鉱 物 学 雑 誌

第15巻

第6号

1982年11月

論 説

$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ の結晶構造

越 智 康 雄*

田 中 清 明*

森 川 日 出 貴*

丸 茂 文 幸*

The Crystal Structure of $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$

Yasuo OCHI*, Kiyooki TANAKA*, Hideki

MORIKAWA* and Fumiyuki MARUMO

Abstract

The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ was refined to $R=0.023$ with three-dimensional diffraction data. The crystal is isomorphous with melilite, having cell dimensions $a=8.169(1)$ and $c=5.337(1)$ Å. The average tetrahedral Zn-O and Ge-O distances were 1.953 and 1.748 Å, respectively. Zn and Ge atoms showed complete ordering.

1983年4月4日受理

* 東京工業大学工業材料研究所

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama, 227

1. はじめに

天然の melilite は gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) と åkermanite (Ca₂MgSi₂O₇) を端成分とする固溶体に若干の Fe イオン, Na イオンを含んでいる。この構造は他のイオンで置換され易く, 一般式を X₂T₈O₇ と表わすと,

X: Na⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Ln³⁺, Y³⁺

T: Be²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, B³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Ge⁴⁺, Si⁴⁺

のイオンの組み合わせから成る化合物が報告¹⁾²⁾されている。ここで, X は 8 配位席, T は 4 配位席の陽イオンを表わし, Ln は希土類元素である。単結晶構造解析は melilite³⁾, Y₂SiBe₂O₇⁴⁾, hardystonite (Ca₂ZnSi₂O₇)⁵⁾, soda melilite (CaNaAlSi₂O₇)⁶⁾, gehlenite⁷⁾, åkermanite⁸⁾, gugiaite (Ca₂BeSi₂O₇)⁹⁾ について報告されており, 大部分が X として Ca²⁺ イオンを含む化合物である。これらの他に粉末 X 線回折図形を用いた Rietveld 法¹⁰⁾による構造解析の結果が Ln₂GeBe₂O₇ について越智ら¹¹⁾により報告されている。

メリライト型構造は正方晶系の空間群 P4₂m に属し, TO₄ 四面体の 5 員環からなる層を層間の X イオンが結び付けることにより構造が形成されている。T イオンには 2(a) 位置を占める T(1) と 4(e) 位置を占める T(2) がある。Kimata and Ohashi⁹⁾ によれば, T(1)-O 距離は T(2)-O 距離より長く, T(1)O₄ 四面体は T(2)O₄ 四面体より歪が小さい。

本研究は層間に Sr²⁺ イオンを含む Sr₂ZnGe₂O₇ の単結晶を合成して結晶構造を解析し, 層間に Ca²⁺ イオンを含むメリライト型結晶の構造と比較し, その構造上の特徴を明らかにすることを目的としている。

2. 実 験

和光純薬(株)製の特級試薬 GeO₂, ZnO, SrCO₃ を Sr₂ZnGe₂O₇ 組成に調合し, 白金ルツボに入れ, SiC 発熱体電気炉を用いて 1500 °C で熔融し, 1 時間保持後毎時 20 °C の降温速度で冷却し, 単結晶を合成した。粉末 X 線回折図形にはメリライト型化合物 1 相のみが確認された。柱状または板状の, 無色透明な単結晶が得られ, 大きい結晶は数 mm まで成長していた。DTA で測定した融点は 1450 °C であった。

Bond¹²⁾ 法を用いて単結晶を直径 0.21 mm の球に整形し, 理学電機社製 4 軸型回折計 AFC-5 UD を用いて強度データを収集した。グラファイトモノ

