

## X線と結晶構造に就きて

理學士 大澤 興<sup>與</sup> 美

本年二月十日の新聞紙上でX光線の發見者であるレンチェンは七十九歳の高齡で逝去した事が報ぜられて居る、彼が此の大發見をしたのは今より二十八年前で其の當時問題であつた陰極線の研究が生んだ賜物である、X線は普通の不透明の物質でもよく通過する事が出来ると云ふ性質が其の當時の不可思議な現象で學術的に興味を引いたと同時に其の應用が多くの人達に依りて考へられた、彼も其の内の一人でX線を醫學の方面に應用する事を試みた、此の應用は直ぐ現在の程度位までに進歩する事が出来たが物理的性質は此の進歩に比して殆んど不明のまゝであつた、然し是も多くの學者に依りて次第に解決せられて行つてどうしても太陽の光線と同じ種類の電氣と磁氣とを帯びた電波で非常な短波長のものとなければならぬと考へられ、多くの光學的性質が證明されて行つたが何故光の様に干渉と云ふ現象を示さぬかを説明する點で行詰つてしまつて居た、ラウエはX線の波長が礦物結晶を造る原子間の距離に略ぼ等しいものであらうと考へ又結晶が原子の規則正しい空間的配列即ち空間格子である事に思ひ及び閃亜鉛鑛の結晶を分光器と看做して干渉の寫眞を撮つた處が立派に彼が計算した理論と一致したものを得る事が出来た、是が有名なるラウエ斑点で一九一二年の事であつた、此の重用なる實驗の證明に依りてX線も普通の光の如く干渉をする事が判つた、此の實驗が導火線と成つてX線が結晶學の方面に

廣く利用される様になりやがて其の方法が改良されて簡便に取扱はれ應用の範圍が更に擴大されて行つた、そして今は物質の原子的構造を見る唯一の顯微鏡となつて居る、我々はラウエの斑点より其の物質の構造を推定する事が出来る、即ち其の斑点は物質を構成して居る原子の配列に依りて定つて出てくる、故に熱を加へたり引き延したりした材料より撮つた斑点が初めのと異なる時には加熱したり引き延ばしたりした事に依りて原子の配列が違つたと推測する事が出来る、例へば鐵に $\alpha$ と $\beta$ との別があるが要するに各々に於て異つた原子の配列を持つて居るからである、又錫にも二種あるが是も原子の並び方が違ふからである、斯様に原子の並び方で其の性質が違つて来る、故に原子の並び方を知ると云ふ事は物質的性質を知る上には是非とも必要なものである、従つてX線の何物であるか又は結晶構造と云ふ事はどうかと云ふ事を知るには豫備智識が必要でなければならぬ、最近歐米の冶金學者が盛んにX線の精密研究を試みる様に成つたが、大いに我國でも是を學ばなければならぬと思ふ、此の意味で左に大體を紹介し以てX線の精密研究への導火線ともなり又其の研究の一助ともなれば多大の幸福であると思ふ。

### 一、X線

我々は光學的現象に依りて物質の表はす色や物體の存在及其等の變化を認識して居る、然らば光とは何ぞ、少し歴史的

に記載して見やう。一六六六年ニウトンは初めて太陽の光線  
をプリズムで分解して光線が七色より成る事を明かにした、  
之が分光學の濫觴をなした、然し光の本性に就いての彼の考  
へは誤つて居た、彼は光は高速度で直線的に飛んで來る微粒  
より成ると考へた、彼と同時代のハイゲンズは光は空間を充  
して居る或る稀薄な物質中の波動であると考へた、其の後ヤ  
ングやフレネル等の研究で光が波動である事には疑ふ餘地が  
なくなつた、例へば水面に擴がつた油の薄膜に美しい種々  
の色を見るが之は表面よりの反射光と裏面よりの反射光と  
が互に重り合つて現はれる結果である事は周知の事實であ  
る。

其の後マックスベルが唱へたる理論電氣學の發達と共に光  
の波動は物質中の波動ではなくて交互に逆變する電場の波即  
ち電波である事が明らかに成つた、而してヘルツによりて電  
磁氣學が完成され彼の實驗は現在の無線電信電話の始祖とな  
つた、即ち夫等に使用されて居る電波は電氣の振動に依りし  
生じたるものである、又原子中にある陰電氣を帯びた電子の  
非常に迅速なる振動は光と成つて現はれて居る、光及一般の  
電波が四方へ傳はる速度は一秒間に  $3 \times 10^{10}$  糎であつて普通  
我々の眼に感ずる光の波長は赤色光の  $7000 \times 10^{-10}$  糎より紫  
の  $4000 \times 10^{-10}$  糎の間である、之を我々は可視光線と云ふて  
居る、是より長波長のもは赤外線熱線更に進んでは無線電  
信に用ひられる様な數萬糎に及んで居る、可視光線より短  
いものには紫外線更に短いものでは  $10^{-10}$  糎程度の次に述べ  
んとするX線及ラヂウムより出るγ線がある、此等を不可視  
光線と云ふて居る、何れも電波でたゞ波長が著しく違ふため

に全然別種のものに様に思はれて居るに過ぎない。

一般に電波が電氣を帯びた物體に當ると其の力に依りて物  
體の電氣は振動的に動かされる、例へば通常の電波が針金に  
當ると針金の中に電流が生ずる、之と同様にX線や可視光線  
が物體に當ると其の中の電子が之によりて刺戟されて振動を  
始める、此の振動によりて又新らしく其處から電波が発生す  
る即ち電波が帶電體に當ると第二次の電波が発生する、此の  
現象を電波の散亂と云ふ或は之を反射と云ふこともよからう  
電波を散亂せしむるものを散亂體と名ける、此の散亂體が單  
獨にある時には散亂波は入射波の極めて一部分に過ぎないが  
散亂體が多數ある時には各々より出た散亂波が重なりて強さ  
を増す、波の反射屈折等の現象は之に依りて證明する事が出  
來る、又是を擴張すると物體の色や干渉や色々の光學的現象  
を説明する事が出来る。前に述べた様にX線は一種の電波で  
其の波長が非常に短いものであつて之を發生せしむるには電  
氣に極めて速かなる振動を與へなければならぬ。

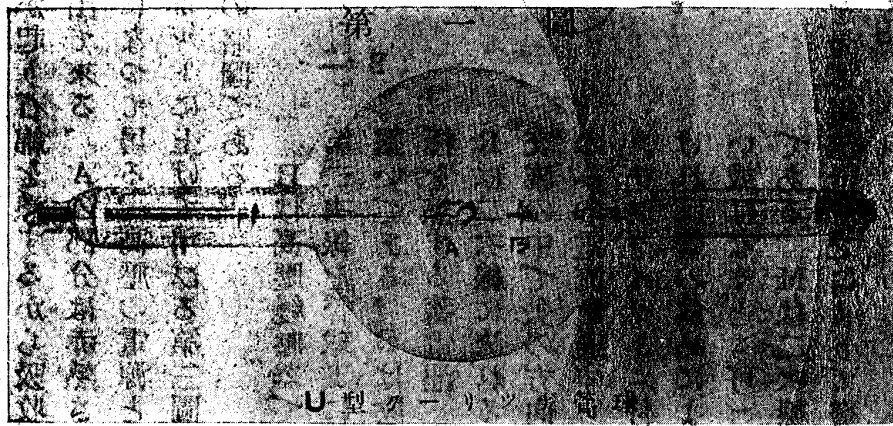
今日用ひられて居る方法は全體次の如き二つである、真空  
にした硝子球の中に一方から二本の電線を封じタングステ  
ン線を付けて恰かも小さき電燈とする、之に對して硝子球の反  
對の側から一本の針金を封じ込んで其の先にタングステン  
の融解點の高い金屬製のターゲットを付け其の面を陰極と向  
き合はせる之を對陰極と名ける、此の管全體をX線球管と云  
つて居る、陰極より出る二本の電線を十二ボルト位の電池に  
繋ぎヒラメントを赤熱するとこの物質を造る原子の中から電  
子が飛び出して空間に遊離して來る。

次に兩極を高壓の電源に繋ぎて對陰極を正に陰極に負に帶

電せしむると陰極より出た電子が對陰極の正電氣に引かれて非常なる加速度にて對陰極に落下する、此の電子が對陰極面の原平に衝突して其際電子は急激に停止される爲めに又衝突をうけた原子も其の爲めに非常に攪亂されて此處に二様の電波が出る、前者は白色X線と云はれ、後者は特性X線と云はれ對陰極を構成する物質に特有なものである、此のX線の生じたる量は遊離したる電子の量に依りて定まり兩極間の電壓の高値によりて其の性質を異にする。

又他の方法は陰極が凹面を持つた一本の金屬から成つて居る、此の面は對陰極の面上に焦點を持つて居る、此の場合には管の中に少しく空氣が殘されて居る、前の様に兩極を電線に繋ぐと管に残つた空氣の原子が高い電壓の爲めに破壊されて電子が遊離し此の電子が前の如く對陰極に衝突するのである。

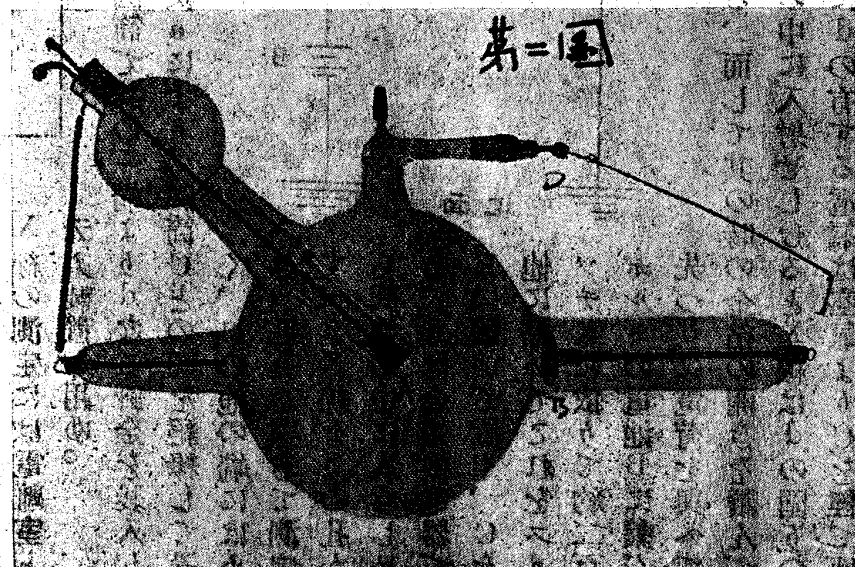
之等二つの方法で後者は前者よりも舊式である、前者ならばファイラメンタの赤熱の度を加減する事によりて電子の遊離する量を可減し従つて發生するX線の量を自由に調節する事が出来る上にレクタフ



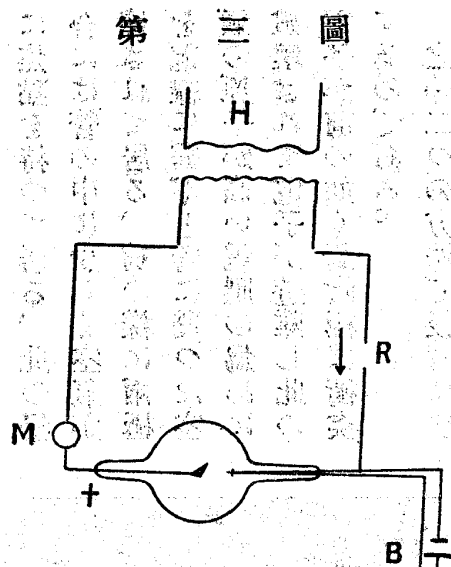
ワイヤが入らない。後の方法では管の中の空氣の原子の破壊せられる量が兩極の間の電壓と共に増加する、従つて兩極間の電壓を増減してX線の性質を適當ならしむる場合に其の發生量が是に伴はないと云ふ不便がある、且つ此の様な管球では兩極間の電壓値を有するまで空氣原子の破壊せらるゝ事が無い、従つてX線は發生せず、前の様な管球をグローリツヂ式管球と云ふ。

