text{Å}$	$v/R$	ev(exp)	ev(calc)
Cu	$L_{\text{III}}$	13.28 <sub>7</sub>	68.58 <sub>3</sub>	$K_{abs} - K_{\alpha 1} : 93_1$
	$L_{\text{II}}$	13.01 <sub>2</sub>	70.03 <sub>3</sub>	$K_{abs} - K_{\alpha 2} : 95_1$
	$M_{\text{II}, \text{III}}$	165.8	5.49 <sub>6</sub>	$\begin{cases} M_{\text{III}}: K_{abs} - K_{\beta 1} : 74.1 \\ M_{\text{II}}: K_{abs} - K_{\beta 2} : 76.6 \end{cases}$
Ni	$L_{\text{III}}$ (emission)	14.56 <sub>6</sub>	62.56 <sub>1</sub>	$K_{abs} - K_{\alpha 1} : 85_3$
	$M_{\text{II}, \text{III}}$	188.4	4.83 <sub>7</sub>	$K_{abs} - K_{\beta 3} : 66_{-6}$

## 金 屬 の 色

オ 9 図を見て気の付くことは  $d$  の極大が最初の空準位から 3 ev だけ下にあることである。Mott および Jones<sup>(17)</sup> の理論によると金属の色は電子が伝導帯から励起の状態への遷移で定まるとのことである。銅は 2 ev (5700 Å) 附近から吸収が増し、2.5~2.7 ev (4500~5000 Å) で極大に達し、4 ev (3100 Å) で極小になり、5 ev で再び吸収が大になる。この現象は一種の内部光電効果で  $d$  帯の電子が伝導帯中の空の準位に飛んで生じるものとすれば、Cauchois の数値と比較すると次のようになる。 $d$  帯の極大は 3 ev たけ空の準位より下になつてゐるが、 $d$  帯の幅を考慮すると銅の赤い色の原因である光学的な吸収は 2~3 ev から始まり 3 ev で極大に達すると見做すことができる。従つて前述の光学的な測定結果と大体一致することがわかる。

ニッケルでは帯のスペクトルの極大と端との差が僅かであるから、その差が小さく吸収は赤外部で起ることに

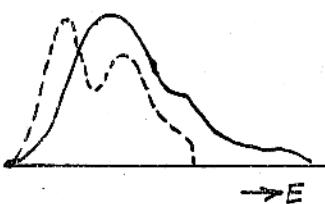
オ 9 図 銅  $L_\alpha$  および  $L_\beta$  発散 (Cauchois)  
Vassy 微視光度計によるオ 10 図 銅の状態密度 (Cauchois の提案)。  
 $\mu_L = L_{\text{III}}$  における吸収係数  
 $\mu_K = K$  における吸収係数

なり、銀でも  $4d$  の電子を伝導帶まで上げるのに  $4\text{ev}$  を要するので、これが光学的吸収が  $3100\text{\AA}$  で極大に達するという実験結果と一致し、金属の色（表面反射）がうまく説明される。

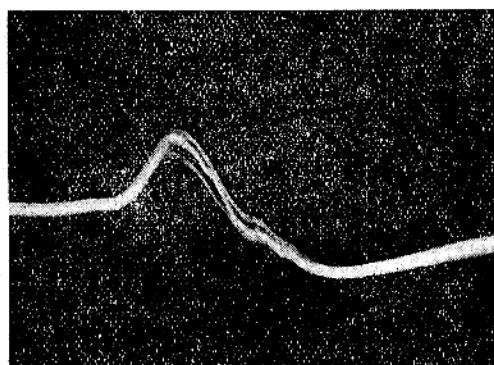
### 銅の $M$ スペクトル

銅の  $M$  スペクトルは戦前の結果も戦後のも大体同じようなものになつており、<sup>11</sup> 図に示すように Slater<sup>(18)</sup> 等の理論的に求めた値と大部違つてゐる。これについて筆者等も実験を繰り返したところ、<sup>12</sup> 図に示すよう

て  $\text{CuAl}_2$  の得た  $\text{Al}-\text{Cu}$  合金中のアルミニウムの  $K\beta$  スペクトルで、 $A, B$  二つの明瞭なピークが現われている。 $A$  は伝導帶から電子が落ち込んで現われたことは確かであ



<sup>11</sup> 図 銅の軟X線スペクトル。実験は Skinner 等の実験によるもの。点線は Slater の計算値

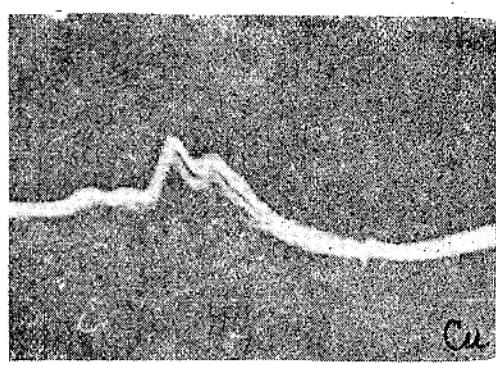


(A)

のである。併しこれ等の state に電子が存在する確率は小さいとは言え零ではないので、やはり、この二つの瘤は bound state を表わすものと見做すことが妥当であろう。併し何故に理論的に現われ難いとされていた<sup>21</sup> bound state が現われたかという点になると、これは他の場合にも必ず現われるものであるが、寿命が短かく且つ弱いために従来の方法では観測されなかつたと考えるべきであろう。

### 金属間化合物 $\text{CuAl}_2$

アルミニウムの  $L$  スペクトルは軽金属の代表的な型で高エネルギー側で急に強度が落ち、低エネルギー側は高エネルギー側に向つて次第に高くなつてゐる。これが銅と合金をつくると一変して来る。<sup>13</sup> 図は Cauchois<sup>(21)</sup> の得た  $\text{Al}-\text{Cu}$  合金中のアルミニウムの  $K\beta$  スペクトルで、 $A, B$  二つの明瞭なピークが現われている。 $A$  は伝導帶から電子が落ち込んで現われたことは確かであ



<sup>12</sup> 図 銅の  $M_{23}$  スペクトル

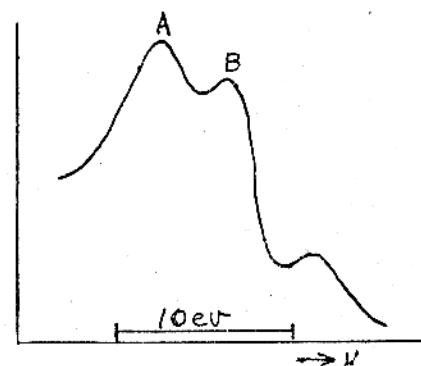
(B)

(A) は従来のものと全く同型、(B) は Slater 等の理論から予期されるものと一致する。ブラウン管で観察していると (A) 型が現われている時間が遙かに長く、時々過渡的状態が現われ、次に (B) の状態が暫く続くのである。従つてこれを写真にとれば (B) の影響は全く消えてしまつて (A) だけが現われたのと同じものになる筈である。従つて従来 (A) だけが観測されたのも不思議はない。これ等二つの型の中で (B) の方が眞のエネルギー帯を表わしているものと思われるが、この点は更に同種の金属について実験を進めた上でないと断言はできない。

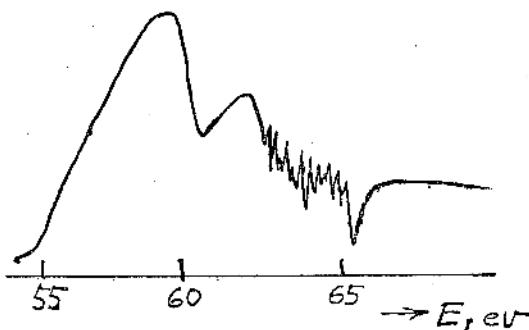
(B) の写真にはエネルギーの低い側に二つの小さな瘤が現われている。このエネルギーを測定してみると Friedel<sup>(20)</sup> が計算した  $4s'$  および  $4p'$  の bound state であることがわかる。bound state は不純物が入つた時などによく現われるものであり、純金属では考え難いも

り、 $B$  は  $3s \rightarrow 1s$  であるが、これが禁制されているので、一旦  $3s$  から Fermi エネルギーより少し高い所まで移つてから  $1s$  に落ちたものと考えられている。これに対し

筆者等が  $\text{CuAl}_2$  のスペクトルをとつた結果は <sup>14</sup> 図のようである。<sup>13</sup> 図の A に對応するものは



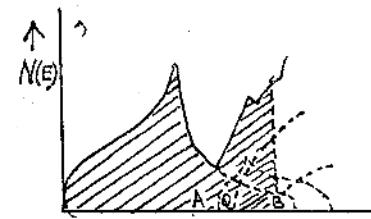
<sup>13</sup> 図 銅に固溶したアルミニウムの  $K\beta$  スペクトル

第14図 CuAl<sub>2</sub> の軟X線のスペクトル

のような  $K$  スペクトルでなく  $L$  であるが、やはり伝導帶から落ち込んで発生したものであろうが、これから 3ev 程離れた B に相当するピークは銅の  $M_{23}$  と見做すべきである。これより高エネルギー側に、純アルミニウムや純銅には見られない低い山と長い裾がある。又  $M_{23}$  の高エネルギー側は著しく不規則になつてゐるが、これは銅の外殻電子のエネルギー状態が一定なものではなく、原子によつて非常にまちまちな状態を示すものと解釈すべきであろう。こうした点は短時間で影響したから現われたのであつて、写真などではこれ等の平均が現わるので全く平滑な曲線になつてしまふ筈である。

#### 状態密度その他

軟X線のスペクトルから状態密度を表わす  $N(E)$  曲線が出ることは前述の通りであるが、これを理論的に計算して第15図のような曲線を得るには古くから Sommerfeld-Hartree-Fock の理論がある。しかしこれは実験結果と完全に一致した曲線を与えない。最近 Bohm や Pines<sup>(22)</sup> は二つ



第15図 マグネシウムの  $N(E)$  曲線  
Mott および Jones の計算によるものでし X 線スペクトルは第 2 図の如くであるから、A の重なりは明かに認められるが、Q の方は確かでない

の曲線より成つた結果を導いて実験結果に大部近いものを得、更に Raimes は近距離の correlation energy を考慮に入れた計算を行つて一步進めていて、その結果は次のようになつた。

#### エネルギー帯の幅, ev.

	Na	Mg	Al
Bohm および Pines 理論から	3.9	8.9	14.5
裾の長さ、実測	0.6	1.9	3.6
Sommerfeld 理論から	3.2	7.1	11.7
$L_3$ 帯、実測	$3.0 \pm 0.2$	$7.2 \pm 0.2$	$13.2 \pm 0.4$
同上、補正値	$2.5 \pm 0.3$	$6.2 \pm 0.3$	$11.8 \pm 0.5$
Raimes の理論でも帯の幅は Na で 0.1~0.2ev だけ			

狭くなるに過ぎないので、まだ実験値との間には 0.7~0.8ev の差があるが筆者等<sup>(23)</sup>が最近見出したような裾の部分に現われる不齊現象は説明できる可能性がある。

エネルギー帯の幅については最近 Varley<sup>(24)</sup>が二元合金では各元素のエネルギー帯が別々に存在するものとして計算を行つて、銅合金のエネルギー帯の幅を求め、 Bearden 等<sup>(25)</sup>の実験結果と比較している。同氏は又、二元合金の生成熱を計算して実験と比較的よく一致した結果を得、 Vegard の法則からの偏り、 Ni-Cu 合金の磁性等についても計算して実測とある程度一致した結果を得ている。

#### 参考文献

- 1) Siegbahn, M. "Spectroscopie der Röntgenstrahlen" Julius Springer, 1931.
- 2) Thibaud, J. (1927). *J. Phys. et Rad.* 8, Jan. 13.; (1927) *Compt. Rend.* 185, 62 July 4.
- 3) Siegbahn, M. (1934). *Zeit. Phys.* 87, 291.; (1935) 同誌 96, 1.
- 4) Skinner, H.W.B. (1940). *Phil. Trans.* 239, 95.; (1939) *Reports on Progress in Physics* 257.
- 5) Piore, E.R., Harvey, G.G., Gyorgy, E.M. and Kingston, R.H. (1952) *Rev. Sci. Instr.* 23, 8.
- 6) Gyorgy, E. and Harvey, G.G. (1954) "Spectroscopy of the Solid State" *Phys. Rev.* 93, 365.
- 7) Woodruff, R.W. and Givens, M.P. (1954). *Phys. Rev.* 94, 752.; (1953) *J. O. S. A.* 43, 817.
- 8) Minneapolis, Naval Academy, 私信.
- 9) Cauchois, Y. (1953) *Phil. Mag.* 44, 173.
- 10) Roger, J.L. and Chalklin, F.C. (1954) *Proc. Phys. Soc. B67*, 348.
- 11) Compton, K.T. and Thomas, C.H. (1926) *Phys. Rev.* 28, 601.
- 12) 篠田、鈴木、加藤(1952)応用物理学会誌 21, 20
- 13) Siklai, G.C. and Schroeder, A.C. (1946) *J. Appl. Phys.* 17, 763.
- 14) Shinoda, G., Suzuki, T. and Kato, S. (1954) *Technol. Repts. Osaka Univ.* 5, 1; (1952) *J. Phys. Soc. (Japan)* 7, 644.
- 15) Jones, Mott, N.F., and Skinner, H.W.B. (1934) *Phys. Rev.* 45, 378.
- 16) Gyorgy, E.M. and Harvey, G.G., (1952) *Phys. Rev.* 87, 861; (1954) 同誌 93 365
- 17) Mott, N.F. and Jones, (1936) *Properties of Metals and Alloys*, Oxford Press
- 18) Rydberg, E. and Slater, J.C. (1936) *Phys. Rev.* 50, 150.
- 19) Shinoda, G., Suzuki, T. and Kato, S. (1954) *Phys. Rev.* 95, 830
- 20) Friedel, J. (1952) *Phil. Mag.* 43, 153; (1952) 43, 1115; (1952) *B45*, 769.
- 21) Mott, N.F. (1952) "Progress in Metalphysics" Vol. 3 Butterworth Scientific Publication
- 22) Bohm and Pines, (1953) *Phys. Rev.* 92, 609
- 23) Raimes, S. (1954) *Phil. Mag.* 45, 727
- 24) 篠田、鈴木、加藤近く発表の予定
- 25) Bearden, J.A. and Beeman, W.W. (1940) *Phys. Rev.* 58, 396. Bearden, J.A. and Friedman, H. (1940). 同誌 58, 387

## 特殊陰極を有するX線管について

大阪大学理学部物理教室 塙 賢二郎, 白岩俊男, 小橋正喜, 石村 勉

(昭和30年1月4日 受理)

### 1 緒 言

最近, X線管には種々の改良が加えられ, 高電圧にたえるものや, 大電流を流し得るものあるいは極めて微細なX線源を有するものなどいろいろ研究されているが, 著者等はX線スペクトルを研究する上において, 次の如きX線管の必要を感じ, これを製作した. すなわち, その一は所要のスペクトル撮影に当つて, そのスペクトルの附近に, 別個のスペクトル線が出現しては困ると云う要求であり, 特にこれを引起する原因は, 陽極の不純物を除けば, 主として熱陰極の高温な為に陰極物質が陽極面に, 蒸着または化学変化による分解移動による付着である. このため陽極面は, 表面が陰極物質により薄く被われる. 特に陰極にタングステン熱陰極を使用する場合, タングステンの陽極への付着により, 陽極物質の特性X線以外にタングステンの特性X線, 特にL系列X線が現われ, これがCr, Fe, Cu, 等のK系列X線と同程度の波長の為, 非常に不都合な存在となり, X線結晶解析においても同様に問題となる. また, 横X線の分野においては, このタングステン蒸着物が, 陽極の発射線を吸収し強度を極めて弱める結果を招く. これを防ぐには, 短時間使用後に陽極面を研磨する必要があるが, これは極めて面倒で時間を浪費する. その為, 著者等はフィラメントの前面を, モリブデンあるいはニッケル板等で遮蔽し陰極物質の分子線を遮断し, 陰極物質が直接陽極に移動できない様にし, かつて電子は補助電極により遮蔽板を迂回せしめ陽極に到達する様なX線管を設計製作した.

次に最近ガイガー・ミュラー・カウンターのX線への応用が非常に進歩して来たが, この場合X線源の強度を一定に保つことが極めて重要である. この為には陽極電圧とX線管電流を一定にする必要がある. 陽極電圧は交流部において, 定電圧装置を使用して一定にし得る. 陽極電圧が一定の場合, X線管電流を一定にするには, まづフィラメント電圧を一定にする必要がある. これは蓄電池または交流使用のときには定電圧装置を使用すればよい. 次にフィラメント負荷が一定である必要があるが回路内における接触抵抗その他の条件の為に, 実際的には困難である. その為X線管電流の増減に応じて, 自動

的にフィラメント電流を増減すればよい. その方法には電子管回路によるもの等あるが, 装置の複雑さと相まって上記の条件を満たす事が困難である.

従来使用されているX線管においては, フィラメントより放出される熱電子の量がX線管電流を決定する. すなわち一般に二極管においては, フィラメント電流が増大すればフィラメントの温度が上昇し, 热電子の放出が大となり陽極電流は増大するが, 一方陽極電流の増加は空間電荷を増大し, これが一定値に達すると陽極電流は飽和状態となり, フィラメント電流を更に増加するも, 陽極電流の変化は非常に微小なものとなる. 従来のX線管はこの不飽和の状態において使用するものであり, フィラメント電流が直接管電流を決定する. しかも熱電子放出量*i*は

$$i = A T^2 e^{-\frac{h}{T}}$$

すなわちリチャードソン効果によつて示される様に, フィラメントの温度*T*, ひいてはフィラメント電流に敏感に影響を受ける. 従つてフィラメント電流を制御する事により, 管電流を制御して一定に保つ事は極めて困難である.

上に述べた管電流の飽和値は陽極電圧および陰極附近の電場により定まる. すなわち陰極付近の電場を適当にする事により, 高い陽極電圧においても, 比較的小なる管電流にて飽和状態として使用する事が可能である. 著者等は管電流を一定さす手段として, フィラメント電流を正確に一定に保つ方式を改めて, この飽和状態にてX線管を使用する事を試みた. 即ち陰極付近における電位勾配を弱める為に, フィラメントを完全に遮蔽し, かつグリッドを使用して熱電子を飽和状態にて引き出す様なX線管を作製した. こうする事によりフィラメント電流の変化が管電流の変化にほとんど影響しない状態にてX線管を使用する事に成功した.

