

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イルメナイト型酸化物に於ける電子密度分布の研究
Title(English)	
著者(和文)	木藤久美子
Author(English)	Kumiko Ohgaki
出典(和文)	学位:理学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第1576号, 授与年月日:1984年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:丸茂文幸,森川日出貴,八木克道,加藤誠軌,橋爪弘雄
Citation(English)	Degree:Doctor of Science, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第1576号, Conferred date:1984/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

イルメナイト型酸化物に於ける電子密度分布の研究

材料科学専攻 1522

木藤 久美子

目次

第1章 緒論	1
1-1 イルメナイト型酸化物に関する既往の研究	1
1-2 精密構造解析に関する既往の研究	2
1-2-1 非球対称原子散乱因子を用いた d 電子 密度分布の研究	2
1-2-2 熱振動に於ける非調和性の取り扱い	6
1-3 本研究の目的と意義	8
第2章 単結晶X線回折法による電子密度分布の解析	14
2-1 緒言	14
2-2 系統誤差を減少させるための試料および 回折計の調整	15
2-2-1 試料の調整	15
2-2-2 入射ビームの調整	16
2-2-3 減衰率の決定	18
2-3 $3d$ 電子のX線散乱因子	20
2-3-1 配位子場中の d 電子の波動関数の一般的 取り扱い	20
2-3-2 C_3 結晶場に於ける d 電子の波動関数の具 体的取り扱い	24

2-3-3 C_3 結晶場に於ける波動関数から求めた非

球対称軌道散乱因子 33

第 3 章	4タン酸コバルトの単結晶X線構造解析	46
3-1	緒言	46
3-2	実験	47
3-3	電子密度分布解析	48
3-4	結果 および考察	54
第 4 章	4タン酸マンガンの単結晶X線構造解析	89
4-1	実験	89
4-2	電子密度分布解析	90
4-3	結果 および考察	92
第 5 章	4タン酸鉄の単結晶X線構造解析	118
5-1	実験	118
5-2	電子密度分布解析	118
5-3	結果 および考察	121
第 6 章	電子密度分布と磁気構造	150
6-1	緒言	150
6-2	電子密度分布図	151
6-3	考察	152

第 7 章 總 括	161
謝 辭	164
文 獻	165

第 1 章 緒 論

1-1 イルメナイト型酸化物に関する既往の研究

イルメナイト(FeTiO_3)で代表されるイルメナイト型酸化物は、地球を構成する主要な鉱物の一つで、チタン原料として重要であることから、多くの地球科学者や鉱物学者によって数々の研究が行なわれている。また、アポロ11号が初めて月から持ち帰った月の石に多量に含まれていた磁性酸化物(17 wt%)がほぼ純粋な FeTiO_3 であったことから、興味のもたれている物質である(Nagata, Ishikawa, Kinoshita, Kono, Shono & Fisher, 1970)。イルメナイト型酸化物, MeTiO_3 は六方最密型に充填された酸素イオンがつくる八面体間隙の2/3を金属イオンが占め、 Me^{2+} 及び Ti^{4+} は、それぞれ(0001)面に平行な層をなして規則配列している(図1-1)。そのため、類似の構造をもつコランダム型化合物に比べて対称が下がり、空間群は $R\bar{3}$ となる。また、やはりイルメナイト型構造であると言われている LiNbO_3 は、一つの層に Li^+ と Nb^{5+} が規則配列するために対称心が失われて、空間群は $R3C$ となり、これらと区別される。表1-1は、本研究で対象として取りあげた MeTiO_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)の、粉末X線回折法により得られた結晶学的データである(Barth & Posnjak, 1934; Posnjak & Barth, 1934)。表1-2は、主なイルメナイト型酸化物について、知られている磁気的性質をまとめたものである。 MeTiO_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)は、いずれも低温で反強磁性体と

なり、中性子線回折法によりその磁気構造が解明され、それぞれ異なる磁気構造をもつことが知られている。

今日まで、多くの測定は天然に得られた大型結晶を用いて行なわれてきたが、天然結晶はしばしば不均質であり精密な議論を行なうには不適當であった。イルメナイト型結晶の合成に関する研究は、Wanklyn (1970) 及び Garton, Smith & Wanklyn (1972) がフラックス法で、Barsukova, Kuznetsov & Malinovskaya (1972) が熱水法で試みているが、いずれの場合も得られた結晶は小さく組成が不均一なものも多い。その後、Takei & Kitamura (1978) 及び Takei (1981) は、フローティング・ゾーン法で大型結晶の育成に成功した。

1-2 精密構造解析に関する既往の研究

1-2-1 非球対称原子散乱因子を用いたd電子密度分布の研究

1912年、Lave, Friedlich & Knipping が硫化銅 (CuS_2) 結晶からのX線回折図形を撮影することに成功し、LaveのX線回折理論が発表されてから間もなく、W. H. BraggによりX線スペクトロメーターが作られ、X線の強度を定量的に測定することが可能となった。X線回折法による結晶中の電子密度分布の研究が1920年代にJamesによって NaCl や CaF_2 等について、X線回折強度から構造因子を求めフーリエ合成図を作成するという方法で始められたが、まだその精度は低かった。その後、 NaCl や

ダイヤモンド結晶について、化学結合により電子密度分布が球対称からずれていることがみい出された (Brill, Grimm, Hermann & Peters, 1939)。Weiss & Demarco (1958) が体心立方格子をもつ Fe と Cr について、各原子に局在する $3d$ 電子の数を決定した頃から電子密度分布の研究は非常に盛んになってきた。

四軸型単結晶 X 線回折計の登場に伴い、回折強度の測定精度が大幅に向上し、1960 年代の後半から、結合電子数の全電子数に占める割合の大きい、周期律表の第一、第二周期の原子を含む有機化合物が研究の対象になり、差フーリエ合成図上で、結合電子による残差電子密度が明白に得られるようになった。

一方、X 線回折法以外の方法を用いることによっても、電子密度分布の球対称からのずれが求められてきた。X 線回折法は全電子からの散乱を測るが、化学結合に奇与しているのは主に外殻電子であるから、不対電子の持つスピン密度にのみ依存する中性子線の磁気散乱を測定することによって、電子密度分布の非球対称性を調べることが出来る。また、中性子線の核散乱強度を測定することによって、原子核の位置や異方性温度因子が決定出来る。これらの値と X 線回折実験によって得られた構造因子を用いて、いわゆる X-N 合成を行なうことにより電子密度分布の球対称からのずれを求める方法が提案された。1969 年、Coppens, Sabine, Delaplane & Ibers は、この X-N 合成を用いてシュウ酸二水和物について結合の中間にある結合電子、すなわち $C=O$ 結合の O の周りの二つの孤立電子対及び $C-O$ 結合の O の周りの一つの孤

立電子対の存在をみい出した。

3d 電子の電子密度分布の異方性は、1973年、Iwata & Saito によって行われた $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ の精密構造解析の結果、Co の周りに 初めて実験的に観測された。それ以来数多くの遷移金属化合物について X線回折法を用いて結晶内の電子密度分布が測定されてきた。遷移金属原子の 3d 電子の分布については、正八面体、正四面体、三方型の 各対称場について研究され、3d 軌道の基底状態におけるエネルギー準位の分裂から予想される 電子密度分布の異方性と よく一致する結果が得られている。これを理論的に裏付けし、電子密度分布の異方性を定量的に取り扱うために 主として二つの解析法が用いられてきた。一つは Multipole refinement と呼ばれる方法で (Hirshfeld, 1971; Harel & Hirshfeld, 1975; Stewart, 1976; Hansen & Coppens, 1978; Stevens & Coppens, 1979). 有機化合物の電子密度分布解析において 発達してきた方法である。これは (1-1) 式のように ある原子の電子密度 $\rho(r)_{\text{atom}}$ を、内殻の電子密度 $\rho(r)_{\text{core}}$ 、外殻の電子密度のうち 球対称な部分 $\rho_s(r)_{\text{valence}}$ と非球対称な部分とに分け、非球対称な部分を球面調和関数, Y_{lm} で展開する方法である。

$$\rho(r)_{\text{atom}} = P_c \rho(r)_{\text{core}} + P_v \rho_s(r)_{\text{valence}} + \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} Y_{lm} \quad (1-1)$$

ただし P_c, P_v 及び P_{lm} は population coefficient

もう一つの方法は 本研究において用いた解析法であり、(1-2)式に示されているように 原子の電子密度 $\rho(r)_{atom}$ を内殻(Ar殻)の電子密度 $\rho(r)_{core}$ と外殻(3d軌道)の電子密度 $\rho_a(r)_{valence}$ とに分け $\rho_a(r)_{valence}$ は各結晶場中での基底状態の波動関数から求める。

$$\rho(r)_{atom} = \rho(r)_{core} + \rho_a(r)_{valence} \quad (1-2)$$

Multipole refinementは自由に動かせるパラメーターが多いという点と、波動関数とは関係なく原子のもつ点群のみを考慮するだけで解析が可能であるという点では 汎用性が高いと言えるが、逆に 実際の波動関数との対応をどうつけるかという問題点が残る。後者の電子密度を内殻と外殻の二つの部分に分ける方法においては 3d 電子の波動関数が既知であることが必要である。そのため、現在主として高対称場に於ける原子について解析が行なわれており、その結果は実測値とよく一致し、分光学的な研究結果ともよく一致する結果を与えている (Tanaka, Konishi & Marumo, 1979; Kijima, Tanaka & Marumo, 1981; Kijima, Tanaka & Marumo, 1983; Miyata, Tanaka & Marumo, 1983)。今日まで、三方対称場中での第一遷移金属の3d電子密度分布については、 O_h 結晶場を仮定した波動関数から非球対称軌道散乱因子を求め、 D_{3d} の対称性を取り入れながら解析する、という方法で研究されてきた。しかし、出来るだけ正確に現実の低対称に基づいて求めた波動関数から非球対称軌道散乱因子を求め、電子密度分布を解析することは、定量的な議論を行なう上で非常に重要な問題である。

1-2-2 熱振動に於ける非調和性の取り扱い

X線、中性子線回折の積分反射強度に対する熱振動の影響は、原子散乱因子が温度因子だけ減少するという形で現れる。一般に結晶構造因子は、単位胞内の電子密度分布のフーリエ変換であるが、原子散乱因子を用いて表わすと、

$$F(k) = \sum_j f_j T_j(k) \exp(i k \cdot r) \quad (1-3)$$

で与えられる。ここで j 番目の原子の散乱因子 f_j は、散乱ベクトル k ($|k| = 4\pi \sin \theta / \lambda$) に依存する量であり、 r_j は原子 j の平衡位置を表わす位置ベクトルである。 $T_j(k)$ が温度因子であり、熱振動による原子位置の不確定性から生ずる。熱振動による平衡位置 r_j からの変位を u_j (u_{1j}, u_{2j}, u_{3j}) とすると、

$$T_j(k) = \langle \exp(i k \cdot u_j) \rangle \quad (1-4)$$

と表わされる。ここで $\langle \rangle$ は時間的平均をとることを意味する。 $\langle u_j^2 \rangle$ が温度 T に比例する範囲、すなわち調和近似の成立する範囲では、等方性温度因子は

$$T_j(k) = \exp\{-B_j (\sin \theta / \lambda)^2\} \quad (1-5)$$

$$B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \quad (1-6)$$

となる。温度が高くなり、この近似が満たされなくなると、 $\langle u_j^2 \rangle$ が急激に大きくなる。これは熱振動の非調和性によるものである。 $\langle u_j^2 \rangle$ の温度変化が T に対して非線形になることは、CuI, CuBr 及び AgI の X線回折法による研究 (Miyake, Hoshino & Tanaka, 1952; Hoshino, 1952; Hoshino, 1954) によって最初に観測された。金属イオンの熱振動の平均二乗振幅

が高温で急激に大きくなること、CuIの相転移に伴うエントロピー変化などが非調和項を用いて説明出来ることが当時から松原(1958)によって指摘されていた。中性子線の回折強度の測定精度が向上し温度因子が精密に解析されるようになっていくつかの物質で非調和熱振動の存在が確認された。Dawson & Willis(1967)が UO_2 の構造解析の結果を原子の有効一体ポテンシャルに非調和項を導入して説明して以来、理論的取り扱いが進歩すると共に実験精度がさらに向上し精密構造解析では重要な位置を占めるようになりつつある。

非調和温度因子を求めるのに大別して二つの計算方法が用いられている。第一の方法はポテンシャルの非調和項が $k_B T$ に比べて充分小さいと仮定出来る時、ポテンシャルをテラー展開して項別にフーリエ変換して温度因子を求める方法(Willis, 1969)である。Mair, Barnea, Cooper & Rouse(1974)によって修正されたこのWillisの方法をもとにTanaka & Marumo(1982)は $KCuF_3$ 結晶中のCu原子の3d電子による残差電子密度を取り除いた後に現れた残差電子密度が非調和熱振動によることを確かめた。これは、非常に困難であると言われてきた解析の過程における電子密度分布の非球対称性と非調和熱振動による影響の分離がある程度可能であることを示した例として、注目される。本研究では、Willisの方法をもとに、Tanaka & Marumo(1983)が一般化し、すべての点対称性に対して定式化したものを用いて解析を行った。

もう一つの計算方法として、温度因子をキュムラント展開し、その各項の平均を求める方法がある (Matsubara, 1975a, 1975b)。この方法では、温度を変化させて実験を行ない、これらの実験結果から非調和性を表わすポテンシャルパラメータを決定する。Matsubara とは独立に、Johnson は確率密度関数がキュムラント展開出来ることを示している (Johnson, 1967, 1970)。彼は展開係数と非調和ポテンシャルの各係数との間にある関係など、物理的な議論はせず、各係数が原子の置かれている対称性とどう関係するかを議論しており、Bragg 反射の積分強度の逆格子空間内における変調を説明するのに有用である。

1-3 本研究の目的と意義

本研究は、地球を構成する主要な鉱物で、チタン原料としても重要であり、また、低温で反強磁性を示し、磁気的にも興味あるイルメナイト型酸化物 (CoTiO_3 , MnTiO_3 , FeTiO_3) について、単結晶 X 線回折法により精密構造解析を行ない、その物理的あるいは化学的性質の原因となる電子密度分布を、実験的に求めることを目的とした。単結晶 X 線回折法により、差フーリエ合成図上に d 電子密度分布の異方性がみい出されることは、すでに数多くの報告によって明らかにされているが、それを熱振動の影響と分離し確認する方法は、現在発展しつつある段階である。そこで、従来三方対称場に置かれた遷移金属イオンに対して用いてきた、正八面体配位

を仮定して O_h の 席対称に基く波動関数から非球対称軌道散乱因子を求め、 D_{3d} の対称を取り入れながら精密化するという近似的な解析法に代わり、本研究においては席対称 C_3 の実際の配位状態に基づいて求めた波動関数から得た非球対称軌道散乱因子を用いて構造精密化を行なうという方法を採用しており、電子密度分布の異方性を確認すると共に定量的な議論を行なう上で、意義深い。

これらの酸化物は、室温ではスピンの規則配列が失われて常磁性を示すが、低温における磁気構造の原因となっている原子間相互作用は室温においても存在する。そこで非調和熱振動も考慮に入れて構造精密化を行ない、その後得られた差フーリエ合成図を検討して、原子間相互作用すなわち電子の移動またはそれに伴う電子密度分布の異方性に依存する残差電子密度を見い出すことが出来れば、磁気構造の研究手段として今まであまり用いられてこなかった X線回折法が一つの研究手段となり得ることを示すことが出来、意義深いものと考えられる。

表1-1 イルメナイト型酸化物 (MeTiO₃: Me = Mn, Fe, Co) の
結晶学的データ

	MnTiO ₃	FeTiO ₃	CoTiO ₃
Space group	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$
a (Å)	5.137	5.082	5.044
c (Å)	14.283	14.026	13.961
D (gcm ⁻³)	4.601	4.789	4.988
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	89.043	103.401	115.531

表1-2 イルメナイト型酸化物の磁気的性質

物質	磁性	文献
NiMnO ₃	フェリ磁性 $\theta_f = 160 \sim 200 \text{ K}$, $M_0 = 0.61 \text{ Mb}$, スピン軸 // (111)	Bertaut & Forrat, 1958.
CoMnO ₃	軌道フェリ磁性 $\theta_f = 397 \text{ K}$, $M_0 = 0.72 \text{ Mb}$, スピン軸 // (111)	Cloud, 1958. Bozorth & Walsh, 1958.
MgMnO ₃	常磁性 $P_{\text{eff}} = 3.48 \text{ Mb}$, $\theta_a = -36 \text{ K}$	Bertaut & Forrat, 1958.
ZnMnO ₃	常磁性 $P_{\text{eff}} = 3.90 \text{ Mb}$, $\theta_a = 6 \text{ K}$, $\theta_N = 18 \text{ K}$	Bozorth & Walsh, 1958.
MnTiO ₃	反強磁性(b) $\theta_a = -210 \text{ K}$, $\theta_N = 63.5 \text{ K}$, $P_{\text{eff}} = 5.93 \text{ Mb}$ $M_S = 4.55 \text{ Mb}$, $g_{\text{eff}} = 2.01$ スピン軸 // [111]	Chamberand, 1970. Chamberand, 1970.
MnGeO ₃	反強磁性(b) $\theta_a = -245 \text{ K}$, $P_{\text{eff}} = 5.86 \text{ Mb}$, $M_S = 4.6 \text{ Mb}$, スピン軸 // [111]	Shirane, Pickart & Ishikawa, 1959. Ishikawa & Akimoto, 1958.
FeTiO ₃	反強磁性(a) $\theta_a = 17.23 \text{ K}$, $\theta_N = 55.65 \text{ K}$, $P_{\text{eff}} = 5.23 \text{ Mb}$	Stickler, Kern, Wold & Heller, 1967. Akimitsu, Ishikawa & Endoh, 1970.
CoTiO ₃	反強磁性 $\theta_a = -3 \text{ K} (-15 \text{ K})$, $\theta_N = 37 \text{ K}$, $P_{\text{eff}} = 5.46 (5.17) \text{ Mb}$, スピン軸 // (111)	Sawaoka, Miyahara, Akimoto & Fujisawa, 1966.
NiTiO ₃	反強磁性(a) $\theta_a = -13 \text{ K} (-55 \text{ K})$, $\theta_N = 23 \text{ K}$, $P_{\text{eff}} = 3.16 (3.24) \text{ Mb}$, スピン軸 // (111)	Tsuzuki, Ishikawa, Watanabe & Akimoto, 1974. Ishikawa & Akimoto, 1957. Shirane, Pickart, Nathans & Ishikawa, 1959. Stickler, Kern, Wold & Heller, 1967. Newman, Fang & Satro, 1964. Ishikawa & Akimoto, 1958. Stickler, Kern, Wold & Heller, 1967. Shirane, Pickart & Ishikawa, 1959. Ishikawa & Akimoto, 1958. Stickler, Kern, Wold & Heller, 1967.

Continue

MnVO ₃	反強磁性 半導体 $\theta_a = -430\text{K}$, $P_{\text{eff}} = 8.0\text{ Mb}$, $70\text{K} > T$ で弱強磁 $M_0 = 6\text{ emu/g}$ $\rho_{300\text{K}} = 1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{77\text{K}} = 2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$	Syono, Akimoto & Endoh, 1970. Chamberland, 1970.
CoVO ₃	反強磁性 半導体 $\theta_a = -9\text{K}$, $\theta_N = 142\text{K}$, $P_{\text{eff}} = 5.3\text{ Mb}$ $\rho_{278\text{K}} = 8\Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.15\text{ eV}$	Chamberland, 1970.
NiVO ₃	反強磁性 半導体 $\theta_a = -130\text{K}$, $\theta_N = 153\text{K}$, $P_{\text{eff}} = 3.36\text{ Mb}$ $\rho_{278\text{K}} = 9\Omega \cdot \text{cm}$, $E_a = 0.15\text{ eV}$	Chamberland, 1970.

注) P_{eff} : キュリー-定数から求めた有効磁気モーメント

M_s : 飽和磁気モーメント

θ_N : ネール点

θ_a : 漸近キュリー点

θ_D : デバイ温度

g_{eff} : g 因子

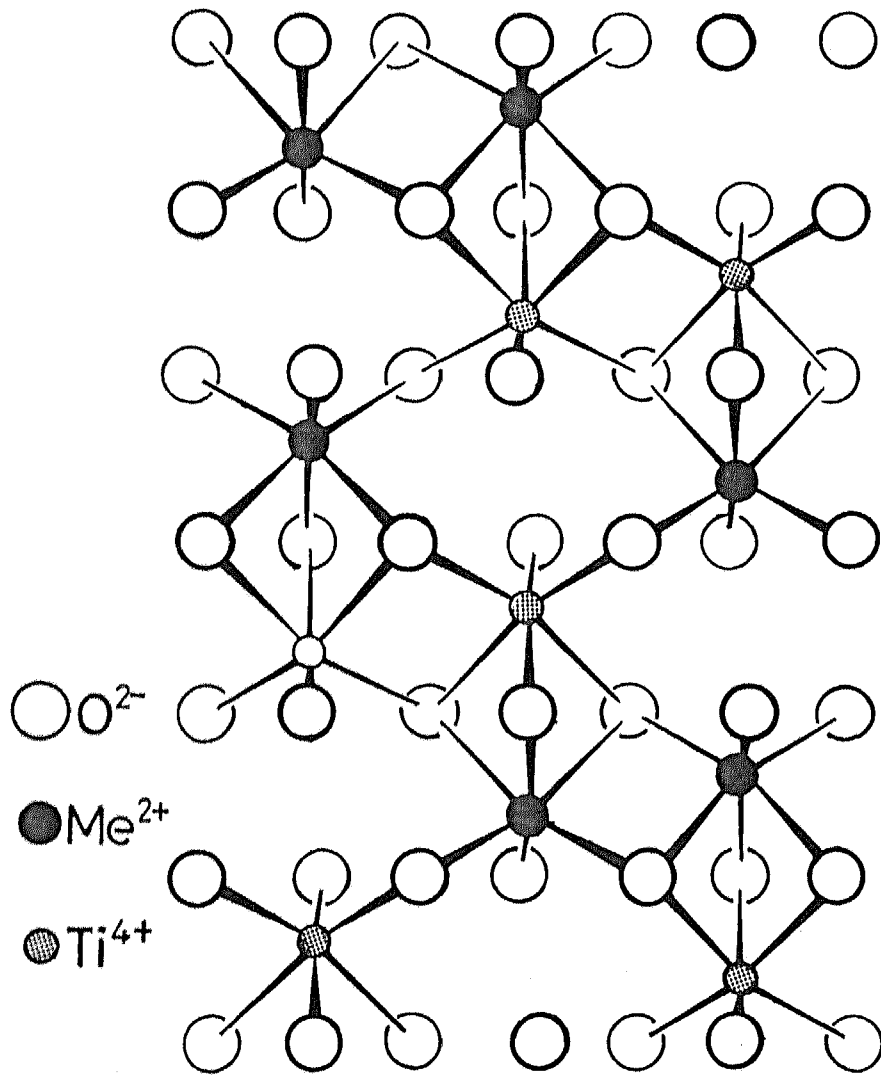


図1-1 イルメナイト型構造

第 2 章 単結晶 X 線回折法による電子密度分布の解析

2-1 緒言

運動学的回折理論が成り立つ場合、結晶による X 線の回折強度 $I(hkl)$ は構造因子 $F_0(hkl)$ の絶対値の二乗に比例することが知られている。一般の結晶構造解析においては化学結合による電子雲の変化を無視しており、自由原子またはイオンが三次元的に配列したモデルで結晶内の電子密度分布を近似している。この近似計算によって求められる構造因子は (1-3) 式で表わされさらに書き直すと (2-1) 式のようになる。

$$F_0(hkl) = \sum_j f_j T_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \quad (2-1)$$

f_j は j 番目の原子の原子散乱因子と呼ばれるもので、通常の方法ではいわゆる動径部分のみを考慮した球対称な散乱因子を用いる。最小二乗法で $\sum_{j=1}^m w_j (|F_{0j}| - |F_{cj}|)^2$ を最小にするように位置、熱振動、多重度及びスケールのパラメータを決定する。

また、電子密度分布を連続な関数と考えた場合、構造因子は

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(xyz) \exp 2\pi i (h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c}) dV \quad (2-2)$$

と表わすことが出来る。したがって単位体積あたりの電子からの電子密度は構造因子を係数とするフーリエ級数和として次のように表わされる。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp 2\pi i (h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c}). \quad (2-3)$$

化学的に興味のある結合電子の挙動を電子密度分布 $\rho_0(x, y, z)$ に基いて調べようとする場合、一般に殻外電子のうちの一部のみが化学結合に関与しているため $\rho_0(x, y, z)$ と自由原子の与える電子密度分布との差は僅かでありフーリエ合成を行なって得た電子密度分布図から直接その差を知ることは困難である。そこで化学結合や分子間相互作用など物性に関係する情報を引き出すには $\rho_0(x, y, z)$ と構造モデルから計算して得た $F_0(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ からフーリエ変換して得られる $\rho_0(x, y, z)$ との差で与えられる差フーリエ合成を行なう。さらに差フーリエ合成図上に得られるモデルからのずれとしての電子密度分布を解析し、定量的に議論するためには非球対称原子散乱因子の導入、非調和熱振動解析が重要な問題となる。

2-2 系統誤差を減少させるための試料及び回折計の調整

2-2-1 試料の調整

本研究における積分反射強度の取り扱い、一般のX線回折法による結晶構造解析の場合と同様、運動学的理論に基いている。したがって試料は理想的不完全結晶であることが望ましい。また結晶のすべての方位に対して同一条件の入射X線を得ることが必要とされる。ゴリメーターから出てくる入射X線ビームは調整を上手に行なえばほぼ均一の強度分布をもつようにすることが出来るが、厳密には均等な強度分布をもっていない。入射ビームの強度分布の不均一性の影響を最小にし、吸収効果や消衰効果に対する

補正が出来るだけ正確に行なえるようにするためには 球状の試料結晶を用いることが望ましい。市販されている封入式微小焦点X線管球を1.5 kW程度の出カで使用する場合、試料の直径は0.1~0.2 mmの範囲の値が適当であることが経験的に知られている。すなわち消衰効果を出来るだけ小さく留めて 誤差を少なくするためには、結晶は小さい程良いが、回折強度が小さくなり過ぎると 統計誤差が大きくなり、精密なデータを得ることが困難となる。試料の整形はまず図2-1に示すように 結晶を樹脂でスライドガラス上に固定して研磨し、一辺の長さが0.3 mm以下の立方体にした後、Bond法 (Bond, 1951) により球状にした。この方法は、同時に結晶のモザイク性を高める効果もある。

2-2-2 入射X線ビームの調整

精度の高い回折強度データを得るためには 入射X線ビームの調整が必要である。四軸型自動X線回折計 のゴニオメータの軸構成を図2-2に示した。

a) X線管球から取り出された入射X線ビームの調整

入射X線が試料に当たり、回折線が計数される経路の概略図を図2-3に示した。まずモノクロメータで単色化される前のX線管球から取り出されたビームの調整が必要である。

モノクロメータ支持台を外し、入射ビームを調整するためのセッティング治具をセサークルに取り付け、ビームストッパを取り外して入射X線が 直接検出器に入るように、X線管球の傾き

の角度($2\theta_H$) を零度に設定し、コリメータは実際の強度測定に使用する $0.5\text{ mm}\phi$ のものを使用した。X線取り出し角は同種の装置を用いてMo管球について測定した Tanaka (1974) の値をもとに 5° に設定した。X線管球は 25 kV , 2 mA の出力に落として使用し、強度が $1\sim 2$ 万 cps になるように受光スリット(図2-4)に吸収板を入れた。次に上下半割治具をモノクロメータ部に挿入し X線強度が挿入する前の半分になるようにX線管球を上下に調整した。その後上下半割治具を外し ハーフスリットをRIGHT に設定してX線強度が何も入れない時の半分になるようにX線管球を左右に調整した。これらを何回か繰り返して 半割治具を入れた時の強度およびRIGHT のハーフスリットを入れた時の強度が 何も入れない OPEN の時の丁度半分になるまで行なった。次に受光ハーフスリットをBOTTOMに設定し、この時の強度がOPENの時の 半分になるようにカウンターの位置を上下に調整した。

b) モノクロメータの調整

モノクロメータの調整は θ_H 部と $2\theta_H$ 部に分かれている。

$2\theta_H$ 部は管球を回転させる機構であり モノクロメータ自体の調整は θ_H 部 と呼ばれている。モノクロメータはモノクロメータ支持台に取り付けられており、上下調節機構とあおり調節機構(図2-5)が含まれている。実際には $\text{MoK}\alpha$ 線を使用しているためモノクロメータの回折角($2\theta_H$)を 12.1° 前後に設定し、管球の回転

角度と上下移動を調整して強度が最大になる位置を選ぶ。この強度を確認した後、水平方向の調整を行なうためにハーフスリットを RIGHT に設定し、モノクロメータのあおりを調整して強度が最大強度の半分になるようにした。受光ハーフスリットを BOTTOM にして 強度が最大強度の半分より大きくずれていないことが確認出来るまで、調整を繰り返した。

2-2-3 減衰率の決定

強度測定を行なうにあたって カウント数の大きな反射に対して用いるアテニュエータによる強度の減衰を補正するための減衰率を決定した。計数にはシンチレーションカウンター が用いられている。計数回路に 不感時間があるため、強い X 線に対しては数え落としが起こり、これを防ぐために本研究の $\text{MoK}\alpha$ 線の場合 Ni の薄板 (アテニュエータ) をカウンターの前に挿入し 回折 X 線の強度を減衰させた状態で計数している。本研究で使用した 理学電機社製四軸型単結晶自動 X 線回折計 (AFC-5) の場合 常に回折線の強度が 32766 cps 以下になるように強度測定用プログラムが組み立てられている。アテニュエータとしては 2 枚の Ni 板 を用いており、これらを組み合わせると 3 種類の減衰状態が実現出来る。このような測定方法を用いた場合 正確な減衰率を求めることが必要である。本研究では Fukamachi (1969) の提案した数え落としの補正方法に基づいて減衰率を決定した。

回折 X 線の真の計数値を N_0 、測定値を N 、アテニュエータ

が入った状態での真の計数値を n_0 、その測定値を n とする。ただし計数値はいずれも CPS 単位である。真の減衰率 R_0 と見かけの減衰率 R はそれぞれ

$$R_0 = \frac{N_0}{n_0}, \quad R = \frac{N}{n} \quad (2-4)$$

である。計数回路の不感時間を τ 秒とすると。

$$N_0 = \frac{N}{1-\tau N}, \quad n_0 = \frac{n}{1-\tau n} \quad (2-5)$$

したがって(2-4)、(2-5)より

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1-\tau N}{1-\tau n} = 1-\tau(N-n) [1+\tau n+(\tau n)^2+(\tau n)^3+\dots] \quad (2-6)$$

$\tau n \ll 1$ の条件下では(2-6)式は

$$\frac{R}{R_0} = 1-\tau(N-n) \quad (2-7)$$

となり、次のような直線関係を表わす式が得られる。

$$R = R_0 - \tau R_0 (N-n) \quad (2-8)$$

従って R を y 軸に $N-n$ を x 軸にとり、実測値をプロットして得られる直線の傾きが $-\tau R_0$ 、 y 軸の切片が R_0 である。真の減衰率 R_0 を求めるのには $N-n$ の値を変化させて減衰率 R を測定し最小二乗法計算で y 軸の切片の値を求めれば良い。ただし本研究で使用した四軸型単結晶自動X線回折計の場合電氣的に数え落としの補正を行なっているので直線の傾きから求められる τ は真の不感時間と補正值に含まれている不感時間との差である。

この方法に従って測定を5回繰り返して行ない、表2-1に示した値を得た。

2-3 3d電子のX線散乱因子

2-3-1 配位子場中のd電子の波動関数の一般的取り扱い

本研究においては遷移金属イオンに対して通常用いられている球対称原子散乱因子の代わりに原子散乱因子 f が式(2-9)に示したように二つの部分から成ると考え、3d電子の空間分布に異方向性を考慮した散乱因子を用いて解析を行なった。

$$f = f_{Ar\ core} + f_{3d} \quad (2-9)$$

ここで $f_{Ar\ core}$ は第一遷移金属の内殻電子、つまり Ar 殻の電子による原子散乱因子であり、自由原子状態に於ける値を用いる。 f_{3d} は 3d 電子による散乱因子であり、 i 番目の 3d 軌道を占める電子の散乱因子を $f_{3d,i}$ と書くと

$$f_{3d} = \sum_i C_i f_{3d,i} \quad (2-10)$$

と表わされる。ただし C_i は i 番目の 3d 軌道を占める電子数である。各 3d 軌道を占める電子に対する散乱因子 $f_{3d,i}$ に関しては、Weiss & Freeman (1959) による求め方に関する報告があり、これを基礎として具体的表現を求めた。

各軌道の波動関数を ψ とすると、散乱因子 f は (2-11) 式のように表わされる

$$f = \int \psi^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi d\tau \quad (2-11)$$

\mathbf{r} は実空間に於ける位置ベクトルを、 \mathbf{k} は逆空間に於ける散乱ベクトルを示し $|\mathbf{k}| = 4\pi \sin \theta / \lambda = k$ である。

結晶場中の原子の波動関数は、水素様原子を仮定した場合の

ハミルトニアン \mathcal{H}_0 に対する摂動と考えると求めた。水素様原子の場合、各軌道は Schrodinger の方程式

$$\mathcal{H}_0 \psi_{n\ell m} = E_n \psi_{n\ell m}$$

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (2-12)$$

の解である。ただし、 E_n は水素様原子におけるエネルギー固有値、 m は電子の質量、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、 Z は中心の有効電荷である。いま、1個の電子をもつ原子が結晶中にあるとすると、そのハミルトニアンは結晶場理論に基づく近似では

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_{\text{cryst}}(r) \quad (2-13)$$

$$V_{\text{cryst}}(r) = \sum_i \frac{Ze^2}{|R_i - r|} \quad (2-14)$$

と表わせる。ここで R_i は、着目している原子を原点にとった場合の結晶場を与えている i 番目の点電荷の位置を表わし、 r は原子核に対する電子の位置を表わす。 V_{cryst} を \mathcal{H}_0 に対する摂動と考えると (2-14) 式の形の $V_{\text{cryst}}(r)$ を原点 (原子核の位置) の周りに球関数

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2-15)$$

で展開する。ここで

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) \quad (2-16)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (2-17)$$

であり、 $P_{\ell}^m(\cos \theta)$ は ℓ 次の随伴ルジャンドル関数で

$$P_{\ell}^m(z) = \frac{(1-z^2)^{\frac{|m|}{2}}}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{|\ell-m|}}{dz^{|\ell-m|}} (z^2-1)^{\ell} \quad (2-18)$$

と定義されている。(2-15), (2-16) 式はそれぞれ $\Theta_{\ell m}(\theta)$, $\Phi_m(\varphi)$

が規格化されていることを示す因子を伴っている。

(2-14)式を (2-15), (2-16), (2-17), (2-18)式 で表わすと、次のようになる。

$$\frac{1}{|R_i - r|} = \frac{1}{a} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^k P_k(\cos \omega_i) \quad (2-19)$$

ただし、 ω_i はベクトル r と R_i の間の角である。 r と R_i の極座標 (r, θ, φ) , (a, θ_i, φ_i) を用いて $P_k(\cos \omega_i)$ を表わすと、球関数の加法定理、

$$P_k(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta, \varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) \quad (2-20)$$

を用いて、式(2-14)は電子の位置 (r, θ, φ) の関数として

$$V_{\text{crys}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k g_{km} C_m^{(k)}(\theta, \varphi) \quad (2-21)$$

ただし、

$$g_{km} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Ze^2}{a^{k+1}} \sum_i Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i), \quad (2-22)$$

$$C_m^{(k)}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{km}(\theta, \varphi) \quad (2-23)$$

であり、 $Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i)$ は $Y_{km}(\theta_i, \varphi_i)$ の共役複素数で

$$Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i) = (-1)^m Y_{k,-m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2-24)$$

である。したがって、(2-22)式は次のように書き直すことができる。

$$g_{km} = (-1)^m \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \frac{Ze^2}{a^{k+1}} \sum_i Y_{k,-m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (2-25)$$

この系の Schrödinger の方程式を

$$\mathcal{H} \psi(r) = \varepsilon \psi(r) \quad (2-26)$$

と書くこととし、 V_{crys} が水素様原子のエネルギー準位に与える変化を調べるために、(2-26)式の $\psi(r)$ を水素様原子の固有関数。

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \text{ で.}$$

$$\psi(r) = \sum_{n\ell m} a_{n\ell m} \psi_{n\ell m}(r) \quad (2-27)$$

のように展開する。式(2-27)を式(2-26)に代入し、左から $\psi_{n\ell m}^*(r)$ を掛けて積分すると、

$$\begin{aligned} \int \psi_{n\ell m}^*(r) \{ \mathcal{H}_0 + V_{\text{crys}}(r) \} \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \\ = \int \psi_{n\ell m}^*(r) \varepsilon \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \end{aligned} \quad (2-28)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_{n\ell m}(r) = \varepsilon_n \psi_{n\ell m}(r) \text{ より.}$$

$$\begin{aligned} \int \psi_{n\ell m}^*(r) \varepsilon_n \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \\ + \int \psi_{n\ell m}^*(r) V_{\text{crys}}(r) \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \\ = \int \psi_{n\ell m}^*(r) \varepsilon \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \end{aligned} \quad (2-29)$$

従って

$$\begin{aligned} \varepsilon_n a_{n\ell m} + \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \int \psi_{n\ell m}^*(r) V_{\text{crys}}(r) \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau = \varepsilon a_{n\ell m} \\ (\varepsilon_n - \varepsilon) a_{n\ell m} + \sum_{n'\ell'm'} a_{n'\ell'm'} \int \psi_{n\ell m}^*(r) V_{\text{crys}}(r) \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau = 0 \end{aligned} \quad (2-30)$$

となる。 V_{crys} は $C_m^{(\ell)}(\theta, \varphi)$ の線形結合であり、 $\psi_{n\ell m}(r) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ 、 $d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ であるから、

$$\int \psi_{n\ell m}^*(r) V_{\text{crys}}(r) \psi_{n'\ell'm'}(r) d\tau \equiv \langle n\ell m | V_{\text{crys}} | n'\ell'm' \rangle \quad (2-31)$$

の計算を行なうためには

$$\int Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) C_m^{(\ell)}(\theta, \varphi) Y_{\ell'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \equiv \langle \ell'm' | C_m^{(\ell)} | \ell''m'' \rangle \quad (2-32)$$

の積分計算が必要である。 $m = m' - m''$ のときのみ $\langle l'm' | C_m^{(k)} | l''m'' \rangle$ は零でない値をとるから、これを

$$\langle lm | C_{m-m'}^{(k)} | l'm' \rangle = C^k(lm, l'm') \quad (2-33)$$

と表わし、Condon - Shortley の表としてその値が与えられている。

$C^k(lm, l'm')$ は、重要な性質として

$$k + l + l' = \text{偶数}, \quad (2-34)$$

$$|l - l'| \leq k \leq l + l' \quad (2-35)$$

のときのみ零でない値をとる。また、式(2-33)から次の式が成り立つ。

$$C^k(lm, l'm') = (-1)^{m-m'} C^k(l'm', lm). \quad (2-36)$$

2-3-2 C_3 結晶場に於ける d 電子の波動関数の 具体的取り扱い

実際に本研究で用いた結晶について、 V_{crys} を計算しエネルギー固有値及び波動関数を次のように求めた。 Co^{2+} または Fe^{2+} イオンの置かれている席対称は C_3 で、その周りの八面体を構成している6個の O^{2-} イオン、3回軸上の最近接の Ti^{4+} イオン、そして酸素八面体の稜を共有して隣接する3個の Co^{2+} または Fe^{2+} イオンの位置に点電荷を仮定して 図2-6 に示したように極座標をとった。図2-6(b) は z 軸方向から見たそれぞれの点電荷の位置を示したもので、 Ti^{4+} は原点より上にある。

(2-15), (2-16), (2-17), (2-18), (2-25) より、 $q_{k,m}$ を $m=0$ の場合と $m \neq 0$ の場合に分けて求めた。

$$g_{k,0} = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \left[3 \left\{ \frac{ze^2}{a_1^{k+1}} \Theta_{k0}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^{k+1}} \Theta_{k0}(\theta_2) + \frac{z^{**}e^2}{a_4^{k+1}} \Theta_{k0}(\theta_4) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^{k+1}} \Theta_{k0}(0) \right] \quad (2-37)$$

$$g_{k,m} = (-1)^m \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \left[\frac{ze^2}{a_1^{k+1}} \Theta_{k-m}(\theta_1) \left\{ 1 + e^{-im\frac{2}{3}\pi} + e^{im\frac{2}{3}\pi} \right\} + \frac{ze^2}{a_2^{k+1}} \Theta_{k-m}(\theta_2) \left\{ e^{-im\delta} (1 + e^{-im\frac{2}{3}\pi} + e^{im\frac{2}{3}\pi}) \right\} + \frac{z^{**}e^2}{a_4^{k+1}} \Theta_{k-m}(\theta_4) \left\{ e^{-im\gamma} (1 + e^{-im\frac{2}{3}\pi} + e^{im\frac{2}{3}\pi}) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^{k+1}} \Theta_{k-m}(0) \cdot e^{-im\varphi} \right] \quad (2-38)$$

ただし、 $\Theta_{k-m}(0)$ は、 $m \neq 0$ のとき常に零であるから、(2-38)式において

$$\frac{z^*e^2}{a_3^{k+1}} \Theta_{k-m}(0) \cdot e^{-im\varphi} = 0$$

また、 m が零または3の倍数以外のとき

$$1 + e^{-im\frac{2}{3}\pi} + e^{im\frac{2}{3}\pi}$$

$$= 1 + \cos\frac{2}{3}m\pi - i\sin\frac{2}{3}m\pi + \cos\frac{2}{3}m\pi + i\sin\frac{2}{3}m\pi = 0 \quad (2-39)$$

