

研究生生活の思い出

井野正先生 大阪市立大学退官最終講義

昭和 61 年 3 月 20 日

私は昭和 25 年ぐらいから、こちら大阪市立大学に奉職して、合わせますとだいたい 36 年間ぐらいですね、研究および教育をさせていただきました。それで、題目はどのように選ぶべきかと思っっているいろいろ考えていたわけですが、前に南先生がこの題目になされたので、私も同じようなつもりでいたしました。去年の今時分、私はここで、南先生を御紹介申し上げたりしていたわけですが、これが自分に帰って参りまして、自分が最後の講演をする事になりまして、まあ何と言いますか、最終講義ということでもありますので、かなり緊張してですね、まあ物理学会で、一番最初に講演した時のような、そういう気持ちもあるような気がします。私は、非常に口下手なものですから、なかなか時間通りにですね、物理学会でも終わるのがなかなかむっかしくて、いつも皆をはらはらさせたり、自分もはらはらしていました。今日も、ここで申し上げる事は、私の 36 年間のあいだの研究に関連した事などを、ある意味ではかなり personal な部分もあるわけで、思い出ということでもかなり personal な事をお話することになりますので、まあ、勝手な事を言っておるととられても致し方がないと思いますけれども、まあ、私の研究生生活の思い出というのはそういうことで、その辺のところは、勘弁していただきたいと思います。

私が 36 年でございますが、実は、ここにこのような本があります。” *Fifty Years of ELECTRON DIFFRACTION* ”, Published for the International Union of Crystallography、国際結晶学会の方で、1980 年に出されています^[1]。この内容はまさに Electron Diffraction として、根本的に Crystallographers and Gas Diffractionists in the field of Electron Diffraction の表題になって居りまして、結晶学者と Gas electron diffraction という国際的な広い範囲の Diffraction の間の研究が、。これは 50 年になりますが、私は 36 年の間に、かなりと言いますか、少し貢献した事もある訳でして、そういうことなど、少しずつ、折に触れながら、私のやって来たことを申し述べたいと思います。

私達のやってますのは、御存知の事とは思いますが、まあ、構造物性という名前で、結局まあ、物性論の一分野に属するものでありまして、特に構造物性という事で、どういう構造であるかという、そういう事に特に興味を持ってやっているわけでありまして。我々の方は、まあ、結局は物を拡大して見るという、我々のスケールは、 \AA とか \AA の 1/1000 のところを問題にしている訳で、問題にしているのは、electron の状態ではありませんで、まさに atom ですね、atomic position、そういうものを、 \AA または、その 1/1000 のスケールでもって測ろうとする事を

我々は念頭においてやっている訳です。不幸にして、、、電子顕微鏡で拡大すれば良いという事は、ある程度は可能であるけれど、、、丁度、光学顕微鏡では 1μ は簡単に測れるわけですが、 \AA さらに小さい $1/1000\text{\AA}$ ということになってきますと、もうそれは不可能でありまして、まさに Diffraction というものを使っていけないと atom の正確な情報が得られないという事は明らかです。

Diffraction でございますけれども、、、散乱体に X 線などが平行に来た時に、どのように散乱されるか、そういう事が基本でありまして、atom だけの散乱となりますと当然、electron beam ですと electronic な potential が散乱体になりますし、X 線ですと、原子核が重いですから、あまり動かなくて electron だけがそれに散乱するし、neutron ですと核力ということになるわけですが、とにかく 1 個の物がありますと、ここでいわゆる atomic scattering factor が、、、これが 1 個の原子が在ったときの、原子によって散乱される factor というのもで、、、此の辺のところは、波動光学で、出て来ますキルヒホッフの法則とか、フレネルとか、フランホーヘルとかというところの延長で話すことができます。

$$I(\mathbf{b}) \propto |F(\mathbf{b})|^2 \quad (1)$$

が散乱された時の intensity で、amplitude の絶対値の 2 乗で、 j 番目の原子の atomic position を \mathbf{r}_j で書きますと、、、amplitude というのは、

$$F(\mathbf{b}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2)$$

ここで \mathbf{b} というのは、scattering vector といっておりますが、

$$\mathbf{b} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda \quad (3)$$

\mathbf{s} は、散乱される方向の単位ベクトル、 \mathbf{s}_0 は入射方向の単位ベクトル、 λ は波長です。 \mathbf{b} というのは、我々しょっちゅう使う scattering vector という言葉で使っているわけです。(1), (2) が我々の基本であるわけです。ここでは近似してしまっていてフレネルではありませんで、フラウンホーファー近似という、散乱体より遠い所で観測した時の intensity の強度は、(1), (2) で与えられる事が前提となることあります。それから、さらに scattering factor ϕ_j を考えますと、1 個だけ isolate した時の scattering factor であって、実は、これが、分子を構成してきますと、それぞれ valence electron で変形するが、これを考えずに、まず、だいたい neutral と同じであるということを仮定して、いわゆる independent atom model という事が出来るわけです。(1), (2) が回折の基本式であります。このように近似がありますが。

結晶を考えますと、atomic position が periodic である。要するに translational symmetry をもつ、さらに rotational symmetry をもつ、そういう事などが入って来る訳です。crystalline ですと、

$$I(\mathbf{b}) \propto \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 \delta(\mathbf{b} - \mathbf{h}), \quad (4)$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j \in \text{unit cell}} \phi_j(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}_j}. \quad (5)$$

となります。ここで \mathbf{r}_j は unit cell 中の atom の位置ベクトル、 \mathbf{h} は、考えている結晶の $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ を unit cell の vector としますと、その逆格子であります $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ で、

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* \quad (h_j : \text{integers}) \quad (6)$$

のように表わせます。 h 面反射といわれるものであります。結晶が無量大でありますと、(4) のように δ -function になりまして、 h のところだけ値を持ついわゆる Laue spot、回折斑点が現われます。結晶が無量大であるということで、exact に δ -関数になります。これは、後で amorphous のところで考えます有限の結晶ということになりますと δ -関数の近似が潰れてしまいます。ここを refine する方法で話をしなければならぬわけです。ここで、scattering atom によって、carbon であるとか、tungsten であるとか、それによって scattering factor は違いますから、(5) の $F(\mathbf{h})$ は、結晶の unit cell 中の構造を正確に反映することになってくるわけです。結晶の electron density は、当然 periodicity を持つわけでありまして、Fourier 級数に展開したといたしますと、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{X}}(\mathbf{h}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}} \quad (7)$$

この Fourier 係数は、diffraction に出てきます強度に関連を持って来る訳です。強度は $F(\mathbf{h})$ の絶対値を正確に与える訳です。この事は、実は、von Laue が 1912 年 X 線の回折ということに依りまして、ここで、atomicity を正確に microscopic に、atomic size において、確定する事が出来たと言う訳でして、これがまあ、言うなれば、我々の物性論の、特に Crystal Physics の、まさに、Solid State Physics とも言いますが、出発点でありまして、これによって、今、我々が使っている計算機とか時計だとか、solid state のエレクトロニクスすべて、この Crystal Physics のあれでありまして、、、(4) では F の絶対値でありまして、observe されるのは、 F ではなく絶対値 F でして、phase が出て来ない。phase を如何に決めるか、そう言う事も、当然 analysis として問題になって来るわけでありまして、これが昨年ですか、ノーベル賞を貰われました J.Karl ですね、ジェロム.Karl の仕事の 1 つの大きな point であります。それから、electron 法で見ますと、scatterer が potential でありますので、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} F_e(\mathbf{h}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}} \quad (8)$$

その Fourier 成分 $F_e(\mathbf{h})$ のようになります。

ところで、結晶では sharp な spot が出てくるわけでありましてけれども、これに対して、isotropic すなわち、micro に見れば当然、方向性はあるのですが、statistical にですね、平均をとってやりますと isotropic であるという、等方的であるという物としては、gas とか liquid であるとか amorphous であるとか、noncrystalline physics

と言っても良いかもしれませんが、こういう場合ですと crystalline に比べますと、非常に sharp でなくて、broad な、いわゆるハロー図形、”halo” pattern と我々が言っているわけですが、見た目に全く様相の違う diffraction pattern が出て来る訳でございます。ここで方位の平均をとってやりますと、

$$I(b) = K \sum_i \sum_j \phi_i(b) \phi_j(b) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad (9)$$

ここに $s = 2\pi b$ 、 r_{ij} は i 番目の原子と j 番目の原子の atomic distance であります。ここで原子間距離、atomic distance の情報がこのような形で入って来る訳です。crystal では sharp だったのが、ここでは sine 関数で、くねくねとした、非常に broad といいますか、そういうものでありまして、さらに、 $\phi(b)$ は御存知のようにスムーズな、ほとんど monotonic に減少するような関数であります。これらを掛け合わせたもので、いわゆるハロー pattern が出てくるわけです。ところで、この解析方法としまして、(9) を逆に変換しまして、ここで動径分布関数が出て来る訳です。

$$4\pi r D(r) = \frac{2}{\pi} \int s M(s) \sin(sr) ds, \quad (10)$$

$$M(s) = \frac{I}{I_{bg}} - 1, \quad (I_{bg} : \sum_j \phi_j(b)). \quad (11)$$

これを使って解析を進めていくというのが我々の仕事でありまして、私の方は crystalline physics よりむしろ、ハローの方を 36 年間、がたがたとやって来た、そういうことであります。neutron diffraction の方で、大変興味のある事もございましょうけれど、まあ、それをやめまして、我々のやって来ました X 線および electron diffraction を主体にして話をしていこうと思うのです。electron diffraction と X 線 diffraction とどういふふうな違いがあって、どういふふうな特徴、どちらがよろしいか、そういうふうな事を、ちょっと、お話ししておきたいと思うのです。

total intensity は次のように与えられます。

$$I_t(s) = NB(\chi) \{J_a(s) + J_m(s) + J_{inc}(s)\}, \quad (12)$$

$$\begin{cases} J_a(s) = \sum_i \phi_i^2(s), \\ J_m(s) = \sum_i \sum_j' \phi_i(s) \phi_j(s) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} e^{-\Delta_{ij}^2 s^2 / 2}, \\ J_{inc}(s) = \sum_i S_i(s) \end{cases}$$

$$\begin{cases} X \text{ 線} : B(\chi) = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2 \chi}{2}, & \phi_i(s) = f_X(s) \\ \text{電子線} : B(\chi) = I_0 \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \frac{1}{s^2}, & \phi_i(s) = Z_i - f_X(s) \end{cases}$$

最初の項は、自分自身の散乱強度で、次の項の sin 関数は先程でてきました。exp の項は、分子で考えますと、分子の振動の効果が強度的には、このようなかっこ

うで、gaussian の形です。最後の項は、先程、省略しましたがけれども、inelastic scattering の強度が重なって来る訳です。結局、全体の強度と言いますのは coherence と inelastic、elastic と inelastic と言った方が正確かもしれませんが、このような表現になります。これを X 線の場合と electron の場合とで比較してみますと、