第一圖に於てAが對陰極、Bが陰極である、對陰極の陰極に向つた面が白く見ゆるのが陰極より飛來して來た電子の爲めに荒された跡で丁度月の表面を見る様である。

第二圖は舊式管球である、Bが陰極、Aが對陰極である、Cは陽極で之はX線の發生と何等直接の關係は無い、Dは管球の中の空氣を調節する装置で石綿を詰めこんでゐる、之に空氣が吸収されて居るが若し管球中に空氣が少くない時にはDのアンテナが陰極の導線に觸れし



めで放電すると石綿の中で放電が起り石綿を熱するから吸収されて居た空氣が追ひ出されて出て来る、Aの部分には赤熱されるから水を入れて冷却する様になつて居る、高壓の電源としては普通交流を變壓器で數萬ボルトに上げて用ひる第三圖はグトリツヂ式管球を用ゆる時の略圖である。



Hは高壓變壓器で

第二次線を管球Iに繋いである、Bは陰極を熱する蓄電池、

Rは二次線に流れる

交流の中で矢の方向のみの電流を通すレ

クチフワイヤー(付ければ管の爲めによ

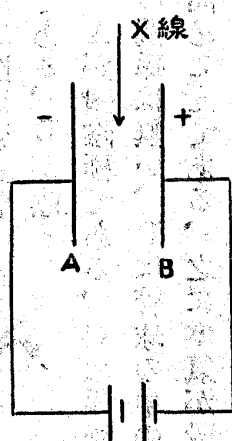
い或はなくとも可)である、Mは二次線

の電流即ち管球の中を通る電流を量る電流計で之によりて發生するX線の量を知る事が出来る。

X線はシアン化白金バリウム其他の藥品に當ると螢光を發せしむる性質がある、又寫眞乾板に感ずるから之等に依つてX線を檢出する事が出来る、又X線は殆んど總べての物質の原子の中から電子を逸出せしむる、即ち原子を電離せしむる力がある。

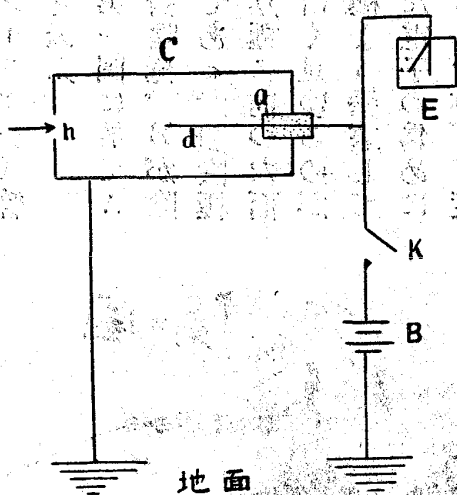
今第四圖の様な二枚の金屬板A、Bを電池の兩端に繋ぎて其の中間の空氣にX線を通すと空氣の分子が電離されて正負のイオンを生ずる爲めに兩板の間に電流を生じAの有する正

第四圖



電氣は次第に失はれる、此の速さを測定すると入射したX線の強さを測定する事が出来る。通常X線の測定には電離室と云ふ装置を用ゆ。

第五圖



第五圖は金屬製の圓筒で其の一端よりdなる針金を装入しアンブroid又は硫黄aによりて圓筒Cとの間を絶縁して置く、Cの他の端には小さな孔hを穿ちて測定すべきX線をこの孔から圓筒の中に入らしめる、dは金箔檢電器でEに繋いで置く、Cを他に繋いでこれをスイツチKに依りて約二百ボルトの電池Bに繋ぐ先づdに電荷を與へて

金箔を開かせKを切る、而して其の時の金箔の開きを讀んで置く、次にX線をCの中に入射せしむるとX線はdの圍りの空氣を電離する爲めにdの有する電氣は空氣よりCを経て地面へ逃げ去る、之に伴つてEの金箔は次第に閉ぢるから一定の目盛丈金箔の開ぢるに要する時間を測定する、此の時間はX線の量の大小に依りて時間が短く或は長くかかる、然し此の測定は絶対的ではない、之には基本的な別の測定が必要である、此處に注意すべきはX線の性質に依り空氣を電離する

能力を異にする事である、それで性質の異つたX線の量を比較する時には夫に修正が必要である。

X線の性質の内、最も著しきものは物質を透過する事である、X線は密度の小さいものは容易に透過し密度の大なるものは透過し難い、物質がX線に對して透明なるか否かには關係なく通常の光に對して不透明のものも軽い物質はX線に對して透明である、之等の性質の爲めにX線は醫療診斷の上に應用せられて居る、またX線は原子量の小さな元素より成つて居る物質、紙、木材、炭素、アルミニウム等は透過し易く原子量の大なるもの例へば鉛、着鉛等は透過し難く且つ此の透過度は物質中に含まれる原素の種類に依つて定まり其の化合状態には全く無關係である。

更に又同一の物質に就いてもX線の波長によりて透過率は種々である、一般に短波長のものほどよく物體を透過し長波長のものは透過性が小である、例へばX線管球の兩極に千數萬ボルトの電壓を加へたる時生ずる短波長のものはよく一寸の鐵板をも透過するし兩極の電壓一萬ボルト以下なる如き長波長のものは一枚の紙をも透過し得ない、此の透過率をX線の波長及び物質の間の關係は精密に考ふれば更に複雑であるが此處では略して置く、又X線は前記の如く物質を造る原子の電子に依りて散亂せしめられる、此の散亂したるX線を散亂X線と云ふて居る。

又X線は生物の細胞を破壊する性質があつて此の爲めにも又醫療に用ひられて居る。

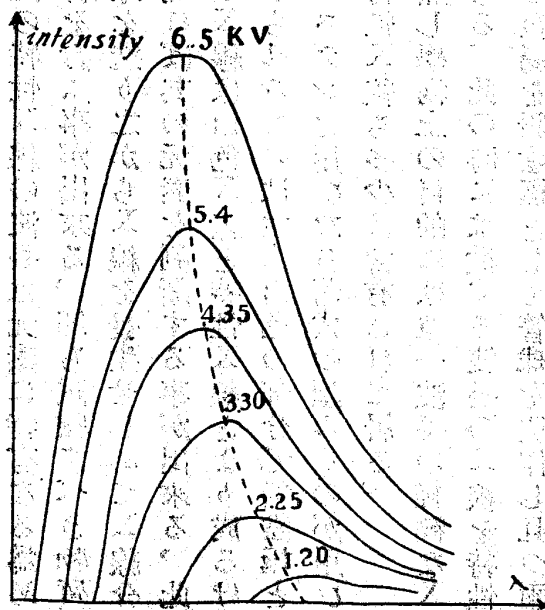
X線は前述せる如く波長が約100-10000Å程度の電波である、實際球管より發生するX線は種々の波長の線の混合で

X線と結晶構造に就きて

あつて恰かも通常の光が種々の波長の集合であると同様である、其種々の波長のX線の混合の割合は其の發生する時の状況によりて違ふ、一般に球管の兩端に高電壓をかける時は短波長のものを多く含み電壓低き時は長波長のものは富んで居る。

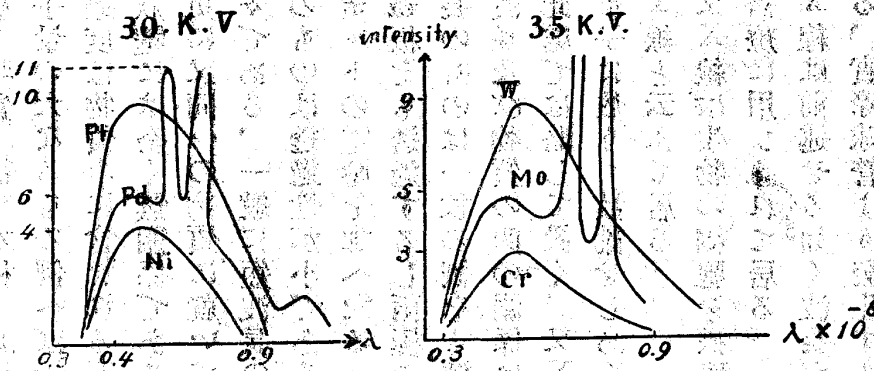
X線分光計に依りて分解すると各波長の部分の強さは第六圖の如くである。

第六圖



此の中の各曲線はグロー管球の陰極の赤熱の度を一定として置いて兩極間の電壓を種々變じた時發生するX線の中の各部分の波長と強さとの關係を表はして居る、即ち電壓が高くなると共にX線の發生量は増加し且つ短波長のものに富むことになる、兩極間の電壓に依りて發生するX線の性質に相違のあるのは此の様に種々の波長のもの、混合の割合の異なる爲めである、X線の性質は其の波長によりて全く定まるものである、管球より出るX線の中に含まれる種々の波長の部分と其の強さとは大體に於て前圖に示した如くであるが更に精密に測定すれば第七圖の如くであつ

第七圖



て或二三波長のものが特に多く含まれて居る、兩極に加へる電圧を高くすれば大體に於て短波長のもが増加するが同じ部分に於て用ひる金屬の性質に依るのであつて此の波長は兩極間の電圧には少しも關係がない、是が即ち對陰極として用ひて居る金屬の特性X線で他の部分は白色X線と云はれて居る。

白熱したる物體より出る光波は種々の波長のものゝ集合であつて分光器を通してみれば赤色より紫色に至る連続的のスペクトルに分れる、之と反對にナトリウム焰の光は唯單に二種の波長を含むのみで其のスペクトルはナトリウムに特有なる二本の輝線スペクトルである、今炭素孤光燈の電極の中に食鹽を混じて置けば之から出る光は炭素の白熱に依る白色光と食鹽蒸氣の發するナトリウム光との混合である、従つて其のスペクトルは赤より紫に至る連続スペクトルの上にナトリウムの輝線スペクトルが重つたものである。

X線の白色の部分と特性部分とは全く之に對應するもので前者は各元素に對して一定のものである、次に二三の元素の

特性X線の波長を擧げる。

Fe	1.932 × 10 <sup>-8</sup> cm	1.754 × 10 <sup>-8</sup> cm
Co	1.537 "	1.389 "
Ni	0.708 "	0.631 "
Pt	0.612 "	0.521 "
W	0.208 "	0.184 "
		1.437 "
		1.273 "
		1.211 "

尙此の外にもあるけれども此處には必要がない。

此の特性X線の波長は元素に特有なる爲め是を用ひてX線分析を行ふ事が出来る、即ち試験すべき物質を對陰極として管球を造り之からX線を發生せしめてX線分光器で其の波長を測れば其の元素を判斷する事が出来る、此の様に管球から出るX線は白色X線と特性X線とより成るけれども醫療等に用ひられるものは主に白色の部分で對陰極として白金又はタングステンを用ひたる舊式の型のものが用ひられて居る、然し特性X線も多少は含有されて居る。

