日本結晶學會機関紙

X線

第9巻 第1号

X線デイフラクトメーター特集

X線デイフラクトメーター特集号に寄せて……渡辺得之助……(1)

自記X線分光計の記録技術について……戸村 光一，篠田 軍治……(3)

Norelco X線回折計…… Parrish, Hamacher & Lowitzsch ……(13)

自動記録式X線廻折装置について……志村 義博……(23)

雜 錄

日本学術会議結晶学連絡委員会記事……(2)

日本結晶学会記事……(12)

……(22)

学会予告……(42)

昭和31年8月15日

X線懇談會發行

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
三宅静雄　森野米三　渡辺得之助

編集幹事

野口照雄　大崎健次

X線デイフラクトメーター特集号に寄せて

筆者が30年前理化学研究所で粉末写真を最初に撮影した時は直径 15cm もある空冷式管球で金属試料を撮影するのに約10時間を要した．当時長岡博士がアメリカ旅行から帰られて始めて G.E. 社の水冷式封入管を土産にもつて帰られ，この管球を用いて浅原博士が同時に8個の写真を撮影する装置を作られた．これで研究者の寿命が64倍延長されることになつたと笑話をされたのを未だに記憶している．今X線デイフラクトメーターの特集号を世に送るに当つて，うたた今昔の感に堪えない．

本号は現在商品として販売されているデイフラクトメーターの製作所に依頼して直接設計に従事された方々からそれぞれの製品の性能の特徴を述べて頂くことにした．連絡の不充分によつて G.E., Hilger, Seifert 社等の有力な製作所からの原稿を入手することができなかつたことは誠に遺憾である．然し乍ら本号の論文を読む事によつて，少く共現在我国で最も広く用いられている製品に対する正確な智識を得られることと信ずる．又本号によつて各製作所が他社の製品の長所を知り，それぞれの社の製品の性能の改善に資するところあれば幸である．

本号を編集するに当つて協力された株式会社島津製作所，North American Philips 社及び理学電機株式会社に感謝の意を表する次第である（渡辺記）

結晶学研究連絡委員会記事

第11回連絡委員会

日時　昭和30年10月21日　午後1時より4時半迄

会場　大阪大学理学部会議室

出席者　藤原，柿木，三宅，永宮，西山，大崎，定永，篠田，高木，田中，上田，渡辺，仁田

欠席者　伊藤，茅，三輪，森野，桜田，高橋

議事

1．前回会議記録を承認

2．仁田委員より，同委員が編集者の一人である国際結晶学連合の機関紙Acta Crystallographicaの出版状況について報告があつた．

3．1960年前後に我国に於て結晶学の国際的なシンポジウムを開催する可能性について，前回会議に引続いて，出席各委員が意見を交換した結果，もしこれを開催するとすればその中心題目は結晶の電子廻折を中心としたものとするのが最も適当であるとの結論に到達した．なおシンポジウムの内容については柿木，三宅田中，上田各委員がその細目を検討し，その他の委員もその実現に尽力することを申し合わせた．

4．永宮委員より1957年 Boston において開催を予定されている結晶の物理との連合討論会の予定内容について報告があつた．

5．1956年4月 Madrid で開催される「原子的より顕微鏡的に至る迄の領域における構造」を中心議題とする国際結晶学連合の討論会に本邦代表として本委員会委員　大阪大学教授　渡辺得之助氏を推すことに決定，学術会議に同氏派遣の申請を行うことを決定した．

6．渡辺委員より国際結晶学連合の結晶学教育法の委員会の活動情況について報告があり，その委員会の本邦委員として同氏より同委員会の行いつゝある結晶学教育情況の調査に本委員会の各委員が協力されたき旨要請があつた，

（以上学術会議々事録より転載）

第12回連絡委員会

日時　昭和31年3月23日　午後3時20分より

会場　日本学術会議第二会議室

議事

1．本年4月2日から Madrid で開催せられるIUC（国際結晶学連合）のシンポジウムに渡辺委員が代表として派遣せられることに決定した旨報告があつた．このシンポジウムの題目は “Structure on a scale between the atomic and the microscopic dimensions” であつて，フランスの Guinier 教授がプログラム委員長となつている．

2．上記のシンポジウムと並行して Crystallographic Apparatus の委員会と Crystallographic Teaching の委員会とが開かれ，後者の討議には渡辺委員も committee の1人として参加する予定である．

3．来年(1957年)7月中旬カナダの Montreal で開かれる IUC の第4回総会及び学術会議について IUC の幹事 D.W. Smits 氏から日本の伊藤渉外幹事宛に予告が到着し，この会合について広く一般の研究者に知らせて欲しいと云つて来た．また，これに関連して，この会合へ派遣すべき代表についての下相談を行つた．

4．上記 IUC の第4回総会に先立つて IUPAP（国際純粋応用物理学連合）と IUC との合同シンポジウムが7月上旬 Boston で開催せられるについて，日本から招待せらるべき研究者を推薦せられたいとの申出があり相談が行われた．

5．物性研究所（仮称）設立趣意書について説明と討議が行われ，種々意見が交換せられたが，結局のところ本委員会としても賛成の意を表明することに決定した．

6．電子廻折を中心とした IUC のシンポジウムを日本で開く可能性について，前回に引続き，種々意見が交換せられた．就中今回はシンポジウムの主題及び招聘されるべき海外の研究者について具体的な案が示され討議せられた．

7．本年4月 Madrid で行われるシンポジウムと並行して開かれる Crystallographic Apparatusの委員会に紹介すべき話題について意見が交換せられ，高橋氏のパラメトロンと篠田氏の微弱散乱X線のGM計数管による測定法の2つが紹介せられることになつた．

（大崎記）

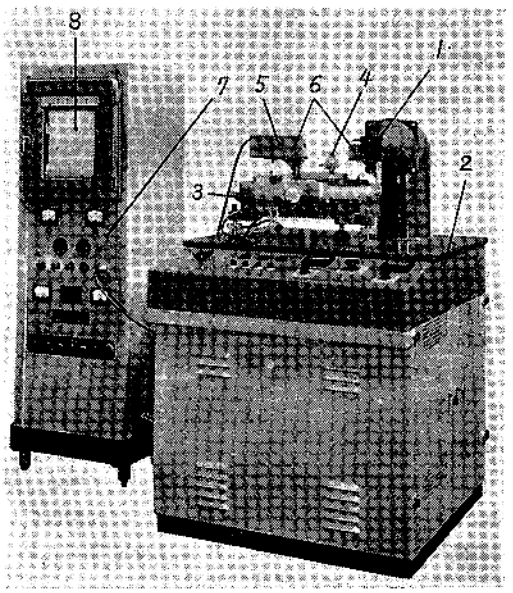
自記X線分光計の記錄技術について

大阪大学工学部精密工学教室 戸村光一，篠田軍治

(昭和30年11月14日受理)

1. はしがき

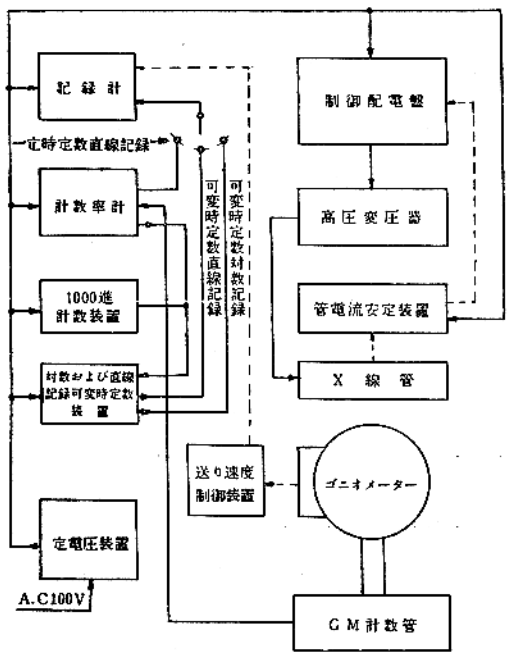
計数管を用いた自記X線分光計の利用は年と共に盛んになり，その使用者も広い範囲にわたつている．使用上の注意や技術については既にまとまつた著述がある[1]が，未だ十分とは云えない．特に記録技術については余り述べられていない．ところが記録時の各条件の選択は非常に重要であり，これを誤れば時間を浪費するだけでなく，記録の精度にも大きな影響を与えるものである．このことは重要ではあるが，見のがされやすい事柄で，普通使用者の経験にのみたよつている．我々は数年前より自記X線分光計の研究を行い[2]最近その試作品が完成に近づいたので，こゝにその概要と記録技術の二三についてのべる．



第1図 自記X線分光計の外観
(1) X線管，(2) 操作机，(3) ゴニオメーター (4) 試料台，(5) 計数管，(6) スリット，(7) 測定器，(8) 記録器

2. 試作した自記X線分光計の概要

S社の協力を得て試作した自記X線分光計は第1図の外観と第2図の構成とを持つものである．図に於て(1)はX線管で，机(2)の中にある高圧電源及び操作装置により安定化されたX線を出す．(3)はゴニオメーターで試料台(4)上の試料と，計数管(5)とを1:2で連動して回転させることができ，この回転は可変速モーターによりなされる．X線管を出たX線はスリット系(6)によりコリメートされ試料に当つて後回折される．回折X線は計数管の回転によりとらえられ，計数管よりでる電気的パルスは測定装置(7)を通り記録装置(8)に送られる．測定装置としてはレート・メーターを用いるが，我々の装置では特に可変時定数型レート・メーター[3]を



第2図 自記X線分光計の構成

1) H.P. Klug & L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, Inc, Chapter 5 (1954)

2) 篠田，戸村，"X線計数管分光器の研究" X線 6，45 (1949)

3) 戸村，篠田，"安定な対数指示自動可変時定数型レートメーター" 昭和30年第2回応物理学関係連合講演会予稿

付加えている．レート・メーターの出力は上部の記録器により自動記録される．従つてゴニオメーターの回転角度と記録器の紙送りとを連動させておくと，回折X線強度の角度分布を描かせることができる．

我々が普通の形式のレート・メーターの外に可変時定数型のレート・メーターを使用したのは，記録される回折X線強度が大きく変つても，常に同じ精度で記録を描かせるためで，このため未知の試料でも十分な精度で描かせることができる．

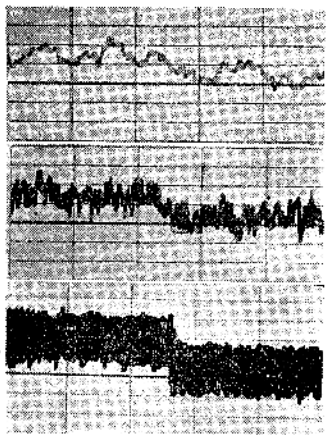
X線用計数管より出るパルスは計数管内部のガスにて吸収されるX線光量子の数に対応するものであるから，X線のように光量子のエネルギーが高く，且回折X線のように強度の弱いときは，その数が少くなる．このような場合の測定には，パルスの時間的分布の不一均一性による統計変動が大きく現れてくる．そのためレート・メーターには時定数回路を作つて，記録に現れる統計変動を適当に小さくしている．今平均計数率 $\bar{n}$ のとき，T 秒の時定数を与えて測定したとすると，その記録上の任意の一点は $0.6745/\sqrt{2\bar{T}n}$ の蓋然誤差を含んでいる[4]．これから判るように，一定時定数で記録すれば回折X線強度が変ると，統計変動の量に変化が起り，従つて記録精度も変つてくる．時定数を十分大きく選べば，統計変動は常に或値より小さくすることができ，X線強度が変つても実際上記録の精度に変化は現れないが，時定数による指示遅れのためゴニオメーターを非常に遅く送らねばならず，測定には時間がかゝることゝなる．最小の時間で最大の精度を得るためには，レート・メーターの時定数が入力X線強度に応じて自動的に変り，常に許し得る最大の統計変動を示すことが望ましい．このような目的に適した回路，及びその性能については既に発表した[5][2]しかしこの回路は二極管を用い，長時間の安定性の点で十分ではない．今回用いた可変時定数レート・メーターはこれとは全く異つた原理によるもの[6][3]で，長時間に渉り常に十分な安定性を示している．

ところが，時定数が変ると後述するように最適のレコーダー紙送り速度及びゴニオメーター回転速度を変化させねばならない．これらを自由に変化させ，しかもゴニオメーターとレコーダーの送りとを常に同期させるため，我々はセルシン・モーターによる紙送りを行つている．

更に可変時定数回路の出力は対数又は直線のいづれでも選ぶことができるので，面積又は半価巾の必要なときは直線に，その他のときは対数にすると統計変動の外，読取り誤差も共に一定となり都合がよい．

3. レコーダー紙送り速さと時定数との関係

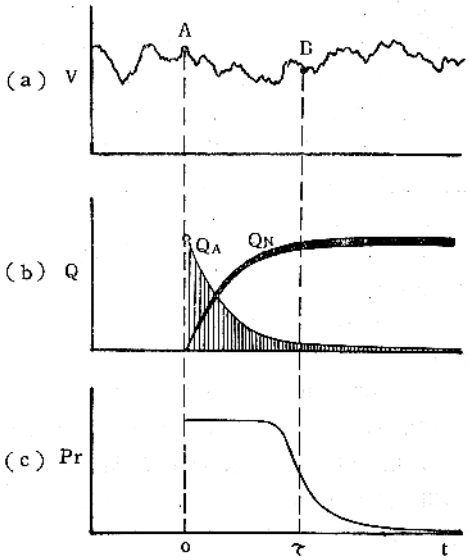
前にのべたように可変時定数回路を用いると，便利ではあるが，時定数の変化範囲が広くなるので，これまでのように紙送り速さを経験で選んでいたのでは十分とは云えない．そこで先づこの二者の間の関係を求めてみた．勿論紙送り速さをいくらに変えても，数学的には同一のグラフにしか過ぎず，単に座標単位を変えただけであるが，実際には心理的要素が入り，同じであつても図形よりの読取りに大きな差がでてくる．即ち第3図(a)のように，紙送りが速いと記録はなだらかになり，統計変動と小さなピークを見誤ることゝなる．逆に(c)のように遅いとその反対となり読取りは正確であるが，記録に多くの時間がかゝる．これまでの経験では図の(b)が適当である．



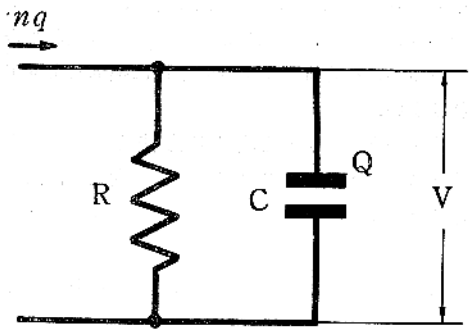
第3図　紙送り速さによる記録の変化
送り速さは (a) 1mm/sec, (b) 0.1mm/sec (c) 0.01mm/sec で共に時定数 2sec である．入力は左半分が約 100 count/sec 右半分が 90count/sec である．

この最適速度を知るため次のように考えてみる．第4図の(a)の記録上の任意の一点を A，これから少し時間の経つた点を B とすると，B 点は時定数のため A 点の影響を受け，従つて B の指示は A の値により左右される．この量は A B 間の時間の差が時定数に比べて小さい程大きく，従つて余り時間差が小さいと B は A と同じ内容しか示さない．故にこのような二点の間は記録紙上で十分接近して描くべきで，紙送りを速くして図形を引伸すことは全く意味のないことゝなる．そこで B 点に及ぼす A 点の影響を考える．レート・メーターの時定数回路は等価的に第5図のように抵抗 R と容量

4) L.I. Schiff & R.D. Evans, "Statistical analysis of the counting rate meter" *Rev. Sci. Instr.* **7**, 456 (1936)
5) G. Shinoda & T. Tomura "Improved Counting Rate Meter for X-ray Measurement" *Jour. Phys. Soc. Japan* **6**, 148 (1951)
6) 戸村，篠田，"電流の対数記録装置について" 応用物理学会第11回講演会発表



第4図　時定数による記録上の残留影響
（a）は記録の一例，（b）は（a）に対応した時定数回路の電気量，（c）は残留影響を認め得る確率を示す．



第5図　等価時定数回路
計数管よりのパルスは q なる電気量として送り込まれる．

C との回路で表される．その出力 E は容量 C に貯えられる電気量 Q に比例するから，出力の代りに電気量を用いることゝする．今第4図（a）のA点に対応する電気量を Q_A とすると Q_A は（b）図の如く時間と共に指数函数的に減少し，その時定数は $T=RC$ である．A点から時間が経つと，容量には計数管よりの新しいパルスに対応した新しい電気量が送り込まれてくる．今計数管に入るX線強度に急激な変化は含まれないと考え，従つてその平均計数率を一定値 $\bar{n}$ で近似すると，A点より τ 秒後における新しいパルスに対応した電気量 Q_N は[7]

$$Q_N=Q(1-e^{-\tau/T})$$

但し，$Q=\bar{n}qT$

又，Q_N に含まれる統計変動による標準偏差を δQ_N とすると[7]

$$\delta Q_N=\frac{Q}{\sqrt{2T\bar{n}}}\frac{\sqrt{1-e^{-2\tau/T}}}{1-e^{-\tau/T}}$$

となる．今 τ が小さいとA点の影響である残留電気量 Q_A は大であり，新しい電気量 Q_N は小さいから，この二者の和である実際の記録の中に Q_A の含まれていることを容易に認めることができるが，τ が大きくなるとこの反対となるばかりでなく，Q_A は Q_N のもつ統計変動に蔽われて分らなくなる．今残留電気量 Q_A の存在を発見し得る確率を p_r とすると，p_r は次のようにして求められる．

実際の記録とこれから Q_A を引いた値 Q_N との間に差が認められゝば，Q_A の影響が存在すると云えるから，これを求めればよい．従つて Q_N が記録の平均値より小なる確率と大なる確率との差が p_r となる．ところが記録の平均値は前述の仮定から Q と考えてよいから p_r は[8]

$$p_r=2\int_0^a\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-t^2/2}\,dt \qquad (1)$$

但し，$a=e^{-\tau/T}\sqrt{2T\bar{n}}(1-e^{-\tau/T})/\sqrt{1-e^{-2\tau/T}}$

p_r を図に示すと（c）の如くなり，τ/T の小さいときは殆んど100%であるが，τ/T が或値より大となれば急に減少し，その後尾を引いて零に漸進する．p_r の大きい間は記録に新しい意味が加わらないから，記録紙上でこの間を大きく描かせることは意味がないだけでなく，前述のような誤りの原因となる．p_r が普通99％より大なる間は記録紙上で分離される必要はなく，1％より小さい処は十分分離される必要があるから，これから適当な紙送りを知ることができる．そのため先づ p_r の特定な値に対する τ/T の値を求める．（1）式に於て，我々が問題とするような p_r が99%より小なる処では $e^{-\tau/T}$ は1に比べて小となるから，

$$\frac{1-e^{-\tau/T}}{\sqrt{1-e^{-2\tau/T}}}\fallingdotseq 1,$$

と近似できる．従つて

$$\frac{a}{\sqrt{2\bar{n}T}}=e^{-\tau/T},$$

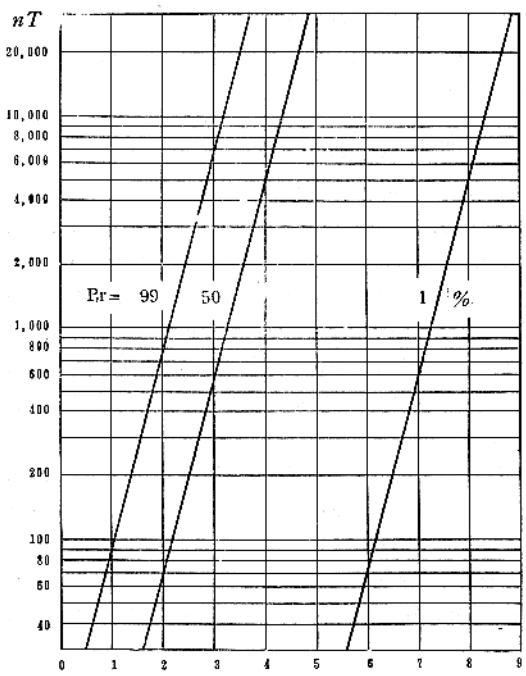
或は

$$\frac{\tau}{T}=0.0357+1.1514\log T\bar{n}-2.303\log a.$$

今 p_r として99, 50, 1％の3種を選んだとすると，これに対する a の値は2.575, 0.6745, 0.0125であるから，上式を用いて τ/T を求めることができる．

7)　文献（4）と同様の考えで計算できる．

8)　計数管パルス分布を Gauss 分布で近似する．



第6図　$\bar{n}T$ と δ/Tv との関係

今記録紙上で δ の長さを或る p_r に対応して描かせるとすると，

$$\frac{\tau}{T}=\frac{\delta}{Tv}$$

であるから，紙送り速度 v を求めることができる．この関係を上記3種の p_r に対して描くと第6図となる．δ としては前記の意味から，理想的なレコーダーでは記録を眺める距離と目の分解能とから δ を決めるとよいが，実際にはレコーダーの分解能や，紙送りの不整等がそれらより大きいから，これから δ を求めねばならない．又普通レコーダーではこれらと大凡一致したペン巾が使用されているから δ は線の巾に選ぶとよい．又この時 p_r をいくらに選ぶかは目的により変えればよく，小さな変化をも問題とするときは1%に，大きなピークだけを知ればよいときは99%に選べばよいであろう．又図形の場所により $T\bar{n}$ の値の変るときは，僅かな指示の変化の問題となるバック，グラウンド附近の $T\bar{n}$ を用いるのがよい．この値は普通100前後のことが多いから，δ/Tv は3位となり，今 δ として 0.5mm をとると Tv は 0.17mm/sec となり，この値は経験上最適と思われる値とよく一致する．

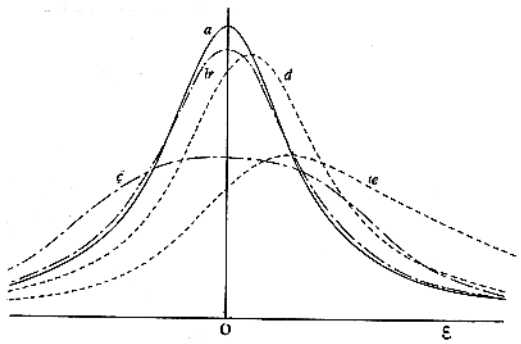
4. 時定数とゴニオメーター送り速度との関係

時定数と紙送り速さとの間には前述のような関係を与えると最も良い．次にゴニオメーターの送り速度又は記録紙上の角度目盛単位を決める必要がある．ゴニオメーターの送り速さは計数管に入る回折X線のピークの時間的な形に変化を与えるもので，速さが変ると時定数の影響が変り，プロフィールに変化を生ずる．この点紙送りの問題とは根本的に異つている．今ピークのプロフィールが既知であれば時定数の影響を知ることができるから，これを或値以下に保つための送り速度を求めることができる．ところが一般には描かれるプロフィールは未知であるので都合が悪い．そこで未知の場合ゴニオメーターに与える速さについてのべる．

先づプロフィールに含まれる誤差について考える．一般にこの誤差の原因は次のように分類される．

(i) X線源の巾，(ii) 試料の形状，(iii) X線束の縦方向の発散，(iv) 試料によるX線の吸収，(v) 計数管スリットの巾，(vi) 調整不良，(vii) X線波長の拡り，及び (viii) 時定数の影響等である．その他測定器及び記録装置よりの誤差もあるが，これらは十分小さいと思われる．以上の中 (i)～(vii) については Alexander が精しくのべている[9]．これらの総てを考えて，ゴニオメーターの送り速度を決定することは非常に複雑であるので実用性が乏しい．そこでこゝでは時定数の影響と計数管用スリットの二者についてだけ考え，その他の影響は十分小さいとする．又若しこの仮定が不適当な場合にはそれらの影響を等価的にスリット巾に換算して補正を加えればよい．

ゴニオメーターの送りを決める方法としては，上記の計数管スリットによるプロフィールの変化と，時定数によるプロフィールの変化とが同じ程度になるような送りを選ぶのが普通の考えであるが，この両者の影響は全く異つた性質をもつているので，これらを等しくする条