であり、 $g_{k,m}$ は m が零または3の倍数以外のときは常に零であることが明らかである。また、(2-34)式より3d軌道についてのみ考える場合には、 l が偶数の場合だけ $C^l(lm, l'm')$ が値をもつ。(2-35)式より $0 \leq l \leq 4$ であるから、以下のように V_{crys} を求めることが出来る。 $\Theta_{lm}(\theta)$ は l, m の値に従って表2-2に示したような関数形をもつ。(2-21)式より V_{crys} を求めるのに

各危についてまず考える。

$$\begin{aligned}
 r^4 \rho_{4,-3} C_{-3}^4(\theta, \varphi) &= -r^4 \sqrt{\frac{2}{9}} \left[\frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,3}(\theta_1) \{1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i}\} \right. \\
 &\quad + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,3}(\theta_2) \{e^{3\delta i} (1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i})\} \\
 &\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,3}(\theta_4) \{e^{3\pi i} (1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i})\} \right] C_{-3}^4(\theta, \varphi) \\
 &= -r^4 \sqrt{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,3}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,3}(\theta_2) \cdot e^{3\delta i} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,3}(\theta_4) \cdot e^{3\pi i} \right\} C_{-3}^4(\theta, \varphi) \quad (2-40)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r^4 \rho_{4,0} C_0^4(\theta, \varphi) &= r^4 \sqrt{\frac{2}{9}} \left[3 \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,0}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,0}(\theta_2) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,0}(\theta_4) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \Theta_{4,0}(0) \right] C_0^4(\theta, \varphi) \\
 &= r^4 \left[\sqrt{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,0}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,0}(\theta_2) + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,0}(\theta_4) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right] C_0^4(\theta, \varphi) \quad (2-41)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r^4 \rho_{4,3} C_3^4(\theta, \varphi) &= -r^4 \sqrt{\frac{2}{9}} \left[\frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,-3}(\theta_1) \{1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i}\} \right. \\
 &\quad + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,-3}(\theta_2) \{e^{-3\delta i} (1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i})\} \\
 &\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,-3}(\theta_4) \{e^{-3\pi i} (1 + e^{2\pi i} + e^{-2\pi i})\} \right] C_3^4(\theta, \varphi) \\
 &= -r^4 \sqrt{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} \Theta_{4,-3}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^5} \Theta_{4,-3}(\theta_2) \cdot e^{-3\delta i} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \Theta_{4,-3}(\theta_4) \cdot e^{-3\pi i} \right\} C_3^4(\theta, \varphi) \quad (2-42)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r^2 q_{2,0} C_0^2(\theta, \varphi) &= r^2 \sqrt{\frac{2}{5}} \left[3 \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} \Theta_{2,0}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^3} \Theta_{2,0}(\theta_2) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} \Theta_{2,0}(\theta_4) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \Theta_{2,0}(0) \right] C_0^2(\theta, \varphi) \\
&= r^2 \left[3 \sqrt{\frac{2}{5}} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} \Theta_{2,0}(\theta_1) + \frac{ze^2}{a_2^3} \Theta_{2,0}(\theta_2) + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} \Theta_{2,0}(\theta_4) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] C_0^2(\theta, \varphi) \tag{2-43}
\end{aligned}$$

したがって V_{crys} は

$$\begin{aligned}
V_{\text{crys}}(r, \theta, \varphi) &= r^4 \frac{3\sqrt{35}}{4} \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^5} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cdot e^{3\delta i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot e^{3\gamma i} \right) C_3^4(\theta, \varphi) \\
&+ r^4 \left[\frac{3}{8} \frac{ze^2}{a_1^5} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \\
&\quad + \frac{ze^2}{a_2^5} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \\
&\quad + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \\
&\quad \left. + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right] C_0^4(\theta, \varphi) \\
&- r^4 \frac{3\sqrt{35}}{4} \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^5} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cdot e^{-3\delta i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot e^{-3\gamma i} \right) C_3^4(\theta, \varphi) \\
&+ r^2 \left[\frac{3}{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right\} \right] C_0^2(\theta, \varphi) \tag{2-44}
\end{aligned}$$

このようにして得た V_{crys} を用いて各 $\langle nlm | V_{\text{crys}} | n'l'm' \rangle$ を求めた。
 $\langle nlm | V_{\text{crys}} | n'l'm' \rangle$ が零以外の値をもつのは、 $m-m'$ が零
 または3の倍数のときのみであるから、次に示す九つの要素について
 $\langle nlm | V_{\text{crys}} | n'l'm' \rangle$ を求めた。 $\bar{r}^4 = \int |R_{3d}(r)|^2 r^4 r^2 dr$ とすると、

$$\begin{aligned}
 \langle 322 | V_{\text{crys}} | 322 \rangle &= \int d\tau \psi_{322}^*(\mathbf{r}) V_{\text{crys}} \psi_{322}(\mathbf{r}) \\
 &= \bar{r}^4 \cdot \frac{1}{21} \left[\frac{3}{8} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
 &\quad + \frac{ze^2}{a_2^5} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \\
 &\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right] \\
 &\quad + \bar{r}^2 \cdot \left(-\frac{2}{7}\right) \left[\frac{3}{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \\
 &= \bar{r}^4 \left[\frac{1}{56} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
 &\quad + \frac{ze^2}{a_2^5} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \\
 &\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right. \\
 &\quad \left. - \bar{r}^2 \left[\frac{3}{7} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) \right\} + \frac{2}{7} \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \right] \quad , \quad (2-45)
 \end{aligned}$$

$$\langle 32-1 | V_{\text{crys}} | 322 \rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= \bar{r}^4 \frac{3\sqrt{35}}{4} \cdot \frac{\sqrt{35}}{21} \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cdot \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^5} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cdot e^{3\phi_2} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot e^{3\phi_4} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \bar{r}^4 \cdot \frac{5}{4} \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cdot \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^5} \sin^3 \theta_2 \cdot \cos \theta_2 \cdot \cos 3\delta \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cdot \cos \theta_4 \cdot \cos 3\gamma \right) \\
&\quad + \bar{r}^4 \cdot \frac{5}{4} \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cdot \cos \theta_1 \cdot \sin 3\delta + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cdot \cos \theta_4 \cdot \cos 3\gamma \right) i
\end{aligned} \tag{2-46}$$

< 321 | V_{cryst} | 321 >

$$\begin{aligned}
&= \bar{r}^4 \left(-\frac{4}{21} \right) \left[\frac{3}{8} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{ze^2}{a_2^5} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right] \\
&\quad + \bar{r}^2 \cdot \frac{1}{7} \left[\frac{3}{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \\
&= -\bar{r}^4 \left[\frac{1}{14} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^5} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{ze^2}{a_2^5} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{4}{21} \frac{z^*e^2}{a_3^5} \right] \\
&\quad + \bar{r}^2 \left[\frac{3}{14} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) + \frac{1}{7} \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right\} \right] \tag{2-47}
\end{aligned}$$

< 32-2 | V_{cryst} | 321 >

$$\begin{aligned}
&= \bar{r}^4 \frac{3\sqrt{35}}{4} \left(-\frac{\sqrt{35}}{2} \right) \left(\frac{ze^2}{a_1^5} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^5} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cdot e^{3\delta i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^{**}e^2}{a_4^5} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot e^{3\gamma i} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\bar{r}^4 \cdot \frac{5}{7} \left(\frac{ze^2}{a_1^3} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 + \frac{ze^2}{a_2^3} \sin^3 \theta_2 \cos \theta_2 \cdot \cos 3\delta \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot \cos 3\gamma \right) \\
&\quad - \bar{r}^4 \cdot \frac{5}{4} \left(\frac{ze^2}{a_1^3} \sin^3 \theta_1 \cos \theta_1 \cdot \sin 3\delta \right. \\
&\quad \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} \sin^3 \theta_4 \cos \theta_4 \cdot \sin 3\gamma \right) i \\
&= -\langle 32-1 | V_{crys} | 322 \rangle \quad (2-48)
\end{aligned}$$

$$\langle 320 | V_{crys} | 320 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \bar{r}^4 \cdot \frac{6}{21} \left[\frac{3}{8} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{ze^2}{a_2^3} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \\
&\quad + \bar{r}^2 \cdot \frac{2}{7} \left[\frac{3}{2} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \\
&= \bar{r}^4 \left[\frac{3}{28} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (35 \cos^4 \theta_1 - 30 \cos^2 \theta_1 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{ze^2}{a_2^3} (35 \cos^4 \theta_2 - 30 \cos^2 \theta_2 + 3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} (35 \cos^4 \theta_4 - 30 \cos^2 \theta_4 + 3) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \\
&\quad + \bar{r}^2 \left[\frac{3}{7} \left\{ \frac{ze^2}{a_1^3} (3 \cos^2 \theta_1 - 1) + \frac{ze^2}{a_2^3} (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{z^*e^2}{a_4^3} (3 \cos^2 \theta_4 - 1) \right\} + \frac{z^*e^2}{a_3^3} \right] \quad (2-49)
\end{aligned}$$

$$\langle 32-1 | \psi_{\text{cryst}} | 32-1 \rangle = \langle 321 | \psi_{\text{cryst}} | 321 \rangle \quad (2-50)$$

$$\langle 32-2 | \psi_{\text{cryst}} | 32-2 \rangle = \langle 322 | \psi_{\text{cryst}} | 322 \rangle \quad (2-51)$$

$$\langle 322 | \psi_{\text{cryst}} | 32-1 \rangle = \langle 32-1 | \psi_{\text{cryst}} | 322 \rangle^* \quad (2-52)$$

$$\langle 321 | \psi_{\text{cryst}} | 32-2 \rangle = -\langle 32-1 | \psi_{\text{cryst}} | 322 \rangle^* \quad (2-53)$$

(2-45) ~ (2-49)式の実際の値は数値積分によって求める。これら要素とする行列式を解いて固有値を求めることにより、 a_{32m} の値を得ることができる。

$$\text{対角項について } \langle 32m | \psi_{\text{cryst}} | 32m \rangle \equiv C_{mm}$$

$$\text{非対角項である } \langle 32-1 | \psi_{\text{cryst}} | 322 \rangle \equiv b$$

とおくと、

$$\begin{pmatrix} C_{22}-\varepsilon & 0 & 0 & b^* & 0 \\ 0 & C_{11}-\varepsilon & 0 & 0 & -b^* \\ 0 & 0 & C_{00}-\varepsilon & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & C_{11}-\varepsilon & 0 \\ 0 & -b & 0 & 0 & C_{22}-\varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ a_1 \\ a_0 \\ a_{-1} \\ a_{-2} \end{pmatrix} = 0 \quad (2-54)$$

$$\left. \begin{cases} (C_{22}-\varepsilon)a_2 + b^*a_{-1} = 0 \\ b a_2 + (C_{11}-\varepsilon)a_{-1} = 0 \end{cases} \right\} \quad (2-55)$$

$$\left. \begin{cases} (C_{11}-\varepsilon)a_1 - b^*a_{-2} = 0 \\ -b a_1 + (C_{22}-\varepsilon)a_{-2} = 0 \end{cases} \right\} \quad (2-56)$$

(2-55)より

$$(C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)a_2 + b^*(C_{11}-\varepsilon)a_{-1} = 0$$

$$bb^* a_2 + b^*(C_{11}-\varepsilon)a_{-1} = 0$$

$$\{(C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)-bb^*\} a_2 = 0$$

$$a_2 = \text{不定}$$

同様に

$$\{(C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)-bb^*\} a_{-1} = 0$$

$$a_{-1} = \text{不定}$$

(2-56)より、

$$b(C_{11}-\varepsilon)a_1 - bb^* a_{-2} = 0$$

$$-b(C_{11}-\varepsilon)a_1 + (C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)a_{-2} = 0$$

$$\{(C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)-bb^*\} a_{-2} = 0$$

$$a_{-2} = \text{不定}$$

同様に

$$\{(C_{11}-\varepsilon)(C_{22}-\varepsilon)-bb^*\} a_1 = 0$$

$$a_1 = \text{不定}$$

また、 $(C_{00}-\varepsilon)a_0 = 0$

$$a_0 = \text{不定}$$

$$a_2 = 1 \text{ とすると } a_{-1} = -\frac{C_{22}-\varepsilon}{b^*} \quad \text{または} \quad a_{-1} = -\frac{b}{C_{11}-\varepsilon} \quad (2-57)$$

$$a_{-2} = 1 \text{ とすると } a_1 = \frac{b^*}{C_{11}-\varepsilon} \quad \text{または} \quad a_1 = \frac{C_{22}-\varepsilon}{b} \quad (2-58)$$

$$a_0 = 1$$

$(C_{22}-\varepsilon)(C_{11}-\varepsilon)-bb^*=0$ あるいは $C_{00}-\varepsilon=0$ を満足する ε は三つあり、それぞれの値は数値積分によって求めることができる。前式は二重縮重の ε 値であり、この二つの固有値を各々(2-57)、(2-58)式に代入して、合計五つの波動関数が得られた。これらの波動関数を規格化すると次のようになる。

$$e(t_{2g}) : \left\{ \begin{array}{l} A \psi_{322} + B \psi_{32-1} \\ A \psi_{32-2} - B^* \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (2-59)$$

$$e(e_g) : \left\{ \begin{array}{l} A' \psi_{322} - B' \psi_{32-1} \\ A' \psi_{32-2} + B'^* \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (2-60)$$

$$a : 0$$

ただし ψ_{32m} は水素様原子の波動関数である。

2-3-3 C_3 結晶場に於ける波動関数から求めた

非球対称軌道散乱因子

非球対称軌道散乱因子は、波動関数から次のように求められる。(2-11)式はベッセル関数を用いて(2-61)式のように展開できる (Weiss & Freeman, 1959)。

$$f_{ij} = \sum_n \sqrt{4\pi} i^n \sqrt{2n+1} C^n(l_i m_i, l_j m_j) \langle j_n \rangle_{ij} \times \Theta_n^{m_i - m_j}(\cos \theta) \Phi_{m_i - m_j}(\varphi) \quad (2-61)$$

ここで $\langle j_n \rangle$ は n 次のベッセル関数を示している。 $\psi_{32m} \equiv d_m$ とすると、

$$\begin{aligned} f\{e(t_{2g})\} &= \int (A d_2 + B d_{-1})^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) (A d_2 + B d_{-1}) d\tau \\ &= A^* A \int d_2^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_2 d\tau \\ &\quad + B^* A \int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_2 d\tau \\ &\quad + A^* B \int d_2^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_{-1} d\tau \\ &\quad + B^* B \int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d_{-1} d\tau \end{aligned} \quad (2-62)$$

さらに (2-62) 式は 次のように展開出来る。

$$\int d_2^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_2 d\tau = \langle \hat{j}_0 \rangle + \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \hat{j}_2 \rangle \\ + \frac{3}{36} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \hat{j}_4 \rangle$$

$$\int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_{-1} d\tau = \frac{15}{4} \sin^3 \theta \cos \theta \exp(-3i\varphi)$$

$$\int d_2^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_{-1} d\tau = \frac{15}{4} \sin^3 \theta \cos \theta \exp(3i\varphi)$$

$$\int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_{-1} d\tau = \langle \hat{j}_0 \rangle - \frac{5}{14} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ - \frac{3}{14} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \hat{j}_4 \rangle$$

$$f[e(t_{2g})] = A^2 \langle \hat{j}_0 \rangle + A^2 \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \hat{j}_2 \rangle \\ + A^2 \frac{3}{56} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \hat{j}_4 \rangle \\ + B^* A \frac{15}{4} \sin^3 \theta \cos \theta \exp(-3i\varphi) \langle \hat{j}_4 \rangle \\ + B A \frac{15}{4} \sin^3 \theta \cos \theta \exp(3i\varphi) \langle \hat{j}_4 \rangle \\ + B^* B \langle \hat{j}_0 \rangle - B^* B \frac{5}{14} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \hat{j}_2 \rangle \\ - B^* B \frac{3}{14} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \hat{j}_4 \rangle \quad (2-63)$$

ここで $B = B_r + i B_z$ とすると、

$$f[e(t_{2g})] = \langle \hat{j}_0 \rangle + \left(\frac{5}{7} A^2 - \frac{5}{14} B^* B \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \hat{j}_2 \rangle \\ + \left(\frac{3}{56} A^2 - \frac{3}{14} B^* B \right) (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \hat{j}_4 \rangle \\ + \frac{15}{2} A (B_r \cos 3\varphi - B_z \sin 3\varphi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle \hat{j}_4 \rangle \quad (2-64)$$

$f[e(t_{2g})]$ は $\int (A d_{-2} - B^* d_1) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (A d_{-2} - B^* d_1) d\tau$ から
同一の式を得る。

$$\begin{aligned}
f\{e(e_g)\} &= \int (A'd_2 - B'd_{-1})^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (A'd_2 - B'd_{-1}) d\tau \\
&= A'^*A' \int d_2^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_2 d\tau \\
&\quad - B'^*A' \int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_2 d\tau \\
&\quad - A'^*B' \int d_2^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_{-1} d\tau \\
&\quad + B'^*B' \int d_{-1}^* \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_{-1} d\tau \quad (2-65)
\end{aligned}$$

やはり $B' = B_r' + i B_i'$ とすると

$$\begin{aligned}
f\{e(e_g)\} &= \langle \bar{j}_0 \rangle + \left(\frac{5}{7} A^2 - \frac{5}{14} B^*B \right) (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \bar{j}_2 \rangle \\
&\quad + \left(\frac{3}{56} A^2 - \frac{3}{14} B^*B \right) (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \bar{j}_4 \rangle \\
&\quad - \frac{15}{2} A' (B_r' \cos 3\varphi - B_i' \sin 3\varphi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle \bar{j}_4 \rangle \quad (2-66)
\end{aligned}$$

となり、同様の式が $\int (A'd_{-2} + B'^*d_1) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) (A'd_{-2} + B'^*d_1) d\tau$ からも得られる。また、

$$f(a) = \int d_0 \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d_0 d\tau \quad (2-67)$$

であるから

$$\begin{aligned}
f(a) &= \langle \bar{j}_0 \rangle - \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
&\quad + \frac{9}{28} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \bar{j}_4 \rangle \quad (2-68)
\end{aligned}$$

(2-64), (2-66), (2-68) 式が本研究で用いた C_3 結晶場に於ける第一遷移金属イオンの非球対称軌道散乱因子である。

2-4 非調和熱振動の解析法

式(1-2)で示した温度因子 $T_j(Q)$ は各原子が非調和項を含んだ有効一価ポテンシャル V_j の場に置かれ、そこで独立に振動しているものとみなす *Einstein* 模型を仮定すると

$$T_j(Q) = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-V_j/k_B T] \exp(iQ \cdot u) du_1 du_2 du_3}{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-V_j/k_B T] du_1 du_2 du_3} \quad (2-68)$$

と表わせる。有効一価ポテンシャルは調和項と非調和項に分けて、

$$V_j = V_h + V_a$$

と表わせる。*Willis* はポテンシャルエネルギー V_j を、原子の平衡位置を原点にとり、原子の熱振動に基く変位 u_j の直交成分 u_1, u_2, u_3 で *Taylor* 級数展開し、式(2-65)に基いて立方対称場中の原子に対する温度因子を求めた。*Tanaka & Marumo (1983)* はあらゆる対称場にある原子に適応できる温度因子の表現を求めるため、*Willis* の方法を更に一般化した。*Tanaka & Marumo* は、調和項から成る熱振動楕円体の主軸の方向と平行に基準の直交座標をとっている。この座標に基く熱振動パラメータは格子系に基く他のパラメータと同時に精密化できる。

結晶内である原子が他の原子と独立に振動していると仮定するとポテンシャル V は平衡位置からの変位ベクトル u の成分 u_1, u_2, u_3 を用いて次のように表わされる。尚し、 u_1, u_2, u_3 は直交座標で熱振動楕円体の主軸方向と平衡に定義されているものとする。

$$\begin{aligned} V(u) = & V_0 + \frac{1}{2} \sum_i b_i u_i^2 + \sum_i \sum_j C_{ijj} u_i u_j^2 + C_{123} u_1 u_2 u_3 \\ & + \sum_i \sum_j \delta_{ijj} u_i^2 u_j^2 + \sum_i \sum_j \delta_{ijj} u_i^3 u_j + \sum_i \sum_j \sum_k \delta_{ijjk} u_i^2 u_j^2 u_k \\ & + (\text{higher terms}) \quad (2-69) \end{aligned}$$

本研究で用いた結晶中の金属の点対称は C_3 であるから 5 次以上の非調和項を無視すると、次のようなポテンシャルが得られる。

$$\begin{aligned}
 V(U) = & V_0 + \frac{1}{2} \{ b_1 (u_1^2 + u_2^2) + b_3 u_3^2 \} \\
 & + C_{111} (u_1^3 - 3u_1 u_2^2) + C_{222} (u_2^3 - 3u_1^2 u_2) \\
 & + C_{333} u_3^3 + C_{311} (u_1^2 u_3 - u_2^2 u_3) \\
 & + g_{1111} (u_1^4 + u_1^2 u_2^2 + u_2^4) + g_{3333} u_3^4 \\
 & + g_{1133} (u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2) \\
 & + g_{1131} (u_1^3 u_3 - 3u_1 u_2^2 u_3) \\
 & + g_{2223} (u_2^3 u_3 - 3u_1^2 u_2 u_3)
 \end{aligned} \tag{2-70}$$

これらの独立な四つの C_{ijkl} と五つの g_{ijkl} を $\sum_{j=1}^m \omega_j (|F_{0j}| - |F_{cj}|)^2$ を最小化する最小二乗法によって求める。

表 2 - 1 減衰率とその標準偏差

アテニューエータ	減衰率	標準偏差
1	1.824	0.0002
2	3.420	0.0001
1および2	6.236	0.0004

表 2-2 $\theta(\theta)$ の関数形 ($1 \leq l$)

$l=0$	$l=1$	$l=2$
$\theta_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\theta_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \cos\theta$ $\theta_{1\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$	$\theta_{20} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}} (3\cos^2\theta - 1)$ $\theta_{2\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta$ $\theta_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$
	$l=3$	$l=4$
$\theta_{30} = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} (2\cos^3\theta - 3\sin^2\theta \cos\theta)$ $\theta_{3\pm 1} = \mp \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1)$ $\theta_{3\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2\theta \cos\theta$ $\theta_{3\pm 3} = \mp \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2}} \sin^3\theta$	$\theta_{40} = \frac{3}{8\sqrt{2}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$ $\theta_{4\pm 1} = \mp \frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} \sin\theta \cos\theta (7\cos^2\theta - 3)$ $\theta_{4\pm 2} = \frac{3\sqrt{5}}{8} \sin^2\theta (7\cos^2\theta - 1)$ $\theta_{4\pm 3} = \mp \frac{3\sqrt{35}}{4\sqrt{2}} \sin^3\theta \cos\theta$ $\theta_{4\pm 4} = \frac{3\sqrt{35}}{16} \sin^4\theta$	

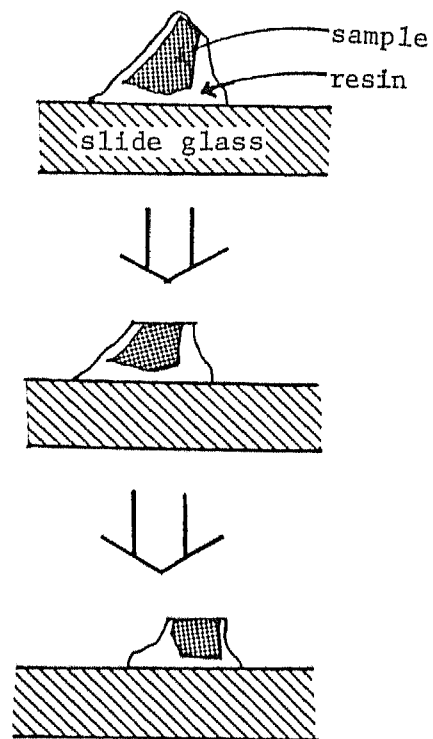


図2—1 結晶を樹脂でスライドガラス上に固定して
研磨する方法

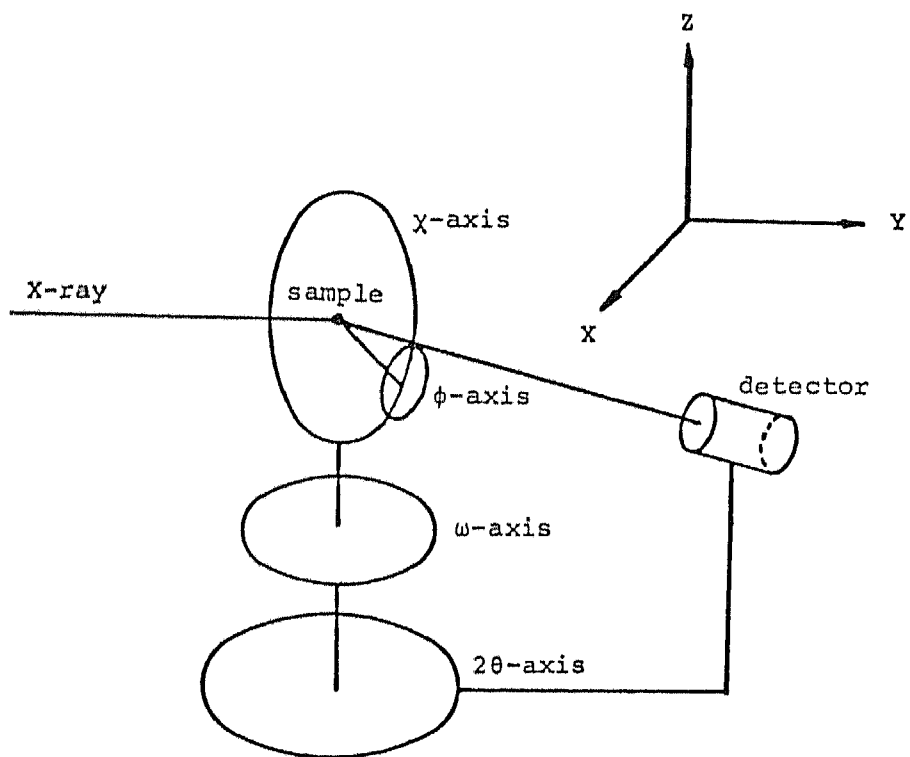


図 2—2 四軸型単結晶自動X線回折計のゴニオメータの軸構成

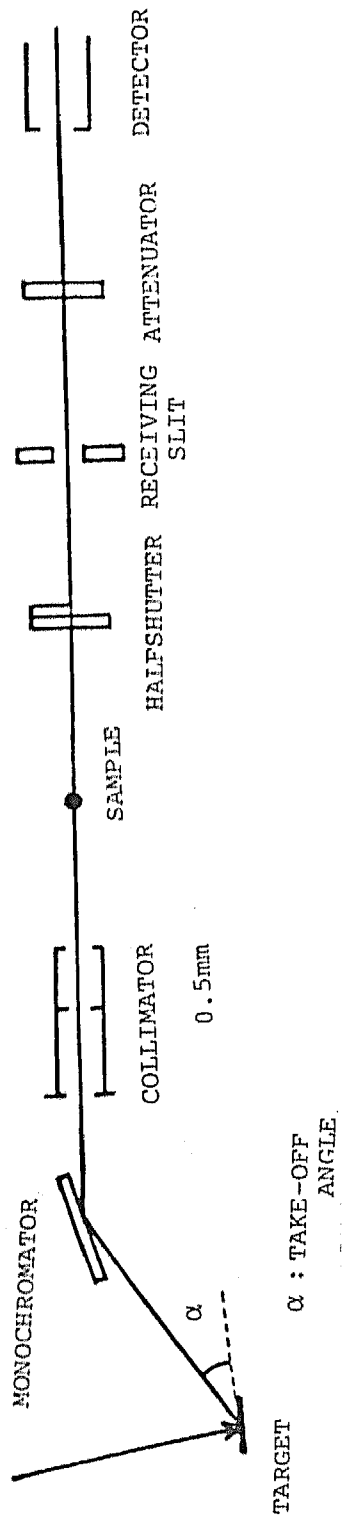


図 2—3 光学計の概略図

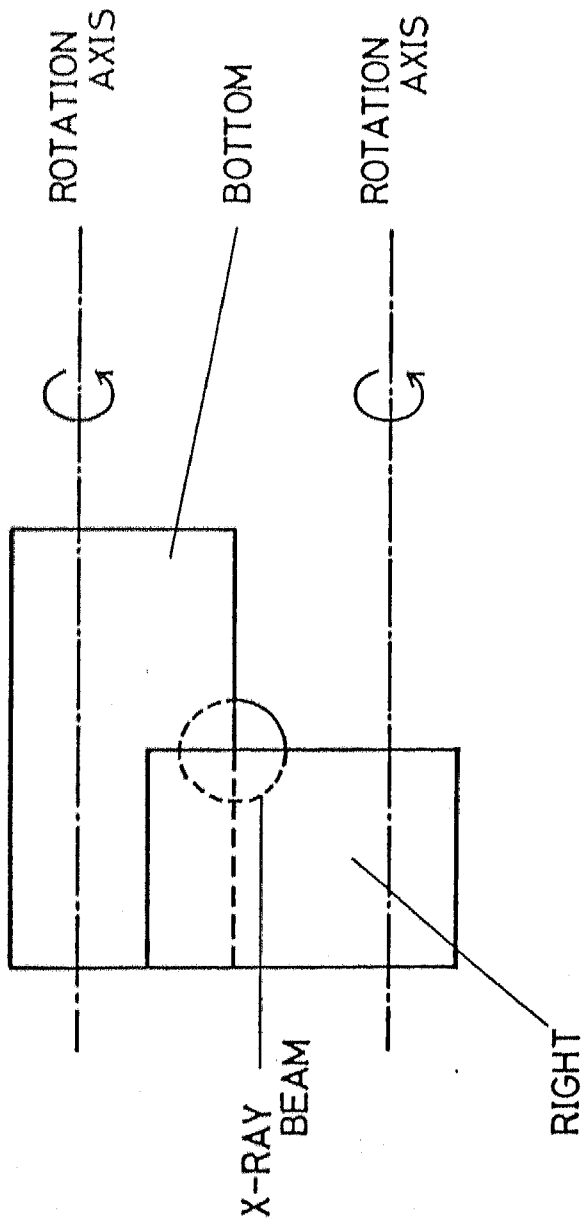


図2-4 受光スリット部

この部分は ハーフスリット (内蔵) と受光スリット (挿入式) から成り立っている。ハーフスリットはRIGHT, BOTTOM の2種類により成り立っている。

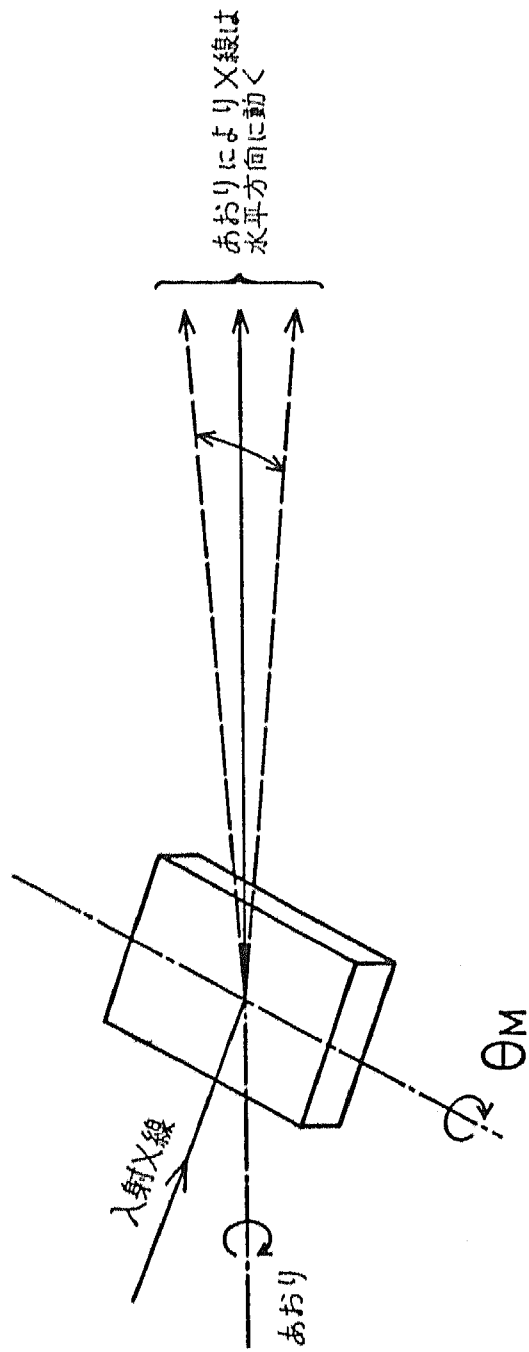
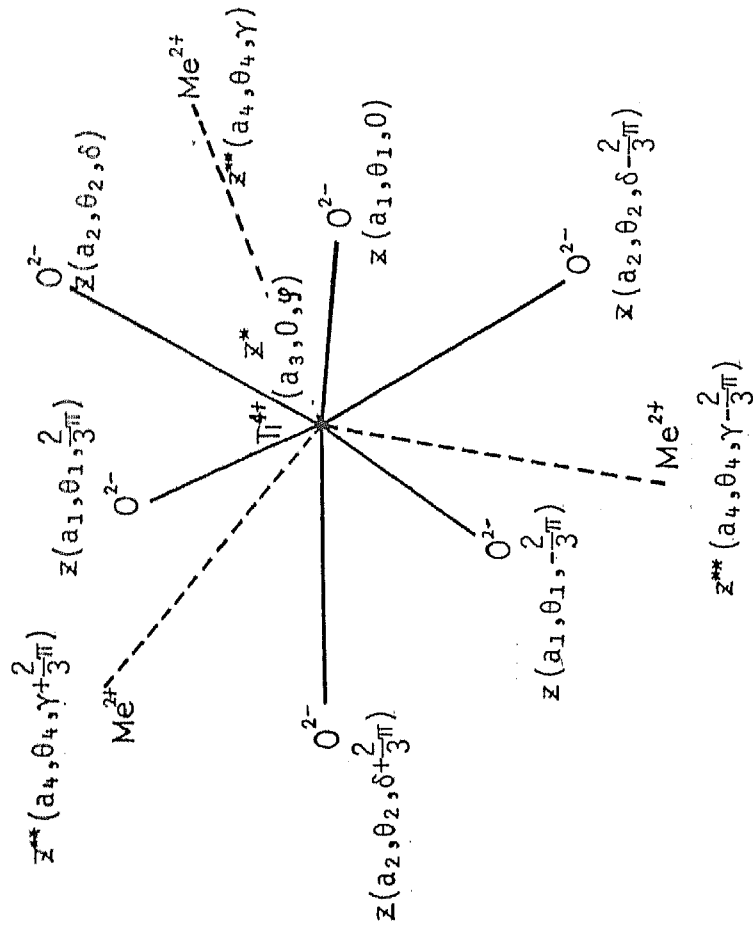
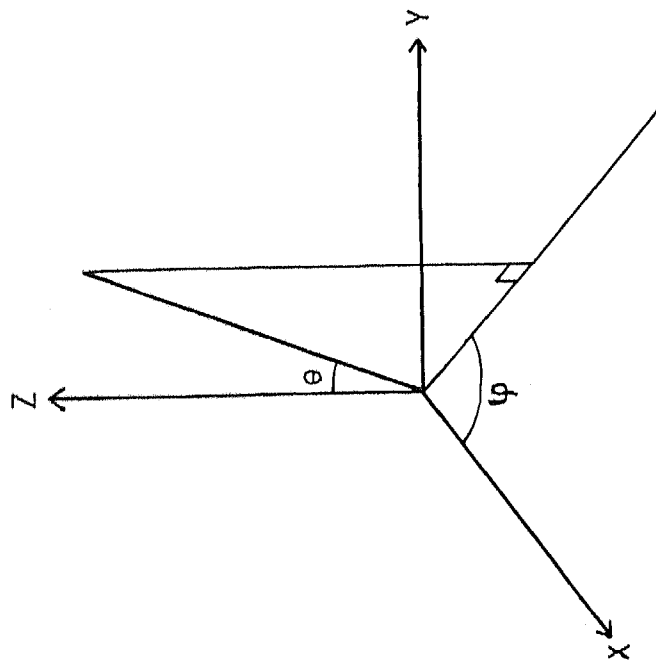


図2—5 モノクロメーター一部



(a)

(b)

図2-6 (a) 極座表 (b) 量子化軸Zを3回軸方向にとった場合の C_3 結晶場に於ける点電荷の座標

第 3 章 チタン酸コバルトの単結晶 X 線構造解析

3-1 緒言

本研究では、Takei, Hosoya & Kojima (1982) によって、フローティング・ゾーン法で合成された大型単結の一部を切り出して用いた。加熱源として、1.5 kW の W-I ランプ 2 個を用いた赤外線集中加熱式単結晶育成装置 (図 3-1) を用い、この時生ずる熔融層を上部にある焼結体原料棒と下部にある種子結晶との間の表面張力で支え、この状態の熔融層を徐々に上方に動かすことによって育成したものである。Takei 等の方法を述べると以下のようになる。

酸化コバルト $[\text{CoO}]$ (和光純薬社製) と二酸化チタン $[\text{TiO}_2]$ (メルク社製) を出発物質とし、これらの等モル混合物をまず、 CO_2 - N_2 ガス ($\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1 \sim 2$) を流しながら焼結し、およそ 10 mm の直径で長さ 80 mm の棒状に静水圧成型する。この棒を CO_2 - N_2 ガス ($\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1 \sim 2$) 中で焼成して焼結棒とする。また、多結晶焼結棒を用いて結晶育成を行ない、得られた結晶塊の中から比較的大きな単結晶を取り出して、 $[10\bar{1}0]$ を成長軸に方位切断し、種子結晶として用いる。結晶の育成速度は 3.0 mm/時である。また、種子結晶と焼結棒をそれぞれ反対の方向へ、30 r.p.m で回転させた。合成された大型結晶は、およそ直径が 6 mm、長さが 50 ~ 70 mm であった。この大型結晶のうち中心部に近いところから一部分を取り出して X 線回折強度測定用試料とした。

3-2 実験

前述の試料単結晶が入射X線中に充ち、各反射が同一条件の入射X線の下で強度測定されるように、結晶を直径0.16 mmの球状に整形した(2章2節)。ワイセンベルグ写真を撮って結晶がイルメナイト型であることを確認した後、結晶を直径約0.06 mmのガラス棒にエポキシ系接着剤で固定し、理学電機社製四軸型自動X線回折計(AFC-5)に取り付けた。まず、 $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用いて 72° 以上の 2θ の値26個を用いて最小二乗法により格子定数を決定した。表3-1に結晶学的データを示す。

強度データは $\text{MoK}\alpha$ 線を用い 2θ が 130° 以内の、逆格子空間の $1/4$ の範囲にある反射を測定した。反射強度を30個測定する毎に標準反射の測定を行ない、入射X線の強度が一定であること、結晶がずれていないこと、を確認した。また、異方性消衰効果を補正する目的で、低角の強度の大きな反射についてのみ、全空間にわたり強度測定を行なった。測定条件をまとめ表3-2に示す。

Lorentz因子及び偏光因子に対する補正を施した後、吸収効果に対する補正を、International Tables for X-ray Crystallography (1967)中に記載されている吸収補正係数 A^* を用いて行なった。消衰効果の補正を行なうのに必要となる平均通過距離 $T = (dA^*/d\mu)/A^*$ をそれぞれの反射についてあらかじめ計算しておいた。ここで μ は線吸収係数であり、 $dA^*/d\mu$ は数値微分によって求められる。構造因子の絶対値 $|F|$ が計数の統計誤差に基づいて計算した標準偏差 $\sigma(|F|)$ の4倍以下の弱い反射はデータセット

から消去し、以下の計算には用いなかった。

3-3 電子密度分布解析

二段階に分けて解析を行なった。まず、原子散乱因子として球対称原子散乱因子を用い、熱振動は調和振動のみを仮定した通常の方法で構造精密化を行なった。Co²⁺イオンは3d電子7個を持っており、球対称原子散乱因子を用いることは5個の3d軌道にそれぞれ7/5個ずつ電子が入っているとみなしたことになる。続いてCo²⁺イオンの3d電子に、Co²⁺イオンの置かれている結晶場を仮定して求めた非球対称軌道散乱因子を用いた構造精密化を行なった。金属イオンの熱振動に非調和性も考慮して、最終的な解析とした。

a) 球対称原子散乱因子を用いた構造の精密化

出発モデルとして理想的なイルメナイト型構造であることを仮定し、Shirane, Pickart & Ishikawa (1958) が与えたFeTiO₃の原子座標から出発して、最小二乗法による構造の精密化を行なった。Co²⁺及びTi⁴⁺イオンの原子散乱因子ならびに異常分散項は、International Tables for X-ray Crystallography (1974) から引用した。O²⁻イオンについては、Tokonami (1965) による値を用いた。構造精密化の計算は、Becker & Coppens (1974 a, 1974 b, 1975) による異方性消衰効果による補正の機能をもつプログラム LINEX を一部改訂したプログラムを

用いて行なった。結晶中のモザイクの広がりがかウス分布をしていると仮定し、タイプII (Zachariasen, 1963, 1967; Coppens & Hamilton, 1970) の異方性消衰効果の補正を行なったところ、信頼度因子 $R (= \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|)$ 及び $R_w (= [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2})$ の値はそれぞれ、0.0138, 0.0160 となった。一方、タイプIの消衰効果を仮定して構造の精密化を試みたところ計算は収束せず、 R 及び R_w 値は 0.0170 及び 0.0198 より小さくならなかった。そこで、タイプIIの異方性消衰効果を仮定して得た結果を、より正しい近以として採択した。

