

(筋肉回折計)を用いて行なった。波長は $1.5 \text{ \AA}$, Sample-Detector 間距離は, $600 \sim 1000 \text{ nm}$ で測定を行なった。回折像は PSPC によって記録した。この回折計を有効に利用する為に液体窒素温度での測定及び光照射による動的構造変化の測定が可能な溶液用試料槽の開発を本研究と並行して行なったのでその結果についても合わせて報告する。高角側の回折像は大阪大学蛋白質研究所において, 微小焦点高輝度回転対陰極 X 線発生装置 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 及びエリオットカメラにより写真法で観測した。予備的な回折実験は金研岩崎研究室から借用した発生装置にエリオットカメラを設定して行なった。

試料は種々の条件下でヨード化した紫膜を用いた。

ヨード化の進行に伴い Bragg 反射の強度の減少及び幅のひろがり観測された。この結果はヨード化により紫膜の結晶構造が乱れる事を示している。結晶の乱れは第一種の乱れ (unit cell の構造因子の乱れ) 及び第二種の乱れ (干渉関数の乱れ) に分類される。積分強度及び積分幅の検討からヨード化の初期の段階では第一種の乱れがその後ヨード化の進行とともに第二種の乱れが大きくなる事がわかった。第二種の乱れは Hoseman の para crystal 理論によって解析し, 乱れの程度を表わすパラメーター g の値を求めた。充分ヨード化した紫膜では g は 0.035 程度である。 $g = 0.035$ の乱れを持つモデル系の円筒平均された干渉関数を計算すると観測された回折像の特徴とよく一致した。また g の値のヨード化時間に対する変化はヨード化に伴う可視部吸収極大波長の変化とよく対応する事が明らかとなった。これは発色団近傍の微環境の変化がマクロな結晶構造の変化と関係する事を示している。

また短時間でヨード化した紫膜と未処理紫膜との回折強度の比較及び R 因子の計算によってヨードの結合位置について検討した結果, 現在の分解能における最も確からしい結合位置が求められた。

8. 収束電子回折における対称性の上昇と 左右像判定の研究

高 吉 浩 人

結晶試料の対称性が収束電子回折図形中にどのような対称性を生じるかは, Goodman ら, Tinnappel ら, Buxton ら, Tanaka らにより明らかにされ, また彼らにより収束電子回折図形から結晶点群を求める方法が確立されてきた。

1. 対称の上昇

しかしながらある種の構造を持つ結晶においては、回折図形が試料の持つ対称性から予想されるそれよりも高い対称性を持つことがある（対称の上昇）。我々はこの対称の上昇がどのような種類の反射において起こるかを明らかにし、実験的に検証した。

2. 左右像の判定

左右像とは、中心対称および鏡映面が存在しない結晶において、お互いに反転または鏡映の関係にある2つの結晶のことである。左右像の判定とは左右像のそれぞれの原子配列を既知として、得られた回折図形が左右像のどちらから得られたものかを明らかにすることである。収束電子回折法による左右像の判定はGoodman & Secomb (Acta Cryst A33 126–133 (1977)), Goodman & Johnson (Acta Cryst A33 997–1001 (1977)) により α -SiO₂ (空間群 P3, 2 or P3₂, 2) について行れたが、彼らは0次ラウエ帯の反射による強度のみを見ていたので1枚の写真からは2次元情報しか得られず、左右像の判定のために異なる方位からの2枚以上の写真が必要であった。我々は高次ラウエ帯の反射も考慮に入れて1枚の写真から左右像の判定を行った。

MnSi は空間群 P2, 3 に属し左右像が存在し得る。29 K 以下の低温では波数 $\frac{2\pi}{a}(\zeta\zeta\zeta)$, $\zeta = 0.017$ のらせん状のスピンドensity波が存在し、そのらせんは常に左巻である (Ishida, Endoh, Mitsuda & Ishikawa: KENS Report-IV, p.198 ed. Ishikawa, Niimura & Ikeda, KEK Internal 83-4 (1983))。我々はこの MnSi について左右像の判定を行った。また現在 Te (空間群 P3, 2 or P3₂, 2) について同様に判定を行っている。

修士論文発表会では時間的制約から MnSi の左右像の判定についてのみ詳しく報告する。以下にその要約を記す。

・まず左右像から得られる回折図形の間関係を明らかにした上で、7つの MnSi から回折図形を得たところ、それらが全て同一の系に属するものであることがわかった。

・高次ラウエ帯に属し強度が弱い反射に対して運動学的な近似を使って、実験で得られた回折図形の指数づけをした。

・原子位置 $xxx; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}+x; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x$

ただし $x(\text{Mn}) = 0.138$, $x(\text{Si}) = 0.846$ を占める結晶を右手結晶とした。これに対し x の値のみを $x(\text{Mn}) = 1 - 0.138 = 0.862$, $x(\text{Si}) = 1 - 0.846 = 0.154$ としたものが左手結晶である。

・回折図形中の適当な反射を選んで、その反射の強度を動力学的に計算したところ、左手結晶の場合に計算結果と実験結果がよい一致を示した。

結論

・低温 ($< 29\text{K}$) で左巻きのらせん状スピン密度波を持つ MnSi は我々が左手結晶と呼んだも

のであり、原子位置として $xxx; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}+x; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x$ ただし $x(\text{Mn}) = 0.862$, $x(\text{Si}) = 0.154$ を占る。

・7つの単結晶 MnSi について調べたが全て左手結晶だった。左手結晶しか見つからないのが、単なる偶然か、あるいはそれには何か理由があるのかはよくわかっていない。

・高次ラウエ帯を含む収束電子回折図形から左右像の判定を行った。この左右像判定の手順は他の方位あるいは他の結晶から得られる回折図形に対してもほぼ同様に適用できる。現在 Te についてこの手順で左右像判定を試みている。

9. 30～55 at % Mn 近傍の組成をもつ Au-Mn 合金の結晶構造

饗 場 利 明

〔はじめに〕

A1 構造を基本とする $\text{Au}-20\sim 29\text{ at \% Mn}$ 合金は低温において多数の新しい規則相をとることが、渡辺研の最近の研究により明らかにされた。これより高 Mn 濃度の $\text{Au}-30\sim 55\text{ at \% Mn}$ 合金は高温で B2 および A1 + B2 構造であり、この領域でこれまでに報告されている規則構造は、 Au_2Mn と AuMn である。図1にこの領域の相図を示す〔1〕。 Au_2Mn の規則構造は 750°C で図2 (空間群 $I4/\text{mmn}$) であるとされている。しかし、 Au_2Mn 付近