結晶における不規則性について*

(On the Imperfections of Crystals.)

原 田 準 平** (Zyunpei Harada)

結晶はそれを形態的に取扱う時に異方性連続体とし、構造的には均質不連続体とされている。

結晶の形態は対称性によつて制約され幾何学的に規則正しい凸多面体をなしており、その結晶面は完全に平滑であり、面角一定の法則、有理指数の法則が、そこに成立する。またその物理性及び化学成分も一定であることは勿論である。X線による結晶構造の解析が実施されて以来、この結晶は三次元の空間格子よりなることが明かとなり、その空間格子は理論的に230種に区分されている。これは結晶の理想的形態及び構造であり、このような理想状態にあるものを、理想結晶とよんでいる。

結晶の研究方法は科学の進歩と共に、ますますその精確度をまし、肉眼的より構造的へと移りつゝある。接触測角器は反射測角器に変わり、顕微鏡は電子顕微鏡へと進み、その内部構造は結晶によるX線の廻折現象によつて、フィルムの上に、廻折模様として影写されるに至つた。化学分析も同様に著しい飛躍発展をなして来ている。これらの結果を仔細に検すると、個人の測定誤差とは考えられない程の僅かな偏倚性が、そこに存するのが認められている。また一方理想結晶において、起りえないと考えられるような物理的及び物理化学的現象が、実際には起ることも観察されている。即ち実在の結晶は理想結晶の示す諸性質において僅かの「ずれ」即ち偏倚を示すことが明かとなつた。さらにその原因は結晶の不完全性に基くということが考えられるに至つた。これを結晶における不完全性、不規則性または偏倚性とよんでいる¹⁾。

実在結晶の結晶面には、微斜面、条線、彎曲面、蝕像、蝕凹等々の現象が、観察されている。この形態における不完全性については従来多くの研究者²⁾によつて種々の結晶について研究が行われ、その結果種々の解釈や結論があたえられている。

* 日本鉱物学会創立総会講演、1952年6月9日

** 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

結晶の形態及び物性はその内部構造に基くものであることが、明かにされているので、結晶の研究は

- i) 結晶の礎石の結合の種類
- ii) 結晶の礎石の空間的配列の種類（格子型）
- iii) 結晶の礎石をなす物質の種類（化学成分）
- iv) 理想結晶よりの「ずれ」（結晶格子の配列の乱れ、構造の不整）

の4性質について行われるべきである。

結晶の不規則性は、これらの中の (iv) 理想結晶よりの「ずれ」が、その根源をなすので、以下その概要を述べる。

固体の物性の中には比熱、比重または弾性係数のように、その物質についてほぼ固有値を有し、正確に測定しうるものと、機械的性質すなわち硬度、展延性、電磁性（比抵抗、帯磁率）のように、時に測定値が甚しく異り、統計的に見ると、物質についてその値の大小は区別しうるが、定数と看做し難いものとの2種類がある。前者はその固体が同一物質である限り、生成の過程や、生成後の処理等には、無関係であるに反し、後者はそれらの影響を甚しく敏感に受ける性質である。Snekal³⁾ は前者を組織非敏感性、後者を組織敏感性と称している。そしてその組織敏感性は結晶格子の欠陥に基くとされている。P. Niggli⁴⁾ はこれに対し、正確に測定出来、微量の不純物の存在、生成条件、僅かの機械的変形によつて影響されない性質を、乱れに対する非敏感性、これに反するものを、乱れに対する敏感性といっている。

實在結晶が理想結晶と種々の点において著しく相違するのは、何に原因するかの問題は、多くの学者によつて研究されている。特に P. Niggli⁵⁾ によつて理想結晶と實在結晶との問題について、Zeitschrift für Kristallographie 誌上にシンポジウムがもたれ、多くの学者が、それぞれの専門分野から論議した。また格子配列の乱れについて、シンポジウムが、Zeitschrift für Elektrochemie⁶⁾ 誌上でももたれた。他方半導体及び各種結晶について物性の研究が進むと共に、その物性の根源を窮める研究が促進され、その多くは結晶の不整に基くことが明かにされてきた。

