



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	氷の結晶の転位模型
Author(s)	吉田, 順五; YOSIDA, Zyungo; 若浜, 五郎 他
Citation	低温科学. 物理篇, 20, 29-56
Issue Date	1962-03-10
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/17982">https://hdl.handle.net/2115/17982</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	20_p29-56.pdf



## 氷の結晶の転位模型\*

吉田 順五 若浜 五郎

(低温科学研究所 応用物理学部門)

(昭和36年11月受理)

普通の氷(氷I)は、六方晶系か三方晶系かに属する $H_2O$ 分子からなる分子結晶で、結晶主軸(c軸)に垂直な底面にそってすべりやすい。底面に関する剪断応力と剪断ひずみとをむすぶ弾性係数を $s_{44}$ とすると、よく知られているように、すべりが一枚の底面全体にわたって同時におこるには、 $1/2\pi s_{44}$ の剪断応力がある。氷の $s_{44}$ の値は $3.3 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{dyne}$ なので、 $1/2\pi s_{44}$ は $5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ である。しかし、実際の氷は、その1万分の1の剪断応力 $2 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ で、すでに、すべってしまう。それで、現在おこなわれている理論にしたがって、氷の底面すべりも、転位線の運動による部分すべりの拡大のためにおこると考えるのが自然である。

金属結晶、イオン結晶その他の結晶については、転位の存在が直接な方法でたしかめられている。最近、六車<sup>1)</sup>が、樋口・六車の方法<sup>2)</sup>で、結晶底面を表面とする氷の結晶に蝕像をつくり、そのなかに、六角らせん状の蝕像のあることを、電子顕微鏡によってみいだした。六車は、この蝕像を、c軸に平行ならせん転位線の露頭であるといいきってはいない。しかし、これは、氷にも転位があるという考えを、すくなくとも支持する。BryantとMason<sup>3)</sup>も、同様に、樋口・六車の方法で氷の表面に蝕像をつくり、光学顕微鏡で観察をおこなった。そして、蝕像の数密度が、ほかの物質について知られている値 $10^5 \sim 10^6/\text{cm}^2$ にひとしいこと、蝕像が結晶粒界やすべり線にそって並びやすいことをみだし、蝕像は転位線の露頭であろうと述べた。

転位に関する実験、理論は、金属において非常に発達している。しかし、一般化合物結晶の転位については、不明な点が多いようである。金属では、原子間力に方向性がないが、原子価力によって結合する化合物では、原子間力の方向性のため、転位の性質も複雑である。この論文では、水素結合でむすばれた $H_2O$ 分子からなる氷の結晶格子の簡単な転位を、いくつか、模型的に考察する。氷のすべり面は、底面にかぎられることが実験的に知られている。しかし転位は、底面以外の格子面にも存在しうる。現に、六車のみいだした蝕像が転位線の露頭であるとすれば、その転位線は底面に垂直な面内にあるはずである。したがって、底面以外の格子面は、転位があっても、すべらないことが説明されなければならない。しかし、このことは、あとでのべるように、部分的にしか説明できなかった。

氷の結晶格子はウルツ鉱型である。おなじウルツ鉱型の格子をもつ窒化アルミニウム結晶

\* 北海道大学低温科学研究所業績第605号

の底面の転位について、Amelinckx<sup>4)</sup>たちが、簡単な考察をあたえている。また、ウルツ鉱型格子と近縁関係にあるダイヤモンド格子の転位モデルは、Penning<sup>5)</sup>たちが論じている。

## I. 氷の完全結晶の原子配列

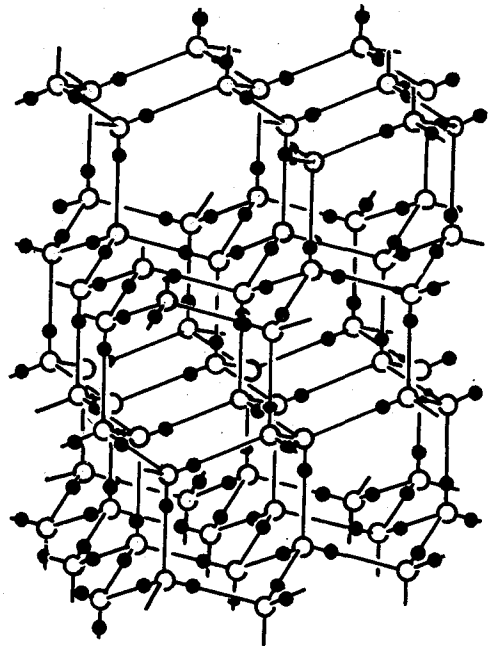
### §1. 氷の結晶の原子配列の概要

第1図に、1気圧のもと、0°C以下の温度で安定な普通の氷(氷I)の完全原子配列を示した。白円は酸素原子Oを、黒円は水素原子Hをあらわす。O原子だけに注目すると、その配列は、ウルツ鉱(ZnS)の結晶で、Zn原子とS原子との両方をO原子でおきかえたものにひとしい。このO原子の配列は、また、β燐石英(SiO<sub>2</sub>)のSi原子の配列とおなじである。

氷の結晶のO原子には、そのどれにも、4個の最近接O原子があり、この4個の原子は、はじめの原子に対して対称的に配置されている。すなわち、はじめの原子を中心とする正四面体を考えると、4個の最近接O原子は、正四面体の4つの頂点をしめる。たがいに最近接関係にあるふたつのO原子間の距離は2.76 Åで、ふたつの最近接O原子をむすぶ直線上に1個のH原子があつて水素結合が形成されている。このように、最近接関係にある5個のO原子が、水素結合によって、正四面体をつくることを、便宜上、「四面体条件」とよぶことにしよう。

H原子は、水素結合線上、両端のO原子から0.99 Åはなれた位置をとりうる。一方の端のO原子からみれば、0.99 Åはなれた近い位置と、1.77 Åはなれた遠い位置とのふたつが、H原子のとりうる可能な位置である。しかし、1本の水素結合線上には、1個のH原子しかありえないので、現実にH原子がしめるのは、ふたつの位置のうち的一方にかぎられる。どのO原子からも4本の水素結合線がでているが、4本のうちの2本ではH原子が近い位置にあり、のこりの2本では遠い位置にある。近い位置の2個のH原子とO原子とで、H<sub>2</sub>O分子がつくられている。

1個のO原子と2個のH原子とが、うえのようにして分子にまとまっていることをかりに、「分子条件」とよぶ。分子条件はゆるやかな条件で、これだけで、氷の結晶にふくまれる多数のH原子の配列を一義的にさ

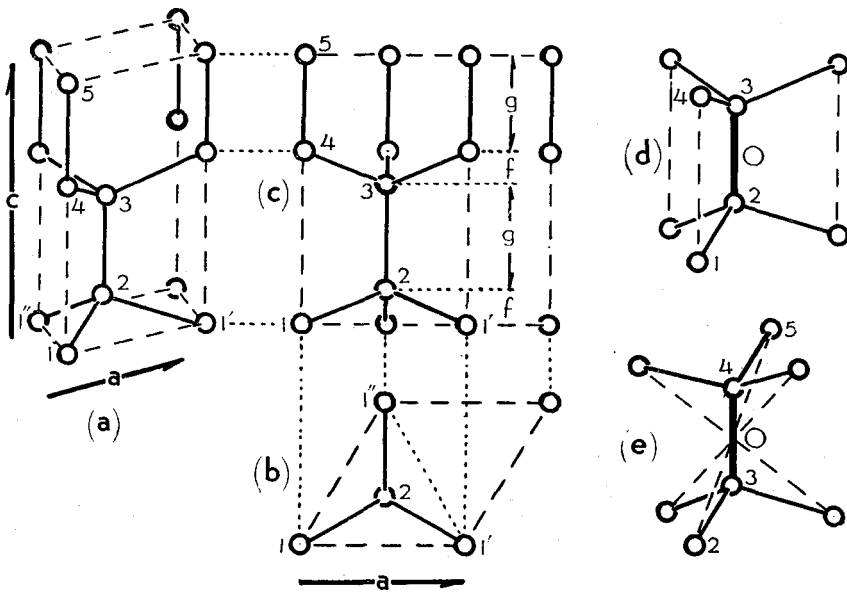


第1図 氷Iの結晶の原子配列。白円は酸素原子、黒円は水素原子、直線は水素結合線をあらわす。

だめることはできない。実際、氷の結晶内の H 原子の配列については、いろいろな意見がある。それで、これからあとは、 $H_2O$  分子を 4 本の対称な水素結合線をもつ球状分子とみなし、その球状分子が実際の O 原子の位置にあって氷の結晶をつくると考える。H 原子の配列も考える必要のあるばあいは、球状分子の配列から当然にきまる水素結合線上に、分子条件がみたされるように H 原子をおけばよい。

§2. 単 位 胞

氷の結晶格子は六方格子で、第 2 図 (a)(b)(c) がその単位胞である。(a) 図は透視図で、白円が  $H_2O$  分子を、白円と白円とをむすぶ線が水素結合線を表わす。結晶の c 軸方向、すなわち、(a) 図の鉛直線方向の単位胞の高さ c は  $7.35 \text{ \AA}$  である。(以後、結晶は、すべて c 軸が鉛直になるようにおかれているとする。) この単位胞に属する分子は、1, 2, 3, 4 と印した 4 個の分子だけである。ほかの分子は、となりの単位胞に属する。



第 2 図 氷の結晶の単位胞と 2 種類の水素結合。(a) 単位胞の透視図。(b) 同平面図。(c) 同側面図。(d) 鏡映水素結合。(e) 対称水素結合。

c 軸に平行に、まうえからみると、単位胞は、(b) 図のように、正三角形をふたつ組合わせた菱形になる。菱形の一辺の長さ  $a$  は  $4.51 \text{ \AA}$  である。分子 1 → 分子 1' の方向が、結晶の副軸、すなわち、 $a$  軸の方向である。(c) 図は、水平に見た単位胞をあらわす。分子 1 と分子 2 との鉛直距離  $f$  は分子 3 と 4 との鉛直距離にひとしく、 $0.92 \text{ \AA}$  である。分子 2 と 3、分子 4 と 5 との距離  $g$  は、最近接距離  $2.76 \text{ \AA}$  である。

## §3. 水平分子面

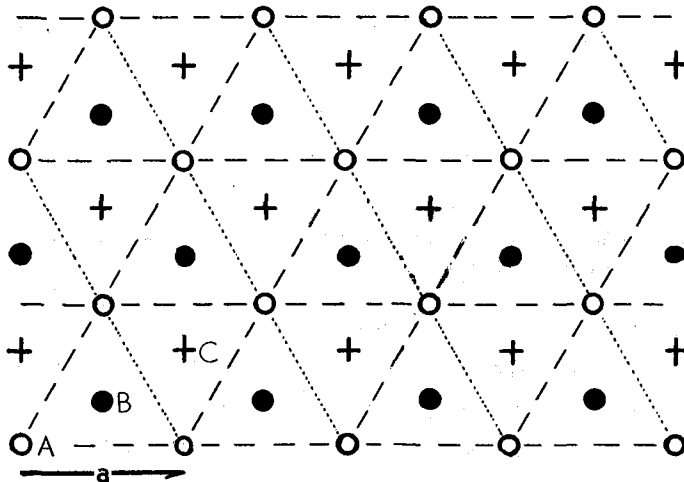
c 軸が鉛直になるようにおいた氷の結晶格子を上からみると、第3図のような菱形の単位胞の配列がみえる。図の白円をつけた位置をA位置、黒円をつけた位置をB位置、十字をつけた位置をC位置とよぼう。そして、すべてのA位置に分子をおいて作られる分子面をA分子面、あるいは略して、A面；すべてのB位置、C位置に分子をおいて作られる分子面を、それぞれ、B面、C面とよぶことにする。A, B, C面は、いずれも構造はおなじで、ただ位置がちがうだけである。

