スピネル型構造中の原子の熱運動*

山中 高光**

Thermal Movement of Atoms in the Spinel Structure*

Takamitsu YAMANAKA**

Abstract

Since RM_2X_4 compounds having a spinel structure have been paid attentions not only for earth science but also for material science, crystal chemical features of spinel structures are reviewed. Atomic movement due to thermal vibration of atoms at high temperature and/or under high pressure comes to be one of the important subjects for the comprehension of structure dynamics with respect to transition, decomposition and melt.

Analyses of anharmonic thermal vibrations of atoms of $MgAl_2O_4$ ($a=8.0806\text{\AA}$, $z=8$, S. G. = $Fd3m$) have been conducted by means of X-ray single-crystal diffraction study at high temperatures up to 1700°C besides the correction of thermal diffuse scattering. Structure refinements of the spinel in the series of the corrections of thermal effects, (1) elipsoidal harmonic vibrations of atoms, (2) thermal diffuse scattering, (3) anharmonic thermal vibrations of atoms, are presented as a function of temperature.

Several theoretical approaches to anharmonic thermal vibrations are also reviewed and compared with each other.

1. 緒 言

RM_2X_4 のスピネル型構造を持つ化合物や鉱物は地球物理・地球化学また材料科学にとって重要な研究課題である。結晶化学的にも理想的な基本構造の一つであるため色々な分野で研究対象とされてきた。一方結晶構造の解析方法においても、高温下や高圧下などでの原子の挙動が研究されるようになった。また格子振動解析が赤外線や可視光の吸収、共鳴散乱スペクトル解析実験で行われてきた。筆者もスピネル構造の高温 X 線構造解析やラマンや赤外スペクトル解析を行ってきた。原子の熱運動や電子密度分布、などの精密解析や秩序—無秩序転移や Jahn-Teller 効果の協力現象による転移、さらにスピネル—オリビン転移などの構造転移の前駆的原子の変位について研究を行ってきた。これらに関して既に鉱物学雑誌をはじめ色々な機関紙に発表してきた (1972 a & b, 1973,

* 1983年6月9日 日本鉱物学会年会シンポジウム(神戸市)において講演

** 東京大学理学部鉱物学教室

Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113

第1図 スピネルの構造図

1975, 1981, 1982, 1983 a & b) ので、本論では構造変化や熱膨張の原因である非調和熱振動について MgAl_2O_4 スピネルを用いて行った結果について紹介する。また熱散漫散乱の補正に関しても簡単に述べる。

2. スピネルの結晶化学

スピネル構造の空間群は $Fd\bar{3}m$ (近年 $F\bar{4}3m$ とする議論がある) であり、単位胞中 32 個の陰イオンがほぼ立方最密充填をしている。その隙間には 64 個の四面体と 32 個の八面体が存在し得るが、前者の 1/8 後者の 1/2 に陽イオンが存在し、 RM_2X_4 が 8 個 ($Z=8$) 含まれる。四面体位置を A 位置、八面体位置を B 位置と慣例上よび、点群対称は A ($\bar{4}3m$), B ($\bar{3}m$), X ($\bar{3}m$) である (第1図)。

化合物として $\text{R}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{X}_4^{2-}$, $\text{R}^{4+}\text{M}_2^{2+}\text{X}_4^{2-}$, $\text{R}^{6+}\text{M}_2^{1+}\text{X}_4^{2-}$, $\text{R}^{2+}\text{M}_2^{1+}\text{X}_4^{1-}$ など多種なイオンがスピネル構造を作りうる、また $\text{R}[\text{M}_2]\text{X}_4$ の正スピネル型, $\text{M}[\text{RM}]\text{X}_4$ の逆スピネル型 (R_{1-x}M_x)[M_{2-x}R_x] X_4 の中間型などの陽イオン分布による違いがあり、多種多様な化合物が存在する。“Crystal Structure. Vol. III” (Wyckoff, 1968) や Hill *et al.* (1979) に系統的に集録されている。酸化物スピネルは 150 種, $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ であるカルコゲンスピネル, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ のハロゲンスピネルなど 80 種以上も報告されている。