結晶の根本の性質は前に記したように規則正しいものである。その規則正しさが、ごく僅かの乱れのために偏倚する各種の現象は、結晶の性質に重要な意味を有する。結晶の生成、結晶の化学反応、半導性等はいづれもこの乱れに関係するのである。さらに結晶の利用される物性にも、極めて密接な関係を有する。

理想結晶より實在結晶への「ずれ」は、格子配列の乱れと構造の不整とに

二大別される。

A 格子配列の乱れ

幾何学的格子説によれば、結晶は一つの三次元の週期的点の配列と考えられる均質の不連続体と見做される。均質性は結晶の各部分が全く等しいことを要求する。このことは空間格子の単位胞が常に正しく結合していることを意味する。不連続体であることは原子よりなる礎石が、空間的に各個別であり、その礎石の重心は空間格子点に位していることである。この格子点対称性によりさらに等値の格子点を生じそれらの格子点は全て同種の原子によつて占居され、終に三次元に配列されて空間格子が形成される。これは理想結晶における理論的配列であり、実在結晶では、この完全な配列に乱れが起きる。

格子配列の乱れは特に混晶において明かに観察される。混晶においては統計的に見て原子が格子の中に均等に分布しているので、この乱れが明かに見られるのである。

F. Laves⁶⁾ は混晶における格子配列の乱れを次の5種に区別している。

- i) 置換作用 (Substitution) による乱れ
- ii) 添加作用 (Addition) による乱れ
- iii) 削減作用 (Subtraction) による乱れ
- iv) 除去作用 (Division) による乱れ
- v) 重複作用 (Multiplication) による乱れ

高温においてイオン結晶のイオン伝導が著しいのは、格子配列の乱れによることは、既に J. Frenkel⁷⁾, C. Wagner 及び W. Schottky⁸⁾ によつて明かにされている。彼等はこの格子配列の乱れの原因として (i) 孔の形成 (ii) 格子間位置の充填の二つの場合を考えた。そしてその乱れの生成される頻度は、温度の上昇と共に増し、特にイオン結晶では、その熔融点附近で著しく大になることを明にした。この二成因は、Laves の (iii) 及び (iv) によるものといえる。

電場の影響によつて異極性 AX 結晶にあつて、正及び負イオンが移動することがある。このイオンの移動は、高温 ($>500^{\circ}\text{C}$) においてアルカリハロゲン化物及び PbI_2 で明かに見られる。正イオンの移動は、 AgCl , AgBr , AgI , CuCl , $\alpha\text{-CuBr}$, $\alpha\text{-CuI}$ 等に起るほか、低温にある多くのアルカリハロゲン化物にも起る。負イオンは BaF_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , PbCl_2 及び PbBr_2 等にあつて格子の中で移動する。

AgCl 及びアルカリハロゲン化物の格子中における正イオンの移動は E. Koch 及び C. Wagner⁹⁾ によつて詳細に研究され、AgCl 及び AgBr におけるイオン伝導は温度に関係することが明かにされた。また格子中における欠陥の増加は温度の上昇に伴うことも明かにされた。さらに AgBr の結晶において約 400°C では Ag イオンの 16% が格子間位置を占めるが、室温では、それが僅かに 1/10 % に過ぎないことも実験的に求められた¹⁰⁾。

結晶が熔融されると、イオン伝導は著しく大となり、それにつれて結晶中における格子配列の乱れが著しくなる。ところが α -AgI (高温型) にあつては、それを熔融しても、イオン伝導は本質的に大とならないことが観察されている。

AgI 結晶の変態点である 146°C 以上では正イオンの伝導度は $1.3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。この値は異極性の熔融体についての値とほぼ同じである。高温型 AgI の構造を見ると、I⁻ は体心立方格子をなし、Ag⁺ はその間隙を充たしている。Ag⁺ が I⁻ の格子の間に液体のようにあるといえる。この α -AgI の構造の特質を L. W. Strock¹¹⁾ が詳細に研究し、除去作用による格子配列の乱れを有する結晶の一例とした。同様の格子配列の乱れは α -CuI, α -As₂S₃, α -As₂Se₃ についても見られ、いづれも高いイオン伝導度を有している。また As₂HgI₄ の高温型も大きなイオン伝導度を有するので、格子配列の乱れをもつことが知られている。