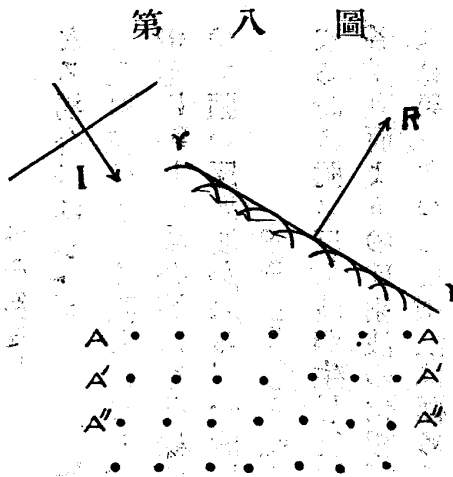
然し學術上の目的には單一波長の純粹なX線を欲する場合がある、此の時には欲する波長のX線を特性X線として發生する金屬を對陰極として管球を製作し且つ兩極に加へる電圧を調節して成るべく白色部分を少くする、此の場合にも特性X線は通常唯一で無く前の表に示す様に數種の波長のものが同時に現はれるから適當の物質を通して濾過し其の中の一つのみ比較的純粹に残し他の部分を無くするのである。

此の目的の爲めに A.H.Hall は對陰極をモリブデンで作る兩極間の電圧を三萬ボルトにして發生したX線を厚さ0.1mmの酸化アルミニウムの層で濾過し波長0.708 × 10<sup>-8</sup>cmのものを

純粹に取出す事に成功した、又 Debye-Scherrer 等は主に銅の對陰極を用ひ電壓は三萬ボルトで波長  $1.537 \times 10^{-8}$  糎及  $1.385 \times 10^{-8}$  糎の二種を發生せしめて使つて居る、銅の對陰極を用ゆれば其の特性 X 線は波長が大なる爲め透過力少なく管球の硝子壁に大部分吸収せられてしまふ、従つて特種の管球を工夫して用ひなければならぬ。

## 二、X 線と結晶

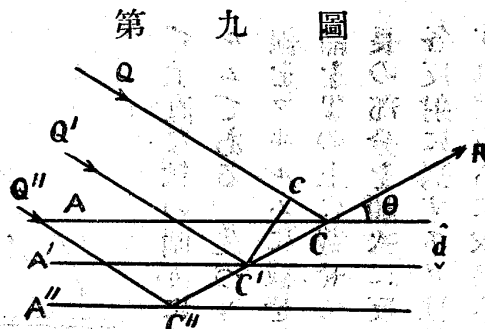
凡て結晶體の中では之を構成する原子が規則正しく整列して居る、X 線が入射すると各原子より散亂 X 線が生ずる、入射 X 線の方角を I とすれば此の X 線の波の同位相面即ち波面は之、直角になつて居る、今第八圖に於て AA' 列の中の原子



を考へると同位相面が左方の原子には早く到着し、右方の原子程散亂波の生ずる事が遅い、之等の散亂波は相重なりて一つの反射波 r を形成する、即ち X 線が一平面に整列する原子に當ると之に依りて一部分反射せられる、反射波の方向に就いては通常の光の反射と異なる處が無い、個々に分離した原子より生ずる反射もあるけれども生ずる反射波は AA' の全面から一樣に反射したと同様である、原子一列の反射力は極めて微力であつて之を検出する事は勿論不可能である、然し AA' に平行な AA'A'A' 等の面も又同様

に反射する爲めに之等無数の平面の反射の集

りとして反射波 R は著しく強大となるべき筈である、然しなから AA' と AA'A'A' 等の間には一定の距離がある、其の爲めに此處に少し複雑な事情が生ずる、第九圖の AA' の C 點より反射した X 線を CB とすると



AA' 面の中の CC'A'A' 面の中の C' 等の點より反射した X 線も之と重り合ふべきである、従つて互に助け合ひ又は消し合ふことになる。

此等の X 線波の間の位相の差を考へると其の差は X 線の源より各の途を経て C に到るまでの距離の差による事になる。C' より入射した X 線に垂直に CC' を引けば X 線源から C に至る距離は等しいと看做す

事が出来る——X 線源よりの距離は原子の間隙に比して極めて大なる故——従つて CC' なる途と CC'' なる途との差は

$$CC' = CC''$$

である。

今入射 X 線と A 面との間の角 QCA を  $\theta$  とし A と A' 等平行せる原子整列面間の距離を d とすれば

$$CC' = \frac{d}{\sin \theta}$$

$$CC'' = CC' \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} (1 - 2\sin^2 \theta)$$

故に

$$CC' - CC'' = 2d \sin^2 \theta$$

若し此の二つの途の差  $2d \sin \theta$  が恰も一波長に等しい時の  $\theta$  と  $2d \sin \theta$  なる二つの途から来る X 線は  $\theta$  に於て重つて互に助け合ふことになる同様にして  $2d \sin \theta$  の等しい途を経て来るものも亦悉く助け合ふべきである、即ち  $\lambda$  と  $\theta$  とが

$$2d \sin \theta = \lambda$$

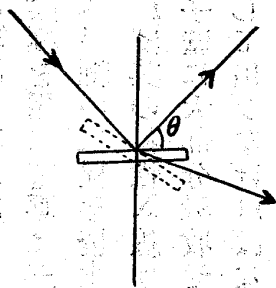
なる場合には  $\lambda \lambda \lambda \dots$  の各整列面の反射が互に助け合つて反射波は著しく強大になる、尙  $2d \sin \theta$  が波長の二倍三倍等に等しい場合等にも同様に各整列面からの反射が助け合つて強い反射波が来る、一般に  $n$  を整数とすると

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

なる時に強き反射波が生じ反對に整数倍に等しからざる時、各整列面よりの反射波の位相が一致せぬ爲め互に他を消し合ふ結果となつて反射波は極めて微弱なものになる、即ち一般の傾きでは反射は起らないのである。

今一定波長の X 線を入射せしめて置いて結晶を廻轉して  $\theta$  を零から次第に大きくすれば先づ始めは殆んど反射を生じなして  $2d \sin \theta$  が  $\lambda$  に等しくなつた時突然強い反射が生ずる此の反射を第一次の反射と名ける、更に  $\theta$  が増加すれば又反

第十圖

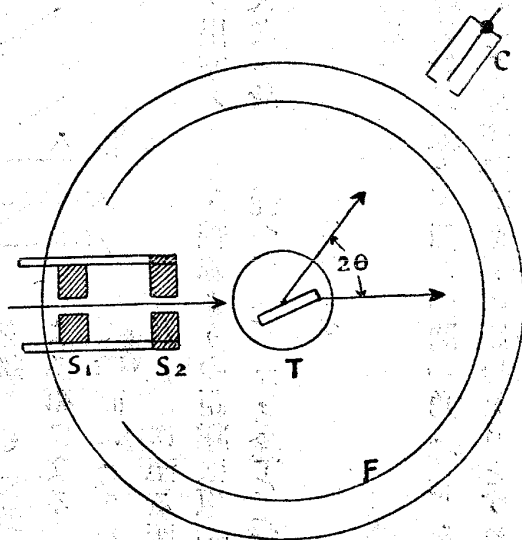


射は止みて次に  $2d \sin \theta$  が  $2\lambda$  に等しき時再び反射を生ずる之を第二次の反射と名ける、同様にして第三、第四...と反射が生ずる。反射の生ずる角は入射光線の波長に依りて異つて居る、即ち一般に反射の時には

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

であるから  $\lambda$  が小さい時は反射が小なる角で生ずる、従つて若し入射 X 線が多くの波長の集合である時には結晶の廻轉に伴つて之等が順次少しづゝ異つた方向に反射せられる、即ち入射 X 線のスペクトルが現はれる。

第十一圖



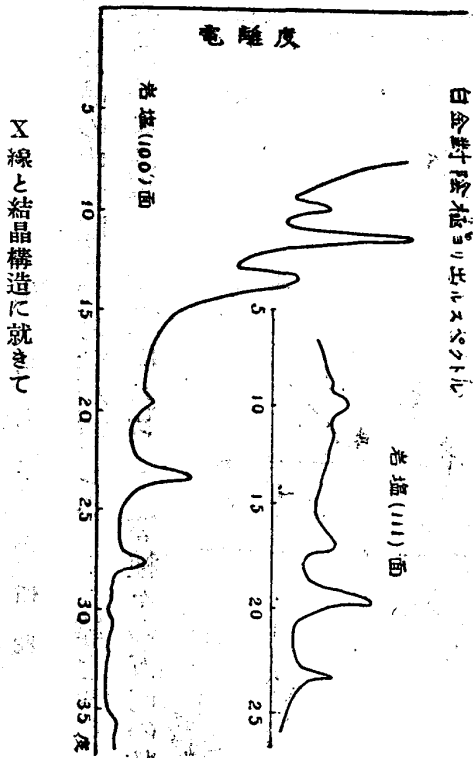
X 線分光計は此の理に基づくもので種々あるが一例を擧ぐれば構造殆んど通常の分光計の如くである。第十一圖に於て  $\theta$  は鉛の細隙で細き X 線を内部に通過せしめる之を X 線の来る方向に向ける、T は結晶を載せる臺

て垂直な軸の圍りに廻轉することが出来る、F は寫眞のフィルムである、先づ X 線を  $S_1$  から入射せしめて反射しない X 線をフィルムに感ぜしめてフィルムの中点を定める、次に結晶を T の上に載せて除々に廻轉すれば結晶は入射 X 線の各波長の部分を順次に反射して其の像がフィルムの上に出来る、各反射に對する  $\theta$  は其の像とフィルムとの中央の距離を測定すれば直ちに求められる。

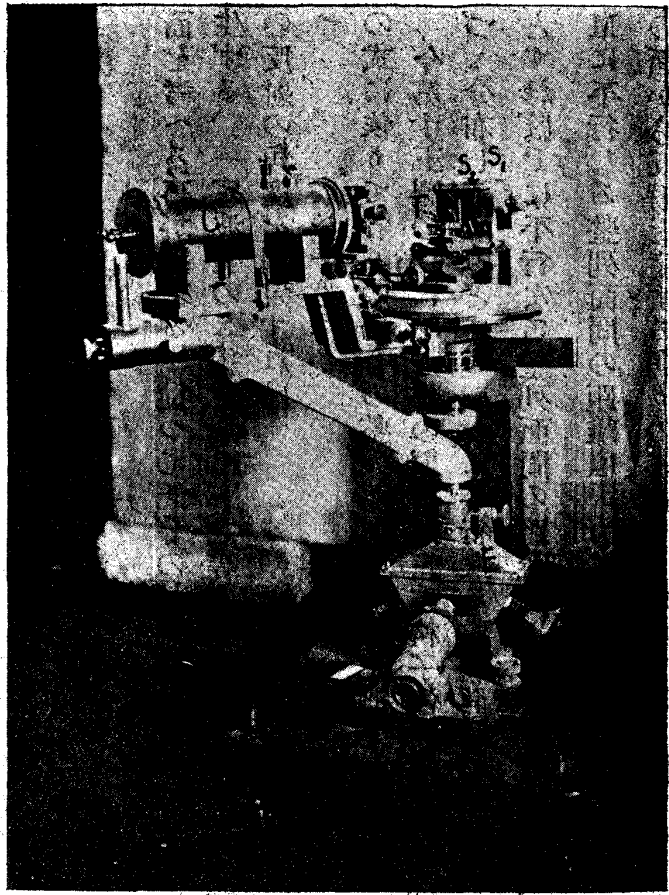
Photo 父子は寫眞のフィルムを代りに寫眞にある様な装置を用ひた、C は電離室で結晶臺 T の廻轉する二倍の速さで廻轉せしめ、S1 の細隙で絞つた X 線の結晶よりの反射を常