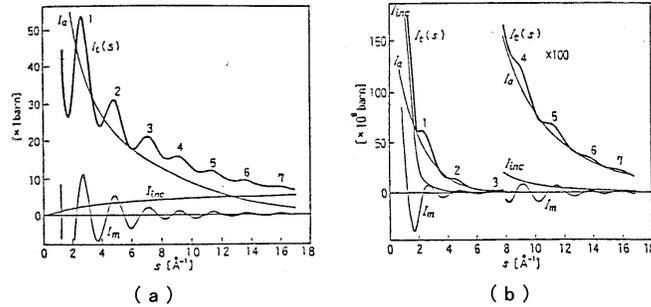


図 1: CCl_4 による全散乱強度およびその成分 (a) X 線の場合 (b) 電子線の場合

CCl_4 分子の例ですと、X 線の場合ですと、図 1(a) のように I_m は波を打っています。けっして sharp ではないのです。それに inelastic が混合して、それから atomic scattering factor が重なりまして、全体として I_t のようになります。それから、electron diffraction の場合、どのようになって来るかという事を敢えて説明申しますと、scattering factor に非常な違いがある。即ち、先程申しましたように、electron diffraction は potential の散乱でして、first Born approximation を許しますと、結局、 $f_X(s)$ を X 線の散乱としますと、 $1/s^4$ の factor がついていますが $\{Z - f_X(s)\}$ となる。こういう electron の散乱は、原子核、即ち plus charge の interaction と、それから、minus charge 即ち electron cloud の interaction と言う事でマイナスがついて来るという格好になりまして、、、これがボルン近似で出てくる factor であります。それで s^4 の factor がついて来る訳です。これは potential の散乱、 $1/r^2$ に対応する散乱ですが、図 1(b) の I_a のように、非常に速く、 $1/s^4$ で落ちてしまう。忽ち、teming out、見えなくなって仕舞う。それから、inelastic、これは $1/s^4$ がつきまして、これも sharp に落ちます。このように X 線ですと、はっきりとでるものですね、electron になってきますと、s-value がですね、大きくなって来ますと見えなくなってくる。これが electron diffraction の一番の欠点である。そういう事になってくる訳です。しかしながら特に crystal ではなくて gas のような場合、density が小さいものになってきますと、しかし散乱能ということからみても、gas の場合ですと、X 線の方が非常に長時間かかる。electron ではすぐ写真が撮れる。そういうことがありますので、その点は、写真の撮り易さという事になりますと、X 線より electron が良い訳です。図 1(b) には s の大きい所を 100 倍して書いていますが、このように速く damping してしまいまう。しかし、gas の electron diffraction に依るものが、ほとんど完全に、非常にうまく解析することに

成功している訳です。X線の方ではほとんどやられていません。その辺のところをお話したいと思います。図2に示すごとく、 $f^2(s)$ は、 Z^2 から落ちていきます。

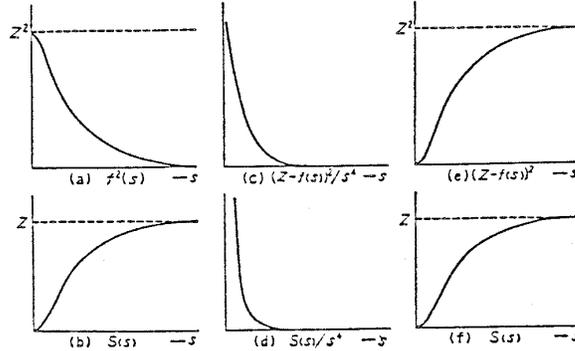


図 2: X線および電子線の原子による散乱強度

inelastic scatteringの方は s が0では0ですが、やがて大きくなって Z になる。このようにX線の方ですと s が大きくなってきますと、要するにinelastic scatteringのfactorがどんどん大きくなってしまふ。こういうことが問題になりまして、構造に無関係な、構造の情報を含まないinelastic scatteringが、うんと大きくなって仕舞う。これは後でお話する事になりますが、例えばcarbonですね、carbonは原子番号が小さい物になってきますと、 f^2 と S の違いが大きくなってきて、それで s の遠いところまで測定しても、coherenceの部分の観測がむづかしくなってきます。これが後で紹介いたしますけれども、小寺君がfluorescent、蛍光X線の方法を使いまして、inelastic curveを落とすということに成功した訳です^[2]。electronの方ですと $\{Z - f(s)\}^2/s^4$ では、図2の(c)のようです。 s^4 がないとしますと(e)のように s とともに大きくなる。inelasticも同じように(d),(f)のようになる。 s^4 がなければ、どちらも、構造に必要とするelasticの部分と、構造に無関係な部分が大体comparableになって来る訳です。X線ですと不必要な部分が強くなってきます。これがX線と電子線の構造解析上での1つの問題点として出て来る訳です。

それからですね、今ここでお話しするのが適当であるかどうか分かりませんが、構造解析する場合にですね、気を付けなければならない点ということで、ちょっと、お話しします。違ったatomが混ざっているような場合の構造解析はかなり問題があるという事を考えておかなければならないというわけです。ここで、 α 番目の種類のatomのatomic scattering factorおよび α 番目の種類の原子がどのように分布しているか、これを分けてやりますと、結局amplitudeは、

$$A(\mathbf{b}) = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{b}) \int \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (13)$$

になります。intensity は、

$$I(\mathbf{b}) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \phi_{\alpha}(\mathbf{b}) \phi_{\beta}(\mathbf{b}) i_{\alpha\beta}(\mathbf{b}), \quad (14)$$

$$i_{\alpha\beta}(\mathbf{b}) = \int D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) e^{2\pi i \mathbf{b} \mathbf{R}} d\mathbf{R}, \quad (15)$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \int \rho_{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \rho_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (16)$$

ここで $D_{\alpha\beta}$ と書いていますのは、 α 種類の atom の distribution と β 種類の atom の distribution の、2 つの convolution です。勿論 α と β が等しければ、同じものの convolution となりますが。我々のほしいのは、 $D_{\alpha\beta}$ として、われわれは atomic distance の情報として知りたいわけです。けれども、強度は $i_{\alpha\beta}$ のほかに、 $\phi_{\alpha}, \phi_{\beta}$ つまり atom の散乱能がここで出てまいりまして、これが実は、いたずらをするわけで、大変困った事になる訳です。さき程、申しましたように statistical isotropy で考えてやりますと、 $D_{\alpha\beta}$ が vector ではなくって長さの関数であると考えられますので、

$$I(s) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \phi_{\alpha}(s) \phi_{\beta}(s) i_{\alpha\beta}(s), \quad (17)$$

$$s i_{\alpha\beta}(s) = \int 4\pi R D_{\alpha\beta}(R) \sin s R dR, \quad (18)$$

のように単に sin 変換になって、まあ、spherical Bessel が出てくる訳ですけど、、、ここで、intensity $i_{\alpha\beta}$ が取り出されたとしますとこれの sin Fourier transformation、

$$4\pi R D_{\alpha\beta}(R) = \frac{2}{\pi} \int s i_{\alpha\beta}(s) \sin s R ds \quad (19)$$

こういうわけですけど、実際、2 つの、両端の atom の scattering factor がひっかかってくる、こういうことが、なかなか、特に amorphous の構造解析などを正確にやる場合に問題になってくる訳です。 $I(s)$ をそのまま Fourier を取る訳ではなくって、

$$\sin \text{ F.T. of } \frac{I(s)}{g(s)} = \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \{Q_{\alpha\beta}(R) \star 4\pi R D_{\alpha\beta}(R)\} \quad (20)$$

のように sharpening factor $g(s)$ 、これは、言葉の意味を正確に伝わらないかも知れませんが、こういう factor を掛けて Fourier をとる、こうしてやりますと、我々が一番ほしい $4\pi R D_{\alpha\beta}(R)$ のほかに、 $Q_{\alpha\beta}(R)$ との convolution になります。これは、

$$Q_{\alpha\beta}(R) = \int \frac{\phi_{\alpha}(s) \phi_{\beta}(s)}{g(s)} \cos s R ds \quad (21)$$

のように cosine transformation が出てきます。しかし、もし $\phi_{\alpha}(s) \phi_{\beta}(s)/g(s)$ が s に independent な constant だと、

$$\frac{\phi_{\alpha} \phi_{\beta}}{g} = C_{\alpha} C_{\beta} \implies Q_{\alpha\beta}(R) = \pi C_{\alpha} C_{\beta} \delta(R) \quad (22)$$

のように $Q_{\alpha\beta}$ は δ -function になるわけでした、

$$\sin \text{ F.T. of } \frac{I(s)}{g(s)} = 4\pi \sum_{\alpha} \sum_{\beta} C_{\alpha} C_{\beta} D_{\alpha\beta}(R) \quad (23)$$

$Q_{\alpha\beta}$ は原子番号が非常に違う場合には、大きな違いとして問題になって来る訳です。図3は、NaCl分子を解析した時の例が示されていますが、Na-Na, Na-Cl, Cl-Cl

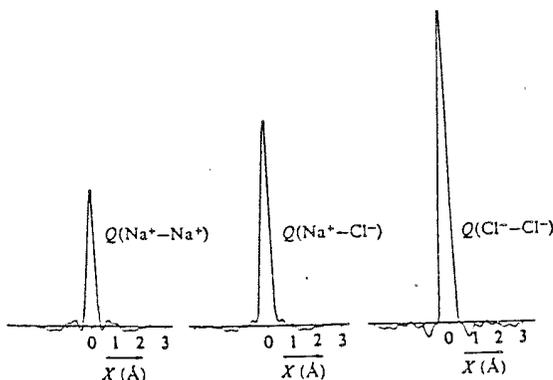


図3: イオン化した原子のペアに対する $Q_{\alpha\beta}(x)$

について、このように、atomic distance の位置は変わらないのですが分布が少し違って来る訳です。このような違いがなければ解析がし易いのですが、実際には、このような問題点が出て来る訳です。

今、話が逸れましたけれども、結局、これからお話しするのは、要するにハロー解析ですね、特に gas diffraction でありますけれども、どういうふうな解析がこれまで行なわれてきたか、先程の本ですけれど、”Fifty Years ...”、ここでも書いていますけれども、このことを少し引き合いに出しながら、これまで我々がやってきた仕事もお話ししようと思います。一番最初に、1930年から1931年、Wierl という人ですけれども、X線 diffraction でありますけれども、ハローの強度を photometer にかけてやりましても、あまり正確に出て来ませんので、それをですね、目で見ると、visual に estimation of intensity、強度を、X線を写真乾板に撮ってやりますと、どうせ、黒白黒白と出てきますが、そのパターンを後で示しますけれども、そういう強度を目で観測するという事、それは、かなり training を必要とする。比較的よく分かった分子について diffraction pattern を出してみまして、理論の方と対応するように、目を training するという、まあ、そういう様な格好になってまして、visual method と言いまして、此の方法は、かなり永い間使われていまして、1950年ぐらいまで visual method が使われていました。electron diffraction の方ですけれども、例の Pauling と Brockway(1934年)、この連中は、目でやっています^[3]。僕も、それをしばらくやっておりました。私はそういう事は、嫌いな者ですから、要するに装置を作るという方向に変わって行った訳です。それから、”Failure

of the First Born Approximation” というのがありまして、1952年に Schomaker & Glauber^[4]、1953年に Glauber & Schomaker^[5]。どう言う事が明らかにされたかと言いますと、例の理論家の Glauber で、実験家の Schomaker が、彼に頼んで計算して貰ったということだと僕は思うのですが、ここで、さき程申しました Born approximation の破綻と言いますか、diffraction の方にはっきりと現われてくる訳でして、これは visual estimation ですけれど。scattering factor は、

$$\begin{aligned} f(\theta) &= (2ik)^{-1} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta} - 1) P_l(\cos \theta), \\ &= |f(\theta)| e^{i\eta(\theta)}, \quad (\text{ただし } k = \sqrt{2mE}/h) \end{aligned} \quad (24)$$