### A 遮蔽フィラメント陰極を有するX線管

緒言に述べた如く, 陰極物質の蒸着物を防ぎ, 電子軌道を迂回せしめ陽極に導くには, 補助電極の構造が大きく影響する. この方法によるX線管はE. Derschem

(1936) が試みているが著者等は電子軌道の測定より始めて新しく設計した。

## 2. ゴム膜による電子軌道の測定

電子軌道の測定法としては種々あるが、ゴム膜による方法を採用した。これは二次元的であり精度は高くないが、他の方法に比較して非常に迅速にかつ直接軌道を知る事ができる。例えば電解槽を使用すると、等電位面を求めて後、電子の運動エネルギーを考慮してグラフィカルな方法で軌道を推定する必要がある。ゴム膜の場合にはその必要がなく、軌道の大要を知ろうという場合には非常に便利である。ゴム膜を一様に張り、実際の電極に相似形に電極の電位差に比例した高低をつけると、その間のゴム膜上の点は、ゴムの弾性係数が一様であり、傾斜が小なる場合には、ゴム膜面の高さはラプラスの方程式を満足し、その上を転る玉は電子軌道を近似的に表わす。この相似性は最小作用の原理を使って証明されるが、簡単にその運動方程式を書くと、電子に対しては

$$\frac{d^2 \vec{R}_e}{dt^2} = -\frac{e}{m} \text{ grad}\phi, \quad d\phi = 0$$

$\vec{R}_e$  は電子の位置  $e$ ,  $m$  は夫々電子の電荷および質量であり  $\phi$  は電位である。またゴム膜上を転る玉に対しては、

$$\frac{d^2 \vec{R}_m}{dt^2} = -\cos^2\theta \cdot \frac{5}{7} g \cdot \text{grad}h, \quad dh = 0$$

$$\tan\theta = \text{grad}h$$

ここで  $\vec{R}_m$  は電子の位置、 $h$  はゴム膜面上の相対的高さを表わし、 $\theta$  が小なるときには相似性が成立する。またゴム膜上における電極の位置は、実物よりも拡大して測定を行つたが、この拡大比率は電位差を表わすゴム膜の高低差の比率とは独立に選び得る。また玉の速さを知ると電子の速度もわかる。ゴム膜の伸びが一様である事が必要であるが、これは伸びの量が僅かであるので正しいと考えられる。

ゴム膜はダンロップ製で 900% の伸張に耐え、厚さは 1mm で  $110\text{cm} \times 70\text{cm}$  の面積を有する。これを自重によりたるまない様にする為に、数パーセントの伸びを持たして枠に張つた。このとき一様に張るために、あらかじめ膜上に等間隔に従横に線を書き、これらの線間隔と各線の直線度を見ながら張るとよい。電極に対応して高抵差を付ける為にはシユラルミン板を電極の形に相似形に曲げ、上下よりゴム膜を押える。転す玉は直径 1mm のボールベアリングの球を使用した。フイラメントに相当する部分は、電磁石を使用し数個の玉が一度に、同時に

にはなれる様にして置いた。これを炭素の弧燈を交流 60 サイクルで作動して照明して撮影した写真が、写真 1 ある。なほ写真 1 の付図は電極の位置及び高低差を示す。この弧燈は交流で作動しているので、自然に点滅が起り、軌道は点線になつてある。この点線の間隔より玉の速度を算出し得る。写真撮影に際しては、玉が相当な速さで移動しているのに対して、玉が陰極より、陽極に

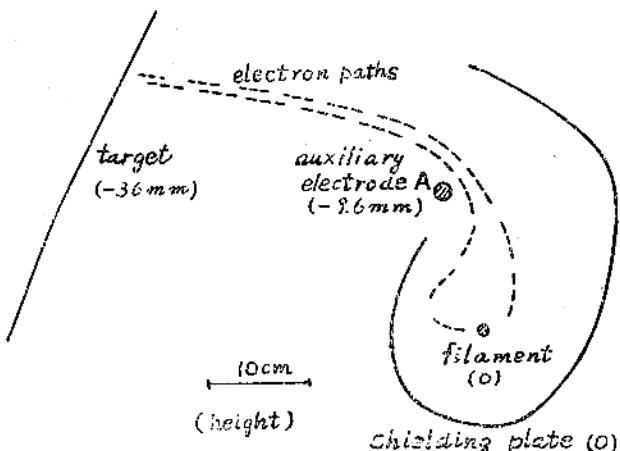
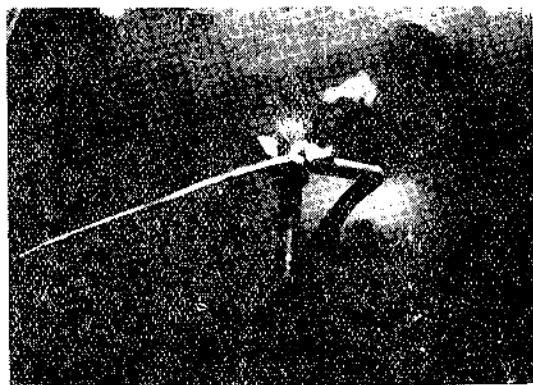


写真 1 a ゴム膜による電子軌道の測定

達する間(約 1 秒)露出の必要があるので、膜面上を黒く塗つて置いても膜面よりの反射光線の為写真の鮮明度は悪くなる。これを防ぐ為になるべく水平方向より照射し膜面に当る光の量を減らすと共に、レンズの前にセクターを回転させて膜面よりの反射を更に  $\frac{1}{2}$  から  $\frac{1}{4}$  に減らして適当なコントラストを得た。この為、軌道は弧燈の点滅による小さな点線が更にセクターにより大きな群に分れている。

## 3. 構造及び特性

写真 1 の a, b は夫々異つた電極における電子軌道であるが、aにおいては補助電極は一本の線が遮蔽板に近接してあるのみであり、b は更に一個の補助電極を有す

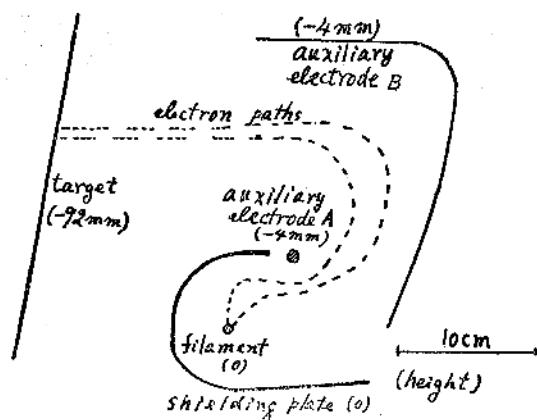
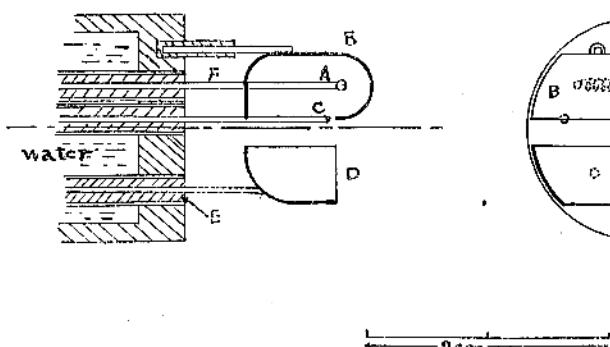


写真 1 b

る。実際に製作した結果は b の方が補助電極による電子の吸収が少く調整が容易であつたので b の型を採用した。



A フィラメント      B 遮蔽板      C 補助電極 (A)  
D 補助電極 (B)      E バイレックス硝子      F ニッケル支持棒

オ1図 X線管用遮蔽フィラメント型陰極

実際のX線管内においては三次元的であり、また空間電荷の影響の為に、ゴム膜上の結果を直接適用できないが、この測定を基礎として製作したX線管はオ1図である。各電極はバイレックス硝子および雲母板を用いて絶縁してある。補助電極Aはニッケルまたはモリブデン線

オ1表 遮蔽フィラメント型陰極を有する  
X線管の作動特性の一例

A 対陰極と遮蔽板との距離 1cm の場合

対陰極電圧 (kV)	補助電極 (A) 電圧 (V)	補助電極 (B) 電圧 (V)	管電流 (mA)	補助電極 (B) 電流 (mA)
16.0	450	free	5	2.5
20.0	450	free	5	2.5
16.0	450	0	4	0.3
20.0	450	0	4.5	0.4
16.0	550	100	2	0.1
20.0	550	100	5	0.2

B 対陰極と遮蔽板との距離 1.5cm の場合

対陰極電圧 (kV)	補助電極 (A) 電圧 (V)	補助電極 (B) 電圧 (V)	管電流 (mA)	補助電極 (B) 電流 (mA)
11.0	450	0	3	0.2
12.0	¶	¶	3	0.2
13.0	¶	¶	4	0.3
14.0	¶	¶	4	0.3
15.0	¶	¶	4	0.3
16.0	¶	¶	4	0.3
17.0	¶	¶	4	0.3
18.0	¶	¶	4	0.4
19.0	¶	¶	4	0.4
20.0	¶	¶	4.5	0.4

を使用し、他の電極及び遮蔽板はニッケル板である。

作動特性はオ1表に示す通りである。尚陽極電圧が非常に低いと、補助電極に吸収される電流が増加する。この場合補助電極の電圧を適当にする事により防ぐ事ができるが、陽極電流は減少する。またこのX線管は陰極接地で使用した。

水晶の紡錘結晶を用い、透過集中型X線分光器で此の陰極を使用したX線管で Cu の発射スペクトルを撮影してみると、20kV, 10mA の条件で Cu  $K_{\alpha 1,2}$  であれ

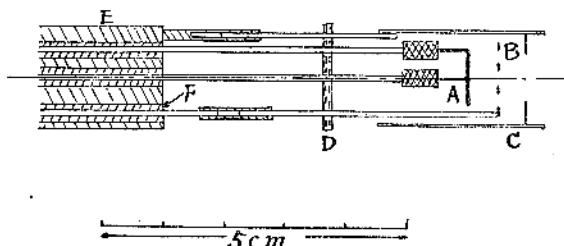
ば、30秒程度で撮影できるが、上記条件でこのX線管を30時間使用した後、1時間露出して撮影したものでは、タングステンの発射スペクトルは認められなかつた。普通のX線管では上記の程度の使用後ではタングステンの発射スペクトルは充分認められ、以上のように方法で陰極物質の蒸着は略完全に防止できるものと認められる。

#### B グリッドを封入した陰極を有するX線管

Aの実験において、フィラメントの電流が若干増加しても、補助電極の存在の為に、管電流が飽和値に達すると云ふ現象を認めたのでこれにヒントを得て、緒論に述べたような特徴を持つ陰極の製作を試みた。

#### 4. 構造および特性

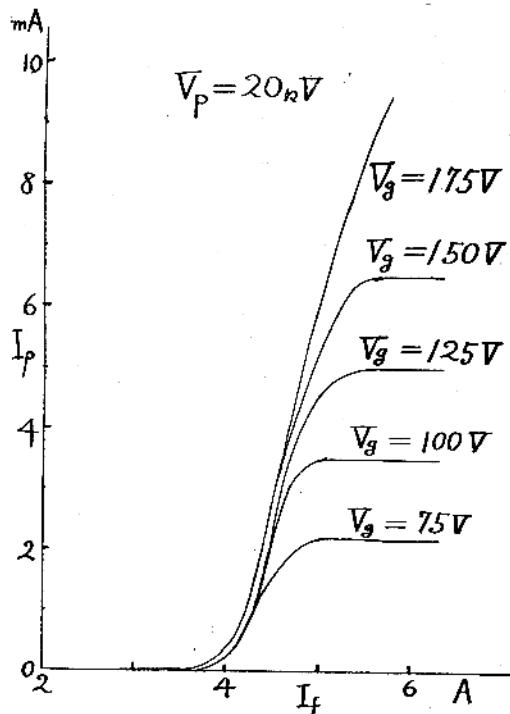
オ2図にその構造の断面図を示す。普通の陰極の円筒型キャップCを非常に深くして、一応陽極による電場が



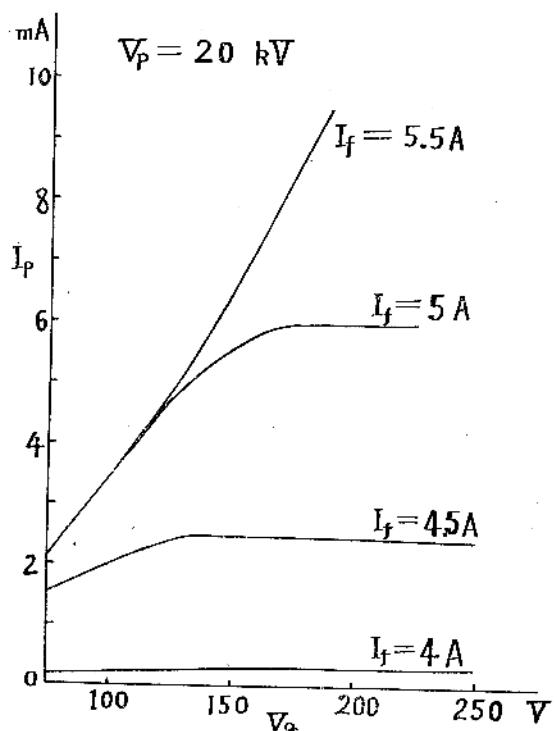
オ2図 X線管用グリッド封入型陰極断面図

直接陰極に及ぼない様にしてある。このキャップ内に陰極とキャップの前面の円穴との間にニッケル線で作つた荒い格子状のグリッドBを挿入し、陰極より放出された熱電子はグリッドの陽極により、このキャップ前面の円穴まで引出され、陽極電場の為陽極にいたる。キャップの円筒側面が更に延びているのは、此の引き出された電子線を、陽極上に集中さす為の物である。フィラメントは螺旋状であり、グリッドおよび陰極キャップとはパイレツクスガラス、および雲母で絶縁してある。尚グリッドのメッシュを余り細かくすると、電流のグリッド損失が増大するので好ましくない。

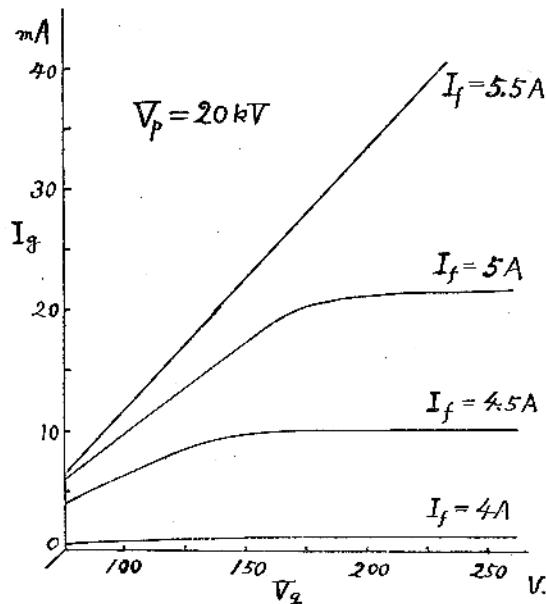
特性はオ3図に示す。オ3図aは、陽極電圧20 kVにおいて、グリッドに種々の電圧 $V_g$ を加えた場合の、管電流 $I_p$ とフィラメント電流 $I_f$ の関係を示す。図よりあきらかなるように、 $I_f$ のある値以上はほとんど一定の管電流値 $I_p$ を示す。すなわちこの一定値になる付近のフィラメント電流を使用し、管電流はグリッド電圧 $V_g$ を適当に選ぶ事により、わずかなフィラメント電流の変動にかかわらず、一定の管電流を得る事ができる。



オ3図 a  $I_f - I_p$  曲線



オ3図 b  $V_g - I_p$  曲線

第3図 c  $V_g - I_g$  曲線

第3図 グリッド封入型陰極を有するX線管の特性曲線

例えば陽極電圧 20kV にて管電流 4mA の安定電流を求めるには、グリッド電圧 110V にて、フィラメント電流は 5.5A とすればよい。此の附近において、フィラメント電流の、わずかな変動はほとんど管電流の変動を来たさない。第3図 b は同じく陽極電圧 20kV にて、種々のフィラメント電流における管電流  $I_p$  およびグリッド電圧  $V_g$  の関係を示し、第3図 c は、グリッド電流  $I_g$  とグリッド電圧  $V_g$  の関係を示す。

此の陰極を有するX線管にて、Cu  $K_{\alpha 1}$  線を、プラツグ型分光器にて分光しこれをヒギンボサム型16進法スケーラーを付属したガイガー計数器にて計測した場合に、陽極電圧 20kV、陽極電流 4mA、グリッド電圧 110V、にて、そのカウント数の誤差は、1分または3分間計測を続いた寺、計数り「然子市甚きり内ニ留まつており、一般測定に支障を来たさない程度の安定度を得た。なほグリッド電圧は定電圧装置で一定にしてある。

当実験は研究室主任沢田昌雄教授の御助言の下に行われたことを付記いたします。

#### 参考文献

E. Derschem, (1936). *Rev. Sci. Instruments* 7, 86

**【書評】** The Crystalline State. Vol II. The Optical Principles of The Diffraction of X-rays  
R. W. James 著 (1948 第1版, 1954 第2版, Bell & Sons, Ltd., London) 80巻。

1933年に出版された Crystalline State. Vol. I. General Survey は W. L. Bragg の執筆になり名著の名が高かつたが、当時からこの叢書は3巻からなることが予告されていて、これに続く巻の発刊がまたれていたのであつた。ところが、それがいつまでしても現われない、どうしたことかと忘れかけているとき 600 頁余の大巻となつて第2巻が1948年に出版されたのである。その内容は立派なもので、われわれの期待を裏切らなかつた。1953年 Lipson 及び Cochran により "The Determination of Crystal Structures" として出版され、Bragg 監修のこの叢書は20年目に完成したのである。

James は1925年前後から主としてX線の結晶による反射強度に対し理論と実験との比較を徹底的に行い、結晶構造解析の方針論確立に重要な寄与をした大業であつてX線光学の著者として最適任者といえよう。現在ケープタウン大学の教授の任にある。

この本の特徴の一つは説明がていねいで、どこかでつかえて先に進むことが難しくなるような個所が極めて少ないとことである。この本を通して、かつマスターすれば

誰でもX線光学の基礎に通ずることができよう。もちろん大巻であるから全部を通読するのは大変であるが、各章を個々に読んでも、独立の項目であるかの如く興味深く読めることもこの本の便利な点である。全体を通じて原稿はひじょうによくねれている。それもそのはずである。例えば原子構造因子に関する章、温度効果に関する章は Hartree, Peierls, Bethe 諸教授と熱心なディスカッションを重ねた上で完成されたとのことで、これ以上の用意周到されというものはちよつと望めないわけである。第1巻が出版されて以後、X線の回折現象に例えればコツセル現象、温度散乱などの重要な発見や観察があつたが、それらは大抵とり入れられている。章別の内容は、1. 空間格子による回折の幾何学的理論、2. 結晶によるX線反射強度、3. 原子構造因子、4. X線の異常散乱と異常分散、5. 結晶によるX線回折の温度効果、6. 強度式の実験的検証、7. 結晶解析におけるフーリエ級数の応用、8. ラウエの力学的回折理論—コツセル線、9. 気体、液体、非晶質によるX線散乱、10. 小結晶による回折と非晶質による回折、附録。となつてゐる。1954年に第2版が出て、多少の追加などがあつたが、大きい変更は加えられていない。やゝ高価であるが、X線回折の仕事を從事する研究者はもちろんのこと、この方面に興味をもつ人の備うべき本である。  
(三宅静雄)

## 国際結晶学連合(IUC) 第3回総会 および国際結晶学会報告

IUC の第3回総会および国際結晶学会は1954年7月21から28日まで Paris においてフランス共和国大統領の後援の下に開かれ、引続いて29, 30の両日二つのシンポジウムが催された。これらの会場は Sorbonne の大学の理学部であった。なおこの後で地質学者の旅行が7月31日から8月7日まであった。集った学者は約630名で、これにいわゆる passive member が150名程加わった。IUC に加入している国々、すなわちオーストリア、オーストリア、ベルギー、ブラジル、カナダ、エコスロヴァキア、デンマーク、フランス、ドイツ連邦共和国、インド、イタリー、日本、オランダ、ノルウェー、スペイン、スウェーデン、スイス、イギリス、アメリカ合衆国、ソヴィエト連邦の20ヶ国はそれぞれ正式の代表を送り、そのほかにアルジェリア、エジプト、フィンランド、ゴールド・コースト、ギリシャ、モロッコ、ザール、チュニジア、ユーゴースラヴィアからも参加者があった。なお上記の加入国中、オーストリア、ドイツ連邦共和国、ソヴィエト連邦は今回の総会でチリーと共に新しく加入が承認せられたものである。我國からは正式の代表としては広島大学藤原武夫教授、東京大学伊藤貞市教授と筆者(大阪大学仁田勇)とが選ばれて参加し、その他に大阪大学西山善次教授、日本電子工学研究所伊藤一夫氏、英国留学中の東京大学定永一助教授、同じく大阪大学塙野良之助學士も参加された。

本会合は形式的な行事としては先ず7月1日午前 Sorbonne の大学の大講堂での開会式があり、H. Longchambon (Secrétaire d' État à la Recherche Scientifique et au Progrès Technique), J.M. Bijvoet (第3回総会の終りに至るまでの IUC の会長), L. de Broglie, C. Mauguin の挨拶が行われた。この挨拶の前にはフランスの国歌が、また挨拶の間には何とかかの音楽が奏せられた。開会式の午後、学会のはじまる前には大学正面玄関の広間と二階とに設けられた結晶学関係の研究用の機械器具その他研究参考品の展览会の開場式も行われた(この展览会の出品目録は注文すれば手に入れることが出来る)。会期中、Paris 市長レセプション、Louvre 博物館見学、Philips 会社の招待、Palais de la Découverte のレセプション、大学の教室、C.N.R.S. の Bellevue 研究所、国立化学生態研究所などの見学などがあつて、27日には

Versailles 宮殿で閉会晩餐会が行われた。28日の午後には再び総会が開かれ、諸種の議事、IUC内の諸委員会の報告、次期会長以下理事会(執行委員会)の役員の選舉、諸委員会委員の承認などが行われた。次期会長には R. W.G. Wyckoff が選ばれたが、理事会役員に新加入のソ連からの N.V. Bjelov が加わったことも注目をひいた。なお念のため現存する委員会と委員長又は代表者を挙げておくと次のようになる。Acta Crystallographica の委員会(P.P. Ewald), Structure Reports の委員会(A. J.C. Wilson), International Tables の委員会(K. Lonsdale), 結晶学装置の委員会(A. Guinier), 結晶学資料の委員会(P.M. de Wolff), 結晶学命名法の委員会(W.L. Bond), 結晶学教育法の委員会(N.F.M. Henry)。この最後のものは今回新しく設けられたもので我が国からは大阪大学渡辺得之助教授が後に加わることとなつた。なお上記委員会中日本から委員の出ているのは結晶学資料の伊藤貞市委员と Acta Crystallographica および Structure Reports の筆者である。これらの外には純粹および応用化学国際連合(IUPAC)のマクロ分子の委員会(代:C.W. Bunn), 純粹および応用物理学国際連合(IUPAP)の固態物理学の委員会(代:P.P. Ewald, A. Guinier, W.H. Taylor), 電子顕微鏡の連合委員会(R.W.G. Wyckoff), ICSU の抄録委員会(代:A. J.C. Wilson)が含まれている。

国際結晶学会の方は断るまでもなく個人的の参加で行われるものであるが、今回は次に記すような17の分科会(括弧の中の数字は誌まれた論文の数)が、8の講堂で平行して7月21日の午後から28日の午前にわたって行われた。

1. 装置と実験法(装置20, 技術と方法27), 2. 構造決定における最近の進歩(13), 3. 鉱物の構造、合成鉱物および窯業物質を含む(20), 4. 金属および合金の構造(18), 5. 無機構造(36), 6. 有機構造(44), 7. 蛋白質の構造および類似化合物の構造(19), 8. 結晶構造における規則・不規則と変形(33), 9. 液体および液晶(5), 10. ガラス(3), 11. 熱的転移(4), 12. 小角散乱、ラウエ反射外の散乱(6), 13. 結晶の成長(28), 14. 中性子回折(9), 15. 離(生結晶学4, 対称と形態学11, 離11), 16. 電子線回折(15), 17. 粘土鉱物の研究(34).

