

目 次

Ⅲ. 結 晶 構 造 解 析

第Ⅲ部を読むにあたって	3
1 粉末スペクトルの解釈	5
1.1 面間隔の精密測定	5
1.1.1 デバイ・シェラー精密型カメラ	6
1.1.2 集中法カメラ	6
1.2 斜方晶系の結晶の粉末スペクトルの解釈 (Lipson の方法)	11
1.2.1 原 理	11
1.2.2 Q の間の差の出現頻度数	12
1.2.3 a^{*2} , b^{*2} および c^{*2} の大きさの推定	13
1.2.4 a^{*2} , b^{*2} , c^{*2} の決定	13
1.3 結晶の対称に関係なく粉末スペクトルを解釈する方法 (伊藤の方法)	14
1.3.1 逆格子定数の決定	14
1.3.2 ブラヴェ格子の決定	15
1.3.3 実 例	16
1.3.4 逆格子の軸角 α^* , β^* , γ^* を求める幾何学的方法	17
1.3.5 複合逆格子から単純逆格子を求める幾何学的方法	19
1.4 空間格子の既約表現の導き方	19
1.4.1 既 約 格 子	19
1.4.2 デローネーの方法	20
1.4.3 行列式による既約格子の決定	23
1.5 粉末スペクトル解釈の一般的注意	25
2 X線測角器の使用	27
2.1 X線測角器の原理	27
2.2 ワイセンベルグの方法	29
2.2.1 原理および測角器の機構	29
2.2.2 写真の撮影法	32
2.2.3 写真の解釈	34
2.2.4 積分反射能測定用ワイセンベルグ測角器	42

2.3	ザウターおよびシーボルトの方法	43
2.3.1	ザウターの方法	43
2.3.2	シーボルトの方法	46
2.4	ドゥ・ヨングーブーマンの方法	46
2.4.1	原理および写真撮影の一般的操作	46
2.4.2	いろんな写真撮影法とそれぞれの特徴	48
2.5	バーガーのプレセッションの方法	49
2.5.1	原理および写真撮影の一般的操作	49
2.5.2	写真撮影の実際の順序	53
2.6	各種の測角器法の比較	54
2.7	X線測角器法を利用して、結晶の一軸回転のみよりそのすべての格子定数を決定する方法	55
3	格子定数の精密決定	57
3.1	理論的考察	57
3.1.1	偶然誤差	58
3.1.2	系統誤差	58
3.2	実験技術	62
3.2.1	一般的注意	63
3.2.2	標準物質を用いる方法	65
3.2.3	ストラウマニスの方法	66
3.2.4	背面反射による測定	67
3.3	観測資料の処理	69
3.3.1	図的外挿法	69
3.3.2	図的外挿法の応用	71
3.3.3	解析的方法および最小二乗法による取扱い方法（等軸晶系について）	71
3.3.4	等軸晶系以外の物質への解析的方法の応用	72
3.3.5	格子定数の精密度の限界	73
3.4	単結晶を用いる方法	74
3.4.1	バーガーの背面反射用ワイセンベルグ測角器	75
3.4.2	θ -法	75
4	空間群の決定	79
4.1	消滅則による空間群の決定	79
4.1.1	一般的考察	79

4.1.2	格子型の決定	80
4.1.3	対称面の種類の決定	81
4.1.4	対称軸の種類の決定	82
4.1.5	空間群の決定	83
4.1.6	二重(多重)反射および超過消滅則について	84
4.2	結晶の対称性とそのX線回折図形の対称性との関係	86
4.2.1	一般的考察	86
4.2.2	ラウエ対称	86
4.2.3	回折群	88
4.3	ウイルソンの統計による対称要素の決定	89
4.3.1	パターンソン函数における密度の分布	89
4.3.2	ウイルソンの統計: その一, 分布法	91
4.3.3	ウイルソンの統計: その二, 平均の方法	95
4.3.4	結 論	95
4.4	種々の物理性を利用する晶族の決定法	96
4.4.1	結晶の物理的性質と対称	96
4.4.2	焦 電 気	99
4.4.3	圧 電 気	101
5	写真法による反射強度の測定	107
5.1	X線写真乳剤の特性	107
5.1.1	X線フィルムの種類	107
5.1.2	写 真 濃 度	110
5.1.3	特性曲線, 相反法則	110
5.1.4	感 度	114
5.1.5	か ぶ り	114
5.1.6	粒 状 性	115
5.1.7	フィルム因子	116
5.1.8	フィルムの均一性	116
5.1.9	現像効果 (Eberhard 効果)	116
5.2	X線強度の測定法	117
5.2.1	目測による強度測定	117
5.2.2	濃度計による強度測定	119
5.2.3	Obliquity 効果	124
5.2.4	ワイセンベルグ写真で起こる斑点の伸縮	125