のように phase factor が入ってくると、どういう効果が出てくるか。これは柿木先生の書かれた教科書^[6]から取ってききましたので notation が違いますけれど、

$$\begin{aligned} |\phi_i(\chi, \lambda)| |\phi_j(\chi, \lambda)| e^{-\Delta_{ij}^2 s^2 / 2} \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \cos \Delta \eta_{ij}(\chi, \lambda), \\ \Delta \eta_{ij} = \eta_i - \eta_j, \end{aligned} \quad (25)$$

のように、cos の形で intensity に入ってくる。さらに、

$$\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \cos s\delta \cong \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin s(r_{ij} + \delta)}{s(r_{ij} + \delta)} + \frac{\sin s(r_{ij} - \delta)}{s(r_{ij} - \delta)} \right\}$$

で近似できる。 r_{ij} ではなくて、 r_{ij} より δ だけ長い、また逆に δ だけ短い距離を与える事になる訳です。特に、原子番号が、uranium と fluorine とか、原子番号が違う物について、実験に非常に問題点がでてくる。図4、これは visual method でありますけれども、V は実験でありまして、C が calculation ですけれども、これが、電圧を低くしてやりますと、図の下ようになります。2 δ が表1にあります。Glauber がやったように phase factor を考えなければならない。そういう事が一番最初、gas diffraction の方で

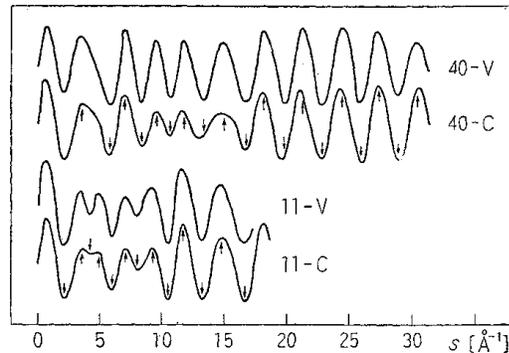


図4: UF₆ の強度 (Hoerni, Ibers). 40 は 40kV, 11 は 11kV を表し、V は実測強度 (視覚法)、C は計算曲線をしめす。

やられ、現在は、すべてこのような phase factor を考えてやるという事になっている訳です。以上が visual method でしたが、sector microphotometer method が開発されたのは、1937年、これはノルーエーでありますけれども、Finbak という人によって初めて sector という物が作り出されまして^[7]、それから P.P. Debye (1939)、これは Debye の息子であります、彼が sector を作っています^[8]。これも戦前で

して、Finbak & Hassel (1941)^[9]、I.Karle & J.Karle (1949)^[10] と発展していったわけです。これらの間に少しギャップがありますが、1949年に、Iはイサベラ・カール、奥さんの方は gas の方の実験でして、ポーランドの人です。彼等は、この方法を使うことによって、正確に強度を決める様になった最初のもので、図5はDebyeが1939年に、四塩化炭素についてでありまして、上が普通の photometer curve でありまして、これを sector を掛けてやりますと、下のようになります。図6は1980年に撮られた一番精度の良い写真でありまして、いわゆるハローです。図7は使われた sector です。いわゆる、隠し焼きをする訳です。

表 1: 見掛けの上の分裂 2δ (単位は Å)

分子	原子対	ΔZ	計算値	実測値
UF ₆	U-F	83	0.28	0.30
OsO ₄	Os-O	68	0.24	0.23
WF ₆	W-F	65	0.22	0.23
IF ₅	I-F	44	0.15	0.18
MoF ₆	Mo-F	33	0.12	0.14

angle の小さい所は少し露出し、s の遠い high angle の所は、露出時間を増やすという、隠し焼きの技術でありまして、この方法で現在、halo pattern を、特に electron の場合、この方法が一番良いのです。図8はKarleのcurveでありまして、図9は動径分布関数であります。この場合、先程考えましたような事を考えずに、第0近似ですね、それぞれ atomic number に対応させてやっています。図9の分布を分解し、分解したものを合成して、図8の一番上の実測値と、いろんなモデル G,D,... と合わします。

次は、僕の宣伝と言いますか、やった仕事をお話ししたいと思うわけです。図10の装置は1953年に publish したものです^[11]、作ったのは51年ですけど、publish するのが遅れて仕舞いました。私がやりましたのは gas ではありませんで、gas ですと定常的に出すのがむつかしいので、僕は polystyrene の thin film の写真を撮り、構造解析をやりました。この図は柿木先生が書かれた「X線結晶学」の本に載っているものです^[12]。この本には私は関与しませんでした。当時、私はアメリカに行っていましたものだから、これは柿木先生および片田先生が書かれた物です。図11は、私が実験したのですが、polystyrene でありますけれど、1,2,3... はハローの番号で、中心から遠ざかる方向にとっています。a は1乗の sector、b

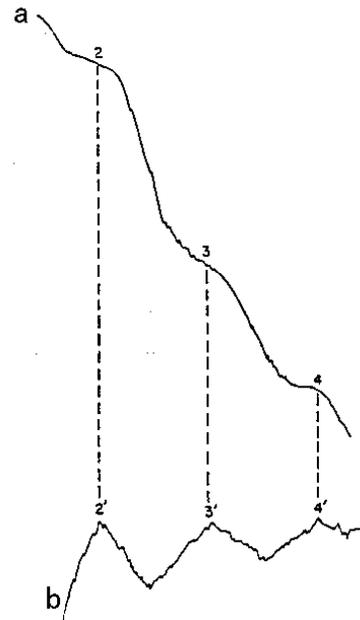


図 5: CCl₄ 気体の電子回折強度(Debye,1939)(a)セクターなし (b)セクターあり。

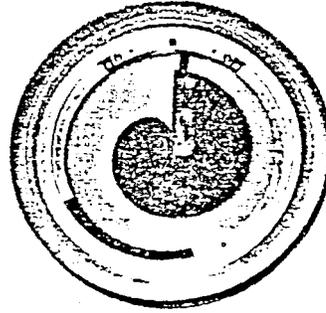
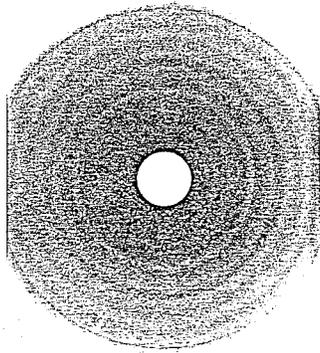


図 6: $r - 3$ セクター得られたパターン
の例 (SiF 気体, Hedgerg,1980)

図 7: $r - 3$ セクター (Hedgerg,1980)

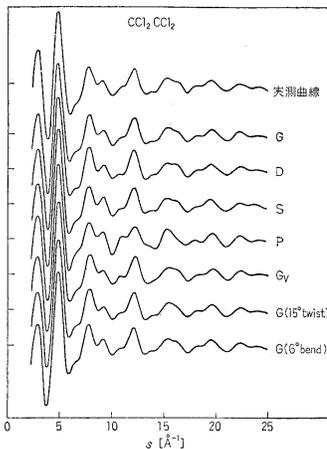


図 8: $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ に対する強度
比較法 (Karle, Karle)

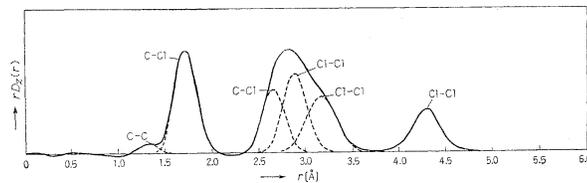


図 9: $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ の $rD(r)$ の解析

は2乗の sector、このように傾斜が変わっています。c,d は camera length を短くした場合。なるべく angle の遠くまで撮れるようにしています。これらを組み合わせてやりますと、内側から外側まで photometer で、ちゃんと測定することが出来るようになりました。

勿論、この場合 photometer の改良であるとか、乾板を回すなどしまして、スムーズなカーブにできました。たいして山に見えない所も非常に大事なのです。このようなものは、乾板の grain、乾板の銀粒子の大きさ、grain の fluctuation によって、なかなか見えない訳ですけど、乾板を回す事によって、平均化することによって取り除く事に成功した訳です。私は、装置を作りまして1950年に、市立大学に来て居る事になっておりまして、この論文は、かなり遅く発表したことになっていますけれども、実は、みんな御存知の事と思いますが、名古屋で作りました装置をこちらへ持って参りまして、それで、実験するという事で、最初にやりましたのは、蒸着カーボンの実験でして、かなり精度が出たんですけども、途中で、アメリカに行く事になり、行ってしまった訳です。

アメリカでやりました仕事のことで、少しお話しします。Bauer の所でやりまし

表 2: 原子対の相対比

原子対	C-C	C-Cl	C-Cl	Cl-Cl	Cl-Cl	Cl-Cl
nZ_iZ_j	1.06	12	12	17	17	17
面積 (実測)	0.99	12.0	12.0	17.0	16.95	16.8

た。” *Molecular Structure of Lithium Chloride Dimer. Thermodynamic Functions of Li_2X_2 ($X=Cl, Br, I$)*” Bauer, Ino & Porter (1960)^[13]. Porter は mass spectrometer の専門家でありまして、dimer とかの content , どのような割合かを、バスケット・メーターで決めるという、そういう方の専門家でした、私は、diffraction の方です。