第2図の単位胞内の分子の位置をみると、分子1はA位置、分子2, 3はB位置、分子4, 5はふたたびA位置にある。このことから、氷の結晶の分子配列は、うえのようにして作ったA, B分子面を、A面のうゑにB面、そのうゑにB面、そのうゑにA面、そのうゑにA面、そのうゑにB面……の順に、すなわち、下から上に

$$\cdots \text{ABBAABBAABBAAB} \cdots \quad (1)$$

の順に重ねることによって得られることがわかる。ただし、すべての分子に四面体条件を満足させるために、異種の分子面間の距離、すなわち、あいとなるA面とB面との間隔は  $f=0.92\text{\AA}$  に、同種の分子面間の距離、すなわち、あいとなるA面とA面、あるいはB面とB面との間隔は  $g=2.76\text{\AA}$  になるようにしなければならない。なお、A面とB面との関係は、B面とC面、C面とA面との関係にひとしい。よって、……BCCBCC……も、……CAACCA……も、系列(1)と同様、氷の分子の配列をあたえる。

おなじ直径の球の稠密配列である稠密六方配列、面心立方配列も、しばしば、第3図のA位置、B位置、C位置に球をおいて作られるA面、B面、C面を重ねたものとして表わされ

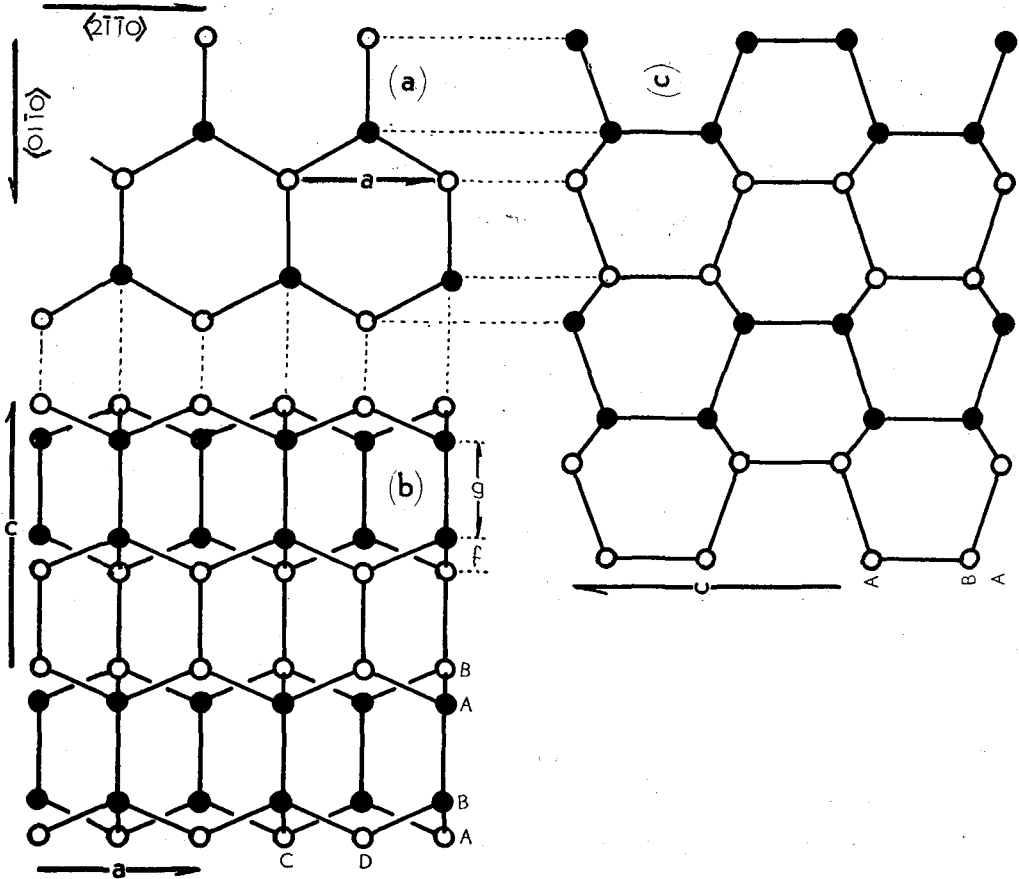


第3図 3種類の水平分子面。白円がA分子面を、黒円がB分子面を、十字の印がC分子面をつくる。

る。…… ABABAB …… が稠密六方配列で、…… ABCABC …… が面心立方配列である。いずれのばあいも、あいとなる2枚の面のうちの一方に属する3つの球の中心と、他方に属する1個の球の中心とが、正四面体の頂点にある。しかし、この四面体の中心に中心をおく球はない。氷の結晶では、あいつづく3枚の分子面の第1面にある3個の分子と第3面の1個の分子とが正四面体の頂点となり、第2面の1個の分子が正四面体の中心となる。このため、氷の結晶で、分子を、おなじ直径の球でおきかえたとしても、稠密配列のばあいとちがい、配列した球のあいだに広い空隙がのこされる。

§4. 水平分子層

異種の分子面のあいだの距離  $f$  が同種の分子面のあいだの距離  $g$  の3分の1にすぎないため、氷の結晶格子を水平にみると、あいとなる異種の分子面が1枚の分子層にまとまって、第



第4図 氷の結晶の分子配列。(a)  $c$ 軸に平行に上からみたところ (図版 I-1)。(b)  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  の方向に水平にみたところ (図版 I-2)。(c)  $a$  軸の方向に水平にみたところ (図版 I-3)。各図において、白円同志、または、黒円同志はそれぞれ、紙面に平行な面内にある。

4 図 (b)(c) のように、全体が規則的な層構造をなして見える。そのありさまは、分子をあらわす木の球と水素結合線をあらわす針金とでつくった氷の結晶模型の側面写真、図版 I-2, I-3 に、なおよくみられる。それで分子面の系列 (1) を

$$\cdots (AB)(BA)(AB)(BA)(AB)(BA)(AB) \cdots \quad (2)$$

と書きなおして、氷の分子配列を、分子層を重ねたものとも考えることもできる。(AB) は A 分子面に B 分子面を重ねてできる分子層、(BA) は B 分子面に A 分子面を重ねてできる分子層で厚さは、ともに、 $f$  である。層と層との間隔は  $g$  にひとしい。

B 分子面と C 分子面、C 分子面と A 分子面とを組み合わせれば、(BC), (CB), (CA), (AC) の分子層ができる。これらの分子層をつみかさねるにあたって

$$\cdots (AB)^*(BC)(CB)^*(BA)^*(AC)(CA) \cdots \quad (3)$$

のように、あいとなる分子層が、いつも同一の分子面であい対するようにしたとしよう。( \*印の意味はあとでのべる。) すると、えられる分子配列においては、どの分子も四面体条件をみたす。氷の分子配列をあたる積層系列 (2) は、そのうちの特別なものにすぎない。もうひとつの特別なばあいとして

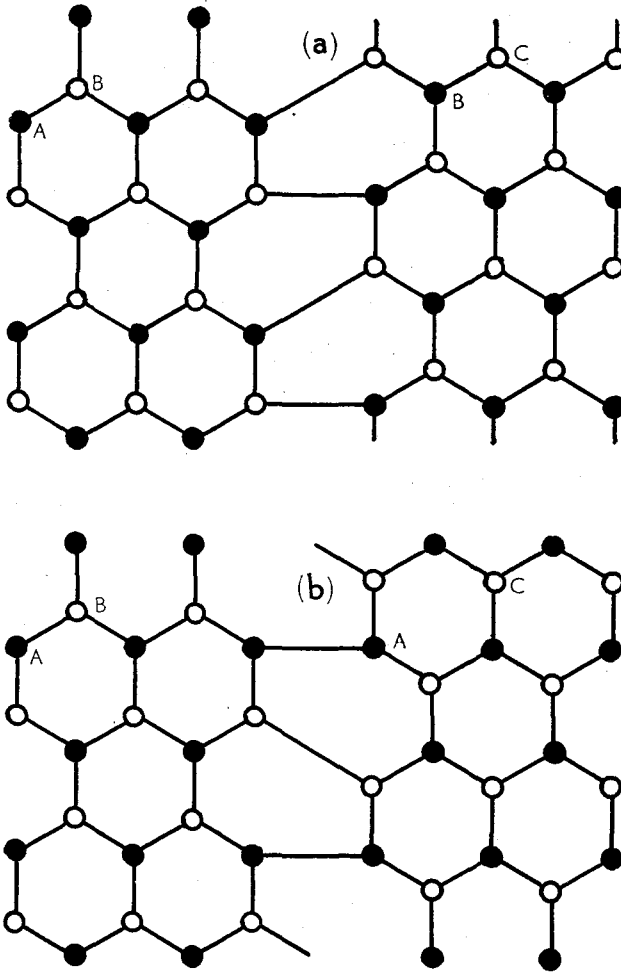
$$\cdots (AB)^*(BC)^*(CA)^*(AB)^*(BC)^*(CA) \cdots \quad (4)$$

を考えると、ダイヤモンドの結晶の炭素原子の配列とおなじ分子配列がえられる。

分子層には (AB), (BC), (CA) と (BA), (AC), (CB) との 6 種がある。まえの 3 種を第 1 類、あとの 3 種を第 2 類として分類すると便利である。それは、同類の分子層同志は単なる平行移動によって一致させることができるが、他類のもの同志は、平行移動とともに、鏡映操作をほどこすか、 $60^\circ$  回転するかしないと、一致させられないからである。分子層は、結晶模型をうえからみた図版 I-1 の写真にあるように、水平面上に投影すると、正六角形が規則正しく配列したものにみえる。しかし、正六角形の角にある 6 個の分子が、交互に上下しているため、うえのような類の差別が生ずる。第 5 図は、ある種の変形をうけた分子層の平面図である。(b) 図の左半分は (AB) 分子層で第 1 類に属し、右半分は (AC) 分子層で第 2 類に属する。白い円は上の分子面、黒い円は下の分子面の分子をあらわす。左、右の半分は、たがいに紙面を鏡としたときの実物と像との関係になっている。あるいは、片方を  $60^\circ$  回転することにより、他方にうつすることもできる。

氷の結晶では、積層系列 (2) にみられるように、異類の分子層が交互にかさなっている。これに反し、ダイヤモンドの結晶は、同類の分子層だけでできている。積層系列 (3), (4) の \* 印はそこで、同類の分子層同志がかさなっていることを示す印である。

以上は、水平分子層の結晶主軸方向の積層関係であった。つぎに、同一分子層が異種の分子層にわかれているとき、両方がどのように連結されるかを考えてみよう。第 5 図 (a) では左半分が (AB) 分子層、右半分が (BC) 分子層である。種はちがうが、ともに、第 1 類に属している。両半分の境界で六角形がゆがんではいないが、六角形の辺にそっての分子の序列は白黒白黒



第5図 種のことなる分子層の水平連結。1枚の分子層をうえからみた平面図で、白円は上の分子面の分子、黒円は下の分子面の分子をおらわす。  
 (a)図. 平行連結。左半分は第1類の(AB)層、右半分も第1類の(BC)層。  
 (b)図. 鏡映連結。左半分は第1類の(AB)層、右半分は第2類の(AC)層。

白黒で、正常な結晶格子のばあいとちがわない。分子間のつながりは、位相的に、正常な結晶格子の分子間のつながりとおなじである。これは(BC)層が(AB)層を平行移動させたものによらないことによる。種のことなる分子層が、うえのように、正常な結晶格子の分子間のつながりを位相的に保ちつつ連結されるばあい、その連結を「平行連結」とよぶことにしよう。同類の分子層同志は、たがいに平行連結で連結される。

第5図(b)では、左半分が第1類の(AB)層、右半分が第2類の(AC)層である。境界では、六角形がゆがんでいるばかりではなく、六角形の辺にそう分子の順序が白白黒黒白白で、正常な格子のばあいとちがう。白円同志、黒円同志をつなぐ結合線は、同一分子面内にある水平結

合線である。これは、(AC)層が(AB)層に対して鏡映関係にあるために現われたもので、異類の分子層の連結には、つねに水平結合線がともなう。この連結を「鏡映連結」とよぶことにしよう。平行連結と鏡映連結との本質的な差異は、水平結合線の有無である。境界での六角形のゆがみは本質的なものではなく、六角形にゆがみのでない鏡映連結もつくりすることができる。

水平結合線は正常な結晶格子にはない。それゆえ水平結合線は一種の結晶欠陥で、異類の分子層のあいだの鏡映連結の境界線は一種の線欠陥である。また、水平結合線がひとつの面上に分布すれば、そこに面欠陥があることになる。

