X-線スペクトルより觀たる銅價電子の エネルギー準位について (第 II, 1 報)

佐 藤 充* 鈴 岡 俊 郎*

Mituru Satō and Tosirō Suzuoka: On the Energy Level of the Valency Electron in Cu, Viewed from its X-Ray Spectrum. (II, 1). In the same method of investigation that was applied on Zn by the senior writer, the study on Cu was commenced, and this is the first report. The characteristic feature of this method, differing from those which are generally applied by many workers, exists in not accepting the assumption of the free electron in metals as the basis of the investigation. So, as the first step, the energy level of the valency electron in Cu was determined from the analysis of the X-ray spectral lines, to whose emissions the valency electron probably associates. As these lines, the followings; $L\beta'\lambda$ 12.989 Å, β''' 12.911 (shorter than $L\beta_1$, $L_{III-M_{IV}}$, 13.026) and $L\alpha''$ 13.233, α''' 13.176 (shorter than $L\alpha_{12}$, $L_{III-M_{IV}}$, 13.301); were selected from those measured by Gwinner, Z. S. f. Phys., 108 (1938), 528, while the lines, $L\beta''$, 12.957, α' 13.277 and α''' 13.261, excluded, though they satisfy the condition for the wave-length above mentioned; and the reason for this will be described in a later paper. Accordingly, the lines above selected are taken as due to the transitions, $L_{II}-E_1$, $L_{II}-E_3$ and $L_{III}-E_2$, $L_{III}-E_4$, respectively, and combined with $K\alpha_2$, $K-L_{II}$ and $K\alpha_1$, $K-L_{III}$, respectively, obtaining the values, $K-E_1=661.417$, $K-E_2=661.598$, $K-E_3=661.841$ and $K-E_4=661.896$ Ryd. Thus the distances of the energy levels of the valency electron in Cu from K-level, are determined.

(Received July 5, 1948)

I. 緒 言

金屬諸性質の殆んど總ては、結局、原子の外周に在る電子即ち所謂價電子の作用に因るものとして説明せらるべきであるから、金屬の理論は、その基礎をここに置くことに依り、初めて諸現象を遺憾なく説明し得るものと思はれる。近時理論的金屬學研究の傾向がこの線に沿ふて進展せんとしつつあるのは、非常に喜ばしい事である。たゞ茲に吾々の最も注意を要することは、その研究方法である。この方面に於て、從來採用せる研究方法の特色とする所は、陰に或は陽に、自由電子の假定を採用して居る事である。これは H. A. Lorentz 以來の傳統に依るものであるが、併しこの假定に依つては電氣傳導以外の諸性質、特に冶金學に於て最も重要視されて居る鐵の A_2 變態の如き現象を無理なく説明するのは非常に困難な事である。それで吾々としては、先づこの先入觀を捨て白紙の状態に立ち歸り、成るべく多方面に亘り、價電子個々の行動が最も明瞭に現はれて居ると思はれる色々の現象を精細に研究し、これを分析し、比較し、且つ綜合することにより、果して價電子が如何なる状態にあるかを定めるべきであらうと思はれる。

然らば、その爲めに最初に選ぶべき現象は何であるかといふと、それは原子物理學發展の歴史が示唆する如く、價電子が關與して起る發光及び光の吸収がそれであることは明

らかである。さうして固體金屬の發光現象中最もよく研究せられて居るものは X 線スペクトルであるから、吾々は先づここから出發すべきである。著者の一人 (佐藤) は、亜鉛に對して上述の研究方法を應用し可なりの成果を収め得たのであるが、更に銅についてこれを行つてみたいのである。*

II. 銅の X 線スペクトル

孤立せる銅原子 1 個には 29 個の電子が屬し、數個の層を成して存在する。この層を電子殻 (Electron shell) といふ。この殻を最内部のものから順次に K, L, M, N と名づける。尚 K 以外の層は各々幾つかの層に分かれてゐる。その有様を表示すると Table 1 のやうになる。この表の最下の行の數字 1, 2, ... は電子の主要量子數 (普通 n で表はす) であつて原子核からの距離に關係するものである。また文字 s, p, d は軌道量子數 (普通 l で表はす) を文字で表はしたものであつて (即ち s, p, d はそれぞれ $l=0, 1, 2$ なることを意味する) 名の示す如く軌道の形に

* 亜鉛に關する研究は、理報、金屬の研究及び本誌に於て I 1, I 2, ... なる番號をつけて發表して來たが、銅に關するものは、本報文の如く II, 1; II, 2, ... なる番號をつけることとする。尙本論文及び續いて發表せられる論文に於ては普通冶金學の論文にはあまり見當らない術語が用ひられて居るから、特に講義體に記述してある。この點御諒讀を乞ふ。

関係するものである。

Table 1 Electronic Structure of
a Free Cu-Atom.