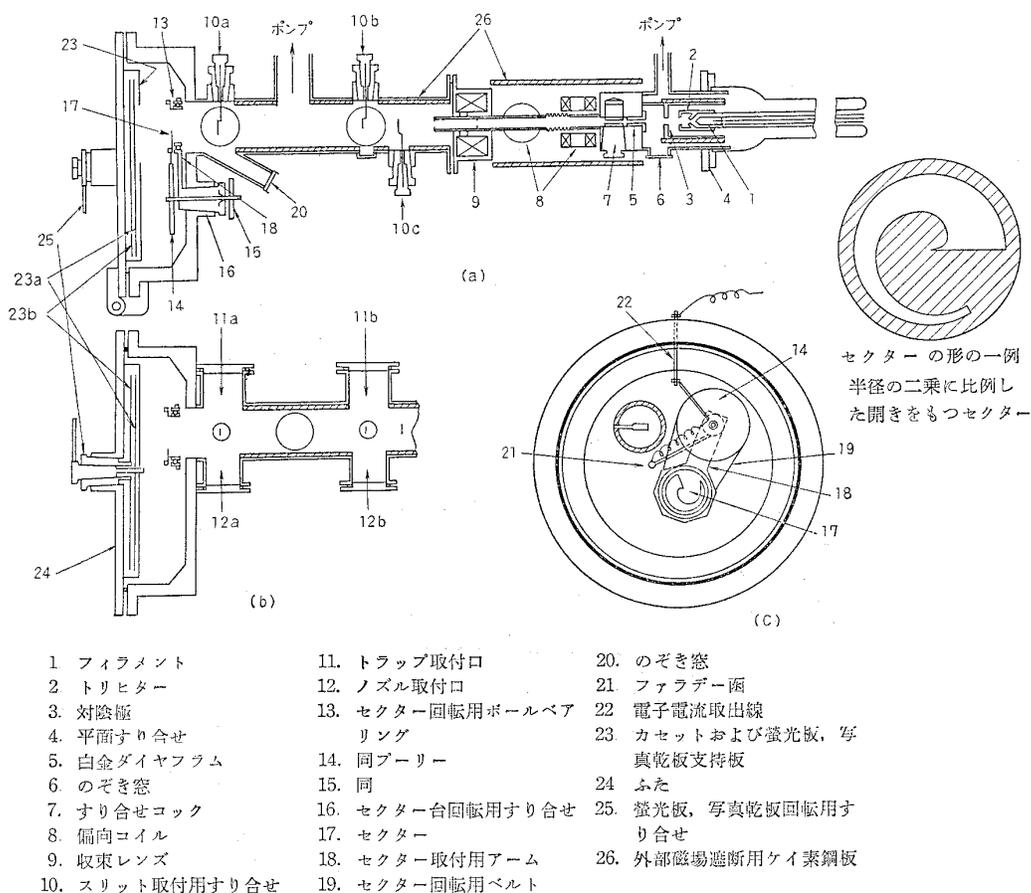


図 10: 電子線回折装置 (a) 平面図, (b) 正面図, (c) 側面図

図 12 は加熱装置で、この先に electron beam を通す。ここから出てくる gas の散乱で構造を決める。gas でも高温になるものですから、いわゆる radiation です。

furnace から出てきます radiation を除去する事を、光は通らないように radiation shield をして、乾板を覆うわけですが、なかなかうまくいかなくて、かなり苦心はした訳ですが、一応、写真を撮る事が出来たというわけでして、しかも、Bauer がもってました Camera は、私の作った物に比べて、はるかに性能が悪くてですね、僕は向こうのカメラを直すといいますが、非常に不満でしてね、装置をいろいろ直して、なかなか仕事が進まなくて、ですけど、向こうの言われる通りにやらなければならないものですから、、、普通、NaCl は高温にしてやりますと、気体になるわけですけど、Na も Cl もバラバラになってしまうかもしれない、また、+ と - が結び合って、いわゆる、monomer NaCl ですね、diatomic molecule を形成するかもしれない。mass spectrometer では、さらに大きな dimer が形成されている事が分かっています。それを、diffraction の方で構造解析をしようとする訳です。図 13 は動

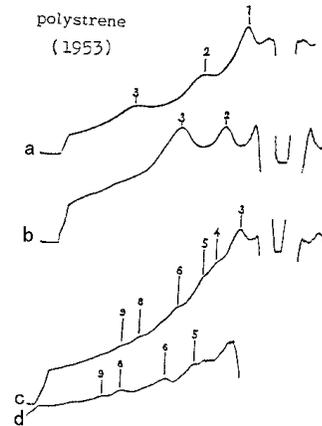


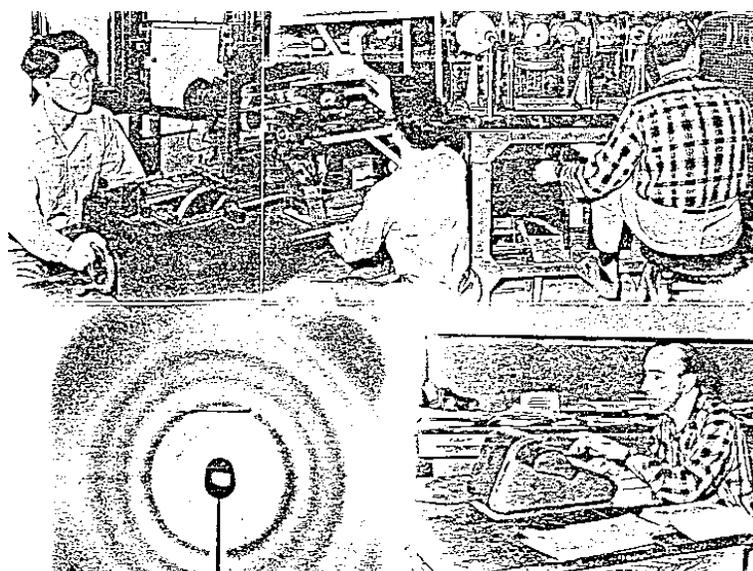
図 11: polystyrene のホトメター・トレイス

径分布関数です。monomer でありますと 1 つしか出ないはずですが、このように 2 つの peak が出てくるといことで、これは、そもそも dimer が在るといことですね。ここで撮った写真は、sector は使っていますが、visual でした、あまり精度は良くなかったのですけれど、とにかく一応 data を出す事には成功した訳です。結果は表 3 にあります。()_m は monomer です。Br と I はソ連の data です^[14]。

表 3: lithium halides に対する monomer, dimer および結晶の実験的原子間距離 (単位 Å) の比較

X	(Li-X) _m	(Li-X) _d	(Li-X) _c	2(radius X ⁻)	(X-X)
Cl	2.02	2.23	2.570	3.62	3.61
Br	2.1704	2.35	2.751	3.90	3.85
I	2.3919	2.54	3.00	4.32	4.30

()_d, ()_c はそれぞれ dimer と crystal で、このように 2.02 と 2.23 と少し大きくなる。この距離は crystal に比べると圧倒的に小さい。まあそういう事が示されている訳です。実は、この事が、話題になり、私は当然だと思っていた訳ですけど、まあ、問題になりまして、僕が直接にとったものではないので、正確でないかもしれませんが、図 14 はその当時、Ithaca Journal Oct.3.1959 に”Cornell Science Team Probes Heat in Space” という表題の新聞が出たらしいのです。僕はあまり知らなかったのですけれど、これは誰かにいただいた物です。これが日本に来まして、、、図 15 は柿木先生にいただいた新聞ですけど、何新聞か分かりませんけれ



DETERMINATION OF MOLECULAR STRUCTURES OF SUBSTANCES
AT HIGH TEMPERATURES BY ELECTRON DIFFRACTION

ROM diffraction patterns produced when a narrow beam of 50,000 volt electrons is scattered by a jet of molecules through which the electron beam is passed, the distances between the atoms in a molecule may

図 16: "Research at CORNELL" (1958-59)

に何時の間にか出ていたという事を、ちょっと。これは、まさに、private な話ですけれど、僕としては、思い出として残っている写真であります。図 16 の左上が私でありまして、ここ (頭) がまだ薄くなっていない (笑)。左下がハロー pattern で、右のこの人は僕と直接一緒ではありませんが、大学院の学生でありまして、LaVilla というイタリア系の人です。この人の方が遥かに薄いですね (笑)。実は、日本では photometer の良いのがなかなか無くて、photometer に関しては向こうの方が良い。Debye が Cornell の名誉教授でいまして、この装置は Debye の研究室の所にありました。私としては、思い出です。このように、高温というものに、かなり興味があったわけですが、私の作り出した装置が、gas diffraction のグループ、森野先生および朽津先生が、非常に利用されまして、日本で、これが、電子線強度を測定する事が初めて出来た最初の装置であると思って、ある意味では誇りにも思っている訳です。私は、雇われて行った訳で、私が何も gas の専門ではありませんで、しばらくは、日本に帰ってからは、ほかの事をやりましたのですが、また、なんとなくよみがえってきました。

この辺からは、私の方で Master および Doctor を卒業した人たちの御紹介になるわけです。正確に私も覚えていないかも知れませんが、間違っていましたら、指摘していただけたらと思います。"Photographic Plate for Electron Diffraction Studies of High Temperature Vapours" Kakumoto, Ino, Kodera, Kakinoki^[15]. 角本君ですが、光洋精工に行って居りまして、今、ハンブルグで仕事をしていますらしいのです。そして、小寺君と僕と柿木先生との仕事でありまして、私が Cornell にいた時

に、非常に難儀しました実験の改良をし、乾板にアルミをはって radiation を shield して仕舞おうと、まさに簡単なアイデアです (図 17)。ただ技術的にかなりむつかいところがありまして、実験装置を改良したりしてやりました (図 18)。図 19 は、exposure すなわち electron の露出時間と乾板の density いわゆる darkness との関係です。これができるべく linear であることが望ましいのです。上の 3 つは、bare で、

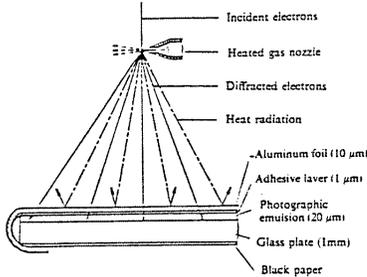


図 17: covered plate の模式図

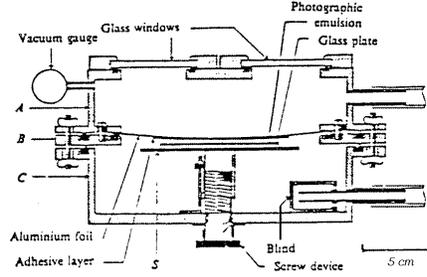


図 18: covered plate の作成法

何も張っていない、下の 3 つは covered、このように少し linearity が落ちますけれども、十分に使えるという事が分かった訳です。図 20 に NaF, NaCl, NaBr の動径分布関数です。これは勿論 sector 法で正確に出したもので、visual ではありません。

この plate で 2000 、 3000 、高温の物質の構造解析が electron diffraction でとれるという事を示したわけです。このように我々の装置で解析出来るという事を示したものですから、それでは、少しやってみましょうという事で、また、ちょっと、高温の diffraction の方に戻って、やりはじめたわけです。ところが考えてみますと、当然アルカリハライドですし、イオン結晶ですから、いずれにしても、charged particle の散乱を考えなければならないのではないかということですから、charged particle