第十三圖



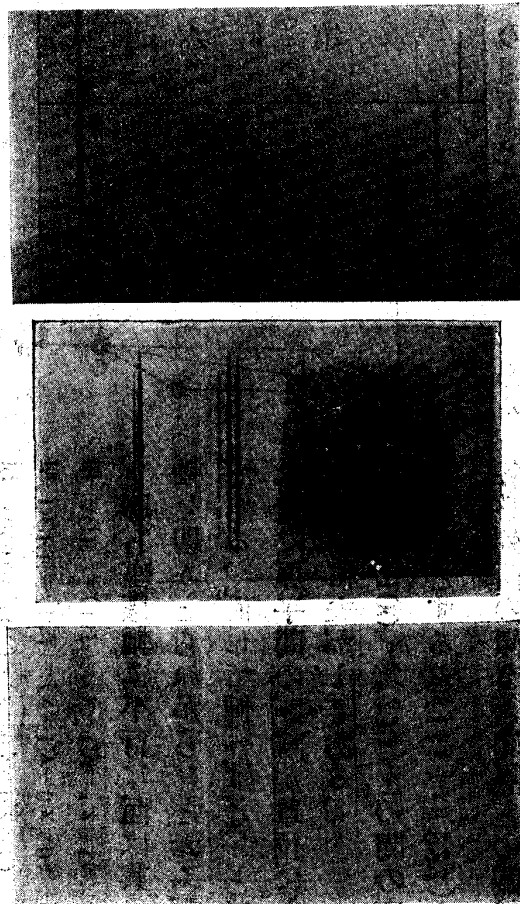
に受け入れる様にして各方向に反射するX線の量を金箔検電器で測定した、 $\theta$ と其の方向の強さを曲線に表はせば、第十三圖の如し。



第十二圖

此の方法では角を精密に測定し得ないが強さの測定が定量的であるから又便利も多い。寫眞の方では角は精密でも強さを測る事が困難である。

第十四圖



第十四圖はX線スペクトルの一例にして白金の對陰極より發するX線である、一樣に黒き部分は白色X線であつて濃き線は白金の特性X線である、尙次に二三の元素の特性X線を擧げる、特性X線は對陰極の中の元素にのみ關係し其の化合物の狀態に關係無き故合金等を對陰極とすれば各成分のスペクトルを生ず、第一次の反射では

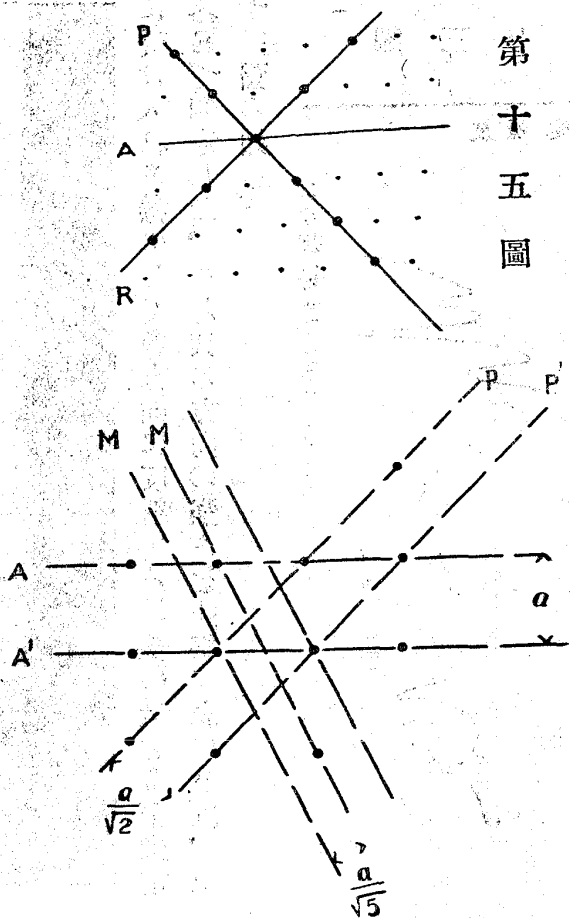
$$2d \sin \theta = \lambda$$

であるが $d$ と $\theta$ と何れか一方を知れば他方は直ちに計算する事が出来る。

### 三、結晶の構造

上には結晶の中の唯一種の整列面  $A_1A_2 \dots$  等を考へたけれども其の外に  $B_1B_2 \dots$  等或は  $R_1R_2 \dots$  等種々の方向の整列

第十五圖



面を考へる事が出来る、従つて此等の整列面からも又反射が生ずる、一定波長のX線を用ひて之等の整列面からの第一次の反射の角度を測定すれば

$$2d \sin \theta = \lambda$$

の式に依りて各々の場合の整列面間の距離を測定し得る。

今第十五圖の様に唯一種の原子が正方形格子の各角點に一個づゝ分布して居るとする、Aに平行なる整列面間の距離を  $a$

とすればPに平行なる整列面間の距離は  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  であつて、

Mに平行なる整列面間の距離は  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  である、従つて此等

の面から反射を生ずる角  $\theta$  の正弦は上の値に逆比例すべきである。即ち此等の場合  $\theta$  の値を  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  とすれば

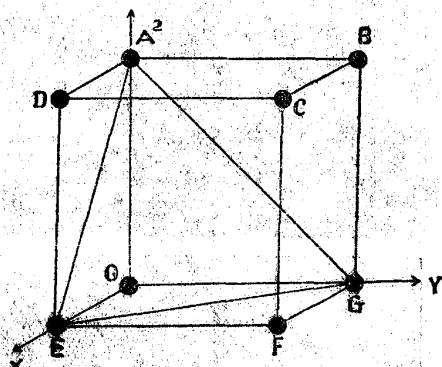
である。

結晶中の原子配列は立體的であるから上に圖を以て示したよりも更に多數に種々の整列面がある、此處に二三の例を擧げる。

唯一種の原子が立體格子の各點に一個づゝ分布して居るとさ此の配列の状態を Simple cubic lattice arrangement と名ける、斯様な配列をして居る結晶は等軸晶系完全面體である事は勿論である。第十六圖が此の配列を示して居る、配列面は次の様な符號で表はされる、例へば

$$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{5} \dots$$

第十六圖



$$\text{面 } ABCD = (001) = (x=0, y=0, z=1)$$

$$\text{面 } DCFE = (100) = (x=1, y=0, z=0)$$

$$\text{面 } AGEH = (111) = (x=1, y=1, z=1)$$

即ち座標軸に平行な面は其の軸を切りとらぬからりと云ふ譯である、而して例へば  $(001)$  と云ふ様な原子間の距離が單位になつて居て夫が1である。

若し  $(100)$  と  $(200)$  との間の距離を  $a$  とすると  $(111)$  と  $(222)$  と

の間距離は  $\frac{a}{\sqrt{3}}$  である、各整列面の傾きと間隔との關係を擧げると

$$100 \quad a \quad 110 \quad \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$111 \quad \frac{a}{\sqrt{3}} \quad 210 \quad \frac{a}{\sqrt{5}}$$

$$211 \quad \frac{a}{\sqrt{6}} \sin\theta_{(211)}$$

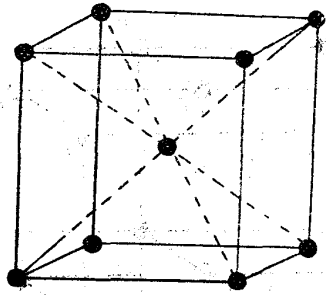
之に従つて各面の第一次反射角の正弦の値は

$$\sin\theta_{(100)} : \sin\theta_{(110)} : \sin\theta_{(111)} : \sin\theta_{(210)} : \sin\theta_{(211)} =$$

$$1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{5} : \sqrt{6}$$

となるべきである。

第十七圖



然るに今原子が立方格子の中心にも一個づつ存在する第十七圖の様な配列をとる時は、是を Volume centered cubic lattice arrangement と云ふ、之も亦等軸晶系完全面體に屬す (100) の面を考へると此の時には前の間隔の中間に新しい層を生じた爲めに

$$100 \quad \frac{a}{2} \quad \frac{1}{\sin\theta_{(100)}}$$

$$110 \quad \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \frac{1}{\sin\theta_{(110)}}$$

$$111 \quad \frac{a}{\sqrt{12}} \quad \frac{1}{\sin\theta_{(111)}}$$

$$210 \quad \frac{a}{\sqrt{20}} \quad \frac{1}{\sin\theta_{(210)}}$$

$$211 \quad \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \frac{1}{\sin\theta_{(211)}}$$

となるべきである。

又立方格子の各角點の外に第十八圖の様に各面の正方形の中心に一個づつ原子が存在する時此の配列を face centered cubic arrangement と云ふ、此の場合の整列面と間隔との關係は

$$100 \quad \frac{a}{2} \quad \sin\theta_{(100)}$$

$$110 \quad \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \sin\theta_{(110)}$$

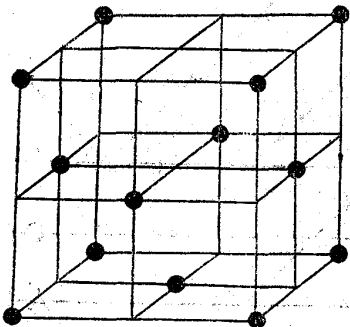
$$111 \quad \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \sin\theta_{(111)}$$

$$210 \quad \frac{a}{\sqrt{20}} \quad \sin\theta_{(210)}$$

X線と結晶構造に就きて

$$211 \quad \frac{a}{\sqrt{24}} \sin\theta_{(211)}$$

第十八圖



である。即ち一種の原子から或る結晶の各面からの第一次の反射の角を測定したとき其の正弦が上記の何れかの比を有する時には其の原子配列状態が決定される (100) 面よりの反射の角  $\theta_{(100)}$  と X線の波長とから  $a$  を算出することが出来る。原子の配列が正方晶系六方

晶系等であるか又は更に複雑なる配列の場合にも先づ豫め原子の配列を假定して各整列面の間隔と各面で反射の起る角の正弦が如何なる比を爲すべきかを算出して置く、之を次の實驗によりて檢證する、斯様にして簡單なる種々の物體の原子の配列を決定する事が出来る、斯く決定したる原子配列が正しきか否やを他の方面より檢證する事が出来る、水素の一原子の質量は他の研究より

$$1.649 \times 10^{-24} \text{ gram}$$

であつて他の元素の原子一個の質量は之に

其の元素の原子量

水素の原子量

をかけたものに等しい、鐵に於ては  $55.3 \times 10^{-24}$  銅は  $63.5 \times 10^{-24}$  である、之を一般に  $M$  とする、今例へば Volume centered cubic lattice に於て一種の原子が配列して居るとすれば其の體積に對して一個づつ、の割合であるから、一個は中