スピネル構造の安定性を議論する時、(1)マデルング・エネルギー、(2)ボルンの反発エネルギー、(3)結晶場安定化エネルギー、(4)分極エネルギーなどが考慮され、またさらに、陽イオン分布の秩序エネルギー (Gorter, 1954) や位置選択エネルギー (Dunitz & Orgel, 1957; Miller, 1959; Navrotsky & Kleppa, 1967) が論ぜられている。さらに配位子場理論などの導入によって Jahn-Teller 効果による原子間相互作用 (Wojtowicz, 1959; Novak, 1969) や、格子エネルギー (Tarte *et al.* 1963; Preudhomme *et al.* 1971) などが、スピネル構造について論ぜられている。

第2図 酸化物と硫化物スピネルのuパラメーターと格子定数(Hill *et al.* (1979)による)

これらの種々の効果によって陽イオンの A^{IV} と B^{VI} 位置への分布状態や、陰イオン(X)の原子座標(uuu)が決定される。同時にこれらがスピネルの物理的諸々の性質に寄与する。uパラメーターは、Aイオンを原点にすると、一般に $u > 0.375$ であり、XイオンがC.C.P.である理想型($u = 0.375 = 3/8$)からのずれを示している。(第2図)

スピネル構造を持つ化合物中には(1)陽イオンの秩序—無称序 (2) Jahn-Teller 効果, (3) 磁歪などによる displacive な二次転移をする物質や、高压安定なケイ酸塩スピネルや不定比型スピネル、チオスピネルに見られるような Reconstructive な一次転移をする物質が多くある。

3. 熱振動に関する物理化学上の基礎的理論

内外界から与えられるエネルギーに即応して原子レベルでどのような変化、挙動をするか、即ち原子の熱振動や変位を把握することが、構造転移や、カイネティックスを理解するために必要である。原子の熱振動について固体物理学上の理論を簡単に紹介する。

Einstein は結晶中の原子は角振動数 ω をもつ独立な振動子 (Oscillator) とし、 $\hbar\omega$ のエネルギー単位で量子化されると仮定し、確率分布関数を導いた。一方 Debye は比熱の理論に簡単な等方的連続媒体の波動として熱振動を取り扱っている。しかし結晶空間中を自由振動するとした、Einstein や Debye のモデルは現実的でないため、3次元的に周期配列した原子からなる結晶構造を考慮して、Born 等は格子振動の理論を提唱した。結晶の対称性や原子間距離を因子に含めた進行波を用い、波数ベクトルと振動数からなる波動として振動を考えた。この格子振動の考えは格子力学を生み出した。

原子の熱運動に関する動力学論は多くなされているが、結晶の Bragg 反射強度 (I) を減ずる効果を Debye や Waller が初めて論じた。原子の平衡の位置(u)からのずれ (Δu)にある確率分布を、調和振動の波動関数とボルツマン統計を用いて定めた。その逆空間の平均から、温度因子 (B) を求めた。

Thermal atomic vibration in the Shell Model

第3図 Shell モデルによる熱振動一次元二原子イオン結合のモデル

$$I = |F|^2 \exp \{ -B(\sin \theta / \lambda)^2 \}$$

ここで B は、結晶の等方性調和振動の効果の因子である。X 線の回折現象に関しては、他に原子の熱振動は温度因子以外に Bragg 反射に無関係に、熱輻射による非弾性的な散漫散乱がある (Thermal diffuse scattering, T. D. S.)。

中性子の波長も結晶物質と熱平衡するまでに達するようになって格子振動のエネルギーと同程度のエネルギーを持ち、中性子線が結晶内の熱振動波とエネルギー交換することから回折線の変化する、その散乱中性子線を解析することから格子振動を詳しく解明することができる。

