非調和熱振動を考慮した結晶構造の精密化

Anharmonic thermal vibration and crystal
structure refinements

田中 清明 (Kiyoaki Tanaka)*

丸茂 文幸 (Fumiyuki Marumo)*

Abstract

Four theoretical studies on anharmonic thermal vibration by Willis (1969), Matsubara (1975 a, b), Kurki-Suonio, Merisalo and Peltonen (1979), and Johnson (1969) are reviewed and compared with each other. Generalized Willis method by Tanaka and Marumo (1983) is also described. Experimental works are summarized to display the characteristics of each method.

Anharmonic thermal vibration of the Cu atoms in KCuF_3 crystals and the O atoms in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals were studied by the authors. The study on KCuF_3 crystals exhibited that the aspherical electron distribution and thermal vibration, which appeared on the deformation density map as superposed peaks, could be separable. Anharmonic thermal vibration of the O atoms in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals suggested possible diffusion paths of the O atoms. The maxima of potential along the paths are a little lower than the observed activation energy of the self-diffusion process of the O atoms.

1. はじめに

回折結晶学は、結晶中の原子位置の時間平均を求める方法として、多くの物質の結晶構造決定に用いられてきた。物質の性質の多くが、化学結合に依存している以上、結晶構造を知る事は、物質をより深く理解する為の必要条件であったし、今後もその事情は変わるまいと思われる。一方、大型電子計算機の登場、回折強度測定の機械化による測定精度の向上に伴ない、回折結晶学は質的に大きく変化し、従来、十分な解析は不可能と考えられていた現象の解明が、可能になってきた。非調和熱振動もその一つである。

結晶構造解析に於て、原子の熱振動により回折強度が減少する効果は、温度因子として取り入れられている。通常、温度因子は原子が平衡位置の周辺に、正規分布しているとして計算されるが、これは、原子が平衡位置からの変位の2乗に比例するポテンシャル場中で振動していると仮定する、調和振動近似をして得られる温度因子と全く等価である。厳密に言えば、原子の振動が調和振動近似で説明しきれものではない事は明らかであり、より一般的に、平衡位置からの変位の3次以上のポテンシャル項も考慮すべきであろう。従って、より一般的なポテンシャル場での振動即ち、非調和熱振動は、測定精度の向上と共に我々が直面

* 東京工業大学工業材料研究所

すべき問題であったのである。

ところで、非調和熱振動を考慮した結晶構造解析は、どんな新たな知見をもたらすのであろうか。非調和熱振動の解析法は、いくつか存在するが、結果として、ポテンシャルあるいは原子の確率密度分布が得られる。従来結晶解析は原子位置の時間平均を与えるが、原子の動的挙動の予測は出来なかった。一方、非調和熱振動解析から得られる一般的ポテンシャルは、単調に増大するだけの調和ポテンシャルと異なり、極大、極小を持つであろう。又、原子の振動方向によるポテンシャルの変化、即ち、ポテンシャルの方向性も明瞭になるであろう。従って、非調和熱振動解析は、固相での、拡散、相転移、反応等、結晶の動的構造解析の有力な手段になる事が期待される。

非調和熱振動解析は、主として中性子回折法を用いて、対称の高い結晶について行われてきた。それらの研究に関して、最近、Sakata, Harada (1980) により総説が発表されたので参照されたい。非調和熱振動解析に中性子回折が用いられたのは、中性子回折が原子核による回折現象である為、中性子散乱断面積がブラッグ角の大きさに依存しないので、熱振動の影響の著しい高角の反射の強度を容易に観測できるからである。と同時に、電子による回折現象であるX線回折と異なり、電子分布の歪みの影響のない、原子核の熱振動を観測できる為である。しかし、最近のX線回折法の進歩により、高角の反射も十分な精度で測定出来る様になり、又、Tanaka and Marumo (1982) による研究の結果、電子分布の、化学結合による歪みと、非調和熱振動による歪みが、 KCuF_3 結晶の場合、可成りの程度に分離出来る事が明らかにされており、X線回折法でも非調和熱振動は十分解析できると考えられる。

本稿では、種々の非調和熱振動の解析法を概観し、比較すると共に、最近、筆者等の行った解析例についても述べる。

2. 非調和熱振動を含む温度因子

非調和熱振動の理論の代表的なものは、Dawson, Hurley and Maslen (1967) により提案され、Willis の総説 (1969) で集大成された。いわゆる Willis の方法と、Johnson (1969) の方法であろう。その他に、Matsubara (1975 a, b) の方法、Kurki-Suonio, Merisalo and Peltonen (1979) の方法がある。Matsubara の方法は、Miyake and Hoshino (1958) により得られた CuI 結晶中の Cu 原子の高温での熱振動の異常を解釈する為に、1955年に既に提案されていたのであるが、実際に論文として発表されたのは、1975年であった。何れにしろ三宅、星埜、原田、坂田等の一連の実験と共に、日本の非調和熱振動の研究の水準の高さが判る。Kurki-Suonio 等の方法は、Willis の方法と基本的には同じ方法であるが、ポテンシャルの展開方法を工夫して、すべての席対称の原子に適用できる様にしたものである。しかし、操作が繁雑で実用的でないと思われる。最近筆者等は、Willis の方法を一般化したので、Willis の方法と併せて紹介する。

2.1 Willis の方法とその一般化

‘Willis の方法’ は、本来、Dawson, Hurley and Maslen (1967) によって提案された方法である。しかし、この方法の明確な物理的意義づけと計算法の確立は、Willis (1969) の総説で行われており、‘Willis の方法’ と呼んでも差支えあるまいと思われる。第1表に、非調和熱振動の解析を目的とした研究の例を、まとめてみた。ほとんどの研究が、中性子回折法を用い、Willis の方法で解析を行っている事が明らかである。又、研究の対象が、高い対称性を持つ結晶に限られている事にも気付く。Willis の方法では、結晶格子の方向と調和