Table 1. Observed structure amplitudes of $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$

h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o
2	0	0	307	11	7	0	300	15	4	1	137	11	2	2	185	1	1	3	667
4			1188	14			165	5	5	1	351	12			175	2			1120
6			1706	8	8	0	451	6			441	13			371	3			450
8			377	9			304	7			524	3	3	2	932	4			934
10			464	11			137	8			758	4			467	5			816
12			457	13			348	10			160	5			580	6			311
14			302	14			255	12			272	6			309	7			219
1	1	0	320	9	9	0	212	13			261	7			962	8			683
2			249	10			174	14			169	8			220	9			335
3			1462	11			112	15			111	9			343	10			242
4			627	12			289	6	6	1	160	10	3	2	239	11			374
5			335	13			224	8			594	13			432	12			193
6			543	10	10	0	394	9			233	14			141	13			217
7			445	11			258	10			193	4	4	2	909	14			209
8			168	0	0	1	610	11			152	5			378	15			140
9			500	1			275	12			205	6			351	2	2	3	980
10			506	2			977	13			128	7			488	3			356
11			375	3			320	14			328	8			171	4			386
12			263	4			193	7	7	1	151	10			499	5			934
14			211	5			190	8			338	11			294	6			624
16			298	8			861	10			229	13			220	7			394
2	2	0	828	12			245	11			486	5	5	2	390	8			389
3			320	13			109	14			178	6			327	9			323
4			1037	14			439	8	8	1	314	7			205	10			128
5			383	16			168	9			245	8			130	11			378
7			439	1	1	1	583	11			303	9			420	12			368
8			300	2			1663	12			169	10			435	15			156
9			521	3			394	14			230	11			119	3	3	3	800
10			458	4			967	9	9	1	450	12			199	4			522
11			151	5			723	12			168	13			142	5			271
13			436	6			540	10	10	1	288	14			157	6			203
14			108	8			791	11			143	15			197	7			258
16			185	10			174	12			270	6	6	2	1018	8			274
3	3	0	1525	11			470	0	0	2	1770	7			210	9			638
4			87	12			296	1			635	8			165	10			197
5			595	14			195	2			259	9			286	11			171
6			386	2	2	1	383	3			448	10			211	13			119
7			1277	3			394	4			584	12			357	14			201
8			198	4			370	5			157	13			157	15			369
9			393	5			1391	6			1312	7	7	2	238	4	4	3	468
10			186	6			679	7			413	8			366	5			672
12			216	7			518	8			314	9			408	6			373
13			422	8			148	10			395	10			304	7			539
4	4	0	1432	9			481	11			195	11			250	8			215
5			258	10			155	12			370	14			234	9			145
6			475	11			454	14			221	8	8	2	277	10			252
7			483	12			344	1	1	2	444	9			154	11			387
9			249	15			185	2			414	10			170	12			351
10			666	3	3	1	689	3			1455	13			226	13			148
11			270	4			165	4			431	9	9	2	236	15			153
13			306	5			224	5			379	10			160	5	5	3	712
6	5	0	513	6			226	6			400	11			196	6			323
7			160	7			466	7			166	12			240	7			500
9			387	8			185	8			217	13			249	8			576
10			469	9			620	9			608	10	10	2	324	9			353
12			271	10			144	10			435	11			226	10			159
14			179	11			290	11			212	0	0	3	241	11			191
15			208	12			131	12			137	1			437	12			211
6	6	0	996	13			122	13			138	2			686	13			273
8			264	15			407	14			212	3			700	14			171
9			405	4	1		831	15			182	4			291	6	6	3	359
10			246	5			869	2	2	2	844	5			121	7			231
12			364	6			337	3			442	6			154	8			500
13			207	7			424	4			702	7			494	9			149
14			225	8			219	5			206	8			710	10			234
15			170	9			270	6			411	10			137	11			207
7	7	0	428	10			402	7			552	11			279	12			258
8			384	11			349	8			343	12			274	14			211
9			477	12			373	9			309	14			356	8	7	3	362
10			190	14			155	10			397	15			160	10			249

Table 1. (Continued)