Electron Shell	K	L			M					N
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I
Number of Electrons	2	2	2	4	2	2	4	4	6	1
Quantum State	1s	2s	2p		3s	3p		3d		4s

これ等の電子殻の中で最外周のもの即ち N_I, 以外のものは凡て完成殻である。それは、これ以上電子のはいる餘地がないことを意味する。また最外周に在るもの、即ち N_I に在るものは價電子或は光學的電子と呼ばれるものである。蓋し、この電子は化學作用に於てまた光學的作用に於て最も重要な役割を演ずるからである。

さて以上述べたのは孤立せる原子に就てであるが、それが密集して固體になると、これ等の電子は如何なる状態に成るかといふ事が當面の問題である。先づ内部の殻、即ち少くとも K から M_{III}迄の殻は、孤立原子に於ても固體に於ても、同一であるといふ事には何人も異論がないやうである。次に最外周の電子即ち N_I に在つた電子は固體に成ると個々の原子を離れ自由にあちらこちらと動き廻るといふのが所謂自由電子の假定であつて、既に述べたように、殆んど凡ての學者がこれを承認して居るのである。最後に M_{IV}, v の電子に就てはどうであるかといふと、これも殻の全部或は一部分が崩れて居ると考へる學者が多いやうである。併し、既に述べたやうに、吾々は初めからこのやうな假定をせずに、事實に訴へて事の真相を窺はんとするものである。

そこで、その研究の手段として吾々が第一に選んだX線は如何なる機構によつて發生せられるものであるかといふと、それには先づ内部の電子殻の電子が陰極線の如きものゝ衝擊によつてぬけ出す事が必要である。さうすると、それよりも外側の殻から、電子が落ち込んで来る。その時に光を發する。それが即ちX線である。K殻の電子がぬけ出し、そこへ外から電子が落ち込む時に發する光を K 線、L殻に落ち込む時に發するのが L 線といふ。この様に電子が落ちつく先の電子殻の名前を採つてその X 線の名前とする。また、このやうに電子がある状態から急に他の状態に移ることを一般に電子の遷移 (Transition) といふ。

普通の場合には一つの電子殻から一つの電子がぬけ出し、従つて外から落ち込んで来る電子も一つである。このやうに Table 1 に掲げた Ni 以外の電子殻間を唯一つの電子が遷移することによつて發するやうな X 線を圖表線 (Diagram line) といふ。

また圖表線以外のものを總稱し非圖表線 (Non-diagram line) といふ。Tables 2 及び 3 にはそれぞれ K 及び L の圖表線につき最も信頼すべき波長の値、その遷移殻等を

Table 2 Wave Lengths of Cu K-Diagram
Lines (in x. u.)

	K α_1 (K-L _{III})	K α_2 (L-L _{III})	K $\beta_{1,2}$ (K-M _{II} , III)	K β_3 (K-M _{IV} , v)
Siegbahn ⁽¹⁾	1537.396	1541.243		
Wennerlöf ⁽²⁾	1537.395	1541.232	1389.349	1378.235
Bearden ⁽³⁾	1537.400	1541.220	1389.364	1378.236
Mean ν/R	1537.397 592.735	1541.232 591.260	1389.357 655.893	1378.236 661.183

Table 3 Wave Lengths of Cu L-Diagram
Lines (in Å)

	L β_1 (L _{II} -M _{IV})	L $\alpha_{1,2}$ (L _{III} -M _{IV} , v)
Karlson ⁽³⁾ Gwinner ⁽⁴⁾	13.027 13.026	13.306 13.301
Mean ν/R	13.027 69.952	13.304 68.496