### §5. 鏡映結合と対称結合、積層欠陥

氷の結晶で、すべての分子が四面体条件をみたすのは、それにより、結晶全体をつなぐ水素結合のエネルギーが最低で、もっとも安定な結晶状態がえられるからであろう。すると、氷の結晶格子は、系列(3)の積層構造でさえあればよいことになる。それでも、すべての分子が四面体条件をみたすからである。しかし、実際には、そのうちの特別なもの、すなわち系列(2)の積層が氷の結晶格子をあたえるものとしてえられる。これに対しては、以下のような説明がおこなわれている。

第2図(d)の分子2と分子3とをつなぐ鉛直な水素結合線では、その上下端からでる3本ずつの水素結合線が、鉛直な水素結合線の中点Oをとる水平面に関して、たがいに鏡映の位置にある。このようなとき、分子2と3とをつなぐ水素結合を「鏡映結合」という。氷の結晶ではあいとなる分子層は、異類に属して鏡映関係にある。それで分子層のあいだをつなぐ鉛直な水素結合は、みな鏡映結合である。第2図(e)では、分子3と分子4とをつなぐ水素結合の中点Oに関して、上下端からでる3本ずつの水素結合線が対称の位置をとっている。このようなとき、分子3と4とをつなぐ水素結合を「対称結合」という。氷の結晶で、分子層内にあって鉛直方向とかがたむいた水素結合(傾きの角は $109^{\circ}40'$ )は、みな対称結合である。ダイヤモンド型の分子配列では、分子層間をつなぐ鉛直結合もふくめて、全部が対称結合である。なお、系列(3)の積層では、異類分子層間が鏡映結合で、同類分子層間が対称結合でむすばれているといふことができる。

氷の結晶で、分子が四面体条件をみたすのは、結晶全体の水素結合のエネルギーを最低にするためであるとしても、水素結合線自体は、不均一な電気分布のため、電気的に偏極している。その結果、鏡映結合と対称結合とに、静電エネルギーによるわずかなエネルギーの差が2次的にあらわれる。それによって、つぎのように、氷の特殊な積層が説明される。

水素結合線上、H原子のとりうるふたつの位置のうち、現実にH原子のある位置には陽電気、H原子のない位置には陰電気がある。第2図(d)、(e)のおのおので、7本の水素結合線上に配置された電気による静電エネルギーを計算すると、鏡映結合でのほうが、対称結合でよりも、静電エネルギーが、少しひくいことがわかる(文献(6), 11-13頁)。すなわち、鏡映結合のほうが安定である。よって、 $H_2O$ 分子は、鏡映結合だけで連結しあって格子をつくるとき、

もっとも安定な状態になる。しかし、幾何学的理由から、鏡映結合のみで格子をつくることはできない。それで、鏡映結合の数の多い系列(2)の積層構造が実際の氷の結晶格子をあたえることになる。

氷の結晶の正常な積層系列(2)に対して、

$$\dots (AB)(BA)^*(AC)(CA)(AC) \dots \quad (5)$$

の積層系列を考えてみよう。この系列では、\*印をつけたところで、分子層をつなぐ水素結合が、(BA)層と(AC)層とがともに第2類に属するため、鏡映ではなく対称である。しかし、ほかの層と層とのあいだは、すべて正常な鏡映結合でむすばれている。よって、(5)の系列は\*印のところに積層欠陥 (stacking fault) をもつ正常な積層系列であるといつてよい。氷の結晶格子の一部に積層欠陥があれば、エネルギーが高くなって、結晶は不安定になる。しかし、このエネルギーの上昇は大きなものではない。なぜならば、鏡映結合、対称結合のいずれにおいてもそれに関与する分子は、みな四面体条件をみたして、両結合のあいだのエネルギーの差は、静電エネルギーの差としての、小さい値にとどまるからである。これに反し、転位においては関係する分子の四面体条件が著しくみだされるので、分子間エネルギーが非常に高い。それで転位に積層欠陥がともなうことの結果として、転位に関与する分子の配置の乱れが緩和されるようなことがあると、結晶の安定度がますこともありうる。転位のエネルギーは、もともと大きいので、乱れの緩和によるエネルギーの減少もいちぢるしく、積層欠陥による小さなエネルギーの増大をしのごことが可能となるからである。

## II. バーガース・ベクトルが底面内にある転位

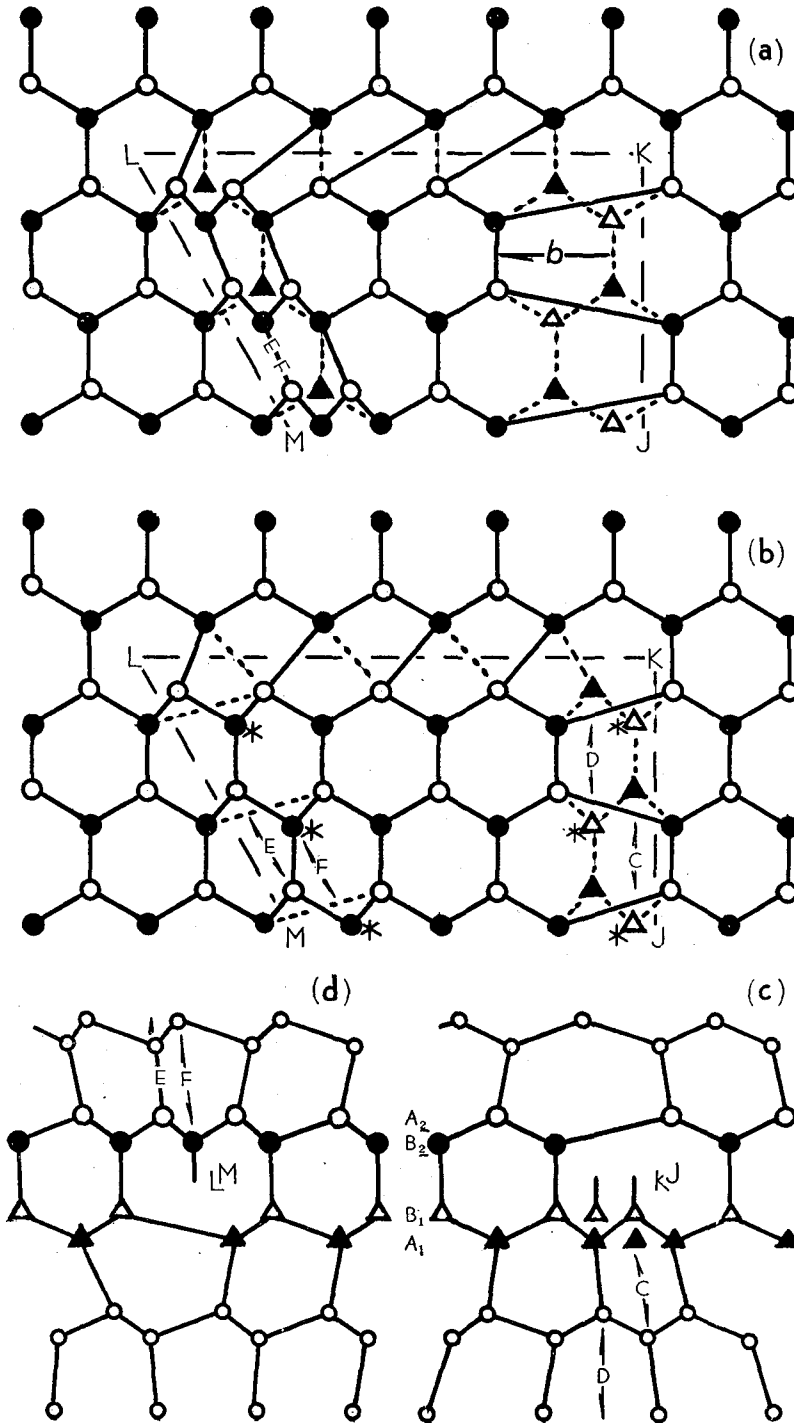
氷の結晶は、結晶主軸(c軸)に垂直な平面、すなわち底面にそつてのみみすべる。この底面すべりをおこさせる転位線は底面内を走り、しかも底面内にあるバーガース・ベクトル**b**をもたなければならない。§6, §7では、この種の転位の模型を考える。つぎの§8では、バーガース・ベクトルはおなじく底面内にあるが、転位線の方向がc軸に平行なばあいをとりあげる。

底面内の分子配列の週期は、結晶副軸の方向(第2, 3, 4図の矢印**a**の方向)において、もっとも短い。よって、うえのばあいのバーガース・ベクトル**b**は副軸に平行で、長さは副軸方向の単位胞の幅**a**にひとしい。

以下、c軸は、つねに鉛直に立つとし、単に「上」「下」ということによって、c軸にそつての上下関係をあらわすことにする。

### §6. 分子層間転位

§4でのべた分子層は、すべて底面に平行である。分子層のうち、あいとなるふたつに注目し、それを(A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>)(B<sub>2</sub>A<sub>2</sub>)としよう。(A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>)層を第1層、(B<sub>2</sub>A<sub>2</sub>)層を第2層とよび、図版に示した模型では、1, 2でそれらの層を示すことにする。必要があれば、第2層のうえに第3層も考える。正常な積層関係がたもたれるなら、第3層は(A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>)となる。この節では、分子層の内部



第6図 分子層間完全転位。 $b$ はパーガース・ベクトル。黒い三角形は  $A_1$  分子面, 白い三角形は  $B_1$  分子面, 黒い円は  $B_2$  分子面, 白い円は  $A_2$  分子面に属する分子をあらわす。(a), (b) 図で, 実線は第2層 ( $B_2A_2$ ) 内の水素結合線, 点線は第1層 ( $A_1B_1$ ) 内の水素結合線である。

(a) 図.  $c$  軸にそって上からみた平面図。第2層の JKLM 部分を  $b$  だけ左へずらせたところ。(b) 図. ずらせる力をとりさったところ。線 KJ にそってできたのが  $b$  に垂直にはしる完全刃状転位線。白黒の三角形の列であらわされる鉛直分子面 C, D が第1層およびその下の層に余分に挿入される結果となった。\*印のついた白い三角形からは, 上むきに切断結合線がでている。線 KL にそってできたのが完全らせん転位線。線 LM にそっては完全混合転位ができた。線 LM のすぐ右側の白円の列 E と黒円の列 F とは, 第2層およびその上に重なる分子層に余分に挿入された鉛直分子面の下縁である。\*印のついた列 F の各黒円には, その下に白い三角がなく, 下むきの切断結合線がのこっている。

(c) 図, (d) 図は, 刃状転位線 JK, 混合転位線 ML を, それらの方向にそって水平にみたところ。(図版 I-4, II-5, II-6)

にではなく、分子層と分子層とのあいだにある分子層間転位を、第1層と第2層とのあいだにとって考える。

第6から第12までの図で、黒い三角形、白い三角形、黒い円、白い円は、それぞれ、下から上にかさなる分子面  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $A_2$  の分子である。第6図および第9図の (c), (d) 図をのぞけば、みな第1層に第2層をかさねたものを上からみた平面図である。これらの平面図では第2層に属する白円と黒円とはつねにみえるが、第1層に属する白黒の三角形は、白円黒円のましたにあるとき、かくれてみえない。それで、特別なばあいは別として、白円のしたには黒三角形があり、黒円のしたには白三角形があると考えことにする。太い実線は第2層内の水素結合線、太い点線は第1層内の水素結合線である。