5.2.5	X線フィルム取扱い上の注意	127
6	計数管による反射強度の測定	129
6.1	計数管の特性	129
6.1.1	量子効率	129
6.1.2	窓の感度分布	130
6.1.3	不感時間	131
6.1.4	プラトー特性	132
6.1.5	計数のパルスの大きさ	132
6.1.6	安定性	133
6.1.7	寿命	133
6.2	計数回路	134
6.3	単結晶試料用ディフラクトメーター	136
6.4	モニター	140
6.5	X線強度の測定法	142
6.5.1	計数法	142
6.5.2	計数落しの補正	143
6.5.3	バックグラウンドの除去	146
6.5.4	計数値の統計的誤差	148
6.5.5	バックグラウンドがある場合の測定の誤差	149
7	反射強度の実測値より構造因子の求め方	151
7.1	積分反射強度式	151
7.1.1	ローレンツ因子, 偏光因子, 回転因子の補正	151
7.2	吸収および消衰効果の補正	155
7.2.1	結晶の吸収にもとづく補正	155
7.2.2	消衰効果に対する補正	162
7.3	写真法によって得られた反射強度を絶対値に換算する方法	165
7.4	ユニタリー構造因子を求める方法	168
8	試謬法による構造解析	169
8.1	まえがき	169
8.2	原子, 分子の大きさ, 安定な配列	170
8.2.1	イオン結晶	170
8.2.2	分子性結晶	173

8.3	対称の応用	174
8.4	反射強度分布の利用	177
8.5	結晶の物理的性質からの推定	180
8.5.1	結晶の形態とへき開	180
8.5.2	光学的性質	181
8.5.3	赤外線吸収およびラマン効果	182
8.5.4	帯磁率	183
8.5.5	核四極子共鳴	184
8.5.6	散漫散乱	184
9	フーリエ級数法の応用	187
9.1	フーリエ級数法の原理および一般的注意	187
9.2	重原子法	190
9.3	同形置換法	195
9.3.1	結晶に対称心がある場合	195
9.3.2	結晶に対称心がない場合	198
9.4	逐次近似法	199
9.5	フーリエ級数法の種々の変形	206
9.5.1	二次元投影	207
9.5.2	線合成	207
9.5.3	断面	208
9.5.4	区間投影	208
9.5.5	一般化投影	211
9.6	分子のフーリエ変換による方法	214
10	構造因子, フーリエ級数求和の計算	221
10.1	構造因子の計算	221
10.1.1	数値表, 結晶解析用計算尺による計算	227
10.1.2	構造因子等高線図表	230
10.1.3	ストリップを用いる方法	231
10.2	フーリエ級数の求和	235
10.2.1	ストリップを用いる方法	240
11	パターンソン函数法の応用	249
11.1	パターンソン函数の意義とその初歩的な解き方 (付. ホモメトリックな構造)	249

11.2	パターンソン函数の変形	256
11.2.1	原点ピークの除去	257
11.2.2	鋭くしたパターンソン函数および重価を変えたパターンソン函数	258
11.2.3	ハーカー函数	259
11.2.4	パターンソン一般化投影	263
11.3	求像法	264
11.3.1	ベクトル集合と求像法	264
11.3.2	VCD法 (Vector convergence diagram method)	270
11.3.3	パターンソン重ね合せ法	271
11.3.4	求像函数の方法	273
12	不等式法その他の直接位相決定法	279
12.1	まえがき	279
12.2	不等式法	279
12.2.1	カール・ハウプトマンの不等式	279
12.2.2	ハーカー・カスパーの不等式	281
12.2.3	ジリスの不等式および岡谷・仁田の不等式	284
12.2.4	基本不等式	286
12.2.5	不等式法の適用	286
12.2.6	不等式法の適用例	293
12.2.7	不等式法の適用限界	295
12.3	等式法	296
12.3.1	ユニタリー構造因子の間に成立する等式関係	296
12.3.2	セイヤーの二乗法	298
12.3.3	ザッカリアーゼンの方法	302
12.4	統計的位相決定法	304
13	構造解析の精密化	307
13.1	まえがき	307
13.2	精密解析を行なう場合の注意	308
13.2.1	F_o に対する注意	308
13.2.2	F_c に対する注意	310
13.3	F_o 合成とその補正	312
13.4	微係数法	313
13.5	最小二乗法	315