第7図　時定数又は計数管スリットによる影響の一例（a）原形，（b），（c）スリットのみによる影響，（d），（e）時定数のみによる影響

9) L. Alexander, "The Synthesis of X-ray Spectrometer Line profiles with Application to Crystallite Size Measurements" *J. Appl. Phys.* **25**, 155 (1954)

件を求めることは困難である．第7図はこの影響を示すもので，時定数又はスリット単独の影響を示している．勿論スリットの巾を変えると強度も変るから，スリットの巾に反比例して強度を変えて示してある．スリットの影響はスリット巾による強度分布の平均化であり，これによりプロフィールは高さの減少と巾の拡りを生ずる．これに対し時定数の影響は指示遅れであり，その影響の少いときは位置づれと高さの減少となつて現れるが，影響の大きいときはこの外に図形がすそを引く非対称化が現れてくる．

このように二者の影響は異つた形で現れるので，これらを比較することは容易でないが，次のような近似方法により行つてみる．

（i）　近似展開で高さの減少を比較する法
（ii）　分散係数を求める方法
（iii）　Weight function そのまゝの比較

先づ (i) の方法でゴニオメーター送り速さを求めと次のようになる．

今回折X線ピークの形をその中心を原点として $f(\varepsilon)$ で表されるとする．スリット巾がゴニオメーターの中心に対し張る角を ν とすると，スリットを使つて測定したとき得られるプロフィール $h(\varepsilon)$ は

$$h(\varepsilon)=\frac{1}{\nu}\int_{-1/2\nu}^{+1/2\nu} f(\varepsilon-\xi)\,d\xi$$

で示される．ξ はこの積分範囲では実際上十分小さいから，$f(\varepsilon-\xi)$ を ε その周りに展開して計算すると，

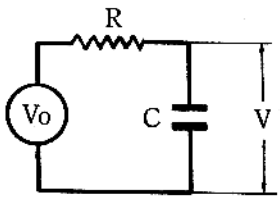
$$h(\varepsilon)=\frac{1}{\nu}\left\{\nu f(\varepsilon)+\frac{1}{2!}\cdot\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{2^2}\nu^3 f''(\varepsilon)+\frac{1}{3!}\cdot\frac{1}{5}\cdot\frac{1}{2^4}\cdot\nu^5 f'''(\varepsilon)+\cdots\cdots\right\},$$

この式の第3項以下を無視すると

$$h(\varepsilon)\fallingdotseq f(\varepsilon)+\frac{1}{24}\nu^2 f''(\varepsilon), \qquad (1)$$

となる．

時定数の影響は第8図の等価回路で計算される．今影響を受けないときの電圧を $V_0(t)$，影響を受けた後の電圧を $V(t)$ で示すと，



第8図　時定数の影響の等価回路

$$V_0(t)=T\frac{dV}{dt}+V(t),$$

が求まる．この式を次のように変形する．

$$V_0(t)=T\frac{dV}{dt}+V(t)+\left\{\frac{1}{2!}T^2\frac{d^2V}{dt^2}+\frac{1}{3!}T^3\frac{d^3V}{dt^3}+\cdots\cdots\right\},$$

$$=V(t+T)-\frac{1}{2!}T^2\frac{d^2V}{dt^2}-\left\{\frac{1}{3!}T^3\frac{d^3V}{dt^3}+\cdots\cdots\right\}.$$

時定数の影響の小さいときは { } の中は小さくなるからこれを無視すると，

$$V_0(t)\fallingdotseq V_0(t+T)-\frac{1}{2}T^2\frac{d^2V}{dt^2}.$$

この $t+T$ を t で置換すると

$$V(t)\fallingdotseq V_0(t-T)+\frac{1}{2}T^2V''(t-T),$$

更に仮定から $V''(t-T)$ を $V_0''(t-T)$ で近似すると，

$$V(t)\fallingdotseq V_0(t-T)+\frac{1}{2}T^2V_0''(t-T).$$

この式の変数を時間から角度に変換すると，ゴニオメーターの送り速さを ω として，

$$h(\varepsilon)=f(\varepsilon-\omega T)+\frac{1}{2}(\omega T)^2f''(\varepsilon-\omega T). \quad (2)$$

今（2）式の位置の移動をのぞき，高さの減少だけを考え，これと（1）式の高さの減少とを等置すれば，

$$\frac{1}{24}\nu^2f''(\varepsilon)=\frac{1}{2}(\omega T)^2f''(\varepsilon-\omega T).$$

更に $f''(\varepsilon-\omega T)$ を $f''(\varepsilon)$ で近似すると，

$$\frac{W_t}{T}=2\sqrt{3}\fallingdotseq 3.5, \qquad (I)$$

但し，$W_t=\nu/\omega$,

を得る．この式がゴニオメーター送り速度を与える．

次に分散係数を用いてゴニオメータ送り速度を求める．一般に $f(\varepsilon)$ なるプロフィールが $g(\varepsilon)$ なる Weight function の影響を受けた後のプロフィールを $h(\varepsilon)$ とすると，$h(\varepsilon)$ は

$$h(\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}g(\xi)f(\varepsilon-\xi)\,d\xi,$$

で示される[7]．即ち $f(\varepsilon)$ に対応する $h(\varepsilon)$ は，スリット或は時定数等の Weight function により，ε から ξ だけ離れた点 $f(\varepsilon-\xi)$ の影響が Weight function の割合 $g(\xi)$ だけ入ることを示している．従つて $g(\varepsilon)$ が中央に集中しておれば離れた点の影響が少く，中央から離れて分散している程，離れた点の影響が現れ異つた図形となる．そこでこの度合を示すものとして分散係数なるものを考え，次式でこれを定義する．Weight function の中央より ε だけ離れた値 $g(\varepsilon)$ が記録に悪影響を与える度合を $k(\varepsilon)$ とし，分散係数を d とすると，

$$d=\int_{-\infty}^{\infty}k(\varepsilon)g(\varepsilon)\,d\varepsilon.$$

$k(\varepsilon)$ としては上の考え方から，当然次の性質をもつている．即ち $\varepsilon=0$ に於ては正しい図形を表すから $k(0)=0$, ε が大となれば $k(\varepsilon)$ は単調に増加し，且偶函数でなければならぬ，又，g_1, g_2,…g_n 等の分散係数を d_1 d_2

$\cdots d_n$ とし，これらの Weight function を順次に作用させたときの合成 Weight function $g_{12\cdots n}$ の分散係数を $d_{12\cdots n}$ とするとき，d_1, $d_2\cdots d_n$ と $d_{123\cdots n}$ の間には簡単な関係があり，しかも $g_{12\cdots n}$ の形が同一であれば，これに到達する経路に無関係に同じ $d_{12\cdots n}$ が得られねばならない．このような性質をもち，経験上よく実際と一致する $k(\varepsilon)$ として ε^2 を使うことにする．従つて

$$d=\int_{-\infty}^{\infty}\varepsilon^2 g(\varepsilon)d\varepsilon. \qquad (3)$$

この式は，$g(\varepsilon)$ を統計論の分布函数と考えると，d は二次の能率を示すことゝなり，従つて上にのべた諸性質は総て満足されていることが判る．

今スリットの Weight function を $g_1(\varepsilon)$，時定数のそれを $g_2(\varepsilon)$ とすると，

$$g_1(\varepsilon)=\frac{1}{\nu},\quad |\varepsilon|\leqq\frac{1}{2}\nu$$
$$=0,\quad |\varepsilon|>\frac{1}{2}\nu$$

$$g_2(\varepsilon)=\frac{1}{\omega T}e^{-\frac{\varepsilon}{\omega T}},\quad \varepsilon\geqq 0$$
$$=0,\quad \varepsilon<0$$

で示されるから，これを用いて d を計算すると，

$$d_1=\frac{1}{12}\nu^2,$$

及び

$$d_2=2(T\omega)^2,$$

を得る．従つて両者が等しい値をもつときには，

$$\frac{W_t}{T}=2\sqrt{6}\fallingdotseq 5. \qquad (II)$$

次に描かれた図形を x だけづらせて観測するときを考える．この時の Weight function は

$$g_2(\varepsilon)=\frac{1}{\omega T}e^{-\frac{\varepsilon-x}{\omega T}},\quad \varepsilon\geqq -x$$
$$=0,\quad \varepsilon<-x$$

となるから，d_2 は

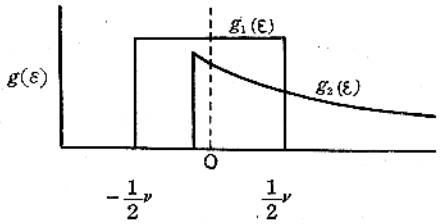
$$d_2=x^2-2T\omega x+2(T\omega)^2.$$

従つて d_2 は $x=T\omega$ のとき最小値 $(T\omega)^2$ をもつ．即ち $T\omega$ だけ位置をづらすた時最もよく原図形に一致することを示し，この時 d_1 と d_2 を等しく選ぶと，

$$\frac{W_t}{T}=2\sqrt{3}=3.5, \qquad (I)'$$

となり近似展開法と全く一致する．

以上は ε^2 を使用して図形変化を評価したが，これは元図形が単純なときしか適用できない．図形が複雑なときは更に高次のものを考えるか，Weight function そのまゝの比較がよい．即ち $g_1(\varepsilon)$ と $g_2(\varepsilon)$ を比べ，ε が或値より小なれば必ず $g_1(\varepsilon)\geqq g_2(\varepsilon)$ であり，逆に ε が



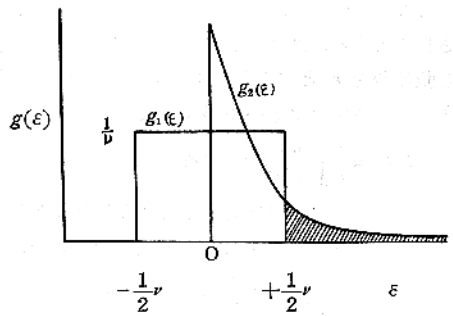
第9図　時定数の影響がスリットの影響より必ず大となるときの Weight function の比較

この値より大であれば $g_1(\varepsilon)<g_2(\varepsilon)$ であるならば g_1 の影響は必ず g_2 のそれより小さいと云える．即ち第9図の如く $g_2(\varepsilon)$ の最大値が $g_1(\varepsilon)$ より小なれば，得られた図形を如何にづらしても，時定数の影響はスリットのそれより必ず大となる．この条件は

$$\frac{W_t}{T}\leqq 1, \qquad (III)$$

である．

今第10図に於て，斜線の部分がないとすると，上の考



第10図　統計変動のため時定数の影響がスリットの影響より小となるときのWeiglrt function の関係

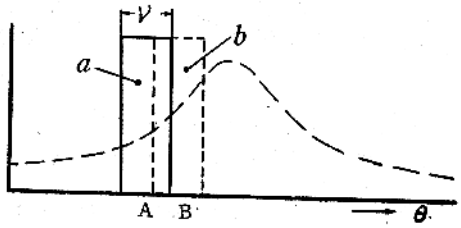
えにより時定数の影響は必ずスリットのそれより小さくなると云える．ところが斜線の部分は，若し原図形がなだらかであると仮定すると，図形の上に $\int_{\frac{1}{2\nu}}^{\infty}g_2(\varepsilon)d\varepsilon=e^{-\frac{W_t}{2T}}$ だけの変化を与えるから，この変化が図形の統計変動に隠れるならば，時定数の影響はスリットのそれより小さいと云える．この条件は紙送りと同様にして，信頼度を99%にとると，

$$e^{-\frac{W_t}{2T}}=\frac{0.0125}{\sqrt{2nT}}, \qquad (IV)$$

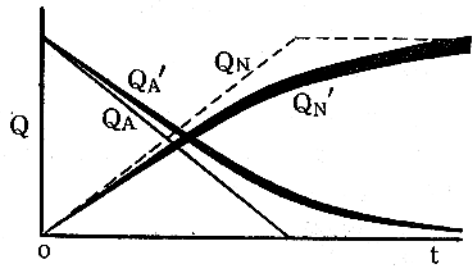
で示され，実際上この条件より遅くゴニオメーターを送ることは余り意味がない．しかし，時定数の影響を全く除いて記録させることが望ましいこともあるから，次にその条件を求める．

今第11図に於て，A位置にスリットがあり，これがB

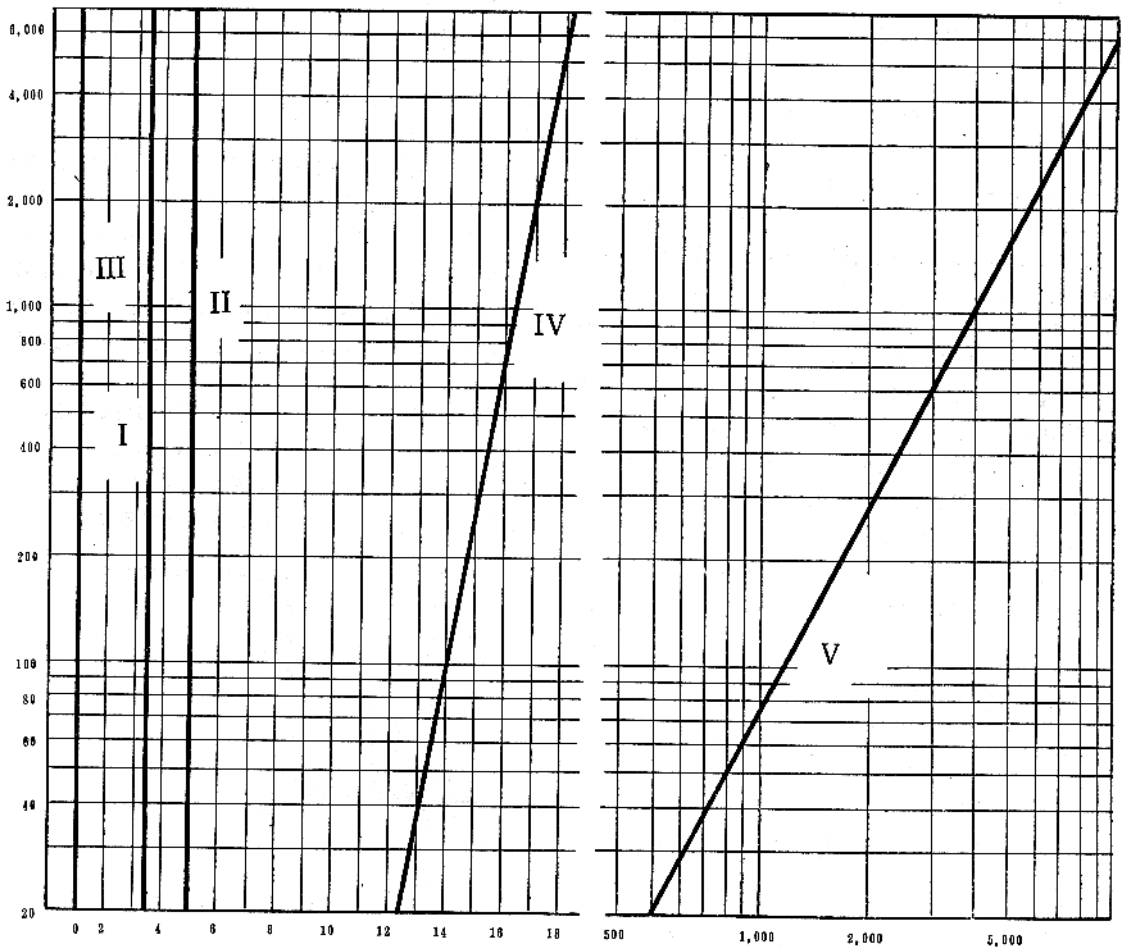
位置の方へ移動しているときを考える．この移動によりaに対応する空間の回折X線はスリットを通らなくなり，bに対応するX線が新しくスリットへ入つてくることになる．今回折X線分布はなだらかであると仮定し従つてスリットに入るX線の量は上記の移動では変化しないと近似すると，スリットを通るX線の中A位置に対応した時定数回路の電気量は第12図の直線のように変る筈である．ところが実際には時定数のため図の曲線のよう



第11図　計数管スリットの作用



第12図　計数管スリットと時定数による時定数回路電気量の変化



第 13 図　$\bar{n}T$ と選ぶべき Wt/T との関係

（Ⅰ）　高さの変化を等しく選んだとき
（Ⅱ）　同程度の変化をなすとき
（Ⅲ）　時定数の影響が必ずスリットのそれより大となるとき
（Ⅳ）　時定数の影響がスリットのそれより99%の安全率で小となるとき
（Ⅴ）　時定数の影響が統計変動のため99%の安全率で認められないとき

に遅れ，両者の間に差ができてくる．又bに対応した新しい電気量は図のように増加する．この遅れによる差を ΔQ，記録のもつ統計変動を δQ とすると，

$$\Delta Q = Q\frac{T}{W_t}(1-e^{-\tau/T}),\quad \tau \leqq W_t$$

$$\delta Q = Q\sqrt{\frac{1-e^{-2\tau/T}}{2\bar{n}T}},\quad \tau \leqq W_t.$$

$\Delta Q/Q$ は $\tau = W_t$ のとき最も大きくなる．今この量が99%の信頼度で統計変動に隠れる条件を求めると，$1-e^{-W_t/T} \fallingdotseq \sqrt{1-e^{-2W_t/T}}$ と近似して

$$\frac{T}{W_t} = \frac{0.0125}{\sqrt{2\bar{n}T}}. \qquad (V)$$

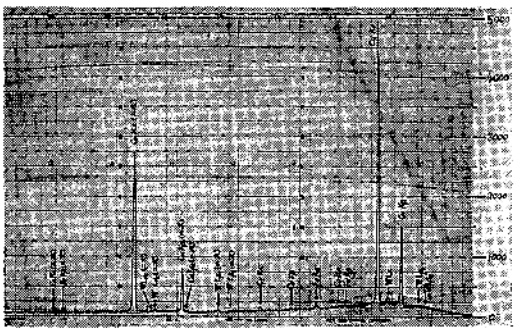
従つてこの条件より遅くゴニオメーターを送ることは全く意味のないものとなる．

(I)～(V) の条件をまとめて図に示すと第13図のようになる．

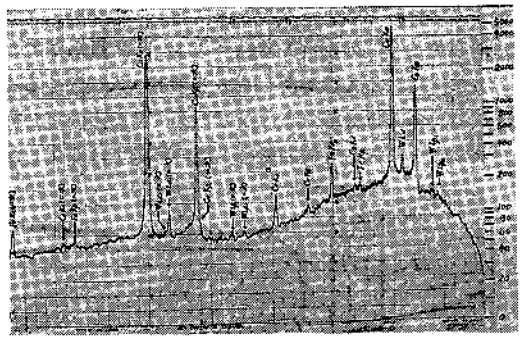
5. 実 験 例

以上の結果を吟味するため次の実験を行つた．たゞ装置が完成していないため，第13図のあらゆる点を確めることはできなかつたが，大凡の吟味としては十分であろう．実験は Bragg 式分光法により，使用しX線管の Cu 対陰極のX線を分光してみた．実験条件はX線管電圧 15KVP (第14, 15図) 20KVP (第16, 17図) で両波整流で管電流は CuKα 線がほゞフルスケールになるよう選定し，その値は 1～3mA である．スリットは発散制限用0.1°，計数管スリット0.02°，平行スリットの発散角約1° である．時定数は第14図のみ 0.5 秒で他は総て可変時定数型で，$\bar{n}T$ が1000となる．

記録条件は δ/Tv を約 8, δ を 0.5mm としたが，装置の関係で第14，15図では Tv が0.08に，第16，17では0.05になつている．これは第6図に於て危険率1%にほゞ等しい．又 W_t/T は第14，15図では約3に，第15，16図では約20に選んだ，これは第13図の直線 (I) 及び (IV) に対応する．



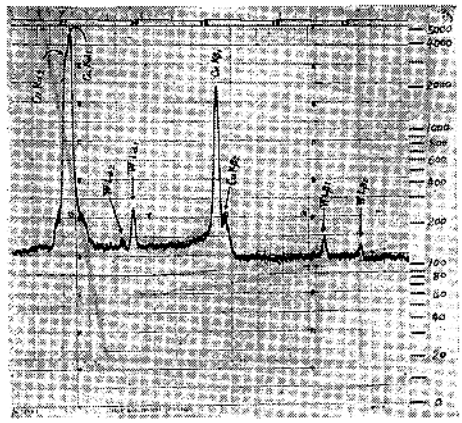
第14図　普通のレート・メーターによる分光記録
記録条件は $T=0.5$sec, $\nu=0.02$deg, $v=0.12$mm/sec, $\omega \fallingdotseq 0.7$deg/min 従つて $\delta=0.5$mm とすると $\delta/Tv \fallingdotseq 8$, $Wt/T \fallingdotseq 3$ となる．



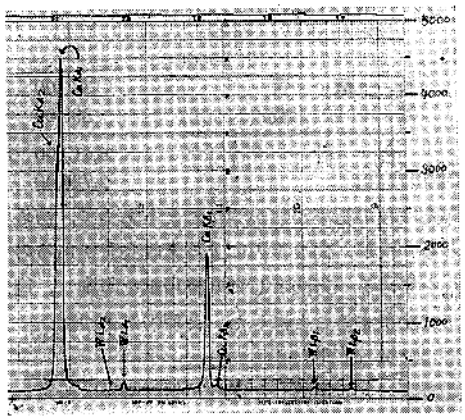
第15図　可変時定数対数レート・メーターによる分光記録
記録条件は $\bar{n}T=1000$, $\nu=0.02°$ $\delta/Tv \fallingdotseq 3$～8 (送り速度を手動で変化させたため) 従つて Wt/T にも変化が起り，$Wt/T=1.2$～3.3 である．図中央の $WL\beta$ 線附近で値が小さくなつている．

第14図は普通のレート・メーターによるもので，Cu $K\alpha$, Cu$K\beta$, $WL\alpha$, Fe$K\alpha$, Cr$K\alpha$ 等以外の線は殆んど認められない．ところが同じ記録条件でも第15図は可変時定数で対数記録を使用したときで，前図では認められない Fe$K\beta$, Cr$K\beta$, Co$K\alpha$ の他 $WL\beta_1$, $WL\beta_2$ 等も認められる．ところが $WL\beta_1$, $WL\beta_2$ は統計変動と誤る心配もある．

次に W_t/T を約7倍に変えたのが第16図で，その結果前図では不明瞭であつた $WL\beta_1$, $WL\beta_2$ が明瞭になる外，$WL\alpha_2$, Cu$K\beta_2$, Cu$K\alpha_2$ 等も認められるようになる．これから判るように W_t/T を大とすることは意味



第16図　可変時定数対数レート・メーターによる分光記録
記録条件は $\delta/Tv=10$～14 ($\delta=0.5$mm) $Wt/T=16$～20 (左の終りで小さくなつている) 他は第14図と同じ．



第17図　可変時定数直線レート・メーターによる分光記録
記録条件は第15図に同じ．

のあることである．W_t/T については Pickett が2又はそれ以上を使えばよい[10] と云つているが，その理由は何等述べられていない．

第17図は面積，半価巾等の簡単に測れるように，可変時定数のまゝ直線記録にしたときで，直線であるにもかかわらず $WL\beta_1$, $WL\beta_2$, $CuK\beta_2$ 等が明瞭に認められる．

6. 結　言

以上のように記録技術だけで記録結果に大きな差が現れるのであるから，自記X線分光計を利用するときは，このことに十分な注意を払わねばならない．

終りに臨み試作並びに実験に協力して下さつた大学院学生三木彰，島津製作所研究部長島津新一，同副部長橘芳実，及び築山宏の諸氏に深く感謝します．

10) H.P. Klug & L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Inc. P. 310 (1954)

日本結晶学会記事

昭和31年度の日本結晶学会学術大会は4月5日の午後と6日の午前，午後に亘り，昨年同様，応用物理学関係諸学会連合講演会の型式で開催せられたが，それに先立ち，5日午前中に日本結晶学会第7回総会，評議員会及び特別講演が行われた．