従つて温度が上昇すると、格子の中に格子配列の乱れが著しくなるということとは明かとなつた。

他方において次のようなことが明かにされている。すなはち 1 価のイオンの場所に 2 価のイオンが混入しているような構造では、格子配列の乱れがおこる。その例は AgCl と CdCl₂ との間に形成される削減型混晶に見ることが出来る。この混晶において、n 個の Cd イオンは 2n 個の Ag イオンを置換することになるので、Ag の以前占めていた n 個の格子位置は充たされないこととなる。Ag が Cd によつて置換されることが増す程、結晶の中に格子配列の乱れが増すことになる。これについて E. Koch 及び C. Wagner⁹⁾ は種々の温度における AgCl-CdCl₂ の混晶を研究した結果、イオン伝導度及び結晶格子中に出来る格子配列の乱れの数、AgCl 中の CdCl₂ の量 (Mol %) に比例して変化することを明かにした。0.1 Mol % の CdCl₂ が入ると 210°C で純粋の AgCl の結晶の示すイオン伝導度の 6 倍、10% では 600 倍も大となる。ところが 350°C ではその変化は余り大きくない。高温にあつてはイオン伝導度は熱力学的成因の格子配列の乱れによるが、低温になる

とこの熱力学的格子配列の乱れは急に減少し、格子の中に外来のイオンが入つたために形成される格子配列の乱れがイオン伝導度に影響を与えることになる。なお低温になるとイオン伝導度は同じ種類の結晶でも（恒温で測定し、同じ成分のもので）同じでなく試料によつての値は著しく異なる。なお低温におけるイオン伝導度はその結晶が、形成される時圧力が加えられたかどうかによつて出来る格子の不整によつても影響されるが、それは結晶毎によつて異なる。これは構造の不整に基くものである。

混晶中の原子の統計的分布の影響による格子配列の乱れが、物性に影響を与えることがある。その例は Au-Ag 混晶系をあげることが出来る。Au と Ag とは完全な混晶を形成し、そして宿主結晶の格子の中に入る成分の量が増して行くと、電気抵抗が著しく増し、その結果として電気伝導度は減少する。

金属の良導体において、結晶の中に存在する格子配列の乱れは、イオン結晶の場合と反対に、電気伝導度の減少を招くことになる。異極性イオン結晶のイオン伝導度は熔融点において飛躍的に増大するが、金属の電気伝導度は熔融すると半減する。この金属における格子配列の乱れが増すと電気伝導度が減少するという現象に伴つて、金属の熱伝導度も減少する¹²⁾。この電気伝導と熱伝導とに関することは Wiedemann-Franz 法則によつて明かなことである。この外金属のブリネル硬度¹³⁾及び臨界剪歪力で示される剛性も格子中における格子配列の乱れが増すと共に増すことが実験されている。

鉄の硬度が格子配列の乱れによつて大となることは既に著明な事実である。純鉄のブリネル硬度は Ni, Mn 及び Cr 添加によつてそれぞれ 1/20, 1/8, 1/4, 増大する。このことは、これらの元素を鉄に添加すると簡単な置換混晶が形成されたためである。さらに鉄の中に Si, P 及び C の微量を添加すると、これらの元素は鉄の結晶格子の格子間位置に入り、添加混晶をつくるのであるといわれている。これに対し H. Seifert¹⁴⁾は、これは統計的の添加ではなく、結晶学的に定方向を有する添加であり、鉄の結晶格子中に微少な超顕微鏡的のカーバイト群が形成されたものであり、異常混晶であると述べた。実際鉄の中に Si, P 及び C をそれぞれ 1% 加えると、その硬度はそれぞれ 2.0, 2.25 及び 2.5 倍となる。