掲げてある。但し波長の單位 x. u. といふのは岩鹽の格子常數を

$d=2814.00 \text{ x. u.}$

とし定めたものであつて、Bäckin⁽⁵⁾ の測定の結果に依ると

$1000 \text{ x. u.} = 1.00204 \times 10^{-8} \text{ cm}$

である。また Å は

$1 \text{ Å} = 1000 \text{ x. u.}$

である。

さて波長 λ なる光粒子 (Photon) の有するエネルギーは、

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \text{ erg}$$

によつて表はされる。式中 h は Planck's constant ($= 6.610 \times 10^{-27} \text{ erg. sec}$) ν は振動數、 c は眞空中の光速度 ($= 2.9978 \times 10^{10} \text{ cm. sec}^{-1}$)、 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ は波數 (Wave number) である。然るに原子或は分子分光學に於ては特別な場合の外は波長の測定値を整理するに $\tilde{\nu}$ を用ひ、X線分光學に於ては ν/R を用ひる。茲に R は Rydberg constant であつて本論文及び續いて發表せられる論文中に於ては $R=109737.11$ なる値を用ひる。但し ν と $\tilde{\nu}$ とはその桁數が非常に違ひこの二つを混同する恐れはないから、普通兩方共に同一の記號 ν を以て表はす。従つて $\tilde{\nu}/R$ は普通 ν/R として表はす。Tabs. 2. 3 の最後の行には各波長に相當する ν/R の値を掲げてある。かくの如く ν/R

(1) Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, 2. Aufl. (1931), 175.
(2) Bearden and Shaw, Phys. Rev., 48 (1935), 18.
(3) Karlson, Ark. Mat. Astr. o. Fys. (A) 22, Nr. 9 (1930).
(4) Gwinner, Zeits. Phys., 108 (1938), 523.
(5) Bäcklin, Zeits. Phys., 93 (1935), 450.

なる量はそれ自身はエネルギーではないけれどもエネルギーに比例する量であつてこれと同一の役目をなすものであるから、エネルギーと同様に取扱ひその単位を Rydberg (略して Ryd. と書く) と呼ぶことがある。

さて既に述べたやうに、K 線例へば $K\alpha_1$ を出す爲めには先づ K 殻の電子一つを取り出さねばならぬ。これに要するエネルギーには最小値があるべき筈である。その最小値だけのエネルギーを加ふるときは、K 殻の電子を無限遠静止の位置に取り出すことが出来る。従つて、電子を取り出した残りは普通の状態よりは上述の値だけエネルギーが増加して居る筈である。この増加エネルギーの量をエネルギー準位 K の絶対値といひ、記號 K を以てこれを表はす、 L_I , L_{II} , L_{III} , に就ても同様である。従つて是等の記號は既に述べたやうに電子殻を表はしたエネルギー準位の絶対値をも表はす。即ち両方に用ひられる。そこで例へば $K\alpha_1$ を發する直前に於ては K 殻から電子が一つ取れて居るのであるから、そのエネルギーは K を以て表はれる。次に L_{III} 殻から電子が一つ K へ落ち込むと K 殻は舊の通りに成り、 L_{III} 殻は電子が一つ欠けた状態に成つてそのエネルギーは L_{III} で表はされる。故に $K\alpha_1$ 線のエネルギーは $K-L_{III}$ に等しい、その他の線についても同様である。この事は Tables. 2, 3 の第一行に示してある。

III. 銅の價電子が關與すると思はれる L-線

銅の價電子は M_{IV}, V 電子殻よりも外に在るのであるから、それが L_{II} に落ち込んで發する X 線は M_{IV} から L_{II} に落ち込んで發するもの即ち $L\beta_1$ より波長が短くなければならぬ。また L_{III} に落ち込んで發するものは $L_{III}-M_{IV}, V$ 即ち $L\alpha_{1,2}$ より短くなければならぬ。この條件に適ふ X 線は、無論非圖表線であつて、それぞれ $L\beta$ 衛星線 ($L\beta$ -Satellites) 及び $L\alpha$ -衛星線と稱するものに屬し、從來多くの學者によつて測られて居る。その中でも Gwinner の結果は最も精確で、また觀測せられた線の数も多いから、これを採用することとし、Table 4 にこれ