格子振動の解析は光学的実験でも行われる。原子の振動のエネルギーと同程度の波長、すなわち、可視や赤外領域の電磁波の吸収や散乱現象が、赤外スペクトル、ラマン散乱などで扱われてきた。Born and Huang(1954) や Cochran(1973) 等によって詳しく解説されている。

4. 非調和熱振動

原子の熱振動に関する Shell モデルを第3図に示す。振動のエネルギーレベル間の遷移によって外核電子自身が核を中心に振動する。さらに陽イオンと陰イオンが剛体振動している。原子間力は最近接原子だけにおよぶと仮定して、クーロン引力と反発力によるフックの力の定数 (f) のバネで相互に調和振動をしている。最も簡単な振動の基準モードは原子間距離を半波長としてその整数倍とする定常波と考え、またその振幅は系の基準座標となる。

振動によるイオンの確率分布の広がりや原子変位として表わされ X 線回折では Bragg 反射強度に対して、等方性温度因子として表現される。結晶中の原子配列の対称性を考慮し、3行3列のテンソル、 $\beta_{ij}(i, j=1, 2, 3)$ として表わしたものは異方性温度因子として用いられている。この場合原子は第4図で示すように調和振動楕円体運動となる。高温になるにつれてこの運動が増し楕円体が大きくなる。

しかしこの運動は、原子は調和振動していると仮定している。また前述した固体物理での理論でも、実在しない調和結晶 (harmonic crystal) を想定している。この場合結晶の弾性が温度によらず従って熱膨張や、熱伝導が存在しない。また高温で比熱に関してデュエロン、プティエ ($C_p = 3R$) の理論が成立しないことなどの諸現象は非調和熱振動効果により生じる。高温ではこれらの

Harmonic Vibration

第4図 調和振動による熱振動楕円体

効果は著しく増大する。一般に無機物や鉱物などの“硬い結晶”では高温で，“軟い結晶”では常温でも影響を与える。また転移，分解，融解などの結晶の変態時には，この非調和振動が起動力となっている。

ここで高温でのX線構造解析で得られる格子定数や原子間距離の熱膨張について考えてみる。原子は振動しており，その位置は確率分布の最大値を示す所であり，熱的に平衡状態にある。従って自由エネルギーを最小にする位置をしめる。調和振動では温度上昇してもその結晶中で原子の平衡位置は変化しない。それ故熱膨張は生じない。非調和振動では温度上昇によって振動数が減少し，その結果振動の自由エネルギー (ΔG) を減ずる。

$$\Delta G = k_B T \sum \ln \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)$$

$$\Delta \omega_j = -\gamma_G \omega(0) \int_0^T \alpha_v(T) dT$$

$$\gamma_G : \text{Grüneisen パラメター } (\Delta \omega / \omega = -\gamma_G \Delta V / V)$$

準調和振動モデルでは上式で示すように ΔG を変ずることから平衡位置を変える。すなわち原子の変位を生じ結晶の膨張を誘発する。

非調和振動の格子力学での理論は複雑であるため，半実験的な補正方法が多く提唱されてきた。それらについての詳しい論説は，坂田，原田(1980)，結晶学会誌に，また鉱物学雑誌特別号(1983)に山中と竹内，また田中と丸茂の論文を参照されたい。以下にX線回折実験での非調和熱振動の解析方法を簡単に記す。

(1) 準調和振動理論として Grüneisen パラメター (γ_G) を用い，Debye-Waller factor と平均二乗変位は非調和近似として次式で表わされる。

$$B_{anh} = B_h (1 + 2\gamma_G \chi T)$$

$$u_{anh}^2 = u_h^2 (1 + 2\gamma_G \chi T)$$

χ は体積膨張率である。

(2) 原子確率密度関数の多項式近似

Einstein モデルによる確率密度関数に，独立原子のポテンシャル $V(u)$ を導入し，その関数を

Anharmonic vibration

第5図 非調和振動ポテンシャル

a. 三次 ($u_1 u_2 u_3$) 項b. 四次 ($U = u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - 3/5 (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^2 > 0$)c. 四次 ($U < 0$)