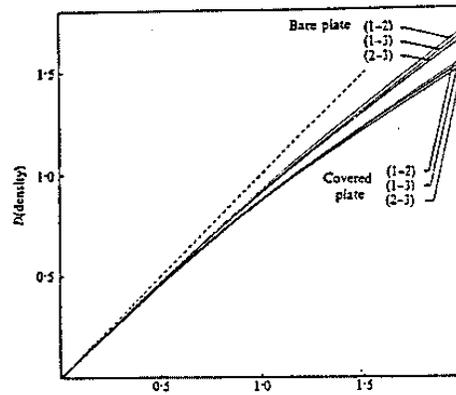


図 19: 黒化度の補正曲線

すなわち Na^+ , Cl^- 、アルカリハライドの $+$, $-$ の partial wave の計算値が、その当時ありませんので、これを正確に解析をしなければ精度高く得られないだろう、そう考えまして、”Numerical calculations of Elastic Scattering Amplitudes for High-Energy Electron Scattering by Ionized Atom” Miki, Ohsaki, Ino, Hata & Sakai^[16] これを、物性理論の畑さんと酒井さんに協力を得て、大崎君と三木君とで計算をしました。図 21、図 23 は絶対値、図 22、図 24 は phase、絶対値の方はあまり変わりませんが、phase の方がこのように非常に違います。s の内側を除きますと、ほ

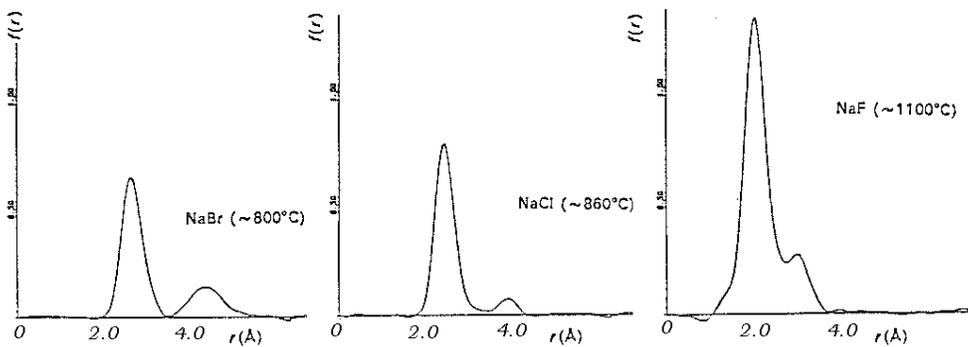


図 20: NaX の動径分布関数 $f(r) = 4\pi rD(r)$

とんど constant difference で、興味ある関係が出て来た訳ですけれども (図 25、図 26)、すべてのアルカリハライド・イオンに関しまして、計算を行なって publish し

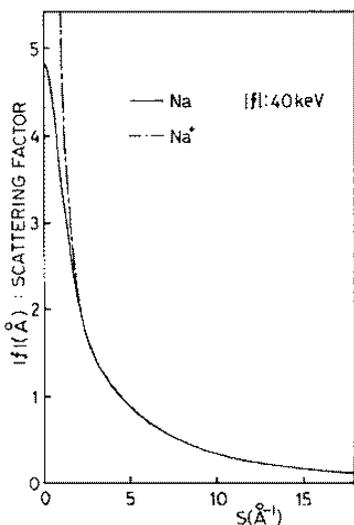


図 21: $|f|$ for Na and Na^+

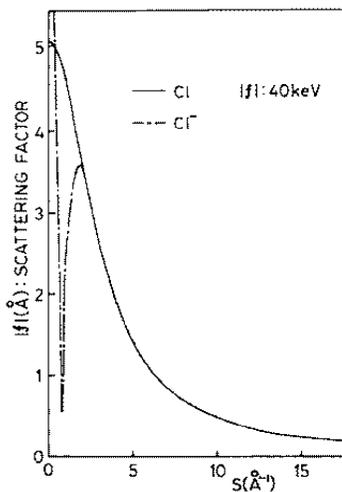


図 22: $|f|$ for Cl and Cl^-

たわけです。これで準備ができましたものですから、それで構造の解析をするという事になりました。その結果、80年ですけれども、角本君が data を解析し直して、正確にイオンを考慮した partial wave の関数によって、行なったものであります^[17]。図 27 は、NaCl についての、 $|f|$ および phase の違いです。図 28 は動径分布関数、図 29 は、intensity。特に intensity measurement の精度が高くなっていて、その当時、それ以前からですけれども、gas の方ですと、だいたい $1/1000 \text{ \AA}$ までです。いわゆる最小二乗法ですね。最小二乗法で、どれくらい精度が出てくるかという事に関しましては、僕および柿木先生とですね、それから東京の森野グループとで、かなり論争したことがあります。此の辺で、最小二乗法に関する

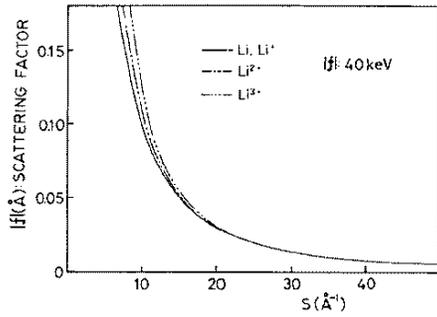


図 23: $|f|$ for Li, Li⁺, Li²⁺ and Li³⁺

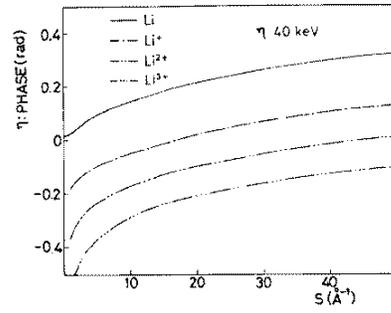


図 24: η for Li, Li⁺, Li²⁺ and Li³⁺

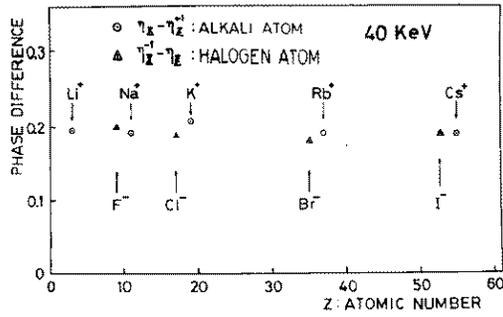


図 25: alkali と halogen に対するイオンと中性原子の位相の相違

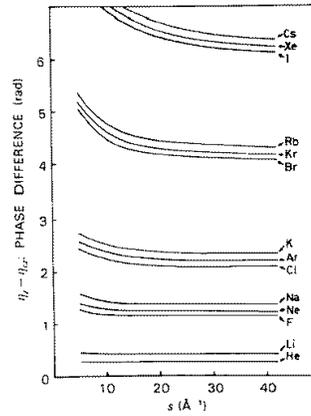


図 26: 各種原子の phase difference

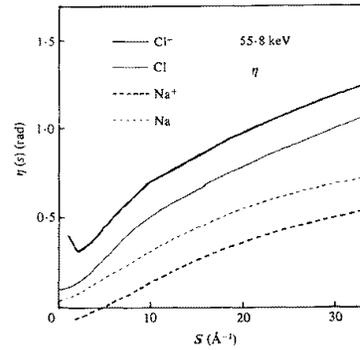
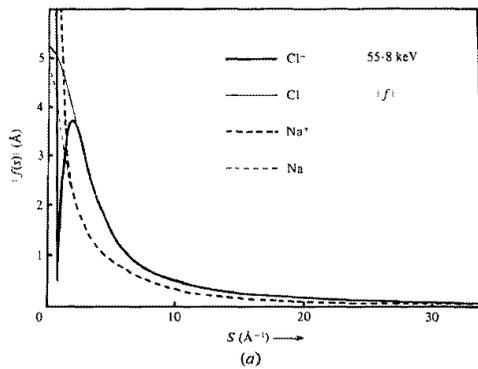


図 27: Na と Cl の原子とイオンの $|f|$ と η

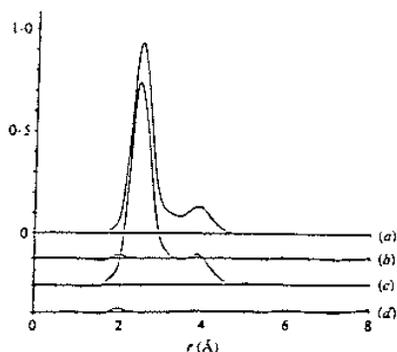


図 28: NaCl 気体の RDF

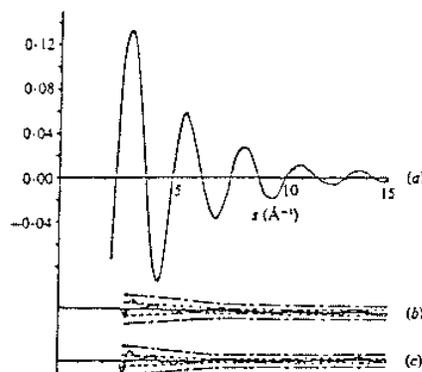


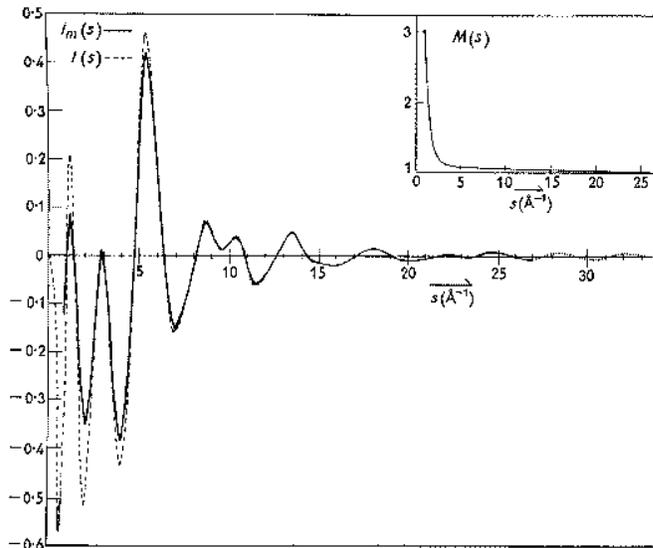
図 29: NaCl 気体の reduced intensity

論文がある訳ですけれど、これはまだ unpublsh です。最小二乗法で構造を決めたのが表 4 にあります。理論的な計算が並んでいますが、いずれも一致しない。計算の方が遅れている、むつかしい。monomer と dimer の ratio も与えられている。

表 4: NaCl dimer 構造の比較

	Present work analysis II	Berkowitz (1958)	Milne & Cubicciotti (1958)	Akishin & Rambidi (1960)	Trugman & Gorgon (1976)
NaCl dimer					
r(Na-Cl) (Å)	2.515±0.017	2.62	2.51	2.50	2.529
r(Na-Na)	3.184±0.045	3.07	3.42	2.94	3.579
r(Cl-Cl)	3.893±0.021	4.26	3.67	4.05	3.574

これが、三木君と角本君と小寺君、それから、この頃は、柿木先生はおいでにならないのですが、最初の頃、関与していただいて居りましたので、出さしていただいて居ります。この後に、セシウム・クロライドとかアイオダイドとかフロライド、そういうものに関する解析もやっているのですけれども、まだ publish はしてありません。それから、我々、もっと興味のありますのは、trimer というのがありまして、これは、lithium fluoride になってきますと trimer があるという、そういうことで、ほんとうは、それを狙いたいわけですけど、そこまで行かずに途中で実験の方は終わっているわけです。しかしこの方法を使いますと高温のものは、乾板の被りが掛かりませんので、やれば、構造は、決まるべきものであれば、必ず決まるものであります。特に高温で、いろんな cluster, monomer, dimer いろいろな cluster が出るべきであります、そういうものの mass spectrometer で



Experimental intensity curves of $I_m(s)$ (full line) and $I(s)$ (broken line). Dotted line shows a visually estimated part. The curve of $M(s)$ is also shown.