Snehal 一派の学者³⁾はイオン結晶を合成し、その機械的性質を研究し、その結果 NaCl を K, Cu 或は Ag にて置換すると、その硬度が大となることを明かにした。なお Sr, Pb 或は Ca を NaCl の結晶格子の中に入れて

減少混晶をつくると、その硬度が3.5倍も大にすることができた。

なお格子配列の乱れと物性との間の関係については、各種の金属合金系について研究されている。そのほか合金の秩序無秩序現象も格子配列の乱れによるものである。

以上で結晶格子中の格子配列の乱れの概要について述べたが、これらの乱れは格子位置が、統計的に完全に、或は不完全に、充たされているかによつてきまるのである。格子配列の乱れは混晶形成の際、高温において熱力学的現象によつて起こされるものといえる。

なお格子の乱れにはこのほか積み重ねの乱れ (Stacking disorder) という現象がある。結晶が晶出するには、構成原子が集まり合つて成長し次第にそれが大きくなつてゆく。この成長作用が、極めて徐々に行われる、すなわち平衡に近い状態が永く持続してゆくと、最もエネルギーの低いある一定の構造をとるわけである。そうでない場合、或は途中で成長条件が変化した場合、または結晶した後で歪を受けた場合には、極めて僅かしかエネルギーの差のないような配列が混り合つて結晶をつくることになる。このような積み重ねにずれがあると、理想格子からずれる。これを積み重ねのずれといつてゐる。コバルト、石墨、粘土¹⁵⁾ CdI_2 等についてこの現象が観察される。

今格子配列の乱れにもとづく二三の著しい物性について述べる。

i) 着色中心

NaCl に電子線を投射するか、または Na 蒸気中にて熱すると、無色であつたものが、黄色となる。この変色の機構については、R. W. Pohl¹ 及びその協力者¹⁶⁾ の研究があり、次のような説明が与えられている。 NaCl 中の Cl^- の極小部分が、電子によつて固有位置から逐い出され、そして電子によつて置換される。それら逐い出された Cl^- は、自己の格子位置から移つて、結晶の表面に、その位置を占めるようになる。そしてハロゲンの格子位置に入つた電子は周囲の Na^+ と共に着色中心を形成するのである。

平衡状態にある結晶は 500°C で 1cm^3 中に 5×10^{16} の着色中心をもつが、室温ではそれよりも少い。

Cl^- の逐い出しにより結晶の化学量論的成分は乱されることになる。何故かといえば、 Cl 格子の位置は Cl で占めていないからである。しかしこの場合電気的に中性であるというのは逐い出された Cl と等量の電子が結晶の中に入つたためである。

ii) 螢光現象

純粋の ZnS を $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に熱し、それに紫外線または陰極線を当てると青色の螢光を發する。これは ZnS の構造が破壊され、 Zn は格子間位置を占め、格子中に自由な S の場所が存在するようになり、 ZnS は非化学量論的成分のものとなつたと考えられる。もし ZnS を Cu と共に熱すると、 Cu は ZnS 結晶の中に附加され、黄緑色の螢光を發する。この場合 Cu の濃度が $1/10,000$ であつても起こる。これは微量のものが、格子配列の乱れによつてできた欠陥の分布に関係したのであり、その欠陥の分布は着色中心の場合の数とほぼ同じ程度のものである。

iii) 半 導 体

酸化物及び硫化物の大多数のものは、室温にて絶縁体である。ところがその中で、他物の微量を含む時、又は加熱、照射等の操作を加えて、その結晶を非化学量論的のものにすると、結晶を構成する固有の原子又はイオンに過不足が起る。これが半導体となる原因といわれている。すなわち格子配列の乱れが、半導体に成因的に関係する。

格子配列の乱れと半導体との関係については、R. W. Poh.¹⁷⁾ がその著しい好例として KBr の結晶をあげ、両者の関係を明かにしている。F. Stöckmann¹⁸⁾ もまたこの関係を研究し、両者の間に決定的な関係の存するのを確認している。