Table 4 Cu-L-Satellites due to Gwinner.⁽⁴⁾

L β -Satellites			L α -Satellites		
	λ	ν/R		λ	ν/R
β'''	12,911	70,581	α'''	13,176	69,161
β''	12,957	70,330	α''	13,233	68,863
β'	12,989	70,157	α'''	13,261	68,718
			α'	13,277	68,635
$L\beta_1$	13,026		$L\alpha_{1,2}$	13,301	

を示してある。但し $L\beta_1$ 及び $L\alpha_{1,2}$ も比較的爲めに掲げてある。

吾々はこの中から價電子が關與して發するものを探した結果 β' , β''' 及び α' , α''' はそれに該當し、それ以外のもの即ち β'' 及び α'' , α''' は價電子が關係しないものとして

説明し得ることが判つた。併しこの結論に達した實際の徑路を述べると説明が繁雜になるから、こゝでは初めから上述の研究結果を假定し Fig. 1 に示すやうに β' , β''' 及び

Fig. 1 Diagram Showing the Relation Between X-Ray Lines and Energy Levels.

α' , α''' はそれぞれ遷移 $L_{II}-E_1$, $L_{II}-E_3$ 及び $L_{III}-E_2$, $L_{III}-E_4$ によつて發するものとして進んで行くことにする。但し E_1 , E_2 , E_3 及び E_4 といふのは一方に於ては價電子の構成せる電子殻を表はし、また他方に於てはそれから一つの電子を無限遠静止の位置に取り出すに要するエネルギー即ちそれぞれの準位の絶対値を表はすものである。従て Fig. 1 の表はし方ではエネルギーは下方程大きく、原子核からの距離は上方程大である。但しこの圖はたゞ大小の順序を示したもので、大小の比例關係は無視してある。また β'' 及び α' , α''' の説明は後の機會に譲ることとする。以上述べたことを表示すると Table 5 のやうに成る。

Table 5 Transitions for β' , β''' and α' , α''' .

Line	$L-\beta'$	$L-\beta'''$	$L-\alpha'$	$L-\alpha'''$
Transition	$L_{II}-E_1$	$L_{II}-E_3$	$L_{III}-E_2$	$L_{III}-E_4$
ν/R	70.157	70.581	68.863	69.161

次にこの表と Tab. 2 とを組み合わせると價電子の準位と K-準位とのエネルギーの距離を求めることが出来る。例へば $L-\beta'$ と $K\alpha_2$ とを組み合わせると

$$K-E_1 = (K-L_{II}) + (L_{II}-E_1) = 591.260 + 70.157 = 661.417 \text{ Ryd.}$$

同様にして Table 6 が得られる。

Table 6 Level Distances of $E_1 \sim E_4$ from K.

	K- E_1	K- E_2	K- E_3	
ν/R	661.417	661.598	661.841	661.896

尚ほ後の便利の爲めに $E_1 \sim E_4$ 相互の距離を計算して Table 7 に掲げて置く、この表の第 3 行は 1 Ryd を

Table 7 Relative Positions of $E_1 \sim E_4$.

	ν/R	e.V.	λ (Å) ¹	$\lambda(10^{-8}\text{cm})$
E_1-E_2	0.181	2.46	5030	5040
E_1-E_3	0.424	5.76	2150	2150
E_1-E_4	0.479	6.50	1900	1900
E_2-E_3	0.243	3.30	3750	3760
E_2-E_4	0.298	4.05	3060	3070
E_3-E_4	0.055	0.75	16600	16600

13.58e.V として換算したものであり、第 4 行は、 $1\text{\AA}=1000\text{x.u.}$ としたものの、第 5 行は既に述べた換算率を用いて 10^{-8}cm の単位に直したものである。

以上は銅の X-線スペクトルの分析によつて定めた價電子のエネルギー準位である。若しこれが事實であつたならば、同じ價電子の行動によつて起る他の現象も上に定めたエネルギー準位によつて説明せらるべきである。それに就ては今後發表せられる報告に於て逐次論ずることとする。