(83頁へつづく)

# 一次元不整格子について 特に稠密充填構造

大阪市立大学理工学部 柿木二郎, 小村幸友, 土屋浩亮  
(昭和30年1月8日受理)

## § 1 序

一次元不整格子に基づく散漫X線の強度分布を与える一般式は行列を用いて最初 Hendricks 及 Teller (1942) により導かれた。我々も又、より直観的に判り易い立場より全く同じ式を導いた。(1951, 1952a) 之は

$$I = N \text{spur} V F + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \text{spur} V F Q^n + \text{conj.}$$

で与えられる。之らの文字の意味はこゝでは直接には不必要であるから省略する。之はある層が他の層につながる確率が前の層の種類により異なる場合に対して求められたものである。尚此の確率が前の  $S$  枚の層の種類を与えて始めて定まる場合その層形成の“影響度”(Reichweite (Jagodzinski (1949a))) が  $S$  であると云う。即ち上式は  $S=1$  に対する式である。 $S > 1$  の場合も上式の夫々の行列を適当に定義し直してその前歴を考慮することにより全く同じ型の式が成立する。(柿木, 小村 (1952b, 1954a))。故に上式は  $S$  の任意の値に対する一般的な一次元不整格子の強度を与える一般式であるが、特に Co, SiC 等で問題になる六方稠密充填と立方稠密充填の間に起るいわゆる積み重なりの不整(Stacking disorder)に対し適用するとかなりまとまつた形に整理される(柿木, 小村(1954b))。その時は上式の行列を問題の要請に応じてその要素を適当に組み合せて数学的処理により答を求めたものであつた。その際問題をとく一つの大切な関係式として

$$x_n + x_{n-1} p_c + x_{n-2} p_c (p_c - p_h) = h p_c$$

なる如き行列に関する一般遞差方程式(後の(26)式)が得られた。且之らの結果は同問題に対して  $S=2, 3$  の個々の場合について求められた Wilson (1942) Hendricks Teller (1942), Jagodzinski (1949a, b, c) 等の結果をも総括的に含んでいる。

当報告に於ては、特別の場合において上の結果を含む場合をより判り易い立場から、即ち夫々の行列のもつ物理的意味を主体にして問題をとり扱つた。同時に若干の例を示す。

## § 2 稠密充填構造の前提

六方及立方稠密充填構造間の積み重りの不整をとり扱う場合には考えられる層構造因子(Layer form factor)は次の三種ある。即ちその原点が Fig. 1 図に示す如き

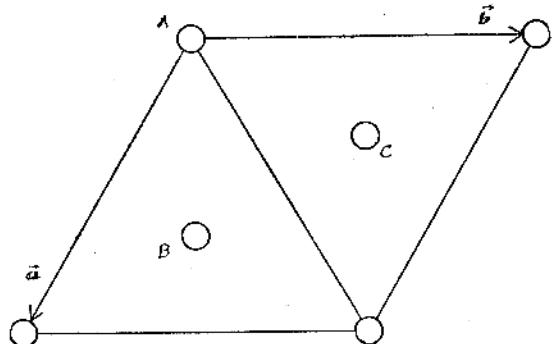


Fig. 1

$$A(0,0) \quad B\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right) \quad C\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$$

のどれかをとる場合である。従つて之に対して三種の層構造因子は

$$S_A = V_0 \quad S_B = V_0 \varepsilon \quad S_C = V_0 \varepsilon^* \quad (1)$$

とおくことが出来る。こゝに  $\varepsilon$  は  $\overrightarrow{AB}$  のそれに相当する位相因子で

$$\varepsilon = \exp 2\pi i (2h+k)/3 = \exp (2/3)\pi i (k-h)$$

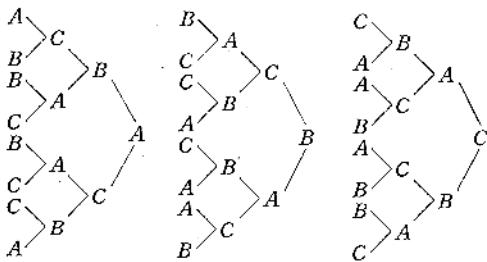
で与えられ之は表 1 表に示す如き値をとる。

表 1 表

$k-h$	$3m$	$3m+1$	$3m-1$
$\varepsilon$	1	$\frac{-1+\sqrt{3}i}{2}$	$\frac{-1-\sqrt{3}i}{2}$
$\varepsilon^*$	1	$\frac{-1-\sqrt{3}i}{2}$	$\frac{-1+\sqrt{3}i}{2}$
$\varepsilon + \varepsilon^*$	2	-1	-1

次に原点が  $A, B, C$  をとるに応じてそれらの層を  $A$  層,  $B$  層,  $C$  層と名づけることにする。層形成の影響度  $S$  が一般の値の場合をとり扱うのであるが例を示す時には  $S=4$  の場合を取り扱うこととする。 $S=4$  の場合は 4 層の色々の組み合せの中でどれかを指定して始めて次に他の層のくる確率が与えられるわけである。然るに稠密充填の場合は始めより同種の層は続かないことが分つているから 4 層の組み合せは  $3 \times 2^3 = 24$  組ある。即ち一般には  $R = 3 \times 2^{(S-1)} = 3I$  として  $R$  組考えられる。 $S=4$  の 24 組を例示すれば表 2 表の如くなる。此の作り方は線で結ばれている三つの  $A, B, C$  が  $ABC$  の counter clockwise の順になるようにとつてある。又之ら 8 組

オ 2 表



一つの三群は  $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow A$  の変換に対して順次次の群に移り得る。之は基準に考える層を  $A$  ととるか  $B$  ととるか  $C$  ととるかは全く任意であるから対応する三種の 8 組に関する量は全く同等と考えてよい。即ち例えば  $ACBA$  が存在する確率は  $BACB$  又は  $CBAC$  の存在する確率と同じと考えられる。此のような関係をより明かにする為次のように考える。即ち連続せる三層を考えて之ら三層が全部種類が異なる場合は立方稠密充填の正常格子で起るから簡単に  $c$  で表わせば之には

$$\begin{aligned} c' &: ABC, BCA, CAB \quad R \text{ 群} \\ c &: ACB, CBA, BAC \quad L \text{ 群} \end{aligned} \quad (2)$$

の 6 種が考えられる。之らを上記の如く  $c$  と  $c'$  に分ける。之は  $c'$  の 3 組はオ 1 図より分る如く積み重りに際してその原点の移動は右廻りになり  $c$  の 3 組は左廻りになるから  $R$  群 (Right-handed group) と  $L$  群 (Left-handed group) に分けた。次に連続せる三層の両端が同種で中が異なる場合は六方稠密充填の正常格子で見られるから簡単に  $h$  で表わせば之には

$$\begin{aligned} h' &: CBC, ACA, BAB \quad R \text{ 群} \\ h &: BCB, ABA, CAC \quad L \text{ 群} \end{aligned} \quad (3)$$

の 6 種が考えられる。之らも (2) に合う如く即ち最後の 2 層が (2) の最後の 2 層と同じものを同じ群になる如く  $h'$  ( $R$  群) と  $h$  ( $L$  群) に分ける。

次に連続せる 3 以上の層は次の如く考える。即ち例えば  $ABACB$  の 5 層を考えると之を順次 3 層づつに分けると最初の 3 層は  $ABA$  で之は (3) より  $h$  である。次に一層ずらせた次の三層は  $BAC$  であつて之は (2) より  $c$  である。更に最後の三層は  $ACB$  で之も (2) より  $c$  である。此の状態を  $ABACB$  の ch-order は  $hcc$  であると云い簡単に

$$\Gamma(ABACB)=hcc$$

と書くことにする。之は  $\Gamma=hcc$  に対する一例であるが全く同等なものとして

$$\begin{aligned} \Gamma &= hcc : ABACB, BCBAC, CACBA \quad L \text{ 群} \\ \Gamma' &= h'c'c' : ACABC, BABCA, CBCAB \quad R \text{ 群} \end{aligned}$$

の 6 組が属して (2)(3) で分けたと同じく最後の 2 層が

(2) のどれと一致するかによって  $L$  群と  $R$  群に分けられる。

以上の如き ch-order の定義によつてオ 2 表の 24 組を分けるとオ 3 表の如く 4 種の  $\Gamma$  及び  $\Gamma'$  よりなる  $L$  群と  $R$  群が上下に分れ計 8 種の  $\Gamma, \Gamma'$  を得る。之は一般には  $\frac{l}{2}=2^{S-2}$  種の  $\Gamma$  と  $\Gamma'$  を得る。オ 3 表には作り方を例

オ 3 表

$\Gamma_1$	$cc$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$
$\Gamma_2$	$hc$	$B > A$																				
$\Gamma_3$	$h'h$	$C > B$																				
$\Gamma_4$	$c'h$	$A > C$																				
$\Gamma'_1$	$ch'$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	$A > C$	$B > A$	$C > B$	
$\Gamma'_2$	$hh'$	$C > B$																				
$\Gamma'_3$	$h'c'$	$C > B$																				
$\Gamma'_4$	$c'c'$	$A > C$																				

示する為オ 2 表のオ 1 群を添えておいたがオ 2 群、オ 3 群も全く同じである。

### § 3 諸量の定義

先づ任意のオ  $j$  層を考え之を含めて前  $S$  枚の層の ch-order がオ 3 表における  $\Gamma_i$  であるような  $S$  層を見出す確率を  $\frac{w_i}{2}$  とする。此のことを今後簡単にオ  $j$  層に  $\Gamma_i$  を見出す確率が  $\frac{w_i}{2}$  であると云うことにする。 $\Gamma_i$  の  $i$  は  $i=1, 2, \dots, \frac{l}{2}$  であるから之ら  $\frac{l}{2}$  個の  $w_i$  より

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & \dots & w_{l/2} \\ \downarrow & \downarrow & \dots & \downarrow \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \downarrow & \downarrow & \dots & \downarrow \end{pmatrix}_{l/2} \quad (4)$$

なる  $\frac{l}{2}$  次の行列を定義する。又  $\Gamma'_i$  についても同じくその存在確率を  $\frac{w'_i}{2}$  として之らより

$$\mathbf{h}' = \begin{pmatrix} w'_1 & w'_2 & \dots & w'_{l/2} \\ \downarrow & \downarrow & \dots & \downarrow \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \downarrow & \downarrow & \dots & \downarrow \end{pmatrix}_{l/2} \quad (4')$$

なる  $\frac{l}{2}$  次の行列を定義する。之らを簡単に  $\Gamma_i$  及  $\Gamma'_i$  の存在確率の行列と云うことにする。オ  $j$  層には  $\Gamma_i$  か  $\Gamma'_i$  のどちらかは必ずあるので

$$1 = \sum_{i=1}^{\frac{l}{2}} \frac{w_i}{2} + \sum_{i=1}^{\frac{l}{2}} \frac{w'_i}{2} = \frac{1}{2} \operatorname{spur} \mathbf{h} + \frac{1}{2} \operatorname{spur} \mathbf{h}'$$

であるから

$$\operatorname{spur}(\mathbf{h} + \mathbf{h}') = 2 \quad (5)$$

なる関係を直ちに導くことが出来る。

次に層のつゝく確率を定義する為  $S=4$  のオ 3 表中の  $\Gamma_2$  の一例  $BCBA$  を考えよう。之は最後が  $A$  であるから次には  $B$  か  $C$  しかつゝき得ない。故に例えれば  $C$  が続いた時は  $BCBAC$  となるが之は最初の  $B$  を除き後の

$S=4$  層の  $ch$ -order は  $\Gamma(CBAC)=cc=\Gamma_1$  である。又  $B$  がつよい時は同様に  $\Gamma(CBAB)=ch'=\Gamma'_4$  である。且之以外のつよきようがない。此の様な状態を簡単に  $\Gamma_2$  は  $\Gamma_1$  と  $\Gamma'_4$  にはつよき得るが残りの  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma'_1, \Gamma'_2, \Gamma'_3$  にはつよき得ないと称することにする。且  $\Gamma_1$  につながる時は  $\Gamma_2=hc$  に  $c$  的につながつて  $cc=\Gamma_1$  が得られ、 $\Gamma'_4$  につながる時は  $\Gamma_2=hc$  に  $h'$  的につながつて  $ch'=\Gamma'_4$  が得られると云う云い方をすることにしよう。個々にあたれば分る如く  $c$  (又は  $c'$ ) 的につながる時は  $L$  (又は  $R$ ) 群のものは元の  $L$  (又は  $R$ ) 群のまゝ残るが  $h'$  (又は  $h$ ) 的につながる時は  $L$  (又は  $R$ ) 群のものは逆の  $R$  (又は  $L$ ) 群に移る。従つて  $c$  (又は  $c'$ ) 的につながる確率を  $\alpha_i$  (又は  $\alpha'_i$ ) とせば  $h'$  (又は  $h$ ) 的につながる確率は  $(1-\alpha_i)$  (又は  $(1-\alpha'_i)$ ) となる。之を 8 個の  $\Gamma_i$  と  $\Gamma'_i$  について書くと表 4 表の如くなる。

第 4 章

L 群				R 群			
		$\Gamma_1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_4$		$\Gamma'_1 \quad \Gamma'_2 \quad \Gamma'_3 \quad \Gamma'_4$			
L 群	$\Gamma'_1$	$\alpha_1$			$1 - \alpha_1$		
	$\Gamma'_2$	$\alpha_2$			$1 - \alpha_2$		
	$\Gamma'_3$		$\alpha_3$			$1 - \alpha_3$	
	$\Gamma'_4$		$\alpha_4$			$1 - \alpha_4$	
R 群	$\Gamma'_4$		$1 - \alpha'_4$			$\alpha'_1$	
	$\Gamma'_3$		$1 - \alpha'_3$			$\alpha'_3$	
	$\Gamma'_2$			$1 - \alpha'_2$			$\alpha'_2$
	$\Gamma'_1$			$1 - \alpha'_1$			$\alpha'_1$

之を基として

$$\begin{array}{c}
 L\text{ 群} \quad L\text{ 群} \quad R\text{ 群} \\
 \downarrow \qquad \qquad \widehat{\Gamma_1 \Gamma_2} \quad \widehat{\Gamma_3' \Gamma_4'} \\
 \Gamma_1 = cc \quad \left( \begin{array}{cc} \alpha_1 & 1 - \alpha_1 \\ \alpha_2 & 1 - \alpha_2 \end{array} \right) = \mathbf{p} = \mathbf{p}_c + \mathbf{p}_h \\
 \Gamma_2 = hc \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3 & 1 - \alpha_3 \\ \alpha_4 & 1 - \alpha_4 \end{array} \right)_{l/2} \\
 \Gamma_3 = h'h \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3 & 1 - \alpha_3 \\ \alpha_4 & 1 - \alpha_4 \end{array} \right)_{l/2} \\
 \Gamma_4 = c'h \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3 & 1 - \alpha_3 \\ \alpha_4 & 1 - \alpha_4 \end{array} \right)_{l/2} \\
 \\ 
 R\text{ 群} \quad L\text{ 群} \quad R\text{ 群} \\
 \downarrow \qquad \qquad \widehat{\Gamma_1' \Gamma_2'} \quad \widehat{\Gamma_3 \Gamma_4} \\
 \Gamma_1' = c'c' \quad \left( \begin{array}{cc} \alpha_1' & 1 - \alpha_1' \\ \alpha_2' & 1 - \alpha_2' \end{array} \right) = \mathbf{p}' = \mathbf{p}_{c'} + \mathbf{p}_{h'} \\
 \Gamma_2' = h'c' \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3' & 1 - \alpha_3' \\ \alpha_4' & 1 - \alpha_4' \end{array} \right)_{l/2} \\
 \Gamma_3' = hh' \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3' & 1 - \alpha_3' \\ \alpha_4' & 1 - \alpha_4' \end{array} \right)_{l/2} \\
 \Gamma_4' = ch' \quad \left. \begin{array}{cc} \alpha_3' & 1 - \alpha_3' \\ \alpha_4' & 1 - \alpha_4' \end{array} \right)_{l/2}
 \end{array} \tag{6}$$

(何も書いていない所はゼロである)

なる  $\frac{1}{2}$  次の 2 つの行列  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  を定義する。之を簡単に連続確率の行列と云い後の計算の便宜上夫々左半分を含み他は 0 のものを  $\mathbf{p}_c$  及  $\mathbf{p}'_c$  とし逆に右半分のみを含むものを  $\mathbf{p}_h$  及  $\mathbf{p}'_h$  とする。前者は  $\Gamma_i$  (又は  $T'_i$ ) が  $c$  (又は  $c'$ ) 的につながる確率で後者は  $h'$  (又は  $h$ ) 的につながる確率である。

次に才  $j$  層に  $\Gamma_i$  を見出す確率は一つ前の才  $(j-1)$

屑の  $T_s$  よりは  $c$  的に又  $T_{s'}$  よりは  $m$  的につながつて得られるから (4) (4') 及び 4 表を基にして (6) より

$$h = h \mathbf{p}_c + h' \mathbf{p}_{h'} \quad (7)$$

が得られる。同様に

$$h' = h' p_c' + h p_h \quad (7')$$

も与えられる.

次に最も大切な量として才  $(j+n)$  層に才  $j$  層と同種の層が存在する確率を考えよう。此の際同種と云つても之を含む前の  $S$  層の  $ch$ -order には  $\Gamma_i$  及び  $\Gamma'_i$  の  $l$  種があるから才  $(j+n)$  層に  $\Gamma_i$  又は  $\Gamma'_i$  を見出して且才  $(j+n)$  層の一層が才  $j$  層と同種なものである確率を  $p_i^{(n)}/2$  又は  $p_i'^{(n)}/2$  とし之より

$$x_n = \begin{pmatrix} p_1^{(n)} & p_2^{(n)} & \cdots & p_{t/2}^{(n)} \\ \# & \# & \cdots & \# \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \# & \# & \cdots & \# \end{pmatrix} \quad x_n' = \begin{pmatrix} {p_1^{(n)}}' & {p_2^{(n)}}' & \cdots & {p_{t/2}^{(n)}}' \\ \# & \# & \cdots & \# \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \# & \# & \cdots & \# \end{pmatrix}$$

なる行列を定義し之を簡単に  $n$  次の同種存在確率と云う。

上の  $x_n$  及び  $x_{n'}$  で  $n=0$  とせば第  $j$  層自身になるから自分自身は常に同種であるから之は (4), (4') で定義した存在確率そのものである。故に

$$x_0 = h \quad x_0' = h'$$

である。

又  $n=1$  とせば同種の層はつながり得ないから

$$x_1 = x_1' = 0$$

である。

又  $h$  又は  $h'$  は任意の層における  $T_i$  又は  $T'_i$  の存在確率であつたから

$$(h - x_n), \quad (h' - x_{n'})$$

は亦  $(j+n)$  棚に異種の存在する確率になる.