構造精密化の後、等価な反射を平均して差フーリエ合成を行なった。差フーリエ合成図上には、 Co^{2+} イオンの位置に $-1.5 eA^3$ の負のピークが、また Ti^{4+} イオンの位置に $1.1 eA^3$ の正のピークが現れた。中性原子の散乱因子を用いて構造精密化した後の差フーリエ合成図上でも Co 及び Ti の位置に、それぞれ負と正のピークが現れた。そこで Co^{2+} イオンの位置に一部 Ti^{4+} イオンが入り Ti^{4+} イオンの位置に一部 Co^{2+} イオンが入っているモデル、 $(Co_{\phi} Ti_r)(Ti_u Co_v)O_{8+r+2(r+u)}$ を仮定し、 ϕ, r, u, v をパラメーターとして、 $\phi+r, u+v$ のうち大きな方の値を 1.0 に規格化するという制限のもとに最小二乗法によるパラメーターの精密化の計算を行なった。 R 及び R_w 値は 0.0130 及び 0.0133 に下がり、 ϕ, r, u, v としてそれぞれ、0.95(1), 0.04(2), 0.95(2), 0.05(1) という値を得た。従って本研究で用いた結晶の組成式は、誤差の範囲内で $CoTiO_3$ であるが、構造的には陽イオンが部分的に無秩序配列をしており、 $(Co_{0.95} Ti_{0.05})(Ti_{0.95} Co_{0.05})O_3$

と書くべき状態にあることがわかった。

b) Co^{2+} イオンの 3d 電子に非球対称軌道散乱因子を用いた
電子密度分布解析

研究全体を通じ、各 3d 軌道を占める電子に対する散乱因子を計算する際に用いる波動関数としては、その動径関数 $R(r)$ は自由原子の場合と同じ取り扱いをし、角度部分のみを対称性に依じて変化させたものを用いた。

Co^{2+} イオンの置かれている八面体結晶場は立方対称から歪んでおり、点群 C_3 の席対称をもつが、まず、最初に第一近似として D_{3d} 結晶場を仮定して非球対称軌道散乱因子を求め、構造精密化を行なった。正八面体結晶場中の 3d 軌道は基底状態において e_g 及び t_{2g} 軌道の二つの準位に分裂しているが、 D_{3d} 結晶場中では、 t_{2g} 軌道がさらに a_g と e_g 軌道に分かれ三つのエネルギー準位が存在する。点群 D_{3d} は正八面体対称の点群 O_h の部分群をなすので、正八面体結晶場における Co^{2+} イオンの 3d 軌道の波動関数を量子化軸を取り直して、 D_{3d} 結晶場中の波動関数に対応する形に書き直し、各軌道即ち a_g , $e_g(t_{2g})$, $e_g(e_g)$ 軌道の非球対称散乱因子をまず求めた。これらの散乱因子を用いて、各軌道上の電子の数をパラメーターとして変化させることにより、 O_h 対称から D_{3d} 対称への歪みを取り入れた。なお、量子化軸の選び方は第 2 章、3 節で述べた通りである。このような仮定のもとに求められた波動関数はそれぞれ次のような形で書き表わされる。

$$a_g : \psi_{320} \quad (3-1)$$

$$e_g(t_{2g}) : \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{322} + \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{32-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{32-2} - \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (3-2)$$

$$e_g(e_g) : \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{322} - \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{32-1} \\ \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_{32-2} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (3-3)$$

また、これらの波動関数から求めた散乱因子は次のようになる。

$$f(a_g) = \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle + \frac{9}{28} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \quad (3-4)$$

$$f\{e_g(t_{2g})\} = \langle j_0 \rangle + \frac{5}{14} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle - \frac{1}{28} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \\ + \frac{5}{\sqrt{2}} \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi \langle j_4 \rangle \quad (3-5)$$

$$f\{e_g(e_g)\} = \langle j_0 \rangle - \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \\ - \frac{5}{\sqrt{2}} \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi \langle j_4 \rangle \quad (3-6)$$

ここで $\langle j_n \rangle$ は、 n 次のベッセル関数で、その値は *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) に表として与えられている。 θ と φ は、波動関数を求める際に Co^{2+} イオンに対し与えた座標系による散乱ベクトル (*Weiss & Freeman, 1959; Iwata, 1977*) の角度座標である。これらの非球対称軌道散乱因子は、主として Co^{2+} イオンによって占められている位置の Co^{2+} イオンについてのみ用いた。 Co^{2+} イオンの $3d$ 電子の数を合計7個に固定して、各軌道上の電子数を変化させ、構造精密化を行なったところ、最終R因子及びRw因子はそれぞれ 0.0125, 0.0128 となり、 $a_g, e_g(t_{2g}), e_g(e_g)$ 各

軌道の電子数はそれぞれ 1.47, 3.52(8), 2.01(9) となった。予想どおり t_2 軌道当りの電子数は $e_g(e_g)$ 軌道に対して最も小さな値となった。d 軌道のエネルギー準位を、八面体をつくっている 6 個の O^{2-} イオン、酸素八面体の稜を共有して隣接する最近接の Co^{2+} イオン および 3 回軸上の最近接の Ti^{4+} イオンの位置にそれぞれ $-2, +2$ および $+4$ の点電荷をおいて概算したところ、エネルギー準位は局対称が C_3 であることから予想される通り、三つに分かれ、 a 軌道が最もエネルギー準位が低く、次に $e(t_{2g})$ 軌道、そして $e(e_g)$ 軌道が最も高いエネルギー準位となるという結果が得られた。自由結晶場を仮定した電子分布解析では a_g 軌道より $e_g(t_{2g})$ 軌道の方が 1 軌道当りの電子数が多いという結果が得られており、この計算結果と矛盾している。そこで真の対称 C_3 の結晶場に基づいた $3d$ 軌道の波動関数から求めた散乱因子を用いて、再び電子分布解析を行なった。得られた波動関数とそれに基づく散乱因子は次に示す通りである。

$$a : \psi_{320} \quad (3-7)$$

$$e(t_{2g}): \left\{ \begin{array}{l} 0.8216 \psi_{322} + (0.5651 + 0.0749i) \psi_{32-1} \\ 0.8216 \psi_{32-2} - (0.5651 + 0.0749i) \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (3-8)$$

$$e(e_g): \left\{ \begin{array}{l} 0.5701 \psi_{322} - (0.8145 + 0.1079i) \psi_{32-1} \\ 0.5701 \psi_{32-2} + (0.8145 + 0.1079i) \psi_{321} \end{array} \right\} \quad (3-9)$$

$$f(a) = \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle + \frac{9}{28} (25 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \quad (3-10)$$

$$\begin{aligned}
f\{e(t_{2g})\} &= \langle j_0 \rangle + 0.3661 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle \\
&\quad - 0.0335 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \\
&\quad + (3.4824 \cos 3\varphi - 0.4612 \sin 3\varphi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle j_4 \rangle
\end{aligned}
\tag{3-11}$$

$$\begin{aligned}
f\{e(e_g)\} &= \langle j_0 \rangle - 0.0090 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle \\
&\quad - 0.1272 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \\
&\quad - (3.4824 \cos 3\varphi - 0.4612 \sin 3\varphi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle j_4 \rangle.
\end{aligned}
\tag{3-12}$$

(3-8) 及び (3-9) 式を (3-2) 及び (3-3) 式と比較してみると、現実の結晶場に基いた波動関数と O_h 場から求めた波動関数は、近似的に同一のものでおこなすことが出来るくらい僅かな違いしかもたないから、二つのモデルの対応する軌道を同一個数の電子が占める場合、その電子密度分布はほぼ同一の結果を与えるであろうと予想される。実際に、 $e_g(t_{2g})$ と $e_g(e_g)$ 軌道の代わりに $e(t_{2g})$ と $e(e_g)$ 軌道を考え、(3-11)、(3-12) 式で与えられる散乱因子を用いて構造の精密化を行なった結果は誤差の範囲で D_{3d} 結晶場を仮定した場合と同一であった。

差フーリエ合成図上の Co^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの周りの差の電子密度が 電子密度分布の非球対称性に起因するものか、あるいは非調和熱振動によるものかを解析することは、物性との関係を議論する上で不可欠である。そこで差フーリエ合成図上の Co^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの周りの残差電子密度を説明するために (2-70) 式を用いて熱振動の非調和性を考慮に入れて構造精密化を行ない、最小二乗法

により非調和ポテンシャルを求めた。Co²⁺及びTi⁴⁺イオンの置かれている非対称は、共にC₃であるから、Co²⁺及びTi⁴⁺イオンについて、位置パラメータ、スケール因子、消衰効果補正のパラメータ、各軌道の3d電子の数と共に、調和項と非調和項を交互に精密化した。その結果、R及びR_w値はそれぞれ0.0125及び0.0128から0.0121, 0.0125に下がった。最終的に得られた座標、温度因子、軌道上の電子数及び消衰効果補正のパラメータを表3-3に、調和ポテンシャル及び3次、4次の非調和ポテンシャルパラメータを表3-4に、また構造因子の実測値、計算値及び標準偏差を表3-5にそれぞれ示す。

3-4 結果および考察

図3-2にCoTiO₃結晶中の、面を共有してC軸方向へ連なるTiO₆八面体とCoO₆八面体、及びこれらと稜を共有して隣接する八面体とその周囲の様子をステレオ投影図で示した。それぞれの配位八面体は共有面の反対側が空隙になっており、3回軸の周りに三つの共有稜をもっている。また陽イオンどうしの反発により、八面体の中心金属は共に空隙側にずれ、そのために酸素八面体は正八面体ではなく、三方対称に歪んでいる。

これらのCoO₆及びTiO₆八面体中の原子間距離を図3-3に示す。距離はÅ単位で与えられており、括弧内の数字は標準偏差である。Co²⁺イオンの半径0.885 Å (Shannon, 1976)は、

Ti^{4+} のイオン半径 0.745 \AA (Shannon, 1976) に比べて大きいため CoO_6 八面体の平均 $Co-O$ 結合距離 (2.113 \AA) は TiO_6 八面体の平均 $Ti-O$ 結合距離 (1.979 \AA) よりも大きい。 CoO_6 八面体に関しては、 TiO_6 八面体と共有面をなしている $O-O^{ii}$ 距離が、他の $O-O$ 距離に比べて最も短い。 一方、 TiO_6 八面体に関しては共有稜をなしている $O-O^{vi}$ 距離が他に比べて最も短く、 TiO_6 八面体は3回軸方向にかなりつぶれた形になっていることがわかる。

陽イオンどうしの反発により、 Co^{2+} および Ti^{4+} イオンは八面体の中心から空隙の方向へ大きくずれており、特に TiO_6 八面体については、 Ti^{4+} イオンと共有面上の O^{2-} イオンの距離 $Ti-O$ が、反対側の非共有面上の O^{2-} イオンとの距離の 1.115 倍と、他のイルメナイト型またはコランダム型の結晶に比べて非常に大きい。 例えばこの比は、本研究で用いた $CoTiO_3$ 結晶の CoO_6 八面体では 1.058 、 Ti_2O_3 結晶 (Vincent, Yvon, Grüttner & Ashkenazi, 1980) の TiO_6 八面体では 1.020 、 V_2O_3 結晶 (Vincent, Yvon & Ashkenazi, 1980) の VO_6 八面体では 1.041 、 また、 $\alpha-Al_2O_3$ 結晶 (Lewis, Schwalzenbach & Flack, 1982) の AlO_6 八面体では 1.063 である。

図3-4, 3-5 は 球対称散乱因子のみを用いた通常の精密化の後の差フーリエ合成図である。前者は Co^{2+} , Ti^{4+} および共有面上の O^{2-} イオンを含む平面による断面であり、後者は (0001) 面に平行な断面で Co^{2+} イオンの位置の前後の様子を示している。図3-4から Co^{2+} および Ti^{4+} イオンの位置の周りに残差電子密度が現れていることがわかる。また、図3-4, 3-5から Co^{2+} イオンの周りに

6個の負と、8個の正のピークの存在が観測される。Co-O結合上の負のピークは共有面側がCo²⁺イオンの位置から0.48 Å, 反対側が0.50 Åの距離にあり、ピークの深さはそれぞれ -0.49 eÅ^{-3} と -0.78 eÅ^{-3} である。3回軸上の共有面側、Co²⁺イオンから0.61 Åの位置に 0.54 eÅ^{-3} の高さの正のピークが存在し、その反対側0.35 Åの位置に 0.63 eÅ^{-3} の高さの正のピークが存在する。残りの六つ正のピークも総て配位子を避ける方向に存在し、Co²⁺の位置から0.42 Åの位置(共有面方向)にあるピークは 0.91 eÅ^{-3} の高さを、また0.39 Åの位置(非共有面方向)にあるピークは 0.66 eÅ^{-3} の高さをもっている。このような6個の負と8個の正のピークの配置は、 $\gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_2$ (Marumo, Isobe & Akimoto, 1970)のCo²⁺イオンについても認められ、八面体場中での3d電子の非球対称的分布を示しているものと推定される。事実C₃結晶場を仮定して求めた非球対称原子散乱因子を用いて構造を精密化することにより、図3-4 および 3-5のCo²⁺イオンの周りの残差電子密度は明らかに小さくなり(図3-6)、これらのピークが3d電子の非球対称的な電子密度分布によることが裏付けられた。

図3-6でTi⁴⁺イオンの周りに四つの大きな正のピークが観測される。それらのうち三つは共有面方向のTi-O結合上Ti⁴⁺イオンから0.52 Åの位置に存在し、 0.87 eÅ^{-3} の高さをもっている。残りの一つのピークは、3回軸上やはり共有面方向にあり、Ti⁴⁺イオンの位置から0.63 Å離れており、 0.76 eÅ^{-3} の大きさをもっている。前述の三つの正のピークは3回軸上の正のピークの方角にのびて、

つながっている。3回軸上の Ti^{4+} イオンの位置と、正のピークの間、 Ti^{4+} イオンの位置から 0.20 \AA の位置に $-0.94 e\text{\AA}$ の深さの負のピークが存在する。 Ti^{4+} イオンはこの負の領域に位置している。

Ti_2O_3 の場合、共有面をはさんでの Ti^{3+} イオンどうしの反発は、中心の Ti^{3+} イオンの非共有面方向への変位を伴った二つの八面体の変形と、3回軸に沿って金属-金属間に存在する d_{z^2} 軌道をおめる3d電子によって緩和されている (Vincent et. al., 1980)。今回用いた $CoTiO_3$ 結晶の場合、 Ti^{4+} イオンには3d電子がないため、陽イオンどうしの反発は、その大部分が八面体の変形によって打ち消されなくてはならない。しかし、 Ti^{4+} イオンの周りの3回軸上の正と負のピークは、 Ti^{4+} イオンの電子雲が変形し、 Co^{2+} イオンの方向に伸びることによって金属-金属間の反発を和げるのに貢献していることを示唆している。 CoO_6 八面体の場合、電子雲の歪みは3d電子の球対称な電子密度分布からの歪みという形で現れている。

Ti_2O_3 については TiO_6 八面体どうしの共有面をはさんだ、主として σ 結合によると考えられる金属-金属間結合の存在が報告されている (Vincent et. al., 1980)。また V_2O_3 については VO_6 八面体の共有稜をはさんでの e_g 金属-金属間結合の存在が報告されている (Vincent et. al., 1980)。 $CoTiO_3$ 結晶についても、金属-金属間結合の存在の有無を検討したが、差フーリエ合成図に、金属-金属間結合または共有結合性を示すピークは見いだされなかった。

2種類の非球対称原子散乱因子を用いた解析の結果、 O_h 結晶場を仮定した波動関数で第一近似としては十分に本研究で用いた結晶の3d電子密度分布を説明できることがわかった。また、 a 軌道の電子数が、 $e(t_{2g})$ 軌道よりも小さな値となり、概算されたエネルギー準位と矛盾する結果となった原因として次のことが挙げられる。すなわち(1) a 軌道と $e(t_{2g})$ 軌道のエネルギー差が小さいため、粗い近似計算では、エネルギー準位が逆転してしまう可能性があること(2) データ処理の過程で熱散漫散乱、同時反射などを考慮に入れていないことに基く誤差などである。

また、図3-6の Co^{2+} の周りは、3d電子の非球対称的な電子密度分布に由来すると考えられるピークに代わって、3回軸上に正と負のピークが新たに現れ、 Co^{2+} イオンが零の等高線上にあることが特徴的である。負のピークは、共有面の方向へ Co^{2+} イオンの位置から 0.35 \AA の距離にあり、 -0.50 e\AA^{-3} の深さをもつ。また正のピークはその反対側 0.35 \AA の距離にあり、その高さは 0.48 e\AA^{-3} である。これは、非調和項も考慮に入れたポテンシャル曲線が調和ポテンシャル曲線に比べて、3回軸上共有面側で大きな勾配をもち、反対側の空隙方向ではゆるやかな勾配をもつものと仮定すると、差フーリエ合成図上、 Co^{2+} イオンの周りの3回軸上の正、負のピークの現われる原因が説明できる。

熱振動の非調和性を考慮に入れた構造精密化後の差フーリエ合成図を 図3-7 に示す。 Co^{2+} イオンの周りの3回軸上の -0.51 e\AA^{-3} と 0.48 e\AA^{-3} の負と正のピークは、最終的に -0.28 e\AA^{-3}

及び $0.33 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ に下がり、 Ti^{4+} イオンから 3 回軸上、共有面方向へ、 0.20 \AA の距離にあった負のピークは $-0.93 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ から $-0.82 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ に、また共有面側の $\text{Ti}-\text{O}$ 結合上に存在する三つの正のピークは $0.87 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ から $0.78 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ に下がった。これらの結果より、図 3-6 で得られた Co^{2+} イオンの周りの 3 回軸上の正、負のピークは非調和熱振動による部分が大きく、 Ti^{4+} イオンについてもやはり非調和熱振動の存在が示唆される。また、各 $3d$ 軌道上の電子数には、非調和熱振動を考慮に入れて構造精密化を行なっても有意な変化が見られず、誤差の範囲内で同一の結果を得た。従って、 d 軌道と $e(t_{2g})$ 軌道の電子数が概算されたエネルギー準位と矛盾する原因として、非調和熱振動の効果による誤差を考えることは出来ない。非調和熱振動の効果は、静的電子密度分布の異方性に基く残差電子密度を取り除くことによって、明らかになったことは興味深い。

表 3-1 CoTiO_3 の結晶学的データ

Space group	$R\bar{3}$
a	5.0662(2) Å
c	13.918(1)
Z	6
D_x	4.998 gcm^{-3}
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	115.5 cm^{-1}

表3-2 CoTiO_3 の測定条件

Diameter of specimen	0.16 mm
Radiation	MoK α
Monochromator	Graphite
$2\theta_{\text{max}}$	130°
Scan technique	$\omega - 2\theta$
Scan Speed	2°min ⁻¹ in 2θ
Number of measured reflections	2283
Number of used reflections	1714
Independent reflections	1053
Reflections for anisotropic extinction corrections	90

表3-3 (Co_{0.95}Ti_{0.05})(Ti_{0.95}Co_{0.05})O₃ の最終パラメーター

Positional and thermal parameters (Å ²)					
Co	x	0	O	x	0.31624(8)
	y	0		y	0.02091(8)
	z	0.355124(9)		z	0.24588(3)
	U ₁₁	0.00516(3)		U ₁₁	0.00479(9)
	U ₃₃	0.00612(4)		U ₂₂	0.00543(9)
Ti	x	0		U ₃₃	0.00578(9)
	y	0		U ₁₂	0.00220(7)
	z	0.14504(1)		U ₁₃	0.00028(7)
	U ₁₁	0.00457(3)		U ₂₃	0.00128(7)
	U ₃₃	0.00444(4)			
Extinction parameters (10 ⁻⁴ cm)					
Electron populations			G ₁₁	97(20)	
a	1.53		G ₂₂	41(2)	
e(t _{2g})	3.48(7)		G ₃₃	147(10)	
e(e _g)	1.99(8)		G ₁₂	-41(6)	
			G ₁₃	2(10)	
			G ₂₃	42(4)	

The form of the anisotropic temperature factor is as

$$\exp[-2\pi^2 \{ (h^2 + k^2) a^*^2 U_{11} + l^2 c^*^2 U_{33} + \frac{1}{2} hka^*^2 U_{11} \}]$$

表3-4 調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-2}$), 3 次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-3}$) 及び
4 次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-4}$) ポテンシャルパラメーター
(24 °C)

	Co	Ti
b_1	7.94(0.06)	8.98(0.08)
b_3	6.70(0.05)	9.23(0.08)
c_{111}	-0.3(0.3)	-0.3(0.5)
c_{222}	0.2(0.3)	-0.2(0.4)
c_{311}	1.5(0.7)	-4.7(1.4)
c_{333}	-0.7(0.4)	-2.8(1.3)
q_{1111}	4.7(1.9)	1.4(4.1)
q_{1133}	-31.9(12.3)	-13.7(33.0)
q_{3333}	9.6(3.5)	2.4(11.4)
q_{1131}	-1.6(11.0)	-64.3(23.5)
q_{2223}	11.6(9.8)	-2.4(21.2)

Values in parentheses are the e.s.d. s.

表3-5 構造因子の実測値 及び 計算値 (×100)

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 2-12				-6	2634	2619	13	-8	2295	2330	11
-4	3498	3514	14	-3	320	340	27	-2	1189	1121	12
-1	665	648	13	0	3606	3625	15	H,K= 6-11			
H,K= 3-12				H,K= 10-12				-16	1764	1761	8
-6	2502	2484	11	-2	1358	1361	8	-13	1214	1245	11
-3	482	506	18	H,K= 0-11				-10	3763	3780	18
0	3633	3645	15	-4	3363	3357	15	-7	1071	1057	13
H,K= 4-12				-1	756	782	12	-4	4517	4591	18
-11	249	250	31	H,K= 1-11				-1	1338	1353	11
-8	1698	1707	8	-6	2220	2208	10	H,K= 7-11			
-2	741	741	14	0	4368	4362	16	-18	2324	2339	11
H,K= 5-12				H,K= 2-11				-12	557	539	19
-10	2751	2728	13	-14	3332	3341	15	-6	3448	3435	15
-7	1052	1084	11	-11	707	649	14	-3	287	323	40
-4	4148	4136	16	-8	2121	2138	10	0	4237	4238	18
-1	904	915	12	-5	386	406	27	H,K= 8-11			
H,K= 6-12				-2	1017	977	12	-17	379	421	20
-6	2696	2698	12	H,K= 3-11				-14	3869	3911	15
0	4002	4005	17	-16	1703	1692	8	-11	231	200	42
H,K= 7-12				-13	1112	1129	10	-8	1986	1979	9
-11	309	300	26	-10	3551	3545	17	-5	514	502	22
-8	2130	2146	10	-7	971	953	13	-2	927	907	14
-2	1156	1153	11	-4	4377	4350	17	H,K= 9-11			
H,K= 8-12				-1	1216	1237	12	-13	852	894	11
-10	2723	2713	12	H,K= 4-11				-10	3480	3448	16
-7	949	970	11	-18	2524	2553	10	-7	722	688	15
-4	3957	3975	16	-15	326	296	28	-4	3993	4032	17
-1	808	794	13	-6	3072	3064	13	-1	927	969	13
H,K= 9-12				0	4685	4646	18	H,K= 10-11			
-9	457	476	17	-14	3815	3850	16	-12	528	524	15
				H,K= 5-11				-9	416	398	21
								-6	3025	3033	13
								-3	536	543	18
								0	3494	3453	16

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 11-11				H,K= 5-10				-4	2981	2979	13
-5	636	655	13	-21	438	444	20	H,K= 11-10			
-2	644	538	14	-18	3186	3192	14	-12	334	308	24
H,K= 0-10				-9	417	377	29	-6	2150	2120	10
-14	2977	2964	13	-6	3617	3627	16	-3	352	372	27
-8	2819	2831	12	-3	619	590	20	0	4321	4362	16
-5	336	288	31	0	5332	5341	26	H,K= 12-10			
-2	1845	1810	9	H,K= 6-10				-2	523	485	16
H,K= 1-10				-20	3050	3082	13	H,K= 0 -9			
-16	847	779	12	-14	4417	4431	18	-21	338	327	23
-13	320	265	31	-11	530	566	24	-18	3116	3124	13
-10	5091	5083	24	-8	2631	2617	12	-9	418	399	28
-7	362	397	31	-2	1259	1225	12	-6	3105	3122	14
-4	2939	2904	14	H,K= 7-10				-3	679	665	19
-1	226	150	50	-16	905	856	13	0	5414	5345	26
H,K= 2-10				-13	409	362	27	H,K= 1 -9			
-18	2597	2597	12	-10	5766	5773	25	-23	245	258	31
-12	517	527	22	-7	529	504	23	-20	2596	2584	12
-6	3688	3697	15	-4	3184	3156	14	-14	5075	5056	18
0	4577	4555	18	-1	244	148	48	-11	341	300	35
H,K= 3-10				H,K= 8-10				-8	2199	2201	10
-20	3217	3206	15	-18	3235	3242	13	-5	753	713	17
-17	354	330	28	-12	371	219	30	-2	957	927	15
-14	3957	3972	18	-9	382	360	30	H,K= 2 -9			
-8	2965	2977	14	-6	2944	2938	14	-22	2103	2132	10
-2	1719	1695	11	-3	612	608	20	-16	2950	2969	14
H,K= 4-10				0	5283	5304	26	-13	894	886	15
-22	381	345	21	H,K= 9-10				-10	4150	4134	19
-19	398	367	24	-17	579	539	15	-7	1420	1429	11
-16	751	739	16	-14	3977	4006	16	-4	5926	5897	25
-13	425	374	27	-11	910	943	14	-1	1196	1179	13
-10	6120	6085	25	-8	2058	2034	10	H,K= 3 -9			
-7	509	508	24	-5	703	689	17	-24	3215	3253	15
-4	3139	3098	14	-2	817	758	16	-18	3756	3781	15
-1	261	161	46	H,K= 10-10				-15	367	341	33
				-16	1028	988	9	-6	3531	3526	16
				-10	4370	4406	16				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-3	416	387	28	-10	4035	4035	19	H,K= 1 -8			
0	6666	6636	25	-7	1025	1081	14				
H,K= 4 -9				-4	5370	5435	26	-24	3981	3986	16
				-1	893	856	15	-18	3247	3253	14
-20	3433	3447	14	H,K= 9 -9				-15	676	721	19
-17	406	387	29					-12	577	525	21
-14	5034	5058	18	-21	339	317	23	-9	576	616	22
-8	3172	3154	14	-18	2828	2855	12	-6	4451	4469	18
-5	475	451	25	-15	684	711	17	-3	532	493	22
-2	1821	1704	10	-9	520	536	23	0	6475	6465	24
H,K= 5 -9				-6	3295	3259	16	H,K= 2 -8			
				-3	440	381	28				
				0	5354	5345	25	-26	599	562	15
-25	580	570	15	H,K= 10 -9				-20	3681	3681	15
-22	2280	2306	10					-17	471	446	26
-16	3184	3231	14	-17	438	475	20	-14	5666	5698	26
-13	907	892	15	-14	2930	2913	14	-11	865	887	15
-10	4335	4326	19	-8	3361	3375	15	-8	3023	3004	13
-7	1522	1543	11	-2	2294	2311	11	-5	498	439	22
-4	6352	6355	25	H,K= 11 -9				-2	1166	1198	12
-1	1277	1264	12					H,K= 3 -8			
H,K= 6 -9				-13	250	234	34	-25	789	833	14
				-10	3414	3428	16	-22	1574	1513	10
-24	3370	3396	15	-7	587	577	18	-19	1454	1472	11
-21	330	326	31	-4	3737	3754	17	-16	2712	2642	13
-18	3661	3654	15	H,K= 12 -9				-13	1560	1587	11
-15	715	707	18					-10	5609	5604	25
-9	460	448	27	-9	328	312	24	-7	1303	1250	11
-6	3602	3594	16	-6	2593	2581	11	-4	6939	6898	23
0	6658	6630	25	0	3650	3645	15	-1	1844	1860	9
H,K= 7 -9				H,K= 0 -8				H,K= 4 -8			
-23	357	350	24	-22	1366	1367	10	-24	4570	4595	17
-20	3787	3803	17	-19	1099	1102	12	-18	3226	3225	14
-17	432	411	27	-16	2283	2285	10	-15	633	629	20
-14	4116	4124	19	-13	1089	1112	14	-12	1066	984	13
-8	3681	3677	16	-10	4777	4785	19	-9	625	554	19
-2	2352	2324	11	-7	990	920	14	-6	5454	5442	24
H,K= 8 -9				-4	5809	5775	25	-3	440	373	24
				-1	1264	1290	12	0	6607	6668	23
-22	1868	1890	8	H,K= 5 -8							
-19	212	253	47					-26	906	904	12
-16	2662	2681	12								
-13	575	582	21								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-20	3481	3473	15	-1	854	874	16	H,K=	2	-7	
-17	400	303	30								
-14	6185	6178	25	H,K=	10	-8		-27	658	662	16
-8	3007	2907	13					-24	4332	4294	18
-5	562	484	19	-18	2465	2465	11	-21	969	972	14
-2	1199	1171	11	-12	626	596	19	-18	4126	4115	19
				-6	3742	3727	15	-15	657	673	19
H,K=	6	-8		-3	339	273	35	-12	678	610	17
				0	4548	4555	19	-9	1040	1041	12
-25	676	681	15					-6	5831	5876	22
-22	1346	1361	11	H,K=	11	-8		-3	1631	1591	9
-19	1277	1294	12					0	7357	7358	21
-16	2426	2429	11	-17	674	690	13				
-13	1397	1397	12	-14	4359	4403	15	H,K=	3	-7	
-10	5573	5582	25	-11	625	611	17				
-7	1152	1104	12	-8	1420	1400	10	-26	384	352	28
-4	6503	6489	24	-5	1058	1063	13	-20	4748	4741	19
-1	1700	1666	10	-2	673	419	18	-14	5962	5938	24
								-11	813	824	14
H,K=	7	-8		H,K=	12	-8		-8	4585	4525	22
								-5	523	341	18
-24	4242	4238	15	-10	3217	3222	15	-2	2531	2547	12
-21	319	273	34	-4	3459	3505	16				
-18	2951	2903	14					H,K=	4	-7	
-12	1030	1002	14	H,K=	0	-7					
-6	5023	5076	18					-28	3990	4017	15
0	5745	5796	24	-23	568	509	19	-25	808	800	15
				-20	4571	4599	18	-22	703	699	19
H,K=	8	-8		-17	450	450	27	-16	1450	1444	11
				-14	4646	4624	18	-13	382	400	29
-23	487	458	19	-8	4633	4609	17	-10	8640	8604	22
-20	2689	2649	12	-5	223	174	46	-7	951	933	12
-17	627	680	19	-2	3009	2993	13	-4	5337	5326	21
-14	5598	5668	26					-1	474	350	19
-11	607	563	21	H,K=	1	-7					
-8	2144	2162	10					H,K=	5	-7	
-5	1067	1076	13	-28	3846	3860	15				
-2	865	776	15	-25	609	639	18	-27	658	653	16
				-22	679	612	18	-24	4048	4071	18
H,K=	9	-8		-16	1297	1309	12	-21	1008	1004	14
				-13	280	271	41	-18	4405	4404	19
-22	1114	1111	9	-10	7951	7964	23	-15	753	738	17
-19	706	705	15	-7	570	607	19	-9	1166	1161	11
-16	1929	1913	9	-4	4921	4924	23	-6	5538	5522	22
-13	724	714	18	-1	403	426	24	-3	1840	1773	8
-10	4614	4620	18					0	7714	7714	21
-7	558	544	23								
-4	5030	5043	18								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 6 -7				-7	358	352	34	-13	922	907	13
-26	517	495	20	-4	4043	4097	19	-10	6818	6791	20
-23	561	566	21	H,K= 11 -7				-7	2309	2257	10
-20	4132	4162	19	-18	2722	2719	12	-4	9333	9337	18
-17	780	780	17	-6	2935	2920	13	-1	1256	1159	8
-14	6033	6017	25	0	4617	4646	18	H,K= 3 -6			
-11	1450	1431	11	H,K= 12 -7				-30	2709	2709	11
-8	3617	3531	17	-11	1198	1240	9	-27	529	547	22
-5	1055	1028	12	-8	1638	1621	8	-24	4113	4106	19
-2	1540	1546	9	-5	1008	1010	12	-21	524	479	23
H,K= 7 -7				-2	509	453	20	-18	5746	5816	25
-25	681	686	15	H,K= 0 -6				-15	1008	986	12
-22	990	915	13	-30	2488	2472	10	-12	1211	1067	11
-16	1593	1605	11	-27	347	300	28	-9	619	559	15
-13	418	439	29	-24	3851	3801	18	-6	4577	4681	20
-10	7105	7061	24	-18	5136	5181	18	-3	799	683	11
-7	800	731	15	-15	552	542	21	0	11928	11878	18
-4	4970	4923	24	-12	840	811	14	H,K= 4 -6			
H,K= 8 -7				-6	4201	4217	16	-26	579	495	20
-24	3358	3361	16	-3	971	755	11	-23	624	610	21
-21	612	614	19	0	9888	9870	20	-20	5054	5106	18
-18	3871	3830	19	H,K= 1 -6				-17	746	765	17
-15	405	390	31	-26	1101	1099	12	-14	6486	6537	23
-9	773	744	17	-23	554	591	23	-8	5373	5359	20
-6	4138	4182	19	-20	4136	4136	19	-5	892	840	10
-3	1051	1049	13	-17	876	817	15	-2	3388	3396	14
0	6467	6465	24	-14	7190	7244	23	H,K= 5 -6			
H,K= 9 -7				-11	447	401	22	-28	2855	2824	12
-23	810	849	12	-8	3958	4001	15	-25	459	451	26
-20	3221	3227	14	-5	1302	1272	9	-22	2628	2623	12
-17	1078	1090	13	-2	2028	2063	9	-16	3855	3931	18
-14	4925	4909	18	H,K= 2 -6				-13	598	585	18
-11	1523	1552	11	-31	301	276	26	-10	6382	6416	21
-8	2474	2432	11	-28	2876	2861	13	-7	1773	1739	8
-5	1311	1299	12	-25	701	702	18	-4	8941	8946	19
-2	841	795	16	-22	2715	2714	13	-1	812	796	12
H,K= 10 -7				-19	531	528	23	H,K= 6 -6			
-16	1600	1571	10	-16	3987	4044	18	-30	2343	2345	11
-10	4857	4793	18					-27	532	538	20
								-24	4002	3955	18

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-21	521	526	24	H,K= 11 -6				-2	1798	1837	8
-18	5022	5046	18					H,K= 3 -5			
-15	981	965	14	-16	1706	1670	8				
-12	683	701	17	-10	3910	3935	18	-31	633	631	16
-9	650	602	16	-4	4027	4071	19	-28	4098	4073	18
-6	4244	4293	16	H,K= 12 -6				-25	695	650	19
-3	369	259	23					-22	1906	1874	10
0	9828	9870	20	-6	2672	2666	12	-19	1375	1389	11
H,K= 7 -6				-3	279	292	37	-16	3428	3451	14
				0	3982	4005	17	-13	1840	1754	8
-23	685	670	18	H,K= 0 -5				-10	8684	8806	18
-20	4981	5011	18					-7	649	629	11
-17	664	646	19	-31	618	631	15	-4	10702	10786	16
-14	4702	4690	18	-28	3689	3641	17	-1	2832	2774	12
-8	5219	5195	23	-25	624	625	20	H,K= 4 -5			
-5	454	446	23	-22	2071	2028	10				
-2	3600	3573	16	-19	1259	1257	12	-30	1581	1521	9
H,K= 8 -6				-16	3454	3492	14	-24	6137	6211	26
				-13	1406	1385	9	-18	3709	3743	18
-25	238	178	39	-10	7426	7528	20	-15	1306	1296	10
-22	1923	1914	9	-7	548	536	15	-12	1933	1872	9
-16	2857	2890	13	-4	9723	9716	18	-9	1561	1495	8
-10	5176	5191	25	-1	2104	1990	9	-6	8798	8815	17
-7	707	668	17	H,K= 1 -5				-3	924	831	9
-4	6452	6473	24					0	9931	9962	16
-1	380	270	28	-30	1620	1565	9	H,K= 5 -5			
H,K= 9 -6				-24	6053	6128	26				
				-21	459	449	26	-26	1442	1415	11
-24	3377	3334	15	-18	3818	3858	18	-23	436	465	29
-21	294	236	35	-15	1442	1444	10	-20	4024	4015	18
-18	3622	3571	15	-12	1780	1705	8	-17	737	723	16
-15	537	544	23	-9	1723	1659	8	-14	8265	8299	22
-9	267	260	46	-6	8444	8578	17	-11	379	254	23
-6	3538	3544	16	0	10233	10237	16	-8	3684	3681	14
0	6654	6636	25	H,K= 2 -5				-5	1372	1340	8
H,K= 10 -6								H,K= 6 -5			
				-32	2222	2226	10				
-20	3932	3945	16	-26	1058	1071	13	-28	3842	3821	16
-17	536	594	21	-20	4722	4759	18	-25	322	340	36
-14	3125	3082	13	-17	243	194	41	-22	1431	1411	11
-11	241	240	50	-14	8548	8618	21	-19	976	946	14
-8	4078	4084	19	-11	1174	1136	9	-16	2583	2623	11
-5	381	296	32	-8	4512	4535	18	-13	1061	1044	12
-2	2893	2901	13	-5	250	68	26	-10	7568	7600	21

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-7	505	507	17	-5	1158	1166	13	H,K= 3 -4			
-4	7808	7853	19	-2	497	419	24	-29	604	587	20
-1	1739	1677	8	H,K= 12 -5				-26	623	583	21
H,K= 7 -5				-10	3577	3570	15	-20	5736	5813	24
-24	5008	4987	17	-4	3258	3255	14	-17	414	393	23
-18	3306	3327	14	-1	220	91	45	-14	8415	8505	19
-15	715	710	18	H,K= 0 -4				-11	2092	2030	9
-12	1443	1203	10	-23	333	364	37	-8	6456	6425	16
-9	750	679	15	-20	6096	6119	24	-5	1158	1070	7
-6	6183	6169	22	-17	449	441	22	-2	3611	3580	15
-3	527	485	18	-14	7137	7275	20	4	12144	12034	14
0	7325	7358	21	-11	957	920	10	H,K= 4 -4			
H,K= 8 -5				-8	7139	7128	17	-31	460	463	22
-26	1451	1436	9	-2	4905	4865	15	-28	4274	4306	18
-23	674	643	18	H,K= 1 -4				-25	783	793	17
-20	2832	2797	13	-31	390	348	26	-22	1518	1504	11
-17	844	880	16	-28	4689	4705	18	-19	479	360	23
-14	6624	6663	25	-25	557	598	23	-16	2648	2742	12
-11	870	871	15	-22	1263	1237	12	-13	456	366	18
-8	2326	2316	11	-16	2452	2523	11	-10	10614	10738	18
-5	1555	1536	10	-13	314	250	24	-7	2080	1977	10
-2	878	772	14	-10	11836	11894	17	-4	9388	9375	15
H,K= 9 -5				-7	1644	1578	8	-1	503	428	14
-22	1068	1028	11	-4	9835	9821	14	H,K= 5 -4			
-16	1827	1803	10	-1	1419	1342	6	-30	2692	2652	12
-10	5594	5575	26	H,K= 2 -4				-27	1044	1045	13
-4	5046	5090	18	-33	586	612	15	-24	4854	4868	19
-1	602	553	20	-30	2872	2859	13	-21	1506	1491	11
H,K= 10 -5				-27	1292	1309	12	-18	5101	5059	24
-18	2827	2820	12	-24	5389	5399	26	-15	1231	1239	10
-12	380	389	33	-21	1878	1922	9	-12	877	632	11
-6	3692	3703	16	-18	5588	5573	22	-9	1900	1905	9
0	5298	5341	26	-15	1592	1588	8	-6	7842	7866	17
H,K= 11 -5				-12	1264	941	8	-3	3452	3340	12
-17	657	711	15	-9	2690	2636	13	0	10203	10237	16
-14	4641	4657	16	-6	10566	10359	15	H,K= 6 -4			
-11	660	687	18	-3	5458	5326	14	-29	947	967	12
-8	1466	1439	11	0	12779	12741	13	-26	725	612	17
								-23	825	857	16
								-20	4709	4658	18
								-17	1150	1175	12