h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o	h	k	l	F _o
11	7	3	424	8	5	4	249	5	4	5	394	8	4	6	322	8	7	7	248
8	8	3	265	9			419	6			452	10			165	10			165
9			146	10			291	7			407	11			302	8	8	7	175
10			151	13			168	8			182	5	5	6	295	9			121
11			277	14			175	11			276	8			286	0	0	8	175
12			231	6	6	4	720	12			229	9			365	1			173
13			135	7			274	5	5	5	506	10			153	3			307
9	9	3	476	8			193	6			117	6	6	6	502	4			168
10	10	3	202	9			177	7			240	7			227	6			246
11			214	10			142	8			275	8			158	7			232
0	0	4	1613	11			197	9			300	8	7	6	305	2	1	8	459
1			377	12			346	10			248	9			209	3			217
2			159	13			127	11			182	10			278	4			307
3			829	8	7	4	306	13			216	8	8	6	162	6			163
4			415	9			355	6	6	5	352	10			248	7			189
6			973	10			307	7			132	9	9	6	281	8			280
7			505	11			153	8			364	0	0	7	527	9			212
8			97	8	8	4	262	10			284	1			224	2	2	8	230
9			206	10			187	11			141	2			415	4			138
10			188	11			212	12			201	3			190	5			438
11			244	12			164	7	7	5	204	4			523	7			235
12			360	9	9	4	246	8			295	5			137	8			152
14			124	11			178	10			279	6			299	10			154
1	1	4	206	10	10	4	203	11			161	7			258	4	3	8	230
2			304	11			228	8	8	5	272	8			234	5			293
3			871	0	0	5	231	11			214	10			304	6			170
4			613	1			260	9	9	5	387	11			192	5	4	8	297
5			382	2			597	0	0	6	656	12			125	7			228
6			174	3			371	1			479	1	1	7	479	8			229
7			144	4			544	3			550	2			189	9			150
8			306	5			192	5			160	3			183	6	5	8	143
9			500	6			273	6			546	4			322	8			285
10			391	7			318	7			443	5			404	9			211
11			177	8			295	11			255	7			293	6	6	8	288
13			206	10			356	12			337	8			221	7			158
14			220	11			273	13			201	9			188	7	7	8	212
15			169	13			118	1	1	6	326	10			206	8			141
2	2	4	753	14			145	2			545	11			132	0	0	9	445
3			154	1	1	5	676	3			434	2	2	7	468	2			288
4			552	2			529	4			522	4			217	4			463
5			195	3			260	5			264	6			399	6			296
6			305	4			424	6			296	7			187	1	1	9	342
7			394	5			561	8			363	8			288	3			199
8			325	6			135	9			332	10			123	5			208
9			158	7			279	10			260	12			274	6			151
10			327	8			310	13			140	3	3	7	675	7			292
11			219	9			271	2	2	6	502	4			234	2	2	9	228
12			193	10			275	3			226	5			165	3			161
13			247	11			257	4			345	6			126	4			135
3	3	4	662	13			177	5			454	7			180	6			249
4			484	14			180	6			343	8			183	7			184
5			523	2	2	5	633	7			281	9			387	8			136
6			353	4			306	8			312	10			173	3	3	9	594
7			710	5			462	9			120	4	4	7	184	7			224
8			197	6			614	10			298	5			234	4	4	9	179
9			289	7			412	11			213	6			385	6			302
10			262	8			373	12			237	7			291	7			155
11			145	11			223	3	3	6	213	8			186	5	5	9	208
13			296	12			328	4			457	11			227	6			196
14			177	13			165	5			440	5	5	7	416	6	6	9	232
4	4	4	646	3	3	5	798	6			365	7			210	3	0	10	147
5			323	4			308	7			263	8			145	4			181
6			269	5			216	8			196	9			230	1	1	10	175
7			561	6			165	9			200	10			183	2			321
8			193	8			249	10			296	11			163	4			277
10			352	9			485	11			251	6	6	7	251	4	2	10	112
11			295	10			169	13			168	8			211	5			330
13			244	12			123	4	4	6	226	9			114				
5	5	4	385	14			171	5			391	10			272				
6			171	4	4	5	223	7			443	7	7	7	241				

クロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を使用し、弱い反射は4回くり返して測定し、 $2\theta=90^\circ$ までの範囲で $|F|>5\sigma(|F|)$ を満足する 697 個の独立な反射データを得た。得られたデータに吸収と L_p 因子の補正を行ない、実測構造因子の初期値 (Table 1) を得た。格子定数は4軸型回折計を用いて測定した $73^\circ < 2\theta < 78^\circ$ の範囲内の 35 個の 2θ 角を利用し、 $\lambda=0.71069 \text{ \AA}$ とし、 $a=8.169(1)$, $c=5.337(1) \text{ \AA}$ を得た。なお、JCPDS 12-346 に記載の値は $a=8.13$, $c=5.27 \text{ \AA}$ である。

3. 構造の精密化

$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ のパラメータ⁵⁾を初期値とし、最小2乗法プログラム LINK T¹³⁾を用いて精密化を行った。中性の原子散乱因子¹⁴⁾を用い、異常分散¹⁴⁾を考慮した。非等方性温度因子を用い、等方性の消衰効果補正を施した結果、R因子は0.023に収束した。得られた位置パラメータをTable 2に、温度因子をTable 3に示す。また、プログラム RSDA-4¹⁵⁾によって計算した原子

Table 2 Final atomic coordinates and their standard deviations in parentheses.