最近では半導体のみでなく、混導体 (Mischleiter) の性質迄もこの格子配列の乱れに関係することが明かになつている。

iv) 分子群或はイオン群の廻転

格子の中における分子群またはイオン群の廻転という現象も、結晶格子の配列の乱れの一例と考えられている。すなわちこの廻転によつて理想格子からの「ずれ」が起きるのである。

理想空間格子において、各格子の交点は静止しており、そこに原子又はイオンが位置する。温度が上昇すると原子群またはイオン群は、その格子点の周囲に振動し始め、熱エネルギーの一部は、この振動に費される。そして最後には或軸の廻りに廻転するようになり、理想結晶格子を乱すこととなる。

この分子の廻転現象は低温にある水素について確認されている。高温において分子結晶が廻転することは、 HCl , HBr , HI , CH_4 等の高温型のものについて観察されている。

イオン結晶において、複雑なイオン群が廻転することは、 NaCN , KCN , RbCN , CsCN の高温型のものが、その好例とされている。又 NH_4Cl にお

いて NH_4 群が廻転し、 NaNO_3 では NO_3 が廻転する。そしてそれらはいづれも 1 つの球状のイオンのようになり、その半径も大となる。 NH_4NO_3 では NH_4 と NO_3 の両方が廻転する。これらの廻転は或 1 点を中心とするものと、或軸の廻りにするものがある。

以上の例は熱エネルギーが与えられ、結晶の礎石が振動し、その結果格子配列に乱れが生じたものであるといえる。そのために、格子中の礎石群の対称度のみならず結晶の対称度をも高め、化合物の多形現象を引起すこととなる。

v) メタミクト状態

結晶の外形には何等変化なく、又熱力学的の格子配列の乱れにも属さない現象で、結晶格子の配列が非晶質配列に変化するという現象がある。これは稀元素を含む鉱物に見られる現象でメタミクト状態といわれている。これについては、唯今田久保教授が御講演されたので省略し、ただ放射性物質の崩壊によつて生じた α -粒子のために、格子配列の乱れが生じた一例であるといふことを述べるに止める。

B. 構造の不整

前項において述べた格子配列の乱れでは、理想結晶に「ずれ」が起きれば原子、イオン或は分子は統計的にその固有の位置よりずれることになるが、その単位胞の配列は空間的には平行の位置にある。しかしわれわれが、結晶を肉眼或は顕微鏡で、仔細に観察すると、結晶面或は劈開面は、理想的の平滑な平面でない。これは厳密な意味において、単位胞が平行に配列していないで極く僅かの傾きで互に組合つており、その結果として結晶に乱れが見られるのである。このような構造の不整を、モザイック構造¹⁹⁾或は樹枝構造²⁰⁾といっている。

構造の不整は多くの結晶について観察すると多少とも存する現象である。その大きさにより W. Kiebert²¹⁾は構造の不整を次のように分類している。

i) 肉眼的結晶構造の不整	$>10^{-3}\text{cm}$
(樹枝構造)	
ii) 顕微鏡的結晶構造の不整	$10^{-5}\sim 10^{-3}\text{cm}$
iii) 限外顕微鏡的結晶構造の不整	$<10^{-5}\text{cm}$
a) 超顕微鏡的結晶構造の不整	$4\times 10^{-7}\sim 10^{-5}\text{cm}$
(ultramikroskopisch)(モザイック構造)	

b) 非顕微鏡的結晶構造の不整

 $10^{-7} \sim 4 \times 10^{-7} \text{cm}$

(amikroskopisch)

c) 原子的結晶構造の不整

 $< 10^{-7} \text{cm}$

C. G. Darwin²³⁾ は完全な結晶を不完全なものにする最も簡単な方法として、格子を撓める (warping) ことと、割れ目を入れる (cracking) ことを考えた。そしてできたモザイック結晶の X 線廻折現象を研究した結果、その消衰効果が、その小さな結晶領域に存する格子構造の不整に帰することを明かにした。この小さな結晶領域の広がりはその一辺がほぼ 10^{-5}cm である。