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-14	7171	7204	22	-7	550	583	23	10	12740	12595	15
-11	2183	2060	10	-4	4711	4769	19				
-8	3997	4024	15					H,K= 2 -3			
-5	1544	1534	8	H,K= 11 -4							
-2	1611	1598	7					-34	3491	3486	15
H,K= 7 -4				-18	2370	2367	11	-28	3894	3863	15
				-12	465	455	24	-25	458	465	27
				-6	3336	3334	15	-22	2849	2812	13
-28	3275	3248	13	0	4236	4238	18	-16	4710	4782	20
-25	638	657	19	H,K= 12 -4				-10	10913	11022	15
-22	1628	1626	11					-7	3140	3110	15
-19	392	352	31	-11	1071	1122	10	-4	16205	16247	16
-16	2563	2578	12	-8	1655	1631	8	-1	314	385	15
-13	633	611	19	-5	883	891	12	H,K= 3 -3			
-10	7082	7089	22	-2	515	484	20				
-7	1229	1162	10	H,K= -1 -3				-33	954	959	11
-4	6695	6730	21					-30	3390	3395	15
-1	297	272	29	-4	12058	12034	14	-27	728	789	18
H,K= 8 -4				H,K= 0 -3				-24	4547	4540	19
-27	460	468	19					-21	739	677	16
-24	3908	3875	17	-33	943	931	11	-18	7594	7617	21
-21	644	702	20	-30	3425	3417	15	-15	1579	1549	8
-18	3780	3772	16	-27	703	746	19	-12	2230	2181	10
-12	507	454	24	-24	4518	4513	18	-9	1205	1160	7
-9	794	822	16	-21	624	622	18	-6	5720	5811	14
-6	5074	5070	24	-18	7625	7641	21	-3	1502	1405	7
-3	1167	1141	11	-15	1499	1465	8	0	21839	21972	24
0	6587	6668	23	-12	2503	2204	11	H,K= 4 -3			
H,K= 9 -4				-9	1085	1032	8	-23	636	651	20
				-6	5731	5788	14	-20	6250	6298	23
-23	901	925	12	-3	1657	1585	7	-17	914	852	12
-20	3398	3387	15	0	22042	21972	24	-14	7509	7592	19
-17	1223	1233	12	H,K= 1 -3				-11	570	488	13
-14	5131	5173	18					-8	7814	7813	16
-11	1676	1679	11	-26	1009	1003	14	-5	899	823	9
-8	2547	2527	12	-23	638	606	19	-2	5762	5708	14
-5	1403	1418	12	-20	5776	5882	23	H,K= 5 -3			
-2	810	774	16	-17	1226	1119	10				
H,K= 10 -4				-14	9716	9809	18	-31	294	275	31
				-11	448	431	14	-28	3572	3505	15
-22	1402	1412	8	-8	7602	7593	14	-22	2457	2471	11
-16	2066	2080	9	-5	2030	1962	9	-19	555	507	21
-13	332	333	36	-2	5007	4929	12	-16	3983	4041	17
-10	4370	4369	19	4	14116	14058	16	-13	536	458	17

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-10	8014	8101	18	0	6606	6630	25	H,K=	1	-2	
-7	1099	1006	8								
-4	11009	11136	16	H,K=	10	-3		-30	1555	1545	11
-1	843	762	9					-27	404	416	30
H,K=	6	-3		-20	3703	3742	15	-24	7650	7721	24
-30	2657	2685	12	-17	538	568	20	-21	682	613	16
-27	488	475	23	-14	3116	3119	13	-18	4314	4401	15
-24	4129	4057	19	-8	3801	3847	16	-15	2518	2518	12
-21	490	456	25	-2	2651	2671	12	-12	3517	3357	17
-18	5690	5734	25	H,K=	11	-3		-6	17283	17200	21
-15	875	863	14	-16	1539	1533	8	-3	5178	5176	10
-12	875	1068	15	-13	477	505	21	0	16590	16654	23
-9	430	416	21	-10	3725	3728	17	3	10764	11040	13
-6	4465	4598	20	-7	410	347	27	6	15295	15250	21
-3	781	720	11	-4	3934	3946	18	H,K=	2	-2	
0	11891	11878	18	-1	601	621	20				
H,K=	7	-3						-26	1380	1285	12
-29	337	315	25	H,K=	12	-3		-20	5603	5709	22
-23	728	711	18	-9	407	446	21	-17	831	795	13
-20	5326	5359	26	-6	2501	2483	11	-14	11011	11120	17
-17	606	622	21	-3	610	644	16	-11	1103	1042	8
-14	4833	4858	18	0	3592	3625	16	-8	7082	7137	13
-8	5691	5672	22	H,K=	-2	-2		-5	1596	1570	7
-5	401	357	23					-2	3415	3375	11
-2	3904	3961	15	0	12784	12741	13	4	18243	18200	20
H,K=	8	-3						10	12623	12566	14
-25	284	297	35	H,K=	-1	-2		H,K=	3	-2	
-22	1700	1689	10	4	16404	16247	23				
-19	693	717	19	H,K=	0	-2		-34	2897	2858	12
-16	2687	2716	12					-28	4689	4687	18
-13	598	576	21	-34	3265	3233	15	-22	1816	1780	10
-10	5476	5507	25	-31	351	325	31	-19	709	726	15
-4	6635	6634	23	-28	4390	4386	19	-16	3376	3524	15
-1	741	736	15	-22	2424	2442	11	-13	1459	1264	7
H,K=	9	-3		-19	991	836	11	-10	12616	12595	15
-24	3255	3197	15	-16	4413	4552	19	-7	1020	746	7
-18	3713	3690	15	-13	1457	1430	7	-4	13905	14058	16
-9	231	189	53	-10	12431	12566	14	-1	3274	3216	13
-6	3514	3485	16	-7	1150	1090	6	H,K=	4	-2	
-3	404	509	30	-4	18265	18200	20				
				-1	3304	3291	11	-33	301	354	28
								-30	1592	1558	10
								-24	6839	6841	25
								-21	505	527	23
								-18	4021	4044	17

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-15	1822	1807	8	-20	2868	2815	12	-26	718	759	18
-12	2292	2310	10	-17	798	794	17	-20	6616	6723	21
-9	2392	2358	11	-14	6322	6362	26	-17	703	679	12
-6	11479	11268	15	-11	785	772	17	-14	10674	10835	16
-3	1685	1744	7	-8	2373	2393	11	-11	1836	1818	8
0	12694	12741	18	-5	1364	1386	11	-8	10041	10107	12
				-2	1019	900	12	-5	241	221	16
								-2	7525	7464	10
								4	18184	18445	22
								10	15256	15176	18
H,K=	5	-2		H,K=	9	-2					
-26	1530	1488	11	-22	756	712	14	H,K=	1	-1	
-23	680	682	19	-16	1367	1300	11				
-20	4242	4305	18	-10	5766	5822	26				
-17	1053	1017	12	-4	4114	4148	19	-34	3308	3259	16
-14	8768	8837	21					-28	4690	4676	19
-11	470	486	17	H,K=	10	-2		-25	517	516	23
-8	4239	4312	18					-22	2205	2210	10
-5	1962	1918	9	-18	2865	2860	13	-16	4576	4252	18
-2	1962	1956	9	-15	459	508	24	-13	559	522	13
				-6	3035	3047	14	-10	15142	15176	18
H,K=	6	-2		0	5243	5304	26	-7	3135	3183	12
-31	231	140	35					-4	18412	18445	23
-28	4125	4124	17	H,K=	11	-2		-1	1115	1257	5
-25	231	267	51					H,K=	2	-1	
-22	1169	1072	13	-14	4099	4100	14				
-16	2074	2119	10	-8	1418	1423	10	-33	743	785	15
-13	416	344	24	-5	797	807	14	-30	3094	3109	14
-10	8699	8732	21	-2	522	472	21	-27	1582	1604	11
-7	438	395	20					-24	5946	5931	25
-4	7100	7192	19	H,K=	12	-2		-21	2478	2438	12
-1	1171	1116	8					-18	6300	6270	20
				-4	2560	2541	12	-15	2161	2165	9
H,K=	7	-2						-6	15491	15250	22
-24	4870	4858	18	H,K=	-2	-1		-3	10918	11040	13
-21	313	337	39					0	16637	16654	23
-18	3499	3506	16	-10	12492	12595	15	6	17397	17200	22
-15	941	937	14	-4	13993	14058	17				
-12	1051	955	13					H,K=	3	-1	
-9	938	914	13	H,K=	-1	-1					
-6	5885	5848	22					-29	679	707	19
-3	731	697	14	-6	15179	15250	15	-26	900	917	16
0	7607	7714	21	-3	10798	11040	13	-23	473	429	25
				0	16930	16654	23	-20	5709	5812	23
				6	17106	17200	21	-17	396	376	22
H,K=	8	-2						-14	9947	10079	18
-26	1341	1325	9	H,K=	0	-1		-11	2401	2371	10
-23	605	576	18					-8	6671	6689	14
				-29	281	254	42				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-5	1201	1197	6	-25	673	645	17	H,K= -3 0			
-2	3075	3089	13	-22	2155	2157	10				
4	16339	16247	23	-19	483	459	26	0	22045	21972	24
H,K= 4 -1				-16	3164	3170	14				
-31	358	370	28	-13	859	845	15	H,K= -2 0			
-28	3842	3789	19	-10	5784	5799	24				
-25	735	755	18	-7	1522	1478	10	4	17929	18200	20
-22	2439	2391	12	-4	6956	7074	22	10	12549	12566	14
-19	476	429	22	-1	867	873	13	H,K= -1 0			
-16	3869	3948	16	H,K= 8 -1				-10	15225	15176	13
-13	578	602	14	-24	3840	3799	16	-4	18225	18445	17
-10	9854	9988	17	-21	563	551	20	H,K= 0 0			
-7	2895	2776	12	-18	3287	3264	14				
-4	12071	12034	14	-12	713	680	19				
-1	640	578	10	-9	493	509	25	-33	1088	1117	11
H,K= 5 -1				-6	4815	4856	18	-30	3760	3844	16
-30	2545	2543	11	-3	718	705	17	-27	953	948	15
-27	1048	1049	13	0	5705	5796	24	-24	4739	4785	18
-24	5002	5008	19	H,K= 9 -1				-21	733	725	15
-21	1458	1467	11	-23	633	651	13	-18	9228	9083	19
-18	4887	4875	17	-20	3185	3133	13	-15	2105	2077	10
-15	1196	1195	10	-17	830	847	15	-12	4031	3627	15
-12	985	857	11	-14	4550	4567	18	-6	4956	4643	10
-9	1900	1819	9	-11	1230	1250	12	-3	1580	1961	6
-6	7974	8124	17	-8	2457	2411	11	H,K= 1 0			
-3	3222	3197	13	-5	1004	980	14	-26	738	759	18
0	9758	9962	16	-2	834	851	16	-23	259	187	42
H,K= 6 -1				H,K= 10 -1				-20	6643	6723	21
-29	848	877	13	-16	2169	2165	10	-17	702	679	12
-26	671	674	18	-13	495	477	22	-14	10767	10835	16
-23	720	733	18	-10	3485	3476	15	-11	1841	1818	8
-20	4409	4419	19	-7	838	835	15	-8	10025	10107	12
-17	990	997	14	-4	4468	4528	18	-5	230	221	17
-14	7106	7095	23	-1	602	604	20	-2	7410	7464	10
-11	1753	1746	9	H,K= 11 -1				4	18000	18445	23
-8	3617	3709	16	-12	579	605	15	10	15190	15176	18
-5	1192	1174	9	-6	3045	3042	13	H,K= 2 0			
-2	1360	1371	8	0	3447	3453	17	-34	3243	3233	15
H,K= 7 -1				-31	286	325	38	-31	286	325	38
-28	2688	2636	13	-28	4389	4386	19	-28	4389	4386	19
				-25	311	191	37	-25	311	191	37
				-22	2443	2442	11	-22	2443	2442	11

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-19	852	836	13	-24	3820	3801	15	H,K=	-4	1	
-16	4459	4552	19	-18	5189	5181	18				
-13	1460	1430	7	-15	542	542	22	4	12034	12034	14
-10	12562	12566	14	-12	797	811	15				
-7	1122	1090	6	-6	4227	4217	16	H,K=	-3	1	
-4	17939	18200	20	-3	769	755	13				
-1	3264	3291	11	0	9703	9870	20	-4	16399	16247	17
H,K= 3 0				H,K= 7 0				H,K= -2 1			
-33	899	931	12	-23	516	509	22	-6	17504	17200	22
-30	3406	3417	15	-20	4633	4599	18	0	16732	16654	23
-27	755	746	17	-17	492	450	25	3	10965	11040	10
-24	4574	4513	18	-14	4675	4624	18	6	15479	15250	16
-21	636	622	18	-8	4621	4609	17				
-18	7654	7641	21	-2	3015	2993	13	H,K=	-1	1	
-15	1479	1465	8								
-12	2223	2204	10	H,K= 8 0				4	18384	18445	23
-6	5601	5789	14					10	15159	15176	18
-3	1654	1585	7	-22	1357	1367	10				
0	22102	21972	24	-19	1092	1102	12	H,K= 0 1			
H,K= 4 0				-16	2324	2285	11				
				-13	1076	1112	14	-34	3329	3259	16
-20	6191	6119	24	-10	4805	4785	18	-31	246	215	45
-14	7166	7275	20	-7	927	920	15	-28	4697	4676	19
-11	939	920	10	-4	5767	5775	25	-25	561	516	21
-8	7118	7128	17	-1	1253	1290	12	-22	2196	2210	10
-2	4896	4865	15	H,K= 9 0				-16	4129	4252	19
								-13	586	522	12
H,K= 5 0				-21	285	327	28	-10	15250	15176	18
				-18	3140	3124	13	-7	3130	3183	12
-31	615	631	15	-6	3117	3122	14	-4	18270	18445	22
-28	3652	3641	18	-3	640	665	20	-1	1120	1257	5
-25	651	625	19	0	5302	5345	26	H,K= 1 1			
-22	2067	2028	10	H,K= 10 0				-33	401	433	25
-19	1264	1257	12					-30	1621	1545	10
-16	3482	3492	14	-14	2992	2964	13	-27	400	416	31
-13	1403	1385	10	-11	227	184	43	-24	7734	7721	25
-10	7384	7528	20	-8	2799	2831	13	-21	657	613	16
-7	670	536	13	-5	307	288	35	-18	4348	4401	15
-4	9720	9716	18	-2	1791	1810	9	-15	2522	2518	12
-1	2002	1990	9					-12	3498	3357	12
H,K= 6 0				H,K= 11 0				-6	17176	17200	21
								-3	5279	5176	10
-30	2489	2472	10	-4	3316	3357	15	0	16980	16654	23
-27	274	300	37	-1	753	782	12	3	10776	11040	13

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
6	15219	15250	21	-17	835	817	15	H,K=	10	1	
				-14	7232	7244	23				
H,K=	2	1		-11	399	401	24	-12	234	127	34
				-8	3953	4001	15	-6	2224	2208	10
-26	1019	1003	14	-5	1297	1272	9	0	4327	4362	16
-23	629	606	19	-2	2024	2063	9				
-20	5819	5882	23					H,K=	-4	2	
-17	1144	1119	10	H,K=	6	1					
-14	9759	9809	18					0	12692	12741	18
-11	506	431	13	-28	3882	3860	15				
-8	7586	7593	14	-25	645	639	17	H,K=	-3	2	
-5	2007	1962	9	-16	1300	1309	12				
-2	4973	4929	12	-13	305	271	37	4	13931	14058	12
4	14003	14058	17	-10	8011	7964	23	10	12636	12595	15
10	12499	12595	15	-7	630	607	17				
				-4	4939	4924	22	H,K=	-2	2	
H,K=	3	1		-1	412	426	24				
								-10	12676	12566	14
-31	383	348	26	H,K=	7	1		-4	18355	18200	20
-28	4747	4705	18								
-25	625	598	21	-24	4006	3986	16	H,K=	-1	2	
-22	1261	1237	12	-18	3280	3253	16				
-16	2560	2523	12	-15	695	721	19	-6	15309	15250	15
-13	314	250	25	-12	481	525	26	-3	10805	11040	13
-10	11807	11894	17	-9	619	616	20	0	16844	16654	17
-7	1669	1578	8	-6	4482	4469	18	6	17351	17200	21
-4	9937	9821	14	0	6419	6465	24				
-1	1403	1342	6					H,K=	0	2	
				H,K=	8	1					
H,K=	4	1		-23	228	258	35	-29	295	252	40
				-20	2606	2584	12	-26	1272	1285	12
-30	1600	1565	9	-17	429	434	26	-23	288	267	38
-27	301	264	38	-14	5062	5056	18	-20	5622	5709	22
-24	6178	6128	26	-11	371	300	33	-17	862	795	11
-21	474	449	25	-8	2186	2201	10	-14	11125	11120	17
-18	3869	3858	18	-5	721	713	18	-11	1099	1042	8
-15	1424	1444	10	-2	921	927	15	-8	7234	7137	13
-12	1767	1705	8					-5	1589	1570	7
-9	1715	1659	8	H,K=	9	1		-2	3444	3375	11
-6	8584	8578	17					4	18273	18200	20
-3	1055	1000	8	-16	822	779	13	10	12439	12566	14
0	10165	10237	16	-13	213	265	48				
				-10	5067	5083	24	H,K=	1	2	
H,K=	5	1		-4	2860	2904	14				
								-34	3534	3486	15
-26	1125	1099	12					-31	214	147	49
-23	594	591	21					-28	3887	3863	19
-20	4135	4136	19					-25	499	465	25

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-22	2828	2812	14	-24	4309	4294	18	H,K= 10 2			
-16	4711	4782	20	-21	971	972	15				
-10	11121	11022	15	-18	4133	4115	19	-4	3485	3514	14
-7	3139	3110	11	-15	631	673	20	-1	625	648	14
-4	16420	16247	16	-12	784	610	15				
-1	321	385	15	-9	1067	1041	12	H,K= -3 3			
H,K= 2 2				-6	6155	5876	22				
				-3	1640	1591	9	0	21918	21972	24
				0	7335	7358	21				
-33	588	612	15	H,K= 6 2				H,K= -2 3			
-30	2868	2859	13								
-27	1291	1309	12					4	16232	16247	16
-24	5378	5399	26	-26	573	562	16				
-21	1914	1922	9	-23	332	328	32	H,K= -1 3			
-18	5526	5573	22	-20	3715	3681	15				
-15	1630	1588	8	-17	458	446	27	-10	12763	12595	15
-9	2646	2636	10	-14	5750	5698	25	-4	14112	14058	16
-6	10498	10359	14	-11	900	887	15				
-3	5478	5326	14	-8	3022	3004	13	H,K= 0 3			
0	12784	12741	13	-5	467	439	24				
H,K= 3 2				-2	1206	1198	11	-33	942	959	11
				H,K= 7 2				-30	3357	3395	15
-29	524	496	21					-27	775	789	17
-26	1093	1071	13	-22	2099	2132	9	-24	4538	4540	19
-20	4764	4759	18	-19	521	501	21	-21	683	677	17
-14	8616	8618	21	-16	2955	2969	14	-18	7718	7617	21
-11	1196	1136	9	-13	880	886	16	-15	1576	1549	8
-8	4529	4535	18	-10	4115	4134	19	-12	2328	2181	10
-2	1770	1837	8	-7	1418	1429	11	-9	1218	1160	7
H,K= 4 2				-4	5920	5897	25	-6	5746	5811	14
				-1	1199	1179	12	-3	1518	1405	7
				H,K= 8 2				0	22136	21972	24
-31	298	276	27					H,K= 1 3			
-28	2899	2861	13	-18	2616	2597	12	-29	579	587	21
-25	691	702	18	-12	548	527	21	-26	609	583	21
-22	2722	2714	13	-6	3771	3697	15	-23	401	337	29
-19	489	528	25	0	4508	4555	18	-20	5830	5813	24
-16	4085	4044	18	H,K= 9 2				-17	365	393	26
-13	936	907	13					-14	8450	8505	19
-10	6769	6791	20	-14	3325	3341	15	-11	2174	2030	10
-7	2315	2257	10	-11	626	649	16	-8	6450	6425	16
-4	9322	9337	18	-8	2135	2138	10	-5	1151	1070	7
-1	1195	1159	8	-5	390	406	27	-2	3573	3580	15
H,K= 5 2				-2	982	977	13	4	12071	12034	14
-27	682	662	15								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 2 3				H,K= 6 3				-10 10728 10738 18			
-31	639	631	16	-24	3276	3253	15	-7	2111	1977	10
-28	4101	4073	18	-18	3778	3781	15	-4	9509	9375	15
-25	658	650	20	-6	3545	3526	15	-1	489	428	14
-22	1886	1874	10	0	6627	6636	24	H,K= 1 4			
-19	1392	1389	11	H,K= 7 3				-30	1545	1521	9
-16	3417	3451	14	-20	3218	3206	15	-27	279	172	41
-13	1793	1754	8	-17	342	330	30	-24	6253	6211	26
-10	8789	8806	18	-14	3972	3972	18	-21	294	326	40
-7	598	629	12	-8	2979	2977	14	-18	3741	3743	18
-4	10838	10786	16	-2	1787	1695	10	-15	1300	1296	10
-1	2812	2774	12	H,K= 8 3				-12	1935	1872	9
H,K= 3 3				-16	1707	1692	8	-9	1566	1495	8
-30	2716	2709	11	-13	1094	1129	11	-6	8751	8815	17
-27	552	547	21	-10	3562	3545	17	-3	792	831	10
-24	4134	4106	19	-7	960	953	13	0	9920	9962	16
-21	513	479	24	-4	4346	4350	17	H,K= 2 4			
-18	5852	5816	25	-1	1226	1237	11	-26	511	495	23
-15	997	986	13	H,K= 9 3				-23	617	610	21
-12	986	1067	13	-9	292	284	27	-20	5121	5106	18
-9	573	559	16	-6	2479	2484	11	-17	791	765	16
-6	4560	4681	20	-3	490	506	19	-14	6593	6537	23
-3	763	683	11	0	3646	3645	15	-8	5425	5359	20
0	11931	11878	18	H,K= -3 4				-5	849	840	11
H,K= 4 3				-4	12170	12034	14	-2	3399	3396	14
-20	4758	4741	19	H,K= -2 4				H,K= 3 4			
-14	5979	5938	24	0	12818	12741	13	-28	4011	4017	16
-11	836	824	15	H,K= 0 4				-25	787	800	16
-8	4557	4525	16	-31	456	463	21	-19	381	384	32
-5	429	341	22	-28	4301	4306	18	-16	1424	1444	11
-2	2610	2547	12	-25	790	793	17	-13	446	400	24
H,K= 5 3				-22	1546	1504	11	-10	8675	8604	22
-25	821	833	14	-19	394	360	27	-7	934	933	12
-22	1534	1513	10	-16	2697	2742	12	-4	5304	5326	21
-19	1464	1472	11	-13	379	366	22	-1	421	350	21
-16	2637	2642	12	H,K= 4 4				H,K= 4 4			
-13	1581	1587	11	-24	4580	4595	17	-24	4580	4595	17
-10	5595	5604	25	-21	249	149	46	-21	249	149	46
-7	1259	1250	11	-18	3251	3225	14	-18	3251	3225	14
-4	6917	6898	23	-15	602	629	21	-15	602	629	21
-1	1856	1860	9								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-12	1050	984	13	H,K= 1 5				H,K= 5 5			
-9	603	554	19	-28	2862	2824	12	-21	432	444	20
-6	5473	5442	23	-25	483	451	24	-18	3174	3192	14
-3	430	373	25	-22	2619	2623	12	-12	241	160	48
0	6671	6668	22	-16	3897	3931	18	-9	324	377	37
H,K= 5 4				-13	605	585	18	-6	3595	3627	16
-23	291	265	32	-10	6430	6416	21	-3	600	590	21
-20	3468	3447	15	-7	1785	1739	8	0	5340	5341	26
-17	359	387	33	-4	9010	8946	19	H,K= 6 5			
-14	5075	5058	18	-1	812	796	11	-14	3855	3850	16
-8	3184	3154	14	H,K= 2 5				-8	2315	2330	11
-5	440	451	27	-27	647	653	16	-2	1134	1121	12
-2	1681	1704	10	-24	4108	4071	18	H,K= 7 5			
H,K= 6 4				-21	983	1004	14	-10	2723	2728	13
-22	385	345	21	-18	4440	4404	19	-7	1032	1084	11
-19	376	367	26	-15	784	738	16	-4	4124	4136	16
-16	786	739	15	-9	1165	1161	11	-1	898	915	13
-13	407	374	29	-6	5538	5522	22	H,K= 0 6			
-10	6109	6085	25	-3	1823	1773	8	-30	2360	2345	10
-7	502	508	24	0	7796	7714	21	-27	528	538	19
-4	3135	3098	14	H,K= 3 5				-24	3990	3955	19
H,K= 7 4				-26	889	904	12	-21	571	526	22
-18	2549	2553	12	-20	3483	3473	16	-18	5061	5046	18
-15	264	296	35	-17	351	303	35	-15	975	965	13
-6	3068	3064	13	-14	6242	6178	25	-12	697	701	16
0	4612	4646	18	-8	2905	2907	13	-9	628	602	16
H,K= 8 4				-5	505	484	22	-6	4293	4293	16
-11	291	250	27	-2	1162	1171	11	-3	318	259	27
-8	1678	1707	8	H,K= 4 5				0	9854	9870	20
-2	862	741	13	-25	560	570	15	H,K= 1 6			
H,K= 0 5				-22	2298	2306	10	-26	544	495	19
-26	1445	1415	11	-19	480	488	24	-23	531	566	22
-23	471	465	26	-16	3213	3231	14	-20	4193	4162	19
-20	4007	4015	19	-13	973	892	14	-17	784	780	17
-17	736	723	16	-10	4300	4326	19	-14	6069	6017	25
-14	8346	8299	22	-7	1536	1543	11	-11	1437	1431	11
-8	3672	3681	14	-4	6332	6355	24	-8	3588	3531	14
-5	1356	1340	8	-1	1314	1264	11	-5	1055	1028	11
								-2	1557	1546	9

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 2 6				H,K= 0 7				0 4249 4238 18			
-25	665	681	15	-25	689	686	15	H,K= 5 7			
-22	1415	1361	10	-22	949	915	13	-8	2138	2146	10
-19	1297	1294	12	-19	347	329	34	-2	1152	1153	11
-16	2420	2429	11	-16	1624	1605	11	H,K= 0 8			
-13	1409	1397	11	-13	370	439	32	-23	435	458	21
-10	5665	5582	25	-10	7105	7061	24	-20	2672	2649	13
-7	1146	1104	12	-7	796	731	15	-17	637	680	19
-4	6520	6489	24	-4	4902	4923	24	-14	5694	5668	26
-1	1661	1666	10	-1	248	160	40	-11	553	563	22
H,K= 3 6				H,K= 1 7				-8	2204	2162	10
-24	3438	3396	15	-24	4258	4238	15	-5	1062	1076	13
-21	339	326	30	-21	261	273	41	-2	807	776	16
-18	3664	3654	15	-18	2940	2903	14	H,K= 1 8			
-15	699	707	18	-15	259	272	46	-22	1881	1890	9
-9	437	448	28	-12	1002	1002	14	-16	2685	2681	12
-6	3598	3594	16	-6	5075	5076	18	-13	628	582	20
0	6624	6630	25	-3	311	182	36	-10	4053	4035	19
H,K= 4 6				H,K= 2 7				-7	1067	1081	13
-20	3060	3082	13	0	5750	5796	24	-4	5505	5435	26
-14	4442	4431	18	-23	354	350	24	-1	895	856	15
-11	542	566	23	-20	3747	3803	17	H,K= 2 8			
-8	2645	2617	12	-17	468	411	24	-18	3218	3242	13
-5	326	284	37	-14	4145	4124	18	-9	367	360	31
-2	1304	1225	12	-11	274	147	43	-6	2971	2938	14
H,K= 5 6				-8	3687	3677	16	-3	658	608	19
-16	1775	1761	8	-2	2315	2324	10	0	5330	5304	26
-13	1229	1245	11	H,K= 3 7				H,K= 3 8			
-10	3763	3780	18	-19	302	355	31	-14	3866	3911	15
-7	1096	1057	12	-16	892	856	13	-8	1981	1979	9
-4	4606	4591	18	-13	356	362	32	-5	516	502	21
-1	1340	1353	11	-10	5787	5773	25	-2	929	907	14
H,K= 6 6				-7	517	504	24	H,K= 4 8			
-12	283	194	29	-4	3163	3156	14	-10	2714	2713	12
-6	2672	2698	12	H,K= 4 7				-7	940	970	11
0	3975	4005	16	-18	2333	2339	10	-4	3941	3975	16
				-12	534	539	20				
				-6	3407	3435	15				
				-3	444	323	26				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
-1	794	794	13	H,K= 2 9				H,K= 1 10			
H,K= 0 9				-13	880	894	11	-12	505	524	16
-18	2860	2855	14	-10	3465	3448	16	-9	405	398	21
-15	668	711	17	-7	706	688	15	-6	3041	3033	13
-9	546	536	22	-4	4038	4032	17	-3	508	543	19
-6	3239	3259	14	-1	949	969	13	0	3461	3453	16
-3	460	381	27	H,K= 3 9				H,K= 2 10			
0	5335	5345	26	-9	418	476	19	-2	1342	1361	8
H,K= 1 9				-6	2638	2619	12	H,K= 0 11			
-17	545	539	16	-3	352	340	24	-5	648	655	13
-14	4007	4006	16	0	3634	3625	15	-2	673	538	13
-11	912	943	13	H,K= 0 10							
-8	2052	2034	10	-16	1012	988	9				
-5	693	689	18	-10	4432	4406	16				
-2	771	758	16	-4	3016	2979	13				
				-1	272	219	39				

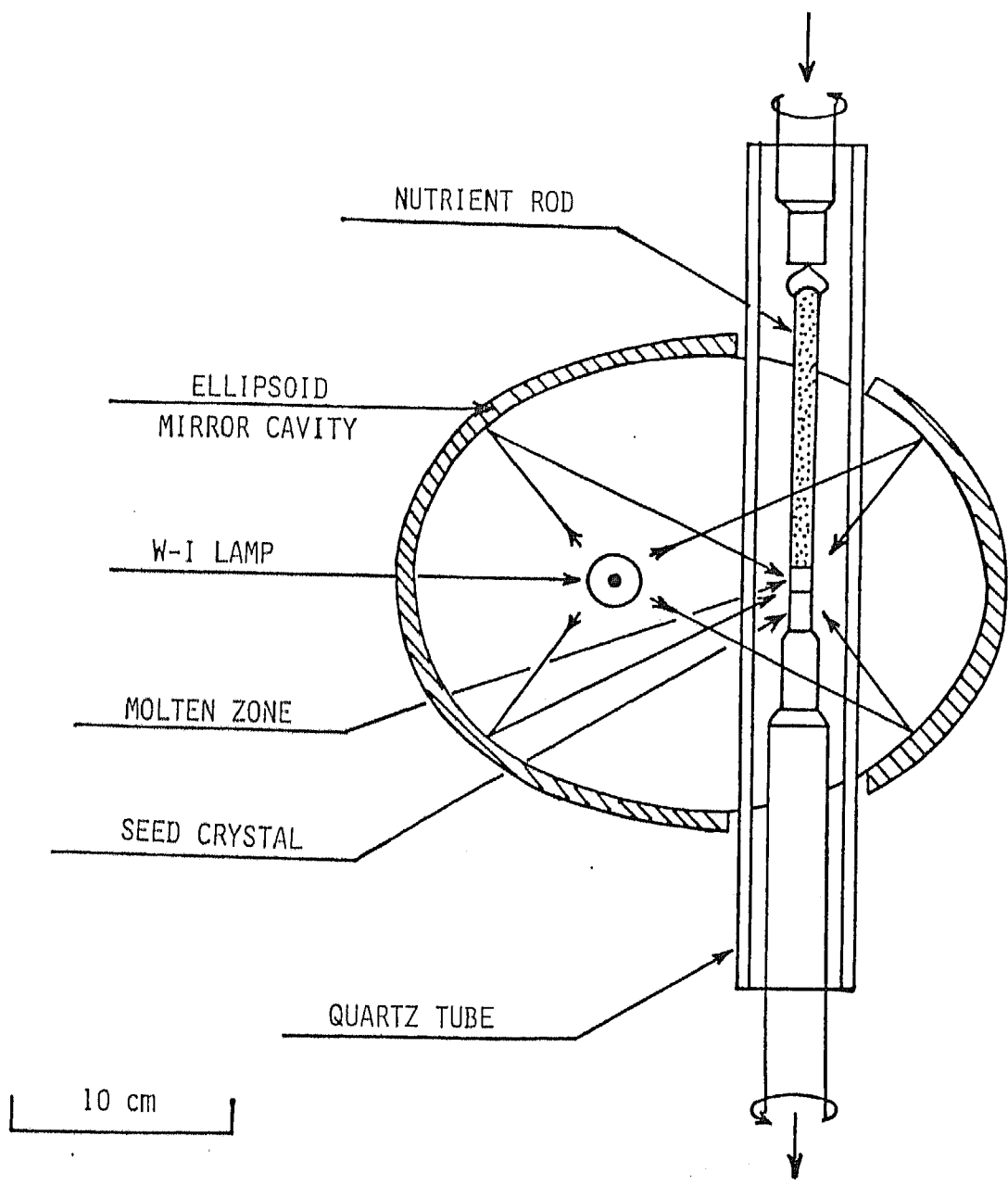


図3—1 赤外線集中加熱式単結晶育成装置の概略図

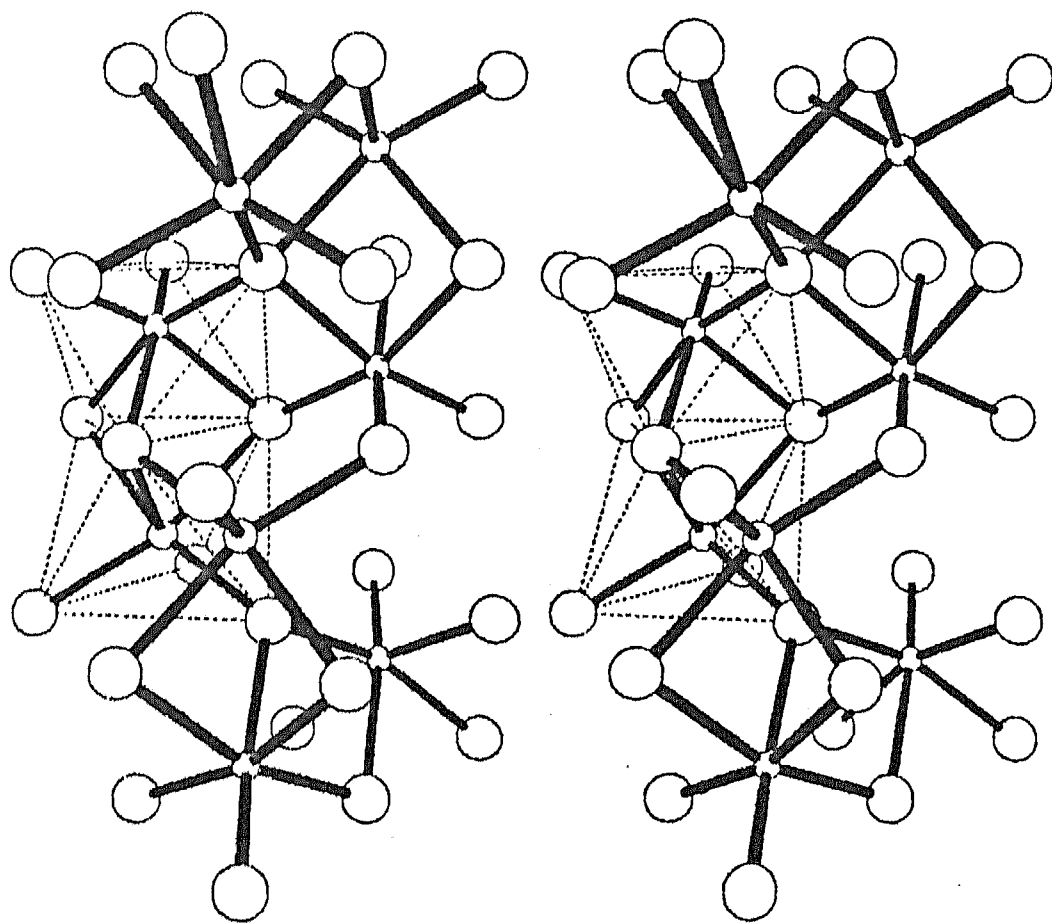


図3-2 CoO_6 及び TiO_6 八面体とその周囲の様子を示すステレオ投影図。白丸の大きさの順に O^{2-} , Co^{2+} , Ti^{4+} イオンを表わす。

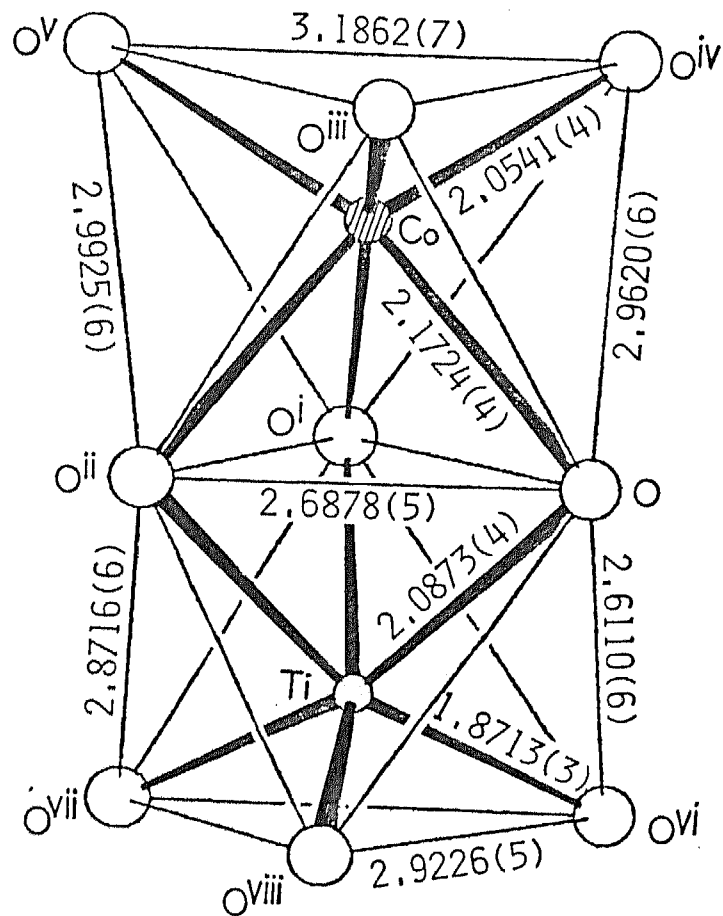


図3-3 CoO_6 及び TiO_6 八面体に於ける原子間距離 (\AA)

対称コード : (i) $-y, x-y, z$; (ii) $y-x, -x, z$;
 (iii) $1/3-x, 2/3-y, 2/3-z$; (iv) $1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z$;
 (v) $1/3+x-y, 2/3+x, 2/3-z$; (vi) $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$;
 (vii) $2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$; (viii) $2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z$.