Atom	Position	x	y	z
Sr	4(e)	.33482(5)	1/2-x	.50656(12)
Zn	2(a)	0	0	0
Ge	4(e)	.14245(6)	1/2-x	-.04745(11)
O(1)	2(c)	1/2	0	.17652(130)
O(2)	4(e)	.13891(44)	1/2-x	.27401(73)
O(3)	8(f)	.08236(49)	.18014(44)	-.20486(60)

Table 3 Anisotropic thermal parameters ($\times 10^4$) and their standard deviations in parentheses.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr	117(1)	U_{11}	91(2)	40(2)	5(1)	$-U_{13}$
Zn	77(2)	U_{11}	101(3)	0	0	0
Ge	71(1)	U_{11}	59(2)	3(2)	1(1)	$-U_{13}$
O(1)	167(18)	U_{11}	89(22)	-79(25)	0	0
O(2)	153(11)	U_{11}	59(13)	49(17)	-4(9)	$-U_{13}$
O(3)	240(17)	94(11)	99(11)	-62(11)	31(11)	-19(10)

Table 4 Bond lengths(Å) and angles(°) in Sr₂ZnGe₂O₇.

Symmetry code: None		x,	y,	z
	i	-x,	-y,	z
	ii	y,	-x,	-z
	iii	1/2+x,	1/2-y,	-z
	iv	1/2-y,	1/2-x,	1+z
	v	x,	y,	1+z
	vi	1/2-y,	1/2-x,	z
	vii	-x,	1-y,	z
	viii	-y,	x,	-z
	ix	1/2+x,	1/2-y,	1-z
	x	1/2-x,	-1/2+y,	1-z

Bond lengths			Bond angles		
The ZnO ₄ tetrahedron					
Zn-O(3)	(4x)	1.953(4)	O(3)-Zn-O(3 ⁱ)	(2x)	111.9(1)
O(3)-O(3 ⁱ)	(2x)	3.236(5)	O(3)-Zn-O(3 ⁱⁱⁱ)	(4x)	108.3(2)
O(3)-O(3 ⁱⁱ)	(4x)	3.165(5)			
The Ge ₂ O ₇ group					
Ge -O(3)	(2x)	1.746(4)	Ge -O(1 ^{viii})-Ge ^{vii}		134.6(4)
Ge -O(2)		1.716(4)	O(2)-Ge-O(1 ^{viii})		111.3(2)
Ge -O(1 ^{viii})		1.784(3)	O(3)-Ge-O(1 ^{viii})	(2x)	99.9(2)
O(2)-O(1 ^{viii})		2.891(7)	O(3)-Ge-O(3 ⁱ)		103.6(2)
O(3)-O(1 ^{viii})	(2x)	2.703(4)	O(2)-Ge-O(3)	(2x)	119.4(2)
O(3)-O(3 ^{vi})		2.744(5)			
O(3)-O(2)	(2x)	2.988(5)			
The SrO ₈ polyhedron					
Sr-O(3 ^{iv}), O(3 ^v)		2.577(4)			
Sr-O(2)		2.581(4)			
Sr-O(1)		2.597(5)			
Sr-O(3 ⁱⁱ), O(3 ⁱⁱⁱ)		2.877(4)			
Sr-O(2 ^{ix}), O(2 ^x)		2.755(4)			