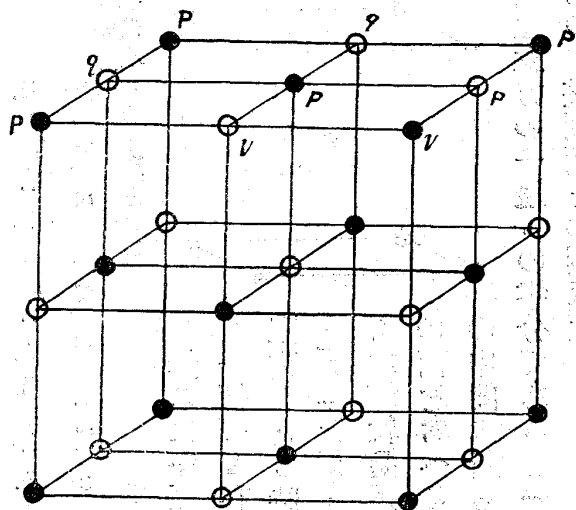
中央にありて八個は八分の一づゝ此の立方形の中に入つて居る——其の結晶の比重は

$$\frac{2m}{a^3}$$

でなければならぬ、即ち  $a$  の値から此の式で比重を算出し實際に測定した時の比重と一致するか否やを見れば考へた原子配列の正否を確かめる事が出来る。

元素の中で等軸晶系の結晶を作るもの多くは face centered lattice で之に次ぐものは volume centered lattice である。Simple cubic lattice に配列するものは未だ見出されて居ない。また金剛石等の如きは複雑なる格子をなして居る。

第十九圖

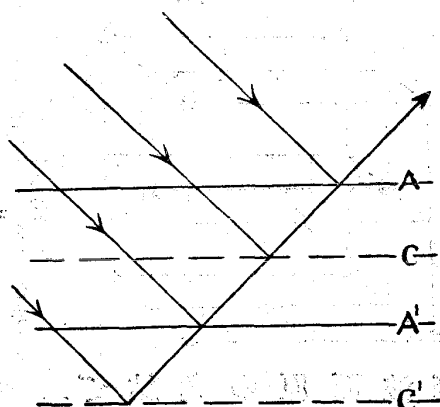


simple cubic lattice となつて居る、斯様な二種の原子の分布を岩鹽型配列 Rook salt type arrangement と名づける、アル

結晶中に含まるゝ

原子が二種以上なる時は更に複雑である今一種の原子  $p$  が face centered lattice に配列されて、其の中間の位置に他の種の原子  $q$  が第十九圖の様に分布して居る場合を考へると  $q$  の配列も亦 face centered cubic lattice であつて全體としては

第二十圖



等の面とは違つた種類の原子が配列されて居る、其の爲めに X 線を反射する力に於て相違がある。一般に原子量の大なる原子は小さい原子よりも反射力が大である  $A, A', \dots$  等の反射力が  $C, C', \dots$  等の反射よりも大であれば  $C$  の反射を打ち消す力がなくて

なる時は  $A, A', \dots$  面等よりの反射と  $C, C', \dots$  面等よりの反射とは半波長異つて居て互に打消し合ふべきである、處が  $A, A', \dots$  等の面と  $C, C', \dots$

$$\frac{2a}{\sqrt{12}} \sin \theta = \frac{1}{2} \lambda$$

なる時總ての面よりの反射が助け合ひ強い反射が生ずる

$$\frac{2a}{\sqrt{12}} \sin \theta = \lambda$$

カリ金屬のハロゲン化物に於ては全く斯様な兩種の原子が分布して居る、此の場合一種の原子の face centered lattice の一立方形の一辺を  $a$  とすれば  $(100)$  面の間隔は  $\frac{a}{2}$  であつて  $(110)$  面の間隔は  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  である、之等の面からの反射は一種の原子の face centered cubic lattice からの反射と區別が無い處が  $(111)$  の面を考へると此の面は一種の原子のみを含んで居るのに此の隣の  $(2\bar{2}2)$  面は他種の原子を含んで居る、其の間隔は  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  である、即ち  $(111)$  の面は交互に異種の面が等距離を置いて重り合ふて居る、斯様な面に X 線が入射すると

はA'の反射を打消し得ない、其の差が互に助け合つて此の場合にも又反射波が生ずる、また

$$\frac{2}{\sqrt{12}} \sin \theta = \frac{3}{2} \lambda \quad \frac{2}{\sqrt{12}} \sin \theta = \frac{5}{2} \lambda$$

等の場合も同様である。

斯様な面を廻轉してθを零より次第に増して行くと強い反射の外に其の中間に弱い反射が現はれる、即ち最初現はれる反射は弱く次には強い反射が現はれ再び弱い反射其の後に又強い反射と云ふ具合に交互に現はれる(第二十一圖の如し)凡て二種以上の元素を含む結晶では此の様に第一次、第二次等順次に現はれる反射の強さより各種の原子の分布を推定する事が出来る。

第二十一圖



又原子が一種類の場合にも配列が複雑な時には此様な事が起る、例へば金剛石では(111)の整列面間の距離が次の如くになつて居る。AとA'が互に助け合ふには

$$\frac{2}{4} \sin \theta = \lambda$$

となるべきである、けれども之よりも小さなθで

$$2d \sin \theta = \lambda$$

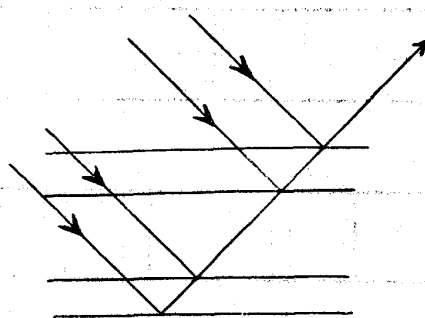
の場合にもAとA'とは助け合ふことになる、此の時A'からの反射とAよりの反射との位相の差は四分の一の波長である、従つて完全に助け合ふ事はないけれども互に消し合ふことはなく相當の反射を生ずる、處が

X線と結晶構造に就きて

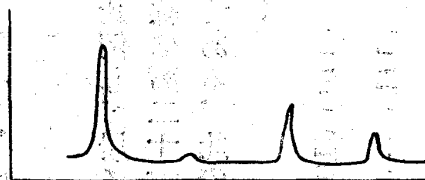
$$2a \sin \theta = \lambda$$

なるときにはAからの反射とA'からの反射とは位相に半波長の差がある爲めに互に消し合つて全く反射が生じない、従つて此の金剛石の

第二十二圖



第二十三圖



によりても變化し且つ一の整列面の反射力もθの大なる程次第に小さくなる爲めに複雑な結晶の研究は容易でない。

四、其他の方法

上に述べた方法

では相當の大きさの

完全な結晶が必要

である、然し自然

結晶には、かゝる

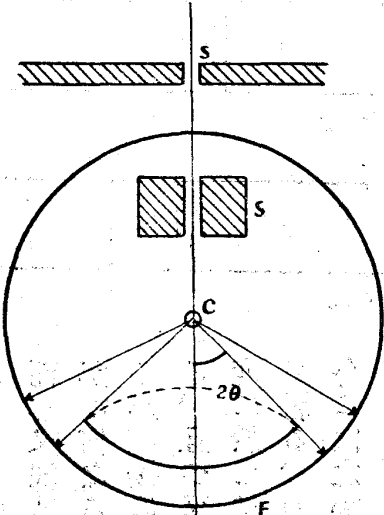
ものは少いから大

變應用の範圍が狭

められる、Debye

and Scherrer は單

第二十四圖



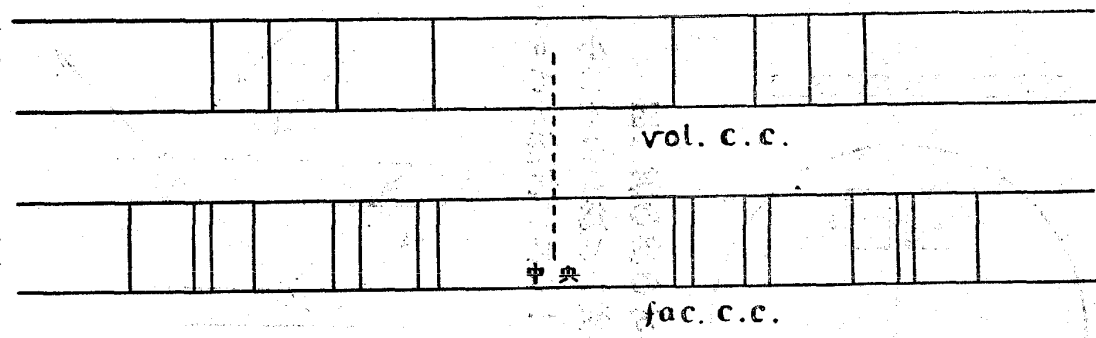
第三十五圖



様である、唯一の結晶を一の軸の圍りにばかりでなく、あらゆる傾をとらしむる場合に相當して居る、従つて凡ての整列面、凡ての次數のあり得べきあらゆる反射が同時にフィルム上に現はれて來る且又入射X線の方向を軸として對稱であるから反射せられたX線はCを頂點として圓錐をなして居る、フィルム上に現はれるものは第二十六圖の如きものである。中央から對應線までの距離が $2\theta$ となる事は勿論である、此の方法では微細な結晶を用ひ得ることと、あらゆる反射を一時に

獨なる結晶の代りに結晶の粉を用ふる方法を案出した第二十四圖に於て細隙SSを通過して來るX線を細い棒狀に固めた結晶の粉末Cに當てる。Cを中心として寫眞のフィルムFを置く。Cの中には無數の結晶片があるから其の中には原子の配列の面の何れかX線を反射し得る様な傾をして居るものが必ずある、従つて此等からX線が反射せられてフィルムの上に其のスペクトルが現はれる。前に一個の結晶を用ひ夫を廻轉したのと今無數の結晶片を置いたのとは其の作用が同

第二十六圖



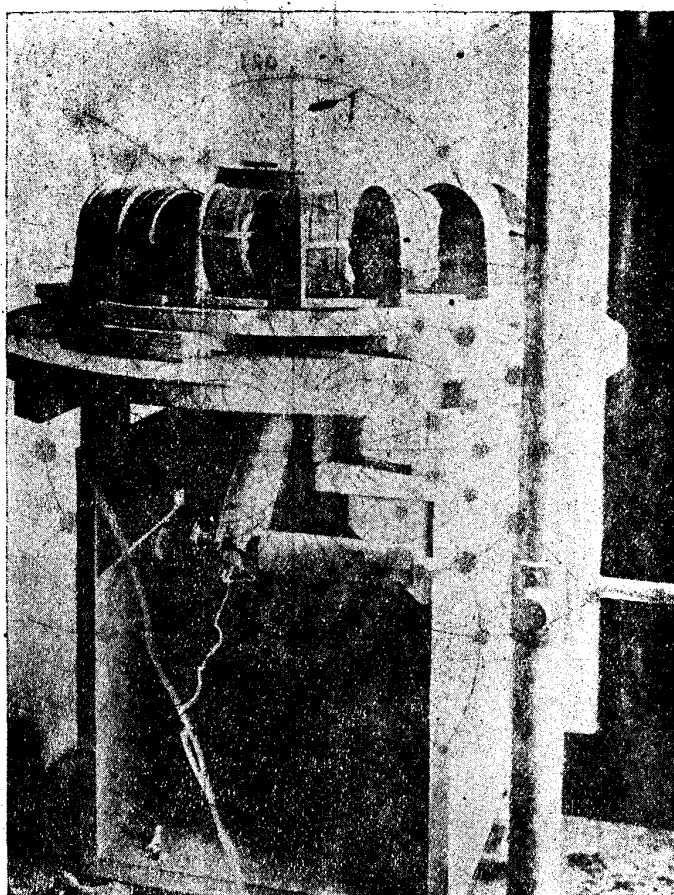
て居る場合には右スペクトル線に對する $\theta$ の正弦は  
 $\sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{8}, \sqrt{11}, \sqrt{12}, \sqrt{16}, \sqrt{19} \dots$   
 であつて、第二十六圖の如く現はるべき之等の反射は