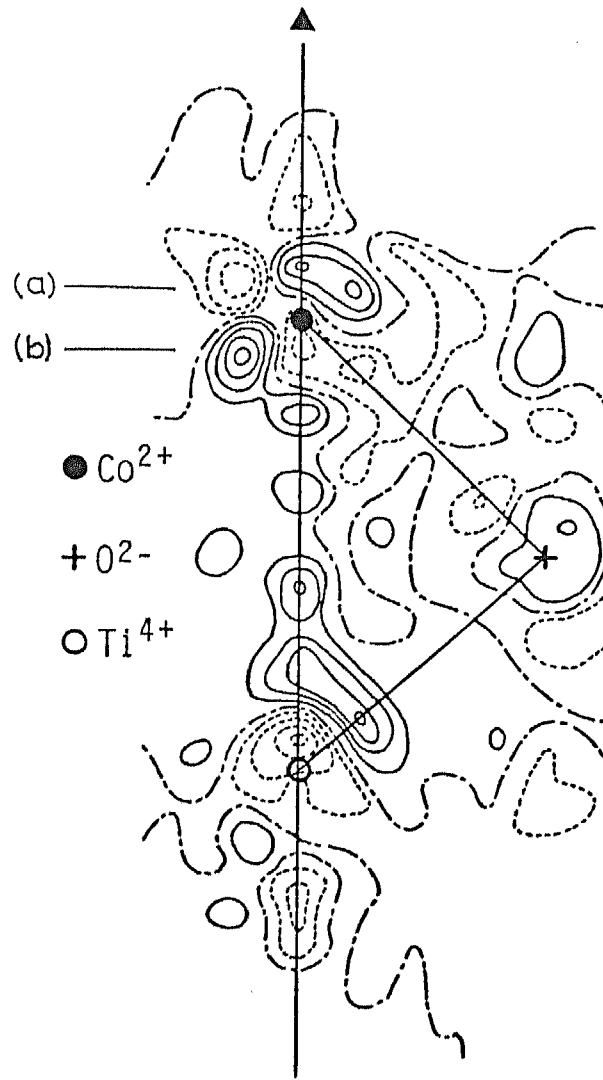
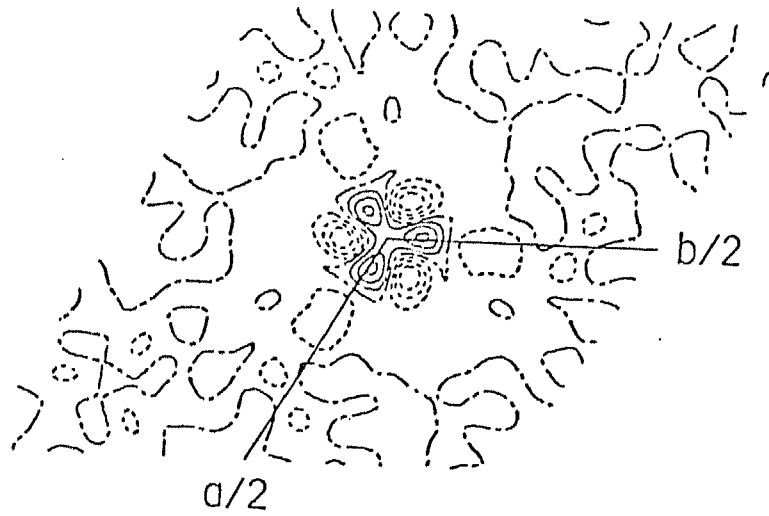
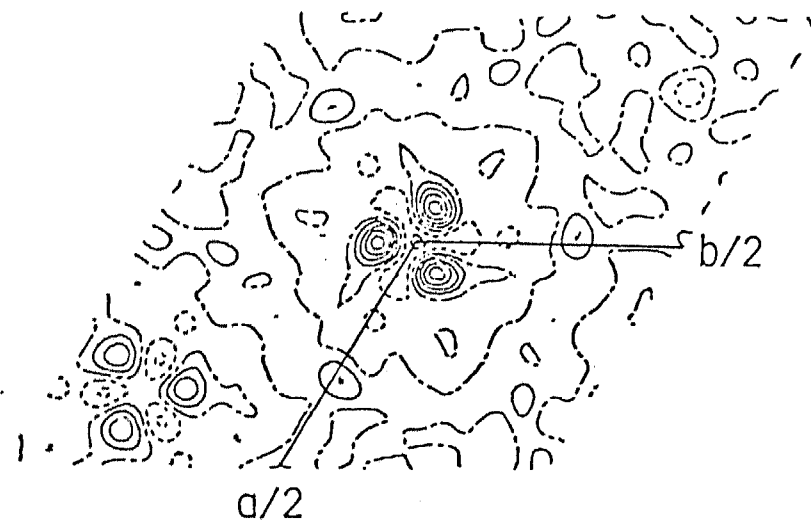


図3—4 球対称原子散乱因子を用いて構造精密化を行った後に得られた差フーリエ合成図の Co^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。(a)、(b)は $z=0.37$ 、 $z=0.34$ の断面の位置を示す。



(a)



(b)

図3—5 球対称原子散乱因子を用いて構造精密化を行った後に得られたCo イオン付近の差フーリエ合成図。(a) $Z=0.37$,
(b) $Z=0.34$ 。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

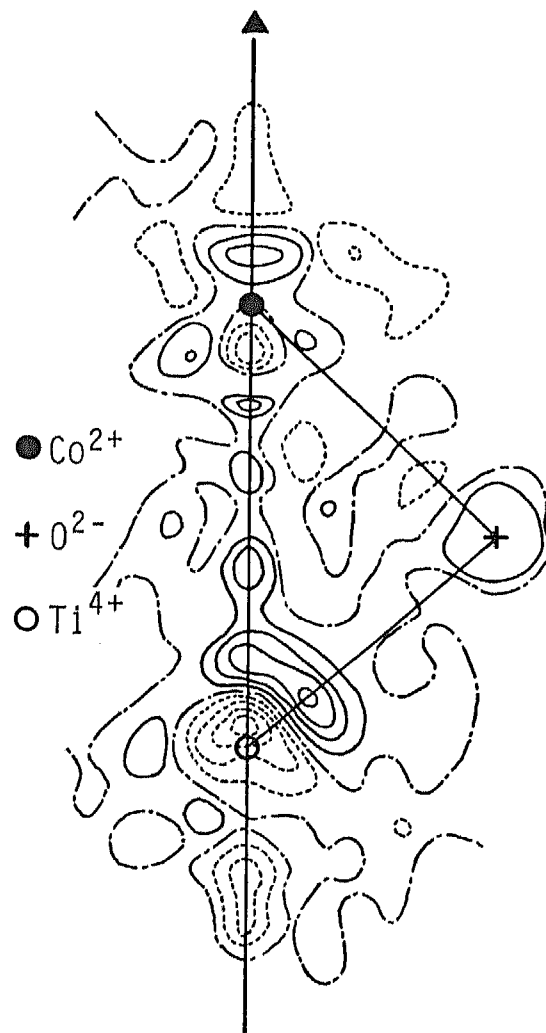


図3—6 C_3 結晶場に基づいて求めた非球対称原子散乱因子を用いて構造精密化を行った後に得られた差フーリエ合成図の Co^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び3 回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

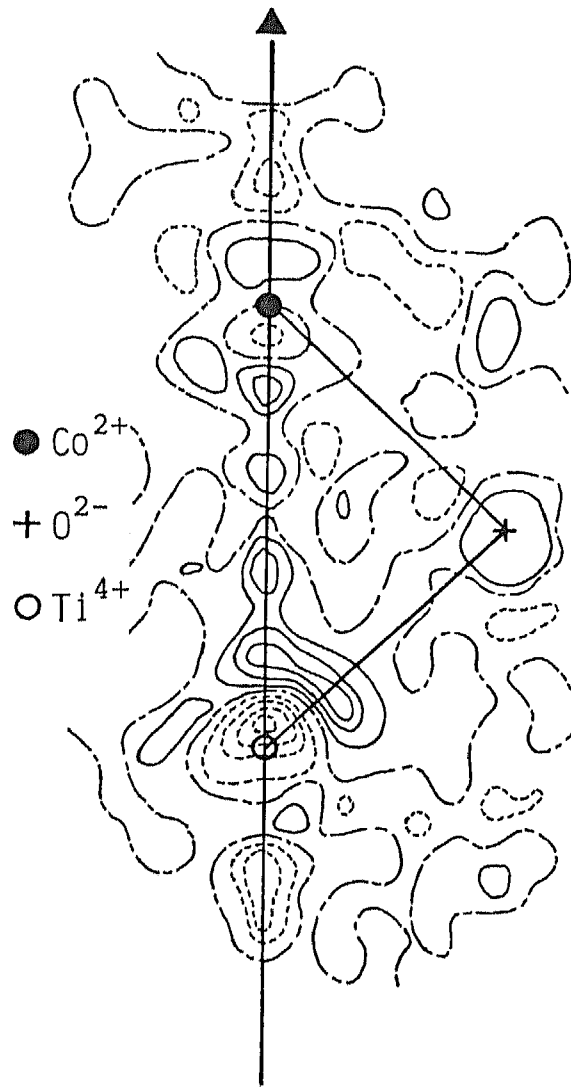


図3-7 Co^{2+} イオンの非球対称原子散乱因子を用い、 Co^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの非調和熱振動を考慮した構造精密化の後に得られた差フーリエ合成図の Co^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

第 4 章 予タン酸マンガンの単結晶 X 線構造解析

4-1 実験

解析には、 CoTiO_3 の場合と同様、赤外線集中加熱式単結晶育成装置を用いてフローティングゾーン法によって合成された大型単結晶 (Takei, Hosoya & Kojima, 1982) の一部を切り出して用いた。格子定数は $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用いて四軸型自動 X 線回折計により、 88° 以上の値をもつ 39 個の 2θ 値を測定し、これらの値を用いて最小二乗法により決定した。得られた値を他の結晶学的データとともに表 4-1 に示す。

結晶を球状に整形し、 CoTiO_3 と同様の方法で積分反射強度を測定した。独立な $1/6$ の逆格子空間について測定を行ない、合計 2453 個の反射データを得た。測定条件は表 4-2 に示すとおりである。Lorentz 因子、偏光因子及び吸収効果に対する補正を CoTiO_3 結晶の場合と同じ手順で行ない、消衰効果に対する補正も CoTiO_3 結晶と同様、構造精密化の段階で Becker & Coppens (1974 a, 1974 b, 1975) の方法により行なった。なお、構造因子の絶対値 $|F|$ が標準偏差の $(|F|)$ の 3 倍以下の弱い反射は、データセットから消去し、以下の計算には用いなかった。

4-2 電子密度分布解析

2段階に分けて電子密度分布の解析を行なった。まず、総ての構成イオンに対して、 CoTiO_3 の場合と同様、自由イオンの与える球対称原子散乱因子を用い、熱振動は調和振動のみを考慮した通常の方法で解析した。続いて Fe^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの熱振動に非調和性を考慮して解析を行なった。 Mn^{2+} は $3d$ 電子 5 個をもち、高スピン状態をとるので、非球対称原子散乱因子を用いた解析は行なわなかった。Shrane, Pickart & Ishikawa (1959) によって与えられている MnTiO_3 の原子座標を出発座標とし、最小二乗法プログラム LINEX (Becker & Coppens, 1974a, 1974b, 1975) により構造の精密化を行なった。 Mn^{2+} と Ti^{4+} の散乱因子及び異常分散項は International Tables for X-ray Crystallography (1974) の値を用い、 O^{2-} の散乱因子については Tokonami (1965) の値を用いた。 CoTiO_3 の解析で陽イオンの一部が他種陽イオン席を占め、配列が部分的に不規則化していることが明らかになっているのでこの結晶についても $(\text{Mn}_g \text{Ti}_r)(\text{Mn}_u \text{Ti}_v)\text{O}_{g+r+2(r+v)}$ という組成式を仮定し、 $g+r$ または $u+v$ のうち大きい方の値を 1.0 に規格化するという条件下で精密化を行なった。異方性消衰効果の補正はタイプ I を仮定した時の R 及び R_w 値 (0.0135 及び 0.0160) に比べてタイプ II を仮定した時の R 及び R_w 値 (0.0123 及び 0.0150) の方が小さな値となったのでタイプ II を採択した。 g, r, u 及び v の値としてそれぞれ 0.92(2), 0.08(3), 0.93(3), 0.06(2) を得

た。従って、本研究で用いた結晶の組成は、誤差の範囲内で、 $(\text{Mn}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})(\text{Ti}_{0.93}\text{Mn}_{0.06}\square_{0.01})\text{O}_3$ と書き表されるものである。

この段階で等価な反射を平均して 差フーリエ合成を行なったところ、 Mn^{2+} , Ti^{4+} イオン共に負の領域に存在し、その周囲にいくつかの正の領域が観測された。特に3回軸上、 Mn^{2+} イオンから非共有面方向に 0.29\AA の位置に $0.71\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ の正の領域が観測され、これを $3d$ 電子の非球対称分布による残差電子密度と考えるには Mn^{2+} イオンの位置に近すぎることから、残差電子密度を非調和熱振動によって説明することを試みた。非調和熱振動の解析は CoTiO_3 結晶の場合と同様、Willis (1969) の方法に従って行ない、座標軸も同じように選んだ。第2章4節で示したポテンシャルの式(2-70)を用いて3次と4次の非調和ポテンシャルパラメータを求めた。最小二乗法プログラム LINKT 80 を用いて構造精密化を行なったところ、 R 及び R_w 値はそれぞれ 0.0118 , 0.0149 となり、調和振動子モデルの場合に比べ僅かに減少した。最終的に得られた座標、温度因子及び消衰効果補正のパラメータを表4-3に、調和ポテンシャル及び3次と4次の非調和ポテンシャルパラメータを表4-4に、また最終的な精密化の後の構造因子の実測値、計算値及び標準偏差を表4-5にそれぞれ示す。

4-3 結果及び考察

図4-1に MnO_6 及び TiO_6 八面体の結合距離を示す。値はÅ単位で与えられており、括弧内は標準偏差である。 Mn^{2+} イオンのイオン半径 0.97\AA (Shannon, 1976) は、 Ti^{4+} イオンのイオン半径に比べかなり大きいために、 MnO_6 八面体の平均 $Mn-O$ 結合距離 (2.195\AA) は TiO_6 八面体の平均 $Ti-O$ 結合距離 (1.980\AA) に比べて大きい。また平均 $Ti-O$ 結合距離は、 $CoTiO_3$ 中の平均 $Ti-O$ 結合距離と誤差の範囲内で同じであるが、平均 $Mn-O$ 結合距離は平均 $Co-O$ 結合距離 (2.113\AA) より長くなっている。 $O-O$ 距離には $CoTiO_3$ 結晶中に見られた特徴と同じような特徴が見られる。即ち、 MnO_6 八面体中の $O-O$ 距離は、共有面を構成している $O-O''$ が最も短い。 TiO_6 八面体では、共有稜を構成する $O-O''$ が最も短い距離をもち、 TiO_6 八面体では $CoTiO_3$ 結晶の場合と同様3回軸方向にかなりつぶれた形になっていることがわかる。金属イオンは、他のイルメナイト型またはコランダム型結晶と同様、八面体の中心位置から空の八面体席の方向にずれている。中心金属と共有面を構成している O^{2-} イオンとの距離の、中心金属と非共有面を構成している O^{2-} イオンとの距離に対する比は、 TiO_6 八面体では 1.109、 MnO_6 八面体では 1.080 である。しかし、金属と共有面との間隔の、金属と非共有面との間隔に対する比は MnO_6 八面体 (1.848) の方が TiO_6 八面体 (1.650) に比べてはるかに大きい。この MnO_6 八面体における比は、他のすでに解析されているイルメナイト型結晶中で最も大

きな値である。 Mn^{2+} イオンが空隙側へずれる力を受ける場合、稜を共有して隣接する Mn^{2+} との反発力を緩和するために、共有稜を構成する O-O 間の距離は非共有面の O-O 間の距離に比べて大きくなり、その結果共有面が押し広げられる力を受ける。 Mn^{2+} イオンはイルメナイト型酸化物となる第一遷移金属の中で特に大きなイオン半径をもつために、 Mn^{2+} の空隙側への移動によって非共有面を構成する O^{2-} イオンを押し広げる割合が大きく、 Mn^{2+} イオンと非共有面の間隔の小さくなる割合が特に大きいと考えられる(図4-2)。

図4-3 に示した通常の精密化後の差フーリエ合成図で、最も大きな正のピークは $0.71 e\text{\AA}^{-3}$ の高さを持ち、3回軸上 Mn^{2+} イオンの位置から非共有面方向へ 0.29\AA の位置に存在する。この正のピークは、非調和熱振動も考慮に入れた精密化後、 $0.25 e\text{\AA}^{-3}$ (図4-4) に減少した。また、 Mn^{2+} イオンの非調和ポテンシャルパラメーターのうち C_{111} , C_{311} , φ_{1111} , φ_{1133} 及び φ_{3333} について標準偏差より大きな絶対値を得た。これらの事実から、非調和熱振動を考慮することによって R 及び R_w 値はほんの僅かしか減少しなかったにもかかわらず図4-3 で Mn^{2+} の周りで見られる残差電子密度の大部分は Mn^{2+} イオンの熱振動の非調和性に起因すると結論出来る。

Ti^{4+} イオンについては、非調和ポテンシャルパラメーターのうち C_{311} のみが標準偏差より大きな絶対値を与え、非調和熱振動を考慮に入れた精密化後、図4-3 において Ti^{4+} の位置にあった $-0.68 e\text{\AA}^{-3}$ の負のピークは $-0.37 e\text{\AA}^{-3}$ と小さくなったが Ti^{4+} イオンの周りの正のピークには大きな変化は見られなかった。これらの結果が

ら、室温における Ti^{4+} イオンの熱振動に非調和性が認められるが、極めて小さく無視出来る程度であるということが出来る。

Ti^{4+} イオンの位置にある負のピークの極小の位置は、 Ti^{4+} イオンの位置から、3回軸上僅かに 0.03 \AA 共有面方向へずれている。従って図4-4に見られるように Ti^{4+} イオンの周りの電子密度分布の特徴は、 $CoTiO_3$ における Ti^{4+} イオンの周りの残差電子密度分布と共通の特徴をもつ(図3-7)。すなわち、 Ti^{4+} イオンの周りの電子雲が隣接する Mn^{2+} イオンの正の電荷の方向に伸びる形で変形している。

これらの解析結果より、 $MnTiO_3$ において Mn^{2+} イオンは予想されるように高スピン状態をとり、球対称的電子密度分布をもっているという結論を得た。また、 Mn^{2+} イオンが大きなイオン半径をもつために、陽イオンどうしの反発により Mn^{2+} イオンが非共有面方向へずれる場合、わずかなずれに対しても非共有面を構成している O^{2-} が大きく広がる力を受け、不安定な状態が生じ、その結果 Mn^{2+} イオンの熱振動の非調和性が顕著に現われることがわかった。

表 4-1 MnTiO_3 の結晶学的データ

Space group	$R\bar{3}$
a	5.13948(7) Å
c	14.2829(4)
Z	6
D_x	4.601 gcm^{-3}
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	89.04 cm^{-1}

表4-2 MnTiO_3 の測定条件

Diameter of specimen	0.148 mm
Radiation	MoK α
Monochromator	Graphite
$2\theta_{\text{max}}$	150°
Scan technique	$\omega - 2\theta$
Scan Speed	2°min ⁻¹ in 2θ
Number of measured reflections	2453
Number of used reflections	1461
Independent reflections	1259
Reflections for anisotropic extinction corrections	86

表4—3 (Mn_{0.92}Ti_{0.08}) (Ti_{0.93}Mn_{0.06}□_{0.01})O₃ の最終パラメーター

Positional and thermal parameters (Å²)

Mn	x	0	O	x	0.3189(1)
	y	0		y	0.0310(1)
	z	0.36002(1)		z	0.24393(3)
	U ₁₁	0.00614(4)		U ₁₁	0.0050(1)
	U ₃₃	0.00655(4)		U ₂₂	0.0062(1)
Ti	x	0		U ₃₃	0.0066(1)
	y	0		U ₁₂	0.00248(9)
	z	0.14758(1)		U ₁₃	0.00032(8)
	U ₁₁	0.00434(3)		U ₂₃	0.00150(8)
	U ₃₃	0.00472(4)			

Extinction parameters (10⁻⁴ cm)

G ₁₁	3.4(1)	G ₁₂	-2.0(1)
G ₂₂	1.2(1)	G ₁₃	0.5(1)
G ₃₃	4.1(2)	G ₂₃	-0.5(1)

The form of the anisotropic temperature factor is as

$$\exp[-2\pi^2\{(h^2+k^2)a^2U_{11}+l^2c^2U_{33}+\frac{1}{2}hka^2U_{11}\}]$$

表4—4 調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-2}$), 3 次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-3}$) 及び
4 次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-4}$) ポテンシャルパラメーター
(24 °c)

	Mn	Ti
b_1	6.68(0.06)	9.4(0.1)
b_3	6.26(0.04)	8.7(0.07)
c_{111}	-0.27(0.23)	0.05(0.6)
c_{222}	-0.13(0.22)	-0.6(0.6)
c_{311}	1.0(0.5)	-2.0(1.5)
c_{333}	-0.27(0.36)	-0.5(1.0)
q_{11111}	-2.6(1.3)	-2.1(4.4)
q_{11133}	14.7(9.1)	1.4(31.5)
q_{33333}	-5.3(3.0)	-6.0(28.1)
q_{11131}	-5.4(7.7)	20.2(26.7)
q_{22223}	1.1(7.4)	-2.1(10.0)

Values in parentheses are the e.s.d. s.

表4—5 構造因子の実測値 及び 計算値 (×100)

L	F0	FC	SIGF	L	F0	FC	SIGF	L	F0	FC	SIGF
H,K= 3 -6				H,K= 0 -2				-4	17569	17747	26
0 11047 10920	20			-10 11341 11171	16			8	10848	10720	13
H,K= 2 -4				-4 17738 17587	24			H,K= 2 -1			
0 12169 12100	15			H,K= 1 -2				-6	13076	13155	17
H,K= 3 -4				-6 16068 15991	24			0	15308	15465	20
4 12287 12131	16			0 15153 15465	27			6	15989	15991	25
H,K= -1 -3				6 12938 13155	17			H,K= 3 -1			
-4 12239 12131	16			H,K= 2 -2				4	16497	16085	27
H,K= 0 -3				4 17638 17587	24			H,K= 4 -1			
0 20316 20738	29			10 11254 11171	16			-4	12255	12131	16
H,K= 1 -3				H,K= 3 -2				H,K= -3 0			
4 12944 12934	19			-10 11715 11630	17			0	20791	20738	29
10 11711 11630	17			-4 12895 12934	19			H,K= -2 0			
H,K= 2 -3				H,K= 4 -2				4	17494	17587	24
-4 16066 16085	27			0 12201 12100	15			H,K= -1 0			
H,K= 3 -3				H,K= -2 -1				-10	13656	13405	20
0 21226 20738	29			-10 11784 11630	17			-4	17110	17747	27
H,K= 6 -3				-4 12777 12934	19			8	10771	10720	13
0 11075 10920	20			H,K= -1 -1				H,K= 0 0			
H,K= -2 -2				-6 13050 13155	17			6	3203	2677	11
0 12294 12100	15			0 15445 15465	27			9	706	727	8
H,K= -1 -2				6 16161 15991	25			12	1987	2056	9
4 16028 16085	20			H,K= 0 -1				15	5233	5210	18
				-8 10727 10720	17			18	8755	8674	21
				4 17703 17747	27			21	1052	1020	11
				10 13665 13405	15			24	3774	3803	16
				H,K= 1 -1				27	823	787	16
				-10 13688 13405	20			30	1997	1988	10
								33	3724	3740	15
								36	956	958	10

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 1	0			36	818	797	10	7	332	333	31
-8	10789	10720	17	H,K= 4	0			10	6237	6182	27
1	575	628	6					13	1680	1728	11
4	17241	17747	27	4	9036	9033	17	16	1111	1072	13
7	2587	2631	9	7	1653	1629	8	19	1634	1611	11
10	13614	13405	15	10	9491	9479	19	22	1493	1492	11
13	2578	2628	11	13	2550	2601	12	25	1515	1506	10
16	2486	2555	11	16	1658	1692	9	28	2508	2534	12
19	3158	3183	13	19	2122	2118	10	31	859	887	8
22	2920	2935	13	22	2329	2268	11	H,K= 8	0		
25	2134	2113	10	25	2218	2189	10	2	608	483	19
28	3845	3768	17	28	3327	3317	14	5	1803	1807	10
31	959	950	14	31	1180	1165	11	8	2047	2032	10
34	2001	1968	9	34	1733	1746	8	14	5595	5577	20
37	1871	1918	8	H,K= 5	0			20	1554	1542	10
H,K= 2	0			2	904	891	10	23	1926	1948	9
-10	11298	11171	15	5	2658	2671	12	26	734	740	12
-4	17549	17587	24	8	3466	3533	16	29	1434	1453	7
2	2430	2375	9	11	358	289	25	H,K= 9	0		
5	3784	3801	13	14	8223	8107	24	0	4830	4775	20
8	7255	7200	14	17	365	344	28	3	870	851	15
11	1799	1747	8	20	2449	2472	12	6	3310	3322	15
14	10513	10454	19	23	2678	2670	13	9	485	446	23
17	667	679	14	26	804	795	16	12	1044	926	13
20	3839	3920	17	29	2106	2115	10	15	1521	1537	10
23	3093	3069	14	32	2406	2400	11	18	2351	2357	11
26	328	292	34	35	281	223	19	24	2710	2687	11
29	2605	2619	11	H,K= 6	0			H,K= 10	0		
32	2465	2460	12	0	9049	9014	22	4	3245	3238	14
35	333	364	24	6	4041	4140	17	7	358	289	28
38	1348	1393	6	9	786	806	14	10	3710	3702	15
H,K= 3	0			12	504	419	21	13	794	815	13
0	20782	20738	29	15	2539	2514	12	16	762	731	12
6	4699	4783	15	18	4475	4496	20	19	1296	1284	7
9	1032	1017	8	21	474	437	24	H,K= 11	0		
12	888	798	10	24	3386	3401	14	2	360	350	23
15	4035	4033	15	27	1103	1066	12	5	874	880	11
18	7185	7152	23	30	975	994	11	8	1273	1267	9
21	1020	798	13	33	2255	2295	9	14	3243	3231	13
24	3665	3714	17	H,K= 7	0						
27	950	923	14	4	5007	5045	18				
30	1707	1686	10								
33	3293	3286	14								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 12	0			26	449	422	25	32	1709	1714	9
				29	2596	2565	12	35	907	888	9
0	2463	2465	10	32	2057	2060	9				
3	698	726	9	38	1680	1716	7	H,K= 4	1		
H,K= -4	1			H,K= 1	1			0	9607	9741	18
								3	2175	2155	10
4	12284	12131	16	-6	16244	15991	25	6	6666	6755	19
				0	14996	15465	27	9	3456	3497	15
H,K= -3	1			3	9144	9688	14	12	1214	1170	10
				6	13028	13155	17	15	883	888	13
-4	16386	16085	20	9	7688	7751	14	18	5291	5271	26
				12	2143	2113	10	21	1349	1298	12
H,K= -2	1			15	330	328	21	24	3525	3542	17
				18	6598	6687	22	27	2421	2434	11
-6	15934	15991	25	21	2472	2436	11	30	1651	1667	10
0	15133	15465	20	24	4099	4130	20	33	1857	1854	9
6	13005	13155	17	27	3394	3358	15	36	979	1024	7
				30	2106	2117	10				
H,K= -1	1			33	1844	1855	9	H,K= 5	1		
				36	1361	1389	8				
-8	10857	10720	17					1	1293	1277	9
1	557	628	6	H,K= 2	1			4	7308	7400	21
4	17267	17747	26					7	531	548	17
7	2589	2631	9	1	2864	2938	14	10	7112	7066	23
10	13581	13405	15	4	12822	12934	19	13	893	895	13
13	2583	2628	11	10	11739	11630	17	16	1407	1441	11
16	2465	2555	11	13	1405	1430	8	19	2876	2868	13
19	3143	3183	14	16	1654	1730	8	22	1691	1697	11
22	2926	2935	13	19	3467	3442	14	25	1108	1097	13
25	2103	2113	10	22	2230	2186	10	28	3205	3224	13
28	3774	3768	17	25	1689	1678	11	31	540	546	16
31	927	950	14	28	4008	4009	17	34	1167	1186	7
34	1955	1968	9	31	770	784	15				
37	1885	1918	9	34	1562	1519	9	H,K= 6	1		
				37	1814	1843	8				
H,K= 0	1							2	3673	3731	15
				H,K= 3	1			5	1233	1258	11
-10	13730	13405	20					8	5707	5672	25
-4	17909	17747	27	2	5663	5848	15	14	4058	4093	16
2	6637	6818	11	5	2541	2160	11	20	4042	4046	17
5	2097	2086	9	8	8564	8536	17	23	2998	2997	13
8	10734	10720	13	11	990	954	9	26	676	682	16
11	2819	2794	12	14	6595	6685	21	29	1019	1002	10
14	9814	9773	17	20	5094	4970	18	32	1182	1193	7
17	873	897	10	23	3521	3526	17				
20	5023	5054	23	26	678	665	19				
23	3214	3178	14	29	1719	1711	10				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 7 1				H,K= -4 2				19 4096 4103 17			
0	6411	6401	26	0	12215	12100	15	22	2923	2833	14
6	3542	3572	16	H,K= -3 2				25	1241	1259	12
9	1499	1502	11	4	12834	12934	19	28	3756	3794	17
12	436	384	26	10	11675	11630	17	31	366	385	29
15	1232	1248	13	H,K= -2 2				34	1739	1725	9
18	3776	3799	17	-10	11336	11171	16	37	2176	2206	10
21	180	210	58	-4	17609	17587	24	H,K= 1 2			
24	2540	2545	12	2	2453	2375	9	-4	16151	16085	27
27	1304	1311	9	5	3720	3801	13	2	2166	2145	8
30	1140	1129	6	8	7159	7200	14	8	6908	6952	15
H,K= 8 1				11	1803	1747	8	11	3438	3420	13
1	331	296	33	14	10500	10454	18	14	9222	9223	19
4	4893	4919	20	17	659	679	13	17	1805	1827	8
7	346	349	33	20	3910	3920	17	20	4340	4388	18
10	4121	4144	17	23	3082	3069	14	23	2352	2257	11
13	875	824	15	26	279	292	40	29	2973	2964	13
16	1294	1330	12	29	2627	2619	12	32	1894	1906	9
19	1876	1871	9	32	2458	2460	12	H,K= 2 2			
22	1393	1401	9	35	358	364	22	0	12147	12100	15
H,K= 9 1				38	1358	1393	6	3	2406	2570	10
2	2277	2273	11	H,K= -1 2				6	10182	10107	16
5	748	761	16	-6	13108	13155	17	9	269	288	24
8	3475	3495	16	0	15240	15465	27	12	3369	3347	14
14	2593	2614	12	3	6050	6401	10	15	3491	3490	16
20	2592	2591	11	6	15894	15991	18	18	3984	3968	18
23	1949	1997	9	9	588	619	10	24	5615	5609	20
H,K= 10 1				12	4986	5015	17	27	1900	1935	11
0	4247	4275	18	15	4464	4439	19	33	2198	2218	10
3	304	284	30	18	3994	4083	16	H,K= 3 2			
6	1781	1787	9	24	6489	6477	26	1	1041	985	8
9	593	598	16	27	2080	2090	10	4	10679	10736	18
12	330	73	24	33	2399	2370	11	10	7224	7298	20
18	2444	2446	10	H,K= 0 2				13	1045	1082	10
H,K= 11 1				1	3772	3804	11	16	2611	2637	12
4	2997	3017	14	4	17386	17587	24	19	3367	3365	16
10	2180	2182	9	10	11268	11171	16	22	2739	2714	12
				13	929	948	9	25	999	998	14
				16	2704	2711	13	28	3058	3051	15
								31	273	278	34

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 4	2			23	736	754	14	4	15972	16085	19
2	1079	1104	9	H,K= 8	2			7	2189	2269	10
8	4196	4282	16					10	9267	9262	16
11	3044	3030	14	0	4600	4602	20	13	2292	2355	10
14	6549	6513	25	6	3090	3092	15	16	3332	3456	16
17	2387	2397	11	9	1243	1265	12	19	3068	3111	15
20	3823	3812	16	12	647	609	18	22	3532	3513	16
23	1250	1271	13	15	799	785	15	25	1680	1676	11
26	547	553	21	18	2675	2690	12	28	3027	3026	13
29	2796	2798	13	21	373	332	22	31	608	599	18
32	1269	1254	9					34	2197	2182	10
				H,K= 9	2			37	2041	2088	9
H,K= 5	2			1	313	217	32	H,K= -1	3		
0	7238	7288	23	4	3202	3185	14	-10	11842	11630	17
3	726	710	14	10	3503	3498	15	-4	13062	12934	19
6	5306	5306	24	13	1062	1092	11	2	4787	4787	13
9	1033	1033	12	16	826	821	11	5	3592	3624	14
12	1539	1518	10					8	8059	8119	15
15	1957	1917	10	H,K= 10	2			11	1068	1053	8
18	3561	3544	17					14	8816	8908	19
24	3815	3802	16	2	515	467	16	20	4294	4314	18
27	1648	1651	10	5	408	415	19	23	3457	3419	16
30	742	737	12	8	1655	1663	8	29	2164	2174	10
33	1696	1729	7					32	2221	2238	10
				H,K= -6	3			35	637	623	13
H,K= 6	2			0	11093	10920	20	H,K= 0	3		
4	6044	6007	26					0	20604	20738	29
10	4983	5005	20	H,K= -3	3			3	308	234	18
13	1253	1261	12					6	4672	4737	15
16	1755	1775	11	0	21118	20738	29	9	1186	1189	7
19	2093	2109	10	6	4717	4783	15	15	3932	3925	15
22	1882	1905	10	9	1255	1017	7	18	7304	7211	23
25	942	919	12	12	834	798	10	21	765	730	15
28	2245	2246	10	15	4022	4033	15	24	3621	3658	17
31	394	412	13	18	7195	7152	23	27	961	963	14
				21	798	798	15	30	1756	1733	10
H,K= 7	2			24	3690	3714	17	33	3273	3264	15
2	557	580	21	27	953	923	14	36	866	833	9
5	960	951	14	30	1713	1686	10				
8	2675	2658	13	33	3296	3286	15	H,K= 1	3		
11	2069	2085	10	36	775	797	10	1	1225	1293	7
14	4311	4335	20					4	12178	12131	16
17	1939	1978	10	H,K= -2	3			7	2506	2451	11
20	2705	2733	13								
				1	663	778	8				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
10	8273	8317	18	28	2392	2369	11	H,K= 10 3			
13	2764	2801	13	31	739	741	12				
16	3002	3068	14					1	470	483	12
19	2358	2369	10	H,K= 5 3				4	2642	2628	12
22	3331	3302	14					7	606	589	7
25	1965	1952	10	5	2368	2287	11				
28	2733	2763	12	8	2253	2243	10	H,K= -4 4			
31	877	851	14	11	343	341	32				
34	2185	2186	10	14	6648	6585	28	4	9121	9033	17
37	1748	1811	8	20	1605	1625	11	7	1704	1629	7
				23	2242	2233	11	10	9404	9479	19
				26	908	939	13	13	2571	2601	12
H,K= 2 3								16	1670	1692	9
2	1426	1451	7	H,K= 6 3				19	2120	2118	10
5	3157	3154	13					22	2252	2268	11
8	4310	4328	19	0	6019	5978	27	25	2196	2189	10
14	8514	8530	23	6	3516	3523	17	28	3312	3317	14
20	2770	2789	13	9	1176	1122	13	31	1156	1165	11
23	2987	2932	13	12	608	632	20	34	1738	1746	8
26	701	731	18	15	1412	1392	12				
29	2145	2146	10	18	3203	3255	15	H,K= -3 4			
32	2474	2484	11	24	2750	2736	12				
35	345	308	17					-4	12333	12131	16
H,K= 3 3				H,K= 7 3				2	2676	2712	12
				4	4355	4376	21	5	222	343	32
0	11095	10920	20	7	397	230	28	8	6469	6554	17
6	4121	4253	15	10	4077	4067	16	11	3065	3073	14
9	1309	1355	9	13	908	935	15	14	7653	7724	21
15	2498	2502	11	16	1180	1214	12	17	1845	1826	9
18	5366	5371	19	19	1647	1647	9	20	4595	4505	18
21	358	281	32	22	1345	1364	9	23	2143	2146	10
24	3319	3331	15					26	600	560	20
27	1213	1210	12	H,K= 8 3				29	2727	2735	12
30	1341	1347	10					32	1629	1615	9
33	2471	2481	11	5	1361	1397	11	H,K= -2 4			
				8	1380	1392	11				
H,K= 4 3				11	316	274	31	0	12245	12100	15
1	436	444	20	14	4219	4209	17	3	4001	4007	16
4	6906	6966	23	17	263	219	31	6	8737	8745	16
7	860	862	13					9	4826	4852	18
10	6017	6023	25	H,K= 9 3				12	1503	1481	8
13	1999	2008	10					15	623	652	15
16	2088	2066	10	0	3246	3270	14	18	5844	5910	24
19	1878	1898	11	3	455	358	20	21	1829	1800	10
22	2392	2347	11	6	2459	2490	11	24	3816	3794	16
25	1528	1499	11	9	654	663	14	27	2836	2860	14
								30	1887	1899	10

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
33	1858	1864	9	36	897	950	7	H,K= 6 4			
36	1182	1210	7	H,K= 2 4				2	2760	2766	12
H,K= -1 4				1	757	700	11	5	958	874	15
1	921	863	8	4	6395	6480	20	8	4166	4168	17
4	8750	8742	16	10	8358	8307	23	14	2867	2880	13
7	1312	1317	7	13	1811	1817	9	20	2997	3030	13
10	11012	11025	19	16	955	897	13	23	2290	2327	11
13	2427	2457	11	19	2132	2116	10	H,K= 7 4			
16	994	1033	11	22	1455	1458	12	0	4338	4354	20
19	2254	2258	11	25	1812	1822	11	3	479	481	23
22	1781	1780	10	28	3418	3403	16	6	2758	2785	13
25	2302	2312	10	31	1046	1069	11	9	677	661	17
28	3844	3838	17	34	1243	1246	7	12	584	587	19
31	1303	1303	11	H,K= 3 4				15	1197	1190	11
34	1491	1505	8	2	3810	3842	16	18	2361	2373	11
37	1331	1386	6	5	1235	1260	10	H,K= 8 4			
H,K= 0 4				8	5954	5951	24	1	360	372	26
2	4454	4399	17	14	4417	4474	19	4	3451	3476	15
5	1126	1127	7	20	4233	4195	21	7	266	209	33
8	7355	7376	18	23	3059	3075	14	10	2714	2734	12
11	1540	1540	8	26	704	677	17	13	1002	1044	10
14	6558	6625	22	29	1173	1122	10	H,K= -5 5			
17	695	666	15	H,K= 4 4				2	894	891	10
20	4710	4716	19	0	6332	6315	25	5	2670	2671	12
23	3018	3003	13	6	4680	4679	18	8	3575	3533	15
26	659	642	19	9	1638	1651	10	14	8057	8107	24
29	1967	1958	10	12	1098	1090	13	17	360	344	28
32	1603	1621	9	15	1263	1236	13	20	2454	2472	11
35	664	665	11	18	3595	3613	17	23	2692	2670	13
H,K= 1 4				21	465	445	25	26	801	795	16
0	9233	9359	18	24	3106	3129	14	29	2108	2115	10
3	2023	1979	9	27	1587	1625	9	32	2402	2400	11
6	7106	7132	19	H,K= 5 4				35	276	223	19
9	3355	3413	15	4	4817	4856	20	H,K= -4 5			
12	1509	1487	9	10	5146	5161	20	0	9380	9359	18
15	863	891	13	13	1351	1370	12	3	1233	1252	8
18	4968	5021	19	16	1256	1136	13	6	7801	7898	19
21	1325	1339	12	19	1630	1634	11	9	887	900	10
24	3747	3725	17	22	1412	1396	11	12	2697	2666	12
27	2500	2494	11	25	1174	1168	10				
30	1569	1540	10								
33	1761	1785	8								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
15	2611	2596	12	H,K= 0 5				22	1641	1647	11
18	3658	3711	15					25	586	545	18
24	4976	4974	20	1	2392	2353	11	28	2604	2615	12
27	2061	1983	10	4	9430	9369	20				
30	552	521	18	7	1469	1482	8	H,K= 4 5			
33	1936	1935	9	10	6791	6892	21				
H,K= -3 5				16	2003	2029	9	2	640	684	18
				19	3943	3931	16	5	847	862	15
1	2816	2827	13	22	2104	2057	10	8	2859	2875	13
4	10421	10239	18	28	3333	3344	16	11	2048	2083	11
7	1433	1438	7	34	1189	1200	7	14	4550	4554	21
10	7880	8011	20	H,K= 1 5				17	1934	1953	10
16	1897	1882	9					20	2944	2891	13
19	3965	3980	19	2	1164	1170	9	23	978	883	13
22	2011	2004	10	5	349	341	24	26	497	497	18
25	678	688	18	8	3993	4081	16	H,K= 5 5			
28	3651	3648	16	11	2320	2333	11				
H,K= -2 5				14	6329	6376	25	0	5708	5621	20
				17	1920	1913	10	6	2875	2874	13
2	1317	1373	7	20	3526	3565	17	9	758	806	17
5	1411	1422	7	23	1551	1532	11	15	1397	1394	12
8	4566	4626	19	26	349	391	32	18	3062	3093	14
11	1515	1561	8	29	2546	2519	12	H,K= 6 5			
14	7958	8027	22	32	1354	1350	8				
17	1245	1114	11	H,K= 2 5				4	3645	3653	17
20	3385	3375	16					10	3871	3905	16
23	2374	2349	11	0	7695	7766	23	13	835	834	14
29	2460	2465	11	3	1019	1015	11	16	969	821	12
32	2047	2019	9	6	4870	4911	24	19	1459	1461	9
H,K= -1 5				9	645	670	17	H,K= 7 5			
				12	1316	1244	11				
0	9849	9741	18	15	2276	2267	11	2	429	392	22
3	1506	1503	7	18	3703	3704	17	5	672	539	15
6	7487	7600	19	24	3708	3731	17	8	1793	1802	9
9	738	630	12	27	1379	1394	10	11	1248	1254	10
12	2486	2477	11	30	767	740	13	14	2919	2936	13
15	2802	2838	13	33	1873	1905	9	H,K= 8 5			
18	3777	3815	15	H,K= 3 5							
24	4906	4929	20					0	3406	3439	16
27	1801	1814	11	1	1070	1011	12	H,K= -6 6			
30	560	523	18	4	6311	6333	26				
33	2048	2051	9	10	5234	5257	19	0	9062	9014	22
				13	465	457	26	3	651	576	15
				16	1539	1573	12				
				19	2778	2781	12				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
6	4075	4140	17	24	3446	3479	15	H,K= 1 6			
9	792	806	13	27	1153	1040	12	1	1246	1241	10
12	459	419	22	30	1248	1221	10	4	7299	7295	24
15	2509	2514	12	33	2561	2588	11	7	1314	1285	10
18	4509	4496	20	H,K= -2 6				10	4712	4738	18
21	426	437	26	1	1643	1619	8	13	2195	2188	10
24	3404	3401	15	4	9397	9370	20	16	2717	2746	12
27	1062	1066	12	7	1896	1896	9	19	1713	1710	11
30	1005	994	10	10	5385	5492	22	22	2838	2855	13
33	2249	2295	9	13	2549	2538	12	25	1351	1341	11
H,K= -5 6				16	3506	3368	15	28	1754	1784	9
1	872	868	11	19	2000	2010	10	H,K= 2 6			
4	8668	8653	21	22	3431	3436	15	2	704	702	16
7	1179	1156	10	25	1531	1530	11	5	1769	1784	10
10	5549	5589	23	28	1981	1972	9	8	2484	2487	11
13	1995	2000	9	31	587	582	16	14	6067	6068	28
16	2891	2917	13	34	2157	2183	10	17	430	377	27
19	2281	2287	10	H,K= -1 6				20	1861	1871	10
22	3002	2993	13	2	1915	1937	9	23	2047	2042	10
25	1292	1274	12	5	1883	1879	9	26	679	671	15
28	2243	2215	11	8	4227	4270	16	H,K= 3 6			
31	514	464	16	14	6585	6643	25	0	5932	5951	27
34	1897	1893	8	17	435	383	25	3	407	408	27
H,K= -4 6				20	3064	3032	13	6	3463	3424	16
2	3483	3554	15	23	2603	2609	12	9	1620	1644	11
5	1618	1650	8	26	340	249	31	12	502	445	24
8	5877	5902	21	29	1827	1855	9	15	989	967	15
14	5611	5688	25	32	1954	1936	9	18	3468	3495	17
20	4079	4048	16	H,K= 0 6				21	385	361	28
23	3024	3039	13	0	9119	9014	22	24	2497	2487	11
26	394	399	28	6	3918	3986	17	H,K= 4 6			
29	1543	1533	10	9	1429	1453	10	1	412	345	27
32	1585	1594	8	12	220	181	44	4	4951	4952	21
35	655	697	9	15	1982	2001	10	10	3708	3692	17
H,K= -3 6				18	4797	4801	20	13	1225	1219	13
0	11115	10920	20	24	3106	3094	15	16	1672	1699	11
3	357	369	21	27	1283	1271	11	19	1562	1559	10
6	4177	4330	15	30	1244	1252	9	22	1772	1780	9
9	1080	930	10	33	2139	2181	9				
15	2848	2833	13								
18	5188	5235	19								
21	562	516	21								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 5	6			29	2368	2339	11	6	4901	4955	17
				32	1127	1133	7	9	2146	2160	10
2	371	370	29					12	950	915	13
5	1364	1383	12	H,K= -5	7			15	1196	1100	12
8	1549	1554	11					18	4243	4247	20
11	233	221	45	0	7733	7766	22	21	706	703	17
14	4345	4359	19	3	909	866	12	24	3159	3138	14
17	283	269	35	6	4510	4459	17	27	1883	1859	9
20	1183	1175	10	9	2257	2262	10	30	1277	1281	9
				15	1070	1110	13	33	1669	1697	7
H,K= 6	6			18	4646	4624	20				
0	3551	3544	15	21	631	628	19	H,K= -1	7		
6	2530	2571	12	24	2860	2860	13				
9	1238	1260	10	27	1753	1758	9	4	4473	4361	17
12	582	553	16	30	1470	1474	8	7	580	561	18
15	435	418	20	33	1775	1811	8	10	7504	7552	26
								13	2105	2104	10
H,K= 7	6			H,K= -4	7			19	1325	1314	12
								22	1027	1007	13
1	322	305	23	4	4879	4950	23	25	2002	2002	9
4	3043	3057	13	7	708	720	14	28	3048	3062	14
				10	7853	7868	24				
H,K= -7	7			13	2216	2234	10	H,K= 0	7		
				16	564	574	20				
1	190	126	50	19	1433	1424	11	2	2513	2492	11
4	5060	5045	18	22	1275	1240	12	5	967	961	13
7	359	333	28	25	2066	2081	10	8	4417	4437	19
10	6222	6182	26	28	3104	3109	15	11	353	391	31
13	1721	1728	11	31	1283	1294	8	14	4559	4532	20
16	1067	1072	13					17	346	288	33
19	1603	1611	11	H,K= -3	7			20	3354	3326	15
22	1488	1492	11					23	2476	2474	11
25	1448	1506	11	2	1954	1926	9	26	298	322	32
28	2543	2534	12	5	356	305	25				
31	847	887	8	8	4400	4381	17	H,K= 1	7		
				11	1576	1418	10				
H,K= -6	7			14	5610	5592	26	0	5567	5551	27
				17	1129	1140	13	3	278	246	37
2	1007	1058	12	20	3563	3520	17	6	4484	4469	19
5	689	670	15	23	2047	2035	10	9	1297	1287	12
8	3568	3584	15	26	342	344	30	12	1225	1231	12
11	2213	2232	10	29	1959	1949	9	15	1237	1248	13
14	5459	5476	19	32	1365	1390	7	18	3092	3085	15
17	1981	1955	10					21	387	337	28
20	3260	3311	15	H,K= -2	7			24	3066	3074	13
23	1280	1251	12					27	1473	1495	8
26	494	438	20	0	7279	7288	23				
				3	701	659	14				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 2 7				17	272	224	38	12	1432	1414	11
4	3805	3815	17	20	1567	1542	10	15	1425	1431	12
7	352	281	32	23	1964	1948	9	18	3270	3243	15
10	5564	5503	20	26	747	740	12	21	420	412	26
13	1616	1611	11	29	1439	1453	7	24	3514	3485	16
16	645	613	19	H,K= -7 8				27	1692	1696	9
19	1216	1193	12	0	5597	5551	26	30	720	719	10
22	1046	1031	12	6	4487	4513	20	H,K= -3 8			
25	1433	1415	9	9	1547	1538	11	1	1935	1947	9
H,K= 3 7				12	978	1277	17	4	6676	6639	25
2	2264	2277	10	15	1022	1009	14	7	1818	1803	10
5	847	865	15	18	3077	3044	15	10	5177	5202	19
8	3644	3666	17	21	595	585	19	13	407	387	27
14	3119	3128	15	24	3095	3105	15	16	1590	1456	11
20	2673	2689	12	27	1724	1735	8	19	3414	3427	15
23	2137	2148	10	30	780	779	8	22	1454	1418	11
H,K= 4 7				H,K= -6 8				H,K= -2 8			
0	3891	3889	16	1	1413	1390	10	2	1348	1301	11
3	757	749	16	4	6208	6227	26	5	548	494	19
6	3259	3285	14	7	1282	1266	11	8	3355	3364	16
9	511	504	22	10	5113	5140	19	14	5081	5055	20
12	1043	1072	13	16	1414	1413	12	17	998	997	14
15	1221	1215	11	19	2922	2940	13	20	2847	2875	13
18	1952	1963	9	22	1451	1434	11	23	1744	1750	10
H,K= 5 7				28	2706	2714	11	26	244	186	36
1	328	296	29	31	170	142	29	H,K= -1 8			
4	3140	3153	13	H,K= -5 8				0	6405	6401	26
10	3225	3171	14	2	979	997	12	3	650	601	18
13	1131	1131	10	5	1472	1474	10	6	3856	3809	16
H,K= 6 7				8	2970	2938	14	9	845	834	15
2	1430	1472	8	11	262	295	41	12	791	790	16
5	441	437	18	14	5858	5844	28	15	1694	1690	11
H,K= -8 8				17	552	490	22	18	3299	3322	15
2	521	483	22	20	2329	2327	11	24	3005	2993	13
5	1803	1807	10	23	2135	2110	10	27	1265	1232	9
8	2051	2032	10	26	353	372	26	H,K= 0 8			
14	5619	5577	20	H,K= -4 8				1	1460	1440	11
H,K= -8 8				0	6319	6315	25	4	5686	5609	28
2	521	483	22	6	4898	4887	18	7	1462	1457	11
5	1803	1807	10	9	1291	1295	11	H,K= 0 8			
8	2051	2032	10	H,K= -4 8				1	1460	1440	11
14	5619	5577	20	0	6319	6315	25	4	5686	5609	28
H,K= -8 8				6	4898	4887	18	7	1462	1457	11
2	521	483	22	9	1291	1295	11	H,K= 0 8			