## § 4 連立一般遞差方程式の導入

強度式を求める為には  $x_0$  及  $x_0'$  の解を知る必要がある。従つて之らの満足する連差方程式を求めねばならない。此の為には  $S$  の値が何であろうと  $\alpha$  ( $j+n$ ) 層を含む 3 層の関係を知ればよい。

さてこゝで才  $(j+n)$  層が才  $j$  層と同種であると云つても才 5 表に示す如く才  $j$  層が  $A, B, C$  をとるのに対し才  $(j+n)$  層も又  $A, B, C$  をとる三つの場合を含むから之らを代表して  $A^*$  と書くことにする。又異種の場合は才 5 表に示す如く才  $j$  層が  $A, B, C$  に対応して才  $(j+n)$  層が  $B, C, A$  をとする場合と  $C, A, B$  をとする場合と二通りあるから前者の場合を  $B^*$  後者の場合を  $C^*$  とかくことにする。

表5为

$$\begin{array}{ccc} C & j & j+n \\ \hline \text{表} & A & A \\ \text{易} & B & B \\ \text{C} & C & C \\ \hline \text{B} & A & B \\ & B & C \\ & C & A \\ \hline \text{E} & A & C \\ & B & A \\ & C & B \end{array} \left\{ \begin{array}{l} A^* \\ B^* \\ C^* \end{array} \right.$$

更に又(2), (3)その他でL群とR群に分けたから之に対応して $\alpha(j+n-1)$ 層との関係が $C^*A^*, A^*B^*, B^*C^*$ になる場合と $B^*A^*, C^*B^*, A^*C^*$ になる場合を区別して前者のL群に属する場合は $\alpha(j+n)$ 層の文字はそのままにして後者のR群に属する場合は $\alpha(j+n)$ 層の文字を $A^*, B^*, C^*$ の如く'をつけて区別することにする。

以上の6種の $A^*, B^*, C^*$ 及び $A^*, B^*, C^*$ の $\alpha(j+n)$ 層を含む3層の組合せは $\alpha$ 6表に示す如く合計24のコースが考えられる。 $\alpha$ 6表に $\alpha(j+n-3)$ 層をつ

 $\alpha$ 6表

コース番号	$j+n-3$	$j+n-2$	$j+n-1$	$j+n$	4層のch-order
$x_n$	1 $A^*$	$C^*$	$B^*$	$A^*$	$cc$
	2 $B^*$	$C^{**}$	$B^*$	$A^*$	$hc$
	3 $B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$A^*$	$h'h$
	4 $C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$A^*$	$c'h$
$x'_n$	5 $B^*$	$A^*$	$C^*$	$A^{**}$	$ch'$
	6 $C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$A^{**}$	$hh'$
	7 $C^*$	$B^*$	$C^*$	$A^{**}$	$h'c'$
	8 $A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$A^{**}$	$c'c'$
9	$B^*$	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$cc$
10	$C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$B^*$	$hc$
11	$C^*$	$B^*$	$C^*$	$B^*$	$h'h$
12	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$B^*$	$c'h$
13	$C^*$	$B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$ch'$
14	$A^*$	$B^{**}$	$A^*$	$B^{**}$	$hh'$
15	$A^*$	$C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$h'c'$
16	$B^*$	$C^{**}$	$A^{**}$	$B^{**}$	$c'c'$
17	$C^*$	$B^*$	$A^*$	$C^*$	$cc$
18	$A^*$	$B^{**}$	$A^*$	$C^*$	$hc$
19	$A^*$	$C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$h'h$
20	$B^*$	$C^{**}$	$A^{**}$	$C^*$	$c'h$
21	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$C^{**}$	$ch'$
22	$B^*$	$C^{**}$	$B^*$	$C^{**}$	$hh'$
23	$B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$h'c'$
24	$C^*$	$A^{**}$	$B^*$	$C^{**}$	$c'c'$

け加えたのは $\alpha(j+n-2)$ 層でL群R群の区別をはつきりさす為加えただけであるから此の欄には'をつける必要がなく省略した。之ら4層のch-orderを最後の欄に加えておく。

さて $x_n$ はその定義より $\alpha(j+n)$ 層が $A^*$ なるものであるから $\alpha$ 6表では1~4の4コースに該当する。

従つて他の量で之ら4コースを選ぶことが出来ればそれを $x_n$ に等しいとおけば過差方程式が得られたわけである。此の関係を知る為先ず $x_{n-2}$ を考えると之はその定義より $\alpha(j+n-2)$ が $A^*$ であるものであるから $\alpha$ 6

表より之は3,5,9,23の4コースに該当する。之を $\alpha$ 7表に改めてとり出す。之らの4コースの $\alpha(j+n-1)$ と $\alpha(j+n)$ 層へのつながり方は $\alpha$ 7表最後の欄に示す如き

 $\alpha$ 7表

コース番号	$j+n-3$	$j+n-2$	$j+n-1$	$j+n$	4層のch-order
$x_{n-2}$	3 $B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$A^*$	$h'h$
	5 $B^*$	$A^*$	$C^*$	$A^{**}$	$ch'$
	9 $B^*$	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$cc$
	23 $B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$h'c'$

ch-orderでつながる。従つて此の相異により各コースは(6)を参照として $\alpha$ 8表の如く表わしたものに相当する。同様にして $\alpha$ 6表の4,6,10,24の4コースは該当する $x'_{n-2}$ より之らの4コースは夫

タ $\alpha$ 9表で表わされる。又§3の最後より分る如く( $h-x_{n-1}$ )は $\alpha(j+n-1)$ で $B^*$ 又は $C^*$ をとるコースであるから、 $\alpha$ 6表より1,2,5,6,9,10,21,22の8コースに該当する。之らが $\alpha(j+n)$ へのつながり方は $\alpha$ 6表の最後のch-orderの欄の後の方の文字でつながるから $\alpha$ 10表を得る。 $(h'-x'_{n-1})$ についても同様にして $\alpha$ 10表に加えておく。以上の $\alpha$ 8,9,10表より $x_n$ の1,2,3,4の4コースをえらぶと

$$(1,2,3,4) = (3) + (4) + (1,2,9,10) - (9) - (10)$$

として

$$x_n = x_{n-2} p_h p_h' + x'_{n-2} p_c' p_h' + (h - x_{n-1}) p_c - x_{n-2} p_c p_c - x'_{n-2} p_h' p_c$$

なる関係が得られる。之を整理して

$$x_n + x_{n-1} p_c + x_{n-2} (p_c p_c - p_h p_h')$$

$$+ x'_{n-2} (p_h' p_c - p_c' p_h') = h p_c \quad (8)$$

を得る。又'を交換せば $x'_n$ に属する5,6,7,8の4コースより

 $\alpha$ 9表

コース番号	$j+n-3$	$j+n-2$	$j+n-1$	$j+n$	4層のch-order	対応式
$x'_{n-2}$	4 $C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$A^*$	$c'h$	$x'_{n-2} p_c' p_h'$
	6 $C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$A^{**}$	$hh'$	$x'_{n-2} p_h p_h$
	10 $C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$B^*$	$hc$	$x'_{n-2} p_h p_c$
	24 $C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$C^{**}$	$c'c'$	$x'_{n-2} p_c p_c$

$$x_n' + x'_{n-1} p_c' + x'_{n-2} (p_c' p_c - p_h' p_h)$$

$$+ x_{n-2} (p_h p_c' - p_c p_h) = h' p_c' \quad (8')$$

を得る。此の(8)(8)'が $x_n$ 及 $x'_n$ に対する連立一般過差方程式である。

表 10 表

コース番号	$j+n-3$	$j+n-2$	$j+n-1$	$j+n$	4層の ch-order	対応式
$(h-x_{n-1})$	1	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$A^*$	$cc$
	2	$B^*$	$C^*$	$B^*$	$A^*$	$hc$
	9	$B^*$	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$cc$
	10	$C^*$	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$hc$
	5	$B^*$	$A^*$	$C^*$	$A^{**}$	$ch'$
	6	$C^*$	$A^{**}$	$C^*$	$A^{**}$	$hh'$
	21	$A^*$	$C^*$	$B^*$	$C^*$	$ch'$
	22	$B^*$	$C^{**}$	$B^*$	$C^{**}$	$hh'$
$(h'-x'_{n-1})$	7	$C^*$	$B^*$	$C^{**}$	$A^{**}$	$h'c'$
	8	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$A^{**}$	$c'c'$
	23	$B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$h'c'$
	24	$C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$C^{**}$	$c'c'$
	3	$B^*$	$A^*$	$B^{**}$	$A^*$	$h'h$
	4	$C^*$	$A^{**}$	$B^{**}$	$A^*$	$c'h$
	11	$C^*$	$B^*$	$C^{**}$	$B^*$	$h'h$
	12	$A^*$	$B^{**}$	$C^{**}$	$B^*$	$c'h$

尚後で強度計算に際して必要な為に才  $(j+n)$  が  $B^*$  又は  $B^{**}$  である 9~16 の 8 コース及び  $C^*$  又は  $C^{**}$  である 17~24 の 8 コースも求めておく。前と同様にして必要量に属するコースを書くと才 11 表の如くなる。

表 11 表 所属コース

$h-x_n$	9, 10, 11, 12	17, 18, 19, 20
$h'-x'_n$	13, 14, 15, 16	21, 22, 23, 24
$x_{n-1}$	13, 14, 17, 18	
$\{x_{n-1}p_h\}$	13, 14	
$\{x_{n-1}p_c\}$	17, 18	
$x'_{n-1}$	15, 16, 19, 20	
$\{x'_{n-1}p_h\}$	19, 20	
$\{x'_{n-1}p_c\}$	15, 16	

之より

$$\begin{aligned} (B^*, B^{**}) &= (h-x_n) + x_{n-1}p_h + x'_{n-1}p_c \\ (C^*, C^{**}) &= (h'-x'_n) + x_{n-1}p_c + x'_{n-1}p_h \end{aligned} \quad (9)$$

を得る。

### § 5 強度式の導入

先づ才  $j$  層と才  $(j+n)$  層の二層による散乱強度は両者が同種の時即ち  $A^*$  又は  $A^{**}$  の時は層構造因子よりの部分は才 5 表を参考として (1) より  $V_0 V_0^*$  である。又  $n$  層隔てている厚さに相当する位相部分は  $e^{-in\varphi}$  で

$$\varphi = 2\pi\gamma$$

で与えられる。但し  $\gamma$  は逆ベクトル  $c^*$  に沿つての座標である。従つて  $A^*$  又は  $A^{**}$  である時の強度  $I_A(j, n)$  は

$$I_A(j, n) = V_0 V_0^* (e^{-in\varphi} + \text{conj})$$

である。又之ら 2 層が異種である時は  $B^*$  又は  $B^{**}$  と

$C^*$  又は  $C^{**}$  の 2 種あるから才 5 表と (1) より

$$I_B(j, n) = V_0 V_0^* (e^{-in\varphi} + \text{conj})$$

$$I_C(j, n) = V_0 V_0^* (e^{-in\varphi} + \text{conj})$$

を得る。従つて之ら

$A^*$  又は  $A^{**}$ ,  $B^*$  又は  $B^{**}$ ,  $C^*$  又は  $C^{**}$  の存在する確率を夫々

$$P_A^{(n)}, P_B^{(n)}, P_C^{(n)} \text{ とせば之ら 2 層による強度寄与 } I(j, n) \text{ は}$$

$$I(j, n) =$$

$$P_A^{(n)} I_A(j, n) + P_B^{(n)} I_B(j, n) + P_C^{(n)} I_C(j, n) = V_0 V_0^* \{ (P_A^{(n)} + \varepsilon^* P_B^{(n)} + \varepsilon P_C^{(n)}) e^{-in\varphi} + \text{conj} \}$$

となる。層の数を  $N$  とせば異なる 2 層即ち  $n=0$  でない時の  $j$  及び  $n$  のとり得る値は

$$j : 1, 2, \dots, (N-n)$$

$$n : 1, 2, \dots, (N-1)$$

であるから異なる 2 層による強度寄与  $I_{\text{cross}}$  は

$$I_{\text{cross}} = \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) I(j, n)$$

$$= V_0 V_0^* \left\{ \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} (P_A^{(n)} + \varepsilon^* P_B^{(n)} + \varepsilon P_C^{(n)}) + \text{conj} \right\}$$

となる。

$n=0$  即ち自分自身の強度寄与  $I_{\text{self}}$  は層構造因子のみで  $V_0 V_0^*$  であるから層の数を  $N$  かけて

$$I_{\text{self}} = N V_0 V_0^*$$

である。

以上の和が求める強度  $I$  であるから

$$I = I_{\text{self}} + I_{\text{cross}}$$

$$= V_0 V_0^* \left\{ N + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} P_n + \text{conj} \right\} \quad (11)$$

$$P_n = P_A^{(n)} + \varepsilon^* P_B^{(n)} + \varepsilon P_C^{(n)}$$

を得る。

従つて指数  $(hk\gamma)$  の  $k-h=3m$  の場合は才 1 表より  $\varepsilon=\varepsilon^*=1$  であるから

$$P_n = P_A^{(n)} + P_B^{(n)} + P_C^{(n)} = 1 \quad (12)$$

となり

$$I = V_0 V_0^* \left\{ N + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} + \text{conj} \right\}$$

$$= V_0 V_0^* \frac{\sin^2 N\varphi}{2} = V_0 V_0^* \frac{\sin^2 N\pi\gamma}{\sin^2 \pi\gamma}$$

を得。故に  $\gamma=l$  の整数の時のみ Laue 点を与える散漫散乱を生じない。即ち立方及六方稠密充填間に起る積み重りの不整ではその不整がどんなものであつても  $k-h=3m$  の指標に関しては決して散漫散乱を生じないのが特徴である。

$k-h=3m+1$  では (11) で  $P_n$  を計算する必要がある。此の中  $P_A^{(n)}$  は  $(j+n)$  層が  $j$  層と同じであるだけでその前よりの  $ch\text{-order}$  がどの  $\Gamma_i$  又は  $\Gamma'_i$  であろうとかまわないわけである。従つて  $x_n$  及び  $x_n'$  の定義より考えて

$$P_A^{(n)} = \sum_{i=1}^{l/2} \frac{p_i^{(n)}}{2} + \sum_{i=1}^{l/2} \frac{p_i^{(n)'}}{2} = \frac{1}{2} \text{spur}(x_n + x_n')$$

である。全く同様に考えると  $P_B^{(n)}$ ,  $P_C^{(n)}$  は大々 (9) で与えられる ( $B^*$ ,  $B^{**}$ ), ( $C^*$ ,  $C^{**}$ ) 行列の各要素の和の半分で与えられるから

$$P_B^{(n)} = \frac{1}{2} \text{spur}((h-x_n) + x_{n-1} p_h + x'_{n-1} p_c - x_{n-1} p_c - x'_{n-1} p_h)$$

$$P_C^{(n)} = \frac{1}{2} \text{spur}((h'-x_n') + x'_{n-1} p'_h + x_{n-1} p_c - x'_{n-1} p_c - x_{n-1} p_h)$$

となる。

之らを (12) の左辺に代入すると (5) を用いて

$$P_A^{(n)} + P_B^{(n)} + P_C^{(n)} = \frac{1}{2} \text{spur}(h+h') = 1$$

となり (12) を満足している。

$k-h=3m+1$  の場合は表の  $\varepsilon$  の値と共に  $P_A^{(n)}$ ,  $P_B^{(n)}$ ,  $P_C^{(n)}$  の値を (11) の  $P_n$  に代入すると

$$P_n = \frac{1}{2} \left\{ \frac{3}{2} \text{spur}(x_n + x_n') - 1 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} i R_n \right\}$$

$$R_n = \text{spur}(x_n - x_n') - \text{spur}(h - h') +$$

$$2\{\text{spur}x_{n-1}(p_c - p_h) - \text{spur}x'_{n-1}(p'_c - p'_h)\} \quad (13)$$

となり (11) の強度式は

$$I = V_0 V_0^* \left[ N + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} \frac{1}{2} \left\{ \frac{3}{2} \text{spur}(x_n + x_n') - 1 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} i R_n \right\} + \text{conj} \right] \quad (14)$$

となる。従つて連立過差方程式 (8), (8') より  $x_n$ ,  $x_n'$  をといて (13), (14) に代入する必要がある。(14) より直ちに分ることは  $k-h=3m+1$  の 2 つの場合に応じて一方の  $\varphi$  の所の値は他方の  $(-\varphi)$  の所の値に等しい。即ち

$$I_{3m+1}(-\varphi) = I_{3m+1}(\varphi) \quad (15)$$

である。

## § 6 連立過差方程式の解

(8), (8') の連立過差方程式をとく為には右辺が 0

の齊次式の一般解に右辺がある場合の特解を加えればよい。此の特解を  $x_n^{(0)}$ ,  $x_n^{(0)'}$  とせば

$$x_n^{(0)} = 1/3h \quad x_n^{(0)'} = 1/3h'$$

になることは之を (8), (8') に代入して (7), (7') の関係を用うれば確かめられる。

(8), (8') の右辺が 0 である場合の一般解を得る為

$$x_n = x^n a \quad x_n' = x^n a'$$

$$a = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_{l/2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{l/2} & a_{l/2} & \dots & a_{l/2} \end{pmatrix}_{l/2} \quad a' = \begin{pmatrix} a'_1 & a'_2 & \dots & a'_{l/2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a'_{l/2} & a'_{l/2} & \dots & a'_{l/2} \end{pmatrix}_{l/2}$$

とおいて代入すると  $x^{n-2}$  でわって

$$\left. \begin{array}{l} aA + a'B = 0 \\ aB + a'A = 0 \end{array} \right\} \quad (16)$$

を得る。但し

$$\left. \begin{array}{l} A = x^2 I + x p_c + p_c p_c - p_h p_h \\ B = p_h p_c' - p_c p_h \\ A' = x^2 I + x p_c' + p_c' p_c - p_h' p_h \\ B' = p_h' p_c - p_c' p_h' \end{array} \right\} \quad (17)$$

であり且  $I$  は単位行列である。(16) は  $l$  個の  $a_i$ ,  $a'_i$  に対する連立齊次方程式であるからその解がある為には

$$\left| \begin{array}{cc} A & B \\ B' & A' \end{array} \right| = 0 \quad (18)$$

なる方程式が成立しなければならない。(17) より考えて之は  $x$  に関する  $2l$  次の方程式である。その根を  $x_v$  とせば之に対して (16) より  $l$  個の  $a_i$ ,  $a'_i$  の比が定まるから此の比で  $a_v$ ,  $a'_v$  を作り未定常数を  $a_{0v}$  とせば  $a$  は

$$a_{0v} a_v, \quad a_{0v} a'_v \quad v=1, 2, \dots, 2l$$

で表わされる。従つて求める解は特解を加えて

$$\left. \begin{array}{l} x_n = \sum_{v=0}^{2l} a_{0v} x_v a_v + \frac{1}{3} h \\ x_n' = \sum_{v=0}^{2l} a_{0v} x_v a'_v + \frac{1}{3} h' \end{array} \right\} \quad (19)$$

で与えられる。未定の  $2l$  個の  $a_{0v}$  は  $x_0 = h$ ,  $x_0' = h'$ ,  $x_1 = x_1' = 0$  より定められる。

$l$  個の  $\Gamma_i$ ,  $\Gamma'_i$  中のどれか  $\times$  存在しないことが明かである時には、即ち (4), (4') の  $w_i$ ,  $w'_i$  中のどれか  $\times$  0 即ち例えれば

$$w_s = 0 \quad w_t' = 0$$

である時は (18) の行列式中  $s$  行  $s$  列及び  $t$  (或  $t+\frac{l}{2}$ ) 行  $(t+\frac{l}{2})$  列を省略してよい。

## § 7 強度式の整理

強度式を得るには (19) の解を (13), (14) に代入すればよいが (19) の形で解を求めるとは大変手数の多いことである。然るに (13), (14) では spur の形で入

ついていること、又(19)の中の特解を(13), (14)に代入するとこの部分に関しては  $R_n=0$  及(14)の { } の部も 0 となることが確められることを注意して

$$B_n = \frac{3}{4} \operatorname{spur} (\mathbf{x}_n + \mathbf{x}_n') - \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{4} i R_n \quad (20)$$

とおけば之は

$$B_n = \sum_{\nu=1}^{2l} c_\nu x_\nu^n \quad (21)$$

の形におくことが出来る筈である。従つて(19)を此の形のまゝを全部求めなくても  $x_\nu$  さえ分れば(21)の形に直ちにおける。此の形においての  $2l$  個の未定の常数  $c_\nu$  は(20)を  $n=0, 1, \dots, 2l-1$  に対して  $\mathbf{x}_0 = \mathbf{h}, \mathbf{x}_0' = \mathbf{h}'$   $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_1' = 0$  より出発して連差方程式(8)(8')により計算すればよい。

$k-h=3m+1$  に対して

$$B_0 = 1 \quad B_1 = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{4} i \operatorname{spur} (\mathbf{h} - \mathbf{h}') \quad (22)$$

であることは直ちに計算される。

(21)により(14)の強度式は  $k-h=3m+1$  に対して

$$I = V_0 V_0^* \left\{ N + \sum_{\nu=1}^{2l} c_\nu \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} x_\nu^n + \text{conj} \right\}$$

となる。此の級数を遂行すると(18), (21)の根を

$$x_\nu = x_{\nu 0} e^{i\theta_\nu} \quad c_\nu = c_{\nu 0} e^{i\varphi_\nu} \quad (23)$$

の形において

$$\begin{aligned} I &= V_0 V_0^* \left\{ N \sum_{\nu=0}^{2l} c_{\nu 0} D_\nu + \sum_{\nu=1}^{2l} c_{\nu 0} (H_\nu^{(1)} \cos \rho_\nu + H_\nu^{(2)} \sin \rho_\nu) + \text{conj} \right\} \\ D_\nu &= \frac{(1-x_{\nu 0}^2) \cos \rho_\nu + 2x_{\nu 0} \sin \rho_\nu \sin(\varphi - \theta_\nu)}{1+x_{\nu 0}^2 - 2x_{\nu 0} \cos(\varphi - \theta_\nu)} \\ H_\nu^{(1)} &= 2 \frac{x_{\nu 0}^{N+1}}{1+x_{\nu 0}^2 - 2x_{\nu 0} \cos(\varphi - \theta_\nu)} \{ \cos(N+1)(\varphi - \theta_\nu) - 2x_{\nu 0} \cos N(\varphi - \theta_\nu) + x_{\nu 0}^2 \cos(N-1)(\varphi - \theta_\nu) \} + \{ 2x_{\nu 0}^2 - x_{\nu 0}(1+x_{\nu 0}^2) \cos(\varphi - \theta_\nu) \} \\ H_\nu^{(2)} &= 2 \frac{x_{\nu 0}^{N+1}}{(1+x_{\nu 0}^2 - 2x_{\nu 0} \cos(\varphi - \theta_\nu))^2} \{ \sin(N+1)(\varphi - \theta_\nu) - 2x_{\nu 0} \sin N(\varphi - \theta_\nu) + x_{\nu 0}^2 \sin(N-1)(\varphi - \theta_\nu) \} - x_{\nu 0} (1-x_{\nu 0}^2) \sin(\varphi - \theta_\nu) \end{aligned} \quad (24)$$