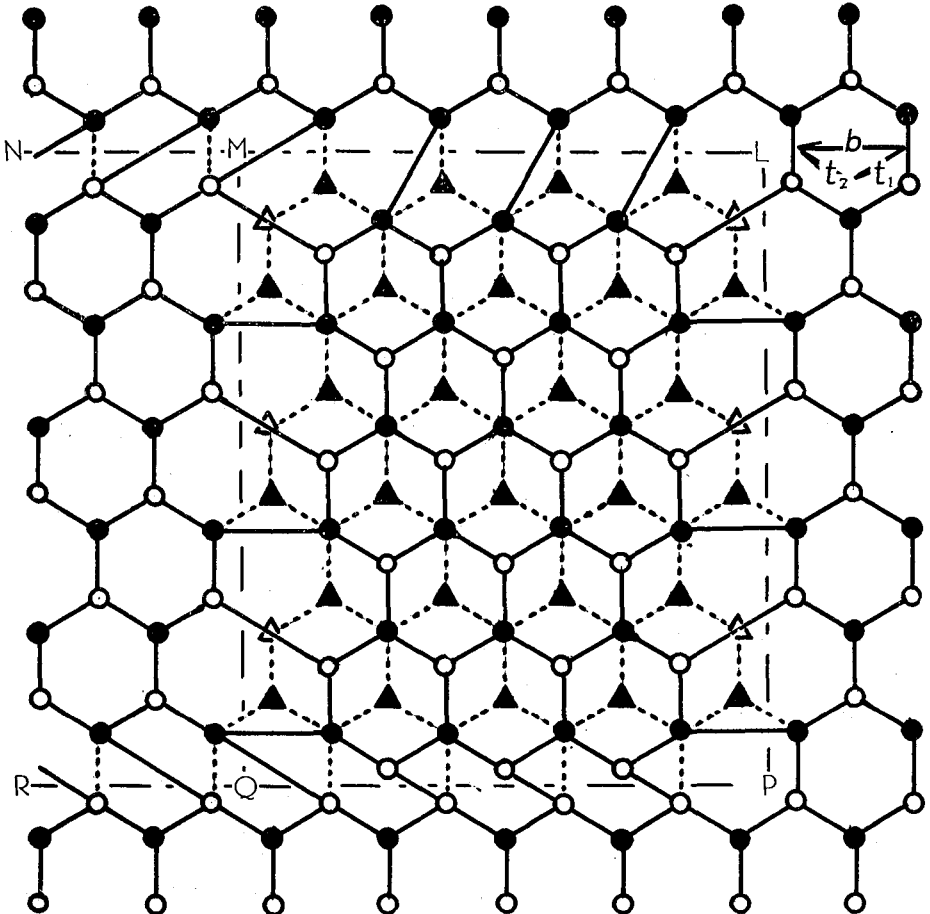
### (a) 分子層間完全転位

第6図および図版 I-4, II-5, II-6 に、Seitz の方法によって作った第1層 ( $A_1B_1$ ) と第2層 ( $B_2A_2$ ) とのあいだの分子層間完全転位をしめた。第6図 (a) は、破線 JKLM で区切られた部分で、健全な第1, 第2分子層の  $B_1$  分子面と  $B_2$  分子面とをつなぐ鉛直水素結合線を切り、第1層はうごかないようにおさえ、第2層のうちの JKLM 部分を左の方へ、バーガース・ベクトル  $b$  の長さだけずらせたところである。LM 線にそう左端の分子列 EF に属するものは別として、切断された下むきの水素結合線をもつ黒い円は、上むきの切断結合線をもつ白い三角形のまうえにある(白い三角形はかくれてみえない)。この黒円、白三角形からでる切断結合線をむすび、第1層をおさえていた力、また、第2層の JKLM 部分をずらせていた力をとりのぞくと、(b) 図のような分子配列がえられる。この分子配置を模型につくって、c 軸の方向にそって上からうつしたのが図版 II-6 の写真である。ただし、この模型では、第6図 (b) の LM 線およびその左の部分が省略されている。

第6図 (b) の線 JK にそってできたのが、バーガース・ベクトル  $b$  に垂直にはしる完全双状転位線である。白黒の三角形の列 C, D は、第1層およびその下にかさなる分子層に余分に挿入されるようになった2枚の鉛直分子面の上縁にあたる。この鉛直挿入分子面は、第4図 (b) の C, D 面とおなじ構造である。バーガース・ベクトルの長さ  $a$ 、すなわち単位胞の副軸方向の幅のなかには、C 面と D 面とがふくまれるので、その2枚が挿入される結果となる。図版 II-6 では、黒い球で挿入分子面を示してある。第6図 (c) と図版 I-4 とは、この双状転位線を、その方向にみたところである。挿入鉛直分子面の上縁にある分子には、切断された結合線がのこって、dangling bond となっているのがみえる。

第6図 (b) の線 KL にそう転位線は、バーガース・ベクトル  $b$  と平行にはしる完全らせん転位線である。図版 I-4, II-6 にこの完全らせん転位線を横にみたありさま、図版 II-5 にはたてに見たありさまが示されている。

第6図 (b) の線 LM にそうのは、バーガース・ベクトル  $b$  の方向と  $60^\circ$  の角をなす混合転位線で、図 (d) は、それを線 ML の方向にみたところである。(b) 図で、線 LM のすぐ右にある白円の列 E, 黒円の列 F は、第2層およびその上にかさなる分子層に余分に挿入された2枚の鉛

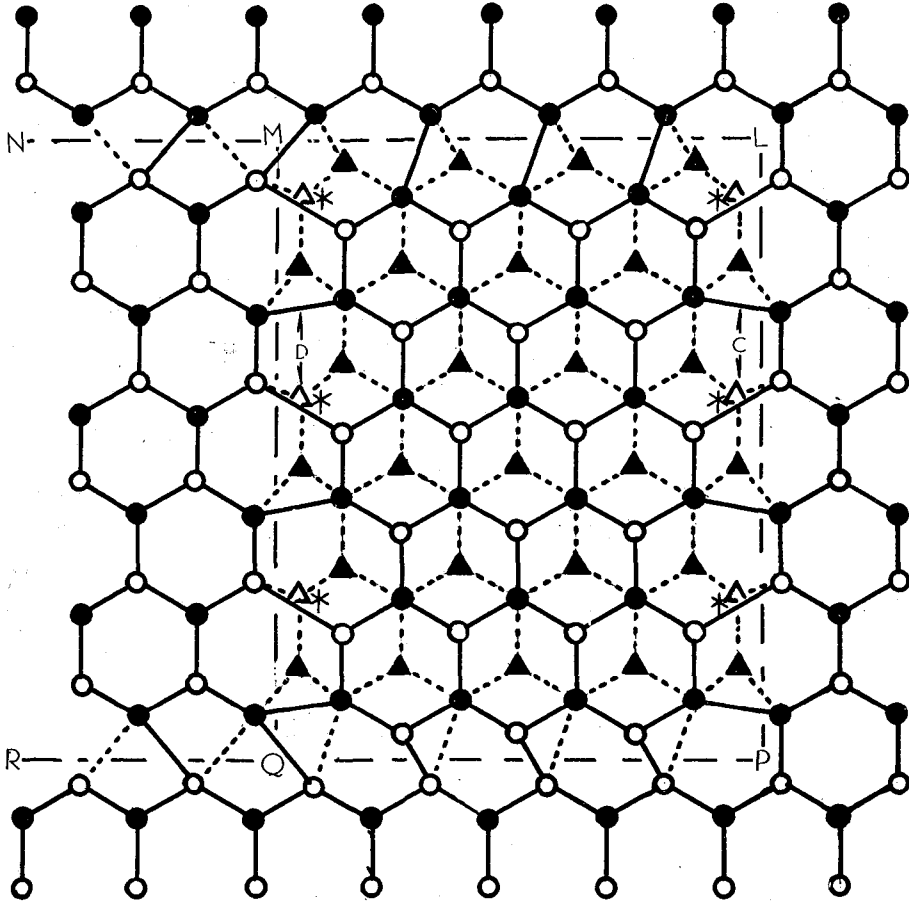


第7図 分子層間半転位。図の右肩のベクトル  $t_1$  と  $t_2$  との和は、バーガース・ベクトル  $b$  にひとしい。白円と黒円とがつくる第1層のLMQP部分を  $t_1$  だけ、MNRQ部分を  $t_1+t_2=b$  だけずらせたところ。LMQP部分では白円を黒円に、黒円を白円にとりかえ、すべての黒円の下に  $B_1$  分子面に属する白い三角形があるようにした。

直分子面の下縁である。このうち、列Fに属する黒円の各には、(d)図にみられるように、下むきの切断結合線がのこっている。

転位線の単位長さのうちにのこる切断結合線の数は、転位線とバーガース・ベクトル  $b$  とのあいだの角  $\theta$  の正弦  $\sin \theta$  に比例する。したがって、 $\theta=0$  のらせん転位線KLには、切断結合線がのこらない。

以上三種の完全刃状転位線JK, 完全らせん転位線KL, 完全混合転位線LMが、考える転位のうちで、もっとも簡単なものであろう。バーガース・ベクトル  $b$  の方向に剪断応力がはたらけば、第6図の紙面内で、転位線JKは右の方へ、転位線KLは上の方へ、転位線LMは左の方へ移動し、すべりの範囲JKLMが第1層と第2層とのあいだで拡大して、底面すべり



第8図 分子層間半転位。第7図の黒円と、その下の白い三角形とを結合線でむすび、第2層をずらせた力を取りさったところ。線LP、線MQにそって、パーガース・ベクトル  $\mathbf{b}$  に垂直にはしる刃状半転位がある。分子列C、Dは第1層およびその下にかさなる分子層に余分に挿入された鉛直分子面のの上縁である。分子列C、Dの\*印をつけた白い三角形には、上むきの切断結合線がのこる。

線LM、QPにそっては、らせん半転位があり、線MN、RQにそっては、第6図(b)の線KLにそうのとおなじ完全らせん転位線がはしる。LMPQ部分では、第1層と第2層とのあいだが積層欠陥になっている。図版II-7、II-8、III-9は、この図の右上四半分の模型である。

がおこることになる。

(b) 分子層間半転位

第7図の右肩に示したように、パーガース・ベクトル  $\mathbf{b}$  は、ベクトル  $\mathbf{t}_1$  と  $\mathbf{t}_2$  との和にひとしい。 $\mathbf{t}_1$  は、紙面内で、ひとつの白円からすぐ左斜めしたの黒円にむかうベクトル、 $\mathbf{t}_2$  はひとつの黒円からすぐ左斜めうえの白円にむかうベクトルである。健全な  $(A_1B_1)(B_2A_2)$  層の、 $B_1$  分子面と  $B_2$  分子面とをむすぶ鉛直水素結合を、破線でくぎられた NMLPQR 部分で切断する。

そして、第1層 ( $A_1B_1$ ) はうごかないようにおさえ、第2層 ( $B_2A_2$ ) を、MLPQ 部分は  $t_1$  だけ、NMQR 部分は  $b=t_1+t_2$  だけ平行移動させる。第7図が、このときの分子配列である。ただし MLPQ 部分については、 $t_1$  の平行移動をあたえると同時に、 $B_2$  分子面にあった分子は  $A_2$  分子面に、 $A_2$  分子面にあった分子は  $B_2$  分子面に入れかえた。すなわち、白円を黒円に、黒円を白円にかえ、元来第2類の分子層である第2層 ( $B_2A_2$ ) を、LMPQ 部分でだけ、第1類の ( $B_2C_2$ ) 層になおした。その結果、NMQR 部分ではもちろん、MLPQ 部分でも黒円の下には、つねに白三角形があるようになった。ここで黒円からは下むきに、白三角形からは上むきにする切断鉛直結合線をつなぎあわせる。そして、第1層をおさえていた力、第2層に平行移動をあたえていた力をとりさる。すると、第8図の分子配列がえられる。図版 II-8 は、第8図の MLPQ 部分の右上四半分の模型である。

第8図で、線 LP、線 MQ にそってできたのは、パーガース・ベクトル  $b$  に垂直にはしる刃状半転位である。半転位線 LP は、第2層を  $t_1$  だけずらせた結果できたが、 $t_1$  の  $b$  方向の成分は  $b$  の長さ (すなわち、単位胞の副軸方向の幅  $a$ ) の半分にひとしい。よって、この半転位では、第1層から下の分子層に、第4図(b)の鉛直分子面 C、D のうちの片方の C 分子面だけが余分に挿入される結果となる。挿入鉛直分子面の上縁が、第8図の線 LP にそう白黒の三角形の列 C である。図版 II-8 では、P 点と L 点とのあいだにならんだ黒い球が挿入分子面を示している。図版 III-9 では、模型の PL 線をその方向にみた形がうつっている。挿入鉛直分子面の上端にある黒い球に、切断結合線が切断されたままで残っているのがみえる。もう一枚の鉛直分子面 D は、半転位線 MQ の挿入分子面となる。この転位線の構造は、半転位線 LP の構造とかわらない。線 LM、PQ にそうのは、らせん半転位である。

第2層の LMPQ 部分は第1類の ( $B_2C_2$ ) 層で、まわりは、もとのままの第2類の ( $B_2A_2$ ) 層である。よって、LMPQ 部分とまわりとの結合は鏡映結合であり、LMPQ 部分の周辺をなす半転位線にそって、水平結合線があらわれる。第8図の線 LP、MQ、LM、PQ をまたいで黒円同志、白円同志をつないでいる結合線がそれである。図版 II-7、III-9 は図版 II-8 の模型をよこみたところで、灰色の球の層が第2層の LMPQ 部分である。この部分の縁から横にする結合線は、ななめではなく、水平結合線になっている。