13.6	$(F_o - F_c)$ 合成	319
13.7	熱振動の異方性	325
13.8	原子構造因子の解析的表現 (とくにスレーター函数による計算)	332
14	結果の精度	337
14.1	まえがき	337
14.2	結晶解析の正しさについて	338
14.3	経験的判定	344
14.4	誤差の評価	345
14.4.1	級数打ち切りの誤差	345
14.4.2	実測構造因子の誤差	348
14.4.3	計算の誤差	355
14.4.4	結果の解釈についての二, 三の注意	356
14.5	有意検定	357
14.6	ま と め	358
15	結晶構造解析に用いられる計算機械	361
15.1	構造解析計算器のいろいろな工夫	361
15.2	光の回折の応用	367
15.3	大型計算機の使用	371
15.3.1	統計計算機	371
15.3.2	電子計算機	373
16	電子線および中性子線による結晶構造解析	383
16.1	電子線による結晶構造解析	383
16.1.1	実 験 法	383
16.1.2	電子線の弾性散乱	384
16.1.3	一次消衰効果	385
16.1.4	実 例	386
16.2	中性子線による結晶構造解析	390
16.2.1	実 験 法	390
16.2.2	中性子線の干渉性散乱	393
16.2.3	二次消衰効果	395
16.2.4	実 例	396

17 結晶の精密解析と原子分子の構造	403
17.1 精密解析に関連した物理学と化学の問題	403
17.2 平等な配位の結晶と原子の構造因子, 熱振動および電子密度分布	405
17.2.1 原子構造因子の理論的計算	405
17.2.2 原子の構造因子と温度因子の実測	407
17.2.3 平等な配位の結晶における電子密度分布	407
17.3 分子性結晶における分子の熱振動と分子内電子密度	409
17.3.1 結晶における分子の熱振動	410
17.3.2 電子密度分布からみた分子構造	412

IV. X線回折の特殊問題

第IV部を読むにあたって	419
1 気体, 液体, 非晶質固体による回折	421
1.1 回折理論	421
1.1.1 希薄な気体による回折	421
1.1.2 動径分布函数 (1)	424
1.1.3 動径分布函数 (2)	427
1.1.4 液体, 非晶質固体および濃厚な気体による回折の一般理論	429
1.1.5 二, 三の特別な場合	433
1.2 実験法	437
1.2.1 実験の前提	437
1.2.2 X線回折の実験法	437
1.2.3 電子線回折の実験法	440
1.3 解析法	444
1.3.1 測定強度より分子干渉項 $J_m(s)$, $J_z(s)$ の導き方	444
1.3.2 動径分布法	447
1.3.3 強度比較法	451
1.3.4 両方法の比較と $J_z(s)$ に関する補正	452
1.4 解析結果の二, 三の例	454
1.4.1 気 体	454
1.4.2 液 体	459
1.4.3 非晶質固体	463
1.5 いろいろの問題	469

1.5.1	原子散乱（構造）因子（付. ボルン近似の影響）	469
1.5.2	非干渉性散乱	472
1.5.3	単原子気体による散乱の実験と原子内電子の分布	474
1.5.4	粉末の集合体の解析	477
1.5.5	ハロー図形とデバイ・シェラー環	479
1.5.6	多重散乱	482
1.5.7	中性子線回折による結果	483
1.5.8	Convolution の理論の応用	483
2	微小結晶の回折	489
2.1	微小結晶による回折理論	489
2.1.1	一般的注意と簡単な理論	489
2.1.2	一般理論の基礎	490
2.1.3	Laue の理論	492
2.1.4	Stokes-Wilson の理論	495
2.1.5	結晶外形因子	499
2.1.6	結晶の粒度分布と実験条件の影響	503
2.2	回折環の強度測定とその処理法	505
2.2.1	粉末写真法	505
2.2.2	X線ディフラクトメーターによる方法	505
2.2.3	かぶりの除去	505
2.2.4	純粋な回折曲線の求め方：(1) 原理	506
2.2.5	純粋な回折曲線の求め方：(2) 具体的方法	508
2.2.6	実験上の諸注意	512
2.2.7	実験例	513
2.2.8	電子顕微鏡による結果との比較	515
3	X線小角散乱およびその応用	517
3.1	小角散乱の回折理論	517
3.1.1	小角散乱の意義	517
3.1.2	小角散乱を生ずる物質の体系	519
3.1.3	単一粒子による小角散乱の回折理論：(1) Guinier の散乱函数	520
3.1.4	単一粒子による小角散乱の回折理論：(2) その他の散乱函数	524
3.1.5	同形で大きさの不均一な粒子の集合した場合	527
3.1.6	密に集合した粒子系による回折の理論	529