第七回総会

日時　昭和31年4月5日午前10時10分より

会場　東京大学工学部2号館　大講義室

1．開会宣言　　仁田会長

2．事業報告

（1）現在会員数は昨年度新入会の18名を加えて199名となつた．

（2）昨年4月7日東京大学理学部に於て第6回総会を，つゞいて7,8,9の3日間にわたり学術大会を，応用物理学関係諸学会と連合で開催した．

（3）J.J. Trillat博士を一昨年秋招待予定のところ，博士の急病のため中止となつていたが，昨年5月来朝が実現し，応用物理学会，電子顕微鏡学会，日刊工業新聞社と共催で，東京，名古屋，京都，大阪，広島の各地で講演会を開いた．

（4）昭和30年度朝日文化賞に本会より推薦した三宅，上田両教授の研究が選ばれた．また，両教授より本会宛に金10万円の寄附を受けたが，その使途については目下研究中である．

（5）本年1月13日　第7回総会及び学術大会の予告を印刷し，会員に配布した．

（6）本年3月1日　上記総会及び学術大会のプログラムを会員宛送附した．

（7）本会機関紙「X線」は昨年6月第8巻第2号を刊行，第9巻第1号を目下印刷中であつて5，6月頃発行の見込みである．

3．会計報告　　森本幹事

〔収入の部〕

会費収入	7,000.00
講演要旨売上収入	2,000.00
前年度繰越残金	139.00
合計	9,139.00

〔支出の部〕

第6回総会費用(前年度未払分)	2,350.00
印刷費(学会予告その他)	900.00
第7回総回予告及びプログラム発送費用	2,400.00
通信費	370.00
雑費	393.00
合計	6,413.00
〔差引残高〕	2,726.00

本年度は秋の行事が無かつたこともあつて，初めて黒字となつたが，尚2万円に上る未収会費があるので，これを集める一方法として振替用紙を印刷し，適当な方法で配布することにしたいと報告があつた．

4．評議員選挙

前期評議員会の推薦した20名が新評議員に決定した．氏名下記の通り．（○印幹事）

伊藤貞市，上田良二，小川四郎，°大崎健次
柿木二郎，桐山良一，桜田一郎，定永両一
篠田軍治，°高木佐知夫，田中憲三，西山善次
仁田勇，原田準平，藤原武夫，三宅静雄
森野米三，°森本信男，吉村一夫，渡辺得之助

5．会長互選

その場で新評議員が集り，次の通り決定した．

会長　仁田勇

6．新入会員承認

評議員会で決定した新入会員9名の入会が承認せられた．

7．新会長挨拶

終了　10時40分

特別講演

上記総会に引続いて小憩後，応用物理学関係諸学会連合講演会の特別講演として，下記の講演が行われた．

演題　電子廻折の動力学的応用

講師　名古屋大学理学部教授　上田良二氏

Davisson～Germer, Thomson らと殆んど時を同じくして日本でも故西川正治教授の御指導の下に開花した電子廻折の研究が，三宅，上田両教授に引き継がれ，戦後多数の若い研究者の協力をえて，その研究の初期に見出されたまゝ未解決であつた多くの問題，及び，戦後発達した高分解能電子廻折装置によつて初めて見出された種々の興味ある現象をも引つくるめて，電子廻折の動力学的理論を発展させることによつて次々と解決し，みごとな実を結んだ模様を，多数の美しいスライドを使用してわかり易く解説せられ，参会者に多大の感銘を与えた．

プログラム（結晶学に関係の深い会場の分）4月4日（水）午前　第5会場

（1）高電圧計用分圧抵抗の性質に関する実験(2)

（東大教）高橋喜久雄

（22頁へつゞく）

Norelco X 線 回 折 計

W. Parrish,* E.A. Hamacher* and K. Lowitzsch*

(Philips Technical Review 16, 123, (1954) より訳載)

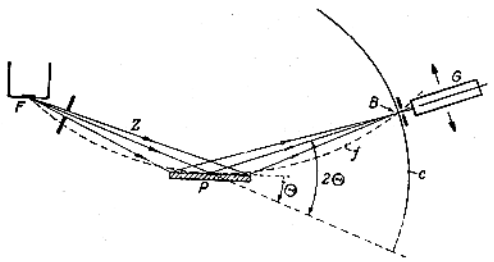
従来屢々 Philips Technical Review に報告して来たX線スペクトロメーターの設計が完成し，数年来市販されているが，本論文及び以下の論文ではこの装置について述べる．この論文は熟練者のためのものでなくて（これらの人のためには会社から詳細な解説書が出ている．）主な目的は新しい設計の技術的基礎を明らかにすることである．

ま え が き

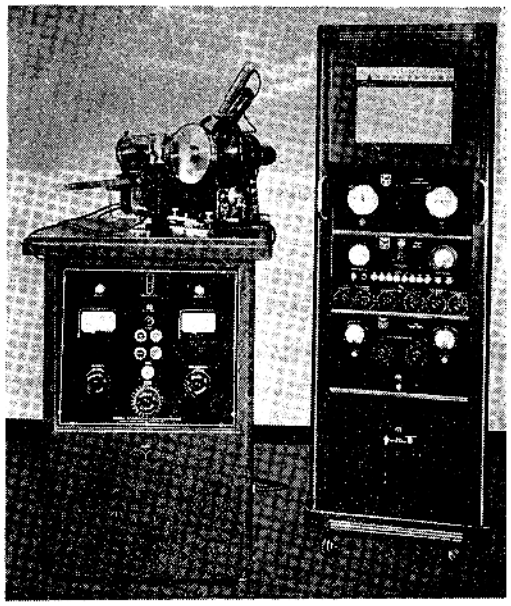
X線解析は工業技術や基礎科学研究の手段として次第に多くの工場，大学の研究室で利用されるに至つた．最近10年間，この分野に新らしい方法，すなわち Geiger 計数管によるX線回折強度の直接測定及び記録装置の導入に成功した．

「Norelco, Geiger」計数管 X 線スペクトロメーターとして知られたこの装置は，North American Philips 社によつて1945年設計市販され，約6年前この雑誌で紹介された[1]．第1図はこの装置の説明図で，X線回折図形の出来方及び集光方法をやゝ詳細に表わしている．

この論文ではスペクトロメーターの完全な改良型について説明する．以前の装置に比べ改良型は非常に扱い易い．第2図に示した新しい装置を以下「**X線回折計**」[2] X-ray diffractometer と名づけよう．この装置は3ケの部分，即ち(i)回折装置（高圧発生及び安定装置付X線管）(ii) Geiger 計数管ゴニオメーター，(iii) 自動記録装置付電子回路部より成る．各々は別個に購入することが出来，また必要なら他の装置に連結して使用することが出来る．第3図に Geiger 計数管ゴニオメーターを別に示す．



第1図 Geiger 計数管X線回折計の集中法．焦点 F から出た発散 X 線ビームが P に置いた平らな試料の表面にあたる．試料表面の Bragg 角 θ を満足する方向の微結晶により，回折されたすべてのX線は，B に於いて大体1本の線に収斂する．この場所に Geiger 計数管 G の受光スリットを置く，計数管は 2θ の角を走査するために，ゴニオメーター円 C に沿うて軸 P のまわりを動く．平らな試料は同じ軸のまわりを半分の角速度でうごく，従つて試料の表面はいつも F,P,B をとおる焦点円 f に切している．(ブラッグ集光法 Bragg focusing)（勿論この集光法は，光学でいう真の集光ではない．）

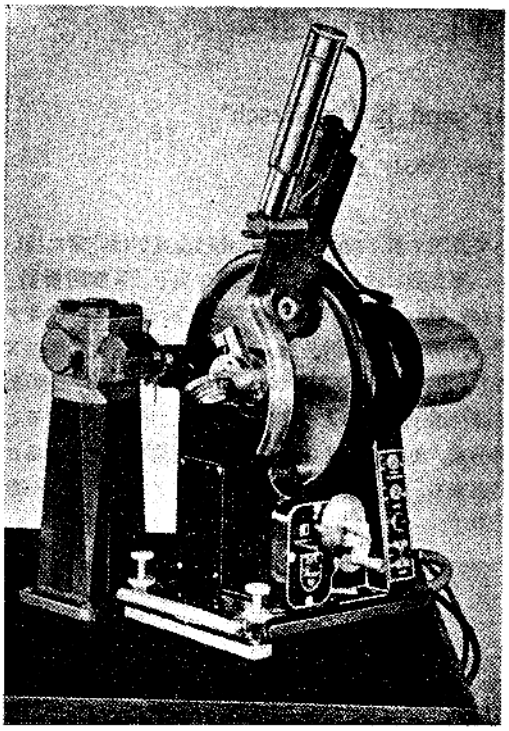


第2図 Norelco Geiger 計数管 X 線回折計は3ケの独立な部分より成る．即ちX線回折装置（高電圧発生及制禦装置付X線管）（図左，）その上に置かれている高精度の Geiger 計数管ゴニオメーター，及び自動記録装置，（図右．）

本論文及び以下の論文ではこの器械について一通りの説明を行うが，読者が設計の詳細まで容易に理解できる様に，旧い型の装置と比較対照しながら解説する．

回折計の特徴

新旧の装置はいづれも次のような特徴をもつている．すなわち，測定中各瞬間の反射強度がメーターにあらわれ自動的に記録されること，及び回折図形の一部のみが



第3図　Norelco Geiger 計数管ゴニオメーター，Geiger 計数管はゴニオメーターの走査アームにしつかり固定されている（写真の上方.）手動走査用ハンドル及び回折角 2θ の目盛をよむダイアルが装置の合近くに見られる.

解析に必要な場合，時間がいちぢるしく節約できることなどである．しかし新しい器械では以下列挙する様に数々の根本的な改良がなされている.

1）回折線の分解能が高まつたこと
2）回折角及び強度測定の精度の向上
3）回折角範囲の増加，即ち 2θ＝165° の背面反射領域まで測定可能である
4）装置が以前よりもつと種々の目的に便利に使用できること．例えば2つのゴニオメーターと2つの通常の粉末カメラを同時に使用できる.

これらの改良のもつとくわしい解説は次に与えるが，上記のリストは以下の記述の指針となるであろう.

X線管及びゴニオメーターの配置

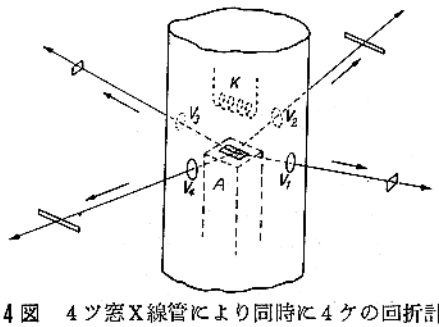
理解を容易にするために前表の第4項から始める．この改良は実際使用の経験からなされたもので，この装置の使用者のすべてにとつて必ずしも非常に重要なものではない.

通常の写真法では4ケの回折カメラを同時に操作することができるので，長い間4ツ窓のX線管がひろく用いられていた．従つてX線管の使用時間と実験者の時間を節約することが出来る．第4図はその配置を示す．X線管の窓には2種類あり各々からは異つた断面積のX線ビームが得られる．X線管の対陰極に出来る線焦点（Norelco では 10mm×1.6mm）のみかけの大きさを小さくすればX線の輝度が増大するから，強いX線を得るためには対陰極の表面に対し小さい角度の方向から見ればよい．焦点の長い方向のむかいあつた2つの窓から，例えば6°の角度で見ると 1.6×1.6mm の大体正方形の焦点が得られる.

一方のこりの2つの窓から線焦点に垂直な方向に同じ角度で見れば，非常に細長い焦点（10mm×0.16mm）が得られる．「線焦点窓」(line-focused window) を用いれば，通常の Debye-Scherrer カメラの狭いスリットでは焦点面積の大部分を有効に利用できぬのに対し，初めにのべた「点焦点窓」(spot-focused window) を用いれば焦点面積の全部からのX線を利用することができる．従つて「点焦点窓」は Debye-Scherrer 及び単結晶用カメラ等に適しており，「線焦点窓」は対称背面反射及び結晶モノクロメーターなどに適している.

旧型のX線スペクトロメーターでは，X線管及び Geiger 計数管のうごくゴニオメーター面が共に水平におかれ，「点焦点窓」を用いていた．（前掲論文1参照.）

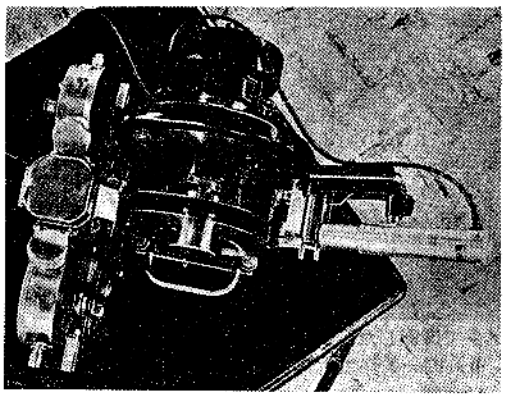
一方新しい装置ではX線管を垂直に立てゝ，Geiger 計数管は垂直な面内を動く．従つて第4図に示すように4つの窓を全部使用するのに都合よくなつている．更にこの設計では「線焦点窓」を使用し，残つた2つの「点焦点窓」は通常のカメラに用いることができる．最後に旧型のスペクトロメーターでは，装置を簡単にするためと，経済的理由により，35KV, 125W の空冷式X線管を使用していた．新しい装置では 50KV. 800W(銅対陰極)



第4図　4ツ窓X線管により同時に4ケの回折計を用いる場合の配置，1組の窓（「点焦点窓」V_1, V_3）からはX線源は小さい正方形に見え，他の1組の窓からは非常に細い線に見える．（「線焦点窓」V_2, V_4）（実際は陽極 A は，陰極 K の上方にある.）

のふつうの水冷式X線管を採用したので，非常に弱い回折線を写真法で十分記録し得る強いX線を出すことができる．

第5図の写真は4ケの窓全部を一度に使用している実例を示す．この場合1ケの Geiger 計数管ゴニオメーターを「線焦点窓」の1つに置き，2つの Debye-Scherrer カメラを「点焦点窓」におき，第4番目のは空いている．



第5図　X線の3つの窓を同時に使用している場合，左の方でX線管の陽極の端を見ることが出来る．Norelco 粉末回析カメラ2個が両側にあり右側に新しい型の Geiger 計数管ゴニオメーターが置いてある．反対側の第4の窓（即ち写真の左側）に今1つの回折計をおくことが出来る．

新しい設計の核心となつているX線光学について，これから少しくわしく論ずるが，先ず第1に回折計が高散乱角を観測できるようになつたことを簡単に説明しておく，

高散乱角領域

旧装置では，$2\theta=90°$ 以上ではX線管が邪魔になるため Geiger 計数管の移動領域に制限があつた．新しい回折計に使われている水冷式X線管では冷却に必要な対陰極の面積は小さくてよいので，管のカバーを焦点の少し上迄のばすだけで充分である．この結果，Geiger 計数管は $2\theta=165°$ まで動かし得る．

一般にこのような高角度散乱（背面反射線）は非常に弱いので，X線管の強度が増したことがこの改良に非常に役立つている．

X線の実効強度は，X線管のパワーの増大によるのみならず，リンデマン・ガラスの窓のかわりに「雲母＋ベリリウム」窓を採用したことによつても高められる．[3] いろいろの窓の透過率を第1表に示す．多くの場合使われている CuKα 線 (1.54Å) に対し，厚さ0.021mmの雲母の透過率は約86%である．このような雲母の膜とうすいベリリウム板から出来ている窓の透過率は約83% である．0.25mm の厚さリンデマン・ガラスは CuKα 線をわずか61%しか通さない．ある種の回折の研究に必要な軟X線例えば CrKα 線では「雲母＋ベリリウム」窓の利点はもつと重要になつてくる．高真空用「雲母＋ベリリウム」窓は比較的安価で，又作りやすく4窓X線管の製造を経済的に容易にした．

第1表　種々の窓のX線透過率（%）

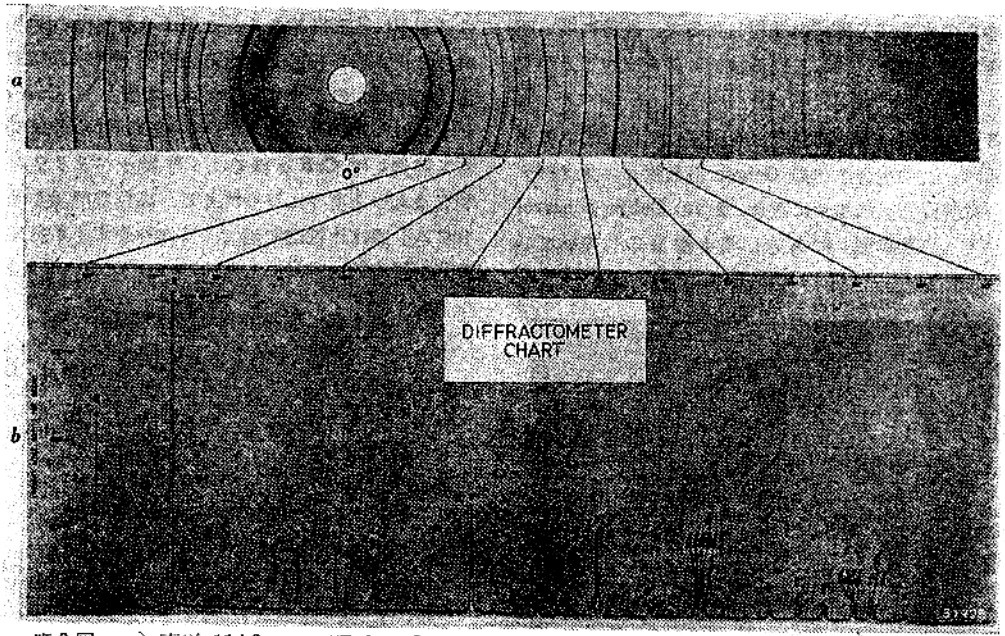
窓	X線スペクトル線	CuK α	CrK α
リンデマンガラス	0.5mm	38	5
リンデマンガラス	0.25mm	61	22
雲　母	0.012mm	86	66
ベリリウム	0.12mm	96	90
雲　母	0.012mm+Be0.12mm	83	60

装置のX線光学

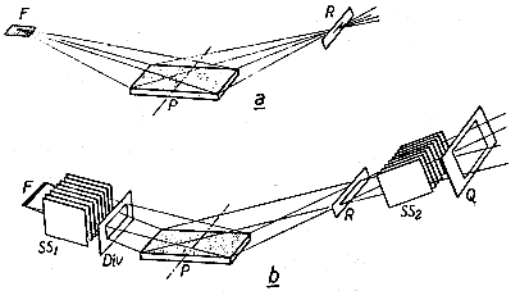
新しい回折計の第1の特色は，多分分解能が非常に高く，すなわち非常にするどい回析線が記録されることであろう．CuKα 線により，X線源と同じ巾の受光スリット（receiving slit）を使用して粉末試料（良好な結晶粉末ならば，その回析線の自然巾は非常にせまい）の回折線を記録する場合，Kα 線反射の半価巾は，低散乱角領域では 2θ 約 0.1° である．CuK α_1 と K α_2 の線の分離は，通常の写真法では，かなり大きな回折角（$2\theta>110°$）でしか観測できないが，この装置では $2\theta>30°$ 位でみとめられる．（第6図参照）

このような高分解能は，主としてX線源の巾の減少により得られた．対陰極表面上 10mm×1.6mm の焦点を「線焦点窓」の方向から約3°のかたむきで見た場合，X線源のみかけの巾は 0.08 mm であつて，旧型のスペクトロメーターでは 0.2mm であつた．第7図に新旧2方法の差を図解する．

第7 a図の点焦点のかわりに，第7 b図の線焦点が用いられるようになつたのは，次の2つの理由による．すなわち抑制剤（quenching agent）として塩素をふくむ Geiger 計数管を採用したこと．及び第7 b図，第8図に示した平行スリット系（parallel slit system）を挿入したことである．先ず最初に平行スリット系をはぶいたならば，どうなるかを考えてみる．細長いX線源は沢山の点光源が，試料及び計数管の回転軸に平行に並んでいると考えることが出来る．ゴニオメーターの軸に垂直な多くの仮想的な面を考えれば，各々の点光源は，それぞれの垂直面内に非常にせまい回折点をあたえるである



第6図　a）直径 114.6mm の Debye-Scherrer カメラで撮影した石英粉末のX線回折図．濾光した CuKα 線，40KV$_p$，20mA．露出時間2時間，　b）同一条件で新型の Noreleo X線回析計を用いて得られた自動記録チャート．記録時間，4.8時間

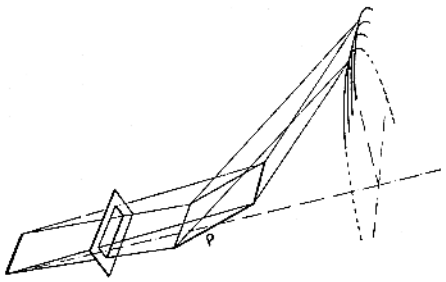


第7図　a）古い型の装置（(1) で述べた「スペクトロメーター」）のX線光学系，「点焦点」のX線源 F を用いている．走査するとき線の型をこまかく記録する為に受光スリットはやゝ短くしなければならない．P=平らな試料

b）新しい型の装置の光学系，「線焦点」X線源 F を用いる．受光スリット R はX線源と同じ長さである．これは，本文中に説明したように塩素入り Geiger 計数管と平行スリット系 SS_1, SS_2 を用いたので可能となつた．Div= 発散角制限スリット　Q= 散乱防止スリット

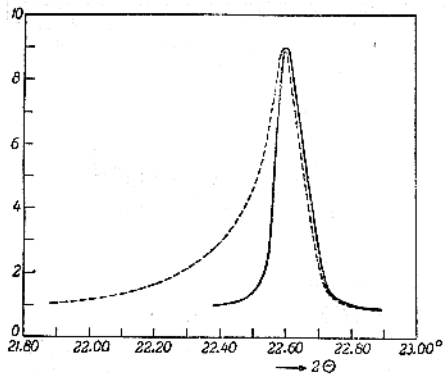
う．しかし実際には，焦点から出るX線に水平方向のひろがりがあるため，各点光源は，水平な回折線を生じ，従つて他の点光源の面内に生ずべき図形にかさなるであろう．Debye-Scherrer 写真からよく知られているように，これらの回折線は環状（2θ が 0° 又は 180° に近ずくと，この環の曲率が大となる）であるから，直線にならんだ各点光源からの回折線をかさねあわせたものは第9図に示したように，非対称型でかなりのひろがりをもつた図形となるであろう．これは2つの平行スリット系を挿入すれば避けられる．

第8図　厚さ 0.025mm の多くのモリブデン筒から成る平行スリット系，これは筒に平行な向きのX線をとおすが，斜めに入つて来るX線をさえぎる F= 焦点，（この効果はX線診断学で散乱X線を除く有名な Potter-Bucky グリッドのそれと比べられよう．）



第9図　第7図bの平行スリット系をはぶけば与えられた試料の位置で線焦点の各点はそれぞれ計数管の窓の全長にわたり，2θ 40の方向に曲率中心をもつ環状の回折線を生ずる．X線源の各点に対応する曲線がかさなりあい非対称的な巾のひろい回析線となる．

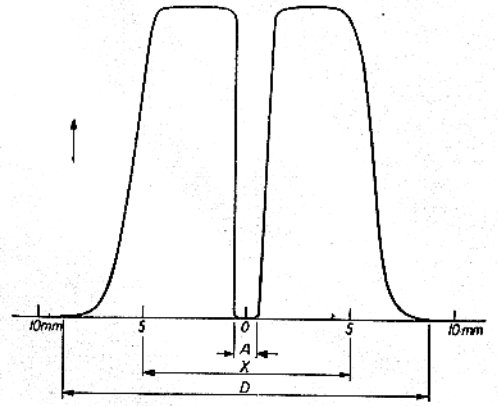
これらの平行スリット系は多くの薄いモリブデン箔（0.25mm）を平行に並べたもので，箔の間のせまい隙間が上に述べた仮想的な面と一致するようになつている．従つて斜めの方向のX線は箔につよく吸収されるため，線光源の各々の点は，その点をとおる仮想面より外には，大体において影響をあたえなくなる．各スリットのX線の水平方向のひろがりは 4°35′ という非常に小さい値でしぼられていて，その結果第6 b図に示したように非常にするどい回折線を生ずるのである．回折角が非常に小さい時でさえ（2θ5～10°），回折線の曲率がかなり大きいにもかゝわらず，その断面図は非常に対称的な形をもつている．（第10図参照）