となる。之らの三つの項の中  $D_\nu$  は散漫散乱の項で我々が求めているものである。後の  $H_\nu^{(1)}$ ,  $H_\nu^{(2)}$  は高次の項で一般には必要であるが、 $x_{\nu 0}=1$  の時は  $\varphi=\theta_\nu$  に極大をもつ Laue 函数になり同時に之に対する  $D_\nu$  は 0 となる。

### § 8 L 群 R 群を同等とする場合

今迄はすべて L 群と R 群の区別をつけて話を進めて来たが L 群と R 群を全く同等と考え従つて今迄'をつけたものを全部とれば我々が第Ⅲ報(1954 b)でとり扱った結果になり従つて他の研究者の結果をも含む場合になる。従つて'をとることによつて簡単になる式を順次あげて之と同じ第Ⅲ報における式の番号を [ ] の中に入れて示すことにする。

$$(5) \rightarrow \operatorname{spur} \mathbf{h} = 1 \quad [9] \\ (7) (7') \rightarrow \mathbf{h} = \mathbf{h}(\mathbf{p}_c + \mathbf{p}_h) = \mathbf{h} \mathbf{p} \quad [11] \quad (25)$$

となる。但し第Ⅲ報では  $\mathbf{p}_c$ ,  $\mathbf{p}_h$  の(6)の形をより分り易くする為分解して

$$\mathbf{p}_c = [\alpha \beta] \quad \mathbf{p}_h = [(\mathbf{I} - \alpha) \beta \mathbf{z}]$$

とおいでいる。又今迄は  $\Gamma_i$ ,  $\Gamma'_i$  の存在確率が夫々  $\frac{w_i}{2}$ ,  $\frac{w'_i}{2}$  であつたが今は  $\Gamma_i$  と  $\Gamma'_i$  は区別しないで  $\Gamma_i$  一つにしたから  $\Gamma_i$  の存在確率は両者の和で且  $w_i = w'_i$  なる故  $w_i$  自身が存在確率になつてゐる。同様に  $\mathbf{x}_n$  の要素の  $p_i^{(n)}$  も  $\frac{p_i^{(n)}}{2}$  でなく  $p_i^{(n)}$  自身が  $\Gamma_i$  の  $n$  次の存在確率になつてゐる。

(8), (8')の連差方程式も一致して、整理すると

$$(8) (8') \rightarrow \mathbf{x}_n + \mathbf{x}_{n-1} \mathbf{p}_c + \mathbf{x}_{n-2} \mathbf{p} (\mathbf{p}_c - \mathbf{p}_h) = \mathbf{h} \mathbf{p} \quad [14] \quad (26)$$

となる。又

$$(9) \rightarrow (B^*) = (C^*) = \mathbf{h} - \mathbf{x}_n \quad [10]$$

$$(13) \rightarrow R_n = 0$$

$$(14) \rightarrow I = V_0 V_0^* \{ N + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) e^{-in\varphi} \left( \frac{3}{2} \operatorname{spur} \mathbf{x}_n - \frac{1}{2} \right) + \text{conj} \} \quad [8] \quad (27)$$

となる。従つて(27)より分る如く  $R_n=0$  になる結果  $k-h=3m+1$  の 2 つの場合でその強度変化は全く同じである。之は基本の正常格子が立方体的即ち一般に菱面体構造である場合よりの少しの不整の問題をとり扱う時には従来の方法でとり扱うことの出来なかつた理由であつて更に次節で吟味する。次に連差方程式の解法では

$$(16) \rightarrow \mathbf{a}(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \mathbf{a} \mathbf{C} = 0$$

となる結果  $\frac{l}{2}$  個の  $a_i (= a'_i)$  が存在する為には \*

$$* (18) \rightarrow \det(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \det \mathbf{C} = 0 \quad [16] \quad (28)$$

$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} = x^2 \mathbf{I} + \mathbf{x} \mathbf{p}_c + \mathbf{p} (\mathbf{p}_c - \mathbf{p}_h)$

となる。(27) は直接変形して

$$\begin{vmatrix} \mathbf{A} + \mathbf{B} & 0 \\ 0 & \mathbf{A} - \mathbf{B} \end{vmatrix} = 0$$

になるが  $\det(\mathbf{A} - \mathbf{B}) = 0$  の方は不要である。従つて  $x_\nu$  の根は  $2l$  個でなく  $l$  個である。又

$$(20) (21) \rightarrow B_n = \frac{3}{2} \operatorname{spur} \mathbf{x}_n - \frac{1}{2} = \sum_{\nu=1}^l c_\nu x_\nu^n \quad [15]$$

$$(22) \rightarrow B_0 = 1, B_1 = -\frac{1}{2}, B_2 = 1 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{l/4} w_i, \quad [29]$$

$$B_3 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{l/4} \alpha_i w_i - \frac{1}{2} \quad [17]$$

となる。(34)の強度式は見掛けは同じであるが級数の項数は  $2l$  でなく  $l$  になり(18)に等しい。

## § 9 L群 R群の区別の必要性

前節で從来の L群 R群の区別をしない場合は菱面体構造より起る不整に基く散漫散乱はとり扱うことは出来ないと言つた。此のことにつき最も簡単な  $S=3$  の場合について吟味して見よう。

$S=3$ の場合の第3表に	$\Gamma_1 \quad c \quad C > B$	第12表
対応するものを第12表に与える。即ち	$\Gamma'_1 \quad h' \quad A > C$	L群
	$\Gamma'_2 \quad c' \quad B > C$	R群

$$\Gamma_1 = c \quad \Gamma_2 = h \quad \Gamma'_1 = c' \quad \Gamma'_2 = h'$$

の4種類の  $\Gamma$  が考えられる。従つて (6) の  $p$  等は次の如くなる。但し後で Jagodzinski (1949 b) の結果と対応さず為

$$\alpha_1 = \beta \quad \alpha_2 = \alpha \quad \alpha'_1 = \beta' \quad \alpha'_2 = \alpha'$$

とおく。即ち

$$\left. \begin{array}{l} \begin{matrix} c & h' \\ h & (\alpha' 1 - \beta') \\ h & (\alpha 1 - \alpha') \end{matrix} = p \quad \therefore p_c = \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ \alpha & 0 \end{pmatrix} \quad p_h = \begin{pmatrix} 0 & 1 - \beta \\ 0 & 1 - \alpha \end{pmatrix} \\ \begin{matrix} c' & h \\ h' & (\beta' 1 - \beta') \\ h' & (\alpha' 1 - \alpha') \end{matrix} = p' \quad \therefore p_{c'} = \begin{pmatrix} \beta' & 0 \\ \alpha' & 0 \end{pmatrix} \quad p_{h'} = \begin{pmatrix} 0 & 1 - \beta' \\ 0 & 1 - \alpha' \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (30)$$

となる。更に (4), (4') は

$$h = \begin{pmatrix} w_c & w_h \\ w_c' & w_h' \end{pmatrix} \quad h' = \begin{pmatrix} w_c' & w_h \\ w_c & w_h' \end{pmatrix}$$

となり之らを (7), (7') に代入して  $\text{spur}(h+h') = w_c + w_h + w_{c'} + w_{h'} = 2$  を使つてとく

$$w_c = \frac{2\alpha(1-\beta')}{\alpha(1-\beta') + \alpha'(1-\beta) + 2(1-\beta)(1-\beta')} \quad (31)$$

$$w_{c'} = \frac{2\alpha'(1-\beta)}{\alpha(1-\beta') + \alpha'(1-\beta) + 2(1-\beta)(1-\beta')} \quad (31)$$

$$w_h = w_{h'} = \frac{2(1-\beta)(1-\beta')}{\alpha(1-\beta') + \alpha'(1-\beta) + 2(1-\beta)(1-\beta')}$$

となる。こゝで ' とすれば

$$w_c = \frac{\alpha}{1+\alpha-\beta} \quad w_h = \frac{1-\beta}{1+\alpha-\beta} \quad (32)$$

となり之は第Ⅲ報 § 5 で與えられている。 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$  等が 0 とか 1 になれば正常格子になり (24) の強度式も正常格子の強度を与えないならない。第12表及 (30) より分る如く今の場合單一に存在し得る正常格子の種類は第13表の 6 種類である。此の中 3) 4) より分る如く  $h, h'$

に關しては一方があれば他方は必ずある。且之らは 3 種類あつて見掛上異つた種類があるようであるが、之は第1図を第2図のように書き直せばよく理解出来る。即ち

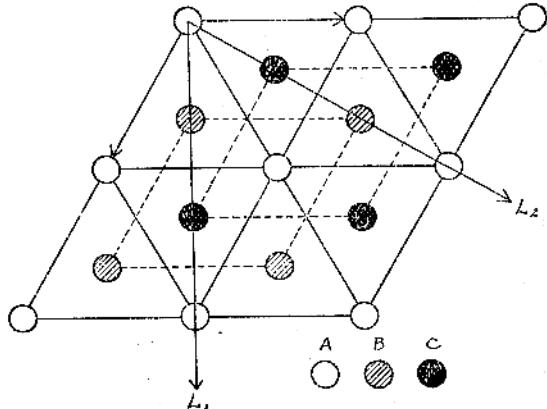


Fig. 2

例えば 3) の一つを  $ABAB\dots$  考えると之は C を含まないが原点を第2図の如く  $L_1$  線又は  $L_2$  線上を B 又は C の位置に平行移動すると新たな軸では夫々  $CACA\dots$  又は  $BCBC\dots$  となり残りの 2 種類が生ず。即ち之は基準の屑を A, B, C のどれと見るかに依るだけで且此の選択は勝手であるから全部同等にとり扱つてよい。此の意味で  $w_h = w_{h'}$  となつたわけである。

然るに  $c$  と  $c'$  について考えると 4) では交互にあるから等しいが 1) 2) 5) 6) ではどちらか一方だけである。且之は上に述べた座標軸の平行移動では決して他方のものは出来ない。第2図より分る如く軸を  $60^\circ$  回転して始めて他方になる。従つて結晶に対して軸を定めてしまえば一方がある時は他方はないことになる。即ち  $w_c \neq w_{c'}$  となる。然るに (31) では此のことは与えられるが (32) では与えられない。即ち L群と R群の区別をしないと第13表の正常格子では 1) と 2) 又は 5) と 6) の混在する場合をとり扱つてことになる。以上 6 つの場合の  $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$  及び之に対しても (31) より与えられる  $w$  の値を第13表に与える。

第13表

正常 ch-order	例	$\alpha \quad \alpha' \quad \beta \quad \beta'$	$w_c \quad w_{c'} \quad w_h \quad w_{h'}$
1) $ccc \dots$	<u>ACBACB</u> .....	1	2 0 0 0
2) $c'c'c' \dots$	<u>ABCABC</u> .....		0 2 0 0
3) $hh'h' \dots$	{ <u>ABAB</u> ....., <u>BCBC</u> ....., <u>CACA</u> .....,	0 0	0 0 1 1
4) $hch'c' \dots$	{ <u>ABACABAC</u> ..., <u>BCBABCB</u> ..., <u>CACBCACB</u> ....,	1 1 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
5) $hch' \dots$	<u>ABACACBCBABA</u> .....	1 0 0	$\frac{1}{3} 0 \frac{1}{3} \frac{1}{3}$
6) $hc'h \dots$	<u>ACABABCBCACABABCBC</u> ...	0 1 0	0 $\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$

以上に述べた相違は強度式の計算においてより明かとなる。即ち (17), (18) に (30) の値を入れると

$$\begin{array}{llll} x^2 + \beta x + \beta^2 & -(1-\alpha')(1-\beta) & \alpha'(1-\beta) & -\beta(1-\beta) \\ \alpha x + \alpha \beta & x^2 - (1-\alpha)(1-\alpha') & \alpha'(1-\alpha) & -\alpha(1-\beta) \\ \alpha(1-\beta') & -\beta'(1-\beta') & x^2 + \beta'x + \beta'^2 & -(1-\alpha)(1-\beta') \\ \alpha(1-\alpha') & -\alpha'(1-\beta') & \alpha'x + \alpha'\beta' & x^2 - (1-\alpha)(1-\alpha') \end{array}$$

際に  $\varphi = \theta_v$  における Laue  
点の強度を  $k-h=3m$  の所の  
Laue 点の値を 1とした時の  
相対比である。

となるから第13表の値を入れると § 6 の終りで述べた如く  $w_t=0$  なら (33) で之に対応する行列を除いて  $x$  を求めることを注意すれば 6つの場合に対して

$$\begin{aligned} 1), 2) \quad x_1 &= x_2^* = e^{i\frac{2\pi}{3}} \\ 3) \quad x_1 &= x_2 = 1 \quad x_3 = x_4 = -1 \end{aligned} \quad (34)$$

$$4) \quad x_1 = 1 \quad x_2 = -1 \quad x_3 = i \quad x_4 = -i$$

$$5) \quad 6) \quad x_1 = x_2^* = \delta \quad x_3 = x_4^* = \delta^4 \quad x_5 = x_6^* = \delta^{2*} \quad \delta = e^{i\frac{2\pi}{9}}$$

を得る。但し 4) は  $\alpha = \alpha'$   $\beta = \beta'$   $w_c = w_c' = w_h = w_h'$  の場合であるから ' をとつた (28) よりといた。

次に (8), (8'), (13), に第13表の値を入れて (20) の  $B_n$  を求め (21) 式を各場合について書けば

$$\begin{aligned} 1) \quad \begin{cases} c_1 + c_2 = 1 \\ x_1 c_1 + x_1^* c_2 = x_1 \end{cases} & \quad 2) \quad \begin{cases} c_1 + c_2 = 1 \\ x_1 c_1 + x_1^* c_2 = x_1^* \end{cases} \end{aligned}$$

$$3) \quad c_1 + c_3 = 1 \quad c_1 - c_3 = -\frac{1}{2}$$

$$4) \quad c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = 1 \quad c_1 - c_2 - i c_3 - i c_4 = -\frac{1}{2}$$

$$c_1 + c_2 - c_3 - c_4 = \frac{1}{4} \quad c_1 - c_2 - i c_3 + i c_4 = -\frac{1}{2}$$

$$5) \quad c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 = 1$$

$$\delta c_1 + \delta^* c_2 + \delta^4 c_3 + \delta^{4*} c_4 + \delta^7 c_5 + \delta^{7*} c_6 = -\frac{1}{3}(1-\delta^3)$$

$$\delta^2 c_1 + \delta^{2*} c_2 + \delta^8 c_3 + \delta^{8*} c_4 + \delta^5 c_5 + \delta^{5*} c_6 = \frac{1}{3}(1-\delta^3)$$

$$\delta^3 c_1 + \delta^{3*} c_2 + \delta^3 c_3 + \delta^{3*} c_4 + \delta^3 c_5 + \delta^{3*} c_6 = \delta^3$$

$$\delta^4 c_1 + \delta^{4*} c_2 + \delta^7 c_3 + \delta^{7*} c_4 + \delta c_5 + \delta^{2*} c_6 = -\frac{1}{3}(\delta^3 - \delta^{3*})$$

$$\delta^5 c_1 + \delta^{5*} c_2 + \delta^2 c_3 + \delta^{2*} c_4 + \delta^8 c_5 + \delta^{8*} c_6 = \frac{1}{3}(\delta^3 - \delta^{3*})$$

$$\delta^6 c_1 + \delta^{6*} c_2 + \delta^6 c_3 + \delta^{6*} c_4 + \delta^6 c_5 + \delta^{6*} c_6 = \delta^{3*}$$

$$\delta^7 c_1 + \delta^{7*} c_2 + \delta c_3 + \delta^4 c_4 + \delta^4 c_5 + \delta^{4*} c_6 = \frac{1}{3}(1-\delta^{3*})$$

$$\delta^8 c_1 + \delta^{8*} c_2 + \delta^5 c_3 + \delta^{5*} c_4 + \delta^2 c_5 + \delta^{2*} c_6 = -\frac{1}{3}(1-\delta^{3*})$$

6) 省略

となる。之らより  $c$  を計算すると

$$1) \quad c_1 = 1 \quad c_2 = 0 \quad 2) \quad c_1 = 0 \quad c_2 = 1 \quad (35)$$

$$3) \quad c_1 = \frac{1}{4} \quad c_3 = \frac{3}{4} \quad (35')$$

$$4) \quad c_1 = \frac{1}{16} \quad c_2 = \frac{9}{16} \quad c_3 = c_4 = \frac{3}{16} \quad (35'')$$

$$5) \quad c_1 = \frac{1}{9}(3 + \delta^2 + \delta^{*2} - \delta - \delta^*) = 0.202 \quad c_2 = 0 \quad (35)$$

$$c_3 = \frac{1}{9}(3 + \delta + \delta^* - \delta^4 - \delta^{*4}) = 0.712 \quad c_4 = 0$$

$$c_5 = \frac{1}{9}(3 + \delta^4 + \delta^{*4} - \delta^2 - \delta^{*2}) = 0.086 \quad c_6 = 0 \quad (35)$$

$$6) \quad c_1 = c_3 = c_5 = 0 \quad c_2 = 0.202 \quad c_4 = 0.712 \quad c_6 = 0.086$$

となる。之らの  $c$  の値は  $I/N^2 V_0 V_0^*$  の値で、大々 (34) で与えられる  $x$  を (23) の形即ち  $x_v = r_0 v e^{i\theta_v}$  にした

全く同様なことを  $L$  群  $R$  群を区別しないで計算する即ち (26) を使つて (29) を計算すると (34) は変らないが (但し 5), 6) については  $S=4$  としなければならない。 (29) より与えられる  $c$  の値が次の如くなる。

$$1), 2) \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{2} \quad (36)$$

$$3) \quad c_1 = \frac{1}{4} \quad c_3 = \frac{3}{4} \quad (36')$$

$$4) \quad c_1 = \frac{1}{16} \quad c_2 = \frac{9}{16} \quad c_3 = c_4 = \frac{3}{16} \quad (36'')$$

$$5) \quad 6) \quad \begin{cases} c_1 = c_2 = \frac{1}{18}(3 + \delta^2 + \delta^{*2} - \delta - \delta^*) = 0.101 \\ c_3 = c_4 = \frac{1}{18}(3 + \delta + \delta^* - \delta^4 - \delta^{*4}) = 0.356 \\ c_5 = c_6 = \frac{1}{18}(3 + \delta^4 - \delta^{*4} - \delta^2 - \delta^{*2}) = 0.043 \end{cases} \quad (36''')$$

即ち 1), 2), 5), 6) の如く立方体的又は菱面体構造の場合は両者は一致しないが、3), 4) の如く六方体的のものは一致する。他方之を直接その構造因子より強度比を求めると (35) の組のもの  $\lambda$  値になる。即ち例えば 1) の 1 例として  $ACBACB\dots$  を計算すると  $N=3N_0$  として (1) 及び第1表を使つて

$$I_0(\varphi) = \frac{I(\varphi)}{N^2 V_0 V_0^*} = \frac{1}{N^2} (1 + \varepsilon^* e^{i\varphi} + \varepsilon e^{i2\varphi}) (1 + \varepsilon e^{-i\varphi} + \sin^2 N_0 \frac{3\varphi}{2} \varepsilon^* e^{-i2\varphi}) \frac{\sin^2 N_0 \pi 3\gamma}{\sin^2 \frac{3\varphi}{2}} \frac{(10)}{\#-1} \frac{1}{N^2} (3 + 4 \cos 2\pi(\gamma - \frac{1}{3}) + 2 \cos 2\pi(2\gamma + \frac{1}{3})) \frac{\sin^2 N_0 \pi 3\gamma}{\sin^2 \pi 3\gamma}$$

となるから  $\gamma$  の整数値を  $\gamma_0$  として

$$I_0(\gamma_0) = 0 \quad I_0(\gamma_0 + \frac{1}{3}) = 1 \quad I_0(\gamma_0 - \frac{2}{3}) = 0$$

となり  $k-h=3m$  の Lane 点の値に対して 0, 1, 0 となり (35) の 1) の場合と一致する。他のどの場合についても全く同様である。

以上の結果によれば (36) の組の値は夫々の正常格子と之を  $60^\circ$  回した正常格子の和として与えられていることが分る。従つて元々上下対称に出る hexagonal 的のものは  $L$  群  $R$  群の区別は必要でないが上下対称でない cubic 的又は一般に Rhombohedral 的の場合は  $L$  群  $R$  群の区別をしなければならない。

以上の結果不整の問題をとく場合にも基本の正常格子が hexagonal 的で之より僅かずれしている場合は  $L$  群  $R$  群の区別は必ずしも必要でない。然しこのずれが大きくなつたり又は基本の正常格子が Rhombohedral 的で之より僅かずれしている場合は必ず  $L$  群  $R$  群の区別をして

とり扱わねばならない。

以下先づ  $L$  群  $R$  群の区別の必ずしも必要でない  $hc$   $h'c'$  (4層) 及び  $hcch'c'c'$  (6層) の場合の僅かのずれの問題を特に  $SiC$  について計算しよう。