(Willis (1969) による)

$$p(u) = \frac{\exp(V(u)/k_B T)}{\int \exp(V(u)/k_B T) du}$$

と Willis (1969) は表わす。 $V(u)$ を平衡位置からの変位 (u) に関してテイラー展開して四次の非調和ポテンシャルを立方晶について求めた。 Johnson (1969) は確率密度関数を直接導かず、逆空間での回折強度を基に関数のフーリエ変換関数 $\Psi(r)$ をキュムラント多項式近似をした。キュムラント係数は原子の対称によって決定される。従って Bragg 反射強度の温度因子に起因する補正を単純に数学的に扱った。しかしキュムラント係数自身の物理的意味が欠ける不都合が生じた。この欠点を補うため近年 Zucker & Shurtz (1982) は $\Psi(r)$ を Gram-Charlier series 展開を用いることから、独立原子のポテンシャル $V(u)$ を求める方法を論じている。他にも色々な方法が試みられている。 Willis (1969) による異方性非調和運動をしている原子のポテンシャルを3軸方向の変位 u_1, u_2, u_3 で表すと第5図のようになる。 a は3次項 $u_1 u_2 u_3$ の、また b は $u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - 3/5 (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^2 > 0$ が正の場合の、 c はそれが負の場合のポテンシャルを表わしている。このポテンシャルに影響され、原子の確率分布は変動する。すなわち熱膨張の原子の変位方向を表わしている。

5. 熱振動による散漫散乱

熱振動によるX線回折実験に対する寄与として前述した効果以外に熱散漫散乱 (TDS) がある。逆空間全体に散乱しており、特に Bragg 反射位置にピークを持つため、回折線の測定強度に TDS が含まれる ($I_{obs} = I_{Bragg} + I_{TDS}$)。また高温になると TDS 影響は大きい。 I_{Bragg} に基づいて構造

第 6 図 調和振動での解析に基づく差フーリエ図
図は (110) 面上の差フーリエで等高線の間隔
は $0.2 e/\text{\AA}^3$ 実線は正、破線は負のピーク

第 7 図 1660°C での各補正後の差フーリエ図
a. 補正前
b. 熱散漫散乱 (TDS) の補正後
c. TDS と非調和熱振動効果の補正後

解析を行う際に I_{obs} の補正を行う必要が生じる。幸い TDS の影響は温度因子を減ずる効果は大きい、近似的には原子座標に対する効果は小さいため、一般には補正が考慮されずにきた。しかし原子の非調和熱振動の解析などを行う際には無視できなくなる。TDS の補正は結晶の弾性定数 (C_{ij}) と X 線の回折光学系による。色々な方法が論じられてきたが原田、坂田 (1973)、や木原 (1983) に要約されている。今後高温 X 線回折実験や転移の前駆現象の解析実験などのため、また弾性定数決定のため TDS の解析は一層重要になろう。

(5) MgAl_2O_4 の原子の非調和熱振動

MgAl_2O_4 スピネル ($Fd3m$, $z=8$, $a=8.0806\text{\AA}$)

をガス炎炉 (Yamanaka, *et al.* 1981) を用いて 1700°C まで高温 X 線回折実験を行った。調和振動モデルに基づく構造解析の結果得られた差フーリエ ($F_0 - F_c$) 図に第 6 図のような、A 位置、B 位置、酸素位置の囲りに特異な余剰電子密度分布が表われた。これらは分布状況や、昇温変化の特徴から、原子の調和振動からずれた振動によって生じた電子密度分布、すなわち非調和熱振動の実