第10図　Geiger 計数管回折計で測定した回折線の形，点線は平行スリット系を用いない場合，実線は平行スリットを用いた場合を示す．

Geiger 計数管の窓を試料の回転軸に平行におけば，回折線の線方向にX線のエネルギーを積分した強度が得られる．これが上に述べた第2の事項，すなわち，計数管の気体充填物に塩素を加えたことが問題になる点である．以前に用いて計数管は，X線量子の吸収（及び光電子の生成）のためにアルゴン，抑制剤として臭化メチレンをふくんでいた．このような計数管は「感光体積」Sensitive volume がやゝ小さく，陽極の心線から約 1.5 mm 以内をとおる X 線量子だけが高い確率で計数される．従つて積分は回折線のわずか 3mm の長さについて有効に行われたに過ぎない．それにもかゝわらず，X線のひろがりが，水平方向に比較的大きかつたゝめに，試料の巾全体からの反射が積分にふくまれていたのである．

しかし第7 b図に示したようなゴニオメーターのX線光学系では，Geiger 計数管の入口で回折線の長さを 3mm に制限すると，試料表面の端の方から反射されるX線は検出されず，又X線源の端の部分は，積分反射強度に寄与しないことになる．塩素計数管が，ゴニオメーターに入るX線の全部の巾（10 mm）をうけられるような相当大きい感光体積を有することが，(第11図) 新設計の根本的な特徴である．



第11図　塩素入り Geiger 計数管（62019 型）の感度の動径分布曲線（任意尺度）
A = 陽極心線の巾，X = 新しい型のX線光学系を使用する際のX線ビームの巾，
D = Geiger 管の内径．

このようにして，X線の焦点及び試料の面積を充分に利用することが可能になつたのである．試料の面積を充分に利用することは，微結晶からの反射の平均をとるために重要である．）

塩素計数管は又その他の利点，例えば寿命が非常に長いこと，かなり低い電圧で使用されること，長いプラトー（plateau）をもつことなどの利点があるが，この論文ではこれれらの点についてこまかく論じない[4]．新型の計数管の写真は第12図にかゝげた．

新型の Geiger 計数管は，放射線検出装置としてすぐれた特性をもつているが，他の型の検出装置も，回折計に用いられるようになつた．即ち特殊な型の比例計数装置（proportional counter）及びシンチレーション・カウンターである．これらはいずれも不感時間（dead time）が非常に短いという利点をもち，従つて Geiger 計数管より何倍も大きな割合で計数できる．尚その上これらはパルスの高さを識別する可能性をもつので，ある場合には便利である．例えば放射性試料のX線回折で，この場合放射能のために回折図形に生ずるバック・グラウンドは，シンチレーション・カウンター[5]を用いれば非常に低くすることが出来る．又シンチレーション・カウンターはX線解析でふつう用いられる波長に対して，他のすべての輻射線検出装置より高い量子収率（殆んど100%）をもつている．

1本の回折線について，1秒間あたりのカウント数の

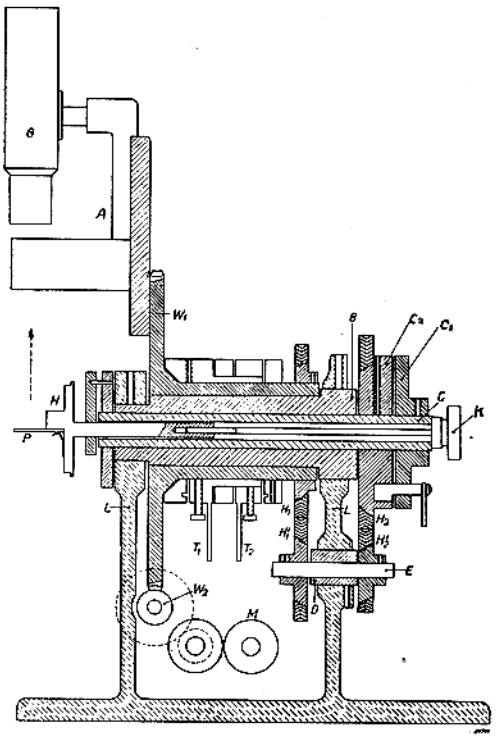
第12図　Norelco 回折装置に用いられている 62019 型ガイガー計数管，（管及び心線に平行に）X線の入る窓は厚さ 0.012 mm の雲母で作られている．気体充填物は圧力約 55cmHg のアルゴンと，抑制剤（quendring agent）として圧力数 mmHg の塩素である．動作電圧は 1400 から 1500 ボルトで，プラトーは少くとも300ボルトに亘つている．

点で新旧の装置を比較してみるのも興味がある．試料中の１ケの微結晶が焦点全部を「みる」場合，焦点のひろい側から見ても，狭い側から見ても，又はどんな角度で見ても，これとは無関係に，この微結晶の受ける輻射エネルギーは同一である．[6] この周知の基本的事実は，この場合，X線の水平方向のひろがりが減少するため微結晶が焦点の１部だけしか見ないことを除けば，分解能の増加は強度を犠牲にしないことを意味する．しかしX線のひろがりの減少によるこの損失は，焦点 1 cm² あたりの輻射出力が非常に高くなつたことで充分償われる．（焦点の比負荷の増加は水冷により可能となつた．）

ゴニオメーターの調整法

分解能が高くなつたので，これに応じて回折の角度を相当な精度でよみとることが必要となる．従つてゴニオメーターの半径を大きくし（旧装置では13cmであつたのに対し，17 cm）[7] 回折図形の分散度を大きくした．同時に全く新しい機械工作法が応用され，Geiger 計数管の位置を 2θ 0.01° 又はそれ以上の精度で直接よみとることが可能となつた．ゴニオメーターの断面図は第13図に示す．

この主要部分は，正確な 10″ のウォーム・ギァーとウォーム・ドライヴ（W_1 と W_2）である．W_1 の半径方向に Geiger 計数管をしつかりとつける．2θ を 0.01° まで直接によみとることの出来る主ダイアルは W_1 に固定されて居り，ダイアルの回転数は別のギァーと機械計数装



第13図　ゴニオメーターの断面図

W_1= Geiger 計数管のアーム A 及び Geiger 管 G を支え，ベアリングの役目をする中空スリーヴ上を回転するウオーム・ギァー W_1 はモーター M, 及び A の角度を読むためのダイアルのついたウォーム W_2 で動かされる．

C= 試料 P を付けた試料ホルダー H を支える中空シャフト，W_1 と C は，W_1 の速度の半分で C が回転するように１組のヘリングボーン・ギァー H_1H_1' 及び H_2H_2' で連結されている．（ブラッグ集光法，第１図参照）

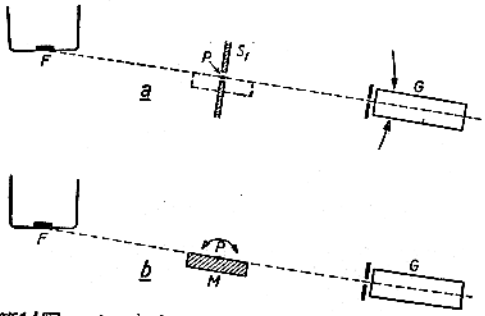
B と C は厳密に共軸となつている．しかし B は全体の支持台 L のベアリング中に少しく偏心的に支えられている．製造の際これらのベアリング中で B をわずかまわすと，ウォーム・ギァー W_1 はウォーム W_2 にずつと近ずき，従つてピッチの線は正しくかみあうように作ることが出来る．尚その上にウォーム及びギァーの冷間加工はバックラッシュを非常に小さくする．同じことはギァー H にも応用されて居り，２番目のシャフト E を偏心的に支えるスリーヴ D を回すことにより独立に調節できる．

中空のシャフト C の中に，試料をその面内で回転させるための補助シャフトを通すことが出来る．

置によつて記録される．ギァーを冷間処理し，それと噛合うウォームを永久的にとり付ける[8]ことにより精度がこのように高まつたのである．

研究用試料は 20×10mm の平板状の形として（第13図のP），ウォーム・ギァーの中空ベアリング内の中空シャフトにとり付けられたホルダーに載せる．この中空シャフトは，1組の精密なヘリングボーン・ギァーによつてウォーム・ギァと連結されている．かくして試料はGeiger 計数管の角速度の正確に½で回転する．

回折角を正確に測定するには，ゴニオメーターの零点を2θ 0.01° より以上の精度で定めねばならない．これ



第14図　ゴニオメーターの配置及び調整法

a）狭いスリット S_1 を試料の回転軸 P におく．Geiger 計数管 G を S_1 をとおつてくる直射X線の強度が最大になる位置までまわす．（F＝ X線管の焦点）この位置がゴニオメーターの角の零点である．

b）平らな金属製の試験片 M を試料支持台に固定し，角度の零点においた Geiger 管が受ける直射X線の強度が極大になるまでMを回転する．このようにして試料基準面は角度零の方向に厳密に平行になり，走査する際試料の角度と計数管の角度の比は厳密に 1：2 となる．

は次のようにする．狭いスリット又はピンホールを試料ホルダーに取付ける．（第14 a 図）ホルダー面は試料の回転軸をふくんでいるが，この回転軸はゴニオメーターの軸と 0.01mm 以内で一致するようにつくられている．ゴニオメーターが，スリット又はピンホールからの直射X線をうけるよう 0.01° づゝゆつくりと廻してゆく，ゴニオメーターの軸上にスリットが正しく置かれて居れば，このようにして見出された強度極大の位置が角度の零点である．スリットのとり付けの際の誤差は試料ホルダーを 180° 廻して同様の手続をくり返せばとり除くことが出来る．この2つの強度極大の位置の読みの平均値が真の零点である．この位置でダイアルのネジを弛めて 0.00° とする．この手続がおわつたら，走査中 Geiger 計数管の角度の正確に½の角に試料ホルダーの表面がいつも向いているために，この位置で平らな試料の表面が正確に角度零の方向に平行になるよう調整せねばならぬ．（第1図参照）このいわゆる 2：1セットは，(0.00の位置に固定したゴニオメーターについて）試料ホルダーに金属製の平らな試験片をおき，ホルダーを微動装置によつて，直射X線の強度が極大になるまで回転して行う．

上に述べたように，試料ホルダーの基準面は 0.01mm 以内でゴニオメーターの軸に一致するようにつくられている．もし回折が試料の表面においてのみおこり（吸収の大きい物質の場合は近似的にこの条件は満足される）また試料が回転軸からわずか 0.075mm はなれているとすれば，回折線のピークの位置は 2θ＝45° で 0.045° だけずれる．

相対的強度の測定

X線回折図形を Geiger 計数装置で記録する方法は（フィルム法と異つて）各点を次々に測定していかねばなうないので，信頼できる相対的回折強度を得るために，入射X線の強度を非常に安定させておかねばならない．新しい型のX線発生装置は全波整流式である．全波整流で得た高圧は，自己整流式X線管を用いた旧型の器械よりも，制禦が行い易い．長時間にわたつて，X線管の電圧と電流の双方を 0.2% 以内で一定にするのは，電子電圧制禦装置及び負フィードバック型の電流制禦装置[9]を用いて行われる．

上掲論文[1]で述べたアルゴン封入の Geiger 計数管の波長による感度の違いによつて，弱い回折線の強度測定が容易になつた．波長の短い連続X線による回折図形のバックグラゥンドは比較的低い効率で検出されるので，ピークの高さが同じ場合，写真法と比較して，バックグラゥンドが低く平らになる．

尚その上に，弱い回折線の測定は，水冷式X線管の強度が大きいことによつて容易になつた．強度測定の精度は，強い回折線についても，全波整流式を用いたゝめ向上している．各々のカウントを記録した後の不感時間のため Geiger 計数管の感度曲線が非線型となることが，強度の大きいものと小さいものを比較するのに根本的な制約となる．半波整流のかわりに全波整流を用いることによつて，Geiger 計数管に入つて来る量子の全数が同じなら，2つの量子の平均の時間々隔(time separation)は2倍となり，従つて「不感時間」の間に計数管に入つて来る量子の影響をへらし，強度のかなり大なるところまで非線型効果があらわれない．(以前の限界の 2′ 倍)

2θ のちがう領域で強度を測定せねばならぬときは，入射X線が，回転している試料の 20mm の巾にどのようにあたるかを考慮しなければならない．走査面内で1°

のひらきをもつX線ビームでは，試料が $2\theta = 17°$ のところまで廻つたとき，20mm の巾の試料全体にX線があたる．角度が増加するにつれて試料の1部のみが照らされるようになる．もし試料が表面全体一様な反射能をもつていれば，このことは相対的強度に影響しない．粉末試料が 20μ 以下の微結晶であつても反射強度に統計的変動があらわれるので，精密な測定ではこれをならすために試料をその面内で，(中位の速度例えば77回転/分) 回転するのが有効である．このような回転は試料ホルダー中空シャフト（第13図のｃ）をとおして補助シャフトを入れ，装置の後部においたモーターで動かして行う．このやり方で結晶の近くにいろいろな装置が密集するのを避け，又試料を高温又は低温に保つ装置或は他の附属物をとり付けるに充分な余地をのこしておく．

強度の非常に小さい背面反射領域では，試料の表面全体を利用するために，太い制限スリット（aperture-limiting shit）を挿入して入射X線のひろがりを4°に増す．反対に Bragg 角の小さいところ，($2\theta < 17°$) ではずつと細いスリットを用いねばならない．従つてビームは試料の巾より太くならない．（強度測定が目的でない場合でも，これは過度の散乱をさけるため望ましいことである．5′以下の非常に小さい孔角を用いれば，CrK の線によつて約 90Å の格子間隔に相当する回折角を測定することが可能である．）発散スリットは，第7 b図に示した他のスリットと同様に，いろいろの孔角のものがあり，もつとも使い易く，再現性も良好であるように設計されている．すべてのスリットは，X線の吸収が大きく，機械的強度が良いのでモリブデンでつくられている．

回折図形の走査：計数方法

Geiger 計数管に入る量子数には統計的変動があるから，強度測定の精度は，その回折線について計数管で記録されるカウントの全数によることを記憶されているであろう．特別な精度が要求される場合には，異つた計数方法を適用することが出来る．大部分の解析（第6 b図の如きチャートに記録する一番簡単な方法など）では，回折図形は連続的に走査され，Geiger 管の，その時のパルスによる平均の強度が測定される．自動走査は，1馬力以下のモーター（第13図のM）でゴニオメーターをうごかして行われる．ゴニオメーターのウォームの主軸が 2θ 0.5° まわる毎にカムの接触によりチャート記録装置の角度を記すペンをうごかす．この強度の精度は走査の速さによつてかわる．交換可能のスプール・ギァーによつて，1分間¼°，¼°，½°，1° 又は 2° の走査速度の中適当なものをえらぶことが出来る．はやい速度で走査するときには強度をあまり落さないため巾のひろい受光スリットを用いる．X線管の強度が大であるから，走査速度最大のときでも精度は相当良好である．第6 b図に再録したチャートは中位の速さ（¼°/分）で記録したもので，約5時間を要した．

同じ方法は回折図形のごく1部だけしらべる場合にも用い得る．それ故走査運動をある角度で止めたり，又運動方向を逆にする為ゴニオメーターに上限及び下限の止めが取り付けてある．

もつと精度をたかめるためには，いわゆる定計数法 (fixed count method) を用い，1点ごとに記録してゆく方法がのぞましい．このような場合，連続的な走査運動のかわりに，ゴニオメーターを段階的に不連続にうごかす．この段階的運動をさせる機作は第15図に示してある．

2θ 0.01° から 0.05° の段階で，Geiger 計数管をうごかすよう調節できる．自動的に広い範囲の強度を高精度でよむことの出来る装置の「Counting rate computer」

第15図　ゴニオメーターアームの段階運動の機作．ゴニオメーターのアームは，モーターに直接かゝつているシャフトの1回転ごとに 0.25° 回転する．段階運動の際は，このシャフトに25ケの三角形の歯をもつギァーを取付け，このギァーはモーター・シャフトの駆動子の1つのピンによつて1度に1つの歯だけ進む．駆動子に1ケのピンがあればモーター・シャフトの1回転でゴニオメーターは 2θ が0.01°すゝみ，2ケのピンがあれば0.02すゝむ．駆動子は5ケのピンまでもつているものがある．（写真の前方の駆動子を見よ．）ステップの数の記録はギァーの歯の間にバネでかゝつているローラーで行われる．

にもこの型の走査運動が行われる．

おわりに，ゴニオメーターからデーターを得る第4の方法，すなわち面積分測定のあることにふれておく．この方法及び上述の諸方法は，次の論文でくわしく述べよう．これらの諸方法で測定を行うに必要なすべての回路は第2図の右に示したケースの中に入っている．1つの方法から別の方法えの切替は手軽にタップ・スイッチ・セレクターで行うことが出来る．

摘要：こゝ数年来市販されているX線回折計は，この雑誌に以前述べた Geiger 計数管X線スペクトロメーターを完全に再設計したものである．新しい装置は，回折線の分解能の改良（2θ>30° で CuKα_1-α_2 の分離をみとめ得る），回折角の測定（2θ 0.01° まで読み取れる）及び回折の相対強度測定の精度の向上，及び（2θ = 165。まで）回折角度範囲が広かつたことを特徴とする．これらの改良は新しいX線光学系の採用，雲母・ベリリウム窓の高出力水冷式X線管を備えた通常の回折装置の使用及び高精度の計数管ゴニオメーターの設計によつて行われた．新しいX線光学は線焦点光源の採用にもとずいている．この特徴及びX線管及びゴニオメーターの回転面を垂直に立てたゝめ，1個の回折装置の4窓X線管で，同時に2ケのゴニオメーターと2ケのふつうの粉末写真カメラを使用することが可能である．走査速度を1分間¼°から2°まで任意にかえることが出来る．又はゴニオメーターを自動的に段階的運動させることも可能である．連続的又は段階的な自動記録の他，装置に取付けられている電気回路で，特殊な計数方法を行うことも可能である．種々の計数方法及び記録方法については次の論文で述べよう．

---

* Philips 研究所，Irvington-on-Hudson, N.Y. U.S.A.
Hamacher 氏は，1954年3月25日に死去された．

1) J. Bleeksma, G. Kloos & H.J. di Giovanni, X-ray spectrometer with Geiger counter for measuring powder diffraction patterns, *Philips tech. Rev.* 10, 1-12, 1948.

2) この装置は，North American Philips 会社で製造され，しばらくはX線スペクトロメーターという名称で市販されていた．現在ではX線分光器又はスペクトロメーターという名称は，X線スペクトルの測定（及びこのX線回折計をX線螢光分析に応用した場合）に用いることに意見が一致して，この装置を X-rey diffractometer と呼ぶことにした．

この装置の特徴は，以前 W. Parrish 及び E.A. Hamacher が，1947—1949 の A.S.X.R.E.D, *Science* 110, 368-371,1949, 及び *Trans Instr Meas. Conf. Stockholm* 1952,p.95 で説明している．

同様なX線回折装置が現在 Eindhoven の Philips 工場で製造されている．この装置の電子回路は，同一の原理でつくられてはいるが，細いところは少しく異つている．

3) 感度を非常によくするため，Geiger 計数管の窓に雲母を用いたことは上掲論文[1]で述べたが，X線管に雲母の窓を応用することは上掲論文で提案しておいた．「雲母＋ベリリウム」の窓を付けた型のX線管接触治療用X線管（Contact theraph 管）については *Philips tech. Rev.* 13. 75-77, 1951/52 を見よ．

4) N. Warmoltz, Geiger Müller Counter, *Philips-tech. Rev.* 13, 282-292, 1951/52 を見よ．

5) T.R. Kohler & W. Parrish, X-ray diffractometry of radioactive samples, Rev. Sci. Instr. に発表の予定．J. Taylor 及び W. Parrish, Absorption and counting efficiency data for X-ray detectors *Rev. Sci. Instr.* に発表予定．

6) このことは，衝突電子は対陰極に非常にわずかしか侵入しないが，電子が止つた深さから発生するX線は，対陰極の表面にほとんど平方な方向にさえ，さえぎられずに出て行くという事実にもとずいている．このようにして（対陰極の前方では），あらゆる方向の輻射に寄与する対陰極の物質の体積は同じである．（例えば *Philips tech. Rev.* 3, 261, 1938 参照）

7) 大部分の回折カメラは直径が 5.7 又は 11.4 cm である．17cm 以上に半径を増すことは長波長X線の空気による吸収がふえること，及び空気の散乱のため好ましくない．尚 17 cm で装置全体の大きさが丁度適当となる．

8) この操作は，表面が硬化してそれ以上摩滅することが殆んどなくなるように行われた．

9) Eindhoven の回折装置は特別に設計したもの（PW. 1010型）を用い，これは，更に精巧な安定装置を付けてある．（富家，笹田訳）

(12頁よりつゞく)

(2) 共振変圧器型高圧X線装置(幻)
(東芝磨研) 松本 俊, 藤林宏平, 鴨川 浩

(3) 自記X線波長計試作機とその性能について(幻)
(東大教) 高橋喜久雄, 黒木克視, 高橋美裕紀

(4) Ratemeter を使用してX線強度を測定する場合の一注意(幻)
(理学電機) 末松 茂, 大槻信夫, 石松健二

(5) X線用高温カメラについて(幻)
(理学電機) 志村義博, 瑞穂 満

(6) 曲撓水晶X線分光写真器の分解能の精密検査
(東北大) 林 威, 鈴木道夫, (日特鋼) 西村富隆

(7) 軟X線分光装置の改良(幻)
(阪大工) 篠田, 鈴木, 加藤, 金持

(8) 一つの Pinhole slit をもつたX線廻析顕微鏡(幻)
(九大工) 米田泰治

4月5日(木)午後 第1会場

(1) Diffraction data のフーリエ変換に関する二三の察 (Ⅵ) I.L.Karle 及び J. Karleの方法の吟味
(阪市大理工) 柿木二郎, 井野 正, 片田欽也

(2) フーリエ合成における termination 効果について
(阪大理) 鈴木英雄, 山田安定, 渡辺得之助

(3) 電子回折における波長変化 (0.05~0.02Å) の応用(幻)
(科研) 山口成人

(4) 蒸着 Se の針状成長について(幻)
(東京学芸大) 吉田 昇, 石川昌勝

(5) イオン衝撃した銅単結晶面上における蒸着金属の構造について
(機試) 吉田 進

(6) Cu-Zn合金薄膜の加熱による酸化と相変化(幻)
(山梨大工) 高橋 昇. (日本電子光研) 美浜和弘

(7) 輝水鉛鉱劈開面における蒼鉛蒸着膜について
(京都府立医大) 藤喜好文, (京大理) 菅沼良治

(8) 電子廻折法によるアルミニウム単結晶の塑性変形に関する研究(Ⅲ)(幻) (名大理) 紀本和男

(9) 2種の方向に関する異方性(第1報)
(東芝工研) 高木通泰, 深尾良郎

(10) 再び正方六方および三方結晶の溶解異方性と蝕体の形状について (東北大金研) 山本美喜雄

(11) 結晶における蝕像(蝕凹)の生成とその形状について
(東北大金研) 山本美喜雄

4月6日(金)午前 第1会場

(1) 雲母のX線的研究(第5報)
(愛知学芸大) 室 善助, 渡辺浩一, 中根秀郎

(2) 金属の電子衝撃による再結晶について(幻)
(東歯医大) 片岡邦郎
(東大生研) 一色貞文, 川島信夫

(3) タングステン繊条の内部摩擦と結晶生長
(岐大学芸) 福富斌夫, 熊沢勘一

(4) ハロゲン化銀の構造敏感的性質について
(東大工) 園池実覚, 二宮敏行, 国府田隆夫
田中利雄

(5) 銅単結晶のクリープの恢復(第2報)
(東大生研) 谷 安正, 柳下小太郎

(6) In_2Se_3 及び In_2Te_3 の結晶について
(東芝工研) 菅池季三

(7) 所要の方法を有するAlのbicrystal及びtricrystalの製作について (古河理化) 岡本常義, 鈴木正文

(8) X線吸収スペクトル法によるAl-Cu合金の時効に関する研究(幻) (阪大産研) 西山善次, 佐藤進一

4月6日(金)午後 第1会場

(1) ガイガー計数管による単結晶積分反射強度の測定(幻)
(東大理) 飯高洋一

(2) X線の温度散乱測定による銀の弾性スペクトルについて
(東大教) 安中正一

(3) $NaCl-CdCl_2$ 混晶のX線的研究(幻)
(東工大) 鈴木和郎

(4) 人工水晶の研究 (Ⅰ) 結晶の成長に関する実験
(小林理研) 武田秋津, 丸竹正一

(5) 人工水晶の研究 (Ⅱ) 結晶の完全性, 不完全性に関する主としてX線的研究(幻)
(小林理研) 萩原 仁, 山下秀治, 打越肇

)6) 水晶の研磨と腐蝕領域の境におけるX線異常強度の温度による変化 (都大理) 福島栄之助, 二村宏

(7) 岩塩結晶における塑性変形の際の構造変化(幻)
(東大教) 佐竹誠也, 細谷資明, 高木佐知夫

(8) マイクロビームX線による結晶転位の研究 (第1報). 塑性変形による多結晶鋼の内部構造について
(早大理工) 上田隆三, 大頭仁

(9) CoTe ⇄ $CoTe_2$ 転位過程における格子不整
(阪府大) 下村保光, 小島盛男, 斉藤昭三

(10) 二三のハロゲン化金属の相転位(8), AgI の異常構造について(4). (幻)
(東工大) 星埜禎男

(11) NH_4Cl の相転位に関するX線的研究(Ⅰ)
(阪大理) 田口稲男, 山田安定, 鈴木英雄
渡辺得之助

(12) SiC 174R の結晶構造(幻)
(埼大文理) 富田隆詮

(13) 鉛エチルザンセートの結晶構造解析, 硫化鉱物浮游選鉱作用への一示唆(幻)
(小林理研) 萩原 仁, 山下秀治

(大崎記)