間距離と結合角を Table 4 に示す。

4. 討 論

層間に Ca^{2+} イオンを含むメリライト型化合物では T(1) を 2 価陽イオンが, T(2) を 4 価陽イオンが占める秩序型の原子配置をとる。Gugiaite⁹⁾ では T(1) を Be^{2+} イオンが, T(2) を Si^{4+} イオンが占め, $\text{Be}-\text{O}=1.654 \text{ \AA}$, $\text{Si}-\text{O}=1.625 \text{ \AA}$ であり, 両者の間に大きな差はないが秩序配置をとると報告されている。 $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ では T(1)-O=1.953 $\text{ \AA}$, T(2)-O=1.748 $\text{ \AA}$ であるから T(1) を Zn^{2+} イオンが, T(2) を Ge^{4+} イオンが占めることが明らかである。

$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ 構造中の Ge_2O_7 双四面体では, 両四面体を架橋する O(1) 原子を含む Ge-O(1) 距離が最も長い (Table 4 参照)。同様の傾向は 1 価または 2 価の層間陽イオンを含むメリライト型構造に共通に認められる。しかし, 3 価の層間陽イオンを含むメリライト型構造では T(1) O_4 と T(2) O_4 四面体を架橋する O(3) 原子を含む T(2)-O(3) 距離が最も長い。後者では T(2) を 2 価陽イオンが占めるので, 双四面体を形成する陽イオン間の反撥が小さいのに対し, 前者では T(2) を 3 価または 4 価の陽イオンが占めるために陽イオン間反撥が大きくなり, T(2)-O(1) 距離が長くなると推定される。

$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ の構造を層間に Ca^{2+} イオンを含むメリライト型構造と比較

Table 5 Comparison of average T-O and X-O distances ($\text{\AA}$), tetrahedral angle variance (σ^2) and lattice parameter ratio (c/a) in melilite type structures with divalent cations as X.

	T(1) site			T(2) site		
	Atom	T(1)-O	σ^2	Atom	T(2)-O	σ^2
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Al	1.785	35.8	Al, Si	1.691	61.6
$\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$	Be	1.654	12.9	Si	1.622	41.9
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Mg	1.915	5.5	Si	1.619	47.1
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Zn	1.937	4.7	Si	1.617	66.3
$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$	Zn	1.953	3.5	Ge	1.744	83.2
	X-O	c/a	T(1)-O/T(2)-O	X-O/T(2)-O	Ref.	
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	2.563	.6590	1.056	1.617	7	
$\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$	2.521	.6723	1.020	1.554	9	
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	2.576	.6394	1.183	1.591	8	
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	2.569	.6405	1.198	1.589	5	
$\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$	2.700	.6533	1.120	1.548	this study

Figure 1 The structure of Sr₂ZnGe₂O₇ projected along [110]. Notations are listed in Table 4. Relatively shorter and longer Sr-O bonds are represented by dotted and dashed lines respectively.

するために、四面体の大きさ、四面体角の分散 (σ^2)¹⁶⁾、軸率 (c/a) を求め、Table 5 に示した。Sr₂ZnGe₂O₇ の T(1)-O は T(2)-O より長く、T(1)O₄ 四面体は T(2)O₄ 四面体よりも歪が小さい。これは Ca²⁺ イオンを含むメリライト型構造にみられる特徴と同じである。

Sr₂ZnGe₂O₇ 構造の (110) 投影図を Fig. 1 に示す。メリライト型構造中の四面体層は、理想的には 4 回反軸を c 軸に平行にもつ T(1)O₄ 正四面体と、3 回反軸を c 軸に平行にもつ T(2)O₄ 正四面体が頂点を共有して結合したものとして表わされる。酸素原子は c 軸に垂直な層をなして配列しているが、同一層内の酸素原子が完全に c 軸に垂直な同一平面上にある場合には T(1)-O/T(2)-O は 1.155 となる。Shi and Yeh¹⁷⁾ はメリライト型化合物の格子定数を比較し、T(1) イオンの種類だけが異なる化合物の間では a 軸の長さはイオン半径に従って変化するが c 軸の長さはほぼ一定であることを見出した。T(2)O₄ 四面体の高さが T(1)O₄ 四面体の厚さ (4 回反軸に垂直な、酸素原子を含む平面間の距離) よりも大きいために T(1)O₄ 四面体の大きさ

Figure 2 Plots of lattice parameter ratio (c/a) vs $T(1)-O/T(2)-O$ in melilite type structures with divalent cations at interlayer sites. Sr, gu, ge, ak and ha represent $Sr_2ZnGe_2O_7$, gugiaite ($Ca_2BeSi_2O_7$), gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$), åkermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$) and hardystonite ($Ca_2ZnSi_2O_7$), respectively.