第1表 熱散漫散乱(TDS)補正前後の構造の比較

Temperature	20°C		1230°C		1390°C		1660°C	
a (Å)	8.0806(5)		8.1740(13)		8.1860(10)		8.2065(12)	
No (used)	145		91		130		89	
2θ (°)	100		80		100		80	
	TDS		TDS		TDS		TDS	
R (%)	1.97	1.85	4.13	2.70	4.32	3.57	4.31	3.16
Rwt (%)	1.91	1.46	4.67	2.67	4.11	2.89	4.14	2.66
Oxygen (xxx)	0.3873(1)	0.3873(1)	0.3862(2)	0.3863(2)	0.3860(1)	0.3859(1)	0.3857(2)	0.3855(1)
Extinction $\times 10^6$	0.223 (3)	---	0.311(28)	---	0.224(11)	---	0.448(31)	---
β_{11} (A) $\times 10^5$	230(4)	237(3)	618(14)	647(6)	680(7)	702(6)	786(10)	798(6)
β_{11} (B) $\times 10^5$	248(3)	252(2)	628(10)	651(4)	693(5)	712(4)	810(6)	833(4)
β_{12} (B) $\times 10^5$	-7(7)	-7(7)	-51(18)	-50(11)	-61(14)	-58(10)	-72(18)	-67(13)
β_{11} (Oxy) $\times 10^5$	333(4)	338(3)	779(14)	798(7)	863(9)	879(7)	974(12)	995(7)
β_{12} (Oxy) $\times 10^5$	-5(4)	-13(3)	-32(12)	-40(7)	-25(9)	-40(7)	-27(12)	-39(9)
B(A)	0.56	0.60	1.65	1.73	1.82	1.88	2.11	2.14
B(B)	0.61	0.66	1.68	1.74	1.86	1.91	2.18	2.13
B(Oxy)	0.85	0.88	2.08	2.14	2.31	2.34	2.62	2.67

第2表 非調和熱振動(四次項)解析

Temperature	20°C		1230°C		1390°C		1660°C	
R (%)	1.41		2.73		3.17		2.50	
Rwt (%)	1.32		2.43		2.88		2.39	
Oxygen (xxx)	0.3871(1)		0.3860(1)		0.3857(1)		0.3850(1)	
β_{11} (A) $\times 10^5$	234 (9)		607(26)		694(18)		790(21)	
γ_{123} (A) $\times 10^6$	-12 (4)		222 (9)		31 (8)		49(14)	
δ_{1111} (A) $\times 10^7$	0 (5)		-43(18)		-20(15)		-41(18)	
δ_{1122} (A) $\times 10^7$	-1 (2)		10 (7)		10 (5)		18 (7)	
β_{11} (B) $\times 10^5$	284 (7)		619(21)		725(14)		818(17)	
β_{12} (B) $\times 10^5$	-10 (5)		-66(10)		-66 (8)		-82 (9)	
δ_{1111} (B) $\times 10^7$	-20 (3)		-30(13)		-14(10)		-14(11)	
δ_{1112} (B) $\times 10^7$	-2 (2)		-5 (4)		-3 (3)		-3 (4)	
δ_{1122} (B) $\times 10^7$	7 (2)		13 (5)		14 (3)		13 (4)	
δ_{1123} (B) $\times 10^7$	1 (1)		-5 (3)		1 (2)		-6 (5)	
β_{11} (Oxy) $\times 10^5$	390 (5)		767(30)		926(20)		990(21)	
β_{12} (Oxy) $\times 10^5$	-7		-43(18)		-37(16)		-41(17)	
γ_{111} (Oxy) $\times 10^6$	12 (6)		48(13)		48 (8)		125(17)	
γ_{112} (Oxy) $\times 10^6$	3 (3)		-6(10)		-22(16)		-19 (8)	
γ_{123} (Oxy) $\times 10^6$	9 (5)		25(12)		14 (6)		4(20)	
δ_{1111} (Oxy) $\times 10^7$	32 (5)		-33(22)		-16(17)		-5(19)	
δ_{1112} (Oxy) $\times 10^7$	1 (2)		-5 (7)		2 (6)		-5 (7)	
δ_{1122} (Oxy) $\times 10^7$	9 (2)		14 (8)		15 (6)		10 (9)	
δ_{1123} (Oxy) $\times 10^7$	-1 (2)		-4 (5)		-10 (5)		-7 (9)	