自動記録式X線回折装置について

理学電機株式会社　志村義博

(昭和31年2月15日受理)

I. はしがき

Geiger Counter などのX線検出器を用いた自動記録式X線回折装置 (X-Ray Diffractometer) は，1945年米国 The North American Philips Co. より，"Norelco" という商品名のもとに，今日みられるような形式のものがはじめて発売されてから，ようやく10年余を経たに過ぎないが，その後ひき続き世界各国で製作されるにいたつた．

前述の Norelco—The North American Philips Co. と同系統の和蘭 Philips 社からも PW1010 として，ほぼ相似たものが販売されている—を除いては，以下のようなものが知られている．

米国，General Electric X-Ray Corporation：XRD-3* (1948年)

西独，Siemens & Halske：Kristalloflex
西独，Rich. Seifert　：Debyeflex　} (1952～5年)
英国，Hilger & Watts　：Y-115

英国，Solus-Schall Limited

わが国においては，戦後いち早く諸方の大学・研究所などにて研究が進められてきたが，特に1952年7月，東京大学理学部地質学教室にはじめて Norelco が輸入され，その性能のすぐれていることが認められるようになつた[1]ゝめ，国産化の機運が非常に強まり，1954年には最初の国産品** が現われ，1955年末には他社よりも国産品*** が売出された．欧米諸国の製品とはそれぞれ特長において異なるものがあるが，ほゞ同一水準のものができたと考えて差支えないように思われる．

さて，このように急速な発達をみたのは，過去15年間にX線回折法の応用がひろまつたことと相まつて，近年の電子工業の技術水準の発達を基底とする，装置自身のいちゞるしい改良および測定技術の向上により，装置の自動化，精度の飛躍的向上が可能となり，それが近代産業および科学の要求にこたえ得たことにあるといえる．これを実際に即していえば，次のように要約できよう．

① 従来の写真法のもつ諸困難が，本装置の出現により集中的に解決されたこと．

② 回折線の位置・形状および強度測定が自動的，正確且つ迅速に行われるようになり，従来のX線回折法が有していた「特殊な測定法」であるとの観念を超えて，広汎な分野に利用されるようになつたこと．

③ D. Hanawalt[2] によつてはじめられた約1,000種の物質の，粉末X線写真 Data 法の系統的な分類がもとになり，現在 ASTM より2,500種類に余る Powder Diffraction Index Card が発行されているが，このことは測定結果が迅速且つ自動的に得られるようになつたことゝ相まつて，多結晶物質のX線結晶分析法の基礎が確立され，化学分析その他の分析法と相並んで市民権をうるようになつたこと．

④ 精度の向上により定量分析法が確立され，また微量分析が可能になつたゝめ新しい応用分野が拓けたこと．

⑤ 自動化・迅速化・操作の単純化および特別な場合を除いては，X線物理や結晶に関する専門的な知識を要しなくなつたゝめに，生産工程中の品質管理に広く使用されるようになつたこと．

それぞれの X-Ray Diffractometer は，殆んど螢光分析装置が併用できるようになつていて，たとえばG.E製品のごとく，螢光分析装置の方にその特長のあるものもある．しかしその後生産工程中の品質管理に使用される目的で，光学的分光分析における Quantometer とほゞ対比することのできる専用装置として，1953年に米国 Applied Research Laboratory より "X-Ray Research Quantometer" および "X-Ray Industrial Quantometer" が，また The North American Philips Co. よりは1955年に "Autrometer" がそれぞれ発売されている．

---

* 1955年 XRD-5 にとして新型が発売された．

** 理学電機株式会社製 "GEIGERFLEX"

*** 島津製作所製 "GX-I"

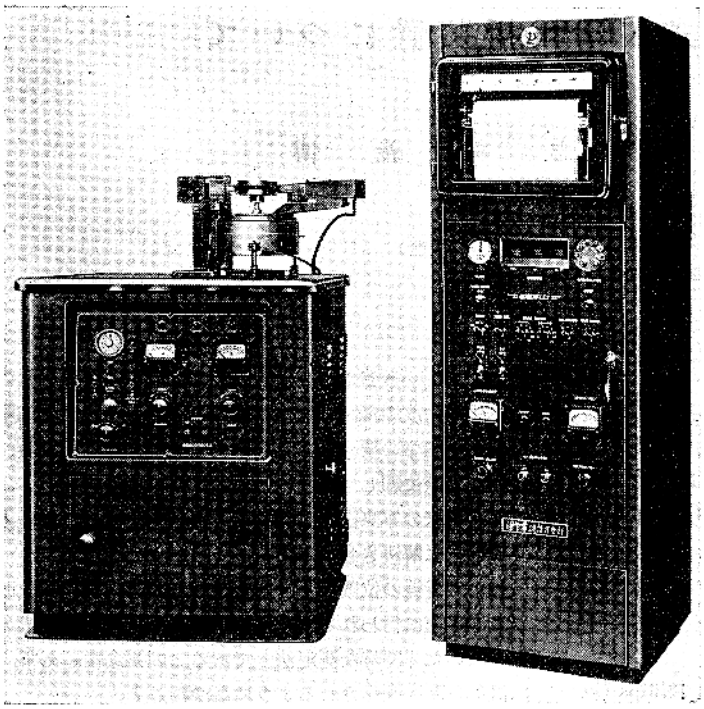


Photo 1 "GEIGERFLEX" 全景

生産に関係の深い螢光分析の利用は，わが国では未だ本格的でないうらみはあるが，その重要性は逐次認められつゝあるので，広く用いられるようになるのも遠い将来のことではあるまい．

さて，Diffractometer については，最近多くの人々の関心がたかまつてきたように思われるので，いまゝでにわかつている欧米各国製品の，凡その紹介を試みつゝ，併せて "GEIGERFLEX" の装置の大要その他につき，御参考までに述べさせていたゞくことにする．

II. 装置の構成および動作の概要

製作者により，個々にはそれぞれ多少の相違はあるが，"GEIGERFLEX" の例によれば次のようなものから成立つている．

1) X線発生装置
2) Goniometer
3) Geiger Counter Tube (G.M.T.) またはその他のX線検出器
4) 電子回路
   a Counting Ratemeter 回路
   b Fixed Count System を含む Scaler 回路
5) 自動記録計
6) X線強度一定装置

(附) その他附属装置

本装置は，つまるところ，写真法の場合のフィルムの代りにX線検出器(たとえば G.M.T.) を置き換えたもので，その動作の模様を Block Diagram により簡単に述べれば，Fig. 1 において，管球対陰極の焦点 ***F*** よりの，一定強度を有する発散特性X線束は，Goniometer 上の Soller Slit（X線束を平行ならしめるための Slit) ***P***, Divergence Slit (試料の照射面積を定める) ***D***—必要とする開きにより各寸法のものが用意されている—を経て平面試料 ***S*** を照射する．このとき平面試料と G.M.T ***C*** とは同一中心軸を有し，前者は後者の½の速度で同じ方向に回転するようになつている．この回転は自動的に行われるが，手動することもできる．また回転速度は広範囲に変えることができる．試料台には普通の粉末，板などのほか，その応用面の相違によつて試料をいろいろな状態において測定することのできる附属装置を取付けることができる．

いま Bragg の式を満足するような角度 θ（従つてこのときの G.M.T. の位置は入射X線束に対して 2θ) のとき，試料よりの回折X線は Receiving Slit ***R*** (この開きは前述の回転速度とゝもに測定精

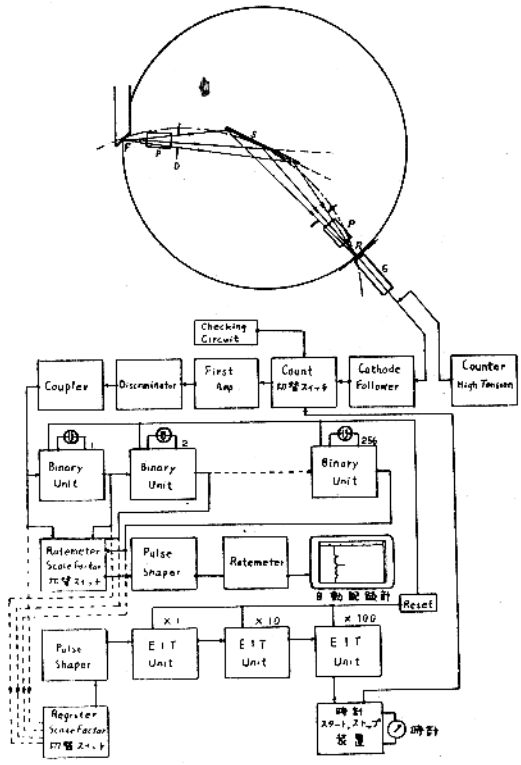


Fig. 1 Block Diagram

度を決める重要な因子となる.）および Soller Slit を経て G.M.T. 内に入射する．この場合 ***F, S*** および ***R*** はX線幾何光学的意味における Bragg-Brentano の集中条件を満足している．

次に，G.M.T. に入射したX線量子に比例して，負荷抵抗に現われたパルスは，Cathode Follower, Count 切換スイッチ，First Amplifier, Discriminator, Coupler を経て Binary Unit に達する．Binary Unit の各段と Ratemeter Scale Factor の切換スイッチ（1,2,4,8,16,32, 64,128,256 の9段）とは結ばれている．このとき Ratemeter Scale Factor をたとえば64にすると，G.M.T. よりのパルスの1/64が Pulse Shaper に送られ，Ratemeter により Count 数の変化を直流の電圧または電流変化になおし，電子管式自動記録計に導かれる．

自動記録計の記録紙は，G.M.T. の回転と完全に同期して送られ，さらに G.M.T. の回転角度が同一記録紙上に自動的に印加されるようになつている．

"GEIGERFLEX" には後述の Fixed Count System が附属されているが，その回路は Binary Unit の各段と Register 切換スイッチとを結んでいて，これを通つたパルスは EIT Pulse Shaper を経て EIT Unit に入る．EIT Unit は10進法3段で，指示は999まで行き，最後のパルスで時計の自動停止装置が作動して，時計が止まると同時に G.M.T. よりの入力回路は閉鎖されるようになつている．もし Register Scale Factor を64にし，時計をスタートさせると 64,000 Count に達するまでの時間が自動的に測定できる．

III. 各構成部分について

装置を構成している各部につき，欧米各国の製品と "GEIGERFLEX" との比較およびそれぞれの特色につき述べてみたい．なお通例カタログなどに記載されている仕様その他は，なるべく省略させていただくことにする．

Photo 2　G.E: XRD-5

1）X線発生装置

本装置の精度，信頼度，取扱いの容易さはX線発生部に大いに関係する．まずX線管球の焦点の位置および形状は，X線光学系の一部を構成するもので，分解能はこの光学系に一義的に依存する．"GEIGERFLEX" の管球には，和蘭 Philips 社製の密閉式X線管球が使用されている．輸入品を用いるのは残念ではあるが，その性能よりみて止むを得ないことゝ思われる．但し遠くない将来に国産化は可能である．

Photo 3　Siemens: Kristalloflex

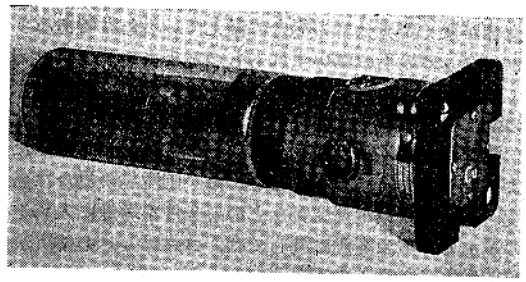


Photo 4　"Philips" 密閉管球外観

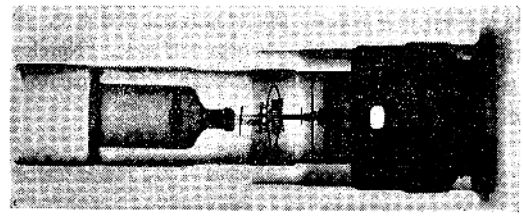


Photo 5　"Philps" 管球のX線透過写真

もちろん組立式管球を使用することも可能で(Photo. 6 はその一例)，使用法に慎重であれば，かえつてよい成績をあげているようである．

外国製品の例でいえば，Hilger & Watts を除きいずれも密閉式管球を使用している．たとえば G.E および Siemens & Halske は自社製を，Seifert は AEG, Norelco および Philips はそれぞれ Philips 製，特に AEG のものは Grid Bias により，焦点の幅が 25×10^{-3}—150×10^{-3}mm まで変化させることができるようになつて

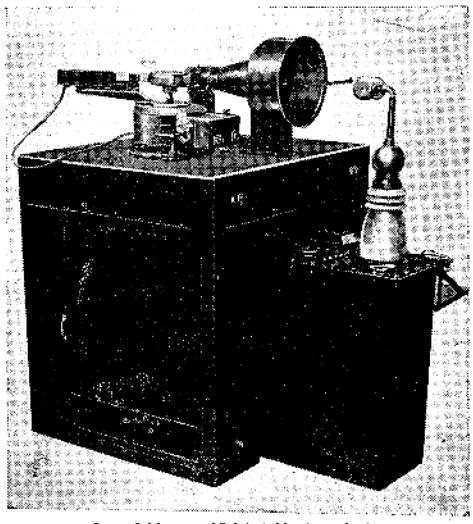


Photo 6 手持ちの排気式管球・真空装置・トランスなどを利用した Geiger Counter X-Ray Diffractometer のX線発生装置部

いる．

容量については，“Norelco”は 60KVP 50mA，“XRD-3”は 50KVP 50mA とうたつているが，回折法の場合，管球容量に制限されるから，その点ではあまり意味がなく螢光分析の場合に備えているわけであろう．ヨーロッパのものはいずれももつと小さな値で，ヨーロッパのものと比較して米国製品のカタログの数値は実際の使用条件とは多少の違いがあるように感じられる．

防X線，防電撃，自動制御などは各社製品とも似たりよつたりで，まず問題はない．たゞ国産品の場合は高湿度，水道断水，電源変動などの悪条件を考慮に入れる必要がある．電源変動に関しては，ヨーロッパの装置が比較的参考になるようである．

整流方式は，全波整流方式と半波で Capacitor を附属させたものとあるが，前者は米国および日本で，後者はヨーロッパ製品に多い．一例をあげると，“Norelco”と同系統の和蘭 Philips では半波整流で Capacitor を用いている．

2) Goniometer

X線光学系としては，初期のヨーロッパ製品を除き，今日では全部が前に述べた集中法に従つている．

Goniometer の角度読取精度は測定技術を別にすれば，G.M.T. 支持台，試料支持台と同期電動機との間の Worm および Worm Gear の精度に全面的に関係するので，精度をあげるのは勿論ながら，寿命，Backlash などにつき各社ともいろいろ工夫をこらしているようである．“GEIGERFLEX”については，後に記載されている性能試験でも明らかなように，極めてよい結果を得ている．記録紙上に自動記録する場合の Goniometer の工作精度は，一般に，有限の幅を有する Slit 系，連続的な走査，記録紙上の読取り誤差，その他誤差を生ずるいくつかの条件を考えあわせて決めるべきで，必要以上の精度は意味がない．

形状でいえば，“GEIGERFLEX”では横置型を採用しているが，各製作者を通じて横置型が圧倒的に多い．Norelco および同系統の Philips のみが縦型を採用している．縦型の特長はカメラを併用できることであり，欠点は長期間使用すると G.M.T. を上から下へ回転した場合とその逆とでは読取値が異なりやすい．東大地質学教室の Norelco においてもこのことがあるようである．横置型の場合はちようどその反対で，縦型の長所が欠点になり欠点が長所となつている，G.E の XRD-5 では，同時に2本の管球を用い，一方を横型の Goniometer に，他方にはカメラを設置するようになつている．費用をかまわなければ，両者の長所を取入れた巧みな方法と

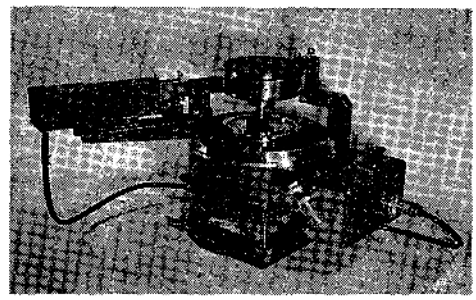


Photo 7 Goniometer (“GEIGERFLEX”)

Table 1 各社使用の密閉式X線管球の主な性能比較表

会社名	型	焦点 長さ・幅 (mm) (mm)	最高電圧 (KVP)	電流 (Cu-Targetの場合) (mA at 50KVP)	窓	備考
Philips	25293/52	10×1	50	24	Mica-Be 4	
Norelco	25293/42	10×1	55	24	Mica-Be 4	
G.E.	CA-7	15×0.8	50	16	Be 3	Short anode
Siemens		10×1	50	22	Be 3	Short anode
AEG	WFS-50	$8\times\begin{cases}25\cdot10^{-3}\\150\cdot10^{-3}\end{cases}$	50	16	4	Grid Bias つき

いえよう.

"GEIGREFLEX" Goniometer の精度試験を次に記載する.

a. 分　解　能

本実験は，次に示す条件で Silicon を試料として自動記録したものである. (Fig. 2 (a)(b))

(a) は15～90°(2θ) 間を速い走査速度で記録したもの

(b) はその一部分 (28～29°) を拡大したものである.

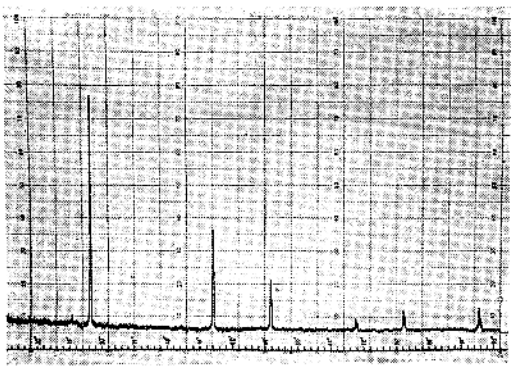
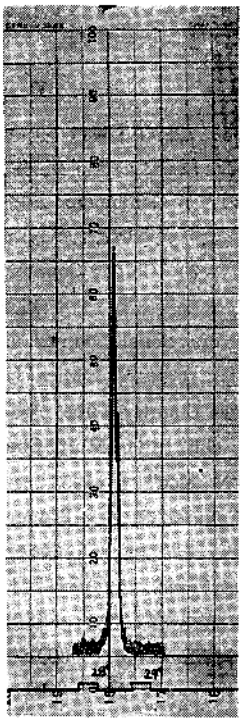


Fig. 2 (a)



(b)

Norelco. においても (b) と全く同様な条件で記録したものを標準にしているが，その記録紙では，ようやく 40° (2θ) 以上で $K\alpha_1,\alpha_2$ が分離している.

"GEIGERFLEX" では 28° (2θ) 附近で綺麗に分離している.

b. 回折角度読取り綜合誤差について

記録紙上の，回折線の角度読取り誤差は，装置のそれぞれの部分の性能に関係する面と，機構的に避け得られない誤差，および実験技術に依存する誤差などに大別することができる.

以下に記載する実験は，上記のうち実験技術に関するものを除き，前二者について検討したもので，特に "GEIGERFLEX" の，主要な構成要素である Goniometer の精度につき，充分な御参考資料を提供するものといえよう.

本実験は Table 3 の条件によつたもので，記録紙上の回折線の測定誤差を減らすため，Chart Speed が比較的速いのをはじめ，普通よりは多少苛酷な測定条件に従つている.

Table 2

[Si] Cu/Ni 40KVP, 15mA

Angle View of Target:3°

	(a) 15～90°(2θ)	(b) 28～29°(2θ)
Scale Factor	: 8	8
Multiplier	: 1	1
Time Constant	: 4sec	2sec
Divergence Slit	: 1°	1°
Receiving Slit	: 1°, 0.1mm	1°, 0.1mm
Scanning Speed	: 1/2°/min	1/4°/min
Chart Speed	: 1/4cm/min	1/2cm/min

Table 3

試　料 : Quartz

特性X線　Cu-$K\alpha$, Ni-filtered

	2θ=0°～85° において	2θ=80～155° において
Scale Factor	: 8	4
Multiplier:	: 1	1
Time Constant	: 4sec.	4sec.
Divergence Slit	: 1°	2.5°
Receiving Slit	: 1°, 0.1mm	2.5°,0.2mm
Scanning Speed:	0.5°/min	0.5°/min
Chart Speed	: 3.33cm/min	3.33cm/min

さて，Quartz の計算から求められた，回折角の値を基準とした場合の実測値のバラツキを Fig. 3 (a) に示す.