結晶構造の不整は結晶の成長現象によつて生ずる。結晶が或状況で成長する時、単位胞は常に共通の面を有せず、多くの場合共通の稜を有することが考えられる。その結果結晶領域が多少の傾きをなし、モザイック構造をなす。また他方樹枝状成長によつて、樹枝状構造が形成され、これは金属の結晶について多く観察される。結晶が水溶液中で成長する際、極く小さな成長しつつある結晶に、拡散現象によつて、過飽和液がはこばれて来る。この過飽和液は結晶の隅に先づ作用し、その結果結晶は樹枝状成長をなす。理想の場合には、その結晶の樹枝状部は完全に平行に成長し、そこに構造の乱れはない筈である。しかしもし偶然的の包裹物があつて、一つの枝状部が完全に平行に成長しないと、そこに乱れや断続が起る。たとえ一つの結晶胚から成長したにしても、一つの結晶の各部分で互に異つた方位をとる。その結果樹枝構造が形成される。このような結晶の構造の断面は、モザイック結晶の表面に似ている。

このような構造の不整が成長の状況によつて生成されるということは、 $\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を人工的に水溶液から晶出させる実験を²³⁾ として、同一状況下でも、晶出する時の温度が低いほど、構造の不整が多く存するということを確めた。

構造の不整を含む結晶はその結晶内において同一の結晶個体が完全に平行でなく、ほぼ平行であるといえる。しかしこれに対して、結晶の中には規則正しい平行連晶(同一種間或は異種間の)または双晶をなす多くの実例がある。

多くの結晶において、構造の不整は、かなり夥しく存する。この構造の不整は、前記の格子配列の乱れと共に、不規則性として、X 線廻折現象に著しい影響を与え、異常ラウエ斑点乃至散漫散乱等を引き起す^{24) 25)}。M. v. Laue は結晶による X 線廻折現象の発見後間もなく、螢石について、X 線干渉現象からその螢石は正確な単一の結晶でないことを想像したことがある。

前記のように、モザイク構造をなす小結晶片の大きさは、その一辺がほぼ 10^{-5} cm であるといわれている。

結晶の大きさが減すると共に、結晶構造の不整の数が減するという例として、I. N. Stranski の実験をあげることができる。結晶構造の不整の数が減する証拠としては機械的強度——たとえば破壊力——の増加である。理想結晶は普通大きな破壊力を有している。NaCl は $20,000 \text{ kg/cm}^2$ の破壊力を有するが、構造の不整をもつ結晶は、この値よりも数十パーセント下廻る破壊力しか有していない。Stranski の実験の結果によると、岩塩の結晶の破壊力とその実験試料の断面積との関係は、断面積が小さいほど破壊力が大となる。(この時の岩塩の試料はその表面が水にとけていた。)断面積 0.01 cm^2 の試料は 200 kg/cm^2 であるのに対し、 10^{-5} cm^2 のものはほぼ $20,000 \text{ kg/cm}^2$ の破壊力を有することが測定された。極端に薄い結晶は理論値を示すものと考えられるので、結晶がもし理想的に構成されていると構造の不整がほとんど存しないということになる。なおまた岩塩の劈開も構造の不整と関係を有する。ほとんど理想的状態で人工的に結晶させた純粋な岩塩の結晶は構造の不整を有する天然産の岩塩とくらべると劈開をつくるに著しい力を要することが判明した。しかし天然産結晶は微量の他物の包裹物を有しそのために機械的力が減少していることが考慮されるので、不純物の存在は格子配列の原因ともなる。

構造の不整は成長現象によつて生ずるばかりでなく、機械的力が作用した場合にも起る。特に結晶が可塑性のものである時には著しい。

結晶の可塑性変形と構造の不整との間には密接な関係が存する。可塑性変形をなすと結晶体中にすれができる、そしてその変形の程度が増すにつれてすれも増しその結果著しいゆがみが結晶中に出来、構造の不整が形成される。すなわち可塑性変形によつてまづ結晶格子中にすれができ、理想格子中に不均質部が形成され、結晶中に不整合的境界をもつ領域が生成される。これが構造の不整となる。結晶中にゆがみが形成され、そこに滑りの現象が起ると一層構造の不整は著しくなる。従つて可塑性変形を引起す歪力と構造の不整とは密接な関係にある。