図 30: carbon 薄膜の電子線回折強度

出た物がどのような atomic arrangement をしているか、そういうことは、我々のこういう diffraction をやらなければ、決まらないものでありまして、こういう事は、今後、やればいくらでも興味のある事が出てくると思っているわけです。

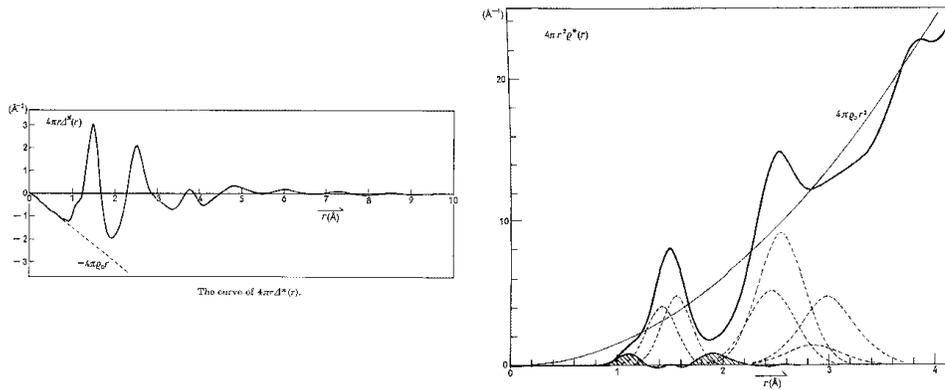


図 31: carbon 薄膜の動径分布関数

先程、述べましたように、途中でアメリカへ行って仕舞いましたのですが、その後、柿木先生達が整理してくださって、出していただきました^[18]。片田先生と埴先生、片田先生は府大に居られます。埴さんは阪大の物理の方に居られます。この論文は、1960年ですけれども、amorphous で、このような、ちゃんとした intensity

を出した論文というのは、世界的に最初であろうと、自負しています。図 30 は、carbon 薄膜の intensity、図 31 はそれから出た動径分布関数。atomic distance が 1.50 の所に与えられるけれど、そういうバカな構造は考えられない。いろいろ考えて 2 つの Gaussian like の重なりとし、 1.41\AA のと 1.55\AA 。1.5 に近いのは graphitic ではなく、diamond 的、 1.41 のは graphite 的、こういうものが混ざり合っていると考えられる (図 32)。これは、実は、電子顕微鏡の substrate として使われている膜であります。当時、現在でも使われていますけれども、いわゆる carbon 薄膜と言まして、この構造は、我々が初めて見出したのです。図 33 のように diamond では 1.567\AA で (b) のようなもの、graphite では (c) の 1.42\AA であります。もちろん化学結合としては若干、違ってきますけれども、境界がどうなっているのか、非常に多様性がある。解釈するのがむつかしくて、我々は、2 つの peak があるんだ、要するに graphite 的な物と aliphatic といいますか、aromatic と aliphatic な物があるということを示した論文であります。

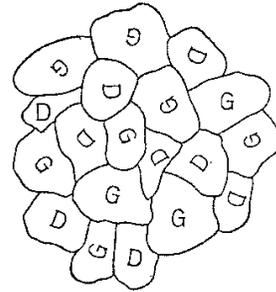


図 32: 2 種原子対の各領域の混合

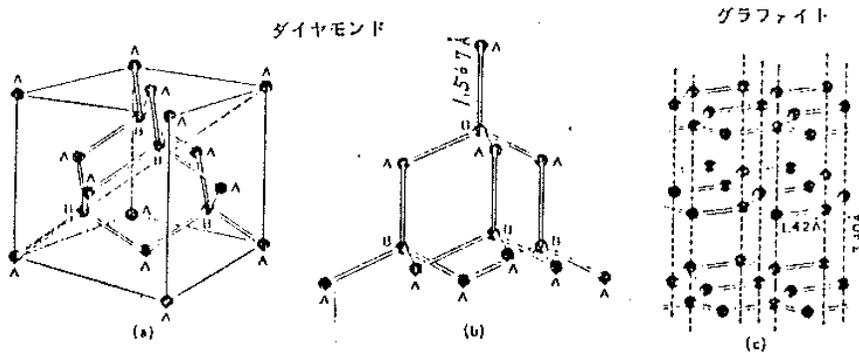


図 33: ダイヤモンド結晶とグラファイト結晶の構造

これを熱処理していきますと、どういう具合になってくるかと申しますと、ちょっと用意していませんが、じつは、graphite の領域は、増えてまいりまして、graphite の mono-layer の領域が成長してくるという事が、実験的に、そう考えなければならぬ実験が、出てまいります。これから、我々の microcrystal の理論を考える事になるわけです。いずれにしてもこういうものは小さいものですから、いわゆる crystallite ですね、いわゆる δ 関数に置いて、ああいう簡単な解釈がつかない。結晶が小さい事によって、いろいろな factor がその中に入ってくるわけです。そういうものをどのように関連させて、systematic に考えていくか、ということで、我々

はこういう成長の問題を正確にとらえようとして、いろいろ議論を、考えようとなったわけです。これは”*X-ray Diffraction by Small Crystals*” Ino & Minami^[19]、必ずしも X 線だけでなくてもよろしいのですが、その当時はこのように書いた方が良く、思っていました。ここで small には、いろいろ意味があつて、small は small であつて、適当に small である。それで small crystal という事に関する考え方に、今までどう為されてきたかという事を、ちょっと申し上げたいのですけれども、shape function を次のように定義します。

$$s(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{inside crystal boundary} \\ 0 & \text{outside crystal boundary} \end{cases} \quad (26)$$

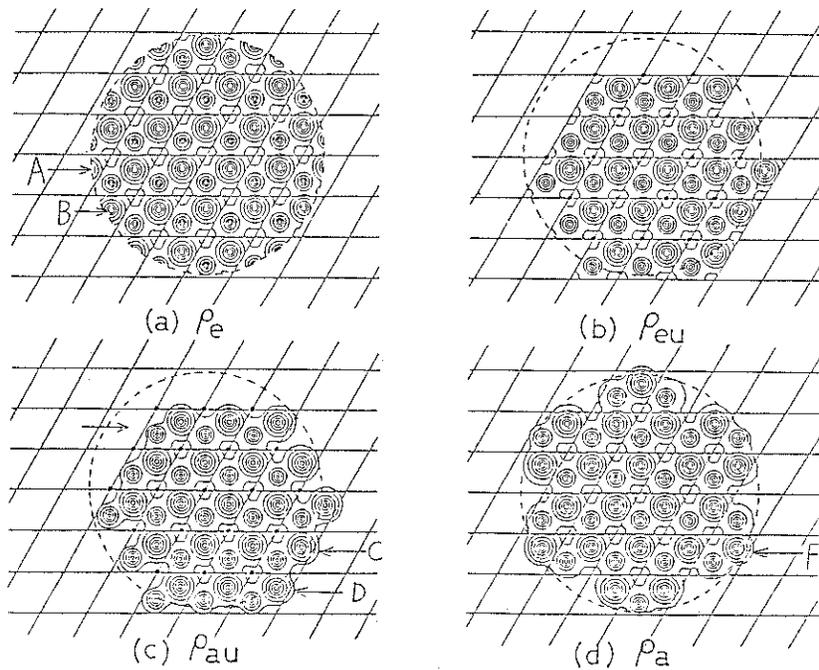


図 34: 円板状外形の各種電子分布

こういう shape function を使って結晶の外形をなるべく systematic に取り扱う、まあ、そういう考え方が我々でして、従来、そういう shape function を使って、どういう捉え方が為されてきたか、図 34 に示しています。まず、(a) は、Patterson とか Ewald とか James、昔の大家ですが、この人達は electron density が periodic ですから、これを、そのまま切り抜いて、取り扱いました。(b) は、Guinier で、これは、格子点が領域に属すれば、そこだけに unit cell で切り取られた electron density を付ける。(c) は、Hosemann & Bagchi でありますけれど、これは、unit cell 中の atom にある electron cloud を付ける。(d) は、我々が提案しましたもので、unit

cell を考慮しなくて、領域の中に atom があるならば、この electron cloud も入れて考えようと思いました。これは、結晶成長に関連するわけですが、unit cell がバシャッとくっつく事はないわけですし、そして、1つの atom の持っている electron density によって散乱を受けるわけですから、そういう考え方が一番いいはずだと、いうことを提案しまして、それで、ちょっと省略しますけれども、 $F(\mathbf{b}, \mathbf{h})$ というのが出てきます。

$$F(\mathbf{b}, \mathbf{h}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(\mathbf{b}) e^{2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}_{\alpha}}. \quad (27)$$

これは普通の crystal structure factor と違います。 $F(\mathbf{h}, \mathbf{h})$ は普通の structure factor で、small crystal の structure factor とは違うわけです。そういう考え方を我々はしてきたわけです。さらに、ちょっと省略しますけれども”random shift treatment” という取り扱いで強度は、次のようになります。

$$I(\mathbf{b}) = \frac{1}{v^2} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{b}, \mathbf{h}) S(\mathbf{b} - \mathbf{h})|^2, \quad (28)$$

v は、単位胞の体積です。 \mathbf{h} というのは、 \mathbf{h} -面反射、reciprocal space の格子点、 \mathbf{h} について足し合わせる表示で、 \mathbf{h} に関しては、1重の和である表示に、正確に成功しました。これがどういうふうに都合が良いかと言いますと、実は、Poisson の公式で

$$I(\mathbf{b}) = \frac{1}{v} \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha}(\mathbf{b}) f_{\beta}(\mathbf{b}) \sum_{\mathbf{m}} V(\mathbf{m} + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) e^{2\pi i \mathbf{b}(\mathbf{m} + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta})}, \quad (29)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{\alpha, \beta} = \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}$ 、 \mathbf{m} というのは、ちょっと省略しましたが、正確にお話ししませんでした。lattice point、direct lattice point、(28) 式は reciprocal lattice point ですが。こういう2つの、空間が違いますけれども、別々の表現をとることができる。どちらを使っても、mathematical には equivalent である。そういう事を示したわけです。そこでは、”random shift treatment” という近似を考えなければならぬわけですが。以上は spot ですね、spot、 \mathbf{h} で足し算して、spot の強度というものを正確に記述することが出来たわけですが、今度は、いわゆる Debye Scherrer ring、要するに、ハローですね、同心円的なパターンすなわち、これを我々の方では diffraction line profile、こういうわけですが、完全にデータラメな小さい crystal が並んでいる。Debye Scherrer... というのは、小さい crystal がたくさん、ランダムに並んでいる、そういう事に対応するのでありまして、強度は

$$I(\mathbf{b}) = \frac{1}{v} \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha}(\mathbf{b}) f_{\beta}(\mathbf{b}) \sum_{\mathbf{m}} V(\mathbf{m} + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) j_0(2\pi |\mathbf{m} + \mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|). \quad (30)$$