実験に際して，回折像の Peak の位置をズラスように働らく原因としては種々のものが考えられるが，いま Goniometer に関係するものだけに限定すると次のようなものがある.

i) X線束の Vertical Divergence

$$\Delta(2\theta)=-\frac{\delta^2\cot 2\theta}{48}$$

δ: Vertical Divergence

G.M.T. が走査する平面に対して，垂直な方向へのX線束の拡がりによつて，回折線の位置がズレるのである.

ii) Flat Specimen Effect

$$\Delta(2\theta)=-\frac{A^2\sin 2\theta}{6L}$$

A: 試料の irradiated length の半分

L: 焦点，試料間の距離

集中法を満足させるためには試料は Rolland' circle 上に乗るように曲げてやらなければならないが，実際には平面試料を用いるので，やはり回折線の位置がズレる.

iii) Absorption Effect

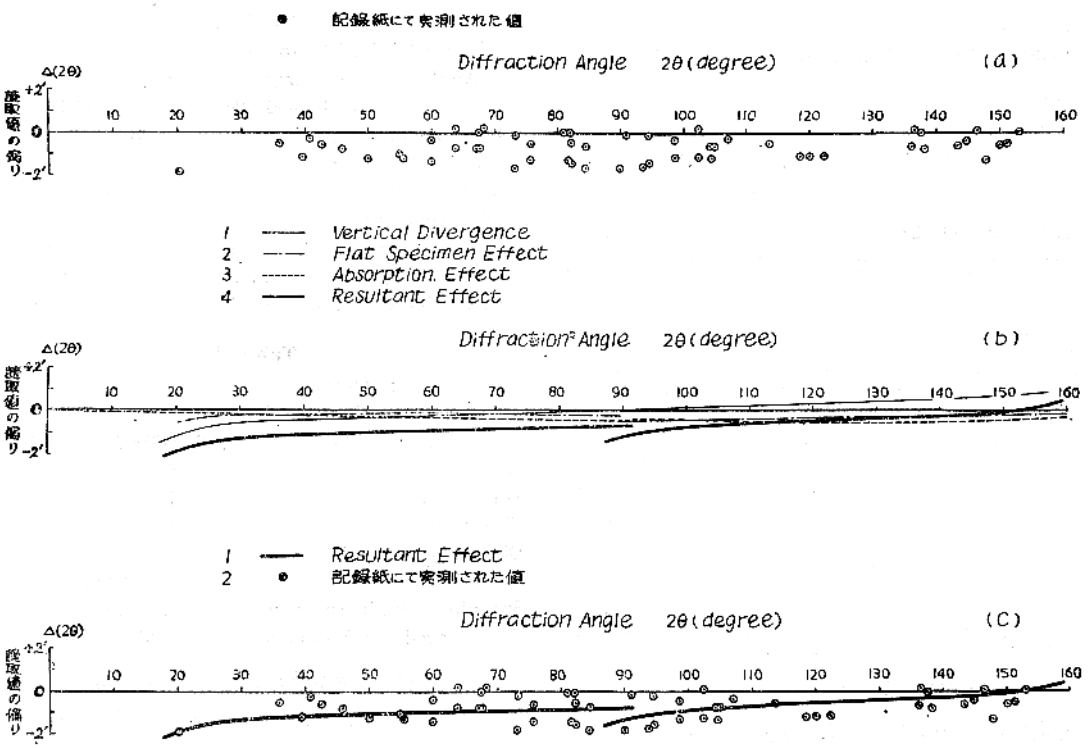


Fig. 3

$$\Delta(2\theta)=-\frac{\sin 2\theta}{4\mu L}$$

特に原子番号の小さい物質にいちじるしくおこる現象であるが，X線が試料の表面で回折されるばかりでなく，その深部に penetrate して回折される分もあるということが原因になる．

こゝでは，回折線の Profile には影響しても，その位置には影響しないような因子は勿論無視してある．それぞれの曲線および，これらを合成した曲線を Fig 3 (b) に示す．この値は Goniometer の misssetting, X線源，Slit 系および試料の調製などにより影響されるほか，Goniometer の工作精度に依存する．いま前者につき充分注意して実験を行えば，その影響はいま問題にしている効果に比して充分小さくすることができるということが確めてあるので，これは問題にする必要はない．

Fig. 3 (c) は，(b) の Resultant Curve の上に，(a) の Plots をのせたもので，両者のズレは ±1′ 以内におさまつている．

こゝに Plot のバラツキの原因としては，記録紙の伸び縮みのほかに，記録紙上の Pattern の線そのものゝ幅が約 0.4 mm，一方 Plot のバラツキは 1′ (0.23 mm) で，ほゞ Comparable であることから，回折線の位置の読取りの誤差が大きく影響していることは充分考えられる．これは Chart Speed を増すことによつて除かれる．結局この程度の測定条件でも，記録紙の読取り誤差の方が Goniometer から自動記録計に至るまでの総合誤差より大きいことがわかる．

3) Geiger Counter Tube (G.M.T.)

X線検出器としては近い将来 Scintillation Counter, Proportional Counter の使用が充分予測できるが，普通には窓に薄い Mica などを用いた軟X線専用の Geiger Counter Tube が使用されている．

G.E. では Multi-Chamber Proportional Counter, "Norelco" では1955年から附属品として，Scintillation Counter および Proportional Counter を発売している．その性能として伝えられるところでは，dead-time が 7μsec. で，見かけ上の counting-rate が 1.000c/s の場合直線性からの偏りが 0.7 %, 10,000 c/s の場合 G.M.T. の場合の 300 c/s～500 c/s のときに匹敵するにすぎないそうである[3]．

Hard X-ray (たとえば Mo, Ag などの特性X線) に能率よく使用される Kripton 入りの G.M.T. も広く利用されている．この場合，白色X線による back ground の増加はまぬがれないことになる．

"GEIGERFLEX" には只今和蘭 Philips 社と国産の TEN 製とが採用されているが，試作中の Scintillation

Counter および Proportional Counter が完成すれば，そのまゝで現在の装置に取付けて使用することができるようになつている．

Table 4 は TEN（国産）と Philips（外国製）の G.M.T. の性能を比較したものである．

Teble 4

		Philips (TYPE 18507)	TEN (GM 134)
作動電圧		Approx. 1650V	1200～1400V
Plateau Slope の範囲		400V	300V
Plateau Slope		0.05%/V	2%/100V
寿命		10^9Counts	10^9 Counts
最大計数量			10^5Counts/min
封入瓦斯		Argon+Bromium	Argon (Alcohol Quenched)
能率	Cr-ray	55%	60
	Co-ray	62	77
	Fe-ray	61	75
	Cu-ray	60	72
	Ag-ray		9
	Mo-ray	14	19
	Ni-ray	62	
Dead Times		110～200 μsec	100 μ sec
Window		Mica 2.2～3.2 mg/cm²	Mica 1.5～3 mg/cm²
Dimensions		Max. dia 25mm Max. Length 125mm	Cathode dia 15mm Overall Length 180mm

4) 電子回路

この装置に用いられる回路については，おびたゞしい数の報文[4]が出ており，詳しくはそれらを御参照いたゞくことにして，"GEIGERFLEX" の回路は，ひらたくいえば Norelco の回路にほゞ同じく，語弊をおそれなければ，それをさらに改良したものといえる．この回路は Scaler 回路も含めて3つの特許をもち，またいくつかの特許を申請している．今日までの経験に徴しても相当信頼度の高い回路である．なお電子管回路部は点検・調整・補修などの必要が生じた場合，電子工学の専門家でない多くの使用者にとつては，とかく面倒なことになりやすいので，そうした実際の使用上の便宜が綿密に考慮されている．たとえば，Plug-in System を回路全般にわたつて採用していること，回路内部に Checking Circuit を有していること，温度変化による抵抗値の変化を除去し，また高湿度にそなえて Silicon 処理が全面的に施されているなどである．

a) Counting Ratemeter 回路

X線強度の変化を直流電圧又は電流の変化になおして自動記録計を働らかせる Counting Ratemeter 回路には，その出力が直線的か，あるいは対数的かにより，それぞれ直線回路とか対数回路とか呼んでいる．対数回路の構成および直線回路との優劣の比較は文献[5]に詳しい．こゝで特徴的なことは，欧米各国製品のうち対数回路を使用しているのは G.E. のみで（これは真空管特性を利用している．）他はいずれも直線回路を用いている．しかし，Scintillation Counter 採用にともない対数回路も逐次ふえてくることゝ考えられる．"GEIGERFLEX" では直線回路を標準としているが，必要に応じて対数回路を取付けられるよう準備されている．

また，"GEIGERFLEX" の Scaler 回路に送り込まれた不規則なパルスをそこで Scale down してから Ratemeter 回路に入れる方式は，統計誤差が小さくなることで知られている[6]．

b) Fixed Count System などを含む Scaler 回路

Point by point measurements としての Fixed Count System および Fixed Time System は "Norelco" "GEIGERFLEX" などで採用している．Fixed Count System は回折線の強度，その位置および形状を正確に測定するためのものである．連続的に走査しながら記録紙上に自動記録する方式のものは，あとにもふれるように，走査速度，Counting Ratemeter による time lag（R.C. による）および自動記録計自身の不確かさなどにより，正しい値よりの偏りがおこる．Fixed Count System には所要の回折線角度に G.M.T. を停止させて，そのとき入射する回折線のX線量子を，Count 数を一定にして，("GEIGERFLEX" の場合ならば 1,000～256,000 Count 間で9段）その Count 数に達するまでの時間を計り，その逆数から強度を正確に知ることができる．Count 数を一定にすることから，統計誤差は一定となり且つ Count 数の選び方により，この値を必要な程度（電源の安定性，試料の粒度，G.M.T. の不確実さなどによる誤差の大きさを考えて）に小さくすることができる．このようなことを，小さな角度に刻んで，G.M.T. を逐次移動・停止させて測定するならば，回折線の正確な Profile をうることができる．

この方法の精度は，Count Register および計時装置に強く左右される．Norelco では Mechanical Register を使用している．"GEIGERFLEX" ではその機械的不安定さをきらつて，Philips E1T Decade Tube および特別に設計された計時装置（特許）を使用している．計時始動および停止装置は Count 切換スイッチ，Binary

Reset および E1T Reset と連動しているので，スタートの押ボタンを押すことによつて，簡単に Fixed Count System がくり返し行えるようになつている．計時装置部分中の時計は，電源を直流によつているため周波数の影響を受けることがない．時計の綜合精度はほゞ 0.5秒である．

Norelco などでは，比較的労力と時間を要するこの方法を自動的に行うための Counting Rate Computor を売出している．“GEIGERFLEX”にも附属することになつているので，その大要を次に御紹介する．

（i） 構　　成

(a) Counting Rate を Counting Time*(計数時間)に変え，最終的にはこれを自動記録計を作動させる電圧に変える部分．

(b) 自動階段的走査機構(Automatic Step Scanning Arrangement) 即ち Goniometer 及び自動記録計の記録紙の送りを，あらかじめ定めた量づつ定つた順序に従つて作動させる機構．

(c) Goniometer 及び自動記録計のこの目的のために考慮された歯車機構，及び (a), (b) と関連した継電器類．

(ii) 動作の概要

Counting Time から Counting Rate を測定する機構の原理は，オームの法則：$E=I\times R$ である．すなわち Counting Time はこの時間中に同期電動機によつて駆動された直線可変抵抗器 (Helipot) の摺動接触子の位置に比例した値の抵抗値に変換される．いま，この抵抗は一定の電池電圧に接続されているので，こゝに流れる電流は抵抗値に逆比例，すなわち Counting Time に逆比例する．Helipot に直列に接続された小抵抗にこの電流が流れることにより生じた電圧は自動記録計に送られ Counting Rate として記録される．(一定計数に達する時間は当然 Counting Rate に反比例するので，結局この電圧は Counting Rate に比例したものとなる．)

(iii) Counting Rate Computor による測定．(Fig. 4 参照)

(a) 必要な位置に G.M.T. を固定し，始動スイッチにより回路を作動させる．この時 Counting Rate Computor の Helipot 駆動作用同期電動機も同時に作動しはじめる．そして，あらかじめ選んだ Count 数に達すると10進法計数回路よりの出力が単衝撃 Multivibrator に加わりこれを動作させる．するとこの出力により停止用サイラトロンが働き Pulse Shaper の Esg が下り動作しなくなる．その結果，入力パルスは次の Binary Circuit には送られなくなり Count は停止する．また，この単衝撃 Multivibrator の出力は同時に Relay driver にも与えられ，一双の継電器を作動させる．

(b) こゝにおいて Counting Rate Computor は動作しはじめる．すなわち Counting Rate を記録紙上に記録し，次に Goniometer と自動記録計の記録紙の送りをあらかじめ定めた 1 step だけ駆動する．

(c) これらの動作が終ると Counting Rate Computor はそれ自身で自動的に動作前の状態に戻り次の信号に備える．このとき継電器は前と逆方向に動作し，停止用サイラトロンの動作を止める結果 Pulse Shaper の E_{sg} は上昇し再び Count が開始される．このようなことが次々に自動的にくりかえされ，各点同一統計誤差による測定が進められてゆくのである．

以上からわかるように，総ての動作が完全に自動化されている結果，Fixed Count で測定した場合に入つてくるおそれのある Personal および Accidental な誤差が除かれる利点がある．

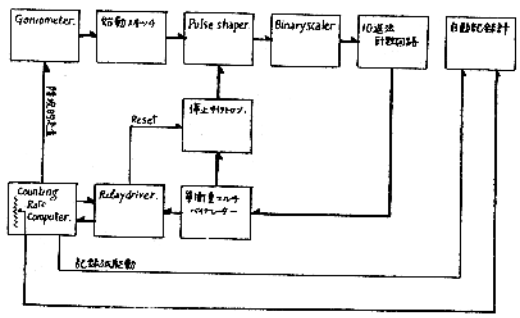


Fig. 4 Block Diagram

この方法はまた同時に，時間を一定にして，その受けた Count 数から強度を測るいわゆる Fixed Time System にして用いることもできる．この場合は，当然統計誤差は変動するわけであるが，この方法を用いて便利な場合もある．

5) 電子管式自動記録計

Norelco, Hilger & Watts は Brown 社製，G.E. は Speedomax，西独製品は Hartmann & Braun, “GEIGERFLEX” では国産品を使用している．Hartmann & Braun が記録紙幅 120mm および 250 mm の2種類ある以外は，いずれも記録紙幅は 250mm である．

本装置の構成部分のうち，外国品にくらべて多少遜色があると考えられているものゝ一つに自動記録計がある．以下の実験結果は，この点に関心をもたれる方に多少御参考になるかも知れない．

急激に変化する量を自動記録計に記録するとき，記録

* その測定に必要とする精度により，あらかじめ選んだ，ある一定の Count 数に達するまでの時間．

計のペン先がある程度以上の速さをもつことができないために，忠実な記録がのぞめなくなることがある．たとえば，Ratemeter の時定数より，記録計のペンの速さの方が記録の忠実さに影響を与えることが考えられる．X線回折では，一般にはそれ程小さい時定数で測定することはないが，可変時定数回路のようなものでは，統計的微変動を全域で一定にするためには，非常に小さい時定数まで必要になつてくる．このようなときには，ペンは入力に対して忠実に追従できず，あたかも時定数が大きくなつた場合に似た動きを示す．この効果は，ペンの動きうる最大の速さが干与していることは明らかである．ペンの運動に関係する量としては，駆動モーターのトルク，ペンの運動系の質量，摩擦抵抗などが考えられる．ペンがかなり長い距離を走るときは摩擦抵抗が，また割合短い距離を速い周期で振動的に動くときは質量が，強く影響するであろう．

このようにペンの運動は種々の因子が複雑に関係してくるので，単一の量でペンの運動についての性能を表現することは困難である．たとえば，一般に，ペンが零点と full scale との間を走るに要する時間でその性能を表わしているが，これは主として摩擦抵抗による影響を示す量とみることができる．一方，記録計に一定振幅の周期的入力を入れてその周期を変えてやれば，ペンの振幅が変ることが予想され，更にその変化は主に質量による影響によると考えて差支えないようである．

以上の見地にたつてH電機製作所記録計（E532N_2）とBrown 社記録計（Y135X18U-X-130）とのそれぞれの性能について実験してみた．

a) 零点と full scale との間を走るに要する時間については，それぞれのカタログには次のような数値が示されている．

H 電機製作所記録計：2.5sec/25cm

Brown 社記録計：　2sec/25cm

これに対しては簡単な測定を行つてみたところ，ほゞ上記の値に一致した実測値をうることができた．

b) "GEIGERFLFX" では，Ratemeter に 50/2^n c/sec (n=0～8)

のパルスを入れることが容易にできるので，そのときのRatemeter 出力の，ripple の振幅を記録紙から読取ることにより次のような実験を行つてみた．

Fig. 5 に示すような積分回路に単位時間当り n 箇のパルスが入つたとき，平均出力電圧 $\overline{V}$ は

$$\overline{V}=C_2ER_2n$$

で表わされることはよく知られている（Eは入力パルスの高さ）．実際には出力電圧は鋭く立ち上り，exponential に落ちる ripple を含んでいる．

出力電圧 $V(t)$ は平均しないまゝの形では

$$V(t)=\frac{C_1E}{C_2}\cdot\frac{1}{(1-e^{-1/nR_2C_2})}\cdot e^{-t/R_2C_2}$$

となる．こゝに t は一つのパルスが入つた瞬間の時刻を零とし，次のパルスが入るまでの時間を意味する．

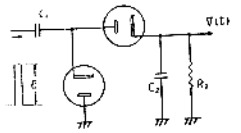


Fig. 5

"GEIGERFLEX" の Ratemeter に 25, 25/2, 25/4, …c/sec の入力を入れ，それぞれ記録計に記録させるとき，C_2 R_2 なる時定数はなるべく小さくしておく方が ripple の振幅が増して都合がよいので，この実験では時定数を 1sec に選んだ．このようにして得られた記録から ripple の振幅を読み，計算算値と比較すればよいわけである．実験はH電機製作所記録計に並列に Brown 社記録計を使用状態でつないだ．

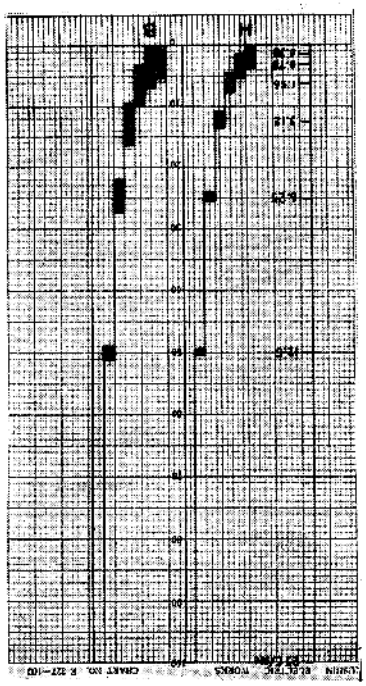


Fig. 6 (a)　記録紙上での比較

Fig. 6 (a) はそれぞれの記録計による記録で，Table 5 は計算値と実測値との比較，さらにそれを図上で比較したものが Fig. 6 (b) である．

ここに $\overline{V}$ は計算された指示の平均値，$V(0)$ および $V(n/1)$ は ripple の上端および下端の読みである．

この結果によれば，いずれの記録計もくり返しの速い入力に対しては，ペンが追従できなくなつていることを明らかに示している．また Brown 記録計は計算値より大きく振れていて，ペンの速さの大きさと制動の不足とを思わせる．

このようなペンの影響が，時定数で表現できると仮定（上，下限は共にこのような仮定に含めるのは不都合であるので省いてある）して，各部の ripple からペンの時

Table 5

n (c/sec)		25	25/2	25/4	25/8	25/16	25/32	25/64
計算値	$\overline{V}$	100	50	25	12.5	6.3	3.1	1.6
	$V(0)/V\left(\frac{1}{n}\right)$	102/98	52/48	27.1/23.1	14.6/10.6	8.5/4.5	5.5/1.5	4.2/0.3
実測値 $V(0)/V\left(\frac{1}{n}\right)$	H 電機	100/100	50.3/49.5	25.4/24.0	13.5/10.8	7.7/4.6	5.3/1.5	3.9/0.1
	Brown	100/100	51.1/48.9	27.3/22.0	16.5/9.4	9.9/3.1	7.0/0.2	5.3/−

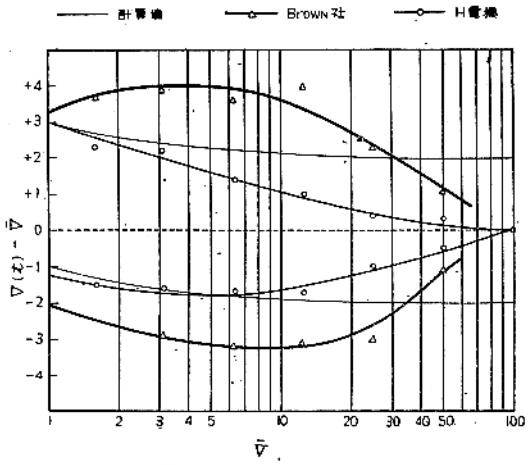


Fig. 6 (b)

Table 6

n (c/sec)	25/32	25/16	25/8
時定数 (sec)	0.3	0.5	1.0

定数を計算してみると，H電機製作所記録計では Table 6 のようになる．

以上のことから，一定時定数の普通の使用の場合，Ratemeter の time lag による時定数，Receiving Slit の幅，走査速度などの影響にくらべて，記録された回折線の位置・形状に与える影響が比較的小さいことがわかる．

6) X線強度一定装置

a) 入力電源自動安定装置

Geiger Counter によるX線回折装置では，その測定精度はX線強度の安定度にいちじるしく影響される．このことから，高精度でX線源の安定をはかることは必要不可欠のことゝなつてくる．

いま世界各国における同目的のものを比較すると，多少の相違を除けば，その性能* は大体同一水準にあるように考えられ，さらにその構成においても，応答速度と調整精度の点から，可飽和リアクターを電子管で制御する方式に限られているようである．これらはいずれも全入力電圧を安定化し，X線強度を一定にする装置であるが，このほかに全く異なつた方法として，Monitoring G.M.T. によるものがある**．これは回折X線を受けつゝ走査して行く G.M.T. のほかに Monitor 用として固定した G.M.T. およびこれに必要な電子回路を附属し，直接X線を受けさせ，その強度変化を検出し，前者によるものとの差を自動記録計の記録紙上に描かせるものである．

"GEIGERFLEX" では可飽和リアクターを使用し，且つその制御には電子管を廃し磁気増幅器を採用している．これは最近の特殊磁気材料の急激な発達と共に生まれ出たものであつて，特に寿命が半永久的で，安定した大きな増幅度が得られるなどの点が，在来の装置と異なつた特長である．やがて近い将来には，諸外国においても磁気増幅器が全面的に採用されるようになると思われる．

b) 管電流安定装置

X線源の入力電圧を高精度で一定にしても，種々な原因から，わずかではあるがX線強度が変動する．そこで Fixed Count System などによる超精密測定が行われるようになつてから，X線強度に対しさらに高度の安定度がのぞまれるようになつた．この要求にこたえるため，各社では既にX線装置に組込まれた形式，あるいは附属品としての形で管電流安定装置を製作している．これは管電流の変動を直接検出し，その検出量に従つてX線管球の繊条電圧を制御し，X線強度をさらに高度の段階で安定させるものである．この構成をみると，前述の理由から，現状では各社共可飽和リアクターまたは直列変成器を電子管で制御する方式を採用していて，その性能なども大体同じような値が発表されている．"GEIGERFLEX" では，こゝでも電子管をやめ，磁気増幅器を採用することにより保守の手間を省き，装置の信頼性を増し

* 大体を示せば，入力±10%の変化に対して出力±0.1%（但しこれは入力の電圧のみが変る場合であつて，一般の場合すなわち負荷量・電源周波数・負荷力率なども同時に変るときには±0.25%となつている）．

** たとえばHilger & Watts 製品

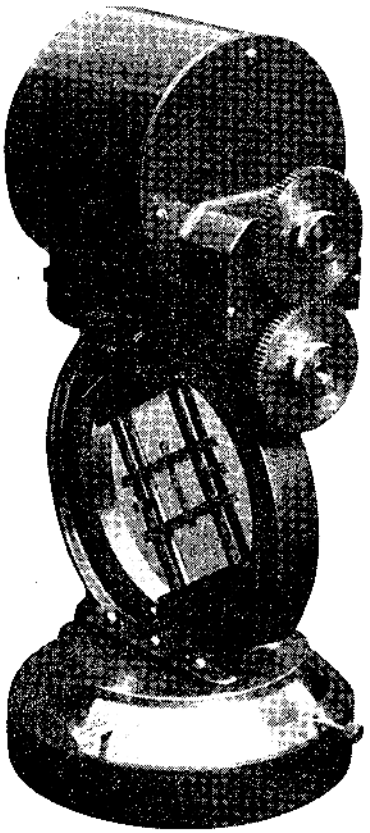


Photo 8　繊維試料台

ている．

7)　その他の附属装置

試料を高温または低温に保持しながら測定できることのできる附属装置，繊維試料を原型のまま，あるいは張力や熱を加えたりまたは膨潤させたりすることのできる繊維試料台，極点図形を描かせたり，または試料の Preferred Orientation を防ぐための試料回転装置および螢光分析装置などを附属することができるようになつている．("GEIGERFLEX")

高温での使用例および螢光分析装置についての概要は，後項においてあらためてふれることにする．Photo. 8 は繊維試料台で，中心にみえるのは張力を加える機構である．

IV.　使用法とその実例

本装置の能力を十分に発揮させるためには，その使用法が極めて重要なこととなる．今までにも再々ふれたように，Klug Alexander[7] および U.W. ARNDT[8] らによる極めて優れた参考書があるので，それを御覧いただきたい．使用上起りうべき誤差の詳細にわたつても記載されている．しかし実際的な面で御参考になると思われる二，三の点について次にのべる．なお，Fig. 7 (a)(b)(c) は "GEIGERFLEX" (Quartz), XRD-3 (Quartz), Kristalloflex (Pb) による記録例である．