### (c) 積層欠陥、拡張転位

第8図の LMPQ 部分では、第2層が第1類の ( $B_2C_2$ ) 層で、その下の第1層 ( $A_1B_1$ ) も第1類に属する。それで第1層と第2層とは、LMPQ 部分にかぎって、鉛直な対称結合線でむすばれ、ここに積層欠陥をもつ。図版 II-7、図版 III-9 では、第2層の LMPQ 部分である灰色の球の層と、その下の第1層の白い球の層とのあいだに sf (stacking fault) の印をつけ、そこに積層欠陥のあることを示した。

第8図の M 点、Q 点から左方、線 MN、QR にそっては、第6図の線 KL にそうのおなじな完全らせん転位線が走っている。このことから知られるように、積層欠陥 LMQP をあいだにはさんだ2本の半転位線 LP、MQ の組合せ、すなわち拡張転位は、第6図の完全刃状転

位 JK とおなじ効果をもつ。剪断応力がはたらけば、第 8 図の LMPQ 内の状態が、そのまま、右の方へうごき、底面すべりがおこる。しかも 2 本の半転位線の間隔がせまく、積層欠陥の存在する面積が小さければ、面心立方格子や稠密六方格子のばあいと同様に、拡張転位の方が完全刃状転位よりエネルギーが低く、安定になる可能性がある。

半転位線 LP は第 2 層の 1 部を  $t_1$  だけ移動させた結果できたが、半転位線 MQ も、この移動した第 2 層をさらに  $t_2$  だけ移動させたために生じたものである。バーガース・ベクトル  $b$  の平行移動にしる、 $t_1$ 、 $t_2$  の平行移動にしる、それらによってできた転位線のまわりでは結晶格子がゆがみ、各分子は完全には四面体条件を満足しない。ことに、転位線のところには、水平結合線や切断された結合線まで存在する。この分子配列のみだれのために生ずる格子エネルギーの上昇を正確に定めることは困難である。しかし、転位線からある程度以上はなれたところでの格子のゆがみは弾性的なもので、この弾性ひずみによるエネルギーの上昇は、転位を生ぜしめた移動ベクトルの自乗に比例することが知られている。したがって、第 6 図の完全転位の弾性エネルギー  $E_p$  は  $b^2$  に比例し、第 7 図の拡張転位の弾性エネルギー  $E_e$  は  $t_1^2 + t_2^2$  に比例する。一方、 $t_1$  と  $t_2$  とのあいだの角は  $120^\circ$  で  $90^\circ$  より大きいので、 $b^2 > t_1^2 + t_2^2$  である。よって、弾性エネルギーに関するかぎりでは、拡張転位のエネルギーのほうが完全転位のより小さい。転位線のごく近い部分のエネルギーについて正確なことは全くいえない。ただ、切断されて残ったままの結合線の本数は、2 本の半転位線をあわせたものと、完全転位線とについておなじである。このことから、転位線に近いところのエネルギーを、両転位ではほぼおなじとすると、積層欠陥の面積がせまくて、積層欠陥によるエネルギーの増加が弾性エネルギーの減少  $E_p - E_e$  をうちけさないかぎり、拡張転位の方が完全転位より安定なことになる。

以上のことにより、氷の結晶には拡張転位の可能性も考えられる。ただ、(a) 項でのべた完全刃状転位のばあいとちがって、拡張転位のばあいには、第 2 層とそのうえの分子層との結合関係について、なお考慮すべき点がある。つぎの (d) 項で、そのことについてのべる。

#### (d) 拡張転位のある分子層とその上に重なる分子層とのあいだの結合関係

(a) 項第 6 図の完全転位をつくるにあたっては、第 1 層と第 2 層とのあいだの結合線を、一部切断しただけであった。両層の上下にかさなる層のあいだの結合には手をつけなかった。したがって、完全転位のばあいには、転位線のある場所だけは別として、分子間の結合関係は、位相的に、正常な結晶格子の分子間結合関係とおなじで、ただ分子配列にゆがみがあるにすぎない。

前項 (c) の拡張転位をつくるときには、第 1 層と第 2 層との結合を一部切断しただけではなかった。第 8 図の MLPQ 部分で、はじめ  $A_2$  分子面にあった分子を  $B_2$  面に、はじめ  $B_2$  面にあった分子を  $A_2$  面にうつしかえた。その結果、(b) 項にのべたように、第 2 層の MLPQ 部分は、第 1 層の分子層にかわり、鏡映連結線でかこまれることになった。したがって、第 3 層を鏡映連結線のない ( $A_3B_3$ ) 層のままにしておいたのでは、第 2 層と第 3 層とのあいだに、鏡映結合のみによる正常なつながりを作ることができない。しかし、第 3 層およびその上の層にも、

おなじ形の鏡映連結線をもたせれば、層間結合は正常になる。すなわち、第8図の第2層で白円と黒円とをいれかえた分子層と第2層のままの分子層とを交互にかさねればよい。ただ、こうすると、第2層のLMQP部分の周辺を下端とする箱形の鉛直面にそって、水平結合線による面欠陥ができ、転位線の底面内の運動を不可能にする。前項(c)で考えた拡張転位は底面すべりの原因としての資格をうしなう。図版II-7, III-9の模型は、このようなばあいである。いちばん上の第3層にも、刃状半転位線の位置を示す記号PL、らせん半転位線の位置を示す記号MLのうえに、水平結合線の列がみえる。

しかし、第2層と第3層とのあいだに、LMPQ部分で、もうひとつの積層欠陥ができるのを許すとすれば、鉛直面欠陥はあらわれない。これについては、次節の(b)項のおわりでのべることとする。

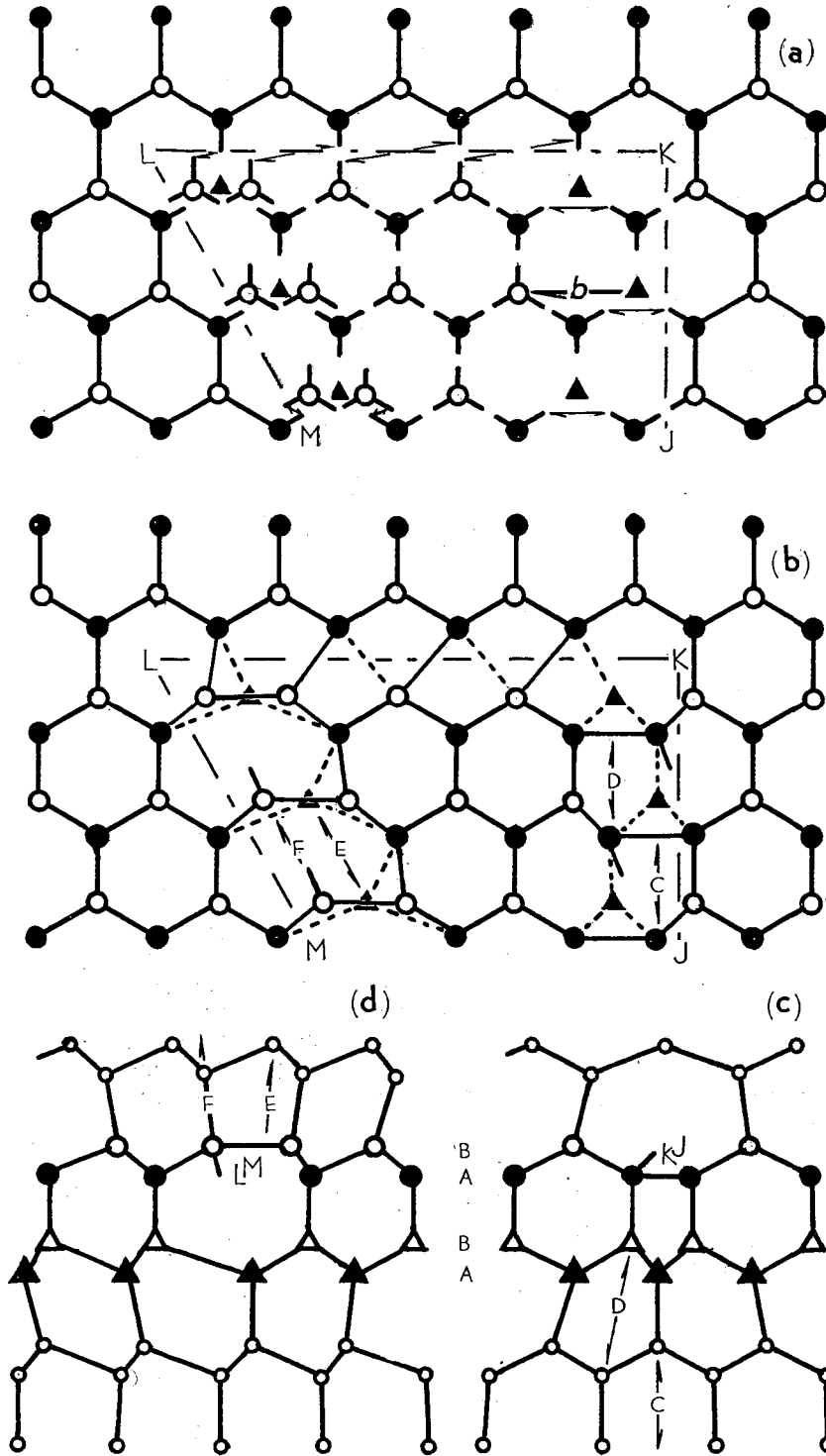
## §7. 分子層内転位

### (a) 分子層内完全転位

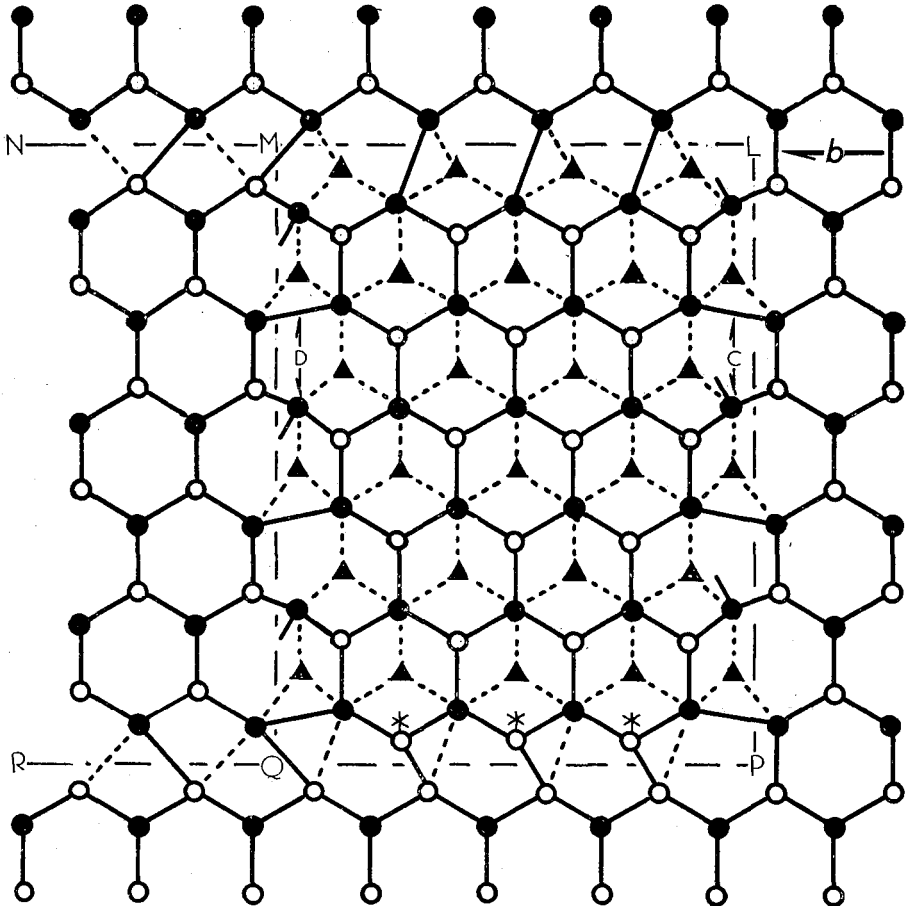
§6の第6図では、第1層( $A_1B_1$ )と第2層( $B_2A_2$ )とのあいだをつなぐ鉛直水素結合線をきって転位をつくった。もうひとつのばあいとして、分子層内にある結合線を切って転位をつくるのが考えられる。第9図(b)は、JKLM部分で、おなじ第2層に属する $B_2$ 分子面と $A_2$ 分子面の分子のあいだの結合線をきって作った完全転位である。結合線をきったあと、 $A_2$ 面のJKLM部分を、パーガース・ベクトル $\mathbf{b}$ だけずらせると(a)図のようになる。JKLM部分の内部では相対する切断結合線同志を、周辺では矢印でつないだ切断結合線同志をむすぶ。そして $A_2$ 面をずらせていた力をとりさると(b)図になる。