第3表 非調和熱振動補正前後の原子間距離

Temperature	20°C	1230°C	1390°C	1660°C
(A-O) _{anh} (Å)	1.9188 (7)	1.9260(12)	1.9242(11)	1.9183(13)
(A-O) _h	1.9221 (8)	1.9283(15)	1.9283(14)	1.9288(14)
Δd	-0.0033	-0.0017	-0.0041	-0.0105
(B-O) _{anh}	1.9273 (8)	1.9562(12)	1.9627(12)	1.9733(13)
(B-O) _h	1.9257 (8)	1.9562(15)	1.9606(14)	1.9677(14)
Δd	0.0016	0.0012	0.0021	0.0056
(O-O) _{tet.anh}	3.1335(11)	3.1452(20)	3.1422(18)	3.1324(21)
(O-O) _{tet.h}	3.1388(13)	3.1488(21)	3.1489(20)	3.1497(20)
Δd	-0.0053	-0.0036	-0.0067	-0.0173
(O-O) _{sh.anh}	2.5804(10)	2.6347(18)	2.6462(17)	2.6702(20)
(O-O) _{sh.h}	2.5751(11)	2.6257(20)	2.6395(20)	2.6531(20)
Δd	0.0053	0.0088	0.0067	0.0171
(O-O) _{unsh.anh}	2.8636(11)	2.8956(21)	2.8995(18)	2.9060(21)
(O-O) _{unsh.h}	2.8639(11)	2.8959(21)	2.8998(20)	2.9066(20)
Δd	-0.0003	-0.0003	-0.0003	-0.0006

体を示している。四配位のA位置 ($\bar{4}3m$), 六配位のB位置 ($\bar{3}m$) での非調和振動は, Willis (1969) の前者は3次テンソル, 後者は4次テンソルの効果 (第5図, a と c 図) が大きいことを暗示している。本実験では Johnson (1969) の温度因子をキュムラント展開形式を用いて, 解析した。この解析を行う前に高温下での回折実験であるため予め熱散漫散乱 (TDS) の補正を回折強度に施した。それを用いた調和振動モデルでの解析では第1表の 1660°C の例のように各原子の温度因子 β_{ij} は大きくなるが酸素の原子座標 (uuu) は変化しない。その差フーリエ図 (第7図) では補正前に比してバックグラウンドの正負のピークが消去され, 各原子の周りの非調和振動による影響だけが強調されている。TDS の補正を施した回折強度を用いて, 温度因子に4次テンソルまで考慮して解析した結果得た, 展開係数 (キュムラント係数) 及び酸素の座標は第1表のようになる。5次以上の高次テンソルは各キュムラント係数間に相関関係が大きく最小二乗法では収束しにくい。また温度因子の影響は β_{ij} に対して $1/10^4$ 程度で非常に小さいため無視できる。各熱振動のテンソルの係数は原子の位置対称 (点群対称) によって制約が生じる。2次テンソル係数の β_{ij} では6個, 3次の γ_{ijk} では10個, 4次の δ_{ijkl} では15個の係数が存在し得るが, 第2表に示したテンソル係数が $MgAl_2O_4$ の各原子の振動に対して独立変数である。

具体的な非調和振動の解析方法は鉱物学雑誌 16 巻特別号に既に述べてあるので省略するが, 各温度で得た回折強度を用いた解析結果を以下に述べる。

第4図に示したように高温ほど非調和熱振動の影響が大きく, 逆空間での温度因子の各テンソル係数も温度と共に増大する。その結果温度上昇と共に熱膨張が生じること, また高温では直線的変化からはずれ膨張が一層増すことが理解できる。特にA原子の γ_{123} がまた酸素では γ_{111} と γ_{112} などの異方性調和熱振動が著しく大きくなっており, これらが原子の平衡位置からの変位の原因となっていることが明らかになった。