1. Fixed Count System

当初は写真法に比してより便利なものを，とののぞみから出発した Geiger Counter を用いたこの装置は，現代ではもはや写真法装置の改良されたもの，という表現ではいいあらわせない別のものとして成長している．記録紙上に記録する Strip Chart Recording は，従来の写真法をより便利に，より精度を高めたものといつてよいであろう．しかし限りのない使用者の要求は，この方法のもつ精度の限界を超えてきている．この方法の実験精度は統計誤差によつて制限されると思われがちであるが，そのように考えることはあまりにも楽観主義に過ぎる，と U.W. ARNDT[4] は述べている．たとえばその一例としては，容易に想像されるように，記録計および記録紙自身の有するいくつかの原因により，回折線記録の完全な再現性をのぞむことはできないからである．つまりこのことを別のことばでいえば，記録紙に記録する場

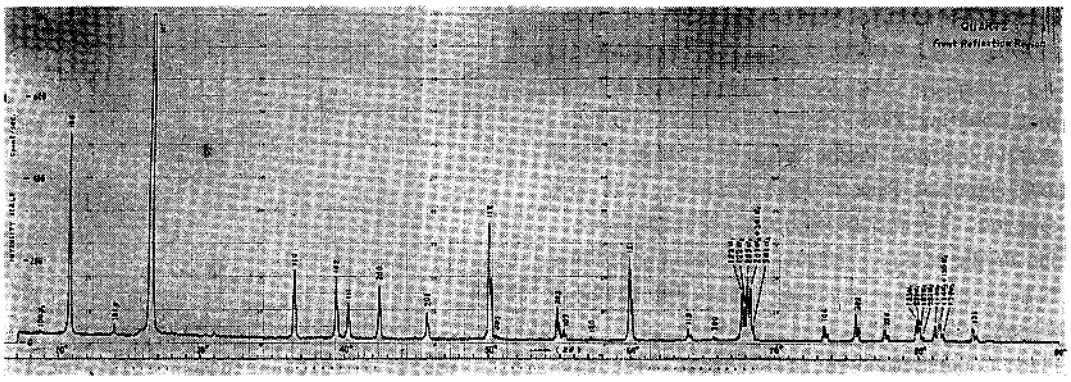


Fig. 7　(a)

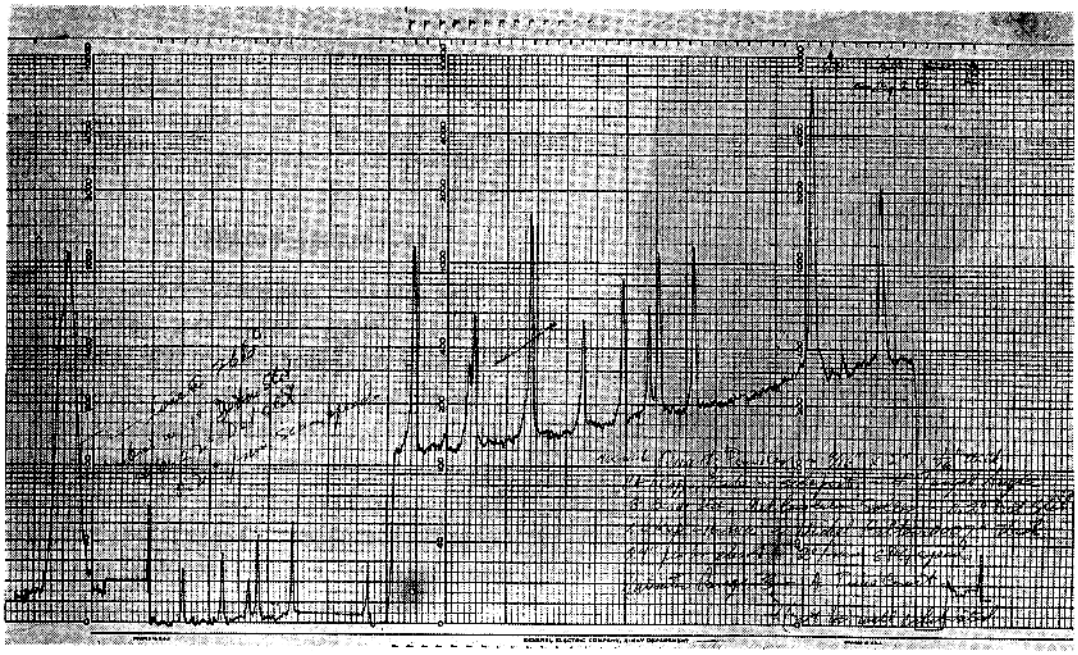


Fig. 7 (b)

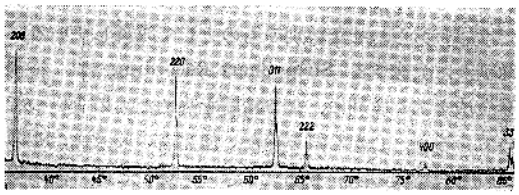


Fig. 7 (c)

合，その回折線の精度は時定数には関係せず，関係するものはただ記録中に検出されるX線量子の総量であり，さらにことばを変えると，走査速度と G.M.T. の前の Receiving Slit の開きとに一義的に依存するということである．連続的に走査する場合，回折線の形状は多かれすくなかれある乱れを生ずる．この乱れは，一つには Receiving Slit の開きに関係し，一つには Ratemeter の出力の，入力よりの遅れに関係する．後者は時定数 (R.C) とほぼ同様であつて，この time lag の効果は明らかに Counting Rate の変化率が高ければ高いほど，走査された回折線の Profile を乱れさすのである．回折線の乱れは同時に Peak の変動をもたらす．Peak の高さの減少は，また回折線の幅の増加となつて現われる．(Line Profile は走査の方向がいずれかによつて形が変りうる．) このことについては，後節の Fig. 12 にその実験結果が示されている．

Fixed Count System は，前述の Strip Chart Recording の場合におこる偏りの原因，すなわち G.M.T. を連続的に走査するために生ずる Line Profile の乱れを除去し，統計誤差を一定することができるものである．

統計誤差は最初に指定する Count 数によつて決まる．

Fig. 8 は Quartz の5重線の．Fixed Count System による記録で，G.M.T. を2分刻みに移動させたものである．測定条件は

Cu-ray, Ni Filtered

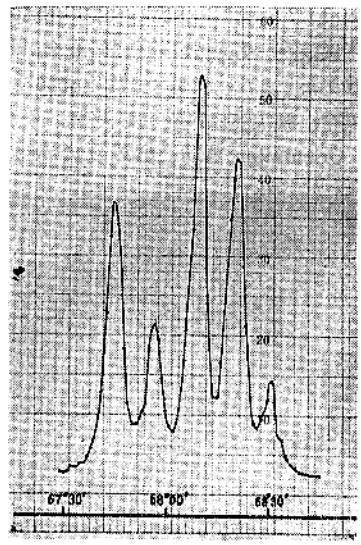


Fig. 8 Fixed Count System による記録の例 ("GEIGERFLEX")

40KVP, 20mA	
Glancing	: 3°
Divergence Slit	: 1°
Receiving Slit	: 1°, 0.1mm
Vertical Angular Aperture	: 2.5°
Total Count	16,000
Probable Error	0.53%

回折線の強度とは，実用上 Peak の高さを指していうことが多いのであるが，Profile 内の面積をもつて表わすのが，より正確な筈である．Fixed Count System を利用すればこのことは容易に行われる．回折線の立上りのはじめにこの機構をスタートさせ，Background に達するまでの Count 数を求め，これから Background を差引けばよいので，適正な測定条件の範囲では，Line Profile の乱れの影響はきわめてすくない．

2. Counting Loss

G.M.T. が一度作動をはじめてから，次のX線が入つてきても作動する用意ができるまでの時間を普通 Dead Time とよんでいる．この Dead Time 中には，X線が入つてきても，Count することができず，これが G.M.T. の数え落し，すなわち Counting Loss となる．普通の軟X線用 G.M.T. では，Dead Time は 150～300μsec くらいの程度とみて差支えない．

毎秒の Count 数を N_1，G.M.T. に実際に入つてくるX線量子の数を N_0，G.M.T. の Dead Time を τ とすれば，これらの間には次の関係がある．

$$N_1=\frac{N_0}{1+\tau N_0} \quad \cdots\cdots(1)$$

Counting Loss を ΔN_1 とすれば

$$\Delta N_1=N_0-N_1$$

$$=N_0\left(1-\frac{1}{1+\tau N_0}\right)\fallingdotseq\tau N_0^2 \quad \cdots\cdots(2)$$

$$N_1=N_0(1-\tau N_0) \quad \cdots\cdots(3)$$

(3)の方程式を解き，N/N_0 を縦軸に，N_1 を横軸にとれば，Counting Loss を補正するグラフができる (Fig. 9)．普通 Geiger Counter を使用して Fig. 9 の補正が有効な場合は，Counting Loss が 10% 内外のときであるから，30%以上の補正を要するような場合は，このグラフを用いることができない．

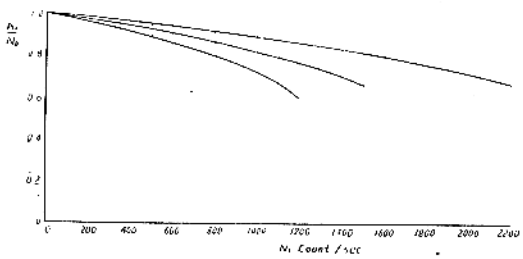


Fig. 9

前項の Fixed Count System の場合，Counting Loss に関係のあるような大きな Count 数で，たとえば Scale down して Fixed Count することは，誤差を生ずる原因になることが以上からわかる．

3. G.M.T. の Dead Time の測定法

G.M.T. の Dead Time は，X線量子が偏つて入射してくる関係上，実際に発表されている値より大きいのが普通である．簡単で実施しやすく，一応の目安をつけるのに便利な測定方法に次のようなものがある．

Goniometer に標準の試料を装着し，G.M.T. を既知の Peak の角度に合わせ，X線管電圧を一定にして管電流（変圧器の Regulation の関係から，電流値はなるべく小さくとる）を直線的に増加させて，Fixed Count System を利用して，毎秒の Counnt 数を記録する．そしてこの曲線を利用して Dead Time を算出できる*．Table 7 は測定値，Fig. 10 はその関係曲線である．（なお

Table 7

管電流 (mA)	Total Count に達するまでの時間 (min)	Count/sec
1.00	3.67	581
1.25	3.11	686
1.50	2.73	782
1.75	2.42	885
2.00	2.22	962
2.25	1.98	1078
2.50	1.86	1146
2.75	1.78	1190

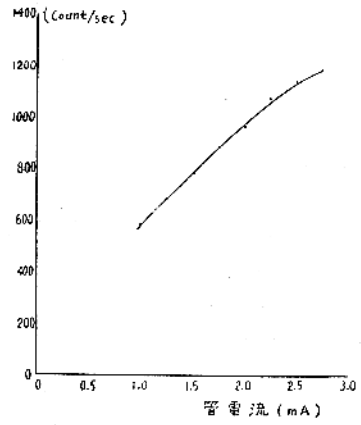


Fig. 10 Table 7 による関係曲線

* 装置自身の整流方式，管球電圧，使用X線の波長などに関係するので試験したときと同一条件で使用する場合にだけ意味がある．

Fixed Count System での Total Count を 128.000 Counts とした.)

(3)式を用いると容易に Dead Time は計算できる.

いま

I_1mA のとき N_{01}, N_1

I_2mA のとき N_{02}, N_2

とすると

$$N_{01}=I_1 \quad \cdots\cdots(4)$$

$$N_{02}=I_2$$

$$N_1=N_{01}(1-\tau N_{01}) \quad \cdots\cdots(5)$$

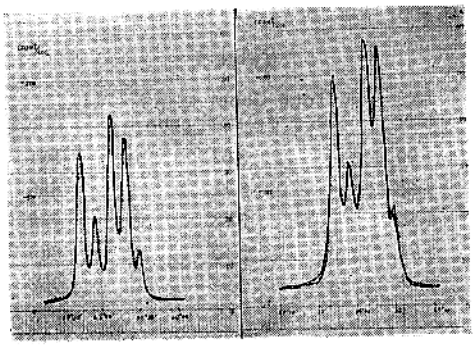
$$N_2=N_{02}(1-\tau N_{02}) \quad \cdots\cdots(6)$$

故に τ は

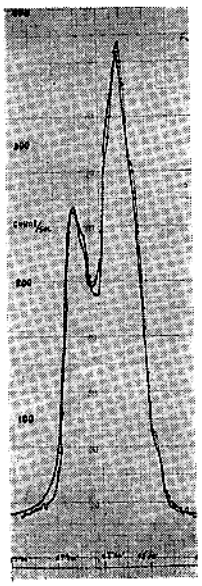
$$\tau=\frac{I_1I_2(I_1N_2-I_2N_1)(I_1-I_2)}{(I_1^2N_2-I_2^2N_1)^2} \quad \cdots\cdots(7)$$

I_1=1mA, I_2=2mA

グラフより N_1=570 Count/sec, N_2=992Count/sec を代入すれば



(a) (b)



(c)

Fig. 11

(a) Scanning Speed 1°/min
Time Const. 1
Receiving Slit 0.2m/m

(b) Time Const. 2
Receiv. Slit. 0.4m/m

(c) Time Const. 4
Receiv. Slit. 0.8m/m

Table 8

Scanning Speed (°/min)	Receiving Slit (mm)	Time Width (sec)	Time Const. (sec)
4	0.8	3.6	1.8
	0.4	1.8	0.9
	0.2	0.9	0.45
	0.1	0.45	0.225
2	0.8	7.2	3.6
	0.4	3.6	1.8
	0.2	1.8	0.9
	0.1	0.9	0.45
1	0.8	14.4	7.2
	0.4	7.2	3.6
	0.2	3.6	1.8
	0.1	1.8	0.9
½	0.8	28.8	14.4
	0.4	14.4	7.2
	0.2	7.2	3.6
	0.1	3.6	1.8
¼	0.8	57.6	28.8
	0.4	28.8	14.4
	0.2	14.4	7.2
	0.1	7.2	3.6
⅛	0.8	115.2	57.6
	0.4	57.6	28.8
	0.2	28.8	14.4
	0.1	14.4	7.2
1/16	0.8	230.4	115.2
	0.4	115.2	57.6
	0.2	57.6	28.8
	0.1	28.8	14.4
1/32	0.8	460.8	230.4
	0.4	230.4	115.2
	0.2	115.2	57.6
	0.1	57.6	28.8

$$\tau=178\times10^{-6}(\text{sec})$$

すなわちこの実験に使用された G.M.T. の Dead Time は 178μsec であることがわかる.

4. Goniometer の Slit 系の撰択について

精度の高い記録を迅速に得たいときは, 特に Slit 系の撰択に留意しなければならない.

いま Klug Alexander[7] にならい Time Width を考えると, これは次のように表わすことができる. Receiving Slit を degree で, また Scanning Speed を degree/min でそれぞれ表わせば

$$\text{Time Width}=\frac{\text{Receiving Slit}}{\text{Scanning Speed}}\times60(\text{sec})\cdots(1)$$

Time Width と Time Constant との間には次の関係式がある.

$$\text{Time Width}\geqq2\times(\text{Time Constant})\cdots(2)$$

(1)(2)より "GEIGERFLEX" の Slit 系について表を作ってみると Table 8 のようになる.

Time Constant は最大値であるから, この値より小さいものをえらんで用いる.

表をもつと簡単な関係式に帰納すると

$$\frac{\text{Time Const}\times\text{Scanning Speed}}{\text{Receiving Slit}}=C\ (\text{常数})$$

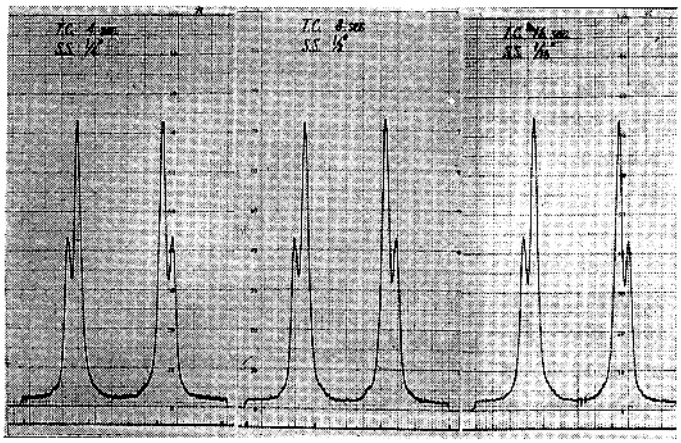
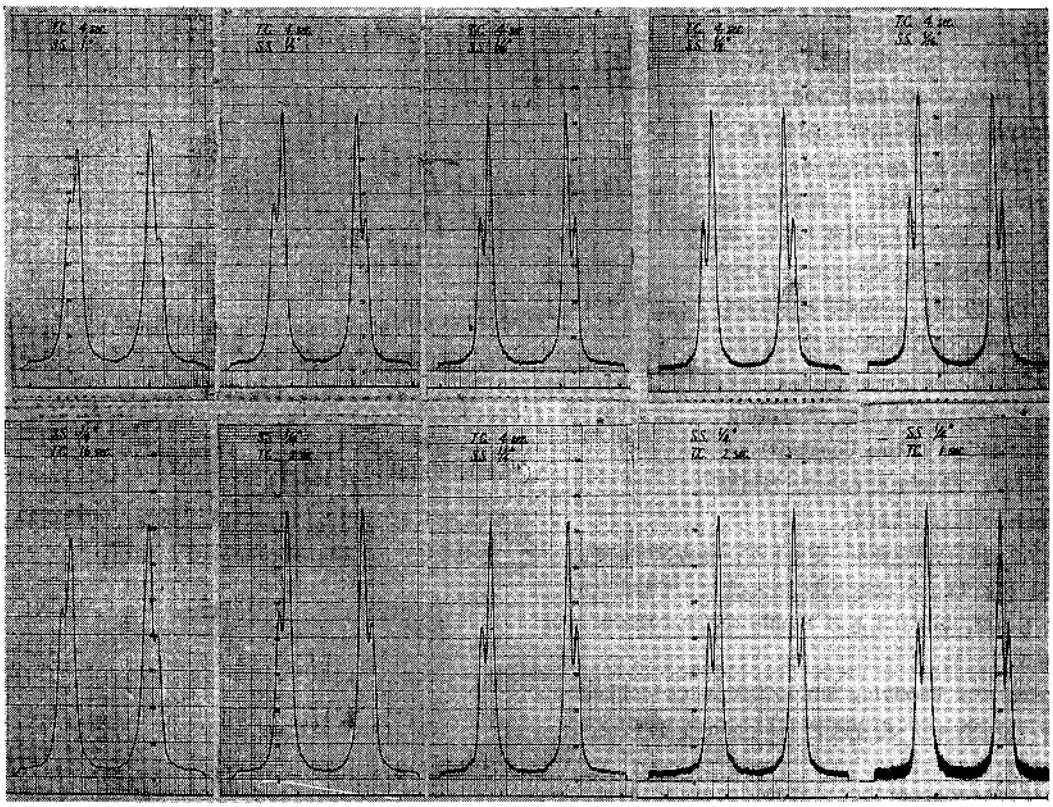


Fig. 12

(a)



(b)

(c)

Fig. 12 は時定数（T.C）と走査速度（S.S.）との関係を求めたもので，他の条件は一定にしてある．

Silicon（311）の回折線
40KVP 20mA Ni filtered Cu-Ray
Scale Factor 32, Receiving Slit Width 0.2m/m

Fig. 12 (a)：T.C×S.S=Const. とし T.C, S.S をそれぞれ変えたもの，この範囲では Profile の乱れはおこらない．

Fig. 12 (b)：T.C=4sec=Const. とし S.S を1°，½°，¼°，⅛°，1/16° と変えたもの．

Fig. 12 (c)：S.S＝1/4°＝Const. とし T.C を 1 sec, 2 sec, 4 sec, 8sec, 16sec と変えたもの．

Fig. 12 (b), (c) 共走査方向を左右に逆転して対称的に記録してあり，両者の Profile が異なつておれば乱れていることになる．中央をはさんで左側では T.C, S.S の影響が同じように現われ，右側では殆んど現われない，

"GEIGERFLEX" では C の値を実験的に求めると，$C=5\sim10$ となる*.

Fig. 11 (a), Fig. 11 (b), Fig. 11 (c) は Fixed Count System により得られた結果と，上式より決定された条件により走査した結果との比較で，いずれも Quartz の5重線を記録したものである．図中 dot を結んだ線が Fixed Count System で得られたもの，連続した線が後者により得られたもので，極めてよい一致を示している．なお Fig. 11 (c) は Receiving Slit の開きが大きいため，5重線が2つにしか分離されていない．

5．走査速度と時定数の関係

本文中のいくつかの箇所でふれているように，Strip Chart Recording の場合は，Profile の乱れが生ずるわけであるが，なるべく正確に描かすためには，前項の Slit などのほかに，走査速度と時定数を正しく選ぶことが必要となる．その関係を実際に記録したものによつて示すと，Fig. 12 は，走査速度と時定数を除いて，他はいずれも同じ条件で記録したものである．

Fig. 12 (a) は走査速度 (Scanning Speed) と時定数 (Time Constant) との積を一定にして記録したもので，ほぼ同じ Profile が得られている．

Fig. 12 (b) は時定数を一定にして，走査速度を変えたもの，Fig. 12 (c) は走査速度を一定にして時定数を変えたもので，いずれもその Profile の乱れの様子がよくわかる．

Norelco では Receiving Slit の開きが 0.1～0.15 mm の場合，時定数4秒・走査速度 1/4°/min を標準として推奨している．

6．高温記録の例

写真法における高温カメラと同様，本装置によつても試料を高温に保つて測定することができる．この場合写真法と異なり，高温炉を設置する空間が広いので，その点は有利であるが，反面，試料へのX線の入射，反射角度が刻々移動するので，たとえば真空式のものを考えた場合，適当な窓材を選ぶことにひとつの困難がある．

Fig. 13 (a) (b) は Cristobarite を常温および高温で

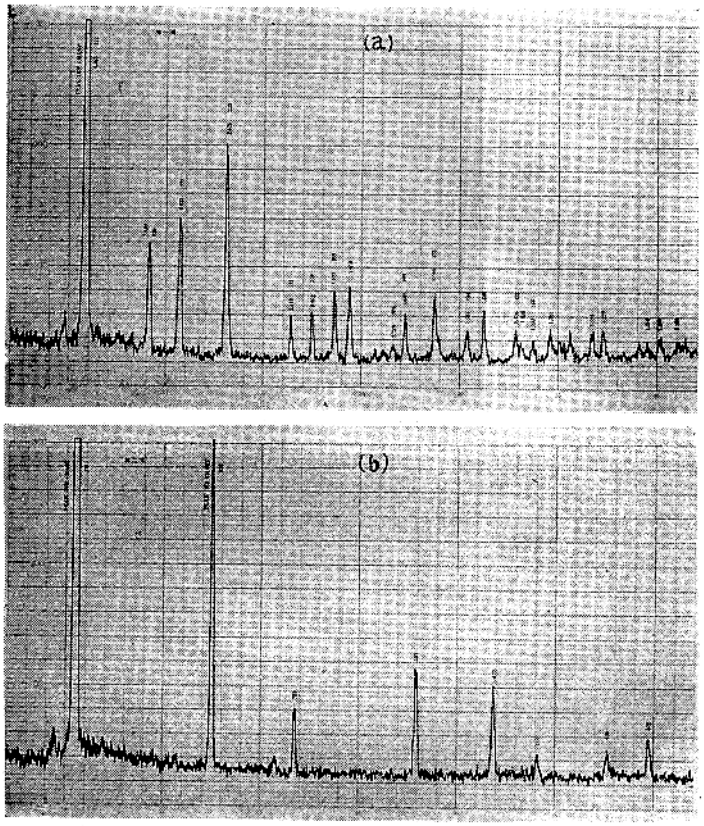


Fig. 13 高温記録の例 {(a) 常温 Tetragonal (b) 635°C, F.C.C. (a_0=7.115Å) (Ni/Cu 25KVP,8mA) ("GEIGERFLEX" による)

自動記録したもので，α, β の格子変態 (Tetragonal $\overset{290°C}{\rightleftarrows}$ F.C.C.) が明瞭に現われている．