第9図(b)で、線KLにそう完全らせん転位線は、第6図のものと全くおなじである。しかし、完全刃状転位線JKと、完全混合転位線LMとの構造は、第6図のばあいのとちがう。残された切断結合線が、第6図のばあいには上をむいていたのに対し、第9図のばあいには斜めである。そのほか、第9図では、第6図にはみられなかった水平結合線があらわれた。完全刃状転位JKは、第1層から下の分子層に、2枚の鉛直分子面C, Dが挿入される結果になる点では、第6図の完全刃状転位とおなじである。しかし、いまのばあいは、2枚の鉛直挿入分子面のうち、上縁が第2層に達するのは一方だけで、他方は第1層でその上端がおわる。それで、第1層およびその下の分子層には、2列の分子列が余分にはいるが、第2層には1列しかはいらない。その結果、転位線の附近の分子配列のみだれが、第6図のばあいにくらべて、多少ゆるやかなになる。図版III-11は、分子層内完全刃状転位線JKを、その方向にそってみたところで、図版I-4の分子層間完全刃状転位とくらべると、この事情がよみとられるであろう。図版III-10は、第9図(b)の右半分にあたるもので、図版III-11の模型を上からみたところである。図版III-12, III-13は、第9図(b)の線LMにそう、分子層内完全混合転位線の模型である。

このように、転位線附近の分子配列のみだれがゆるやかなことから、分子層間転位よりも



第9図 分子層内完全転位。(a)図. 白円と黒円とからなる第2層内で, JKLM部分について, 白円と黒円とをつなぐ分子層内結合線をきり, 白円でできている $A_2$ 分子面のJKLM部分を左へ, バーガースベクトル $b$ だけずらせたところ。(b)図. (a)図の細い矢印でむすんだ切断結合線をつなぎ,  $A_2$ 層分子面をずらしていた力を取りさったところ。線JKにそってできたのが, 完全刃状転位線。C, Dの方向にならぶ分子列の一方が第2層の $B_2$ 分子面から下の(紙面の背後にむかって), 両方が第1層の $B_1$ 面から下の分子層に, 余分に挿入される結果となった。切断結合線が残るとともに, 水平結合線(黒円と黒円とをつなぐ結合線)があらわれた。線KLにそってできたのは完全せん転位で, 第6図のものとおなじ。線LMにそってできたのは, バーガースベクトルに $60^\circ$ かたむいた完全混合転位線である。Fの方向にならぶ白円の列は,  $A_2$ 面から上の分子層に余分に挿入されるようになった鉛直分子面の下縁である。第3層内には, もう一枚の鉛直挿入分子面Eの下縁がある。(c)図, (d)図は, 刃状転位線JK, 混合転位線MLを, それらの方向にみたところ。(図版 III-10, III-11, III-12, IV-13)

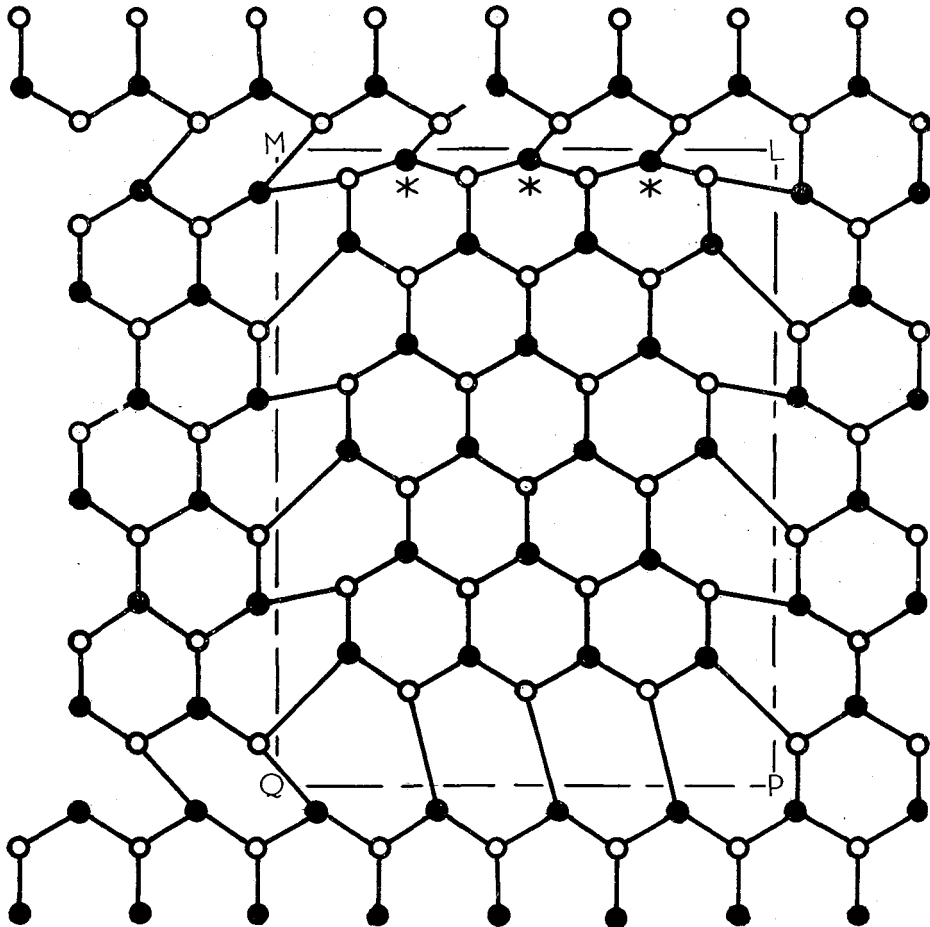


第10図 分子層内半転位。第2層内、黒円でできた $B_2$ 分子面と白円でできた $A_2$ 分子面とのあいだを、半転位線がはしる。線LP, MQにそうのが双状半転位線でC, D方向にならぶ黒円の列は、 $B_2$ 分子面から下に挿入される形となった鉛直分子面の上縁である。線LM, PQにそっては、らせん半転位があり、線MN, RQにそっては、第6図(b)の線KLにそうのおなじ完全らせん転位線がはしる。LMPQ部分では第1層と第2層とのあいだが、積層欠陥になっている。第11図の第3層をこの図のうえにかさねると、線PQにそう\*印をつけ白円にうえむきの(紙面の手前にむかう)切断結合線がのこる。図版IV-14, IV-15, IV-16は、この図の右上四半分の模型である。

分子層内転位のほうが実現されやすいと考えてよいかもしれない。分子層間をむすぶ結合線が鏡映結合で、対称結合である分子層内結合線よりは多少安定で切断されにくいことも、この想像をたすける。しかし、他方氷の結晶では、底面に平行な分子層は、それ自体かなり強固なものと考えなければなるまい。すると、分子層内転位よりも分子層間転位のほうがおこりやすいとの想像もなりたつ。

#### (b) 分子層内半転位

第10図は、第8図をつくったのと同じ方法でつくった分子層内半転位である。第8図の



第11図 第10図の第2層のうえにかさねるべき第3層。黒円は下の分子面、白円は上の分子面に属する分子。黒円(\*印のついたものはのぞく)の配列は、第10図の白円(\*印のついたものをのぞく)の配列と全くおなじである。LMPQ部分の白円は、第10図の黒い三角形とおなじ位置をしめる。したがって、LMPQ部分では、第2層と第3層とのあいだにも積層欠陥ができる。LM線にそう\*印をつけた黒円には、下向きの(低面の背後にむかう)切断結合線がのこる。

ばあいとちがうのは、第1層と第2層とのあいだの分子層間結合線のかわりに、第2層内の結合線を切断したことである。線LP, MQにそつては刃状半転位線、線LM, PQにそつては、らせん半転位線、線MN, QRにそつては、完全らせん転位線ができた。LMPQ部分では、第1層と第2層とのあいだが積層欠陥になっている。図版IV-14, IV-15, IV-16の模型では、灰色の球の層が転位をふくむ第2層である。第10図の右上四半分にあたる模型で、c軸方向に上からみたところ、側面かららせん半転位線LM、刃状半転位線LPにそつてみたところが示してある。

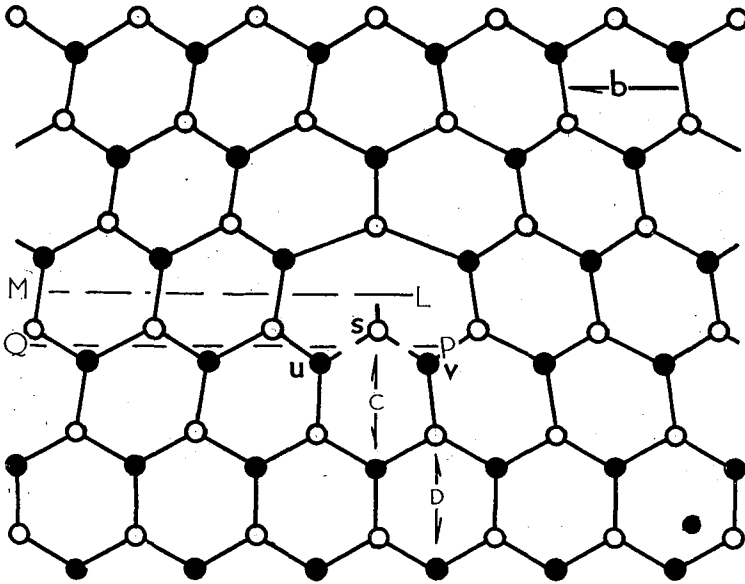
第10図の白円の配置は、第8図の白円の配置とまったくおなじである。白円は、第2層に属して、鉛直上方にむかう結合線をもつが、前の節では、この分子のうえに重なる層として、鏡映連結線のある第2層とおなじ構造の分子層を考えた。そのため、鉛直に立つ水平結合線の面欠陥をうるにいたった。いま、第10図のうえにかさねる第3層として、第11図の分子層をとってみよう。黒円は下むきの結合線をもつ下の分子面の分子、白円は上むきの結合線をもつ上の分子面の分子である。第10図とくらべるとわかるように、第11図の黒円の位置は第10図の白円の位置と一致する。よって、第11図の第3層は鉛直結合線で第2層に結合される。さらに、第11図の白円と黒円とは交互に配列して、ゆがんだものがあるとはいえ、すべてが六角形をつくっている。すなわち、第11図の第3層は、線LMQPLにそって平行連結線のある、全体が第1類に属する分子層である。したがって、このうえに、正常な鏡映結合によって、正常な分子層をなんまいでも重ねることができる。しかし、第3層と第2層とのあいだでは、第2層のLMPQ部分が第1類の分子層であるため、そこに積層欠陥ができる。つまり、第2層は、LMPQ部分で、上下2枚の積層欠陥ではさまれることになる。しかし、以上のようにすれば、まえのばあいのように面欠陥はあられず、この2枚の積層欠陥とその周辺を走る転位線とがつくる拡張転位は、すべりに対して、(a)項の完全刃状転位とおなじ効果をもつことになる。§6第8図の分子層間転位のばあいにも、うたと全くおなじことがおこなえる。

図版IV-15、IV-16では、灰色の球でつくった第2層のうえに、第11図の構造の第3層がかさなっている。図版II-7、III-9にみられる第3層の水平結合線が、このばあいには見られない。そのかわり、L点とM点とをつなぐ線にそって、第3層から下むきに残留切断結合線がでてるのがみえる。これは、第11図の線LMにそう\*印をつけた黒円から下むきにでるもので、第10図の線PLにそっても、\*印をつけた白円に上むきの残留切断結合線がある。これらの残留切断結合線は、第2層と第3層とのあいだに刃状転位のあることを示している。うえにのべた積層をおこなうと、このように、線LM、PQにそって、第1層と第2層とのあいだのらせん転位と組になって、この刃状転位が生ずる。