は c 軸の長さにそれ程影響を与えないと彼らは説明している。実際の構造解析結果によれば、 $T(2)O_4$ 四面体に比較して $T(1)O_4$ 四面体が相対的に大きい、即ち $T(1)-O/T(2)-O > 1.155$, hardystonite の構造においても $T(1)O_4$ 四面体の厚さよりも $T(2)O_4$ 四面体の高さの方が大きくなるように歪んでおり、 $T(1)O_4$ 四面体の大きさが c 軸の長さに大きな影響を与えないとする彼らの考えを支持している。また、Kimata and Ohashi⁹⁾ は Ca^{2+} イオンを含むメリライト型硅酸塩について、 $T(1)-O$ 距離が長くなるに従って c/a の値が減少することを報告しているが、これは c 軸の長さが一定と考えれば

Shi and Yeh の指摘と同様な結晶化学的傾向である。

層間に 2 価陽イオンを含むメリライト型化合物の T(1)O₄ 四面体, T(2)O₄ 四面体, XO₈ 多面体の大きさが変化した際の軸率の変化を検討した。c/a と X-O/T(2)-O の間には顕著な相関は認められなかった。しかし, Fig. 2 に示すように c/a と T(1)-O/T(2)-O の間に直線関係が認められた。この関係は T(2)O₄ 四面体が相対的に大きくなると c 軸を長くする効果が大きいことを示している。Fig. 1 の SrO₈ 多面体において, 点線で示した Sr-O(2), Sr-O(3^{iv}), Sr-O(3^v), Sr-O(1) の原子間距離は平均より短い。T(2)O₄ 四面体が大きくなると O(2) 原子は層状の酸素原子面から突出し, Sr-O(2) 距離が著しく短くなる。これを補償するためには層間の Sr-Sr 距離を短くするか, または層間隔を大きくするかであるが, 実際の構造は後者によって安定化されていると推定できる。

謝 辞

本研究を行なうに際し, 有益な御助言を頂いた筑波大学木股三善博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) "Powder Diffraction File" published by JCPDS International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, (1981)
- 2) Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J.: "Rock Forming Minerals", vol. 1, Longmans, London, pp. 236-255, (1962)
- 3) Smith, J. V.: Amer. Miner., **38**, 643-661 (1953)
- 4) Bartram, S. F.: Acta Cryst., **B 25**, 791-795 (1969)
- 5) Louisnathan, S. J.: Z. Krist., **130**, 427-437 (1969)
- 6) Louisnathan, S. J.: Z. Krist., **131**, 314-321 (1970)
- 7) Louisnathan, S. J.: Canad. Miner., **10**, 822-837 (1971)
- 8) Kimata, M. and Ii, N.: N. Jb. Miner., Mh., 1-10 (1981)
- 9) Kimata, M. and Ohashi, H.: N. Jb. Miner., Abh., **143**, 210-222 (1982)
- 10) Rietveld, H. M.: J. Appl. Cryst., **2**, 65-71 (1969)
- 11) 越智康雄・森川日出貴・丸茂文幸・野崎浩司: 窯協誌, **91**, 229-235 (1983)
- 12) Bond, W. L.: Rev. Sci. Instr., **22**, 344-345 (1951).
- 13) 田中清明・丸茂文幸: 結晶内電荷分布解析プログラム, 伊藤徹三編, 文部省科学研究費総合研究 B 56307002, 5-6 (1982)

- 14) "International Tables for X-ray Crystallography", vol. 4, (Ed) Ibers, J. A. and Hamilton, W. C., Kynoch Press, Birmingham, pp. 148-175, (1974)
- 15) 桜井敏雄編：結晶解析ユニバーサルプログラムシステム(1), 日本結晶学会, (1967)
- 16) Robinson, K., Gibbs, G. V. and Ribbe, P. H.: Science, **172**, 567-570 (1971)
- 17) Shi, Y. Q. and Yeh, D.N.: Ko shueh Tung pao, **23**, 623-626 (1978)