フィルムに撮り得る利益がある、而し又同時に各々のスペクトル線が如何なる面から第何次反射であるか直接に判定し得ない缺點がある、且つ又スペクトル線の鮮明の度に於ては遙かに前の方法に劣つて居る、而し原子配列の簡單な場合には之から直ちに推定する事が出来る。例へば一種類の原子が volume centered cubic を爲して居る時には中央順次に現はれる線に對する $\theta$ の正弦は  
 $\sqrt{1}, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \sqrt{7} \dots$   
 に比例して居る、従つてスペクトル線は第二十六圖の如く現はるべきである、此の反射は前に記した如く  
 $(110) (100) (211) (110)^2$   
 $(111) \dots$   
 face centered cubic lattice をなす

(111) (100) (110) (311) ……………

等よりの反射である。  
 故にフィルムに現はれたる線を測つてθの正弦が上の何れかの比であれば直ちに原子配列が定まる、場合によつては新らしく原子配列を考へる必要が無く單に既知の結晶の原子配

第二十七圖

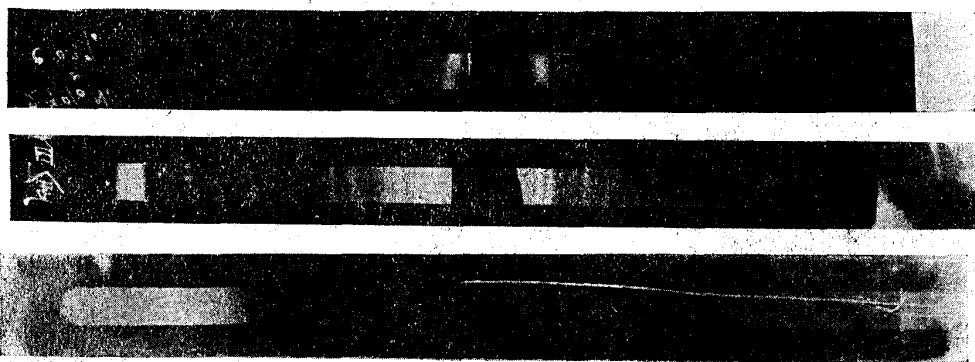


列に等しいか否かを知らば定まることがある、例へば銀の結晶の原子配列を既に知つて銅の結晶配列が未だ知られてない時には銀と銅との各々に付きて實驗して其のとき現はるゝ線が兩者に於て一々相當すれば銅も亦銀と同じ原子配列を有することが知られる、其他比較的の判定を下す上には此の方法は便利である、次に二三の結晶から生じたるスペクトルの例

X線と結晶構造に就きて

を擧ぐれば第二十八圖の如し。

第二十八圖



第二十五圖は我々の研究所で使用されて居るカメラである。

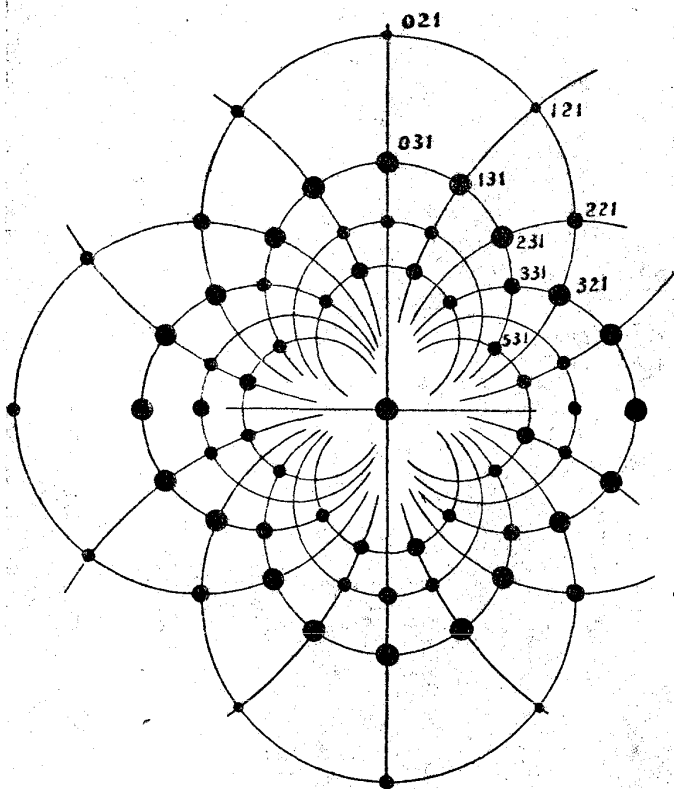
(イ)のSは(××)耗位の細隙、Cは材料を取り付ける臺、(ロ)は圓筒形の取枠で底面に沿ふて一厘位の高さに圓周の三分の二位を切り取つてある而して内面から黒い紙を貼つてある。(ハ)はアルミニウムの板で○・二耗位の厚さを有しカメラの中に入つて來たX線によりて發せられたる二次的X線を叫收し直接其等をフィルムに當てぬ用を爲す、(ニ)は寫眞のフィルム、(ホ)は増強板である。之等を番號の順に取枠に取付けて黒紙にて其の上を嚴重に巻き取枠の中央が材料の棒と一致する様に(イ)に取付ける。第二十七圖は此のカメラを十個同時に撮れる様に工夫

した装置である。第二十八圖のスペクトル線は此等にて撮れるものである。

上に述べたものは純粹な一つの波長のX線を結晶に入射せしむるものと考へたのであるが若し白色X線を當てる時には其の中には澤山の異つた波長が含まれて居るから夫々の波長

に應じて  $\lambda_1, \lambda_2$  等... の面よりの反射が夫々異つた角を以て起る、然るに反射面は  $A, A', \dots$  に限らず色々整列面が考へられるから四方に色々異つた反射角を持つた反射 X 線が結晶から出て来る、故に X 線の進む方向に直角に寫眞の乾板を置くとその上に斑點が現はれる。之をラウエの斑點と名ける、若し X 線を結晶軸に沿ふて入射せしめるとラウエの斑點が對

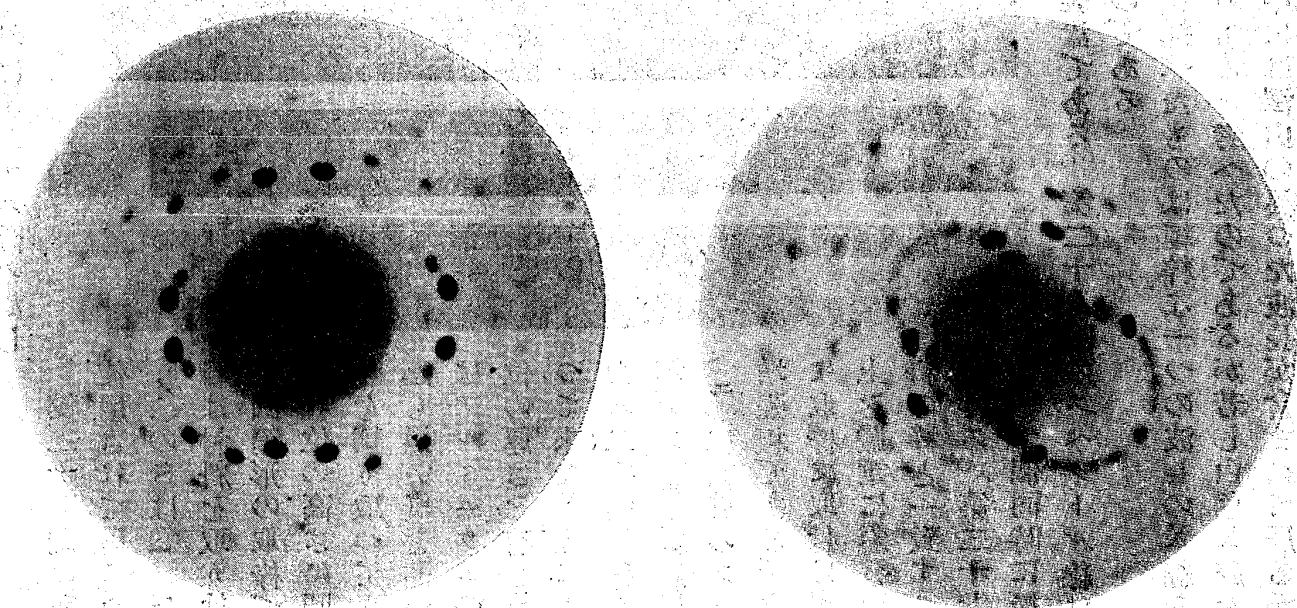
第二十九圖



稱的のものとなつて現はれる。

ラウエの斑點の出来る位置は其の結晶中の原子の配列と入射 X 線に對する傾きとによりて定まる、其の強さは相當する反射面中で原子の分布が疎であるか密であるかに關係し同時にまた其の波長の部分が入射 X 線中に多量に含まれてあるか否かによつて居る、ラウエ斑點からも亦原子配列を推定し得

第三十圖



(100)

黃鐵鑛

(100)

砂糖



べきであるけれども、爰には略して置く、第二十八圖は食鹽の結晶の立方面に直角にX線を入射せしめた場合のラウエの斑点であつて其の點の側に附記してあるのは反射面の指標である。(021) (121) (221) (321) … 面の様子の  $\gamma$  面をなすものの反射の斑点は圓をなして竝んで居る。

此等の斑点より結晶の對稱がよく分かる即ち結晶系と用ひた面とによりて夫等の配置が極つて来るから結晶系と面との知られて居る斑点の配置の様子を知つて置くと結晶系の不明な礦物などの結晶系を檢べる事が出来る、然し此の方法に用ひらるゝ結晶は可成大きなものでなければならぬ事を記憶せねばならぬ。

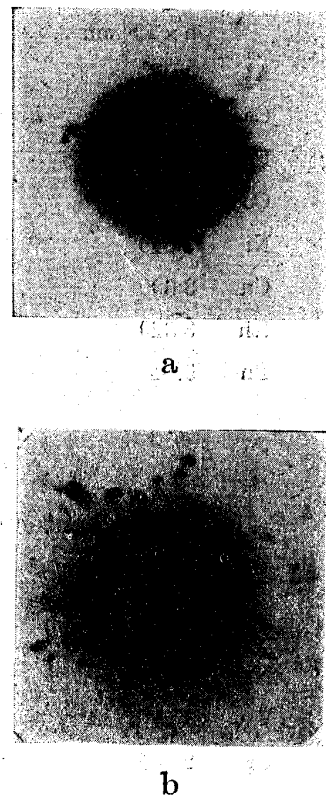
### 五、冶金學への應用

結晶によるX線の反射の現象は其の發見の時ラウエが一九一二年理論的に推定して門弟 Friedrich and Kipping に實驗せしめたものである、次でブラグは岩鹽其他簡單なる結晶の原子配列を研究したデバイの方法の發見せられてから多くの元素の原子配列が研究せられた。今日までに確定したものは附録の表にあります。

西川氏はラウエ斑点に依りて種々の物質の變態點を測定した、即ち結晶を電氣爐の中に置いて各温度でラウエ斑点を撮つて見た、結晶の中で原子配列の變化が無い時にはラウエ斑點は常に同一であるが、變態點に達すれば原子配列が全く別種のものに變ずる爲に前と異なるラウエ斑點が現はれて來る例へば第三十一圖は鐵のA<sub>3</sub>變態前後に於けるラウエ斑點であつて常温よりA<sub>3</sub>變態點に達するものではa圖の様なラウエ斑點が現はれA<sub>3</sub>變態點を越えたる後はb圖の如き全く異なるも