解析の信頼度因子 (R-factor) は小さくなり解析精度が向上したことを示している。第7図の

第8図 非調和熱振動効果の補正前後のA-OとB-O原子間距離
実線は補正後、破線は補正前

1660°Cの差フーリエ図に示すように非調和項を考慮しない時、存在していた原子の周りの余剰電子密度の正負のピークは消滅している。

非調和項を考慮して解析した結果、酸素位置(uuu)が変化する。そのため格子定数と u で決定される原子間距離が変わる。

$$A-O = \sqrt{3}a(u-1/4), B-O = a\sqrt{(u-5/8)^2 + 2(u-3/8)^2}$$

従って一般に高温下で構造解析した場合に得られる原子間距離は正確ではなく、第3表に示すように原子の熱振動に非調和効果の補正を行うと有意に異なる。第8図の如く高温になればその誤差は一層増大する。原子間距離の温度変化から計算される線膨張係数も当然異なってくる。

非調和熱振動を把握することは転移現象や分解、融解などの構造の変化の起因力や原子の前駆的な挙動を説明することになり、動的構造解析には今後一層重要になろう。

文 献

- Born, M. and K. Huang: The dynamical theory of crystal lattices (Clarendon Press, Oxford) (1963)
 Cochran, W.: The dynamics of atoms in crystal (Edward Arnold Ltd. London) (1973)
 Dunitz, J. D. and L. E. Orgel: J. Phys. Chem. Solids. **3**, 20 (1957)
 Gorter, E. W.: Philips. Res. Repts. **9**, 295 (1954)
 Hill, R. J., J. R. Craig and G. V. Gibbs: Phys. Chem. Miner. **4**, 317 (1979)

- 原田仁平・坂田 誠：日本結晶学会誌 15, 359 (1973)
- Ishii, M., M. Nakahira and T. Yamanaka: Solid State Com. 11, 209 (1972)
- Ishii, M., J. Hiraishi and T. Yamanaka: Phys. Chem. Miner. 8, 64 (1982)
- 木原国昭：鉱物学雑誌 16, 特別号 1, 49 (1983)
- Johnson, C. K.: Acta Cryst. A25, 187 (1969)
- Miller, A.: J. Appl. Phys. 30, 24S (1959)
- Navrotsky, A. and O. J. Kleppa: Inor. Nucl. Chem. 29, 2701 (1967)
- Novak, P.: J. Phys. Chem. Solids. 30, 2357 (1967)
- Preudhomme, J. and P. Tarte: Spectro. Chim. Acta. 27A, 961 (1971)
- 坂田 誠・原田仁平：日本結晶学会誌 22, 387 (1980)
- 田中清明・丸茂文幸：鉱物学雑誌 16, 特別号 1, 61 (1983)
- Tarte, P. and J. Preudhomme: Acta Cryst. 16, 227 (1963)
- Willis, B. T. M.: Acta Cryst. A25, 277 (1969)
- Wojtowicz, P. J.: J. Phys. Rev. 116, 32 (1959)
- Wycoff, R. W. G.: Crystal Structures Vol. 3. Interscience. New York (1968)
- 山中高光：鉱物学雑誌 10, 465 (1972)
- Yamanaka, T.: Miner. J. 7, 202 (1973)
- 山中高光・藤野清志：日本結晶学会誌 17, 181 (1975)
- Yamanaka, T. and Sadanaga, R.: Acta Cryst. A37, C107 (1981)
- Yamanaka, T., Y. Takéuchi and R. Sadanaga: Zeit. Krist. (1981)
- 山中高光・竹内慶夫：岩鉱誌 特別号 3, 61 (1982)
- 山中高光・竹内慶夫：鉱物学雑誌 16, 特別号1, 77 (1983)
- Zucker, U. and H. Schurtz: Acta Cryst. A38, 563 (1983)