これは、南君との仕事でありますけれども^[20]、これを使いまして、ここで、結晶の対称性というものを考慮して、結晶の対称性としましては、結晶の atom の

position の space group と、それから、vector set、atomic distance の vector set、違った group になるわけです。Laue group になるわけです。その辺の関係を間違いないく、完全に利用するという方法で、なるべく無駄のない、effective な、しかし、systematic に convenient な方法です。shape というものは、 V というものの中に含まれています。 V という関数は

$$V(\mathbf{r}) = \int s(\mathbf{r}')s(\mathbf{r} + \mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad (31)$$

これは、結晶の外形を r だけ shift して、元の物との重なりの部分です。(30) のように、正確に足し算をするわけですがけれども、足し算の方法を、もちろん computer がありますから、どんな方法だって出来るはずですがけれども、なるべく無駄のない、合理的な方法で足し合わせる、そういうわけでありませう。そうしてやりますと、 m について、足し合わせるわけですがけれども、実は、表 5 のように、限られた空間、sectorial space Ω_0 、これは、もちろん対称性によっていろいろ違いますけれども、

表 5: 11 ラウエ群に対する部分空間 Ω_0

Laue group	Ω_0	Conventional cell	L
$\bar{1}$	$z \geq 0$	Triclinic	2
$2/m$	$x \geq 0, y \geq 0$	Monoclinic: 2nd setting	4
mmm	$x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0$	Orthorhombic	8
$4/m$	$x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0$	Tetragonal	8
$4/mmm$	$x \geq y \geq 0, z \geq 0$	Tetragonal	16
$m\bar{3}$	$x \geq y \geq 0, x \geq z \geq 0$	Cubic	24
$m\bar{3}m$	$x \geq y \geq z \geq 0$	Cubic	48
$\bar{3}$	$x \geq y \geq 0$	Hexagonal	6
$\bar{3}m$	$x \geq 2y \geq 0$	Hexagonal	12
$6/m$	$x \geq y \geq 0, z \geq 0$	Hexagonal	12
$6/mmm$	$x \geq 2y \geq 0, z \geq 0$	Hexagonal	24

ある限られた空間だけについての足し合わせをしたらよろしい、そういう方法です、それを示しているわけです。例えば cubic の場合だと、 $1/48$ の空間です。Debye Scherrer ring といいますか、halo pattern といいますか、そういうものの計算が完全に出来るような方法を確立したという事になるわけです。図 35 は high-cristobalite、水晶の高温系の結晶についての profile であります。これは、かなり対称性が高い。この peak の所に Debye scherrer ring として観測できるわけですがけれども、これは、結晶が小さくなってくると、どういう事になってくるか、図の 125 個、unit cell が cubic で、5 の 3 乗個です。だんだん小さくなってきますと、peak が広がって、ring でなく halo である、という様相が歴然としてくるわけです。これ

で、amorphous を小さい結晶として考える基本的計算方法が確立されたわけです。図 36 は動径分布関数でありまして、無限大の場合ですと、鎖線のように、高いわけですが、結晶が小さくなると、実線のように、低くなってきます。1 つの atom から何個の手が伸びているか、いわゆる coordination number を考え

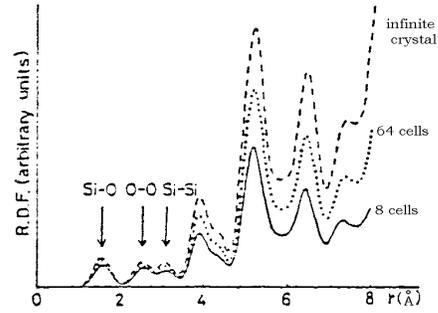
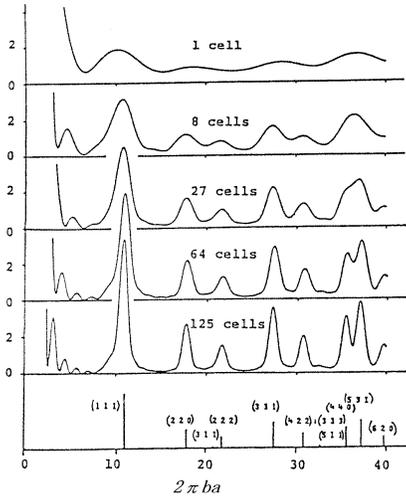


図 36: high-cristobalite の RDF

図 35: 立方体外形の high-cristobalite 結晶よりの強度

るときにはですね、crystal size との関係、いわゆる、無限大結晶のものが、普通の coordination number、結晶が小さくなると、小さくなっていく。そういう事を明確に示す事が出来たわけです。次に、”Intensity Profile of Debye-Scherrer Line from Small Crystallites” Ino & Minami^[21]。これは、Debye-Scherrer ring ですね、結晶が大きくなるとどういふふうになるか、小さくなると、どういふふうになるか、これが、計算で示されているわけです。結晶の大きさについての漸近展開ということで、理論式をまとめて計算してやったものであるわけです。これは、ちょっと、省略させていただきます。今までの理論との比較ということで、ちょっと触れさせていただきますと

$$I_{\mathbf{h}}(b) = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{2\pi b^2 v^2} \int V(\mathbf{r}) \cos 2\pi(b - |\mathbf{h}|) d\mathbf{r} \quad (32)$$

これが Wilson(1962) の式でありまして^[22]、それを我々の式と比較しますと、我々の方ですと、実は、3 つの term、少なくとも 3 つの term が必要であるということを示したわけです。第 1 項の term は、

$$I_{\mathbf{h}}(b) = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{2\pi b |\mathbf{h}| v^2} \int V(\mathbf{r}) [\cos 2\pi(b - |\mathbf{h}|) - \cos 2\pi(b + |\mathbf{h}|)] d\mathbf{r} \quad (33)$$

こういうふうになりまして、Wilson の式とは、そんなに違わない。要するに 1st approximation が Wilson の式に対応する事を示しました。結晶が小さくなると

ますと、higher の近似を使わなければならない。そういう様な事を出したわけです。この式は、Intensity の幅から結晶の大きさがどれくらいの大きさであるかを estimation するのに、非常に重要な factor でありまして、これは南君が引き続き計算をやっています。

以上が今まで publish された論文の紹介をさせていただきました。僕といっしょに、いろいろと協力していただきました大学院の修士の人および、Doctor の人にお礼を申し上げます。

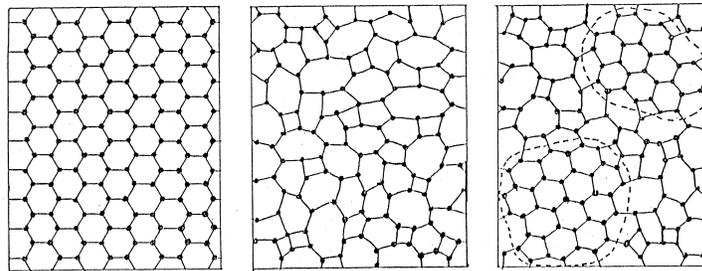


図 37: 左はグラファイト層、中はネットワークモデル (1932 Zachariazen, 1971 Bell & Dean), 右はマイクロクリスタルモデル (1930 Randall, 1972 Karle α -Tridymite, 1972 Narten β -Quartz).

表 6: 各種原子間隔 (\AA) 等

	Si-O	O-Si-O 角度 (°)	Si-O-Si 角度 (°)	density (g/cm ³)		
α -quartz	1.61	2.63	109.5	3.06	143.9	2.65
β -quartz	1.59	2.60	109.5	3.10	152.8	2.52
α -tridymite	1.60	2.61	109.5	3.08	149.2	2.27
β -tridymite	1.56	2.54	109.4	3.11	172.4	2.20
β -ideal tridymite	1.55	2.54	109.3	3.10	171.7	2.22
α -cristobalite	1.61	2.62	109.5	3.08	146.8	2.32
β -cristobalite	1.55	2.53	109.5	3.10	180.0	2.17
keatite	1.59	2.60	109.5	3.10	153.2	2.50
coesite	1.61	2.63	109.4	3.09	147.0	2.91
amorphous SiO ₂	1.59	2.63	110.0	3.08	149.8	2.20

次に、マイクロクリスタルの theory をどういふふう発展させるか、これはまだ publish されていませんので、これは物理学会の原稿でちょっと御紹介させていた

だきたいと思います。図37の左が、いわゆる crystal、それから、その隣が random network で1932年に Zachariazen^[23], 1971年に Bell & Dean^[24], 完全にデタラメに並んでいる。しかし、bondの長さがあまり変わらない。これは、水晶のお話しになるわけですが、amorphous 水晶、amorphous の quartz のお話しになるわけです、Zachariazen の考え方が主体であったわけですが、我々は micro-crystal の考え方で、どの程度正確な議論が出来るか、われわれの micro-crystal というのは、1930年ぐらいに、古く、Randall がやって居る^[25]。これは定量的なお話しは、全然出来ないわけです、それから、Karle ですね、さき程のジェロム・Karle ですけど、かなり正確ですけど、定量的でない^[26]。それから Narten ですけど、 β -quartz... これは我々の考え方に近いわけですが、定量性があまりない^[27]。図の右のように、我々は、部分的に、micro-crystal で、しかし、boundary があるわけです、micro-crystal の理論と言いますのは、ある意味では、micro-crystal が isolate していると言いますか、図の点線の中の2つの micro-crystal 間の相関性を無視して、そういう考え方です。これらの相互作用を入れる。さらに、今後、crystal 中の atom と境界の atom との interaction を正確に入れるとかですね、そういう問題が残されているわけです。これらの領域同志の interaction を正確に入れる事が出来るわけですが、boundary との interaction はまだ完全には、処理

されていないのですけれど、ただ、実験データに合わせるように、phenomenological につなぎ合わせると言いますか、そういうような事が出来るわけでありまして、そういうかたちで、現在はやって居りまして、その結果をちょっと、大雑把に、、、表6には quartz の結晶系がありまして、 α -quartz が普通の quartz、 β -quartz は高温系の quartz、 α -tridymite など。結晶構造の解析から得られている atomic distance および valence angle、このような情報が書いてあるわけです。実際の amorphous として出されている atomic distance は一番下のものです。どれも、完全な対応はつきませんが、どれがうまく合うだろうか、そういうことを、動径分布関数の方で - 我々の方ではいくらでも計算出来るので - それで当たってみますと、図38のようになります。 α -tridymite,

α -quartz, β -quartz、一番下が Karle でありますけれど。これは、勿論、結晶の crystal の lattice vibration、そういうものを完全に無視して、そして、結晶が無限大である、そうしたときにどのような distance スペクトルが出るか、そういう事を、これで見ますと、実験にあうのはどれであるか、 β -quartz が第一候補とし