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
10	4432	4480	20	H,K= -9 9				H,K= -5 9			
16	1337	1293	12	0	4838	4775	20	1	1336	1324	11
19	2851	2858	13	3	1047	851	13	4	6249	6212	27
22	1286	1275	11	6	3352	3322	15	7	1095	1095	13
H,K= 1 8				9	455	446	25	10	3723	3677	17
2	1042	1045	14	12	958	926	13	13	1927	1915	10
8	2863	2867	14	15	1578	1537	10	16	2580	2582	12
11	1298	1296	12	18	2354	2357	11	19	1489	1489	11
14	3896	3890	16	21	221	214	35	22	2576	2600	12
17	1283	1280	11	24	2656	2687	12	25	1041	1031	10
20	2663	2658	12	H,K= -8 9				28	1374	1398	7
23	1183	1174	10	1	758	728	17	H,K= -4 9			
H,K= 2 8				4	5045	4991	20	2	1719	1716	10
0	5535	5528	20	7	549	572	21	5	687	705	18
3	555	537	21	10	3874	3833	17	8	3495	3449	17
6	2323	2315	10	13	1495	1512	11	11	508	554	23
9	633	557	18	16	1785	1787	10	14	4414	4414	20
15	1499	1481	10	19	1455	1441	10	17	612	615	20
18	3013	3014	13	22	1869	1873	9	20	2735	2737	13
21	318	316	26	25	929	904	9	23	1877	1879	9
H,K= 3 8				H,K= -7 9				29	1409	1418	6
1	624	597	18	2	2443	2421	11	H,K= -3 9			
4	3758	3771	16	5	770	789	16	0	6025	5978	27
7	697	682	16	8	4026	4002	17	3	325	320	34
10	3538	3502	15	14	3542	3549	17	6	3502	3521	17
13	407	385	23	17	243	233	43	9	996	973	14
16	847	857	13	20	3042	3047	14	12	624	611	20
19	1352	1709	7	23	2174	2179	10	15	1504	1517	11
H,K= 4 8				26	518	423	14	18	3275	3276	14
2	635	562	16	H,K= -6 9				24	2725	2738	13
5	268	310	34	0	5973	5951	27	H,K= -2 9			
8	1880	1886	9	3	909	911	14	1	1396	1407	12
11	984	986	11	6	3655	3671	17	4	5867	5938	28
H,K= 5 8				12	801	844	17	7	1122	1133	13
0	3892	3875	16	15	1939	1930	10	10	3340	3365	15
3	303	304	25	18	3013	2999	15	13	1901	1916	10
				21	380	346	26	16	2529	2544	11
				24	3024	3014	14	19	1329	1326	11
				27	943	948	9	22	2562	2557	12
								25	1014	1013	10

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= -1 9				H,K=-10 10				23 1250 1265 9			
2	840	828	16	1	350	327	28	H,K= -5 10			
5	744	720	17	4	3240	3238	14	0	5584	5621	20
8	2375	2377	11	7	345	289	27	6	2797	2784	12
14	4510	4552	20	10	3764	3702	18	9	1078	1095	13
17	745	740	16	13	816	815	13	15	1182	1185	12
20	1955	1964	9	16	771	731	12	18	3339	3317	15
23	1458	1448	9	19	1275	1284	8	27	990	1032	7
H,K= 0 9				H,K= -9 10				H,K= -4 10			
0	4809	4775	20	2	622	610	18	4	2963	2949	13
3	376	374	29	5	420	414	25	7	409	364	27
6	3047	3062	13	8	2179	2170	10	10	5565	5536	20
9	1488	1500	11	11	1295	1298	11	13	1715	1720	11
12	465	486	23	14	3505	3498	15	19	837	833	14
15	679	679	17	17	1314	1344	10	22	757	738	12
18	2851	2897	13	20	2154	2140	10	H,K= -3 10			
21	391	391	22	23	807	819	8	2	1324	1135	12
H,K= 1 9				H,K= -8 10				5	723	753	17
1	834	819	15	0	5535	5528	20	8	2633	2609	12
4	4546	4513	20	6	2200	2199	10	14	3961	3991	16
7	587	565	19	9	995	960	13	17	500	433	20
10	2985	2942	14	15	1264	1214	11	20	2083	2094	9
13	1376	1358	10	18	3316	3292	14	23	1671	1679	8
16	1761	1771	9	24	1767	1790	8	H,K= -2 10			
19	1166	1177	9	H,K= -7 10				0	4610	4602	20
H,K= 2 9				4	3235	3256	15	3	469	446	24
2	456	436	23	10	5052	5045	20	6	3190	3167	15
5	765	748	15	13	1474	1479	11	9	785	794	16
8	1582	1576	10	16	514	499	20	12	786	740	15
11	272	214	32	19	1070	1035	11	15	1123	1149	12
14	3657	3679	17	22	887	896	11	18	2549	2528	12
H,K= 3 9				25	1311	1314	7	H,K= -1 10			
0	3192	3176	14	H,K= -6 10				4	2699	2692	12
3	572	567	16	2	915	829	15	10	4699	4703	19
6	2359	2375	11	8	2505	2488	12	13	1398	1419	10
9	1445	1468	9	11	954	952	14	16	286	284	31
				14	4136	4148	20	19	824	811	12
				17	1053	1035	12				
				20	2230	2240	10				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 0 10				5	982	994	13	4	4137	4120	19
2	1268	1260	11	8	1908	1933	9	7	1243	1256	11
5	860	853	14	14	3696	3683	17	10	3344	3325	15
8	2411	2411	11	20	1548	1526	7	16	904	910	11
14	3119	3115	14	H,K= -7 11				H,K= -2 11			
H,K= 1 10				0	3890	3889	16	2	1307	1309	11
0	3246	3252	15	3	507	378	21	8	2544	2552	12
3	771	789	14	6	3125	3136	14	11	426	456	21
6	2878	2876	13	9	1524	1527	10	14	2685	2715	12
9	356	328	24	12	788	753	14	H,K= -1 11			
12	995	1016	10	18	2340	2361	11	0	4270	4275	18
H,K= 2 10				21	629	605	11	3	295	290	31
4	2434	2417	10	H,K= -6 11				6	1862	1817	9
H,K=-11 11				1	1085	1086	13	9	572	566	16
2	385	350	21	4	4297	4292	20	H,K= 0 11			
5	898	880	11	7	1214	1212	12	1	588	590	15
8	1323	1267	8	10	3559	3564	16	4	3222	3255	14
14	3191	3231	13	16	962	939	12	7	751	752	12
H,K=-10 11				19	2122	2224	10	H,K=-12 12			
0	3277	3252	15	22	892	902	8	0	2438	2465	10
3	435	446	21	H,K= -5 11				3	709	726	8
6	2654	2656	11	2	1263	1262	12	H,K=-11 12			
9	1466	1468	9	5	694	706	17	4	2585	2584	12
12	632	588	13	8	2543	2553	12	10	2464	2506	10
18	2033	2083	9	14	3350	3377	15	H,K=-10 12			
H,K= -9 11				17	385	370	23	2	1284	1274	9
1	453	454	22	20	2067	2063	9	5	436	444	18
4	3846	3834	19	23	1540	1553	7	8	2230	2222	10
7	623	603	16	H,K= -4 11				11	170	115	36
10	3156	3112	15	0	4331	4354	20	14	2189	2221	9
13	411	382	21	3	177	40	59	H,K= -9 12			
16	1019	998	10	6	2745	2759	13	0	3182	3176	14
19	1638	1651	7	9	1081	1085	12	3	932	948	11
H,K= -8 11				12	609	506	17	6	2684	2692	12
2	769	774	15	15	788	790	13	H,K= -3 11			
H,K= -8 11				18	2473	2488	11	1	1132	1109	12
H,K= -8 11				H,K= -3 11				H,K= -3 11			

L	F0	FC	SIGF	L	F0	FC	SIGF	L	F0	FC	SIGF
15	1196	1212	7	4	3955	3997	18	11	435	430	12
H,K= -8 12				7	538	568	18	H,K= -8 13			
1	677	647	15	10	2343	2307	10	0	3845	3875	15
4	3658	3667	14	13	1216	1216	9	3	241	251	30
7	344	392	25	19	955	1014	7	6	1288	1305	8
10	2495	2485	11	H,K= -4 12				9	472	477	14
13	1071	1093	9	2	696	653	14	12	247	249	21
16	1451	1457	7	8	1834	1824	8	H,K= -7 13			
H,K= -7 12				11	729	729	12	4	2075	2102	9
2	1135	1104	11	H,K= -3 12				10	3207	3240	14
5	251	180	35	0	3261	3270	14	13	1084	1116	7
8	2241	2262	11	6	2373	2398	11	H,K= -6 13			
11	487	498	17	9	870	888	11	2	459	453	17
14	2701	2730	13	H,K= -2 12				5	553	588	14
17	569	599	11	1	735	749	12	8	1373	1380	7
H,K= -6 12				4	3335	3357	16	14	2787	2858	12
0	3535	3544	15	7	483	471	16	H,K= -5 13			
3	540	668	21	H,K=-10 13				0	3429	3439	15
6	2720	2742	12	4	2147	2173	9	3	358	359	21
9	392	397	23	H,K= -9 13				12	264	185	14
12	836	812	11	2	500	496	14				
15	1161	1118	9	5	197	186	31				
18	1754	1794	8	8	1430	1446	7				
H,K= -5 12											
1	862	879	13								

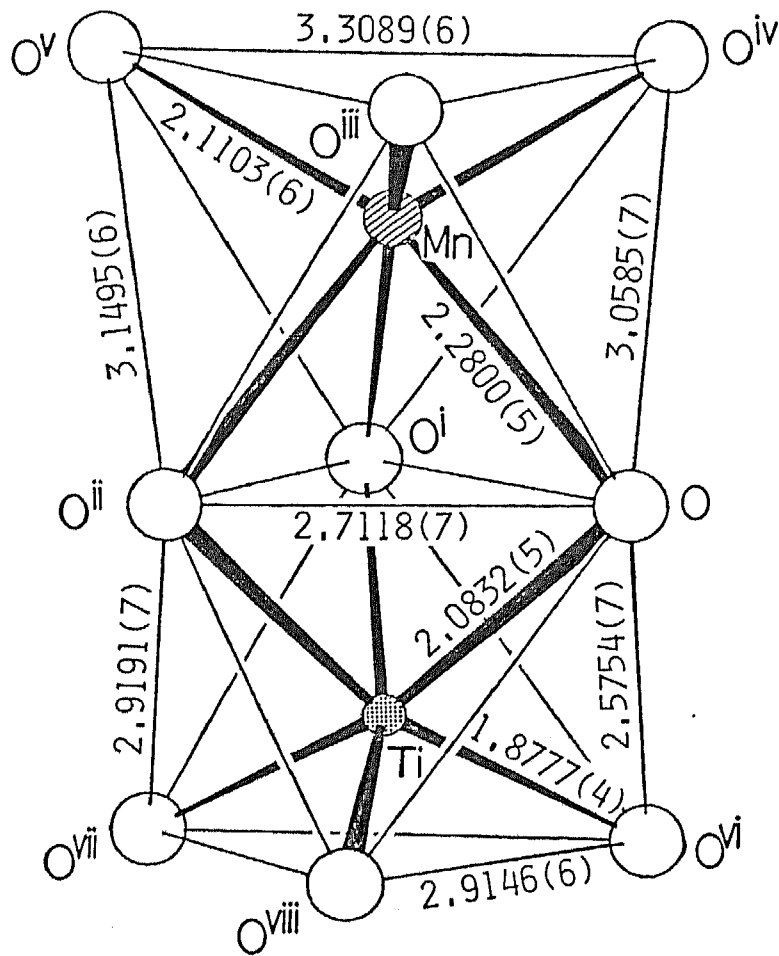


図4-1 MnO₆ 及び TiO₆ 八面体に於ける原子間距離 (Å)

対称コード : (i) $-y, x-y, z$; (ii) $y-x, -x, z$;
 (iii) $1/3-x, 2/3-y, 2/3-z$; (iv) $1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z$;
 (v) $1/3+x-y, 2/3+x, 2/3-z$; (vi) $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$;
 (vii) $2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$; (viii) $2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z$.

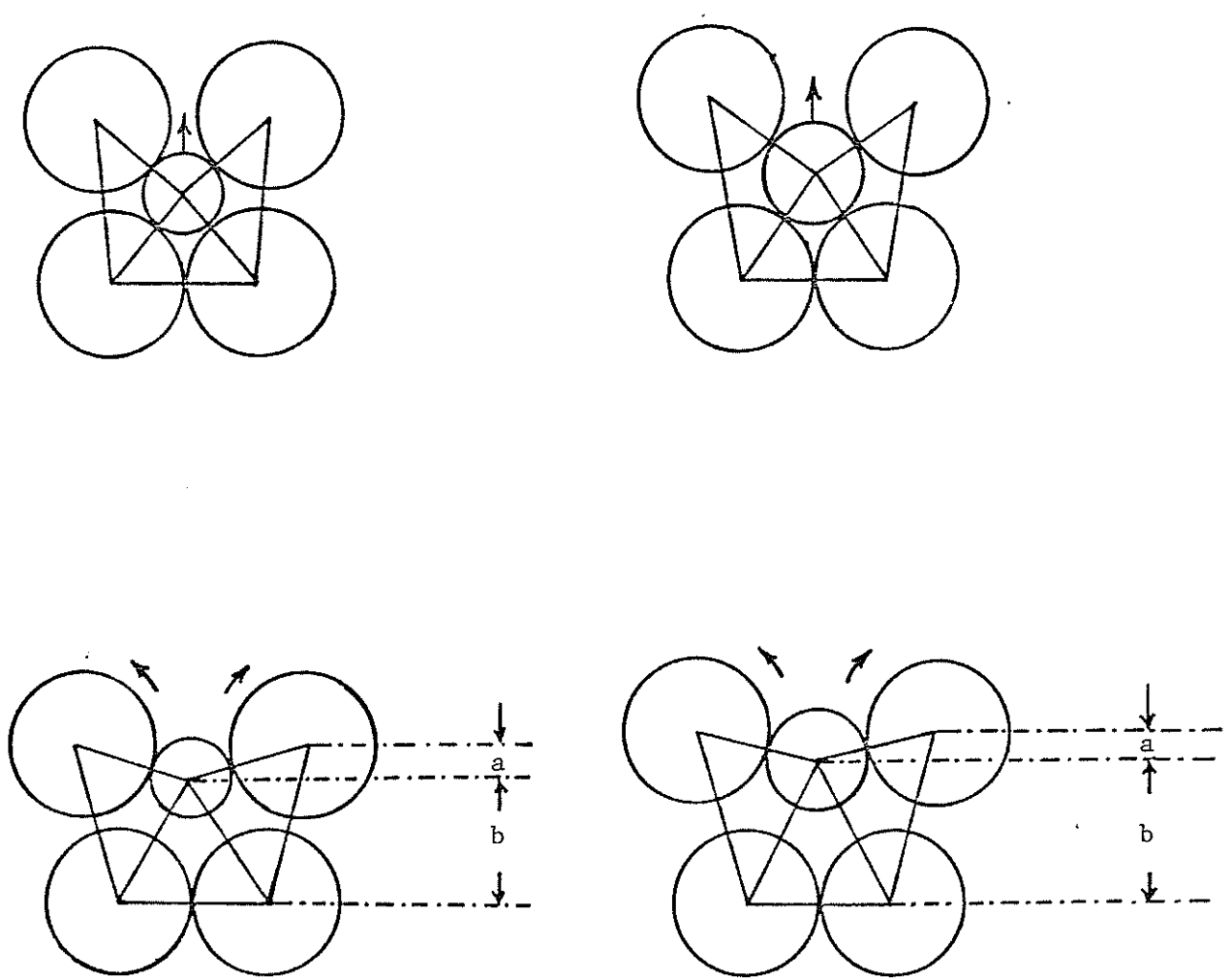


図4-2 MeO_6 八面体において Me^{2+} イオンのイオン半径
 が大きい程、 Me^{2+} イオンの非共有面方向への一定の
 ずれに対して、 b/a が大きくなることを示す模型図。

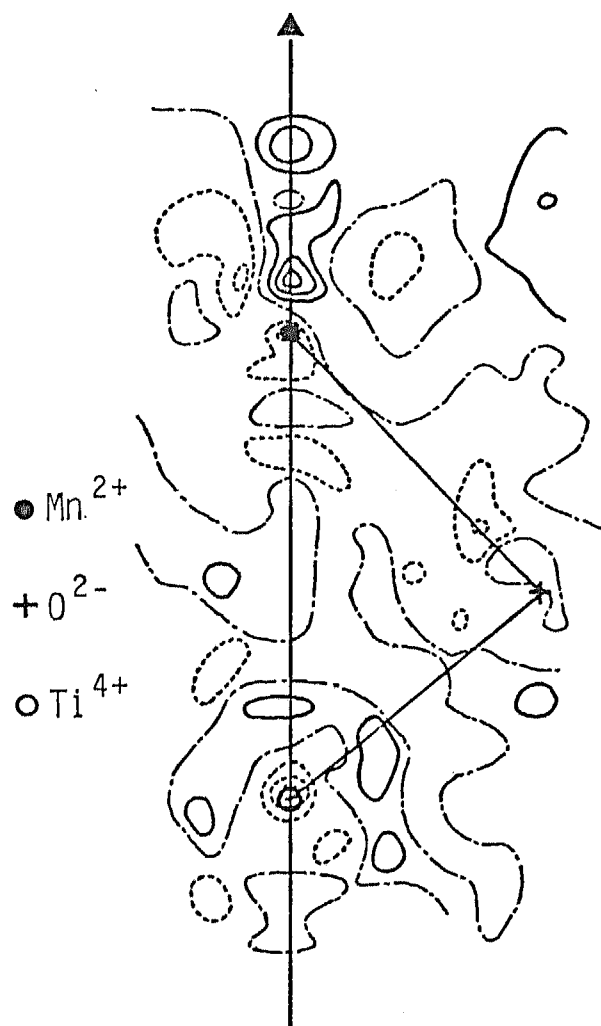


図4-3 球対称原子散乱因子を用い、調和熱振動のみを考慮した通常構造精密化後に得られた差フーリエ合成図の Mn^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2\text{e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

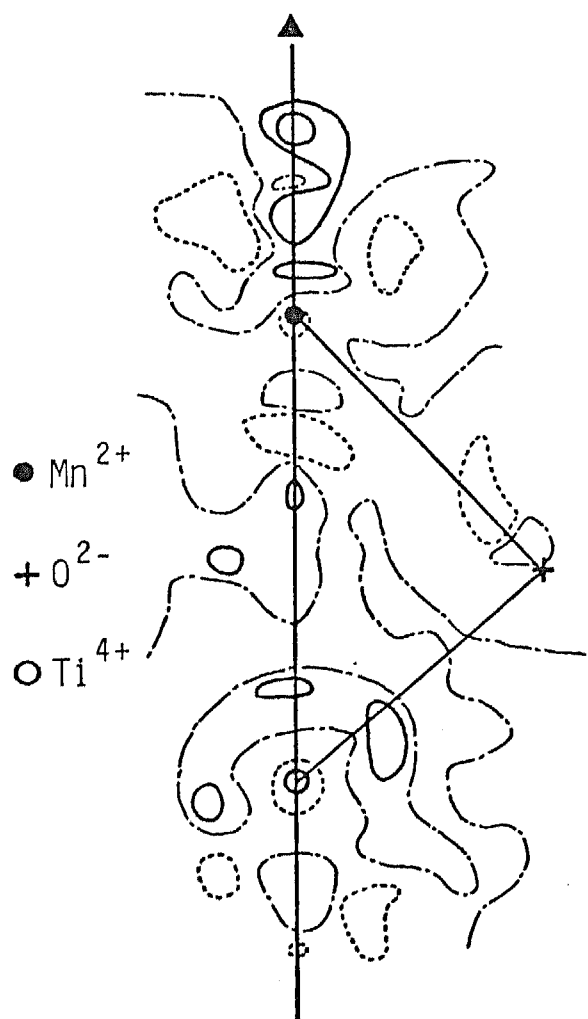


図4-4 Mn^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの非調和熱振動を考慮した
 構造精密化後に得られた差フーリエ合成図の Mn^{2+} ,
 Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間
 隔は $0.2e\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負。一点鎖線は零。実線は
 正を示す。

第 5 章 今タン酸鉄の単結晶 X 線構造解析

5-1 実験

CoTiO_3 及び MnTiO_3 と同様、フローティング・ゾーン法によって合成された (Takei, Hosoya & Kojima, 1982) 大型単結晶の一部を用いて実験を行なった。格子定数は $\text{MoK}\alpha_1$ 線を用い、四軸型自動 X 線回折計で 85° 以上の値をもつ 49 個の 2θ 値から最小二乗法により決定した。得られた値を他の結晶学的データと共に表 5-1 に示す。

独立な $1/6$ の逆格子空間について積分反射強度を測定し、合計 1759 個の反射データを得た。測定条件をまとめて表 5-2 に示す。Lorentz 因子、偏光因子、吸収効果及び消衰効果に対する補正を CoTiO_3 , MnTiO_3 結晶と同様の方法で行なった。なお、構造因子の絶対値 $|F|$ が標準偏差 $\sigma(|F|)$ の 3 倍以下の弱い反射はデータセットから消去した。

5-2 電子密度分布解析

2 段階に分けて解析を行なった。まず、総てのイオンに対して球対称原子散乱因子を用い、調和熱振動のみを考慮した通常の方法により解析した。続いて、 Fe^{2+} イオンの $3d$ 電子に対して非球対称軌道散乱因子を用い、 Fe^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの熱振動に非調和性を考慮して解析を行なった。

a) 球対称原子散乱因子を用いた構造の精密化

Shirane, Pickart & Ishikawa (1959) によって与えられている FeTiO_3 の原子座標を出発座標として、最小二乗法プログラム LINEX (Becker & Coppens, 1974a, 1974b, 1975) により構造の精密化を行なった。モザイクの広がりにかうす分布を仮定して、タイプIIの異方性消衰効果の補正を含む最小二乗法計算の結果得られた R 及び R_w 値は 0.0116 及び 0.0128 であった。タイプIの消衰効果の補正のもとに最小二乗法計算を行なった結果、 R 及び R_w 値は 0.0123 及び 0.0138 であったので、タイプIIの異方性効果を仮定した結果を採択した。構造精密化後、等価な反射を平均して差フーリエ合成を行なった。その結果、 Fe^{2+} イオンの位置に -0.91 \AA^{-3} , Ti^{4+} イオンの位置に 0.82 \AA^{-3} のピークが現れた。これらを説明するために CoTiO_3 , MnTiO_3 と同様、金属イオンが一部他種陽イオン席を占めているモデル $(\text{Fe}_q \text{Ti}_r)(\text{Ti}_u \text{Fe}_v) \text{O}_{q+r+2(r+u)}$ を仮定した。 $q+r$, $u+v$ のうち大きな方の値を 1.0 に規格化して精密化し、 q , r , u , v としてそれぞれ 0.95(1), 0.05(1), 0.91(2), 0.08(1) という値を得た。従って本研究で用いた結晶の組成は誤差の範囲内で $(\text{Fe}_{0.95} \text{Ti}_{0.05})(\text{Ti}_{0.91} \text{Fe}_{0.08} \square_{0.01}) \text{O}_3$ である。この段階で R 及び R_w 値は 0.0112 及び 0.0115 であった。

b) 非球対称原子散乱因子を用いた構造の精密化

Fe^{2+} イオンの席対称は C_3 である。そこで FeO_6 八面体を構成する六つの O^{2-} , 3回軸上の Ti^{4+} 及び酸素八面体の稜を共有して隣接する三つの Fe^{2+} イオンにそれぞれ -2 , $+4$, $+2$ の点電荷を置い

て2章3節で述べた方法に従って波動関数及びそれに基づく非球対称軌道散乱因子を求め、次のような結果を得た。

$$a: \psi_{320} \quad (5-1)$$

$$e(t_{2g}): \begin{cases} 0.8245 \psi_{322} + (0.5635 + 0.0511 i) \psi_{32-1} \\ 0.8245 \psi_{32-2} - (0.5635 - 0.0511 i) \psi_{321} \end{cases} \quad (5-2)$$

$$e(e_g): \begin{cases} 0.5659 \psi_{322} - (0.8211 + 0.0745 i) \psi_{32-1} \\ 0.5659 \psi_{32-2} + (0.8211 - 0.0745 i) \psi_{321} \end{cases} \quad (5-3)$$

$$f(a) = \langle \bar{j}_0 \rangle - \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \bar{j}_2 \rangle + \frac{9}{28} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \bar{j}_4 \rangle \quad (5-4)$$

$$f\{e(t_{2g})\} = \langle \bar{j}_0 \rangle + 0.3172 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \bar{j}_2 \rangle - 0.0322 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \bar{j}_4 \rangle + (3.4848 \cos 3\phi - 0.3161 \sin 3\phi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle \bar{j}_4 \rangle \quad (5-5)$$

$$f\{e(e_g)\} = \langle \bar{j}_0 \rangle - 0.0141 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle \bar{j}_2 \rangle - 0.1285 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle \bar{j}_4 \rangle - (3.4848 \cos 3\phi - 0.3161 \sin 3\phi) \sin^3 \theta \cos \theta \langle \bar{j}_4 \rangle \quad (5-6)$$

これらの非球対称軌道散乱因子を用いて電子密度分布を解析した。非球対称軌道散乱因子は主として Fe^{2+} イオンが占める席の Fe^{2+} イオンの $3d$ 電子についてのみ用いた。さらに電子密度分布解析後の差フーリエ合成図上に現れた残差電子密度を説明するために Fe^{2+} 及び Ti^{4+} イオンについて (2-70) 式を用いて熱振動の非調和性を考慮に入れた解析を行ない、非調和ポテンシャルを求めた。最終

的にR及びR_w値は1.0109及び1.113となり、表5-3に示すような座標、温度因子、各3d軌道を占める電子数及び消衰効果補正のパラメーターを得た。調和ポテンシャル及び3次と4次の非調和ポテンシャルパラメーターを表5-4に、最終的な精密化後の構造因子の実測値、計算値及び標準偏差を表5-5にそれぞれ示す。

5-3 結果 および 考察

図5-1にFeO₆およびTiO₆八面体中の原子間距離を示す。Fe²⁺イオンのイオン半径、0.92 Å (Shannon, 1976)はTi⁴⁺のイオン半径、0.745 Å (Shannon, 1976)に比べて大きいためにFeO₆八面体中の平均Fe-O結合距離(2.141 Å)は、TiO₆八面体中の平均Ti-O結合距離(1.980 Å)よりも大きい。O-O間の距離の特徴は、CoTiO₃、MnTiO₃の場合と同様、FeO₆八面体においては共有面を構成するO-Oⁱⁱ間の距離が最も短い。TiO₆八面体では共有面であるO-O^{vi}間の距離が最も短い。即ちTiO₆八面体は3回軸方向にかなりつぶれた形になっている。また、陽イオン間の反発によるFe²⁺とTi⁴⁺イオンの非共有面方向へのずれの結果、TiO₆八面体のTi⁴⁺イオンと共有面を構成するO²⁻イオンとの距離は、反対側の非共有面を構成するO²⁻イオンとの距離の1.114倍、FeO₆八面体のFe²⁺イオンと共有面を構成するO²⁻イオンとの距離が非共有面を構成するO²⁻イオンとの距離の1.059倍となっている。本研究ですでに解析したCoTiO₃、MnTiO₃とTi₂O₃ (Vincent et al.,

1980) 及び LiNbO_3 (Abrahams, Reddy & Bernstein, 1966) と比較検討するために、これらの構造上の特徴を表 5-6 に示した。この 1.114 及び 1.059 という値は CoTiO_3 における金属イオンと非共有面を構成する O^{2-} イオンとの距離の、共有面を構成する O^{2-} イオンとの距離に対する比 (1.115 及び 1.058) とほぼ同じである。また、 FeTiO_3 及び CoTiO_3 結晶中の TiO_6 八面体と、 LiNbO_3 中の NbO_6 八面体の、この比はそれぞれ 1.114, 1.115, 1.116 と大変近い値となっており、他の MeO_6 八面体に比べて値が大きいということも特徴的である。 Ti^{4+} イオンのイオン半径は 0.745 \AA , Nb^{5+} イオンは 0.78 \AA であり、その値が近いことから、この程度のイオン半径を持つ金属イオンが三方対称場中で八面体配位している場合、結合距離の正八面体配位からの歪みの最大値が、この約 1.115 という値で与えられるものと考えられる。また、金属イオンと共有面の間隔の、非共有面との間隔に対する比は、 MnO_6 八面体 (1.848) と LiO_6 八面体 (2.24) が大きく、イオン半径が大きくて原子量が小さいほど八面体の中心からのずれが大きいことが窺える。しかし、 FeO_6 八面体は Fe^{2+} のイオン半径が 0.92 \AA と大きいのに対し、この比は 1.666 で、イオン半径の小さい Ti^{4+} イオンの共有面との間隔の非共有面との間隔に対する比 (1.698) よりも小さい。この FeTiO_3 の特徴は CoTiO_3 にも見られる。すなわち Co^{2+} イオンの共有面との間隔の非共有面との間隔に対する比は 1.663 であり、 Ti^{4+} イオンの比 1.725 よりも小さい。

図 5-2 は、通常の構造精密化後の差フーリエ合成図である。

3回軸上、 Fe^{2+} イオンの周りに二つの正のピークと一つの負のピークが見られる。負のピークは Fe^{2+} イオンの位置から共有面方向へ 0.35 \AA の位置にあり、 -0.40 e\AA^{-3} の深さをもち、 Fe^{2+} イオンは負の領域にある。正のピークは3回軸上 Fe^{2+} イオンの両側に観測され、一つは非共有面側、 Fe^{2+} イオンの位置から 0.35 \AA の位置にあって 0.88 e\AA^{-3} の高さをもち、他の一つは共有面側 0.63 \AA の位置にあって 0.62 e\AA^{-3} の高さをもつ。これらの残差電子密度は3回軸上に沿って広がる $3d_{z^2}$ 軌道を占める電子密度が他の $3d$ 軌道の電子密度よりも高く、 Fe^{2+} イオンの周りの電子密度分布が全体として非球対称的であることによると考えることが出来るが、一方、 $MnTiO_3$ と同様、非調和熱振動による影響の可能性も考えられる。 Ti^{4+} イオンの周りの残差電子密度は、 Fe^{2+} イオンの周りとは非常によく似ており、一つの負のピークと二つの正のピークが見られる。負のピークは Ti^{4+} イオンから共有面方向へ 0.19 \AA の位置にあり -0.53 e\AA^{-3} の深さで Ti^{4+} は負の領域に存在する。正のピークは3回軸上 Ti^{4+} イオンの両側に観測され、一つは非共有面側 Ti^{4+} イオンから 0.50 \AA の位置にあり、 0.65 e\AA^{-3} の高さをもち、他の一つは共有面側で Ti^{4+} イオンから 0.61 \AA の位置にあり、 0.78 e\AA^{-3} の高さをもっている。また Ti^{4+} イオンの付近 $Ti-O$ 結合上、 Ti^{4+} イオンから 0.49 \AA の位置に 0.21 e\AA^{-3} の正のピークが観測される。この Ti^{4+} イオンの周りの3回軸上非共有面側にある高い正のピークは $CoTiO_3$ 、 $MnTiO_3$ には見られなかった特徴である。

Fe^{2+} イオンに非球対称原子散乱因子を用いて構造精密化を行

な。その後、図5-3に示すような差フーリエ合成図を得た。 Fe^{2+} イオンの周り、3回軸上非共有面側 Fe^{2+} イオンから 0.35 \AA の位置にみられた正のピークは $0.77 e\text{\AA}^{-3}$ に、共有面側 0.63 \AA の位置にあった正のピークは $0.42 e\text{\AA}^{-3}$ にそれぞれ減少した。 Fe^{2+} イオンの位置から共有面側 0.35 \AA の位置にあった負のピークは $-0.48 e\text{\AA}^{-3}$ とむしろ大きくなって現れた。また Fe^{2+} イオンの置かれている位置が図5-2では僅かに負の領域にあったのが、図5-3ではほぼ零の等高線上にある。これらの特徴は $MnTiO_3$ の通常の精密化後の差フーリエ合成図(図4-3)と非常によく似ている。すなわち、 Fe^{2+} イオンに非球対称原子散乱因子を用いて構造を精密化したことにより非調和熱振動の存在が、より明確になったと考えられる。

最終的な電子密度分布解の結果、 a , $e(t_{2g})$, $e(e_g)$ の各軌道を占める電子数を比較してみると、誤差の範囲内で $e(t_{2g})$ と $e(e_g)$ 軌道の電子数が等しく、一つの軌道あたりの電子数は a で最も小さくなっている。この結果は、 Fe^{2+} イオンの3d電子配列は高スピン状態をとっており六つの3d電子のうちスピンの逆向きの一つの電子は d_{z^2} 軌道に入る確率が最も高いことを示している。

非調和熱振動の解析後、図5-4に示すような差フーリエ合成図を得た。 Fe^{2+} イオンの周りの、3回軸上非共有面側の正のピークは $0.24 e\text{\AA}^{-3}$ に、共有面側の負のピークは $-0.18 e\text{\AA}^{-3}$ にそれぞれ減少した。 Fe^{2+} イオンの非調和ポテンシャルパラメーターのうち、 C_{311} と C_{333} が標準偏差よりも大きな値を与えた。また、 Ti^{4+} イオンの周りの残差電子密度にはほとんど変化はみられなかったが

再び3回軸上共有面方向へ 0.19 \AA の位置に負のピークが現れた (0.33 e\AA^{-3})。また Ti^{4+} イオンについては非調和ポテンシャルパラメーターのうち C_{222} , C_{311} と g_{2223} が標準偏差より大きな値となった。 Fe^{2+} イオンの周りは、ほとんど残差電子密度がなくなったにも拘らず Ti^{4+} イオンの周りは、差フーリエ合成図にあまり改善がみられなかった原因として、鉄イオンは3価が混ざり易いことから、 Fe^{2+} 席に一部 Fe^{3+} が混入し、それと同時に Ti^{4+} 席に一部 Ti^{3+} が入っているため、 Ti^{3+} イオンの3d電子による残差電子密度が現れている可能性が考えられる。しかしこのモデルは、メスバウアー測定の結果(Ito, 1983)と矛盾する。しかし FeTiO_3 における Ti^{4+} イオンの周りの残差電子密度は、電子雲が変形して Fe^{2+} イオンの方向へ伸びることによって陽イオン間の反発力を緩和しているだけでなく、他の原因が考えられ、今後の研究課題である。

FeO_6 八面体と CoO_6 八面体において、金属イオンの非共有面方向へのずれがこれらのイオン半径から予想されるよりも小さい(表5-6)理由として、電子密度分布解析の結果明らかにされたように Fe^{2+} 及び Co^{2+} イオンは、3d電子が非球対称的な電子密度分布をもっており、金属-金属イオン間に存在する $3d_{z^2}$ 軌道を占める3d電子によって、陽イオン間の反発力が一部緩和されることが挙げられる。

電子密度分布解析の結果、 MeTiO_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) 結晶中の Me^{2+} イオンは、いずれも高スピン状態の電子配列をとっていることが、実験的に明らかにされた。一軌道あたりの電子数が、 Co^{2+}

イオンでは $e(t_{2g})$ 軌道で最も多く、 Fe^{2+} イオンでは a 軌道で最も多いという実験結果は Co^{2+} イオンが $3d$ 電子を 7 個、 Fe^{2+} イオンが $3d$ 電子を 6 個もっていることから、合理的な結果と言える。

表 5-1 FeTiO_3 の結晶学的データ

Space group	$R\bar{3}$	
a	5.08854(7)	\AA
c	14.0924(3)	
Z	6	
D_x	4.789	gcm^{-3}
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	103.40	cm^{-1}

表5—2 FeTiO₃ の測定条件

Diameter of specimen	0.145 mm
Radiation	MoK α
Monochromator	Graphite
$2\theta_{\max}$	135°
Scan technique	$\omega - 2\theta$
Scan Speed	2°min ⁻¹ in 2θ
Number of measured reflections	1759
Number of used reflections	1260
Independent reflections	1072
Reflections for anisotropic extinction corrections	75

表5-3 (Fe_{0.95}Ti_{0.05})(Ti_{0.91}Fe_{0.08}□_{0.01})O₃ の最終パラメータ

Positional and thermal parameters (Å²)

Fe	x	0	O	x	0.31725(9)
	y	0		y	0.02352(9)
	z	0.35542(1)		z	0.24495(3)
	U ₁₁	0.00627(3)		U ₁₁	0.0052(1)
	U ₃₃	0.00607(4)		U ₂₂	0.0060(1)
Ti				U ₃₃	0.0069(1)
	x	0		U ₁₂	0.00224(9)
	y	0		U ₁₃	0.00027(8)
	z	0.14640(1)		U ₂₃	0.00157(8)
	U ₁₁	0.00490(3)			
	U ₃₃	0.00513(4)			

Extinction parameters (10⁻⁴cm) Electron populations

G ₁₁	535(49)	a	1.31
G ₂₂	564(49)	e(t _{2g})	2.33(4)
G ₃₃	85(6)	e(e _g)	2.36(3)
G ₁₂	-544(49)		
G ₁₃	-89(10)		
G ₂₃	101(11)		

The form of the anisotropic temperature factor is defined as

$$\exp[-2\pi^2\{(h^2+k^2)a^2U_{11}+l^2c^2U_{33}+1/2hka^2U_{11}\}]$$

表5-4 調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-2}$), 3次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-3}$) 及び
4次の非調和 ($10^{-19} \text{J}\text{\AA}^{-4}$) ポテンシャルパラメーター
(24 °c)

	Fe	Ti
b_1	6.54(0.04)	8.37(0.07)
b_3	6.75(0.04)	8.00(0.06)
c_{111}	-0.1(0.2)	-0.5(0.5)
c_{222}	0.04(0.2)	-0.5(0.4)
c_{311}	0.6(0.5)	-2.1(1.1)
c_{333}	-0.9(0.4)	-0.5(0.8)
q_{1111}	-1.0(1.3)	-0.6(3.1)
q_{1133}	8.1(10.5)	4.9(23.8)
q_{3333}	-2.9(3.7)	-2.1(7.7)
q_{1311}	-5.2(7.5)	3.0(18.3)
q_{2223}	-0.26(6.7)	21.3(17.1)

Values in parentheses are the e.s.d. s.