### § 10 $hc$ (4層) 構造の不整

之はその基本体が第13表の(4)の場合であるから  $L$  群  $R$  群の区別が不要である場合である。此の場合は第13表、(34)の4), (35)"又は(36)"より

$$\alpha=1 \quad \beta=0 \quad w_c=w_h=\frac{1}{2} \quad x_1=1 \quad x_2=-1 \quad x_3=i \quad x_4=-i$$

$$c_1=\frac{1}{16} \quad c_2=\frac{9}{16} \quad c_3=c_4=\frac{3}{16}$$

である。従つて之よりの僅かのずれをとり扱う時も近似的に  $L$  群  $R$  群の区別をしないで

$$\alpha=1-\Delta\alpha \quad \beta=\Delta\beta \quad w_c=\frac{1}{2}(1-\Delta w_c) \quad w_h=\frac{1}{2}(1-\Delta w_h)$$

$$x_1=1-\Delta x_1 \quad x_2=-1-\Delta x_2 \quad x_3=i-\Delta x_3 \quad x_4=-i-\Delta x_4$$

$$c_1=\frac{1}{16}(1-\Delta c_1) \quad c_2=\frac{9}{16}(1-\Delta c_2) \quad c_3=\frac{3}{16}(1-\Delta c_3)$$

$$c_4=\frac{3}{16}(1-\Delta c_4)$$

とおく。 $\Delta$ のついた量はすべて小さい量である。之らを(25)に入れて小さい量の高次をすてると

$$w_c=\frac{1}{2}(1+\omega) \quad w_h=\frac{1}{2}(1-\omega) \quad \omega=\frac{\Delta\beta-\Delta\alpha}{2} \quad (37)$$

を得る。又更に(28)の展開式

$$x^4+\beta x^3-(1-\alpha+\beta)(1-\alpha-\beta)x^2+ \\ (1-\alpha)(\alpha-\beta)x-(\alpha-\beta)^2=0 \quad (38)*$$

及び  $(x-1+\Delta x_1)(x+1+\Delta x_2)(x-i+\Delta x_3)(x+i+\Delta x_4)=0$

	$x_{v0}$	$\theta_v$	で高次の項を無視して $x$ の同次の項の係数を比べて $\Delta x_i$ をとくことが出来る。全く同様にして(29)より $\Delta c_i$ が計算される。之らの値は(23)の型にして(39)の結果を得る
	$c_{v0}$	$\rho_v$	
$x_1$	$1-\frac{3}{2}\delta$	0	
$x_2$	$1-\frac{1}{2}\delta$	$\pi$	
$x_3$	$1-\delta$	$\frac{\pi}{2}+\frac{\omega}{2}$	
$x_4$	$1-\delta$	$-(\frac{\pi}{2}+\frac{\omega}{2})$	
$c_1$	$\frac{1}{16}(1-\frac{3}{2}\omega)$	0	
$c_2$	$\frac{9}{16}(1-\frac{1}{2}\omega)$	0	$\omega=\frac{\Delta\beta-\Delta\alpha}{2}$
$c_3$	$\frac{3}{16}(1+\omega)$	$\frac{\delta}{2}$	
$c_4$	$\frac{3}{16}(1-\omega)$	$-\frac{\delta}{2}$	$\delta=\frac{\Delta\alpha+\Delta\beta}{2} \quad (39)$

\* (38) 式は第III報(1954b)(24)式及び Jagodzinski (1949b) の(10)式と同じである。

之らを(24)に入れると散漫散乱の項の和は  $\varphi$  が(39)の  $\theta_v$  より離れた所で

$$D=\sum_{v=1}^4 D_v =$$

$$=\frac{3}{16}\frac{8+4\delta+6\omega-(4-\sin^2 2\varphi)(\delta+16\omega)\cos^2 \varphi}{\sin^2 2\varphi(1+\omega/\cos\varphi)}$$

の値をとる。 $\varphi$  が  $\theta_v$  の近傍で  $\Delta\varphi=\varphi-\theta_v$  とせばこゝでは  $D_v$  のみ大きくて

$$D_v(\theta_v+\Delta\varphi)=\frac{(1.9,3,3)}{16} \frac{(2-\Delta x-2\Delta c)\Delta x+2\Delta\rho\Delta\varphi}{\Delta x^2+\Delta\varphi^2}$$

となる。こゝに(1.9,3,3)は  $v=1,2,3,4$  に応じて 1,9,3,3 をとることを意味する。 $\Delta\varphi=0$  では

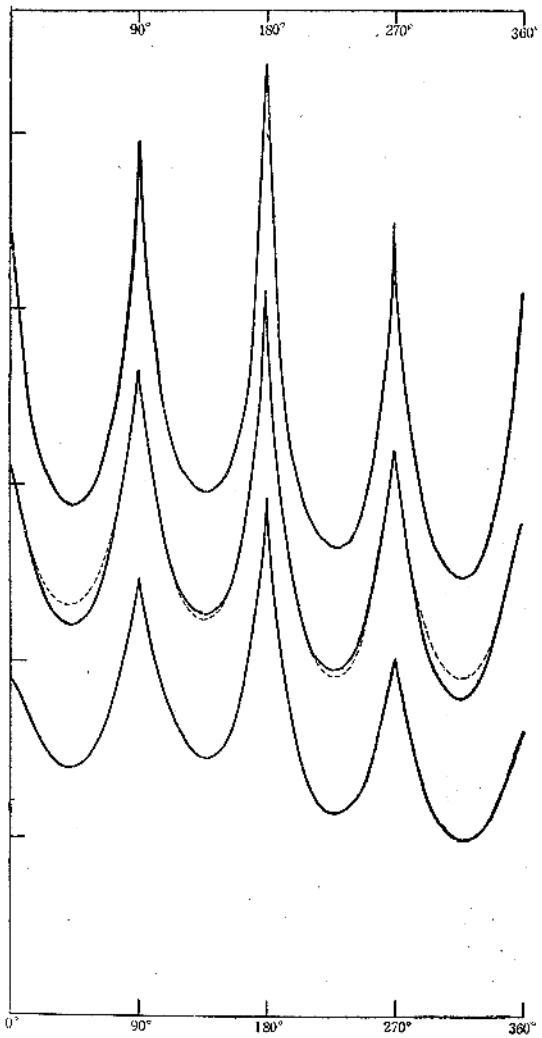


Fig. 3

$$\omega=0 \quad \delta=\Delta\alpha$$

$$\text{上より } \Delta\alpha=0.05, 0.10, 0.15$$

$$D_1(0) = \frac{4 - 3\delta - 6\omega}{48\delta} \quad D_2(\pi) = \frac{9(4 - \delta - 2\omega)}{16\delta}$$

$$D_3(\theta_3) = D_4(\theta_4) = \frac{3(2 - \delta + 2\omega)}{16\delta}$$

の値をとる。 $\Delta\alpha = \Delta\beta, \omega = 0, \delta = \Delta\alpha = 0.05, 0.1, 0.15$  の三つの場合を図3に示す。但し縦軸は強度の対数をとつてある。且 $SiC$ の場合  $V_0$  は  $V_0 = f_c + f_{Si} \exp 2\pi i \frac{3}{4}\gamma$  として計算してある。 $\delta = 0.1$  の場合は Jagodzinski (1949c) の Fig. 5 と同じである(点線)。但し彼は(38)の根を数値的にといて求めているが我々の比較的簡単な近似と殆ど変わりない。むしろ彼は我々の  $\sin p_\nu$  に相当する項を省略している点我々の近似より少し悪い。此の項を入れると我々の曲線と殆ど重なるからこゝでは書かない。

### § 11 hcc (6層) 構造の不整

此の場合も基本構造が hexagonal 的であるから  $L$  群  $R$  群の区別しない近似が使える。但し  $S=4$  となる。従つて(6)で'をとればよい。

$$\alpha_1 = \alpha, \alpha_2 = \beta, \alpha_3 = \gamma, \alpha_4 = \delta$$

とせば基本の正常格子では

$$\alpha = 0, \beta = 1, \delta = 1, w_1 = w_2 = w_3 = \frac{1}{3}, w_4 = 0 \quad (40)$$

$$x_1 = 1, x_2 = e^{i\frac{\pi}{3}}, x_3 = e^{i\frac{2\pi}{3}}, x_4 = -1, x_5 = x_3^*, x_6 = x_2^*$$

$$c_1 = 0, c_2 = c_6 = -\frac{1}{12}, c_3 = c_5 = \frac{1}{4}, c_4 = \frac{1}{3}$$

となる。

なお(28)は  $S=4$  に対して

$$\det C = x^8 + \alpha x^7 + \{(\alpha^2 - (1-\gamma)^2)x^6 + \{((1-\beta)\gamma(1-\delta) - \alpha(1-\gamma)^2)x^5 + (\gamma(1-\delta)(\alpha+\beta-2\alpha\beta) - \alpha^2(1-\gamma)^2 - \delta^2(1-\beta)^2)x^4 + (\beta-\alpha)\delta^2(1-\beta) - \alpha\gamma(1-\delta)\}x^3 + \{(\alpha-\beta)^2(\gamma-\delta)^2 - \delta^2(\beta-\alpha)^2\}x^2 - (\alpha-\beta)(\beta-\alpha)(\gamma-\delta)z_x + (\gamma-\delta)^2(\beta-\alpha)^2\} = 0 \quad (41)$$

となり  $\alpha = \beta = \beta, \gamma = \delta = \alpha$  とせば(38)となるのは当然である。之は Jagodzinski (1954) の [36] 及び Gevers

正常の値	$x_{v0}$	$\theta_v$
$x_1$	1	
$x_2 = x_6^*$	$e^{i\frac{\pi}{3}}$	$1 - \frac{1}{12}(10\kappa_1 + 3\Delta\delta)$
$x_3 = x_5^*$	$e^{i\frac{2\pi}{3}}$	$1 - \frac{1}{4}(2\kappa_1 + \Delta\delta)$
$x_4$	-1	$1 - \frac{1}{6}(2\kappa_1 + 3\Delta\delta)$

(1954) の [12] と一致する\*。

hc 構造の時と同様 hcc 構造の不整も(40)の各量が極めて僅か変化しているとして各式で高次の項を無視すると \*\* $\varphi = 0$  の所の値が

$$D(0) = \frac{1}{12} \{ \Delta\alpha + \Delta\beta + \Delta\delta + (1-\gamma)\Delta\delta f(1-\gamma) \}$$

の形となる。但し  $f(1-\gamma)$  は  $(1-\gamma)$  の高次の項である。然るに  $SiC$  の 6 層の散漫散乱を見ると  $\varphi = 0$  では殆ど強度が 0 である。従つて此の為には未定の  $\gamma$  は  $\gamma = 1$  とする必要がある。故に(40)の他に更に  $\gamma = 1 - \Delta\gamma$  として同様な計算を行うと(39)に相当して

$$\frac{\Delta\alpha + \Delta\beta}{2} = \kappa_1, \quad \frac{\Delta\alpha - \Delta\beta}{2} = \kappa_2$$

として(42)を得る。之らより散漫散乱の項は夫々の  $\theta_v$  より離れた所で

$$D_2 = \frac{1}{72} (10\kappa_1 + 3\Delta\delta) \left( 1 + \frac{10\kappa_1 + 17\Delta\delta}{24} \right) \frac{1 + \frac{3}{4}}{(\cos\varphi - \cos\theta_2)^2}$$

$$\frac{8\kappa_1 + \Delta\delta}{10\kappa_1 + 3\Delta\delta} + \Delta_2 - \frac{1}{8} \left( 4 + 12 \frac{8\kappa_1 + \Delta\delta}{10\kappa_1 + 3\Delta\delta} + \Delta'_2 \right) \cos\varphi$$

$$D_3 = \frac{1}{8} (2\kappa_1 + \Delta\delta) \left( 1 + \frac{6\kappa_1 + 16\kappa_2 - 7\Delta\delta}{24} \right) \frac{1 - \frac{3}{4}}{(\cos\varphi - \cos\theta_3)^2}$$

$$\frac{\Delta\delta}{2\kappa_1 + \Delta\delta} + \Delta_3 + \frac{1}{8} \left( 4 - 12 \frac{\Delta\delta}{2\kappa_1 + \Delta\delta} + \Delta'_3 \right) \cos\varphi$$

$$D_4 = \frac{1}{18} (2\kappa_1 + 3\Delta\delta) \left( 1 + \frac{2\kappa_1 - 12\kappa_2 + 7\Delta\delta}{12} \right) \frac{1}{1 + \cos\varphi}$$

但し

$$\Delta_2 = -\frac{1}{32} \frac{8\kappa_1 + \Delta\delta}{10\kappa_1 + 3\Delta\delta} (10\kappa_1 + 8\kappa_2 - \Delta\delta)$$

$$\Delta'_2 = -2\kappa_2 + \Delta\delta + \frac{1}{2} \frac{8\kappa_1 + \Delta\delta}{10\kappa_1 + 3\Delta\delta} (-10\kappa_1 + 4\kappa_2 - 5\Delta\delta)$$

$$\Delta_3 = \frac{1}{32} \frac{\Delta\delta}{2\kappa_1 + \Delta\delta} (6\kappa_1 - 8\kappa_2 - \Delta\delta)$$

$$\Delta'_3 = 2\kappa_2 + \Delta\delta + \frac{1}{2} \frac{\Delta\delta}{2\kappa_1 + \Delta\delta} (6\kappa_1 + 4\kappa_2 + 5\Delta\delta)$$

$c_{v0}$	$p_v$
0	$\sqrt{3} (8\kappa_1 + \Delta\delta)$
$\frac{1}{12} \left( 1 + \frac{7}{12} \Delta\delta \right)$	$\sqrt{3} (8\kappa_1 + \Delta\delta)$
$\frac{1}{4} \left( 1 + \frac{8\kappa_2 - 5\Delta\delta}{12} \right)$	$\sqrt{3} \Delta\delta$
$\frac{1}{3} \left( 1 - \frac{3\kappa_2 - \Delta\delta}{3} \right)$	0

である。之らを  $\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\delta$  の次の値について計算する。

$$1) \quad \Delta\beta = 0.1 \quad \Delta\alpha = \Delta\delta = 0$$

$$2) \quad \Delta\alpha = \Delta\beta = 0.1 \quad \Delta\delta = 0$$

$$3) \quad \Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\delta = 0.1$$

\* 我々の  $\alpha\beta\gamma\delta$  は Jagodzinski の  $\alpha_4, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_3$  と同じで Gevers の  $\alpha_4, \alpha_3, \alpha_1, \alpha_2$  と同じである。

\*\*) (41) が  $x$  の 8 次式なる故オーバー近似をとるだけではなく非常に大ざっぱな値になつて前の場合程よい近似ではなく時には非常に危険かも知れないが今の場合やむを得ない。

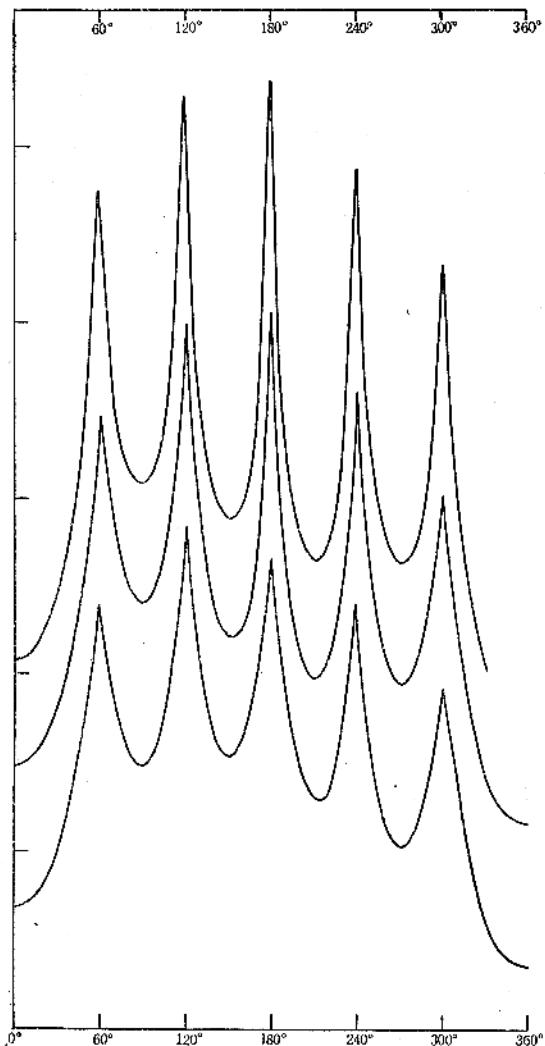


Fig. 4

 $\rightarrow \varphi$ 

	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\delta$
上	1) 0	0.1	0
より	2) 0.1	0.1	0
	3) 0.1	0.1	0.1

之らの曲線を  $S_4C$  の場合につき  $V_0 V_0^*$  をかけて Fig. 4 図に与える。此の中 1) は  $S_4C$  では  $hh'$  又は  $ccc$  等とつながるような正常格子は實際上殆ど現われないことが分っているから (6) と (40) より考えて  $\Delta\alpha = \Delta\delta = 0$  とおいた。2) は  $S_4C$  で Regular  $c$  はあるから  $\Delta\delta = 0$  のみとつた。 $hcc$  の散漫散乱の大体の観測については例えば Jagodzinski (1949c) の Fig. 6 を Fig. 5 図に再録する。之は  $\varphi = 0$  では殆ど現われないで  $60^\circ < \varphi < 120^\circ$  及  $120^\circ < \varphi < 180^\circ$  の間で最も強く  $\varphi \rightarrow 360^\circ$  に対して漸次弱くなる。此の定性的な意味では 3) が最もよ

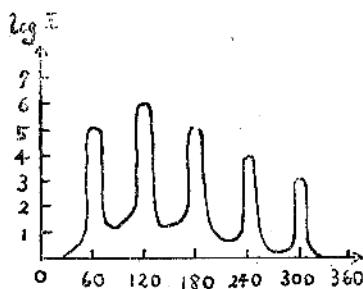


Fig. 5

いように思われる。但し今この程度の近似計算で（前頁欄外）1) 2) を捨ててよいかは注意する必要がある。

### § 12 $S=2$ 及び $S=1$ の場合と $c$ 構造の不整

今迄は三つ又はそれ以上の連続せる層の並び方を  $c, c'$ ,  $h, h'$  に分けて考えたから層形成の影響度は  $S=3$  より始つたわけである。然し適当に処理すると  $S < 3$  にも使用出来る。即ち例えば  $S=3$  の場合の (33) で

$$\alpha = \beta \quad \alpha' = \beta'$$

とせば  $x^4$  が外に出て残りは

$$\left| \begin{array}{l} x^2 + \alpha x + \alpha^2 - (1-\alpha)(1-\alpha') - (\alpha-\alpha')(1-\alpha) \\ (\alpha-\alpha')(1-\alpha')x^2 + \alpha' x + \alpha'^2 - (1-\alpha)(1-\alpha') \end{array} \right| = 0 \quad (43)$$

となる。之は  $S=2$  の場合のことであるから  $c, c', h, h'$  を元の  $A, B, C$  層の並べ方で書き直した場合で (6) に相当するものが

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & BA & CA & CB AB & AC BC \\ \hline BA & & & 1-\alpha & \alpha \\ CA & & & \alpha' & 1-\alpha' \\ \hline \hline CB & \alpha & & & 1-\alpha \\ AB & 1-\alpha' & & & \alpha' \\ \hline \hline AC & & 1-\alpha & \alpha & \\ BC & & \alpha' & 1-\alpha' & \\ \hline \end{array} = P(\alpha\alpha') \quad (44)$$

とおいたことに相当し  $\alpha, \alpha'$  は夫々  $L$  群及  $R$  群の  $c, c'$  的につながる確率に相当する。従つて (17) で

$$I=1 \quad p_c=\alpha \quad p_{c'}=\alpha' \quad p_h=(1-\alpha) \quad p_{h'}=(1-\alpha') \quad (45)$$

として (18) に入れるとき (43) になつて一致する。

又全く同様に

$$h=w \quad h'=w' \quad w+w'=2 \quad (46)$$

となつて (7), (7') より

$$w=\frac{2(1-\alpha')}{2-\alpha-\alpha'} \quad w'=\frac{2(1-\alpha)}{2-\alpha-\alpha'} \quad (47)$$

となる。

ここで  $L$  群  $R$  群の区別をなくすと全部 ' をとればよく (43) は

$$x^2 + \alpha x - (1-2\alpha) = 0 \quad [7] \quad (48)$$

となり之は又(38)で  $\alpha=\beta$  したものに等しくなるのは当然で Wilson (1942) の (7) 式と同じである。此の場合  $x$  は直ぐ解けて (20) (21) も容易に求められ Wilson の量との対応は

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{-\alpha + \sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}}{2} (\equiv [\rho_a]) \\ x^2 &= \frac{-\alpha - \sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}}{2} (\equiv [\rho_b]) \\ c_1 &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1-\alpha}{\sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}} \right) \left( = \left[ \frac{3}{2} Q_a \right] \right) \\ c_2 &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1-\alpha}{\sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}} \right) \left( = \left[ \frac{3}{2} Q_b \right] \right) \end{aligned} \quad (49)$$

となる。散漫強度も直ちに計算されて  $\sqrt{4 - 8\alpha + \alpha^2}$  が実数の場合でも虚数の場合でも正確に

$$D(\varphi) = \frac{3\alpha(1-\alpha)}{4 - 8\alpha + 5\alpha^2 + 4\alpha^2 \cos \varphi - 4(1-2\alpha) \cos^2 \varphi} \quad (50)$$