外 國 文 献 紹 介

珪素鋼の真空熔融法による酸素分析 [G. Derge & T. Omori; (掲載雑誌不明)] 真空熔融法は鋼の酸素分析には最も正確な且一般的方法として認められてゐる。National Metals Handbook (1939) にはこれに關する詳しい輯録があり、National Bureau of Standards から特に研空報告がされてゐる。併し Si が幾らかあると、この方法も不正確である事が Zaffie, Sims 兩氏により最近の Fe-Si-O 系の研究に見出された。兩氏は珪素鋼では酸素の幾分かは炭素で還元されない SiO として熔鋼に溶解してゐると云ふ。著者等は兩氏の説を反證する爲に次の實驗をした。先づ C=0.0016~0.020% の鋼 No. 1 を前報告鐵鋼の迅速酸素分析の方法で分析し、同じ坩堝で更に Si=4.40 又は 4.61% の鋼を分析し、次に再び同一坩堝で No. 1 の鋼を分析して Si による酸素分析値の影響を見たが、前後の No. 1 の鋼の分析値は殆んど誤差以内で一致した。

更に著者等は Al を脱酸に用ひない所の Si=0.62% から 5.08% に到る 6 種類の Si 量の異なる鋼の酸素分析をしたが、この値も Si による脱酸曲線に極めて近接してゐる。以上實驗の結果 Si は何ら酸素の分析を妨げるものでなく、又 SiO の存在を假定する何の必要も認めないと云ふ。(不破 裕)

繼目無砲身製造の際の鑄塊因子 [J. W. Spretnak, K. L. Fetter and E. L. Layland, Trans. Ames. Soc. Metals, 39 (1947) 627-650] 肉厚繼目無砲身製造の際の穿孔疵に及ぼす數々の鑄塊因子の影響が研究された。穿孔疵は熔解した鋼の最初の 3 分の 1 の熔湯を鑄込んだ鋼塊を使用した砲身に多く現はれ且つ鋼塊を 3 分して底部を使用した時に最も多く現れる。穿孔疵のための不合格品の中 70 % は鋼塊の底部 3 分の 1 から造つた砲身である。鋼塊の底部と上部 3 分の 2 から造つた砲身の穿孔疵の比は一定で鋼熔解の良否には關係がない。底部から造つた 75mm 砲身で最も多く現はれるのは砲口から 25~36 インチの所

でこの位置は元の鋼塊の「圓錐形凝固」の尖端と丁度一致してゐる。同じ砲身で焼入龜裂の現はれる頻度は穿孔疵の頻度と全く一致してゐる。鋼塊の硫黄含有量は穿孔疵に何等の關係もなく最適出鋼温度最適鑄込温度最適經過時間が穿孔疵を減少させる一要素であることが認められた。種々の機械的性質を檢べた結果断面收縮の影響が見出されこれは鑄型の形、鑄塊の位置鑄込温度が影響してゐることが認められた。耐火物の臺をつけた底の開いてをる鑄型を使用すると断面收縮を改良出來穿孔疵が少くなることが判つた。(森田重明)

鑄塊構造研究の手段としての鹽化銀 [Karl L. Fetter, Jr., Junior Member A. I. M. E. and, Margaret Dieves, A. I. M. E. Tech. Pub. No. 1570; Metals Technology August (1943)] 鋼塊の構造を研究する際の實驗模型として鹽化銀が數々の利點があることが認められた。鋼塊の凝固の際の收縮は收縮窩を含めて 11.8% であるが鹽化銀の收縮は 11.7% で鋼と充分比較することが出来る。密度は熔融状態で 4.92~5.4 で充分大きいので黒鉛ま珪酸のやうなより軽い物質を入ると鋼中の非金属介在物と良く似た状態で鑄塊物質よりも軽い介在物の分布状態を研究することが出来る。又固熔體や非金属の偏析も適當な物質を加へることによつて檢べることが出来る。鹽化銀は半透明の立方結晶を形成し結晶粒の大きさは鋼との比較研究に適してゐる。鹽化銀の半透明性のために、泡度や偏析や不純物を外部から觀察出来るし加熱された状態で顯微鏡臺で再結晶中の物質を觀察することも出来る。鹽化銀は非常によく冷間加工も熱間加工も出来るし燒鈍温度を變へた場合の硬さと密度の變化は鋼のそれとよく似てをる。各種の豫備實驗の結果大きな鋼塊中の粒子構造パイブ偏析非金属介在物の分布状態が鹽化銀で研究出来ることが認められた。(森田重明)