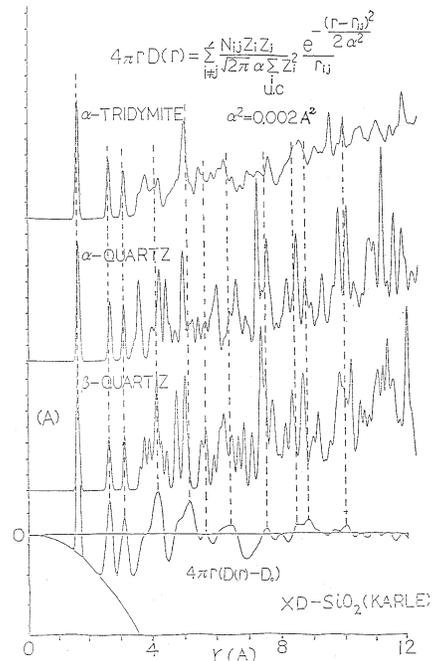


図 38: 各種 SiO₂ の RDF

て挙ってきます。次に結晶の大きさを変える事によって、それから、時間があり
 ませんので省略させていただきますが、現在どのような結果になっているかと言
 う事を一寸お話ししたいと思います。図 39 には、George & D'Antonio の実験^[28]、
 Karle の実験^[29] を、我々の model で計算したものと比較しています。こういう具
 合になっています。かなり一致している、そういう事を示す事ができます。今まで
 のような定量的な、詳しい比較がさき程の Karle にしても、Narten にしても、し
 て居りませんで、これくらいの一致が良いのではないか。そういう気持ちを持っ
 ているのであります。このようにして microcrystal の理論を使って、簡単に計算が
 出来ますので、それによって、これら amorphous というものを、microcrystal と
 いう考え方で見直してみ、それで再構成するといえますか、ただし、さき程申し
 ましたように interaction が抜けて居りますので、これをうまく組み合わせしていけ
 ば、完全な amorphous の解析が出来るのではないか、そういうふうに我々は思っ
 ているわけですが、まだ先は分かりません。

次に、グラシイカーボンですけれども、これは、小寺君の論文^[30] ですが、この

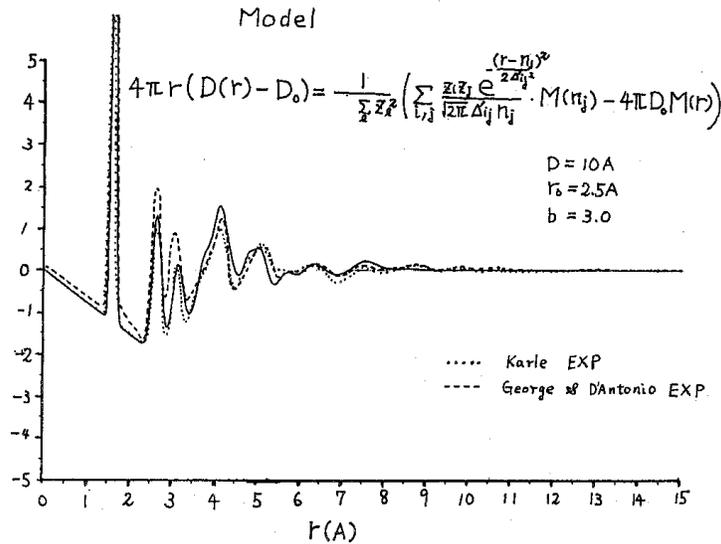


図 39: 各種 RDF と計算値との比較

サンプルは、作り方によっていろいろ違うわけですが、我々は円筒形とし
 て解釈したわけですが、六角形が蜂の巣のように並んでいる layer が、かな
 り一定の間隔に配列している。しかしながら、この layer と layer の相関関係が出
 鱈目である、そういうふうに考えなければならぬというわけです。結晶の場合
 ですと、いわゆるグラフアイトになりますと、上の面と、下の面が幾何学的に正
 確に決まっているわけです。これが乱れているわけでは、これがいわゆる layer
 structure、或意味では stacking fault ですね、stacking fault の入り方が random で
 ある、全く random である、この辺のところは、相神君の領域に入ってくるわけ

ありまして、これが並んでいますと、グラファイトになる可能性があるわけですが、なかなか、なっていない。そういう問題がありまして、また、atomic distance がかなりずれている。まあ、同じサンプルを熱処理していくとどのようになっていくか、ちゃんと、そういう事をしていけば良いのですけれど、、、これが carbon で、かなりやっているわけですし、次に同じ系列で silicon ですね、それについて情報を得たいと考えまして、特にシリコンは、amorphous-Si という事で、かなり話題になっていまして、すでに、Moss という人が、1959 年、conference paper に発表がなされたわけです^[31]。その論文をみますと、はっきりと、silicon-silicon だけの情報が、paper には出されております。我々もその様になるだろう、しかしながら、もう少し正確な情報を得ようということで、我々はそれを追試してみたわけでありまして。実は純粋の silicon-silicon が今だに出てきていない。高真空度にしてやりまして、やっているわけですが、もちろん、彼等と同じ実験条件でやりまして、そうはならない。結局どういうふうになるかと言いますと、ここで conference の悪口をいうわけではありませんけれども、ええ加減に Doctor thesis かもしれませんが、出したのかもしれませんが、いいかげんな論文をポンと出されて、、、しかし、この結果は、たとえば、米沢さんなど、ああいう方々がそのまま信用しまして、それで、いろいろ解析をしたり、いろいろ構造についてやっているわけです。こういうふうに安直にやられては、間違った情報しか得られない。かなり慎重にやりませんと、いずれにしても、halo pattern ですので、モアーとしたものですから、spot みたいに sharp に出て居りませんから、ちょっとした theoretical error でも間違った情報が出てくるのはむしろ当たり前である、と言えるかもしれません。そういうことありまして、そういう意味で、大崎君は、やったのですが、なかなか、その解釈で困難がありまして、むしろ酸化物の構造というテーマに切り替えたわけです。まあ、とにかく amorphous というのは、むっかしいといいますが、かなり慎重に実験精度も上げなければなりませんし、理論的な精度も上げて解釈を進めていかないと、うまく行かないという事を、特に申し上げたいと思います。

もうだいぶ時間が超過しましたが、結局、私は 36 年間何をやってきたかといえますと、halo pattern、ふわっとしたものを、まず、どうやって測ったらいいかという事から始めまして、とにかく、なるべく、Å の物差しで計りたい、そういうふうに努力して、いろいろやってきたわけでありまして、とにかく、霧の中に包まれた目標を失ってですね、動き回っている事かもしれません。明確な目標に向かって一生懸命 approach している、そういう事で 36 年間やってきたわけです。これで終わります。(拍手)

参考文献

- [1] GOODMAN, P.(1981).” *Fifty Year of Electron Diffraction*” ,D.Reidel publishing Company.
- [2] KODERA, S & INO. T. (1984). *Jpn. J. Appl.Phys.*,**23**,1258.
- [3] PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1934).*J.Chem.Phys.*,**2**,867.
- [4] SCHOMAKER,V. & GLAUBER,R.(1952).*Nature*,**170**,290.
- [5] GLAUBER,R. & SCHOMAKER,V.(1953),*phys.Rev.*,**89**,667.
- [6] 仁田勇監修 (1961) 「X線結晶学」(下) p.471、丸善 .
- [7] FINBAK,Chr.(1937),*Avh.Norsk. Vidensk. Akad. Oslo.* 1 Math. Nat. K1, Nr.13.
- [8] Debye,P.P.(1939),*Phys. Zeits.*,**40**,66,404.
- [9] FINBAK,Chr.,HASSEL,O. & OTTAR,B.(1941), *Arch. Math. Nat. B.* XLIV Nr.13.
- [10] KARLE,I.L. & KARLE,J.(1949),*J. Chem. Phys.*,**17**,1052.
- [11] INO,T.(1953),*J.Phys.Soc.Japan*,**8**,92.
- [12] 仁田勇監修 (1961) 「X線結晶学」(下) p.441、丸善 .
- [13] BAUER,S.H., INO,T. & PORTER,F.(1960),*J. Chem. Phys.*,**33**,635.
- [14] AKISHIN,P.A., PAMBIDI,N.G. & SPIRIDONOV,V.P.(1967),
” *The Characterization of High-Temperature Vapors*”, edited by J.L.Margrave,
pp.300-358. New York:John Wiley.
- [15] KAKUMOTO,K., INO,T., KODERA,S. & KAKINOKI,J. (1977), *J. Appl. Cryst.*, **10**, 100.
- [16] MIKI,H., OHSAKI,H., INO,T., HATA,J. & SAKAI, M. (1980), *Acta Cryst.*, **A36**,316.
- [17] MIKI,H., KAKUMOTO,K., INO,T., KODERA,S. & KAKINOKI,J. (1980), *Acta Cryst.*, **A36**, 96.
- [18] KAKINOKI,J., KATADA,K., HANAWA,T. & INO,T. (1960), *Acta Cryst.*, **13**,171.

- [19] INO,T. & MINAMI,N. (1979), *Acta Cryst.*, **A35**, 163.
- [20] MINAMI,N. & INO,T.(1979),*Acta Cryst.*,**A35**,171.
- [21] INO,T. & MINAMI,N.(1984),*Acta Cryst.*,**A40**,538.
- [22] WILSON,A.J.C.(1962),”*X-ray Optics*”,2nd ed. London:Methuen.
- [23] ZACHARIASEN, J.(1932), *Am.Chem.Soc.*,**54**, 3841.
- [24] BELL,R.J. & DEAN,P. (1972), *Phil.Mag.*, **25**, 1381.
- [25] RANDALL, J.T., ROOKSKY, H.P. & COOPER, B.S. (1930), *J. Soc. Glass. Tech.*, **14**, 219T.
- [26] KONNERT,J.H. & KARLE,J.(1972), *Nature (London) Phys.Sci.*,**236**,92.
- [27] NARTEN,A.H. (1972), *J. Chem.Phys.*,**56**, 1905.
- [28] KONNERT,J.K. & KARL,J.(1973), *Acta. Cryst.*, **A29**, 702.
- [29] GORGE,C.F. & D’ANTOHIO,P. (1979), *J.Non-Cryst. Solids*, **34**,323.
- [30] KODERA,S., MINAMI,N. & INO,T.(1986), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**,328.
- [31] MOSS.S.C. & GRACZYK,J.F.(1970), *Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semicon.* p.658.

あ と が き¹

「研究生活の思い出」は、井野正先生が、大阪市立大学定年退官を前にして、1986年3月20日の物理教室談話会で行なわれた講演の内容を、口語体のまま活字にしたものです。先生は、種々の式、図表、写真を、OHPに写して話されましたが、それ等に番号を付け、文章の中に、編集挿入しました。先生特有の話し方が出来るだけ、なまの形で伝わるように努めましたが、話し言葉である為、読み辛いところがあるとは思いますが、前後の流れの中で判読してください。

井野正先生退官記念祝賀会世話人会

¹2005年春、思い立って、19年前の冊子をTEXで編集し直しました。