となる。(50)式は Wilson の(14)式で  $[K] = (\varepsilon + \varepsilon^*)/2^2$   $[n] = (1/2)N$  なること考えれば全く同じになる。又 Hendricks, Teller (1942) の(34)式も(50)に簡単化される。但彼の量と我々の量との関係は

$$[2N] = N, [\varphi] = 2\varphi, [P] = P^2(\alpha\alpha), [X] = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

なる関係がある。且彼の方法は我々の“前歴法”でなく我々の称する“全S層法”である。(Kakinoki and Komura (1954a) (1952b))

こゝで一つ注意すべきことは(44)より分る如く  $\alpha = \alpha'$  としたことは正常の  $hh'$  が基本体となつてゐる場合のみ(48)以下の取り扱いが許されることである。即ち  $\alpha = \alpha' = 0$  が基本体であるから(50)式は  $\alpha$  が小なる量のみ適用可能である。(50)で  $\alpha$  を 1 に近づけることは(44)より分る如く  $\alpha = \alpha' = 1$  の極限では正常の  $c$  の  $ACBACB \cdots$  と正常の  $c'$  の  $ABCABC$  との混在した場合になり §9に述べた矛盾が再び現われる。

正常の  $c$  よりの僅かなずれのある場合を  $L$  群  $R$  群の区別してといて見よう。先づ基準の正常の  $c$  を得る為  $\alpha = 1$  として(47)に代入すると

$$w=2 \quad w'=0$$

を得る。又(43)より

$$x^2 + x + 1 = 0 \quad \therefore x_1 = x_2^* = e^{-i\frac{2\pi}{3}} = \delta \quad (51)$$

を得る。又之より(21)をといて

$$c_1 = 1 \quad c_2 = 0$$

を得る。 $(L$  群  $R$  群を区別しない)(49)より  $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$

となり之は明らかに正常の  $c$  の Laue 点の強度に一致しない。)

次に正常の  $c$  よりの僅かなずれの不整を求める為には  $\alpha'$  が問題になる。 $\alpha'$  を一般の値としてもとけるが而

例な式になるから簡単に

$$\alpha = 1 - 4\alpha' \quad \alpha' = 4\alpha'$$

とおくことにする。即ち之は基本の構造が左廻りの  $c$  であるから途中で右廻りに不整が起つた時  $\alpha'$  が大きいと(44)より分る如くしばらく右廻りがつゝくことになり  $c$  よりの僅かな不整でなくなる。従つて右廻りになれば又直ぐ元の左廻りに戻る為に  $\alpha'$  を小とすることに相当する。此の  $\alpha, \alpha'$  の値を(43)に代入して高次をすてると

$$x(x^3 + x^2 + x - (4\alpha - 4\alpha')x^2 - (44\alpha - 4\alpha')x - (4\alpha - 4\alpha')) = 0$$

となるから  $x=0$  の一根があること及び  $4\alpha=0$  で  $x = -4\alpha'$  のオ3根のあることに注意して

$$x_1 = \delta + 4x_1, \quad x_2 = \delta^* + 4x_2, \quad x_3 = 4x_3$$

とおいて

$$(x - \delta - 4x_1)(x - \delta^* - 4x_2)(x - 4x_3)$$

の展開式と上式の係数を比較して

$$4x_1 = 4x_2^* = -\sqrt{3} 4\alpha i \quad 4x_3 = 4\alpha - 4\alpha'$$

を得る。又(20)を計算し且

$$c_1 = 1 + 4c_1 \quad c_2 = 4c_2 \quad c_3$$

として(21)をとくと

$$4c_1 = 4c_2 = c_3 = 0 \quad \therefore c_1 = 1 \quad c_2 = c_3 = 0$$

を得る。従つて強度に寄与するのは

$$c_1 = 1 \quad \rho = 0 \quad x_1 = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}(1-24\alpha)i \quad \therefore x_{10} = 1 - \frac{3}{2} 4\alpha$$

$$\theta_1 = \frac{2\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2} 4\alpha \quad \cos \theta_1 = -\frac{1}{2}(1 + \frac{3}{2} 4\alpha)$$

$$\sin \theta_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}(1 - \frac{1}{2} 4\alpha) \quad (52)$$

である。(24)に代入して  $\varphi$  が  $\theta_1$  より離れた所では

$$D_1(\varphi) = \frac{3}{2} 4\alpha(1 + \frac{3}{4} 4\alpha) \frac{1}{1 - \cos(\varphi - \theta_1)} \quad (53)$$

となり  $\varphi = \theta_1 + 4\varphi$  の  $\theta_1$  の近くでは

$$D_1(\theta_1 + 4\varphi) = \frac{3(4 - 34\alpha)4\alpha}{94\alpha^2 + 2(2 - 34\alpha)4\varphi^2}$$

となる。

(53)と(50)を比較する為(50)で  $\alpha = 1 - 4\alpha$  とせば  $\varphi$  が  $\pm 120^\circ$  より離れた所で

$$D(\varphi) = \frac{3(1 + 4\alpha)4\alpha}{4(\cos \varphi + \frac{1}{2})^2} \quad (54)$$

となる。他方(15)を参照として  $k-h=3m+1$  の2線を加えたものを(53)より作ると

$$D'(\varphi) = D_1(\varphi) + D_1(-\varphi)$$

$$= \frac{3(1 + \frac{3}{4} 4\alpha)4\alpha(1 - \cos \theta_1 \cos \varphi)}{(\cos \varphi - \cos \theta_1)^2}$$

となる。即ち  $L$  群  $R$  群を区別すると  $\varphi=120^\circ$  の附近に極大をもつ曲線になるのに対し区別しないと (54) より分る如く  $\varphi=\pm 120^\circ$  の 2箇所に極大をもつ曲線となる。後者は (55) とは正確には勿論等しくならないが 2つの極大をもつ点においては一致する。

次に (44) で

$$\alpha = 1 - \alpha' \quad (56)$$

とせば

$$\begin{array}{c} A \quad B \quad C \\ \begin{matrix} A & \left( \begin{array}{ccc} 0 & 1-\alpha & \alpha \\ -\alpha & 0 & 1-\alpha \\ 1-\alpha & \alpha & 0 \end{array} \right) = P(\alpha) \end{matrix} \\ B \\ C \end{array} \quad (57)$$

となり  $S=1$  の場合になる。之は一般の色々の行列を

$$p_c = p_{h'} = \alpha, \quad p_{c'} = p_h = 1 - \alpha, \quad h = w, \quad h' = w'$$

といふことに一致する。(47)に代入すると

$$w = 2\alpha, \quad w' = 2(1-\alpha)$$

となり之は  $\frac{w}{2}$  が  $ACB \dots$  即ち左廻りの  $c$  に関係した層の存在する確率で  $\frac{w'}{2}$  が  $ABC \dots$  即ち右廻りの  $c$  に関係した層の存在する確率になると考へてよい。此の際 (43) は  $x^2$  が外に出て残りは

$$x^2 + x + 1 - 3\alpha + 3\alpha^2 = 0 \quad (58)$$

となり之はとくことが出来て

$$x_1 = \frac{1}{2} (-1 + (2\alpha - 1)\sqrt{3}i) \quad (59)$$

$$x_2 = \frac{1}{2} (-1 - (2\alpha - 1)\sqrt{3}i)$$

を得る。又 (22) より  $B_1 = x_1$  となり (21) より

$$c_1 = 1, \quad c_2 = 0$$

を得る。 $x_{10}^2$  の値は正確に

$$x_{10}^2 = 1 - 3\alpha + 3\alpha^2 \quad \tan\theta_1 = (1 - 2\alpha)\sqrt{3}$$

を得る。従つて強度式は (24) より正確に

$$\left. \begin{aligned} D(\varphi) &= \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2-3\alpha+3\alpha^2-2\sqrt{1-3\alpha+3\alpha^2}\cos(\varphi-\theta_1)} \\ &= \frac{3\alpha(1-\alpha)}{2-3\alpha+3\alpha^2+\cos\varphi-(2\alpha-1)\sqrt{3}\sin\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

となる。今こゝで

$$\alpha = 1 - 4\alpha$$

とせば正確に

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{3}}{2}(1 - 24\alpha)i, \quad x_{10}^2 = 1 - 34\alpha + 34\alpha^2 \quad (61)$$

$$D(\varphi) = \frac{34\alpha(1-4\alpha)}{2-34\alpha+34\alpha^2-2\sqrt{1-34\alpha+34\alpha^2}\cos(\varphi-\theta_1)} \quad (62)$$

を得る。こゝで  $4\alpha$  の高次を省略すると  $\varphi$  が  $\theta_1$  より離れた所で

$$D(\varphi) = \frac{3}{2} 4\alpha \left(1 + \frac{1}{2} 4\alpha\right) \frac{1}{1 - \cos(\varphi - \theta_1)} \quad (63)$$

となる。之を (53) の  $D_1(\varphi)$  と比べると係数の  $\left(1 + \frac{1}{2} 4\alpha\right)$  が  $\left(1 + \frac{3}{4} 4\alpha\right)$  に少し増している点だけである。

之については次節で吟味する。故に  $c$  の不整の時は  $S=1$  で充分で正確に (60) 又は (62) で表わされる。

$L$  群  $R$  群を区別しない時は  $S=1$  にする為には'をとると (56) より

$$\alpha = 1 - \alpha \quad \therefore \alpha = \frac{1}{2}$$

となつて

$$\begin{array}{c} A \quad B \quad C \\ \begin{matrix} A & \left( \begin{array}{ccc} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right) \\ B \\ C \end{matrix} \end{array}$$

となり (50) より

$$D(\varphi) = \frac{3}{5 + 4\cos\varphi} \quad (64)$$

となる。(60) で  $\alpha = \frac{1}{2}$  とせば上式に一致する。

尚 (57) の  $P$  行列を

$$\alpha = \frac{1}{2}(1 + \beta)$$

として書き改めると

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1-\beta & 1+\beta \\ 1+\beta & 0 & 1-\beta \\ 1-\beta & 1+\beta & 0 \end{pmatrix} \quad (65)$$

の形になり更に

$$v_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad v_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

とせば

$$P = \frac{1}{2}(v_1 - \beta v_2)$$

と簡単に書ける。之は二項展開と同様にして

$$P^n = \frac{1}{2^n} \cdot \frac{1}{6} \left\{ (-1)^n (1 + \sqrt{3}\beta i)^n (2I - v_1 - \sqrt{3}i v_2) + \text{conj} + 2^{n+1} (I + v_1) \right\} \quad (66)$$

が計算され強度式は直接計算されて

$$D(\varphi) = \frac{3(1-\beta^2)}{5 + 3\beta^2 + 4\cos\varphi - 4\sqrt{3}\beta\sin\varphi} \quad (67)$$

となる\*). 之は (60) で  $\alpha = \frac{1}{2}(1 + \beta)$  とおいた式と同

\* 第3報(1954b)の  $P^n$  及び (7) 式参照。

じであるのは当然である。又  $\beta=0$  とせば (64) となる。

### § 13 結果の吟味

我々は一次元不整格子の中の立方稠密充填と六方稠密充填間に起るいわゆる積み重りの不整 (Stacking disorder) の問題を行列を使って一般に解いた。その際一次元不整格子の一般式

$$I = N \operatorname{spur} V\mathbf{F} + \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \operatorname{spur} V\mathbf{F}\mathbf{Q}^n + \text{conj}$$

より数学的変換によつて求める導入法はオニ報 (1954b) で与えたがこゝではそれぞれの行列のもつ物理的内容を主として結果を求めた。更に又オニ報におけるよりも一層一般化して  $L$  群  $R$  群の区別をした結果を得た。従つて各節で得られた各式において'をとればすべてオニ報の結果を含むことになる。

結果の中一つの大切なことは解に必要な  $x_n x_n'$  に対する連立連差方程式 (8)(8)' 又は (26) を一般に得たことである。特に (26) に相当するものは層形成の影響度  $S$  の 2 とか 3 の個々の場合については既に Wilson や Jagodzinski が得ている。例えば  $S=3$  の場合  $x_n = \begin{pmatrix} q_n & p_n \\ \alpha & \beta \end{pmatrix}$  として且  $\alpha_1 = \beta$   $\alpha_2 = \alpha$  を使って (26) に代入すると

$$q_n + \beta q_{n-1} + \alpha p_{n-1} + q_{n-2} (\beta^2 + \alpha(1-\beta)) + p_{n-2} \alpha(1-\alpha+\beta) = \frac{\alpha}{1+\alpha-\beta}$$

$$\begin{aligned} p_n - q_{n-2} (1-\beta)(1-\alpha+\beta) - p_{n-2} (\alpha(1-\beta)+(1-\alpha)^2) \\ = 0 \end{aligned}$$

を得るが之より  $q_n$  を消去すると  $p_n$  に対して

$$p_n + \beta p_{n-1} - (1-\alpha+\beta)(1-\alpha-\beta)p_{n-2} + (1-\alpha)(\alpha-\beta)p_{n-3} - (\alpha-\beta)^2 p_{n-4} = \frac{\alpha(1-\beta)(1-\alpha+\beta)}{1+\alpha-\beta}$$

なる連差方程式が得られる。此の式で  $n$  を  $(n-1)$  に下げる ( $\alpha-\beta$ ) 倍して元に加えると

$$\begin{aligned} p_n + \alpha p_{n-1} + \{2\alpha - 1 - \alpha(\alpha-\beta)\} p_{n-2} + (\alpha-\beta)(\alpha-\alpha^2 + \beta^2) p_{n-3} - \alpha(\alpha-\beta)^2 p_{n-4} - (\alpha-\beta)^3 p_{n-5} = \alpha(1-\beta)(1-\alpha+\beta) \end{aligned}$$

となるが之は Jagodzinski (1949b) の得た〔7〕式と一致する。即ち彼は個々に大変面倒な一頁の大半にわたるような複雑な系統図 (内容において我々のオニ6表で'をとつた半分に相当するもの) を基とした結果不必要に高次の連差方程式を得たことになっている。

我々が § 9 に述べた如く特に  $L$  群  $R$  群の 2 組に分けたことはもし此の区別をしないで § 8 に述べた如き従来の我々のオニ3報迄の結果を実際に適用しようとすると強度式の (27) を見て分る如く指数が  $k-h=3m \pm 1$  の 2 組に対して全く同じ経過をとることが実験と必ずしも一致しないからである。即ち  $S_iC$  の実験結果によれば  $hc$   $h'c'$  (4 層)  $hcch'c'c'$  (6 層) の如く基本の正常格子の

Laue 点が赤道線に対し上下対称的な六方晶系の時の散漫散乱は確かに上下対称であるが、 $c$  (三層) 又は  $hc$   $h'c'c'$  (15 層) の如く基本の正常格子の Laue 点が  $k-h=3m \pm 1$  の対にして上下逆対称になつて立方体的又は一般に菱面体的のものは散漫散乱もやはり上下逆対称になつて現われる。従つて前者の六方晶系の不整の時は (27) の強度式でよいが後者の菱面体的の場合は  $k-h=3m \pm 1$  の 2 つの場合に対してスペクトルが逆対称になるような結果が望ましい。以上の要求に応ずる為に § 2 で述べた如く  $L$  群  $R$  群の区別の必要を感じたのである。

以上の  $L$  群  $R$  群区別の必要性は特別な場合として菱面体的の正常格子の Laue 点については § 9 に詳しく述べた。又散漫散乱についても § 12 に少しく述べた  $c$  構造について更に吟味して見る。即ち左廻りの正常の  $c$  を得る為には (44) で  $\alpha=1$  とせば  $\alpha'$  に無関係に得られる。且  $\alpha'$  が一応どんな値をとつても (47) より分る如く  $w=0$  であるから  $\alpha'$  に関係した層の存在確率は 0 であるから左廻りの正常格子の  $c$  が得られる。之に反して  $L$  群  $R$  群を区別しないと  $\alpha=1$  は同時に  $\alpha'=1$  となる。更に (25) より  $w=1$  となるから (44) の左廻りの 6 組の 2 層は夫々同じ  $\alpha$  の確率で存在することになるから左廻りと右廻りの  $c$  と  $c'$  が独立に同数存在することになる。故に之に対して不整を取り扱う場合  $\alpha=1-4\alpha$  とすると同時に  $\alpha'$  も  $\alpha'=1-4\alpha$  となつて両者は関係づけられる。即ち左廻りの  $c$  がしばらくつゞいてどこかで右廻りに不整を起すとその後は  $\alpha'=1-4\alpha$  で割合に大きい値であるからしばらく又右廻りがつゞいてどこかで左廻りに戻る。その結果此の場合は双晶的不整をとり扱つてゐるから  $k-h=3m \pm 1$  で強度変化が同じになるわけである。所が  $L$  群  $R$  群を区別した結果では  $\alpha'$  の値が不定であつたから之を与える自由度が一つ残ることになる。従つて  $\alpha'=1-4\alpha$  とせば上の双晶的不整も当然含むわけであるが、同時に § 12 でなした如く  $\alpha'=4\alpha'$  としてもよい。即ち之は左廻りの  $c$  がしばらく続いてどこかで右廻りになると  $\alpha'=4\alpha'$  で小さいから又直ぐ左廻りに戻ることを意味する。此の様な相違の結果 (54) と (55) は異なるのである。以上の如く  $L$  群  $R$  群を区別すると或程度モデルの選択性がある。又  $\alpha'=4\alpha'$  に相当するモデルのみに限るとすれば  $S=1$  の (57) 式で充分であることになる。実際の実験では  $S_iC$  の  $hcch'c'c'$  (15 層) の散漫散乱は  $k-h=3m \pm 1$  について逆対称であるから (15) の関係を満たしているから双晶的であるよりはむしろ  $L$  群  $R$  群の区別のある取扱いの方が望ましい結果に出てくる。

次に強度計算を実際行う場合の近似の問題である。之は主として (18), (28) の行列式をとく場合のことと

あるが (18) で  $S=1$  とした (58) 及び (28) で  $S=2$  とした (48) 式の場合の如く解析的に解が与えられる場合は問題でないが一般には微小の不整量の  $\Delta\alpha_i$  の高次を無視した取扱いをして来た結果  $x_v$  の絶対値は

$$x_{v0} = 1 - \Delta x_v (\Delta\alpha_i) \quad (68)$$

の形になつて  $\Delta\alpha_i^2$  の項はすてゝある。然るに (24) の強度式の  $D_v(\varphi)$  の分子には  $1 - x_{v0}^2$  の項があるから  $(1 - x_{v0}^2) = 4x_v(2 - \Delta x_v)$  とすることは實際上  $\Delta\alpha_i^2$  の項を  $\Delta\alpha_i$  の函数  $\Delta x_v$  の自乗の形において復活していることになる。従つて (68) で  $\Delta\alpha_i^2$  の項を無視したのに対して片手落になる。此の意味で (53) と (63) の係数が僅か異つた。故に  $1 - x_{v0}^2 = 2\Delta x_v$  でとめるべきであるかも知れない。その結果強度式の近似も基本の正常格子における値  $x_{v0}=1, \theta_v=\theta_v^{(0)}, c_{v0}=c_{v0}^{(0)}, \rho_v=0$  を使って

$$D_v(\varphi) = \frac{c_{v0}^{(0)} \Delta x_v}{\{1 - \cos(\varphi - \theta_v^{(0)})\}}$$

と簡単にするが正しいと思われる。然し之では  $\varphi=\theta_v$  で  $\infty$  になる。他方  $\varphi=\theta_v$  では (24) より正確に

$$D_v(\theta_v) = \frac{c_{v0}(1+x_{v0}) \cos \rho_v}{1-x_{v0}} \quad (69)$$

となり勿論有限である。之に  $x_{v0}=1 - \Delta x_v, c_v=c_{v0}^{(0)}(1 - \Delta c_v), \rho_v=\Delta \rho_v$  を代入すると

$$D_v(\theta_v) = \frac{c_{v0}^{(0)}(2 - \Delta x_v - 2\Delta c_v)}{\Delta x_v} \quad (70)$$

となる。然し之も逆にもし (68) の  $x_{v0}$  が  $\Delta\alpha_i^2$  の程度の項迄求められたとすれば分母の  $\Delta x_v$  が  $\Delta x_v(1+\varepsilon_v)$  ( $\Delta x_v \varepsilon_v$  が  $\Delta\alpha_i^2$  の程度の項である) となり分子にまわして  $c_{v0}^{(0)}(2 - \Delta x_v - 2\Delta c_v - 2\varepsilon_v)$  となる筈であるからやはり片手落である。故に本当は (68) で  $\Delta\alpha_i^2$  の程度の項迄求めればよいが之は相當に面倒で一般に解析的には求め難い。故に  $x_{v0}$  が (68) の値を正確にとつた場合\*) のつもりで (70) の型に類する近似計算を §10 §11 §12 の各節でとつて来た。才 3 図で此の型の近似による曲線

此の  $x_v$  は (18) 又は (28) の正確な根でない点矛盾はどうしても残る。

が Jagodzinski が数値的に求めた殆ど正しい曲線と殆ど全く重ることで一応満足したいと思う。

尚実験の方の定量的な観測曲線を求めるることは實際上中々困難な点が多いので理論の近似値の吟味より実験の精度をよくする問題の方が今ではむしろ大切であると思われる。Paterson (1952) は  $S=1$  に相当する (60) 式の場合を求めて同じ結果を得ている。大崎氏も同じ結果を得ている。(未発表)

Paterson (1952), Gevers (1953) らは Growth fault と Deformation fault の二種の fault を考えているが、少くとも立方稠密充填からのずれを考える現在の場合には前者は L 群 R 群を区別しない場合、後者は区別した場合に相当するものと思われる。

又 Gevers (1953) は (28) の  $l$  個の  $x$  の根を直接求めないでその関係より直接強度式を巧に求めている。

(18) についても同様なことが出来るが之については次の機会にゆずる。

## 文 献

- Gevers, R. (1953). *Natuurwet. Tijdschr.* 35, 25.  
 (1954). *Acta Cryst.* 7, 337  
 Hendricks, S. & Teller, E. (1942). *J. Chem. Phys.*, 10, 147  
 Jagodzinski, H. (1949a). *Acta Cryst.*, 2, 201  
 (1949b). *ibid* 2, 208  
 (1949c). *ibid* 2, 298  
 (1954). *ibid* 7, 17  
 Kakinoki, J. & Komura, Y.  
 (1952a). *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 30  
 (1954a) *ibid* 9, 169  
 (1954b) *ibid* 9, 177  
 柿木二郎, 小村幸友, (1951) X 線 6, 95  
 (1952b) 同上 7, 25  
 Paterson, M.S. (1952). *J. App. Phys.*, 23, 805.  
 Wilson, A.J.C. (1942). *Proc. Roy. Soc., A.* 180, 147.