3.1.7	完全な不均一粒子系の散乱に対する最近の理論の概要：(1) Porod の理論	535
3.1.8	完全な不均一粒子系の散乱に対する最近の理論の概要：(2) Hosemann の理論	541
3.1.9	小角散乱における特殊問題	543
3.2	小角散乱の実験法	546
3.2.1	小角散乱の測定装置	546
3.2.2	小角散乱カメラの分解能と散乱強度	549
3.2.3	実測散乱曲線の作成とその補正	552
3.3	小角散乱の解析法	555
3.3.1	ガウス型散乱函数に対する解法 (Guinier 法)	555
3.3.2	理論散乱曲線または散乱函数と実測強度曲線全体を比較する方法	556
3.3.3	小角散乱の極大部を利用する方法	556
3.3.4	全散乱強度の測定による解析	557
3.3.5	絶対強度測定を利用する方法	558
3.3.6	Porod の解析法	558
3.3.7	Hosemann の解析法	559
3.4	小角散乱の応用と解析の実際	560
3.4.1	高分子物質への応用	560
3.4.2	タンパク質, 生体などへの応用	568
3.4.3	無機膠質への応用	572
3.4.4	金属組織への応用	573
3.4.5	気体への応用	574
3.4.6	石鹼溶液のミセルによる小角散乱	575
3.4.7	今後の応用への問題	575
4	熱振動および一般不整格子の影響	579
4.1	格子周期のみだれの影響	579
4.1.1	格子周期のみだれの原因	579
4.1.2	一般強度式	579
4.2	熱振動による効果	582
4.2.1	アインシュタイン近似	582
4.2.2	一般の場合の $\langle F_n \cdot F_{n+m}^* \rangle$ の計算	584
4.2.3	格子力学	585
4.2.4	熱振動効果に対する格子力学の応用	591
4.2.5	温度散漫散乱式と弾性波の速度との関係	593
4.2.6	温度散漫散乱の強度分布	597

4.2.7	温度散漫散乱による弾性定数の決定	601
4.2.8	温度散漫散乱と格子振動の振動数分布	604
4.2.9	分子結晶における分子の回転の影響	607
4.3	格子のひずみの影響	611
4.3.1	デバイ環のプロファイルの基本式と積分幅	611
4.3.2	格子のひずみに起因するプロファイルと積分幅	615
4.3.3	粒子の大きさとひずみの影響を両方とも無視できぬ場合	618
4.3.4	デバイ環プロファイルのフーリエ変換	619
4.3.5	解 析 例	620
4.4	置換型合金の秩序・無秩序転移の影響	624
4.4.1	概 観	624
4.4.2	簡単な二元合金：(1) 格子のとり方と席の配置	625
4.4.3	簡単な二元合金：(2) 短距離秩序と長距離秩序	628
4.4.4	簡単な二元合金：(3) 回折強度式	633
4.4.5	長距離秩序度と短距離秩序度との決定	636
4.4.6	原子の大きさの影響	640
4.4.7	一般の場合の回折強度式	643
4.5	その他の格子不整	645
4.5.1	小異物による散乱	645
4.5.2	周期的格子不整における強度変調と位相変調	648
5	層状不整格子	653
5.1	一般不整格子との関係と簡単な例	653
5.1.1	強 度 式	653
5.1.2	隣接単位格子の種類の影響のない場合	654
5.1.3	簡単な例：奇数次の繊維周期の消滅	655
5.2	層の厚さが一定の場合の層状不整格子	658
5.2.1	一般的注意	658
5.2.2	層の影響度 $g=1$ のときの強度式	660
5.2.3	層の影響度 $g \geq 2$ の場合への拡張	661
5.2.4	詰め込み構造における不整	664
5.2.5	Paterson の式	666
5.2.6	Paterson の式の吟味とデバイ環の移動	669
5.2.7	Wilson の式とその吟味	674
5.3	行列による方法	681