のとなつた此のラウエ斑點が重複して現はれた故である。

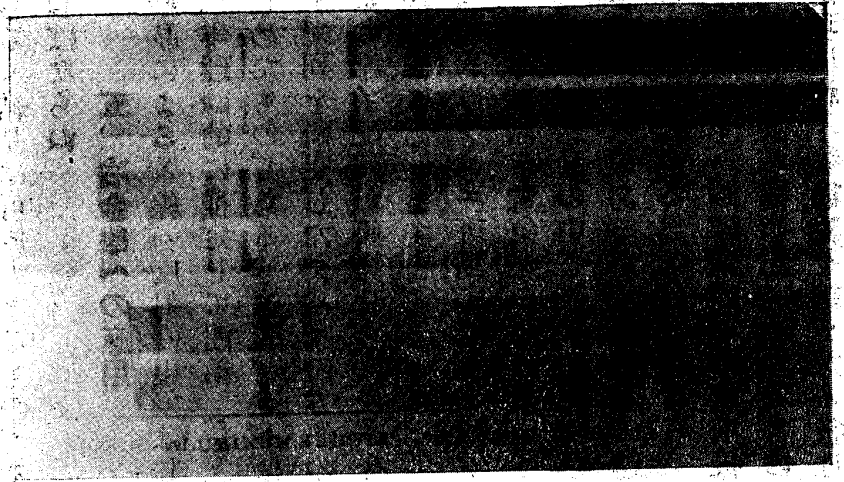
第三十一圖



Western はデバイの方法で $\alpha$ 鐵 $\gamma$ 鐵 $\delta$ 鐵の原子配列を研究した、即ち鐵の結晶の粉末としては針金を使用し之に電流を通じてA<sub>3</sub>A<sub>1</sub>變態の各前後に於て生ずるスペクトルを撮つた、其の結果から $\alpha$ と $\gamma$ 鐵は volume centered cubic lattice であり face centered cubic lattice なる事を結論した、又マルテンサイトの鐵の原子配列は $\alpha$ 鐵と同様である、其他マンガニ鋼ニッケル鋼等に就いても研究しオーステナイトに屬するものは face centered cubic なる事を確めた。

結晶が二種の物質の混合物である時は其各々に對する線が重複して現はれる、例へば第三十二圖はアルミニウムとシリコンの現はす線であつて其の中央は之等の混合物の現はす線である、反對に固溶體である時には各成分の現はす線とは違つた一組の線が現はれる、且つ之等の成分の比を變へれば現はれる線も亦之に伴つて變化する、若し又二つの成分が化合して居る時には現はれる線は其の化合物に特有なものであつて成分を變へた時には此の化合物と過量に存在する成分の線とが重複して現はるべきである。

第三十二圖



士は次の様な書物を参考にせられたい。

- Kaye: X-rays.
- W. H. Bragg & W. L. Bragg: X-rays and Crystal structure.
- Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien.
- F. Rinne: Die Kristalle als Vorbilder.
- des Feinbauischen Wesens der Materie.
- P. Debye: Annalen der Physik (1914).

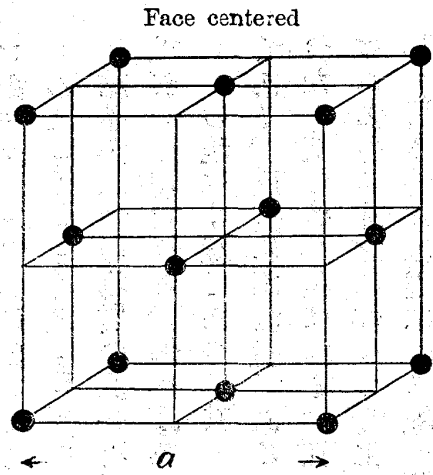
一般に phase の異同は即ち原子配列の異同である、従つて化合物を作るか固溶體であるか等の相に關係する問題にはX線を應用して便なる場合がある。

固溶體の問題は未だ充分其の理論が悉くされて居ない、是に就ては目下X線分析により研究中で其の結果は他日發表したいと思ふ。要するに以上が大體X線分析に必要な豫備知識である、更に詳しく知らんと欲するの

附 録

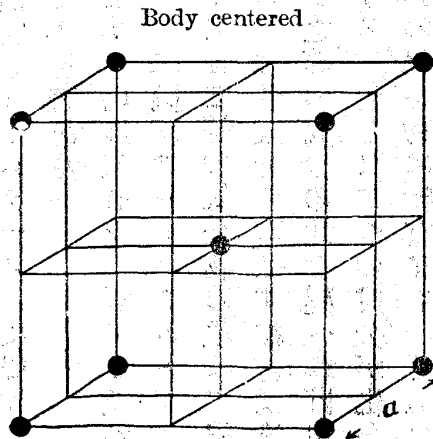
Face centered cubic lattice.

	$a \times 10^8 \text{ cm}$		$a \times 10^8 \text{ cm}$
Al	4.05	Pd	3.950
Ca	5.56	Ag	4.060
Fe	3.60	Ce	5.15
Co	3.554	Ir	3.805
Ni	3.540	Pt	3.930
Cu	3.60	Au	4.08
Rh	3.820	Pb	4.92
Th	5.04		



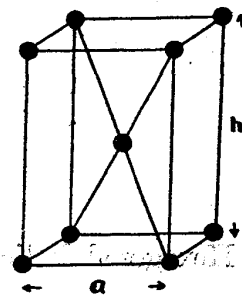
Body centered cubic lattice.

	$a \times 10^8 \text{ cm}$		$a \times 10^8 \text{ cm}$
Li	3.50	Fe	2.86:
Na	4.30	Mo	3.143
V	3.04	Ta	3.272
Cr	2.895	W	3.150



Face centered cubic lattice.

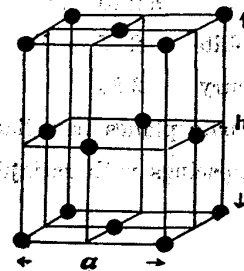
	$a \times 10^8 \text{ cm}$	$h/a$
Indium	4.58	1.06



Body centered tetragonal lattice.

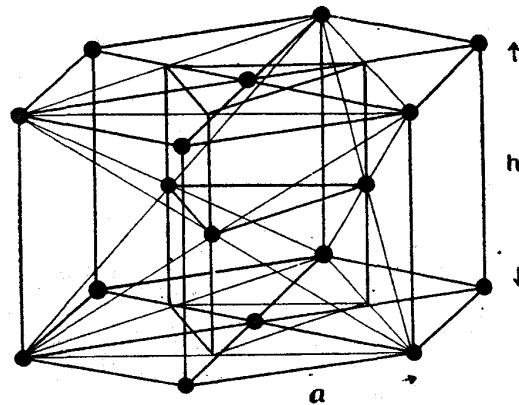
Tin (While the atoms of tin are not arranged exactly as indicated, the lattice appears to consist of two interpenating simple tetragonal lattice.)

	$a$	$h/a$
	4.00	0.94



Hexagonal close packed lattice.

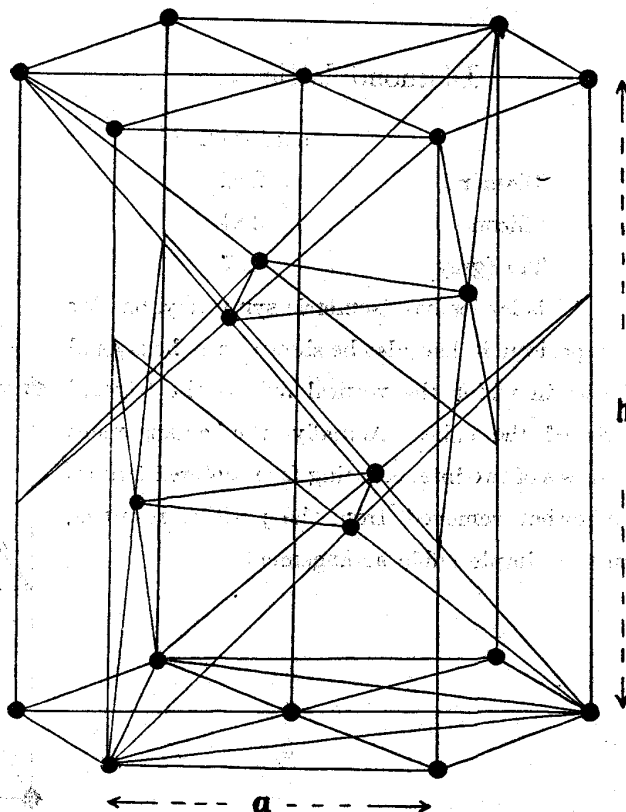
	$a$	$h/a$		$a$	$h/a$
Mg	3.22	1.624	Ti	2.97	1.59
Co	2.514	1.633	Zn	2.67	1.86
Zr	3.23	1.59	Rn	2.686	1.59
Cd	2.960	1.89	Ce	3.65	1.62
Os	2.714				



Rhombohedral

Rhombohedral lattice.

	$a \times 10^8 \text{ cm}$	$h/a$
Antimony	4.280	2.647
Bismuth	4.54	?



X線と結晶構造に就きて

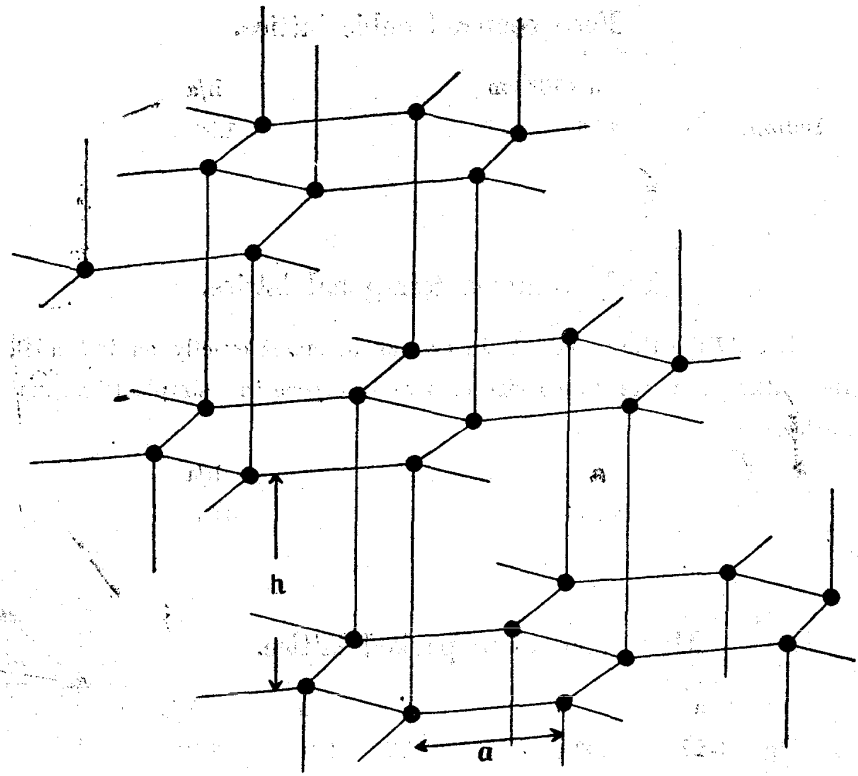
三三三

### Hexagonal

### Hexagonal lattice.

	$a \times 10^8$ cm	$h/a$
Graphite	2.47	2.75
Mercury	3.84	1.88

Alternate planes have large and small spacings with ratio 6:1.