表5-5 構造因子の実測値及び計算値 (×100)

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 0 -6				H,K= 3 -3				H,K= -2 -1			
0 9503 9499 23				0 21551 21534 20				-10 12523 12444 17			
H,K= 3 -6				H,K= 6 -3				-4 13489 13606 19			
0 11501 11406 20				0 11518 11406 21				H,K= -1 -1			
H,K= 1 -5				H,K= -2 -2				-6 14674 14888 24			
0 9966 9918 19				0 12417 12448 15				0 16548 16486 26			
H,K= 2 -4				H,K= -1 -2				6 17072 17240 25			
0 12455 12448 15				4 16051 16014 19				H,K= 0 -1			
H,K= 3 -4				H,K= 0 -2				-8 9713 9846 13			
4 11767 11877 16				-10 12357 12341 16				4 18052 18262 26			
H,K= 5 -4				-4 17692 17892 23				10 14939 14876 21			
0 9826 9918 19				H,K= 1 -2				-4 18264 18262 27			
H,K= -3 -3				-6 17088 17240 24				8 9769 9846 13			
0 11541 11406 21				0 16531 16486 19				H,K= 2 -1			
H,K= -1 -3				6 14796 14888 18				-6 14815 14888 18			
-4 11939 11877 16				H,K= 2 -2				0 16535 16486 14			
H,K= 0 -3				4 17893 17892 17				6 17217 17240 18			
0 21670 21534 27				10 12366 12341 16				H,K= 3 -1			
H,K= 1 -3				H,K= 3 -2				4 16106 16014 14			
4 13516 13606 19				-10 12306 12444 17				H,K= 4 -1			
10 12455 12444 17				-4 13482 13606 19				-4 11842 11877 16			
H,K= 2 -3				H,K= 4 -2				H,K= -6 0			
-4 15904 16014 19				0 12441 12448 15				0 9493 9499 23			
				H,K= -4 -1				H,K= -3 0			
				0 9963 9918 19				0 21704 21534 27			

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= -2 0				14	10905	10808	20	H,K= 6 0			
4	17702	17892	23	17	664	571	15	0	9564	9499	23
10	12408	12341	16	20	5566	5610	25	6	4227	4251	18
H,K= -1 0				23	627	607	21	9	458	393	25
-10	14916	14876	21	26	1460	1450	13	12	691	673	19
-4	17694	18262	26	29	778	763	19	15	1275	1263	13
8	9833	9846	13	32	2379	2357	11	18	4563	4564	21
H,K= 0 0				35	380	405	23	21	401	448	33
3	996	1423	4	H,K= 3 0				24	3905	3909	18
6	4878	4632	11	0	21841	21534	27	27	386	417	29
9	1804	1729	8	3	994	904	8	30	2146	2173	10
12	3878	3696	18	6	5686	5740	16	H,K= 7 0			
15	2757	2711	13	9	954	879	10	4	4759	4746	19
18	8627	8536	22	12	2294	2199	10	7	581	566	22
21	663	699	18	15	2088	2045	9	10	6677	6654	28
24	4836	4855	20	18	7118	7109	25	13	683	682	20
27	941	943	16	21	607	630	21	16	1743	1740	12
30	3655	3651	16	24	4596	4580	21	22	853	841	16
33	1501	1511	11	27	712	747	20	25	885	905	14
36	589	582	15	30	3206	3209	15	28	2945	2967	14
H,K= 1 0				33	1275	1305	11	H,K= 8 0			
-8	9817	9846	13	H,K= 4 0				2	818	698	17
1	857	1089	5	1	288	198	27	5	1167	1169	14
4	17769	18262	26	4	9180	9087	18	8	1945	1888	11
7	2957	2973	10	7	1914	1762	9	11	544	524	25
10	14963	14876	21	10	10418	10350	20	14	5363	5407	21
16	4289	4326	15	13	684	775	16	17	473	486	27
19	562	573	19	16	2919	2868	14	20	2487	2440	11
22	2014	1984	10	22	1474	1379	12	23	597	610	18
25	958	961	16	25	1159	1173	15	H,K= 9 0			
28	4436	4416	18	28	3993	3945	17	0	4890	4959	22
34	3217	3239	16	H,K= 5 0				3	512	551	27
H,K= 2 0				2	1356	1345	9	6	3195	3175	14
-10	12424	12341	16	5	1602	1536	8	12	223	165	55
-4	17713	17892	23	8	3344	3362	14	15	789	836	17
2	3309	3303	13	14	8048	8043	25	18	2441	2446	11
5	1932	1912	8	17	609	548	21	21	234	264	37
8	6733	6780	15	20	3843	3857	18	H,K= 10 0			
11	1173	1033	9	23	725	711	20	4	2846	2836	13
				26	1582	1565	12				
				29	493	535	23				
				32	2195	2221	10				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
10	3961	3982	16	23	585	580	21	H,K= 4 1			
13	298	288	33	26	962	936	16	0	9959	9918	19
16	1090	1064	10	29	733	737	20	3	3095	2933	12
H,K= 11 0				32	2045	2050	10	6	7610	7577	20
2	505	450	19	35	471	501	20	9	2169	2156	10
5	604	652	16	H,K= 1 1				12	454	324	23
8	1133	1123	10	-6	17138	17240	25	15	825	843	15
H,K= -4 1				0	16685	16486	19	18	4899	4929	20
4	11831	11877	16	3	10507	10700	15	21	1494	1499	13
H,K= -3 1				6	14780	14888	18	24	4572	4538	22
-4	16043	16014	19	9	5061	5086	16	27	976	988	15
H,K= -2 1				12	1050	895	9	30	2773	2768	13
-6	17219	17240	25	15	1780	1751	8	H,K= 5 1			
0	16469	16486	19	18	6192	6273	23	1	1549	1442	10
6	14783	14888	25	21	2569	2491	12	4	7510	7473	22
H,K= -1 1				24	5537	5535	20	7	475	558	22
-8	9809	9846	13	27	1567	1533	12	10	7450	7425	24
1	829	1089	5	30	3322	3331	16	13	681	644	18
4	18323	18262	27	33	210	247	51	16	2584	2559	12
7	2949	2973	10	H,K= 2 1				19	1208	1177	14
10	15031	14876	21	1	3071	3015	11	22	1160	1119	14
16	4270	4326	15	4	13612	13606	14	28	3621	3606	16
19	602	573	18	10	12595	12444	17	31	340	344	25
22	1991	1984	10	13	821	742	12	H,K= 6 1			
25	997	961	15	16	3471	3487	17	2	3623	3578	16
28	4423	4416	18	19	1126	1116	12	5	563	564	21
34	3261	3239	15	22	1507	1480	11	8	5037	5010	19
H,K= 0 1				25	480	510	28	14	4403	4408	21
-10	14895	14876	21	28	4464	4480	22	17	624	617	22
2	7519	7494	11	34	2805	2801	13	20	4835	4838	22
5	518	476	10	H,K= 3 1				23	1009	1021	15
8	9744	9846	13	2	5888	5772	16	H,K= 7 1			
11	1940	1845	9	5	1074	1001	9	0	6207	6204	28
14	10496	10472	19	8	7662	7624	18	3	783	761	18
17	602	448	16	11	568	450	16	6	3962	3948	17
20	6632	6726	25	14	7215	7278	22	9	852	852	18
				17	855	760	14	12	206	163	63
				20	6197	6186	27	18	3630	3604	15
				23	1029	1047	15	21	545	542	22
				26	556	510	25	24	3119	3089	13
				32	1659	1661	10				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 8 1				32	2362	2357	11	H,K= 2 2			
1	657	640	21	35	402	405	22	0	12459	12448	15
4	4707	4716	22	H,K= -1 2				3	1927	1983	9
7	525	514	26	-6	14788	14888	18	6	11275	11144	17
10	4433	4408	21	0	16495	16486	26	9	1896	1790	9
16	1849	1841	11	3	5429	5388	11	12	2246	2191	10
19	798	809	15	6	17102	17240	24	15	2014	1926	9
22	901	876	12	9	3409	3337	12	18	3716	3744	16
H,K= 9 1				12	3389	3308	14	24	6738	6625	29
2	2236	2246	10	15	2734	2629	13	30	1729	1675	11
5	306	315	40	18	3942	4085	17	33	514	510	20
8	3118	3145	13	21	244	216	45	H,K= 3 2			
14	2661	2650	13	24	7540	7528	28	1	809	717	12
17	409	414	23	30	1689	1668	12	4	10918	10801	19
H,K= 10 1				33	558	575	21	7	723	648	13
0	4037	4062	19	H,K= 0 2				10	7892	7936	21
6	1954	1929	9	1	3328	3343	12	13	339	217	29
9	267	201	35	4	17719	17892	23	16	4001	4003	19
12	380	387	23	7	739	622	10	19	1040	1032	14
H,K= -4 2				10	12408	12341	16	22	2155	2137	11
0	12426	12448	15	13	1168	1020	9	25	319	256	40
H,K= -3 2				16	4484	4511	16	28	3403	3377	15
4	13462	13606	19	19	1399	1380	10	H,K= 4 2			
10	12300	12444	17	22	2131	2104	10	2	1483	1500	9
H,K= -2 2				25	272	304	46	5	1544	1481	9
-10	12318	12341	16	28	4234	4233	18	8	3817	3829	17
-4	17906	17892	17	31	464	494	27	11	2250	2137	10
2	3225	3303	13	34	3111	3119	13	14	6857	6858	26
5	1909	1912	8	H,K= 1 2				17	1253	1279	13
8	6719	6780	15	-4	16095	16014	19	20	4716	4678	21
11	1183	1033	8	2	3027	2979	11	23	529	532	26
14	10817	10808	20	5	1072	1035	8	26	649	639	20
17	698	571	15	8	6431	6418	16	29	1299	1285	11
20	5491	5610	26	11	2560	2442	12	32	1444	1439	8
23	606	607	21	14	9762	9716	20	H,K= 5 2			
26	1457	1450	13	17	472	490	21	0	7116	7173	24
29	756	763	19	20	5826	5786	26	3	592	544	19
				26	1028	1020	15	6	5999	5969	25
				29	1171	1150	14	9	368	312	31
				32	1969	1966	10	12	1009	1024	14
								15	815	822	18

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
18	3146	3119	14	H,K= -6	3			H,K= 0	3		
24	4727	4705	21								
30	1580	1563	8	0	11474	11406	21	0	21773	21534	27
H,K= 6	2			H,K= -3	3			3	1180	1111	7
								6	5676	5714	16
4	6095	6107	27	0	21656	21534	27	9	843	739	11
10	5067	5062	20	3	989	904	8	12	2314	2231	10
13	356	285	36	6	5564	5740	16	15	2014	1954	9
16	2770	2787	12	9	913	879	10	18	7186	7145	25
19	490	523	27	12	2275	2199	10	21	534	572	23
22	1582	1590	11	15	2078	2045	9	24	4551	4549	21
25	322	312	32	18	7120	7109	24	27	741	705	19
H,K= 7	2			21	606	630	21	30	3236	3239	15
				24	4617	4580	21	33	1283	1280	11
2	841	742	18	27	766	747	19	H,K= 1	3		
5	1233	1245	14	30	3234	3209	15				
8	2280	2283	11	33	1285	1305	11	1	866	840	10
11	1557	1580	12	H,K= -2	3			4	11992	11877	16
14	4546	4527	21					7	2691	2558	12
17	1152	1183	14	1	560	535	11	10	9572	9570	19
20	3231	3207	14	4	15969	16014	19	13	934	940	12
23	517	564	19	7	2739	2700	13	16	4127	4109	18
H,K= 8	2			10	10505	10608	17	22	2310	2257	11
				13	339	407	25	25	1052	1061	16
0	4265	4306	18	16	4855	4857	23	28	3493	3482	16
6	3481	3493	15	19	509	528	22	34	3181	3211	14
9	383	385	33	22	2690	2570	13	H,K= 2	3		
12	483	422	25	25	772	774	18				
15	209	102	53	28	3651	3641	16	2	1868	1887	9
18	2297	2275	10	34	3418	3394	14	5	2171	2066	10
21	463	422	18	H,K= -1	3			8	3997	4025	15
H,K= 9	2							11	345	362	28
				-10	12440	12444	17	14	8676	8538	24
4	3343	3363	14	-4	13505	13606	19	17	920	819	14
7	334	344	33	2	5061	4992	14	20	4187	4191	17
10	3250	3274	16	5	2235	2162	10	23	870	895	17
13	349	334	27	8	7597	7320	16	26	1661	1643	12
16	1534	1535	8	11	460	401	17	29	464	469	26
H,K= 10	2			14	9430	9445	20	32	2360	2356	11
				17	1058	933	12	H,K= 3	3		
2	467	469	19	20	5776	5771	26				
5	642	683	14	23	918	946	16	0	11606	11406	21
				26	1218	1176	14	3	552	460	17
				32	2194	2170	10	6	4525	4573	16
				35	566	584	16	12	1093	1072	12

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
15	1210	1193	12	H,K= 8 3				3	4964	4855	17
18	5320	5313	20					6	10054	9958	17
21	339	336	39	2	403	365	30	9	3067	3034	14
24	4061	4044	18	5	1049	1056	14	12	729	563	14
27	288	371	41.	8	1219	1182	12	15	1224	1221	11
30	2531	2545	11	11	540	536	21	18	5594	5452	25
				14	4084	4140	18	21	1977	1935	10
H,K= 4 3				17	397	433	22	24	5014	5009	21
								27	1256	1250	14
1	423	324	27	H,K= 9 3				30	2998	3030	13
4	6581	6650	24								
7	1058	1025	13	0	3271	3313	15	H,K= -1 4			
10	6733	6736	26	6	2429	2438	12				
13	796	808	17					1	1136	1071	8
16	2868	2759	13	H,K= -5 4				4	9371	9335	16
22	1550	1542	12					7	1461	1370	8
25	832	868	17	0	9828	9918	19	10	11661	11616	19
28	2889	2910	14					13	291	368	32
				H,K= -4 4				16	2553	2527	12
H,K= 5 3								22	1019	1037	15
				1	236	198	34	25	1075	1077	15
2	712	706	18	4	8923	9087	18	28	4404	4385	21
5	1618	1608	11	7	1879	1762	9	34	2597	2602	12
8	2183	2067	10	10	10239	10350	20				
11	733	742	19	13	700	775	15	H,K= 0 4			
14	6516	6467	29	16	2791	2868	13				
17	673	667	21	22	1381	1379	13	2	4892	4758	18
20	2679	2659	12	25	1170	1173	14	8	6877	6824	19
23	772	762	17	28	3976	3945	17	11	958	890	11
26	1542	1544	10	31	285	310	37	14	6948	6927	23
								17	495	328	23
H,K= 6 3				H,K= -3 4				20	5964	5967	28
								23	752	740	19
0	6211	6231	29	-4	11766	11877	16	29	415	427	29
6	3471	3490	16	2	3420	3404	13	32	1567	1576	10
15	691	687	20	5	1109	1013	9				
18	3227	3211	15	8	6027	6087	18	H,K= 1 4			
24	3222	3208	15	11	2188	2063	10				
				14	8094	8142	22	0	9683	9611	19
H,K= 7 3				17	495	568	22	3	2935	2783	12
				20	5678	5726	27	6	7910	7874	20
4	3952	3965	18	26	792	709	18	9	2070	2068	10
10	4422	4426	21	29	989	1001	15	12	662	576	16
16	1684	1669	11	32	1707	1703	10	15	828	812	15
22	894	910	11					18	4754	4734	20
				H,K= -2 4				21	1483	1494	12
								24	4689	4694	22
				0	12445	12448	15	27	1019	1009	15

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
30	2665	2663	12	H,K= 6 4				H,K= -3 5			
H,K= 2 4				2	2802	2805	13	1	2756	2633	12
1	955	878	12	5	383	393	34	4	10434	10336	18
4	6738	6794	21	8	3824	3830	18	7	902	968	11
7	423	336	23	14	2936	2910	14	10	8539	8577	21
10	8634	8539	24	17	585	550	20	13	1510	1303	10
16	2113	2121	10	20	3716	3699	15	16	3326	3320	16
19	531	506	25	23	872	895	11	19	1789	1770	11
22	890	857	17	H,K= 7 4				22	1559	1491	12
25	710	713	19	0	4282	4307	17	28	3961	3927	17
28	3850	3850	16	6	2791	2795	13	31	677	672	16
H,K= 3 4				9	199	237	58	H,K= -2 5			
2	3952	3918	18	18	2413	2424	11	2	1712	1772	8
5	536	502	21	H,K= 8 4				8	4243	4239	15
8	5458	5443	25	4	3222	3222	15	11	1154	1067	10
14	4655	4683	20	10	2920	2974	12	14	8249	8116	24
17	625	619	22	H,K= -5 5				20	4685	4665	20
20	5174	5173	21	2	1616	1345	8	26	1165	1174	14
23	1056	1066	15	5	1560	1536	9	29	896	886	15
H,K= 4 4				8	3274	3362	14	32	1928	1962	9
0	6335	6343	26	14	8019	8043	25	H,K= -1 5			
3	926	825	15	17	649	548	20	0	10010	9918	19
6	4871	4922	20	20	3829	3857	18	3	1176	1223	9
9	900	928	16	23	742	711	19	6	8406	8367	20
12	330	307	38	26	1556	1565	12	9	1251	1155	10
18	3581	3557	16	29	538	535	21	12	1627	1564	9
21	657	683	21	32	2204	2221	10	15	1549	1527	10
24	3674	3654	16	H,K= -4 5				18	3571	3543	17
27	509	475	19	0	9586	9611	19	24	5893	5882	21
H,K= 5 4				3	1139	1030	9	30	1681	1650	10
1	387	336	32	6	8605	8619	20	33	476	473	18
4	4787	4783	21	9	1045	956	11	H,K= 0 5			
10	5387	5398	21	12	1790	1736	9	1	2079	1954	9
16	1807	1799	11	15	1385	1353	11	4	9405	9348	20
19	462	465	27	18	3428	3427	15	7	824	856	13
22	873	845	14	24	5938	5944	21	10	7295	7305	23
25	389	417	23	30	1630	1616	10	13	1258	1150	11
				33	418	383	20	16	3400	3375	14
								19	1704	1697	11
								22	1694	1642	12
								28	3577	3537	17

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
31	696	714	15	23	577	591	19	25	687	607	20
				26	437	377	19	28	2645	2620	12
H,K= 1 5				H,K= 5 5				H,K= -4 6			
2	1324	1344	10	0	5147	5147	21	2	3499	3425	16
5	1076	1037	11	3	445	288	30	5	914	903	12
8	3570	3543	15	6	3446	3454	16	8	5164	5134	23
11	1805	1756	10	15	482	477	25	14	6064	6131	26
14	6771	6719	26	18	2659	2651	12	17	652	603	20
17	1071	1048	14					20	4946	4968	21
20	4430	4437	21	H,K= 6 5				23	958	926	16
23	351	371	37	4	3749	3717	17	26	676	634	20
26	734	700	18	10	3791	3807	17	32	1583	1584	8
29	1152	1155	12	16	1546	1550	10	H,K= -3 6			
H,K= 2 5				19	446	453	20	0	11553	11406	20
0	7483	7563	24	H,K= 7 5				3	418	285	22
3	1178	786	12	2	480	436	23	6	4551	4581	16
6	5739	5633	25	5	882	909	14	9	444	316	23
9	591	586	21	8	1494	1504	10	12	1030	1058	13
12	896	774	16	11	1065	1135	11	15	1344	1331	12
15	1102	1081	14	14	2991	3021	13	18	5240	5297	20
18	3327	3298	16	H,K= -6 6				21	388	442	34
24	4620	4610	21	0	9360	9499	23	24	4135	4066	18
30	1650	1616	8	6	4139	4251	18	27	493	464	24
H,K= 3 5				9	431	393	26	30	2532	2526	11
1	778	735	17	12	727	673	18	H,K= -2 6			
4	6326	6307	27	15	1253	1263	13	1	1418	1349	10
7	514	475	24	18	4538	4564	21	4	9125	9071	21
10	5370	5408	20	21	432	448	30	7	2127	1965	10
13	503	450	26	24	3905	3909	17	10	6303	6262	24
16	2605	2611	13	30	2164	2173	10	13	1122	1152	13
19	1075	1080	15	H,K= -5 6				16	4097	4137	17
22	1331	1352	12	1	860	879	14	22	2548	2530	12
28	2740	2755	12	4	8563	8604	22	25	873	862	17
H,K= 4 5				7	1477	1389	10	28	2619	2584	12
2	783	759	18	10	5993	6078	25	H,K= -1 6			
5	1318	1309	13	13	753	758	17	2	2024	2044	9
8	2510	2421	12	16	3880	3916	17	5	1294	1281	10
11	1660	1675	12	19	347	286	37	8	3783	3743	18
14	4817	4809	22	22	2330	2345	11	14	6894	6901	27
17	1263	1260	13					17	619	572	21
20	3425	3414	15								

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	
20	4050	4022	18	H,K= 4 6				20	4049	4060	18	
23	850	788	17					26	695	546	17	
26	1222	1203	13	1	301	322	44	29	951	985	11	
H,K= 0 6				4	4633	4606	21					
0	9559	9499	23	7	462	422	29	H,K= -5 7				
3	558	565	19	10	4072	4058	18					
6	4108	4159	18	13	412	450	31	0	7442	7563	24	
12	832	822	16	16	2152	2160	10	3	1508	1473	10	
15	865	816	16	22	1278	1289	10	6	5160	5172	18	
18	4791	4761	21	H,K= 5 6				9	1318	1350	12	
21	264	167	48					15	391	417	34	
24	3735	3731	18	2	549	403	24	18	4217	4219	18	
30	2350	2343	11	5	1104	1119	14	21	926	947	17	
H,K= 1 6				8	1291	1270	12	24	3740	3704	17	
1	1038	1017	13	11	608	572	20	27	595	619	19	
4	6903	6907	25	14	4378	4386	19	30	2347	2371	11	
7	1370	1320	12	17	477	437	20	H,K= -4 7				
10	5445	5439	19	H,K= 6 6				1	267	238	42	
13	1024	1019	15					4	5027	5034	24	
16	3313	3307	16	0	3644	3652	16	7	808	763	15	
22	2036	2035	11	6	2526	2532	12	10	8256	8216	26	
25	737	783	17	9	322	330	31	13	758	796	18	
28	2350	2344	11	H,K= 7 6				16	1509	1516	12	
H,K= 2 6								22	688	587	20	
2	882	867	16	1	227	229	36	25	1115	1141	13	
5	1376	1367	12	H,K= -7 7				28	3585	3596	15	
8	2191	2191	10					H,K= -3 7				
11	572	597	24	4	4623	4746	19	2	2365	2376	11	
14	6097	6113	29	7	662	566	19	8	4202	4161	19	
17	519	540	26	10	6598	6654	28	11	824	796	16	
20	2785	2723	13	13	648	682	21	14	5650	5642	20	
23	653	670	19	16	1746	1740	12	20	4564	4524	22	
26	1400	1393	10	22	884	841	16	23	435	325	29	
H,K= 3 6				25	867	905	15	26	617	516	20	
0	6212	6220	29	28	2987	2967	14	29	564	565	18	
6	3428	3422	15	H,K= -6 7				H,K= -2 7				
9	430	429	31					0	7068	7173	24	
18	3366	3378	15	2	1406	1411	11	3	1283	1286	11	
21	248	203	44	5	1011	998	14	6	5547	5569	25	
24	3053	3058	13	8	3246	3264	14	9	1226	1233	12	
				11	1521	1482	12	12	387	356	31	
				14	5620	5651	20	15	365	377	35	
				17	960	931	16					

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	
18	3949	3920	18	H,K= 3 7				21	480	438	25	
21	935	946	16					24	3884	3899	15	
24	3992	3948	17	2	2502	2503	12					
27	657	658	18	5	362	361	36	H,K= -6 8				
30	2179	2206	10	8	3491	3533	16					
				11	331	248	37	1	1495	1487	12	
H,K= -1 7				14	2982	3005	14	4	6116	6109	27	
				17	541	497	21	7	1219	1207	13	
4	4597	4559	19	20	3451	3466	15	10	5386	5373	20	
7	529	508	22					13	1047	1050	15	
10	7700	7703	27	H,K= 4 7				16	2317	2277	11	
13	613	644	22					19	1459	1483	13	
16	1321	1333	13	0	3920	3890	17	22	1058	1017	14	
22	532	467	24	6	3228	3229	15	25	394	338	26	
25	977	1005	14	15	392	337	26					
28	3482	3494	14	18	2051	2083	10	H,K= -5 8				
H,K= 0 7				H,K= 5 7				2	1213	1132	13	
								5	658	648	19	
2	2835	2815	13	1	196	151	54	8	2646	2655	12	
5	283	288	41	4	2967	2979	14	14	5775	5815	21	
8	4268	4268	20	7	322	256	31	20	3301	3290	16	
14	4482	4461	21	10	3319	3334	15	23	463	441	26	
17	359	374	36	13	311	348	27	26	1028	1002	12	
20	4300	4336	18									
23	835	804	16	H,K= 6 7				H,K= -4 8				
26	335	292	30									
				2	1603	1670	8	0	6272	6343	26	
H,K= 1 7								6	5235	5241	19	
				H,K= -8 8				12	1004	862	15	
0	5531	5489	20					15	676	648	21	
3	367	410	34	2	695	698	21	18	2925	2912	13	
6	4662	4687	21	5	1137	1169	14	24	4271	4286	20	
9	613	623	22	8	1901	1888	11	27	207	235	46	
12	536	543	25	11	515	524	26					
18	3061	3030	14	14	5367	5407	21	H,K= -3 8				
21	563	537	22	17	460	486	27					
24	3560	3562	15	20	2506	2440	12	1	1764	1766	11	
				23	617	610	18	4	6548	6528	26	
								7	1443	1468	12	
H,K= 2 7				H,K= -7 8				10	5393	5397	20	
								13	1327	1323	13	
4	3843	3838	18	0	5415	5489	20	16	2489	2466	12	
10	5611	5618	21	6	4808	4875	21	19	1727	1742	12	
13	456	456	29	9	293	218	43	22	1154	1129	14	
16	1346	1315	13	12	848	854	18	25	517	533	22	
22	590	571	18	15	325	297	39	28	2959	3002	14	
25	691	682	13	18	2722	2645	13					

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= -2 8				15	651	628	18	H,K= -6 9			
2	1249	1221	13	18	2639	2651	12	0	6174	6220	28
5	305	268	39	H,K= 3 8				3	330	419	41
8	2866	2852	13	1	589	559	22	6	3562	3511	15
11	799	776	18	4	3656	3651	17	9	277	312	47
14	5271	5276	21	7	461	483	26	15	907	924	17
17	448	472	29	10	3554	3554	16	18	3154	3176	14
20	3621	3598	18	13	334	331	30	21	297	305	37
26	617	603	16	16	1432	1440	9	24	3256	3259	15
H,K= -1 8				H,K= 4 8				H,K= -5 9			
0	6202	6204	27	2	547	487	20	1	1379	1305	12
3	558	581	24	5	736	756	15	4	6068	6043	28
6	4246	4254	17	8	1542	1528	9	7	1295	1268	13
12	450	387	29	11	909	968	12	10	3968	3983	18
15	802	803	18	H,K= -9 9				13	1000	1001	16
18	3025	2983	14	0	4886	4959	22	16	3201	3196	14
24	3693	3726	15	3	615	551	25	22	2024	2068	10
H,K= 0 8				6	3155	3175	14	25	604	601	16
1	1235	1238	14	9	399	362	32	H,K= -4 9			
4	5496	5461	21	15	834	836	16	2	1684	1688	12
7	1090	1103	15	18	2431	2446	12	5	416	409	31
10	4613	4616	21	H,K= -8 9				8	2958	2961	13
13	919	932	17	1	791	831	19	14	4659	4651	21
16	2130	2152	11	4	5022	5061	21	20	3312	3304	15
19	1353	1365	12	7	851	807	18	23	441	449	24
22	1025	1038	13	10	3804	3813	18	26	684	637	13
25	389	379	22	13	673	661	20	H,K= -3 9			
H,K= 1 8				16	2537	2564	12	0	6212	6231	29
2	942	886	16	22	1579	1594	9	6	3448	3424	15
5	819	826	18	H,K= -7 9				15	573	548	24
8	2321	2323	11	2	2304	2309	11	18	3314	3358	15
11	1109	1141	15	8	3482	3483	16	24	3127	3096	15
14	4178	4173	17	14	3785	3753	18	H,K= -2 9			
17	813	841	16	17	268	300	45	1	1265	1272	14
20	3087	3115	14	20	3629	3611	16	4	5586	5642	21
H,K= 2 8				23	613	624	17	7	1217	1223	14
0	5071	5092	21	H,K= -7 9				10	3796	3785	18
3	438	391	30	2	2304	2309	11	13	996	1013	16
6	2824	2810	13	8	3482	3483	16	16	2985	2992	14

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	
22	1914	1952	9	10	3950	3982	15	H,K= -4 10				
25	587	621	15	13	323	288	31	4	2857	2841	13	
H,K= -1 9				16	1055	1064	11	7	347	397	38	
2	884	901	17	H,K= -9 10				10	5708	5706	21	
5	607	613	23	2	710	691	20	13	671	669	20	
8	2035	2026	11	5	629	659	21	16	836	785	16	
14	4691	4704	21	8	1846	1848	11	22	327	264	27	
20	2491	2488	12	11	903	938	15	H,K= -3 10				
23	341	347	26	14	3620	3612	16	2	1525	1486	12	
H,K= 0 9				17	656	673	16	5	240	229	53	
0	4966	4959	21	H,K= -8 10				8	2596	2615	12	
3	474	512	29	0	5027	5092	21	14	3825	3767	17	
6	3024	3009	14	3	409	376	32	20	2897	2905	13	
9	619	577	22	6	2663	2640	12	H,K= -2 10				
18	2793	2821	12	9	416	464	31	0	4349	4306	18	
21	320	325	27	18	2959	2997	13	6	3455	3453	16	
H,K= 1 9				21	222	253	39	12	427	378	28	
1	715	701	19	H,K= -7 10				18	2345	2361	10	
4	4319	4286	21	4	2989	2967	14	21	273	270	30	
7	662	672	20	10	5296	5331	21	H,K= -1 10				
10	3201	3192	15	13	573	612	23	4	2655	2631	12	
13	635	603	18	16	1027	941	14	7	309	282	40	
16	2170	2174	10	22	401	388	22	10	4744	4788	20	
H,K= 2 9				H,K= -6 10				13	13	486	506	24
2	444	463	26	2	1087	1072	15	16	861	794	13	
5	701	701	18	8	2351	2319	11	H,K= 0 10				
8	1313	1281	11	11	573	550	23	2	1607	1595	11	
11	277	282	36	14	4096	4110	17	5	340	358	34	
14	3721	3784	17	17	288	306	40	8	2440	2478	11	
H,K= 3 9				20	2873	2859	13	11	282	224	36	
0	3235	3277	15	H,K= -5 10				14	2854	2838	13	
3	510	542	19	0	5107	5147	21	H,K= 1 10				
6	2333	2338	11	3	480	363	28	0	3152	3144	14	
9	607	633	15	6	3297	3302	14	3	405	343	26	
H,K=-10 10				9	602	512	22	6	2841	2884	13	
4	2831	2836	12	18	2955	2971	13	12	531	542	17	
				21	349	374	28					
				24	2664	2692	13					

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
H,K= 2 10				7 1094	1135		14	H,K=-10 12			
4 2274	2282		10	10 3570	3574		17	2 1265	1296		10
H,K=-11 11				13 911	960		14	H,K= -9 12			
2 408	450		26	16 1604	1569		10	0 3209	3277		15
5 611	652		16	19 1194	1227		10	3 528	539		20
8 1188	1123		10	H,K= -5 11				6 2504	2485		11
H,K=-10 11				2 1119	1123		14	9 265	365		34
0 3133	3144		14	8 2130	2162		10	H,K= -8 12			
3 453	428		25	14 3470	3466		16	1 741	765		16
6 2794	2817		13	H,K= -4 11				4 3617	3633		15
9 642	618		17	0 4305	4307		17	7 654	691		16
12 483	396		19	6 2916	2892		14	10 2453	2446		11
H,K= -9 11				12 267	179		41	H,K= -7 12			
1 696	755		19	18 2238	2244		10	2 1104	1106		13
4 3681	3673		16	H,K= -3 11				8 1940	1965		9
7 704	701		17	1 1094	1108		14	11 292	269		32
10 3207	3221		15	4 3981	4021		17	14 2790	2806		13
13 555	570		19	7 1064	1070		14	H,K= -6 12			
16 1413	1398		9	10 3327	3335		14	0 3615	3652		16
H,K= -8 11				13 846	903		14	6 2569	2550		12
2 871	842		16	16 1533	1530		9	H,K= -5 12			
5 567	575		22	H,K= -2 11				1 915	933		14
8 1742	1739		11	2 1056	1020		14	4 3810	3830		15
11 277	221		39	5 309	268		36	7 820	834		14
14 3571	3591		15	8 2026	2037		9	10 2451	2428		11
H,K= -7 11				11 438	485		23	13 665	672		14
0 3910	3890		17	14 2910	2945		12	H,K= -4 12			
3 277	242		45	H,K= -1 11				2 754	696		16
6 3238	3252		15	0 4046	4062		19	8 1536	1545		10
9 447	437		27	6 2026	2024		10	11 307	293		29
12 523	446		22	12 198	196		43	H,K= -3 12			
18 2055	2052		10	H,K= 0 11				0 3281	3313		15
H,K= -6 11				1 622	658		16	6 2315	2315		11
1 1169	1188		14	4 3063	3088		14				
4 4187	4216		17	7 626	616		15				

L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF	L	FO	FC	SIGF
9	394	365	22	4	3189	3223	14				
H,K= -2 12				H,K= -6 13							
1	687	716	14	2	621	615	15				

表5-6 イルメナイト型結晶及びコランダム型結晶における構造上の特徴

	MnTiO ₃ MnO ₆ TiO ₆	FeTiO ₃ FeO ₆ TiO ₆	CoTiO ₃ CoO ₆ TiO ₆	Ti ₂ O ₃	LiNbO ₃ LiO ₆ NbO ₆
O-Me-O (非共有面) [°]	103.25	101.38	101.71	98.6	108.72
O-Me-O (共有面) [°]	72.98	75.56	76.44	85.2	74.75
金属イオン間距離 [Å] (//C軸)	3.0316	2.9456	2.9162	2.58	3.01
金属イオン間距離 [Å] (⊥C軸)	3.0633	3.0031	2.9871	2.99	3.05
<u>金属 - 共有面</u>	1.848	1.666	1.663	1.315	2.24
<u>金属 - 非共有面</u>	1.080	1.109	1.058	1.020	1.082
<u>金属 - 酸素(共有面)</u>		1.114	1.115		1.116
<u>金属 - 酸素(非共有面)</u>					

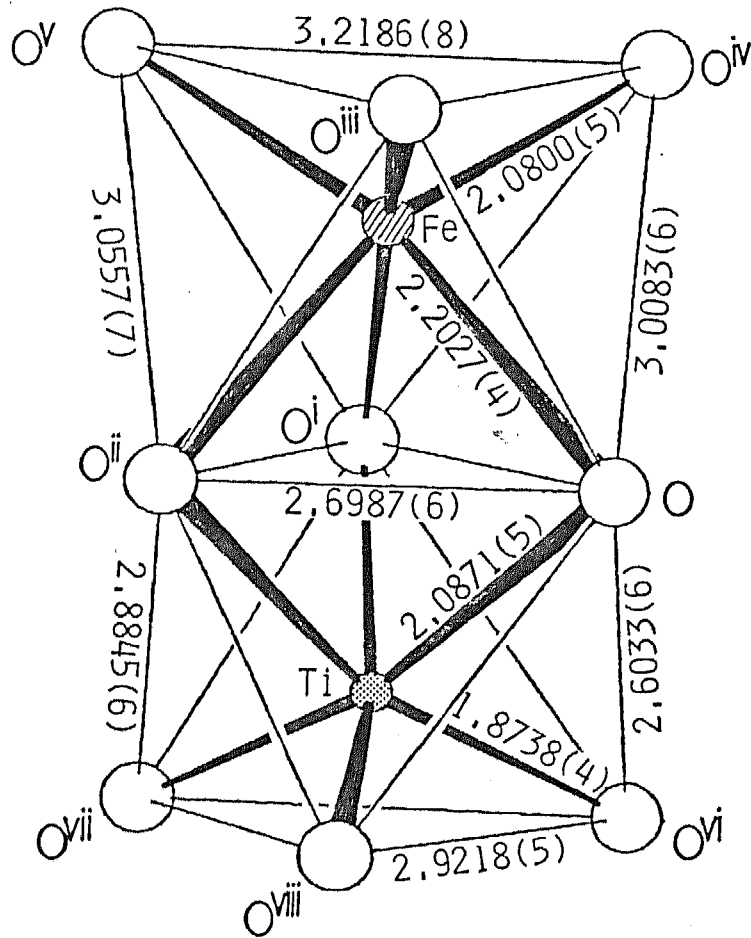


図5-1 FeO_6 及び TiO_6 八面体に於ける原子間距離 (\AA)

- 対称コード : (i) $-y, x-y, z$; (ii) $y-x, -x, z$;
 (iii) $1/3-x, 2/3-y, 2/3-z$; (iv) $1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z$;
 (v) $1/3+x-y, 2/3+x, 2/3-z$; (vi) $2/3-x, 1/3-y, 1/3-z$;
 (vii) $2/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z$; (viii) $2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z$.