### §8. 結晶主軸に平行な転位線

いままでは、結晶の底面内にある転位線を考えたが、この節では底面に垂直に立つ結晶主軸に平行な転位線を考える。ただし、バーガース・ベクトル $\mathbf{b}$ は、いままでのとおなじで、底面内にある。

第12図は、転位線が一枚の水平分子層をつらぬくあたりの分子配列である。いまのばあい、上下にかさなる分子層が、おなじ分子配列をもつから、一枚の分子層についてみれば充分である。健全な結晶格子に、L点をとおり主軸に平行な直線から、第12図の紙面上、左の方にLMなる切れ目をいれる。紙面上、LMの上にある部分を左の方にバーガース・ベクトル $\mathbf{b}$ だけずらせたのち、切れ目をつなぐと図のような刃状転位ができる。切断結合線が、分子 $\mathbf{s}$ に1本のこる。切れ目を、線LMのかわりに、線PQにそっていれれば、分子 $\mathbf{s}$ をとりのぞいた



第12図 底面に垂直な完全刃状転位線と1枚の水平分子層との交点。バーガース・ベクトル $b$ は底面内にある。線LMにそって、紙面に垂直な切断面をいれて転位をつくると、分子sのある転位になる。分子sには切断結合がのこる。線PQにそって切断面をいれて転位をつくれば、分子sをとりのぞいた分子配列になる。このばあい分子u、分子vにのこる切断結合線をつなぎあわせて水平結合線にすれば、切断結合線はのこらない。C、Dの方向にならぶ分子列によって、余分に挿入された鉛直分子面が形成される。

形の完全刃状転位になる。このばあいには、分子uと分子vとに残る切断結合線をつなぎあわせて水平結合線とし、切断結合線がのこらないようにすることができる。矢印C、Dの方向にならぶ分子列をふくむ2枚の鉛直分子面が、余分に挿入された分子面となる。

この転位線の移動によって氷の結晶にすべりがおこるとすれば、すべりの方向は結晶副軸の方向 $\langle 2110 \rangle$ で、すべり面は、結晶の主軸と副軸とをふくむ鉛直面 $(01\bar{1}0)$ でなければならない。しかし、 $(01\bar{1}0)$ をすべり面とするすべりは、氷の結晶には観察されない。

### III. バーガース・ベクトルが底面に垂直な転位

前の第II章では、バーガース・ベクトル $b$ が底面内にある転位を考えたが、この章では、バーガース・ベクトルが底面に垂直な、すなわち、結晶主軸に平行な転位の模型を考える。ただし、転位線が底面内を結晶副軸の方向にはしる刃状転位にかぎる。結晶主軸方向の分子配列の周期は、第2図の単位胞の高さ $c$ にひとしい。よって、このばあいのバーガース・ベクトルの長さは $c$ である。長さ $c$ のなかには、異類の水平分子層が1枚ずつふくまれる。

## §9. 完全転位

図版 V-17 は、完全双状転位の模型を、 $c$  軸が鉛直になるようにおき、転位線の方向に水平にみたところである。健全な結晶格子に、線 RT をふくみ紙面に垂直な切断面を上の方から T 点の高さまでいれて、分子層内結合線を切る。切断面の右側はうごかないように押え、左側をバーガース・ベクトル  $\mathbf{b}$  の長さ  $c$  だけ上方にずらせる。切断面をへだててむかいあう切断結合線をむすび、切断面の右側を押えていた力、左側をずらせていた力をとりさると、この完全双状転位ができる。図版 V-17 の写真で、灰色の球でつくった 2 枚の水平分子層が、切断面から右側に余分に挿入される結果となる。

バーガース・ベクトルの長さ  $c$  が長いので、写真にみられるように、転位線の附近の格子のみだれは激しい。しかしそれは、転位線の方向にみるときのことであって、この模型を結晶主軸にそって上からみると、正常な格子とおなじ規則正しい六角形の配列がみられる。

## §10. 半転位

### (a) 単純な半転位

図版 V-17 の完全転位で挿入された 2 枚の水平分子層を、上下にひきはなすと、図版 V-18 のような S 点、T 点をとおり紙面に垂直な方向にはしる半転位線の組合せになる。すなわち、線 RST をふくみ紙面に垂直な切断面をいれて分子層内結合線を切り、切断面の左側を、S 点の高さからうえでは  $c$  だけ、T 点の高さと S 点の高さとのあいだでは  $c/2$  だけ上方にずらせる。そして、切断面をはさんで相対する切断結合線をつなぐと、図版 V-18 の分子配置となる。S 点、T 点をとおり紙面に垂直な転位線は、それぞれ、 $c/2$  だけの格子のくいちがいでできたもので、半転位線である。

切断面の右側で 1, 2, 3 の印をつけた水平分子層を  $(A_1B_1)$ ,  $(B_2A_2)$ ,  $(A_3B_3)$  層としよう。第 1 類(第 I 章 §4 参照)の  $(A_1B_1)$  層は、連続的に左側につづいて、1' の印のついた同じく第 1 類の  $(A'_1B'_1)$  層となる。 $(A'_1B'_1)$  層のう上に重なるのは 2' の印のついた第 2 類に層する  $(B'_2A'_2)$  層である。しかし、これにつながる右側の層は、第 2 類の  $(B_2A_2)$  層ではなく、第 1 類の  $(A_3B_3)$  層である。T 点からうえ S 点までは、このように、左側の各分子層に、異類の分子層が右側でつながる。その結果、写真にみられるように、線 ST をふくみ、紙面に垂直な平面上に水平結合線が分布し、2 本の半転位線のあいだに、水平結合線からなる面欠陥が張られることになる。

2 本の半転位線とこの面欠陥との組合せは、前節の完全転位線とおなじ効果をもつ。しかも、もし、水平結合線のエネルギーが正常な結合線のエネルギーにくらべてあまり大きくなければ、この組合せのほうが完全転位線よりもエネルギーがひくく、安定である可能性がでてくる。半転位線は、格子が  $c/2$  だけずれてできたので、 $(c/2)^2$  に比例する弾性エネルギーをもつ。2 本を組にすれば、弾性エネルギーは  $c^2/2$  に比例することとなる。これに対して、完全転位線の弾性エネルギーは  $c^2$  に比例する。よって、弾性エネルギーは半転位線の組合せのほうがひ

くい。それゆえ、面欠陥のエネルギーが、この弾性エネルギーの低下を打消さないかぎり、半転位線と面欠陥との組合せの方が安定である。ただし、これは、まえにのべた底面内拡張転位のばあいと同様、転位線の近傍でのエネルギーが、両方のばあいについて同じであるという仮定に立ってのことである。

図版 V-18 の模型は、上からみれば、図版 V-17 の模型と同様、規則正しい正六角形の配列をみせる。

### (b) 不動転位

前項 (a) の半転位に附随してあらわれる水平結合線の面欠陥は、つぎのようにすると取除かれる。図版 V-20 の分子層 1, 1', 2, 2' は図版 V-18 の分子層 1, 1', 2, 2' と、まったくおなじである。ただ、図版 V-20 の模型では、第 2 類に属して ( $B_2A_2$ ) の分子配置をもつ分子層 2 のうえにおく分子層 3 を、おなじく第 2 類に属する ( $A_3C_3$ ) の分子配置にしてある。したがって、sf の記号で示したように、分子層 2 と 3 とのあいだは積層欠陥である。このようにすると、分子層 2' が第 2 類の ( $B_2A_2$ ) 配置なので、分子層 3' は分子層 2' と平行連結で連結され、水平結合線はあらわれない。分子層 3 と 2' とのうえに、正常な積層関係で、なん枚かの分子層をかさねたのち、図版 V-20 の模型をさかさにしたものをおけば、図版 V-18 の模型と同様な転位線の組合せができる。しかし、両転位線のあいだに張られる面欠陥はない。そのかわりに、両方の転位線には、それぞれ、1 枚ずつの積層欠陥がともなう。

両転位線のあいだに面欠陥がないのは、両転位線のあいだが正常な格子でうずめられていることを意味する。それで、両転位線は組をつくるという意味をうしない、それぞれが独立した転位線となる。ただ、この転位線はそれのみではなりたつことができず、かならず底面に平行な 1 枚の積層欠陥をとともなう。これは、動くことのできないフランクの不動転位 (sessile dislocation) にはかならない。

この不動転位では、図版 V-19 にみられるように、転位線のところで、転位線の方にも格子のずれがある。Seitz の方法でこの転位をつくるとすれば、線 RT をふくむ鉛直な切断面をいれて、切断面の左側を上方に  $c/2$  だけずらせるとともに、第 7 図の右肩にかいたベクトル  $t_1$  だけのずれを、底面内で切断面の右側にあたえる必要がある。したがって、不動転位の弾性エネルギー  $E_s$  は  $(c/2)^2 + t_1^2 = (3/8)c^2$  に比例する ( $|t_1| = a/\sqrt{3}$ ,  $c/a = \sqrt{8/3}$  であるから  $(c/2)^2 + t_1^2 = (3/8)c^2$ )。よって、 $E_s$  は、 $c^2$  に比例する完全転位の弾性エネルギー  $E_p$  の半分よりは小さく、 $c^2/4$  に比例する半転位の弾性エネルギー  $E_h$  より大きい。しかし、半転位には、比較的エネルギーの高い鉛直面欠陥がともなう。それで、エネルギーの非常に低い積層欠陥とともにある不動転位の方が、かえって低いエネルギー状態にある可能性がでてくる。ただ、それには積層欠陥の面積がある程度以下にとどまらなければならない。たとえば、図版 V-20 の模型で、積層欠陥 sf は、右の方にある長さつづいたあと、この模型を左右逆にしたもう 1 本の不動転位に達して打切られなければならない。

この章で考えた転位は、もしそれがすべりをおこさせるとすれば、結晶主軸をふくむ鉛直

な  $(01\bar{1}0)$  面内の鉛直方向のすべりである。しかし、このようなすべりは、氷の結晶に観察されない。転位が存在するとしても、エネルギーが最低であるとの理由から、不動転位のみであるとしたり、この事実の説明がつくことになる。

## 要 約

ウルツ鉱型の結晶格子をもつ氷の結晶の転位の模型を、木の球と針金とでつくった。木の球は  $H_2O$  分子を、針金は分子のあいだをつなぐ水素結合を代表する。第 I 章では、氷の正常な結晶格子の特徴についてのべた。図版 I の、左下すみに **a** と印した 3 枚の写真が、正常な格子の模型である。第 II 章であつかったのは、バーガース・ベクトル **b** が、結晶主軸に垂直な底面内にある転位である。**b** の方向は、結晶副軸の方向と一致する。転位線もまた底面内にあるものと、転位線が底面に垂直にたつものとのふたつにわけて論じた。底面内にある転位線は、実際に観察される氷の底面すべりに関係するもので、図版 I-IV の **b, c, d, e, f** がその模型である。模型 **b** は分子層間完全転位、**c** は分子層間半転位ならびに積層欠陥、**d** と **e** とは分子層内完全転位、**f** は分子層内半転位ならびに積層欠陥である。底面に垂直に立つ転位線の模型は示さず、転位線が 1 枚の水平分子層をつらぬくときの分子配置を第 12 図に示すにとどめた。この転位線によってすべりがおこるとすれば、結晶主軸をふくむ  $(01\bar{1}0)$  面内の結晶副軸方向  $\langle 2110 \rangle$  のすべりである。しかし、このすべりは氷の結晶には観察されない。第 12 図の転位がすべりの原因とならないことに対する説明はあたえることができなかった。第 III 章では、バーガース・ベクトル **b** が結晶主軸に平行で、底面内を  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  の方向に走る刃状転位線を考えた。図版 V の **g, h, i** がその模型である。**g** は完全転位、**h** は 2 本の半転位線と鉛直(底面に垂直)面欠陥との組合せ、**i** は不動転位である。**g, h** は  $(01\bar{1}0)$  面内で結晶主軸の方向のすべりをおこさせるべき転位であるが、このようなすべりも、また、氷の結晶には観察されない。不動転位がエネルギー最低の状態にあり、現実には不動転位しか存在しないと想像される理由をあげた。それが事実ならば、このすべりのおこらないことの説明がつく。

## 文 献

- 1) Muguruma, J. 1961 Spiral etch-pits of ice crystals. *Nature*, **190**, 37-38.
- 2) Higuchi, K. and Muguruma, J. 1958 Etching of ice crystals by the use of plastic replica film. *Journal of Faculty of Science, Hokkaido University, Series VII (Geophysics),* **1**, 81-91.
- 3) Bryant, G. W. and Mason, B. J. 1960 Etch pits and dislocations in ice crystals. *Philosophical Magazine*, **5**, 1221-1227.
- 4) Delavignette, P., Kirkpatrick, H. B. and Amelinckx, S. 1961 Dislocations and stacking faults in aluminum nitride. *Journal of Applied Physics*, **32**, 1098-1100.
- 5) Bueren, H. G. van, Hornstra, J. and Penning, P. 1958 Dislocations in germanium and silicon. *Supplemento al Volume VIII, Serie X del Nuovo Cimento*, 646-660.
- 6) Bjerrum, Niels 1951 Structure and properties of ice. *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-fysiske Meddelelser*, bind **27**, nr. 1.