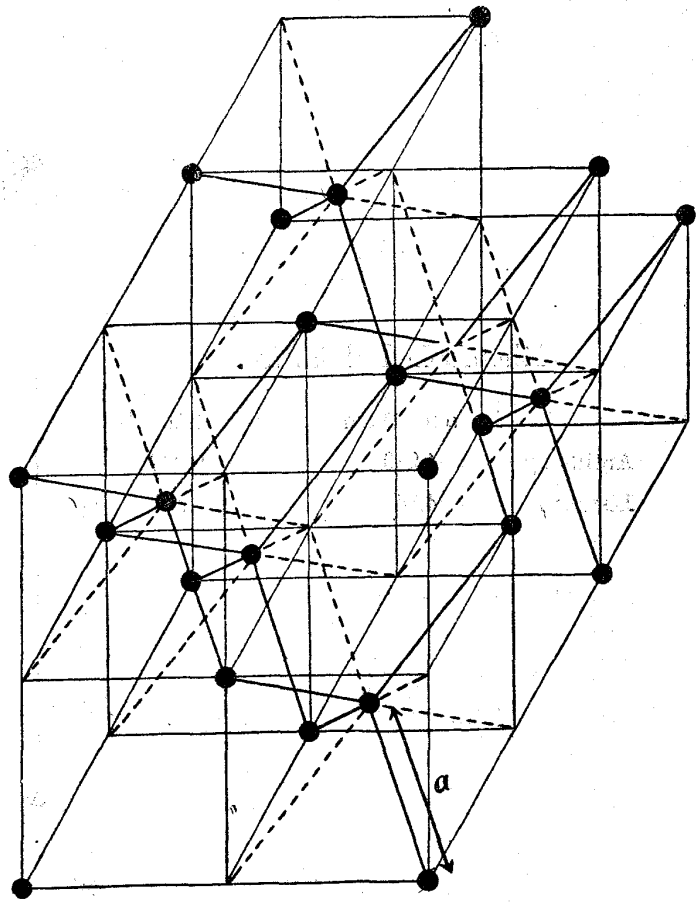


### Tetragonal cubic or Diamond lattice

### Diamond lattice.

	$a \times 10^8$ cm
Diamond	2.52
Silicon	3.84
Tin (gray)	4.57

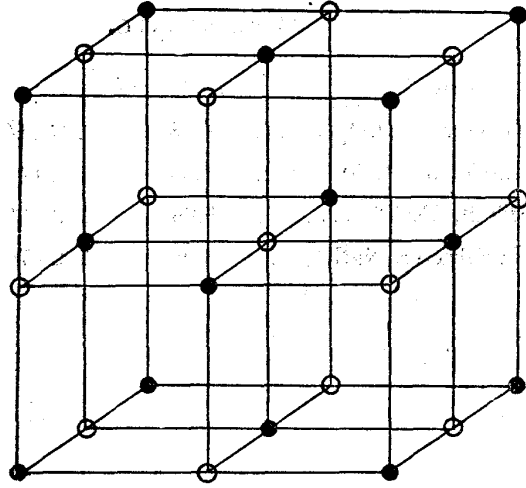
This lattice has isometric symmetry, but for comparison it has also been shown on a hexagonal lattice in which the vertical axis is the trigonal axis of the cube. Actually the arrangement consists of two interpenetrating face centered lattices somewhat removed from the position resulting in the simple cubic arrangement.



Rock-salt type.

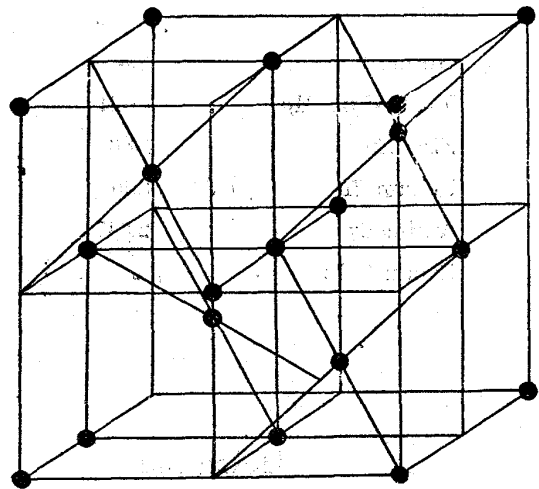
Kristall	$a \times 10^8$ cm
CaCl	4,12
TiCl	3,85
NH <sub>4</sub> Cl	3,859
"	3,889
NH <sub>4</sub> Br	2,988
"	4,070
LiF	4,03
Steinsalz, NaCl	5,628
Sylyin, KCl	6,26
KBr	6,57
KJ	7,05
NH <sub>4</sub> Cl	6,577
"	6,532
NH <sub>4</sub> Br	6,90
NH <sub>4</sub> J	7,20
Magn siausta, MgO (Periclas)	4,22
"	4,204
Kalk, CaO	4,74
"	4,762
SrO	5,100
BaO	5,47
CdO	4,72
NiO	4,20
Bleiglanz, PbS	5,94

岩 鹽 型



金 剛 石 型

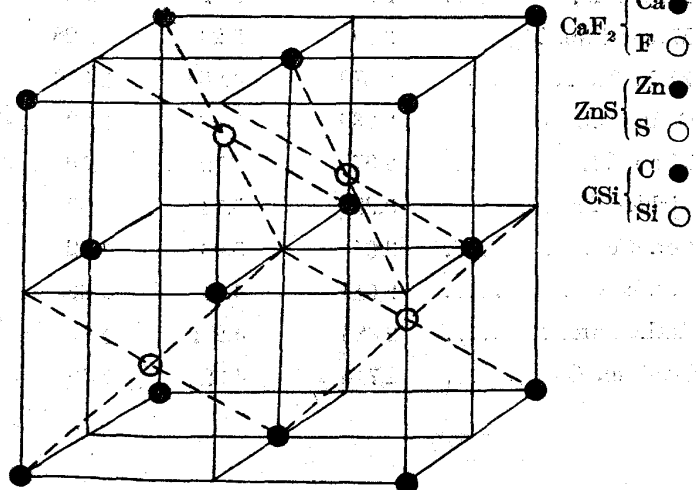
閃 亞 鉛 鑽 石



Diamond type.

Kristall	$a \times 10^8$ cm
Diamant, C	3,55
Silicium, Si	5,46
"	5,400
Zinn (grau), Sn	6,46

閃 亞 鉛 鑽 型



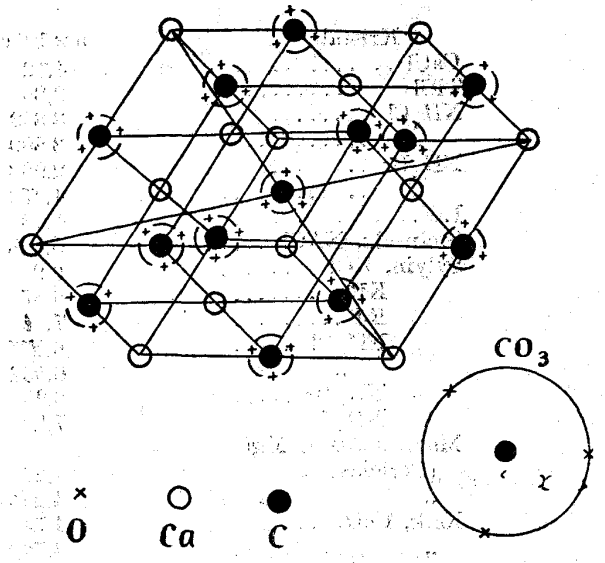
Kristall	$a \times 10^8$ cm
Zinkblende, ZnS	5,41
Carborund, CSi	—
Flusspat, CaF <sub>2</sub>	—

X線と結晶構造に就きて

方解石型

Calcite type.

Kristall	a × 10 <sup>8</sup> cm	α	x × 10 <sup>8</sup> cm
Kalkspat, CaCO <sub>2</sub> .....	6,08	101°55'	1,21
Rhodochrosit, MnCO <sub>3</sub> ..	5,66	103°6'	1,225
Siderit, FeCO <sub>3</sub> .....	5,66	103°41'	1,225
Na-Salpeter, NaNO <sub>3</sub> .....	6,08	102°47'	1,21



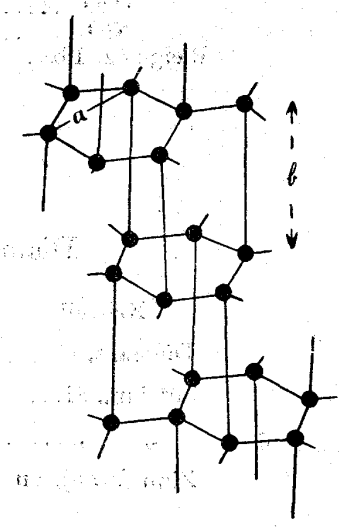
黑鉛型

Graphite type.

Substance	Axial ratio	
	b/a	
Graphite C	1.4	
Magnesium Mg	1.624	
Zinc Zn	1.86	
Indium In	1.06	
Antimony	2.647	
Bismuth Bi		

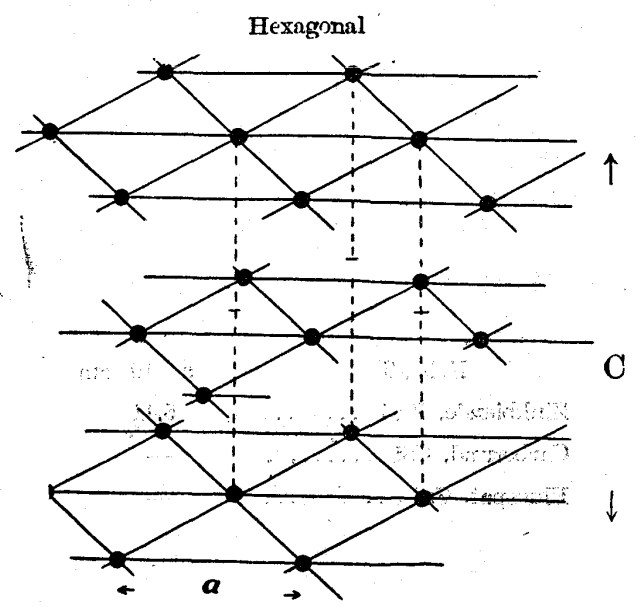
Lattice constant  
a × 10<sup>8</sup> cm

- 2.45
- 3.22
- 2.67
- 4.58
- 4.28
- 4.54



Hexagonal.

Kristall	a × 10 <sup>8</sup> cm	a × 10 <sup>8</sup> cm	c : a
Beryllium, Be .....	2,29	3,62	1,58
Magnesium, Mg .....	3,19	5,20	1,628
Zink, Zn .....	2,670	4,966	1,860
Cadmium, Cd .....	2,960	5,60	1,89
Titan, Ti .....	2,97	4,72	1,59
Zirkon, Zr .....	3,23	5,14	1,59
Cer, Ce .....	3,65	5,96	1,62
Kobalt β, Co .....	2,514	4,11	1,633
Ruthenium, Ru .....	2,686	4,272	1,59
Osmium, Os .....	2,714	4,32	1,59



鐵  
之  
鋼  
第  
九  
年  
第  
四  
號

三五六

(完)