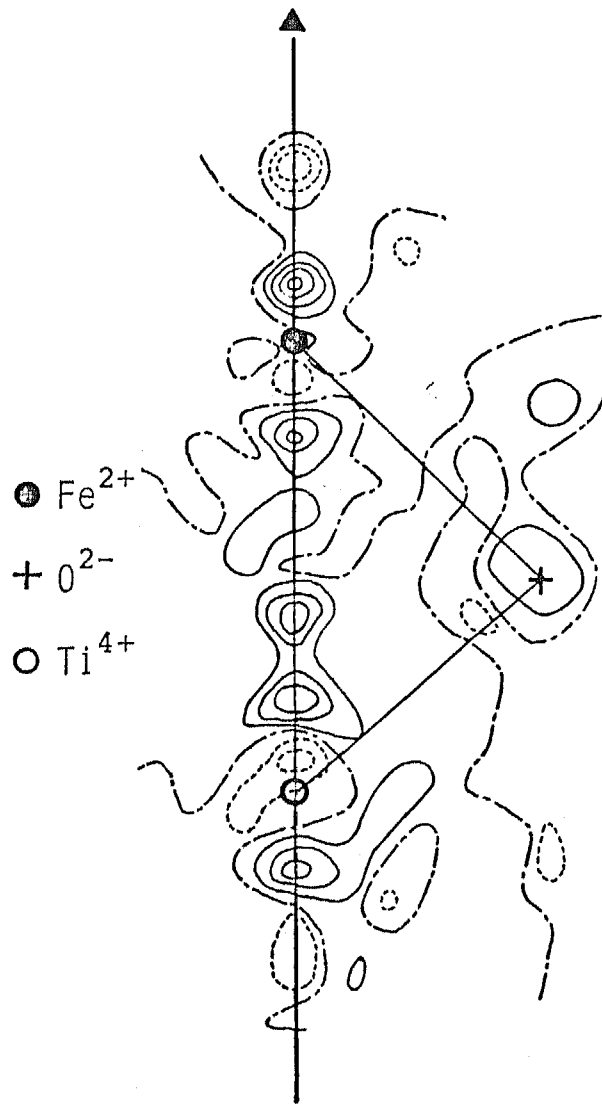


図5-2 球対称原子散乱因子を用い、調和熱振動のみを考慮した通常構造精密化の後に得られた差フーリエ合成図の Fe^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2\text{e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

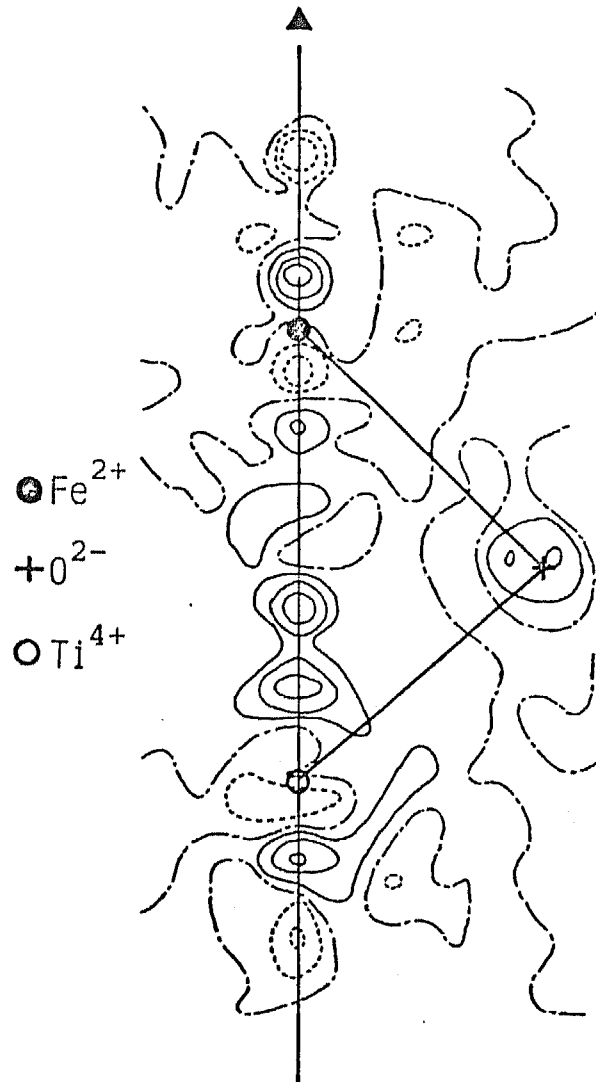


図5-3 Fe^{2+} イオンに非球対称原子散乱因子を用いた構造精密化の後に得られた差フーリエ合成図の Fe^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び 3 回軸を含む断面。等高線の間隔は $0.2\text{e}\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負。一点鎖線は零。実線は正を示す。

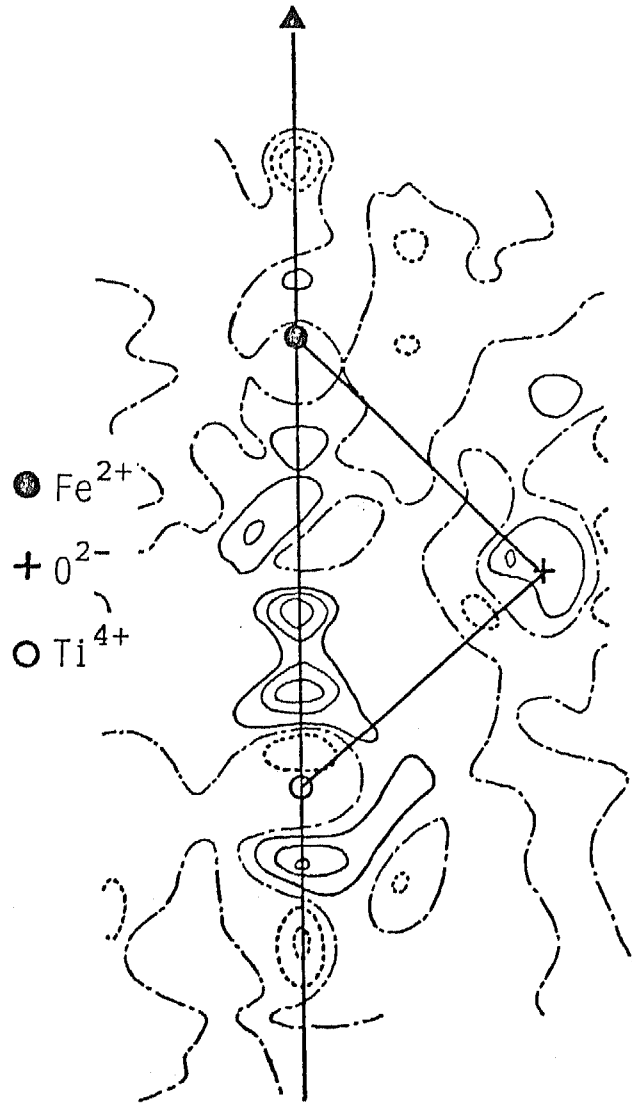


図5-4 Fe^{2+} イオンに非球対称原子散乱因子を用い、 Fe^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの非調和熱振動を考慮に入れた構造精密化後に得られた差フーリエ合成図の Fe^{2+} , Ti^{4+} , O^{2-} イオン及び3回軸を含む断面。等高線の間隔は、 $0.2e\text{\AA}^{-3}$ で、破線は負。一点鎖線は零。実線は正を示す。

第 6 章 電子密度分布と磁気構造

6-1 緒言

$MnTiO_3$, $FeTiO_3$, $CoTiO_3$ は何れも低温で反強磁性を示し (表 1-1), それぞれ図 6-1 に示すような磁気構造をもっている。 $FeTiO_3$, $CoTiO_3$ は (0001) 面に平行な面内でスピンの強磁性的に規則配列し、Ti 層を 1 枚隔てた隣の (0001) 面に平行な面内のスピンの反強磁性的に規則配列している。一方、 $MnTiO_3$ では同一面内で反強磁性構造が実現している。磁気構造の研究手段としては、一般に中性子線回折法が有力な手段とされるが、このような磁気構造をもつ理由が、電子の移動を伴う原子間の相互作用によるものであれば、X 線回折法も磁気構造の研究手段となり得る筈である。

イルメナイト型酸化物の場合、図 6-2 に示すような主として J_1 , J_2 , J_3 , J_4 , 及び J_5 , の 5 種類の相互作用が期待される (Goodenough & Stickler, 1967)。これらの相互作用の中で J_1 は二つの寄与から成り立っている。一つは、隣り合う陽イオン間の直接の $e(t_{2g})$ 軌道の重なりによる陽イオン-陽イオンの直接相互作用によるものであり、もう一つは陰イオンをはさんだ 90° 超交換相互作用である。後者は片方の陽イオンの $e(t_{2g})$ 軌道ともう一方の陽イオンの $e(e_g)$ 軌道のカップリングに支配される。陽イオンが高スピン状態をとっているから、 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} イオンの $e(e_g)$ 軌道は半分しか満たされていない確率が高い。また $e(t_{2g})$ 軌道は Mn^{2+} の場合半分しか満たされていないと考えられるが Fe^{2+} あるいは Co^{2+} イオンでは半分

以上満たされていると考えられる。従って隣接する二つの Mn^{2+} イオン間で直接相互作用が起こる場合、スピンの反強磁性的に配列しないと第6番目の電子が入ることが出来ない。すなわち $J_1^{Mn} < 0$ となることが明らかである。また、 Fe^{2+} あるいは Co^{2+} イオンが直接相互作用する場合は $J_1^{Fe} > 0$, $J_1^{Co} > 0$ であることが明らかである。

J_1 以外の相互作用はいずれも、陽イオン-陰イオン-陰イオン-陽イオン という、二つの陰イオンを介した超交換相互作用であり、比較的弱い。

これらの磁気構造は、ネール点以下で存在するものであるが原子間相互作用は室温においても存在する。X線回折法は電子密度分布を求める有効な手段であるから、これらイルメナイト型酸化物の磁気構造の違いが、電子の移動を伴う原子間の相互作用に起因するものであれば、室温におけるX線構造解析によって何らかの知見が与えられる筈である。

6-2 電子密度分布図

図6-4は非調和熱振動の解析後の $MnTiO_3$ における、稜を共有して隣接する MnO_6 八面体の二つの Mn^{2+} イオンと、共有稜上の二つの O^{2-} イオンを含む面の差フーリエ合成図である。4本の $Mn-O$ 結合によってつくられる四角形の中心に対称心がある。 $O-Mn-O$ の結合角は $91.59(2)^\circ$, $Mn-O-Mn$ の結合角は $88.41(2)^\circ$ である。二つの Mn^{2+} イオンを結ぶ正の領域があることが特徴的である。

図6-5は Fe^{2+} イオンに非球対称原子散乱因子を用い、非調和熱振動を解析した後の FeTiO_3 における、稜を共有して隣接する FeO_6 八面体の二つの Fe^{2+} イオンと、共有稜上の二つの O^{2-} イオンを含む面の差フーリエ合成図である。 $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$ の結合角は $91.00(2)^\circ$ 、 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ の結合角は $89.00(2)^\circ$ である。 MnTiO_3 にみられたような陽イオン間を結ぶ正の領域はなく、 O^{2-} イオンが正の領域にあり、結合距離の短い方の $\text{Fe}-\text{O}$ 結合から少し四角形の外側にずれた位置と、その反対側に、ほぼ同じ高さの正のピークがみられる。

図6-6は、 Co^{2+} イオンに対して非球対称原子散乱因子を用いて構造精密化した後の、 CoTiO_3 における稜を共有して隣接する CoO_6 八面体の二つの Co^{2+} イオンと共有稜上の二つの O^{2-} イオンを含む面の差フーリエ合成図である。 $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ の結合角は $90.10(1)^\circ$ 、 $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ の結合角は $89.90(2)^\circ$ である。 FeTiO_3 に見られたように、 O^{2-} イオンが正の領域にあり、また MnTiO_3 と同様、陽イオン間を結ぶ正の領域が観測される。

6-3 考察

これらの差フーリエ合成図から、 MnTiO_3 及び CoTiO_3 に観測される陽イオン間を結ぶ残差電子密度が、電子の移動を伴う陽イオン間の直接相互作用の存在を示すものと考えられる。それぞれの結晶について、稜を共有して隣接する二つの MeO_6 八面体の Me^{2+} イオン間の距離をみると、 $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = 3.0633(1) \text{ \AA}$ 、 $\text{Fe} \cdots \text{Fe} = 3.0031(1)$

Å, $\text{Co} \cdots \text{Co} = 2.9871(1) \text{Å}$ である。これをイオン半径 ($\text{Mn}^{2+} = 0.97 \text{Å}$, $\text{Fe}^{2+} = 0.92 \text{Å}$, $\text{Co}^{2+} = 0.885 \text{Å}$) と比較すると イオン半径の Me^{2+} イオン間の距離に対する比は、 Mn^{2+} が 0.317, Fe^{2+} が 0.306, Co^{2+} が 0.296 と CoTiO_3 結晶中の Co^{2+} が最も小さく、むしろ CoTiO_3 で陽イオン間に電子の移動が認められ、 FeTiO_3 では陽イオン間に電子の移動がないのは矛盾するように思われるが、5章、2節で述べたように FeTiO_3 結晶中の Fe^{2+} イオンは電子密度分布が3回軸方向に長軸をもつ楕円体に近い形をしているので、隣接 Fe^{2+} イオンを結ぶ方向は、ほぼ Fe^{3+} のイオン半径をもっていると考えられる。そこで、前述の比を Fe^{3+} のイオン半径の比で求めると 0.261 となる。従って FeTiO_3 結晶中で J に相当する電子の移動を伴う直接相互作用が認められないのは、 Fe^{2+} イオンの3回軸に垂直な方向のイオン半径が、 Fe^{2+} イオン間の距離に比べて小さく軌道の重なりが不十分なためと考えられる。

FeTiO_3 及び CoTiO_3 結晶の差フーリエ合成図 (図 6-3, 6-4) では O^{2-} イオンの位置が正のピークの上にある。酸素については O^{2-} イオンを仮定して精密化しているため、仮定したモデルより実際は電子数が多いということは考えられないが、構造精密化によって得られた両者の組成が、現実の組成と少し違っている可能性が大きい。その理由として 3種類の結果について、電子線プローブX線マイクロアナライザーによって組成分析した結果と本研究で構造解析によって得た組成が、 MnTiO_3 では非常によい一致を示すにも拘らず、 FeTiO_3 , CoTiO_3 については結果に少し差が現れている

ことが挙げられる。本研究では Me^{2+} と Ti^{4+} の金属イオンが一部入れ替わり、部分的に無秩序化しているモデル $(Me_z Ti_r)(Ti_u Me_v)O_{z+r+2(r+u)}$ を仮定しているので O^{2-} に僅かに空席が存在するという計算結果になっている。しかし、 O^{2-} 位置に正の残差電子密度が存在することは、 $FeTiO_3$ 及び $CoTiO_3$ 結晶中では O^{2-} 席に空席がないことを示唆していると考えられる。

また、 $FeTiO_3$ 結晶中の O^{2-} イオンの周りに、 O^{2-} の位置から約 0.2 \AA の距離で、対称的な位置に 0.42 e\AA^{-3} の正のピークが現れているのは、 O^{2-} イオンの $2p$ 電子密度分布が球対称からずれていることを示している。その原因は、実際に電子が O^{2-} イオンから他のイオンへわずかに流れ出ていることが考えられ、 O^{2-} イオン1個を介した 90° 超交換相互作用の存在が示唆される。

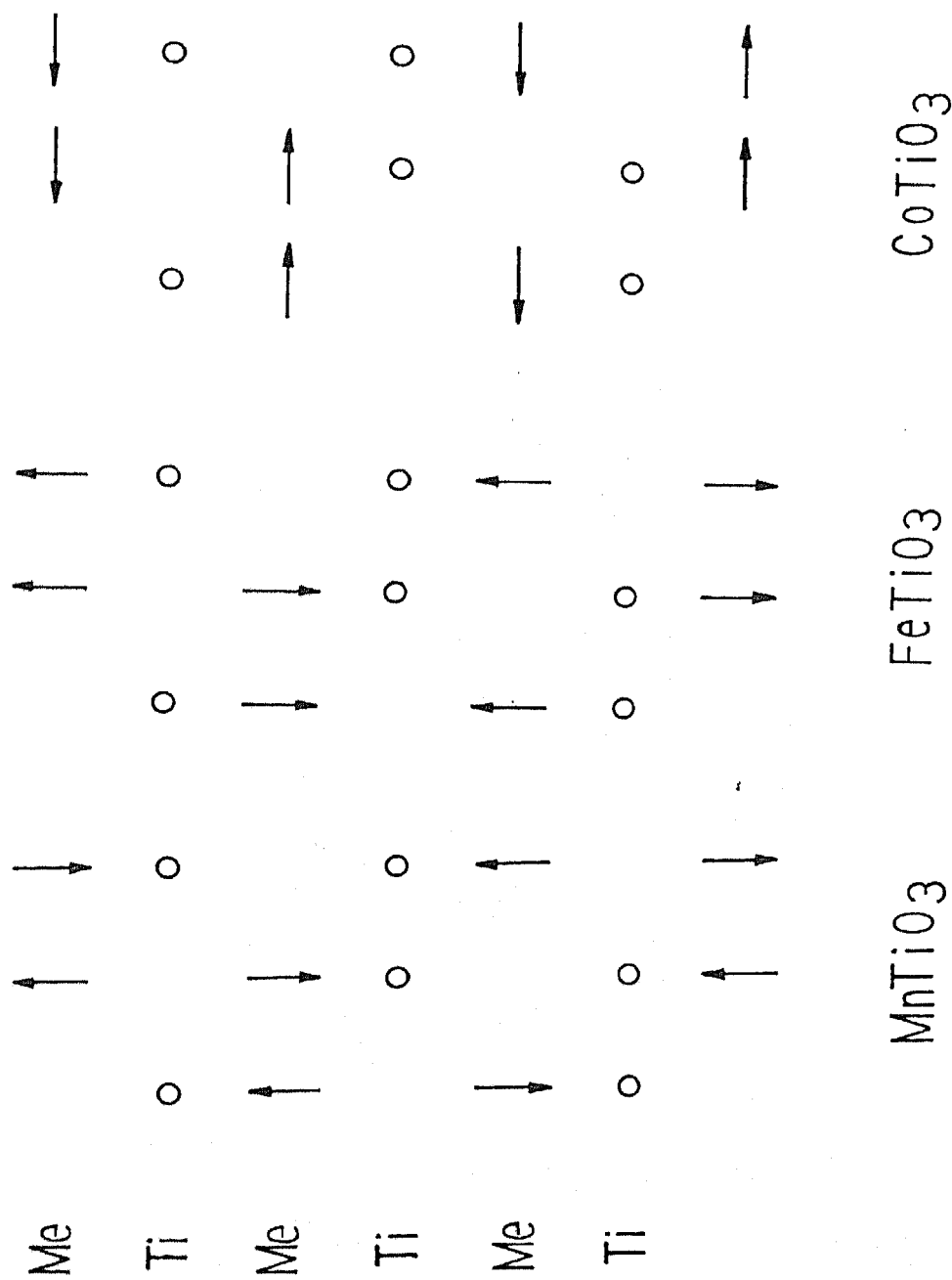


图6-1 MeTiO₃ (Me=Mn, Fe, Co) の磁気構造

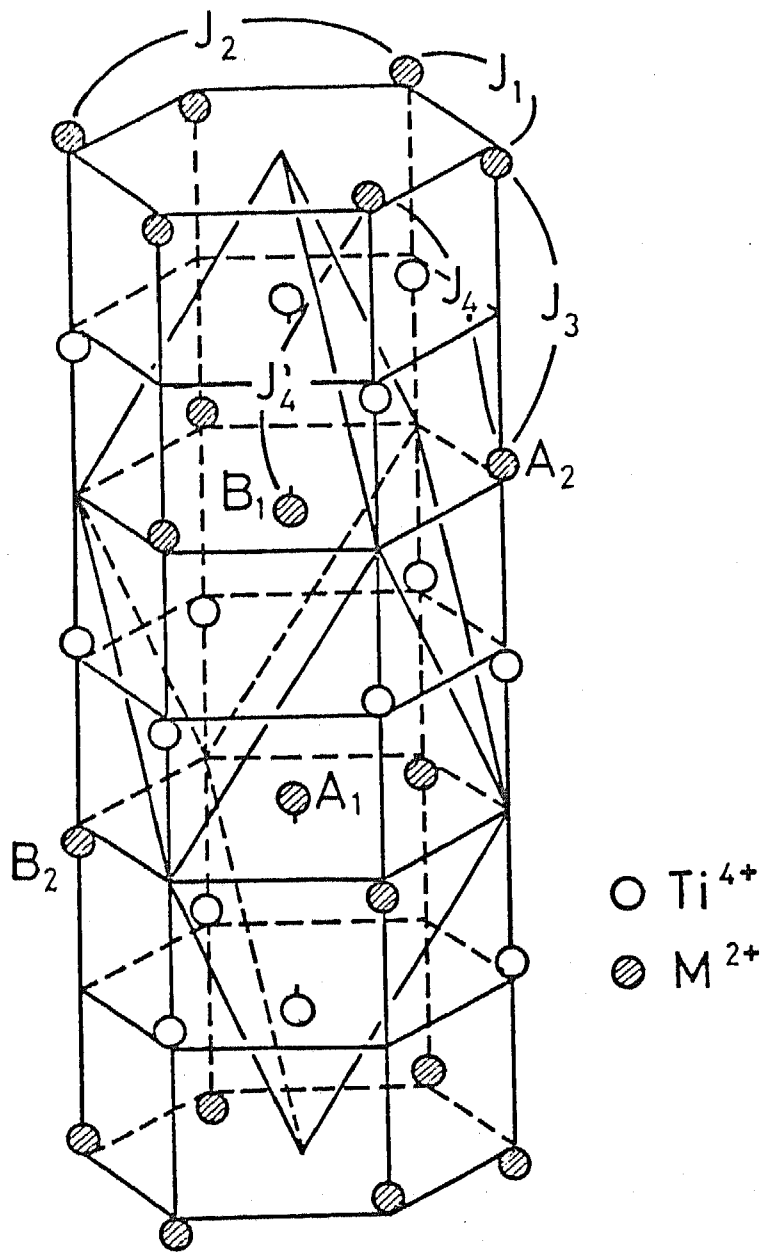


図6—2 イルメナイト型酸化物における主な原子間相互作用

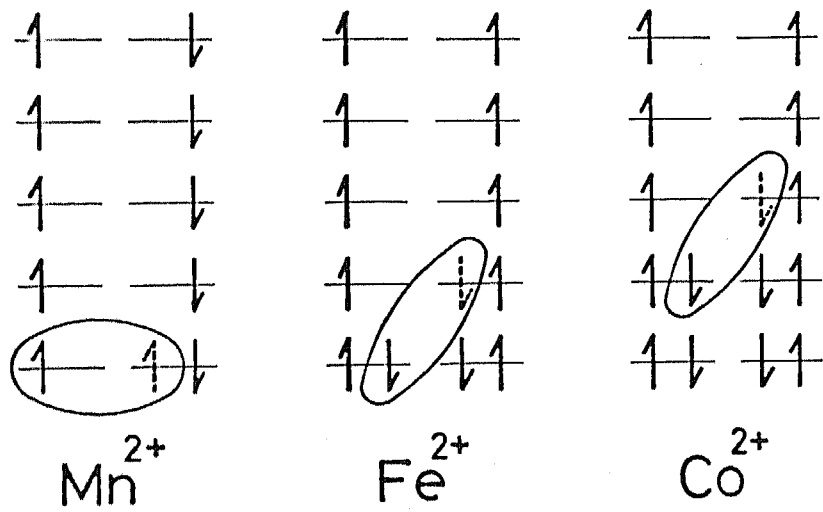


図6—3 陽イオン間に直接相互作用の存在する場合のスピン配列

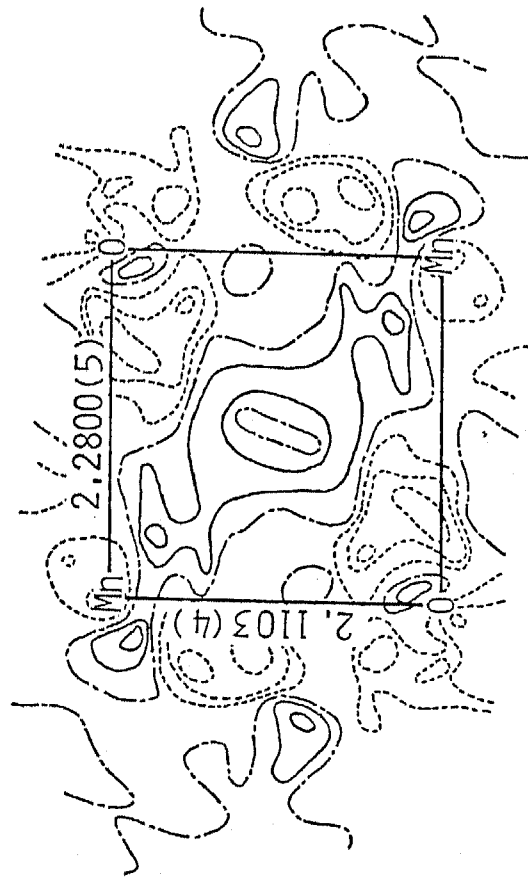


図6-4 MnTiO_3 の隣接する二つの MnO_6 八面体の中心に位置する Mn^{2+} イオンと共有稜を構成する二つの O^{2-} イオンを含む面の差フーリエ合成図。等高線は $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ おき。破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

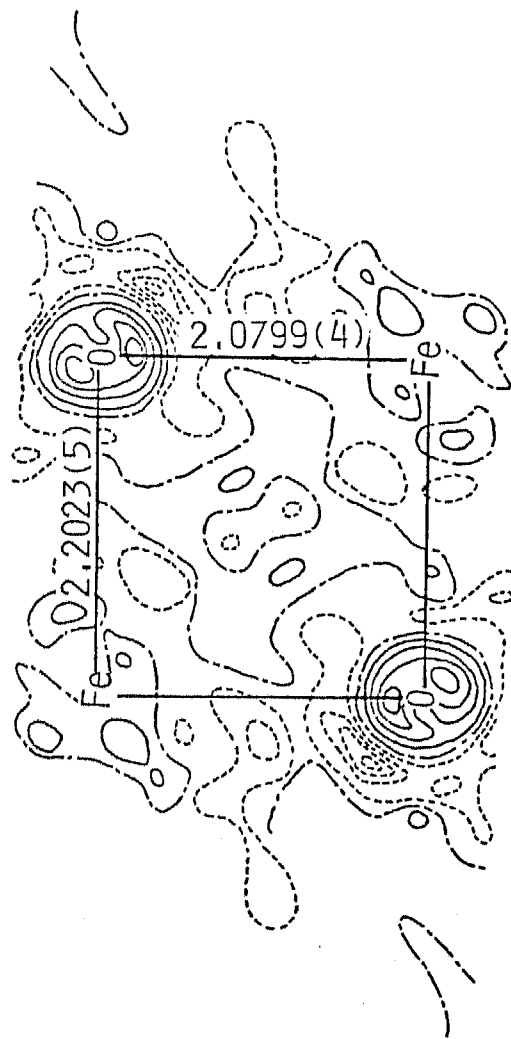


図6-5 FeTiO_3 の隣接する二つの FeO_6 八面体の中心に位置する Fe^{2+} イオンと共有稜を構成する二つの O^{2-} イオンを含む面の差フリーエ合成図。等高線は $0.1e\text{\AA}^{-3}$ おき。破線は負，一点鎖線は零，実線は正を示す。

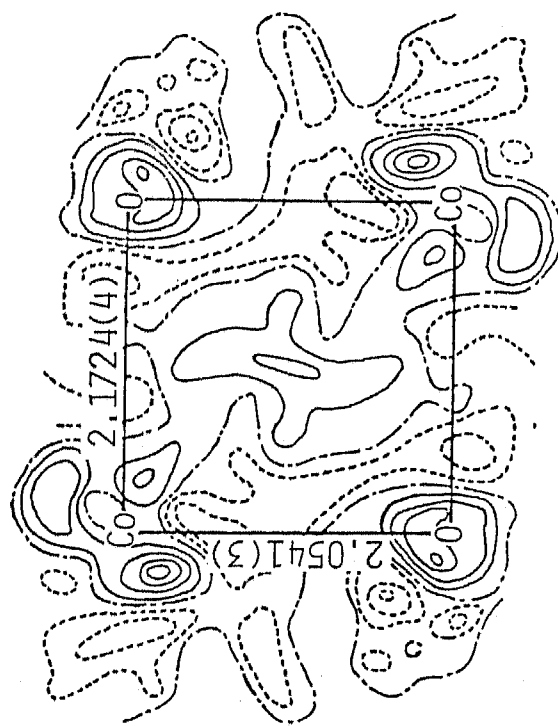


図6-6 CoTiO_3 の隣接する二つの CoO_6 八面体の中心に位置する Co^{2+} イオンと共有稜を構成する二つの O^{2-} イオンを含む面の差フリーエ合成図。等高線は $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ おき。破線は負、一点鎖線は零、実線は正を示す。

第 7 章 総括

本論文は「イルメナイト型酸化物に於ける電子密度分布の研究」と題し、7章より成っている。

第1章「緒論」では、イルメナイト型酸化物が地球を構成する主要な鉱物の一つで、チタン原料として重要であると同時に、低温で反強磁性を示し、その磁気構造に異なった幾つかの型が存在することから、工業的にも学問的にも興味をもたれている物質であること、本論文ではフローティング・ゾーン法によって合成されたイルメナイト型 MeTiO_3 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) 単結晶を用いて、その物理的、化学的性質を支配している電子密度分布を、単結晶X線回折法により実験的に求めること、さらに磁性との関係を論じることの意義を述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章「単結晶X線回折法による電子密度分布の解析」では、正確な回折X線強度データを得るための試料及び回折計の調整法について述べた後、 $3d$ 電子の軌道散乱因子を求める方法として、従来採用されてきた高い対称性を仮定した近似的な方法でなく、真の対称性 C_3 に基いた具体的な求め方を導いた。また、電子密度分布の解析に大きな影響を及ぼす非調和熱振動の効果を考慮に入れた解析法について述べた。

第3章「チタン酸コバルトの単結晶X線構造解析」では、 CoTiO_3 の構造と電子密度分布の解析を行なった結果について述べた。まず、球対称原子散乱因子を用いて、通常の構造パラメーター

の精密化を行ない、差フーリエ合成図上に、 Co^{2+} イオンの3d電子が八面体結晶場中で非球対称的に分布することを示す残差電子密度を見いだした。次いで3d電子に対して非球対称軌道散乱因子を用いて、構造パラメータの精密化を行ない、各軌道を占める電子数を求め、 $e(e_g)$ 軌道及び $e(t_{2g})$ 軌道が、それぞれ最も低い電子密度をもつことを明らかにした。

第4章「チタン酸マンガンの単結晶X線構造解析」では、 MnTiO_3 の構造と電子密度分布の解析を行なった結果について述べた。 MnTiO_3 の場合、 Mn^{2+} イオンは高スピン状態にあり、実験誤差の範囲内で球対称電子密度分布をもつことを明らかにした。また、 Mn^{2+} イオンの熱振動に顕著な非調和性のあることを見だし、これは Mn^{2+} イオンの大きなイオン半径が、その配位八面体に大きな歪みを与えていることが原因であると考えられている。

第5章「チタン酸鉄の単結晶X線構造解析」では、 FeTiO_3 について構造及び電子密度分布の解析を行なった結果について述べ、 CoTiO_3 及び MnTiO_3 の解析結果と比較しながら考察した。差フーリエ合成図の特徴から、 Fe^{2+} イオンの3d電子に対して非球対称軌道散乱因子を用い、更に Fe^{2+} 及び Ti^{4+} イオンの熱振動に非調和性を考慮して構造パラメータの精密化を行ない、 Fe^{2+} イオンは、 a 軌道の電子密度が最も高く、他は互いに同程度である非球対称的な電子密度分布をもつこと、また、その熱振動に非調和性のあること、を見いだした。更に、 CoTiO_3 及び FeTiO_3 においては、隣接金属イオン間の反発力の一部は3d電子が非球対称的な配置をとることに

より緩和されるため、 Fe^{2+} 及び Co^{2+} イオンの配位八面体の中心からのずれは Ti^{4+} イオンや $MnTiO_3$ 中の Mn^{2+} イオンのずれに比べ小さいことが明らかになった。

第6章「電子密度分布と磁気構造」では、本論文で取り扱っている3種の結晶について、金属イオン間の磁氣的相互作用が特に強いと考えられている(0001)面内での遷移金属イオンの周りの電子密度分布の広がり、反強磁性相における磁気構造との関係について述べた。 $MnTiO_3$ 及び $CoTiO_3$ においては、(0001)面内で隣接する Mn^{2+} あるいは Co^{2+} イオン間に直接相互作用が存在することを示唆する、有意な電子密度分布が観測されたが、 $FeTiO_3$ 中の Fe^{2+} イオン間には、そのような電子密度分布は見いだされず、むしろ $Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}$ 90° 超交換相互作用の存在が示唆された。この事実は、それぞれの反強磁性相の磁気構造と矛盾しない。

第7章「総括」では、各章ごとに得られた結果を総括した。

以上、本論文では、反強磁性相において磁気構造を異にする3種のイルメナイト型酸化物について、単結晶X線回折法により、結晶場の影響を取り入れた軌道散乱因子を用いる解析法を遷移金属イオンの3d電子に対して適用し、また熱振動の非調和性も考慮に入れて構造パラメータの精密化を行ない、それぞれの結晶中での電子密度分布を求め、磁気構造との関係を明らかにした。同時に、X線回折法が化学結合のみならず、磁気構造の研究にも役立つ可能性を示した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、丸茂文幸教授には終始御懇切なる御指導を戴きました。この場を借りて厚く感謝しお礼申し上げます。また、森川日出貴助教授、田中清明博士には、研究全般にわたる細かい御指導を戴きました。心からお礼申し上げます。

また、本論文をまとめる上で、東京工業大学の八木克道教授、加藤誠軌教授、橋爪弘雄助教授には有益な御助言を賜りましたことをここにお礼申し上げます。

東北大学金属材料研究所の武居文彦教授には、試料として用いたイルメナイト型酸化物の単結晶を提供して戴き、有益な御助言を戴きましたことをここにお礼申し上げます。

東北大学金属材料研究所の庄野安彦教授には、イルメナイト型酸化物に関する有益な御助言を賜りましたことをお礼申し上げます。

また、無機材料工学科石沢伸夫博士をはじめ、丸茂研究室、橋爪研究室の皆様には、研究を進める上で貴重な御助言を戴き、終始暖かい御協力を戴きましたことをここに深く感謝致します。

東京工業大学大学院博士後期課程に進学するにあたり、御助言を賜りました多賀井秀夫名誉教授にこの場を借りてお礼申し上げます。

本研究の計算には 東京工業大学情報処理センターの計算機を使用致しました。

第 1 章

- Akimitsu, J., Ishikawa, Y. & Endou, Y. (1970) *Solid State Comm.* 8, 87.
- Barth, T.F.W. & Posnjak, E. (1934). *Zeits. Krist.* 88, 265.
- Barsukova, M.L., Kuznetsov, V.A. & Malinovskaya, E.K. (1972). *Kristallografiya* 17, 1268.
- Bertaut, E.F. & Forrat, F. (1958). *J. appl. Phys.* 29, 247.
- Bozorth, R.M. & Walsh, D.E. (1958). *J. Phys. Chem. Solids* 5, 299.
- Brill, R., Grimm, A.G., Hermann, C. & Peters, C. (1939). *Ann. Phys. Leipzig* 34, 393.
- Chamberland, B.L. (1970). *J. Solid State Chem.* 1, 138.
- Chamberland, B.L. (1970). *J. Solid State Chem.* 1, 512.
- Chamberland, B.L. (1970). *J. Solid State Chem.* 2, 521.
- Cloud, W.H. (1958). *Phys. Rev.* 111, 1046.
- Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* B30, 255.
- Dawson, B. & Willis, B.T.M. (1967). *Proc. Roy. Soc.* A298, 307.
- Garton, G., Smith, S.H. & Wanklyn, B.W. (1972). *J. Cryst. Growth*, 13/14, 588.
- Hansen, N.K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* A34, 909.
- Harel, M. & Hirshfeld, F.L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 162.
- Hirshfeld, F.L. (1971). *Acta Cryst.* B27, 769.
- Hoshino, S. (1952). *ibid.* 7, 560.
- Hoshino, S. (1954). *ibid.* 9, 295.
- Ishikawa, Y. & Akimoto, S. (1957). *J. Phys. Soc. Japan* 12, 1083.
- Ishikawa, Y. & Akimoto, S. (1958). *J. Phys. Soc. Japan* 13, 1298.

- Iwata, M. & Saito, Y. (1973). *Acta Cryst.* B29, 822.
- James, R.W. (1954). *The Optical Principles of The Diffraction of X-rays*; C.Bell & Sons, Loondon.
- Jhonson, C.K. (1969). *Acta Cryst.* A25, 187.
- Jhonson, C.K. (1970). Chapter 9, *Thermal Newtron Diffraction*, ed. Willis, B.T.M. Oxford; Clarendon Press
- Kijima, N., Tanaka, K. & Marumo, F. (1981). *Acta Cryst.* B37, 545.
- Kijima, N., Tanaka, K., & Marumo, F. (1983). *Acta Cryst.* B39, 557.
- Mair, S.L., Barnea, Z., Cooper, M.J. & Rouse, K.D. (1974). *Acta Cryst.* A30, 806.
- 松原武生 (1958) 日本物理学会講演
- Matsubara, T. (1975a). *Prog. Theor. Phys.* 53, 1210.
- Matsubara, T. (1975b). *J. Phys. Soc.* 38, 1072.
- Miyake, S., Hoshino, S. & Takenaka, T. (1952). *J. Phys. Soc.* 7, 19.
- Miyata, N., Tanaka, K. & Marumo, F. (1983). *Acta Cryst.* B39, 561.
- Nagata, T., Ishikawa, Y., Kono, M., Syono, Y. & Fisher, R.H. (1970). *Science* 167, 703.
- Newham, R.E., Frag, J.H. & Santoro, R.P. (1964) *Acta Cryst.* 17, 240.
- Posnjak, E. & Barth, T.F.W. (1934). *Zeits. Krist.* 88, 271.
- Swada, A., Miyahara, S., Akimoto, S. & Fujikawa, H. (1966). *J. Phys. Soc. Japan* 21, 185.
- Shirane, G., Pickart, S.J. Nathans, R. & Ishikawa, Y. (1959). *J. Phys. Chem. Solids* 10, 35.
- Shirane, G., Pickart, S.J. & Ishikawa, Y. (1959). *J. Phys.*

- Soc. Japan 14, 132.
- Stevens, E.D. & Coppens, P. (1976). Acta Cryst. A32, 915.
- Sticker, J.J., Kern, S., Ward, A. & Heller, G.S. (1967). Phys. Rev. 164, 765.
- Syono, Y., Akimoto, S., & Endou, Y. (1970). J. Phys. Chem. Solids 32, 243.
- Takei, H. & Kitamura, K. (1978). J. Cryst. Growth 44, 629.
- Takei, H. (1981). J. Materials Sci. 16, 1310.
- Tanaka, K., Konishi, M. & Marumo, F. (1979). Acta Cryst. B35, 1303.
- Tanaka, K. & Marumo, F. (1982). Acta Cryst. B38, 1427.
- Tanaka, K. & Marumo, F. (1983). To be published.
- Tsuzuki, T., Ishikawa, Y., Watanabe, N. & Akimoto, S. (1974). J. Phys. Soc. Japan 37, 1242.
- Wanklyn, B.M. (1970). J. Cryst. Growth 7, 368.
- Weiss, R.W. & Demarco, J.J. (1958) Rev. Mod. Phys. 30, 59.

第 2 章

- Bond, W.L. (1951). Rev. Sci. Instr. 22, 344.
- Fukamachi, T. (1969). Japanese J. Phys. Chem. Solids 10, 147.
- Tanaka, K. (1975). Accurate Electron-Density Distribution in Crystals of Diformylhydrazine. PhD Thesis, Univ. of Tokyo
- Tanaka, K. & Marumo, F. (1983). To be published.
- Weiss, R.J. & Freeman, A.J. (1959). J. Phys. Chem. Solids 10, 147.

第 3 章

- Becker, P.J. & Coppens, P. (1974a). *Acta Cryst.* A30, 129.
- Becker, P.J. & Coppens, P. (1974b). *Acta Cryst.* A30, 148.
- Becker, P.J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417.
- Bond, W.L. (1951). *Rev. Sci. Instr.* 22, 344.
- International Tables for X-ray Crystallography (1967). Vol.II.
Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol.IV.
Birmingham: Kynoch Press.
- Iwata, M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 59.
- Lewis, J., Schwalzenbach, D. & Flack, H.D. (1982). *Acta Cryst.*
A38, 733.
- Marumo, F., Isobe, M., & Akimoto, S. (1977). *Acta Cryst.* B33,
713.
- Shannon, R.D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751.
- Shimizu, K., Tanaka, K., Marumo, F. & Takei, H. (1983).
To be published.
- Takei, H., Hosoya, S. & Kojima, H. (1982). *J. Japan Assoc.*
Min. Pet. Econ. Geol. Special Issue 3, 73.
- Tokonami, M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 486.
- Vincent, M.G., Yvon, K. & Ashkenazi, J. (1980). *Acta Cryst.*
A36, 808.
- Vincent, M.G., Yvon, K., Gruttner, A. & Ashkenazi, J. (1980).
Acta Cryst. A36, 803.
- Weiss, R.J. & Freeman, A.J. (1959). *J. Phys. Chem. Solids* 10,
147.

第 4 章

- Becker, P.J. & Coppens, P. (1974a). Acta Cryst. A30, 129.
Becker, P.J. & Coppens, P. (1974b). Acta Cryst. A30, 148.
Becker, P.J. & Coppens, P. (1975). Acta Cryst. A31, 417.
Bond, W.L. (1951). Rev. Sci. Instr. 22, 344.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol.IV.
Birmingham: Kynoch Press
Shannon R.D. (1976). Acta Cryst. A32, 751.
Takei, H., Hosoya, S. & Kojima, H. (1982). J. Japan Assoc.
Min. Pet. Econ. Geol. Special Issue 3, 73.
Tokonami, M. (1965). Acta Cryst. 19, 486.
Willis, B.T.M. (1969). Acta Cryst. A25, 277.

第 5 章

- Becker, P.J. & Coppens, P. (1974a). Acta Cryst. A30, 129.
Becker, P.J. & Coppens, P. (1974b). Acta Cryst. A30, 148.
Becker, P.J. & Coppens, P. (1975). Acta Cryst. A31, 417.
Bond, W.L. (1951). Rev. Sci. Instr. 22, 344.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol.IV.
Birmingham: Kynoch Press
Ito, A. (1983) Private communication
Shannon, R.D. (1976). Acta Cryst. A32, 751.
Takei, H., Hosoya, S. & Kojima, H. (1982). J. Japan Assoc.
Min. Pet. Econ. Geol. Special Issue 3, 73.
Tokonami, M. (1965). Acta Cryst. 19, 486.

第 6 章

Goodenough, J.B. & Stickler, J.J. (1967) Phys. Rev. 164, 768.