### Résumé

The  $H_2O$  molecules in ice crystal are connected with one another by hydrogen bonds so as to make a lattice of the wurzite type. The present authors using wooden balls and metal sticks made models of some dislocations which may possibly be present in an ice crystal. The wooden balls represent the molecules and the sticks the hydrogen bonds. The models are illustrated in the photographs of Pls. I-V placed after this English résumé.

**Photos. 1, 2, 3. Perfect lattice with no dislocation.** The principal crystallographic axis, that is, the c-axis of the lattice stands perpendicular to the plane of Photo. 1, while it lies in the planes of the pictures in Photos. 2 and 3. For the sake of simplicity, the direction of the c-axis shall be called 'vertical' even when the model lies in the pictures with its c-axis horizontal. Then 'horizontal' means any direction in the basal plane of the lattice which is at right angles to the c-axis. Burgers vector  $b$ , the characteristic vector of a dislocation, has, when it lies in the basal plane, the length and direction shown by the horizontal arrows in Photos. 1 and 2. The vertical arrows in Photos. 2 and 3 give the length and direction when it stands vertically. Photos. 2 and 3, side views of the model, show that the perfect lattice is a pile of horizontal molecular layers, each of which is in its turn composed of two molecular planes. The layers are of two different kinds; they are of the same structure alternately, one being the mirror image of the next adjacent.

**Photos. 4, 5, 6. Horizontal perfect dislocations between two adjacent molecular layers, with horizontal  $b$ .** Perfect dislocation lines lie between the molecular layers marked 1 and 2; an edge dislocation line occurs between points J and K while there is a spiral one between K and L. The dark balls represent the extra molecular planes indispensable to the edge dislocation. Each of the uppermost dark balls has an upright 'dangling bond'.

**Photos. 7, 8, 9. Horizontal half dislocations between two adjacent molecular layers accompanied by a stacking fault.** A half edge dislocation is along the line connecting points P and L, with an extra molecular plane made of dark balls. The dislocation between points L and M is of the half spiral type. The layer of gray balls, a portion of layer 2 bordered by the dislocation lines, is of the same kind as layer 1 underneath it. Therefore the gray layer and layer 1 cannot be connected in the normal way as they would be if they were of two different kinds. This means that there is a stacking fault between them. The half dislocations are necessarily accompanied by that stacking fault. As shown in Photos, the hydrogen bonds in layer 2 bridging over the dislocation lines are horizontal ones, such as are not found in the perfect lattice of Photos. 1, 2, 3. Layer 3 also, if it is so placed upon layer 2 as to produce no other stacking fault, has horizontal bonds as seen in Photos. 7 and 9.

**Photos. 10, 11, 12, 13. Horizontal perfect dislocations within a molecular layer, with horizontal  $b$ .** Perfect dislocation lines lie within the molecular layer marked 2. In Photos. 10 and 11, an edge dislocation is placed along line JK while a spiral one along line KL. Photos. 12 and 13 show side and plane views of a model with a dislocation of the mixed type.

**Photos. 14, 15, 16. Horizontal half dislocations within a molecular layer accompanied by two stacking faults.** A half edge dislocation and a half spiral dislocation are placed along lines LP and LM respectively. The portion of layer 2 made of gray balls stands in the same relationship as in the case of Photos. 7, 8, 9 to the remaining portion of layer 2 as well as to layer 1 beneath, except that the horizontal bonds along line LP are number half those of the previous case. However, layer 3 is differently placed upon the gray layer; in addition to the stacking fault underneath the gray layer there comes to be another one upon it as indicated by marks *sf*'s in Photos. 15 and 16. Instead, layer 3 has no horizontal bonds unlike the case of Photos. 7, 8, and 9 and molecular layers can be piled above it in the normal manner. Also in the case of Photos. 7, 8, 9 layer 3 could be made in the same way as here.

**Fig. 12 in the text. Vertical perfect edge dislocation with horizontal *b*.** Fig. 12 shows the arrangement of molecules in a molecular layer when a perfect dislocation goes through it perpendicularly. The dislocation is placed at the centre of the figure. Molecule *s* can be missing, then there appear two dangling bonds attached to molecules *u* and *v*. Molecules arranged in the directions C and D make the extra molecular planes.

**Photo. 17. Horizontal perfect edge dislocation with vertical *b*.** The model in Photo. 17 has a horizontal perfect dislocation running in the direction  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ . For that dislocation to be perfect, there must be two extra molecular layers of different kinds which are made in the model out of gray balls.

**Photo. 18. Pair of horizontal half dislocations with vertical *b*.** The perfect edge dislocation of Photo. 17 is separated into two half ones located at points S and T. Between the two there comes to be stretched a plane defect of lattice composed of horizontal hydrogen bonds.

**Photos. 19, 20. Sessile dislocation.** The model shown in these photographs can be made by placing a stacking fault between layers 2 and 3 in the lower half of the model in Photo. 18.

## 図版説明

図版は、すべて、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子をあらわす木の球と、水素結合線をあらわす針金とでつくった氷の結晶格子模型(図版 I-1, 2, 3)と、氷の結晶の転位模型(図版 I-4~図版 V-20)とを撮影した写真である。なお、以下にのべる説明文では、便宜上、結晶主軸(c軸)の方向を、つねに「鉛直」とよぶことにする。したがって、c軸に垂直な方向、すなわち、結晶底面内の任意の方向は「水平」となる。

## 図版 I-1, 2, 3

転位をふくまない氷の完全結晶格子の模型。1は鉛直方向すなわちc軸方向にそってみたところ。2, 3はともに側面写真で、2は結晶の副軸(a軸)に垂直な方向に、3はa軸方向にそってみたばあいである。あいとなる異種の水平分子面が1枚の分子層にまとまって、全体が規則的な層構造をなして見える。水平分子層には2種類のものがある。3にみられるように、となりあう2つの異種の分子層は、互いに鏡像の関係にあり、同類のものは1分子層おきにあらわれる。1, 2の水平の矢は、結晶のa軸の方向と、格子常数 $a$ ( $=4.51 \text{ \AA}$ )とを示す。これはまた、結晶底面内にふくまれる転位のバーガス・ベクトル $\mathbf{b}$ の方向と長さともひとしい。2, 3の鉛直の矢は、c軸方向と格子常数の大きさ $c$ ( $=7.35 \text{ \AA}$ )とを示す。これは、鉛直面内に含まれる転位のバーガス・ベクトルの方向と大きさともひとしい。

## 図版 I-4, II-5, 6

水平なバーガス・ベクトルをもつ分子層間完全転位の模型。転位線は、I-4, II-5の1, 2と印した水平分子層の間にある。模型を完全刃状転位線JKの方向にそって水平にみたのがI-4、完全らせん転位線KLの方向から水平にみたのがII-5、c軸にそって鉛直方向からみたのがII-6である。写真のJKにそって、鉛直に挿入された黒い球の2枚の面が、完全刃状転位にもなう余分な鉛直分子面である。これらの余分な分子面の先端には、上向きの切断結合線が見える。

## 図版 II-7, 8, III-9

1層の積層欠陥をとめない、水平なバーガス・ベクトルをもつ分子層間半転位の模型。これらの写真は、本文第8図の右四半分の模型をうつしたものである。II-8は模型を鉛直方向から見たところである。II-7, III-9は模型の側面写真で、らせん半転位線MLの方向にそって水平にみたのがII-7、刃状半転位線PLの方向からみたところがIII-9である。PLにそって、鉛直に挿入された黒い球の面が、刃状半転位にもなう余分な鉛直分子面である。水平分子層2の、転位線PLMで境された部分にある灰色の球の層は、すぐ下の水平分子層1と同じ類に属している。この灰色の球の層と、水平分子層1とは、互いに鉛直な対称結合線でむすばれ、ここに積層欠陥をもつ。II-7, III-9の水平分子層1と灰色の球の層との間にsfの印をつけ、そこに積層欠陥のあることを示した。半転位はつねに、このような積層欠陥をとまう。II-7, III-9に見られるように、水平分子層2に含まれる水素結合線のうち、半転位線PLMにそったものが水平な結合線になっている。この水平結合線は結晶欠陥の一種で、図版I-1, 2, 3に示した氷の完全格子には見られない。

図版 III-10, 11, 12, IV-13

水平なバーガス・ベクトルをもつ分子層内完全転位の模型。転位線は III-11, 12 で 2 と印した水平分子層内にふくまれている。模型を鉛直方向からみたところが III-10 で、それを側面から、完全刃状転位線 JK の方向にそって見たのが III-11 である。JK にそって鉛直に挿入された黒い球の 2 枚の面が、完全刃状転位線 JK にともなう余分な鉛直分子面である。また、K, L を結ぶ線にそって、完全らせん転位がみられる。III-12 は、本文の第 9 図 (b) の線 LM にそって示した分子層内完全混合転位の模型を、その方向にそって見た写真である。IV-13 は、それを鉛直方向からみたところである。III-10~IV-13 の写真に示した分子層内完全転位の方が、I-4~II-6 に示した分子層間完全転位のばあいよりも、転位線ふきんの分子配列のみだれがゆるやかなことが見られる。

図版 IV-14, 15, 16

2 層の積層欠陥をともない水平なバーガス・ベクトルをもつ分子層内半転位の模型。転位線は、IV-15, 16 に 2 と印した水平分子層にふくまれている。これらの写真は、本文の第 10 図の右上四半分にあたる模型を示したものである。模型を鉛直上方からみたのが IV-14、側面から刃状半転位線 LP、および、らせん半転位線 ML にそって見たのが、それぞれ、IV-15, 16 である。水平分子層 2 にふくまれる灰色の球の層と、それにとりあう第 1 層、第 3 層とは、互いに鉛直な対称結合線でむすばれるので、そこに sf と印した 2 層の積層欠陥が存在する。1 層の積層欠陥をともなう II-7, 8, III-9 のときとちがい、今のばあいは、水平分子層 3 に水平結合線がない。それで、水平分子層 3 から上には、正常の格子を、そのままつむことができる。II-7, II-8, III-9 の分子層間半転位のばあいでも、水平分子層 3 以上を今のばあいとおなじにすることができる。

図版 V-17

鉛直なバーガス・ベクトルをもつ水平完全刃状転位。転位線は、灰色の球でつくった 2 枚の水平分子層の左端、切断結合線のところにそって、紙面に垂直な方向にはしっている。灰色の球の水平分子層がこの完全転位線にともなう余分な 2 枚の挿入分子面である。

図版 V-18

V-17 の完全転位で挿入された 2 枚の余分な水平分子層を上下にひきはなすと、この写真のように、S 点 T 点を通り、紙面に垂直な方向にはしる半転位線の組合わせとなる。これら 2 本の半転位線の間には、水平結合線をともなう鉛直面欠陥ははられる。

図版 V-19, 20

不動転位の模型。これは、V-18 に示した模型の右下方にある水平分子層 2, 3 の間に積層欠陥を作ったときにできる転位の模型である。転位線は、V-20 の T 点を通り、紙面に垂直にはしっている。黒い球でつくった水平分子層 2 と、その上の第 3 層とは、鉛直な対称結合線でむすばれている。それで、そこに sf と印して、積層欠陥があることを示した。この模型を鉛直方向からみたのが V-19 である。転位線のところで、転位線の方にも格子のずれがあるのがわかる。