## (66頁のつづき)

この最後の分科会は国際懇談会ということで27日からはじまり30日に及んだ。このほかに28日までの会期中，“結晶学の教育”と“結晶学資料”的集会などがあり、招待講演として W. Kleber “結晶成長・形態学と構造” Frank: “結晶成長” Fankuchen & B. Post: “低温構造決定”, Powell “Clathrate 化合物”, D. Hodgkin 夫人: “ビタミン B<sub>12</sub> の構造の X 線結晶学的研究”, H. A. Levy: “中性子回折の最近の進歩”があった。なお会期中に会後にはじまる二つのシンポジウムの準備的総合講演が次の如く行われた。すなわち A. Guinier: “結晶内の相転移について的一般”, B.E. Warren: “合金中の規則・不規則の X 線的研究”, J.D. Bernal: “結晶における水素の役割”, W. Cochran: “水素結合の研究に対する回折法の利用”, Magat: “赤外, ミクロ波, ラ

マン効果の如き分光学的方法による結晶内水素の位置決定”の講演があった。

29, 30の両日にわたる二つのシンポジウムの一つは“結晶内の相変化の機構”という主題であったが、その中は更に“マルテンサイト型の転移の機構”, “合金中の転移, 析出の現象”, “強電性および磁性転移”, “鉱物中および無機および有機結晶中の転移”と細い話題にわけられ、25の論文がよせられた。他のシンポジウムは“水素原子の位置と水素結合”という主題で、16の論文が読まれた。

以上を通じて総数約 310 篇の論文が各国の学者によって提出されたわけであるが、日本からも 24 篇の論文が読まれ、数量的には約 8 % の寄与をなしたことになる。将来も質、量ともに優れた研究の寄与が日本から続々となされることを望んで筆をおくこととする。(仁田)

**【書評】The Crystalline States, Vol. III The Determination of Crystal Structures.** H. Lipson and W. Cochran 著 (1953. Bell and Sons, Ltd., London) 50S.

Laue の発見に基く X 線結晶構造解析の方法は 1940 年の半頃迄は幸運な場合を除いては、優れた直観の持主によつて行はれた名人芸、又は数多くの構造模型について根気のよい計算の結果のどちらかであつたと云うことができよう。1947 年 Harker と Kasper によつて所謂不等式法が発見されて以来、直接的方法が急速に発展された。同時に計算方法、並に計算器械の完成と相俟つて原子坐標値乃至電子密度分布の精密決定及びその結果の確からしさに対する批判の方法が大きくクローズアップされるに至つた。15年前迄は例へば或る化合物の C-C 結合間隔が  $1.54 \pm 0.05 \text{ \AA}$  と云う値が与えられてもその意味が必ずしも明瞭ではなかつたが、今日では明確な意味をもたせている。Cochran はイギリス結晶学界のホープであり、上に述べた新らしい分野に数多くの優れた業績を発表しつつある。Lipson は老練なエキスパートでこれらの新しい分野を review するには最も適した人と考えられる。

本書は 1. X 線光学 2. 空間群の決定とその応用 3. 構造因子の計算 4. フーリエ級数の求和 5. 試験法 6. ベクターフィルムの応用 7. フーリエ級数法 8. 直接的方法 9. 結晶構造決定の精密度から成つてゐる。本書は一応結晶構造解析に経験のある読者を対象として書かれてあり、その基礎的知識であるが 1, オ 2 章は注意深くは書かれてはいるが簡潔すぎて始めての読者には了解しにくいと思はれる。之に反して本書の本領とも云うべきオ 6 章以下は極めて懇切に書かれてあり原論文を参照す

ることなしに読みし得る。Karle, Hauptman の統計的方法に殆んど触れていないのは、本書の執筆の時期に彼等の論文が完成されていないことと、その実用上の価値に関して疑義を含んでいたためかと考えられるが、仁田岡谷の一次不等式法(1952), 桜井帰一の不等式の図表的解法(1952)を見落していることは遺憾である。ともあれ読者は本書によつて最近 15 年の間に展開された X 線結晶学の素晴らしい進歩を知ることができよう(渡辺得之助)

## (84 頁のつづき)

11月 1 日 午前の部

## オ I 部 立体化学と結晶構造

I-1 旋轉異性体の問題と蛋白質, アミノ酸の立体構造 東大理 島内武彦

I-2 グルタミン酸の結晶構造について

阪大理 広川作太郎

I-3  $\gamma$  グリシンの結晶構造 東大理 飯高洋一

I-4 チベンゾイルメタンのエノールエーテルの異性と多形 東大理 漆原義之 池田健郎

I-5 X 線結晶解析における絶対構造決定の進歩

阪大理 渡辺得之助

I-6 光学活性のコバルト錯塩の絶対構造

阪市大理工 斎藤喜彦 中津和三 城始男 黒谷寿雄

11月 1 日 午後 大阪大学理学部において、日本結晶学会学術講演会が開かれ、国際結晶学連合オ 3 回総会の報告が本邦の代表として出席した、伊藤貞市、仁田勇、藤原武夫の 3 氏により行われた(本誌 66 頁参照)。

(54頁のつづき)

28. 水晶の表面処理とX線反射強度の関係。附. 電子顕微鏡的観察(幻) 小林理研 加藤範夫
29. 水晶の結晶完全度に就いて(幻) 小林理研 加藤範夫
30. 温度散乱の測定(I) 東教大 安中正一  
4月9日 午前の部
31. 銅単結晶の塑性変形の電子回折的研究(幻) 早大理工 市ノ川竹男 曾根原健生 上田隆三
32. 研磨したAu薄膜の電子顕微鏡及び回折による観察 東大教養 栗山昌郎 高良和武 高木佐知夫
33. 円錐状の底面を持つ黒鉛の Twisted crystal(幻) 東海電極 都竹卓郎 日立中研 萩田孜
34. 電子回折像の速度分析(幻) 日立中研 渡辺宏
35. 200KV陰極線の応用(1) austenite研磨面に生ずる Ferrite層の厚さの測定(2) 陰極線吸収に依る金属の検出(幻) 科研 山口成人
36. セクター電子回折法によるヘキサクロロディシランの分子構造と内部回転束縛ポテンシャル 東大理 広田栄治 森野米三
37. 電子回折に於ける結晶膜の厚さによる回折像の強度変化について. I. 直接測定法による試み(幻) 広大理 田崎秀夫 桑原茂也
38. ダイヤモンド結晶による電子線の熱散乱(幻) 東大教養 高木佐知夫 東工大 高木ミエ
39. 収斂電子線回折による菊池線の観察. II. 菊池バンドについて(幻) 電試 神戸恭三郎  
午後の部
40. 低温試料による電子回折及び電子顕微鏡(幻) 東工大 本庄五郎 島岡公司 北村則久  
日本電子光学研 美浜和弘
41. 電子回折法による氷の結晶構造の研究(幻) 東工大 島岡公司 木庄五郎 北村則久
42. 電子回折法による水銀の研究(幻) 東工大 北村則久 木庄五郎
43. 電子線によるBiの液体構造の温度変化の研究 東工大 高木ミエ
44. 鉄の炭化物の研究(幻) 東工大 桶谷繁雄 長倉繁磨
45. SputteringによるCu,Cd,Ni,Znの構造と不均一な Depositsについて 愛知学大 室善助 高岸直樹 渡辺宏
46. セレニウムのニッケル面上への真空蒸着膜について 東工大 吉田昇 石川昌勝
47. 銀蒸着膜の電子回折線について(I) 大工試 渡辺康義 林英雄
48. 臭化銀における蒸着膜の方位配列 東大工 菅義夫 園池実寛 二宮敏行
49. Ag単結晶薄膜上に蒸着した金属層の構造 東北大 白井俊二 野村正敏
50.  $\beta$ -ZnSと蒸着銅との反応について 京大理 藤喜好文 菅沼良治
51. 電子顕微鏡回折法による沃化鉛蒸着膜の織維構造の研究(幻) 京大化学研 水渡英二 植田夏
52. 蒸着膜 Sbについて 九大工 玉城進 松本賢昭  
構造化学討論会

昭和29年10月31日、11月1日の両日にわたり、大阪大学理学部において、日本化学会近畿支部、日本物理学会、日本結晶学会共催の下に開かれた。

10月31日 午前の部

## 第I部 分子性結晶のエネルギー準位

- I-1 分子性結晶のエネルギー準位に関する現象 東大理 赤松秀雄
- I-2 螢光よりみた有機化合物の励起状態 阪市大理工 小泉正夫
- I-3 常磁性共鳴吸収よりみた結晶 お茶の水大 阿部英太郎
- I-4 重積化合物の紫外吸収スペクトル 阪大理 山田祥一郎 植田龍太郎
- I-5 有機分子化合物における結合エネルギー 阪大理 村上英夫
- I-6 分子化合物結晶の研究(着色性有機分子化合物を中心として) 神大理 鈴木啓介 阪大理 関集三  
午後の部

## 第II部 結晶と水

- I-1 氷の物理 東大理工研 柿内賢信
- I-2 水酸化物あるいは水和酸化物の熱脱水遷移におけるプロトンの核磁気共鳴吸収について 広大理 萩原篤太郎 下手龍夫 京大工 四手井綱彦 矢野淑郎
- I-3 含水結晶の脱水に関する二三の問題 阪大理 千原秀昭
- I-4 ギ酸銅四水化物の熱および誘電現象とプロトン核磁気共鳴吸収 阪大理 射場本秀子 菅宏
- I-5 結晶水の構造化学 阪大理 桐山良一  
(83頁へつづく)

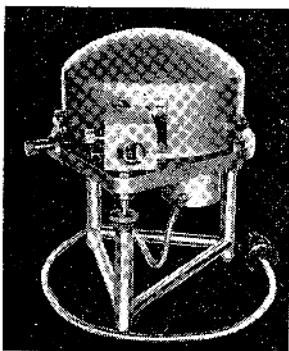
## X 線 第 八 卷 索 引

著者名	欄 名	題 目	号 数	頁 数
菅原 忠	研究	簡単な分子の低温度における構造化学的研究.....	1 .....	21
渡辺 康義	〃	酸素中で加熱した銀表面の電子廻折による研究.....	1 .....	31
森野 米三 朽津 耕三	〃	パンチトカード統計機による気体電子廻折の計算.....	1 .....	37
三宅 静雄 星埜 順男	〃	弧光X線源について.....	2 .....	45
桜井 帰一	〃	構造因子の符号決定法に関する Sayre の方法 及び Zachariasen の方法に就いて .....	2 .....	51
篠田 車治	〃	固体のエネルギー帯と軟X線スペクトル.....	2 .....	55
塘賀 二郎 白岩 俊男 小橋 正喜 石村 勉	〃	特殊陰極を有するX線管について.....	2 .....	61
柿木 二郎 小村 幸友 土屋 浩亮	〃	一次元不整格子について、特に稠密充填構造.....	2 .....	67
角戸 正尖	綜 説	X線小角散乱とその応用 一コロイド粒子系の諸問題一.....	1 .....	1
渡辺得之助	〃	X線結晶構造解析法の最近の進歩.....	1 .....	9
日本結晶学会記事		.....	1 .....	8
日本学術会議結晶学研究連絡委員会記事		.....	2 .....	54
国際結晶学連合第3回総会及び国際結晶学会報告		.....	1 .....	20
		.....	2 .....	66

# NONIUS

N.V.NEDERLANDSCHE INSTRUMENTENFABRIEK  
DELFT HOLLAND

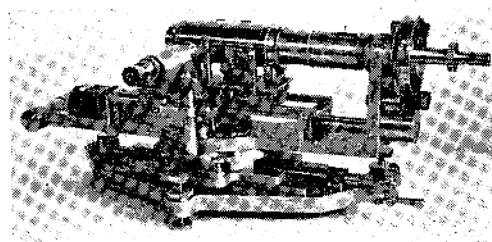
GUINIER-CAMERA



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

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

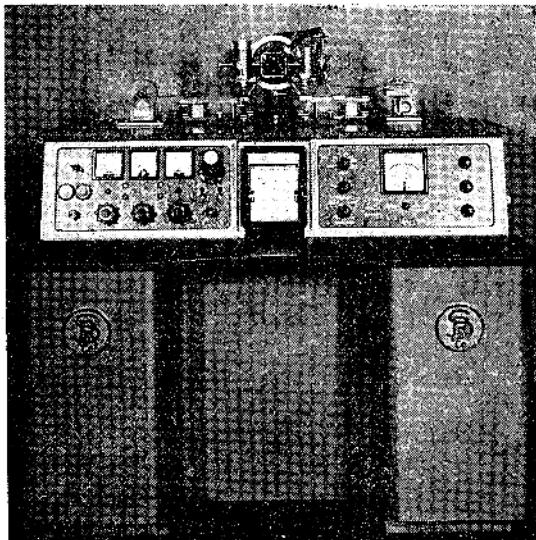
日本總代理店

**英弘精機産業株式会社**

東京都千代田区丸ノ内 3-12 三菱仲三号館  
営業部 電話 27 2760, 7580 工作部 37 0207

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

## 獨逸ザイフェルト社が贈る新型X線分析装置 **イソデバイフレックスII型** 60KV/30mA



特徴： 1. 発生装置、配電盤、スタビライザー、記録装置、GM管、ゴニオメーターを一體に纏めた事。  
2. 管球の高さと角度が調節出来、任意形状の焦点をうる事。  
3. 水圧自動安全スイッチにより、断水時も管球破壊の危険のない事。  
4. 特殊コンデンゼーション開閉器により電圧電流をコンスタントに保ち、極めて安定した記録をうる事。  
5. 米国製に比し價格低廉な事。

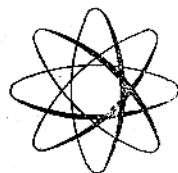
附属品： 1. 微小焦点管球とギニエ氏ダブルカメラにより 0.01 精度の小試料の透過反射 X 線同時撮影。  
2. X 線分光装置とゴニオメーターとの連結。  
3. 石英板等の研磨角度測定用ゴニオメーター（最高誤差角度 0.5 分を螢光板上に読み取可能）  
4. 其の他、高温カメラ、デバイカメラ等各種完備。

獨乙ザイフェルトレントゲン工場、ベルトルト博士研究所各種放射線測定器日本總代理店

**リッカーマン(日本)株式会社**

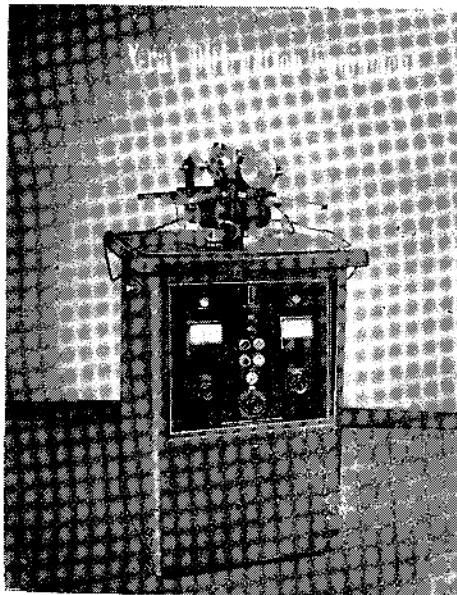
大阪市北区絹笠町大江ビル TEL 0159 0991-5

東京都千代田区有楽町1ノ1(日活国際会館) TEL 03-9837



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  
金屬、化學製品用



ノースアメリカンフィリップス社

X線回折装置

X線計数分光装置

X線螢光分析装置



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 44-3067~8番

本社 東京都港区芝新桜田町四番地

電話 59局 2816, 7032番

我が国ではじめて商品化された!

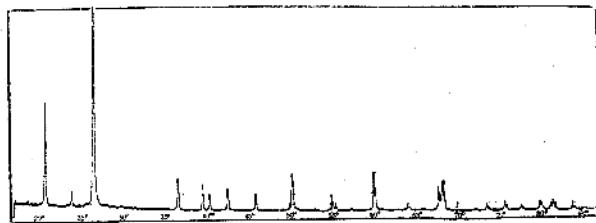
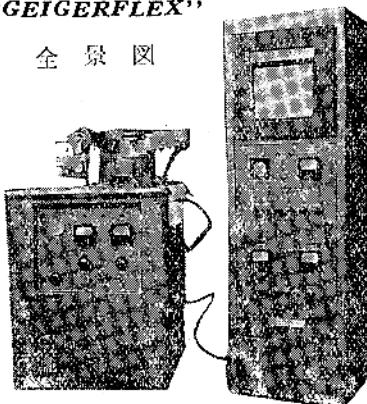
自重力記録式

GEIGER-COUNTER X-RAY DIFFRACTOMETER

"GEIGERFLEX"

"GEIGERFLEX"

全 景 図



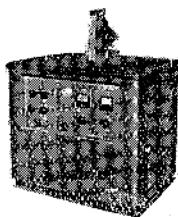
"GEIGERFLEX"による自動記録の一例

QUARTZ 粉末を  $20^{\circ}$ ~ $85^{\circ}$  ( $2\theta$ ) の範囲で記録したものです。 $36^{\circ}$  ( $2\theta$ ) の近くで (110)  $K\alpha_1, \alpha_2$  が分離しています。一般に分解能を示す基準になるといわれる  $68^{\circ}$  に現われている 5 重線は極めて見事に記録されています。

巡回車式 文才防電極  
超強力X線回折装置  
ROTA-UNIT

X線透過法装置

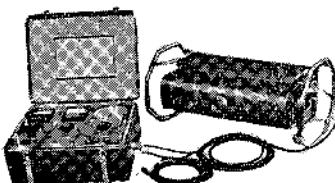
自動記録式(読み取り兼用)  
ミクロフォトメーター  
分光分析写真・X線写真用



60KVP 100mA

完全防X線防電極

自動制御方式

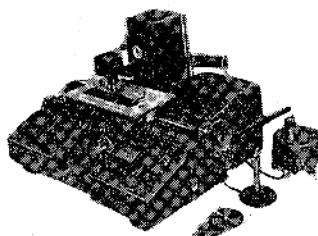


携帯式(総重量 100 kg)

180 KVP 5 mA 連続

他に 125KVP 5mA 等

80KVP 5mA 等



測定長 16cm 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. 武藏野 3157(即時通話)

X線に関しては何事によらず御照会下さい

---

昭和 30 年 6 月 20 日 印刷  
昭和 30 年 6 月 25 日 発行

---

定価 1 冊 150 円 送料 10 円

---

印刷者 小林積造

大阪市福島区危甲町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  
大阪大学理学部内

発行所 X線懇談会  
振替 大阪 122715 番

---

# X-RAYS

Vol. 8. No. 2

June 1955

## Contents

### *Original Papers*

High Intensity X-ray Source for Crystal Structure Study.	
Shizuo Miyake and Sadao Hoshino.....	(45)
On Sayre's Method and Zachariasen's Method for the Sign	
Determination of Structure Factors. ....	Kiichi Sakurai.....(51)
Spectroscopy in Solid State.....	Gunji Shinoda.....(55)
On X-ray Tubes with Special Cathods.	
Kenjiro Tsutsumi, Toshio Shiraiwa, Masayoshi Obashi and Tsutomu Ishimura.....	(61)
Diffuse Scattering of X-rays due to the Stacking Fault.	
Jiro Kakinoki, Yukitomo Komura and Kosuke Hijiya.....	(67)

### *Miscellaneous*

Crystallographic Society of Japan.....	(54) (84)
The Third General Assembly and International Congress of IUC.....	(66) (83)
Professor Pauling visits Japan.....	(53)
[Book Rewiews] The Crystalline State. Vol. II, Vol. III.....	(65) (83)

---

Published by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan

for

The Crystallographic Society of Japan