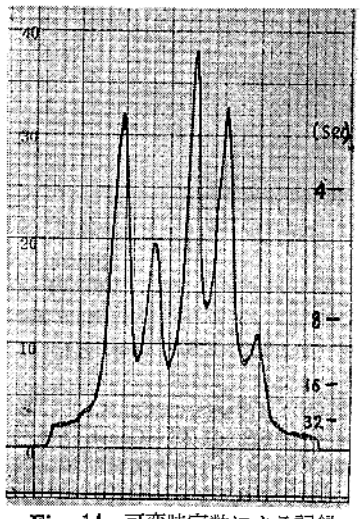


Fig. 14 可変時定数による記録

* この詳細については第3回応用物理学関係連合講演会において発表．

（附1）　可変時定数と一定時定数との比較

"GEIGERFLEX" に可変時定数装置を附属させて欲しい，と希望される使用者の向きもあるので（Fig. 14 は "GEIGERFLEX" による記録例），御参考までに一定時定数との比較を試みてみよう．

1．統計誤差について

可変時定数については，統計誤差 $\varepsilon=\frac{0.675}{\sqrt{2n\tau}}$（ここに n は Count 数，τ は時定数）を一定になるよう n と τ との関係を定めたもので，常に同じ精度の記録を描かすことができる．つまり一定時定数すなわち τ=Const. の場合に比し，より高い精度で連続自動記録ができるといわれているようである．しかしこの場合の統計誤差は，連続して自動記録するために生ずる Ratemeter の time lag（後にあらためてふれる），X線強度，Counter 装置その他の不安定，試料調整の不確実さなどからおこる誤差に比較し，さして問題になる程の大きさでないことは，既にいくつかの報告[4)7)9)]もある．

しかし，以上のようなことがなく，統計誤差が連続自動記録の場合の測定誤差を最終的に決めるような比重をもつている，と仮定してみたとき，やはり可変時定数装置によつて測定精度を高めうるであろうか，そのことを実際に即して検討してみよう．

G.M.T. に入射したある Count 数 n によつて l なる高さを有する記録紙上に描かれた回折線を考えると，可変時定数の場合統計誤差 ε_v はどこででも一定であるから，この場合は統計誤差の大きさは $2\varepsilon_v l$ で表わすことができる．一定時定数では，任意に選んだ時定数 τ は，可変時定数と異なり，Count 数 n によつて変化しないから，統計誤差 ε_f は n の函数となり，n の大きいところでは減少する．従つて統計誤差の大きさは $2\varepsilon_f l$ で表わすことができるが，その大きさは高さ l に逆比例する．なお，Background の統計誤差の大きさは，いずれの場合にも後述の計算によつて，ほぼ記録線幅に等しいかあるいはそれ以下であり，読取り誤差中に含まれると思われるので，問題を簡単にするためにこれを省略する．

以上のことは，結局，実際測定する場合の種々の条件によつて左右されるので，その測定条件について考えてみよう．

記録紙幅は通例 25 cm, G.M.T. が 1000Counts/sec を受けたとき，記録ペンが full scale 動くものとする．Background の Count 数は 20 Counts/sec とする（通例の測定では 20 Counts 前後）．さて，この Background のときの時定数について考えると，可変時定数では，時定数だけを考えるならば，なるべく大きくする方が統計誤差を小さくするわけであるが，一方あとに述べるように走査速度との関係，時定数の可変の範囲，自動記録計自身の有する time lag その他から制限を受ける．しかし，10～40秒の間に含まれると考えて差支えあるまい．一定時定数では一般によく使われる4秒という値を用いることにする．この場合可変時定数の統計誤差は，40秒のときはおよそ1.7%，10秒のときはおよそ3.4%，また一定時定数では Background において約5.4%である．

以上の条件により，回折線の Peak の高さを記録紙上で読取る場合の統計誤差の変化を Fig. 15 に示す．縦軸は Count 数と記録紙上の Peak の高さ，横軸は統計誤差の大きさ，直線1，2は可変時定数で10秒および40秒の場合，曲線3は一定時定数で4秒の場合である．

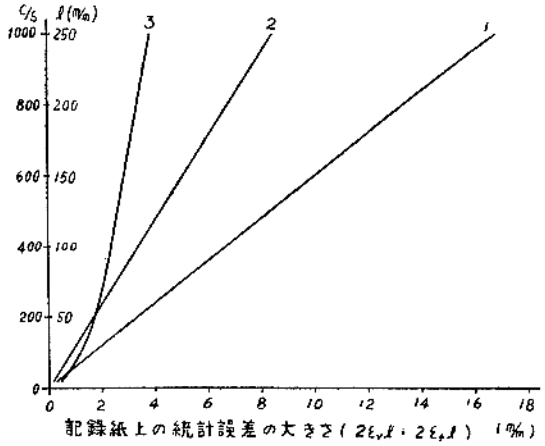


Fig. 15

グラフからも明らかなように，Peak の高さが増せば増すほど，統計誤差の大きさは，一定時定数にくらべて可変時定数の方がはるかに大きいのである．もつとも，Count 数が少ないところでは，可変時定数の方が統計誤差が少なく現われている．

2．回折線の Profile に及ぼす影響について

別項においてもふれたごとく，回折線の Profile は，Receiving Slit が決まつた開きをもつている場合に，走査速度（Scanning Speed）と Ratemeter の time lag を表わす時定数とは，ある範囲で決まつた関係がある．いいかえると，走査速度と時定数が一定の関係を満足する場合に比較的正しい Profile が得られる．たとえば，両者の不適当な関係のために乱れていた Profile は，以上の条件を満足するようになると，急速に本来の姿にもどり，それ以上走査速度・時定数を減少させても，殆んど変化しないことが，Fig. 12 によつても明らかである．

以上は一定時定数の場合で，可変時定数の場合は

Profile を描くとき時定数が減少する．いまそのことにより，Profile が多少改善されると考えても，そのためにはつきりと生ずる統計誤差の増大を考えあわせれば，その効果は疑問といわなくてはならない．

なお，走査速度との関係については次項において述べる．

3．弱い回折線の判別力は増大するか

可変時定数においては，弱い回折線の判別力が増すということがいわれているが，Background の近傍の微小突起では時定数が大きく，このことは統計誤差を小さくする反面，回折線の突起をならす力が大きいということにもなる．また前項に述べたように，微小突起のProfileをそのまま描かすには，走査速度が小さくなければならない．つまり前項に述べた時定数と走査速度との間に一定の関係があるということから，Background は非常に遅い速度で走査しなければならないが，通常行われているのはこの逆で，Background は速く走査されている．

なお，弱い回折線による微小突起を含む Background を一定時定数で走査する場合，さきほどの関係を満足するように走査速度と時定数を選ぶならば，比較的速い速度で走査して，しかも正しい Profile の回折線を検出しうるのである（走査速度は，測定時間を短かくしたいという実際的な立場から当然制限を受ける）．

4．可変時定数と Fixed Count System

Strip Chart Recording による測定は，連続的に自動記録するということが基本で，しかもそのことが同時に精度に必然的に制約を与えるのである．従つて停止しておいてそのときの Count 数を計測し，それを段階的に積み上げて Profile を形成する Fixed Count System が，走査速度や時定数による誤差の影響を受けず，その精度がすぐれているのは当然である．また，強度測定の場合，一定の Count 数に達する時間を計つて，その値を求めるということから，統計誤差一定ということがはじめてその本来の意味を生じてくるのである．

以上簡単ながら，可変時定数と一定時定数の関係を検討したが，なお詳しくは別に発表* される筈である．

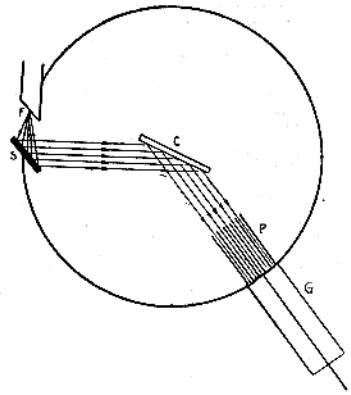


Fig. 16 螢光分析法におけるX線光学系（G.M.T. 以下は X-Ray Diffractometer の Block Diagram と同様）

（附2） X線螢光分析法

写真法によるX線螢光分析法は古くから行われていた[10]が，前述のX線回折法の場合と同様な理由で，ひろく利用されるにはいたらなかつた．

しかし Diffractometer の進歩にともない，同時に生産工程中における品質管理分析装置として，再認識されるにいたつた．

その原理は，読者諸賢のつとに御承知のところであるので，この分析方法の X 線光学系（Fig. 16）を掲載するに止める．

まえにもふれたように，殆んどの X-Ray Diffractometer は，同時に螢光分析も併用できるようになつている．その理由は，装置の構成部品中，一部を除いてはそのまま使用することができるからである．

使用されるX線管球は Norelco, G.E. "GEIGERFLEX" とも Machlett 製で，Siemens の Kristalloflex が AGW 3ö を用いている．

W 対陰極 Be 窓で，焦点が大きく，強度が大きいのが特長である．

* 第3回応用物理学関係連合講演会

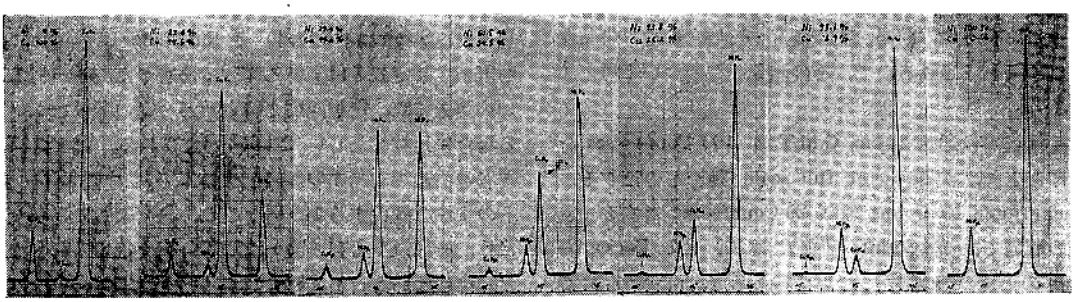


Fig. 17 螢光分析の一例（Ni-Cu合金）（"GEIGERFLEX" による）

Norelco, "GEIGERFLEX" の場合，分光用結晶は反射強度の大きい Al および LiF の単結晶を用いており，XRD-3 は自動的に Cauchois の集中法を満足するよう曲率を変化させることのできる Mica 結晶を用いていたが，XRD-5 においては LiF, NaCl および Quartz を用いているようである．

"GEIGERFLEX" では結晶の大きさは 25×76mm, Collimator は長さ 100 mm の平行板を 0.3 mm の間隔で重ね合わせてある．その断面積は 15×23mm, 試料の大きさは 20×30 mm 以上を必要とする．測定範囲は Z=22(Ti)～55(Cs) が一般的で，なお管電圧を高めたり，螢光X線の通路を真空にしたりまたは置換ガスを充填することにより，この範囲を拡げることができる．X線検出部は只今は G.M.T. を使用しているが，Scintillation Counter および Proportional Counter がそれぞれ予定されている．測定値の自動記録には直線回路のほか，対数回路も附属させることができ，また Fixed Count System が精度の高い定量に大いにその威力を発揮すると思われる．X線回折法と同様定性・定量が可能で，精度は測定対象が微量でも，試料の条件がよく，また適当な測定技術のもとでは 0.001% まで検出可能である．

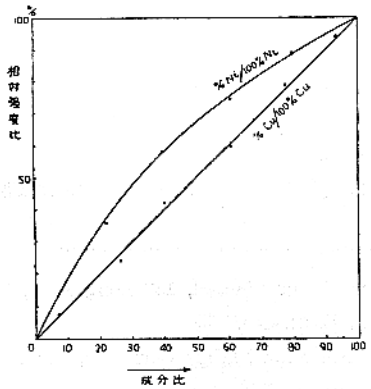


Fig. 18 較 正 曲 線

Fig. 17 は成分比の判明している二元合金を "GEIGERFLEX" によつて測定した一例である．この Data より較正曲線を作つたのが Fig. 18 で，横軸に成分の定量比，縦軸に相対強度比すなわち 100% Cu に対する% Cu および 100% Ni に対する% Ni の強度比がとつてある．Ni の曲線が直線でなく，上に凸になつているのは，Ni の示性X線が Cu のそれにくらべて長く，試料自身による吸収効果が大きいこともその一因である．

文　献

1) 久野久：科学，**24**，223 (1954)
高野幸雄，飯高洋一：鉱物雑誌，**2**，214 (1955)
2) D. Hanawalt: *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **10**, 457 (1938)
3) J. Tayler and W. Parrish: *R.S.I.* **26**,363 (1955)
4) H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson: *X-Ray Diffraction By Polycrystalline Materials*, の巻末文献集
5) E.H. Cooke-Yarborough and E.W. Pulsford: *Proc. Instn Elect. Engrs*, **98**, *Part* **II**, *p.* 196
6) L.J. Rainwater, C.S.Wu: *Nucleonics*, 1, 60 (1947)
7) K. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*
8) 前記 4) の *p.* 189.
9) C. Wainwright: *Brit. J. Appl. Phys.*, 2, 157 (1951)
10) G.v. Hevesy: *Chem. Anal. by X-Rays & Its Applications* (1933)

國際学会の予告

IUC の第4回総会

IUC (International Union of Crystallography) の Fourth General Assembly と International Congress は Canada の Montreal で1957年7月10日～17日に亘つて開催せられ，引続き18，19の両日には2つのシンポジウムが行はれることに決定した．その企画についての詳細は未だ発表せられていないが，従来の総会の場合と大差ないものと考へて差支えないであらう．

Conference on Current Problems in Crystal Physics

上記 IUC の第4回総会に先立つて，IUPAP（国際純粋応用物理学連合）と IUC の合同シンポジウムが7月上旬 Boston で開催せられる．その題目は次の通りである．

(a) Determination of thermal vibrations of solids by temperature-dffuse scattering.

(b) X-ray determination of the form factors of the outer electrons of atoms, with a view to determining nonspherical charge distribation.

(c) Neutron diffraction determination of the distribution of magnetic seattering in ferromagnetic metals & alloys and in anti-ferromagnetic substances.

(d) Determination of hydrogen positions in crystals by X-ray, electron, and neutron diffracton.

X線・電子線回折に関するシンポジウム

日本物理学会・日本結晶学会　共催

時　昭和31年11月23日～25日の内で2日間

所　大阪市立大学理工学部

主題　1)　X線結晶構造解析装置

2)　電子線回折による分子構造の解析

3)　電子回線折による結晶構造の解析

以上3つの主題のそれぞれに関係した諸問題について綜説および公募論文を中心として討論を行う計画があるので応募せられる方は下記世話人宛申込まれたい．但し応募論文が多数の場合はプログラム編成の都合で世話人が撰択することを綜承せられたいとのことである．

応募論文申込先

大阪市北区南扇町12

大阪市立大学理工学部　柿木二郎

締切期日　9月10日

（但し予稿は会の1ケ月前迄に上記宛送附のこと）

編集部で調べた範囲でX線デイフラクトメーターを製作販売している会社は次の通りである（ABC順）

Compagnie Générale de Radiologie, 50, Boulvard Galliéni, Issy-Les, Moulineaux (Seine), FRANCE.

General Electric, X-Ray Department, Milwaukee 1, Wis., U.S.A.

Hilger & Watts Ltd., 98 St. Paneras Way, London, N.W. 1, ENGLAND.

New Brunswick Scientific Company, New Brunswick, N.J., U.S.A.

Newton Victor Limited, 132 Long Acre, London, W. 2, ENGLAND.

North American Philips Company, Inc 750S. Fulton Avenue, Mt. Vernon, N.Y., U.S.A.

Rich. Seifert & Co., Röntgenwerke, Hamburg 13, Deutschland.

理学電機株式会社東京都千代田区神田台所町

株式会社島津製作所　京都市中京区河原町二条南

Solus-Schall Limited, 18 New Cavendish Street, London, W. 1., ENGLAND.

販売量が物語る すぐれた性能

わが社は，Geigerflex すなわち Geiger Counter を利用した X-Ray Diffractometer を，**本邦において最初に完成した光榮**をになうものであります。

その御納入数は，同種装置**國內全設置數の実に8割以上**に達しました。これこそ，Geigerflex の優秀性を無言のうちに証明している事実といえましょう。

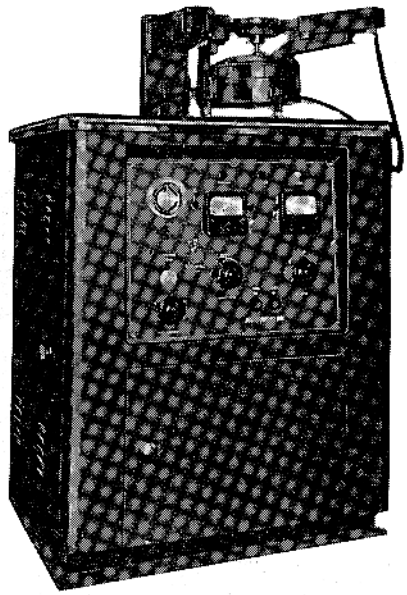
また，**流れ作業方式**による生産は，Geierflex の格価を低廉にすることに役立つております。

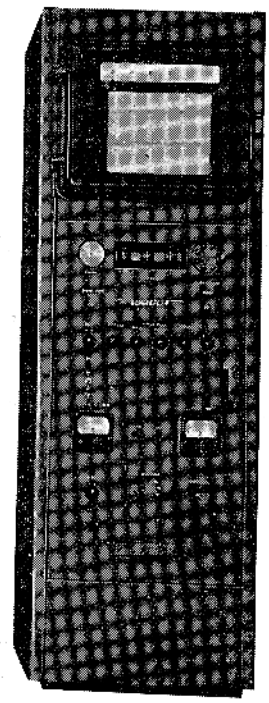
X-RAY DIFFRACTOMETER

Geigerflex

あらゆる御希望に適確に応ずる
組合せシステム

基準装置・追加装置および附属装置がそれぞれ数種ずつ用意されており，これらの適当な組合せにより，最高の精度を要求される研究用から，現場で使用される品質管理用にいたるまで，広汎な分野のいずれにも適確に合致いたします。



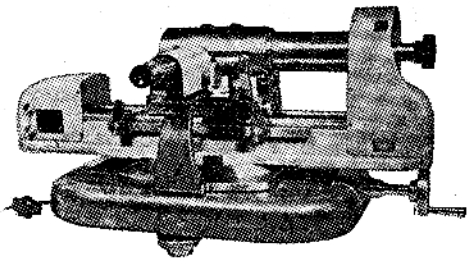


理学電機株式会社

本社・営業部　東京都千代田区神田台所町8
電話神田㉕代表9356～9

工場・技術部　東京都武蔵野市吉祥寺1624
電話武蔵野3157

N. V. NEDERLANDSCHE
INSTRUMENTENFABRIEK



WEISSENBERG INTEGRATING
GONIOMETER

NONIUS DELFT
QUADRUPLE
FOCUSING CAMERA
POWDER CAMERA
GUINIER CAMER

ENRAF
APPARATUS FOR X-RAY
DIFFRACTION

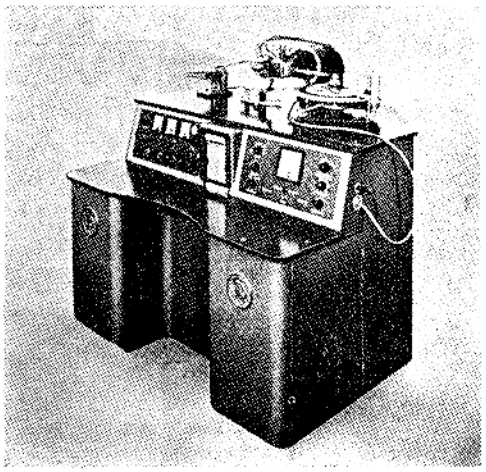
HILGER & WATTS LTD.
RECORDING
X-RAY DIFFRACTOMETER
MICRO FOCUS X-RAY UNIT
QUARTZ CRYSTAL X-RAY GONIOMETER

NORTH AMERICAN PHILIPS CO.
"NORELCO"

X-RAY DIFFRACTOMETER
X-RAY SPECTROGRAPH
for Fluorescent Analysis

日本総代理店
コロンビヤ貿易株式会社
東京都港区芝新桜田町四番地 (59)7206—8
大阪市西区土佐堀船町十七番地(44)3067—8

獨乙ザイフエルト社製
X線分折裝置
イゾデバイフレツクスII型
60KV/30mA



特 徴

1) X線発生裝置，測定器，記録裝置等を一器に纒めているので，極めて使用し易い.
2) ゴニオメーターカメラの徑50粍，回転速度毎分1/30, 1/10, 1/5, 1/31, 2度の六変速可能,
3) 各種カメラの完備（デバイ，ラウエ，繊維，真珠，ザウターシーボルト，反射等）
4) X線分光裝置並びに繊維用アタツチメントを上記ゴニオメーターに取付使用可能
5) 石英廻析裝置の併用可能
6) 微小点管球，モノクロメーター，ギニエ氏ダブルカメラの特殊附属品完備

型錄御請求次第急送致します.

ザイフエルト社，レントゲン工場 ペルトルド研究所放射能測定器日本総代球店

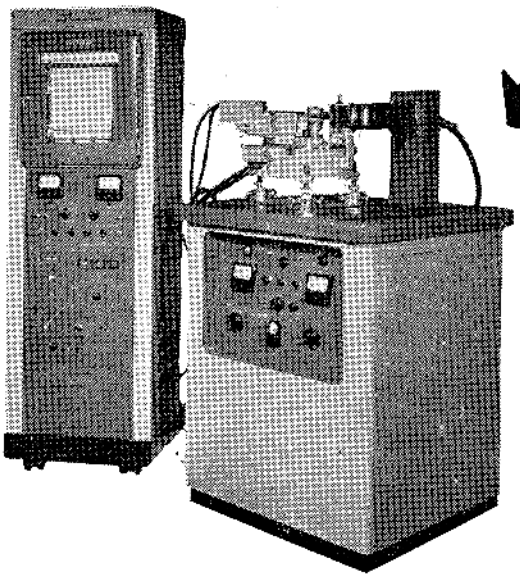
大阪市北区絹笠町
(大江ビル二階)
電話北34149一直通 6230—9

リッカーマン(日本)株式會社

東京都千代田区有楽町一ノ一
(日活国際会館)
千代田(27)9837, 9838

島津自動記録式分析X線装置

GX－I型



新製品

本機は外國製品でも未だ試みられていない對數記錄、可變時定數、送り速度制御の各裝置をそなえた獨創的な新製品です。

本機によつて始めて、完璧な記錄結果が得られ、また使用能率も著しく向上します。

● **對數記錄裝置** によつて、強い回折線がスケールアウトせず弱い回折線も明瞭に現われます。

● **可變時定數裝置** によつて確率誤差が一定になりバックグラウンドの凸凹が少くなり測定精度も上ります。

● **送り速度制御裝置** によつて、CM管の送り速度が連續的に自由に變化でき、從つて回折曲線の形狀が全く正確に記錄されます。

島津製作所

本社 京都市中京區河原町二條南

支店 東京・大阪・福岡・名古屋・廣島・札幌

昭和31年8月10日　印刷
昭和31年8月15日　発行

定価　1冊　150円　送料　10円

印刷者　小林積造
大阪市福島区亀甲町2丁目62

印刷所　日本印刷出版株式会社
大阪市北区中之島4丁目8
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. 9. No. 1 August 1956

X-Ray Diffractometers

Special Issue

Preface ..... Tokunosuké Watanabé .....(1)

On the Recording Techniques of Automatic X-Ray Spectrometer..... Koichi Tomura, Gunzi Shinoda .....(3)

Norelco X-Ray Diffractometer ..... Parrish, Hamcaher and Lowitzsch .....(13)

On the Instrumental Aspects of X-Ray Diffractometer ..... Yoshihiro Shimura .....(23)

Miscellaneous

Japanese National Committee for Crystallography .....(2)

Crystallographic Society of Japan .....(12)

Published by

The Group of X-ray Workers in Japan

(X-sen Kondankai)

c/o Faculty of Science, Osaka University

Nakanoshima, Osaka, Japan

for

Tah Crystallographic Society of Japan