室温でアルミニウムを引伸すと、結晶の中に構造の不整が出来る。しかしこれを焼なますと、その不整は減少する。これは再結晶作用をなして、原子が新たな配列をなしたためである。天然産の岩塩の結晶で、弱い地圧で可塑性変形をなしているものを、数日熱するとその結晶中の不整は一部消える。

この操作をなしたものは、なさないものにくらべると可塑性変形をよりよくするといわれている。これと同じことは、空気中にある岩塩の結晶よりも水中にあるものの方がよく変形する。A. F. Joffe²⁶⁾はこのことについて有名な実験を行つた。すなわち乾いた岩塩を曲げようとするとき壊れるが、水につけたものはよく曲る。この現象について J. B. Barnes²⁷⁾は赤外吸収スペクトルによつて研究し、水が結晶の中に入つたためであるとした。多分それは毛細管的間隙か又はモザイク片の間を通じて、水が入つたためであろう。しかし M. J. Buerger²⁸⁾は、それは構造の不整に基くものであるとし、乾いた岩塩結晶は多くの構造の不整を有しているが、水につけたものは、それが減少し、より変形し易いものになつたためであるとしている。

金属結晶の硬度（ブリネル硬度）についても、理想結晶は構造の不整を有するものよりも一般に硬い。多少の構造の不整を有するものは非常に軟いがひどく変形し、多くの構造の不整を有する結晶は著しく硬いが、しかし脆い。

金属結晶の熱処理の結果がまた構造の不整と関係することも、多くの金属学者によつて、実験的に証明されている。

結晶の成長によつて生じた構造の不整は電気の比抵抗をあげる。

F. G. Smith²⁹⁾は黄鉄鉱の結晶について、次のようなことを証明している。肉眼的に明かに認められる樹枝構造を有するものは、全然構造の不整を有しないものよりも、電気抵抗が著しく大きい。なお最近彼は³⁰⁾黄鉄鉱の電気性を、その結晶の生成温度を知ることにより利用出来るといつてゐる。なぜなれば低温にて生成された黄鉄鉱は正の熱起電力を有するが、高温にて生成されたものは高い負の値を示すからである。彼はこの結晶の電気性とその生成温度との密接な関係を、結晶の不完全性ならびに構造の不整に基くものとし、そして構造の不整が少なければ、結晶が高温で生成されたものとしている。したがつて高温で生成された黄鉄鉱は小さい熱起電力を有し又構造の不整も少いわけである。

われわれは結晶の構造の不整及び格子配列の乱れが、結晶の種々の性質に影響を与える例をあげたが、全ての性質は必らずしも結晶内部の不規則性に著しく関係するわけではない。亜鉛の単結晶の線熱膨脹係数は W. P. Staker³¹⁾によつて測定されたが、その値は完全に純粋な結晶も、光学的にモザイク構造を有するものも、0.2%のカドミウムを含み格子配列の乱れを有するものも同一であつた。しかし、電導性、熱伝導性、硬度、破壊力、可塑性

変形等の諸性質は、結晶の内部における不規則性に著しく関係する。

結晶というものは理想結晶と実在結晶とを区別する結晶の不規則性すなわち構造の不整及び格子配列の乱れを無視しては、完全とはいえない。もし一つの結晶を研究する場合に (i) その結晶学的及び化学的にこれを記載し、(ii) その原子或は分子の配列のモデルを考え (iii) その空間的の礎石の配列をX線的に決定し得たとしても、これらのうちの1つでは結晶の記載としては不完全である。又その全部であつても完全ではない。1人の人間を知るために、その人の写真、その人柄、その能力及びその健康状態を知つたとしても、これらのそれぞれ一つ一つまたはその全部でも、その人を知るのに完全とはいえない。それはその人に本質的であり、把握するに困難な個性というものがあるからである³²⁾。個性というものが結晶にあれば、それはタイプからの「ずれ」であり、不規則性であるということが出来る。