5.3.1	一次元不整格子の一般強度式の行列表示	681
5.3.2	一般解法と簡単な例 (Paterson の式)	682
5.3.3	詰め込み構造の不整の Wilson の式の一般化	685
5.3.4	詰め込み構造の不整の Paterson の式の一般化	689
5.3.5	計 算 例	691
5.4	層の厚さが異なる場合の層状不整格子	696
5.4.1	強 度 式	696
5.4.2	$g=0$ の場合と簡単な例 (モンモリロナイト)	698
5.5	その他の方法およびその他の例	700
5.5.1	フーリエ法 : (1) Warren の方法	700
5.5.2	フーリエ法 : (2) Zachariasen の方法	702
5.5.3	体心立方格子における積み重なるの不整	703
5.5.4	反位相区域	705
5.5.5	random layer 構造の場合 : 例 非晶質炭素	711
6	金属学における特殊問題	717
6.1	固溶体における原子配列	717
6.1.1	置換型固溶体におけるX線回折の概観	717
6.1.2	置換型固溶体における正規反射	719
6.1.3	置換型固溶体における散漫散乱	720
6.1.4	侵入型固溶体における侵入原子の位置 (炭素鋼の場合)	725
6.2	規則格子に関する特殊問題	729
6.2.1	短範囲規則格子とその検出法 (例 Cu-Au 合金)	729
6.2.2	規則格子の反位相区域構造と長周期	732
6.3	析出の機構	736
6.3.1	Guinier-Preston 区域	736
6.3.2	板状の G. P. 区域	737
6.3.3	球状の G. P. 区域	747
6.3.4	線状の G. P. 区域, その他	749
6.3.5	G. P. 区域内の規則配列	751
6.3.6	析出微粒子	753
6.3.7	時効によって生ずるその他の特殊構造	755
6.4	加工, 回復, および結晶成長	763
6.4.1	焦点ラウエ法	763
6.4.2	微小X線束法	768

6.4.3	X線回折顕微法	774
6.4.4	発散X線束法	778
6.4.5	その他の方法	782
7	異常分散とその応用	787
7.1	異常分散の基礎	787
7.1.1	異常分散とその応用の概観	787
7.1.2	異常分散を考慮した原子構造因子	788
7.1.3	構造因子におよぼす異常分散の影響	789
7.1.4	異常分散の考慮に際しての注意	791
7.2	異常分散の結晶解析への応用	791
7.2.1	対称中心のない結晶の極性の決定：セン亜鉛鉱	791
7.2.2	たがいに鏡像の関係にある空間群の判別	793
7.2.3	絶対構造決定の実験方法：(1) 振動写真，ワイセンベルグ写真による方法	796
7.2.4	絶対構造決定の実例	798
7.2.5	絶対構造決定の実験方法：(2) その他の方法	801
7.2.6	異常分散を利用する位相角の決定法	803
7.2.7	パターソン函数の拡張	805
7.2.8	拡張されたパターソン函数の実例に即した吟味	808
8	らせん構造によるX線回折（高分子物質への応用）	813
8.1	らせん構造による回折理論	813
8.1.1	らせん構造	813
8.1.2	単純らせん構造によるX線回折（Cochran, Crick, Vand の理論）	817
8.1.3	重らせん構造によるX線回折（Crick の理論）	823
8.2	らせん構造の解析例	828
8.2.1	応用に際しての注意	828
8.2.2	簡単ならせん構造	830
8.2.3	ポリイソブチレン	831
8.2.4	ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）	833
8.2.5	合成ポリペプチド， α -ケラチン：(1) 単純らせん構造	835
8.2.6	合成ポリペプチド， α -ケラチン：(2) 重らせん構造	840
8.2.7	タバコモザイクウイルス（T. M. V.）	844

9	完全に近い単結晶における回折現象	849
9.1	はしがき	849
9.2	動力学的理論	850
9.2.1	まえおき	850
9.2.2	基本式	852
9.2.3	一つの波だけが強い場合	858
9.2.4	二つの波が強い場合	859
9.2.5	吸収を考えに入れた場合	874
9.2.6	結晶内の波場	880
9.2.7	動力学的回折現象に関する最近の実験	891
9.3	完全に近い単結晶における欠陥の研究	905
9.3.1	まえおき	905
9.3.2	計数管による方法	905
9.3.3	X線回折顕微法	907
10	X線スペクトルと固体の電子的構造	913
10.1	研究の目的と方法	913
10.2	X線分光装置の種類とその使用範囲	914
10.3	X線スペクトルの強度分布とエネルギー・バンドの状態密度との関係	921
10.4	発光帯に伴なう二次的の現象, オージェ効果と非図表線	923
10.5	実験的に求めた $I(E)$ と $N(E)$ 曲線の理論との比較	925
10.6	金属, 非金属の発光帯の幅やその形状とエネルギー・バンド	926
10.7	合金中の元素のX線スペクトル	931
10.8	化合物の価電子とX線スペクトル	933
10.9	X線吸収スペクトルの微細構造	937
10.10	結 び	939
付 録	(Convolution の理論)	941
付 表		952
	回折群と空間群との関係 電子線に対する原子散乱因子の表 中性子線の散乱振幅, 散乱および吸	
	収断面積 非干渉性散乱に対する原子強度因子, Σf^2 Booth の表	
索引		[24~
	事項索引 人名索引	