以上結晶における不規則性について、その概要を述べた。この理想結晶よりの「ずれ」という性質は、基礎的に研究されつゝあると同時に、不完全結晶の示す物性の利用からその有用性の本質を究めんとする両方面からの研究が進められている。しかしその研究資料は現在、成分の比較的簡単なものまたは合金系に多く、天然産の鉱物についての研究は少い。最近粘土鉱物の研究が進展し、その示す偏倚性が注目をひき³³⁾研究されつゝある。天然産の鉱物に関するこの方面の研究は、今後に残されている。

結晶の不規則性が、前に述べたように両方面から進められているのは、まさに今後の鉱物学の進む方向並に方針を示しているということが出来る。基礎的研究を進めると共に、その応用性によつて来る本質を知り、その応用を広めるという二方向である。

鉱物学の進歩発展は、応用鉱物学の進展を伴わなければ、無意味である。従来鉱物の応用といえば、金属鉱物に限られていたが、今後非金属鉱物の化学工業方面への利用並にその有用性の基礎的研究が必要であるのが痛感される。

引用文献

- 1) 須藤俊男: 地団研誌 3, No. 1 (1949)
- 2) H. E. Buckley: Crystal Growth, (1951)
- 3) A. Smekal: Handb. d. Phys. 24 (2), 795 (1933)
- 4) P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, I. 3 Aufl. (1941)
- 5) P. Niggli: Z. Kristallogr. 89, 193 (1934)

- 6) Z. Elektrochem. **45**, 2 (1939)
- 7) J. Frenkel: Z. Phys. **35**, 652 (1926)
- 8) C. Wagner, W. Schottky: Z. Phys. Chem. Abt. B, **11**, 163 (1931)
- 9) E. Koch, C. Wagner: Z. Phys. Chem. B. **38** 295 (1938)
- 10) C. Wagner, J. Beyer: Z. Phys. Chem. **32**, 113 (1936)
- 11) L. W. Strock: Z. Phys. Chem. Abt. B, **25**, 441 (1934) ; **31**, 132 (1936)
- 12) G. Borelius: Handb. d. Metallphysik. Bd I. Teil 1, (1935)
- 13) W. Kuntze: Ibid, Teil 2, (1940)
- 14) H. Seifert: Z. Elektrochem. **50**, 89 (1944)
- 15) S. B. Hendricks: Am. Mineral. **23**, 295 (1938), Z. Kristallogr. **100**, 509 (1939)
- 16) P. W. Pohl: Optik, **1940**, 184, 190.
- 17) R. W. Pohl: Elektrizitätslehre, 13/14 Aufl. (1949)
- 18) F. Stöckmann: Naturwiss. **37**, 85, 105 (1950)
- 19) H. E. Buckley: Z. Kristallogr. **89**, 221 (1934)
- 20) M. J. Buerger: Ibid, 195
- 21) W. Kleber: Angewandte Gitterphysik, 163 (1946)
- 22) C. G. Darwin: Phil. Mag. **27** (1914), 43 (1922)
- 23) I. N. Stranski: Ber. dtsch. Chem. Ges. **75**, 1667 (1942)
- 24) W. H. Zachariasen: Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. 1944
- 25) 松原武生: X線, 第5卷第3—4号 (1949), 第6卷第1号 (1950)
T. Matsubara: Jour, Phys. Soc. Japan, **7**, 270 (1952)
- 26) A. F. Joffe: The Physics of Crystals, 63 (1928)
- 27) J. B. Barnes: Phys. Rev. **43**, 82 (1933)
- 28) M. J. Buerger: Z. Kristallogr. **89**, 218 (1934)
- 29) F. G. Smith: Amer. Mineral. **27**, 1 (1942)
- 30) F. G. Smith: Econ. Geol. **42**, 515 (1947)
- 31) W. P. Staker: Phys. Rev. **61**, 653 (1942)
- 32) K. Lonsdale: Sci. Progress, **1947**, No. 137. 1.
- 33) G. Nagelschmidt: Miner. Mag. **25**, 140 (1938)