第1表 Examples of the analysis of anharmonic vibration

Type of structure	Radiations	Theoretical methods	References		
F	CaF ₂	N	W	Rouse, Willis & Pryor (1968)	
		X	W	Cooper (1970 b)	
		N	W	Cooper & Rouse (1971)	
		X	W	Strock & Batterman (1972)	
	N	W	Rouse, Willis & Pryor (1968)		
	N	W	Mair & Barnea (1971)		
	Mg ₂ Si	N	W	Mair, Barnea, Cooper & Rouse (1974)	
		X	W	Cooper (1970 a)	
	PbF ₂	X	J	Schulz, Perenthaler & Zucker (1982)	
	D	Si	N	W	Dawson & Willis (1967)
			X	W	Roberto & Batterman (1970)
			N	W	Keating, Nunes, Batterman & Hasting (1971)
Ge		N	W	Dawson & Willis (1967)	
Z	CuCl	N	W	Sakata, Hoshino & Harada (1974)	
	CuBr	N	M	Harada, Suzuki & Hoshino (1974)	
	ZnS	N	W	Cooper, Rouse & Fuess (1973)	
		N	W, M, J	Moss, McMullan & Koetzle (1980)	
	ZnTe	N	W	Cooper, Rouse & Fuess (1973)	
W	CdSe	N	W	Whiteley, Moss & Barnea (1978)	
R	KCl	X	W	Willis (1969)	
		N	W	Cooper & Rouse (1973, 1976)	
P	BaTiO ₃	X	W	Tanaka, Shiozaki & Sawaguchi (1979)	
	CsPbCl ₃	N	J	Hutton, Nelms, Meyer and Eiriksson (1979)	
		N	M	Sakata, Harada, Cooper & Rouse (1980)	
	CsPbBr ₃	N	M	Sakata, Harada, Cooper & Rouse (1980)	
	β-Ag ₃ SI	N	W	Sakuma & Hoshino (1980)	
Others	Zn	X	K	Kurki-Suonio, Merisalo & Peltonen (1979)	
	α-AgI	N	W	Hoshino, Sakuma & Fujii (1977)	
	KCuF ₃	X	W	Tanaka & Marumo (1982)	
	VAl _{10.42}	X	W, J	Kontio & Stevens (1982)	
	Li ₃ N	X	J	Zucker & Schulz (1982)	
	CuTeBr	X	J	Bachmann, Kreuer, Rabenau & Schulz (1982)	
	α-Al ₂ O ₃	X	W	Tanaka and Marumo (1983)	

Type of structure

F; Fluorite, D; Diamond, Z; Zincblende, W; Wurtzite, R; Rocksalt, P; Perovskite

Radiations

X; X-rays, N; neutron

Theoretical methods

W; Willis, M; Matsubara, J; Johnson, K; Kurki-Suonio, Merisalo & Peltonen

熱振動テンソルの主軸の方向が一致しない場合は、非調和熱振動を含む温度因子は一般には計算出来ない (Coppens, 1978)。一方、通常の結晶解析の定式化は、結晶格子を基底として行われている。従って、Willis の方法を低対称の結晶にまで適用する事はできないと思われていたが、Tanaka and Marumo (1983) は、一般化できる事を見出した。以下、Willis の方法の考え方および、その一般化の方法について述べる。

構造因子 $F(\mathbf{S})$ は、 $\mathbf{r}_{j0}$, $\mathbf{u}_j$ を各々 j 番目の原子の平衡位置のベクトルおよび平衡位置からの変位ベクトルとすると、

$$F(\mathbf{S}) = \sum_j f_j(\mathbf{S}) \exp[2\pi i \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r}_{j0} + \mathbf{u}_j)] \quad (1)$$

である。ここで $f_j(\mathbf{S})$ は原子散乱因子であり $\mathbf{S}(=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)$ は散乱ベクトルである。実際に観測されるのは (1) の時間平均であるので、(1) を書直して

$$F(\mathbf{S}) = \sum_j f_j(\mathbf{S}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{j0}) T_j(\mathbf{S})$$

但し、

$$T_j(\mathbf{S}) = \langle \exp 2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}_j \rangle \quad (2)$$

である。 $\langle \rangle$ は時間平均をとる事を示す。

(2) の計算に際して、原子 j の置かれているポテンシャル場 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ を考え、ボルツマン分布を仮定した熱力学的平均を計算する。即ち、ボルツマン定数を k_B 、系の温度を T とすると、

$$T_j(\mathbf{S}) = \frac{\int \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}_j) \exp(-V/k_B T) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots}{\int \exp(-V/k_B T) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots}$$

となる。ところが、このままでは計算出来ないので、 $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ を原子 j の振動にのみ依存すると仮定 (Einstein モデル) して計算を行う。即ち $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ を一体ポテンシャル $V(\mathbf{u}_j)$ で置換えると

$$T_j(\mathbf{S}) = \frac{\int \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}_j) \exp[-V(\mathbf{u}_j)/k_B T] d\mathbf{u}_j}{\int \exp[-V(\mathbf{u}_j)/k_B T] d\mathbf{u}_j} \quad (3)$$

$V(\mathbf{u}_j)$ を平衡位置の近傍でテイラー展開すると、

$$V(\mathbf{u}_j) = V_0 + \sum_i u_i (\partial V / \partial u)_0 + \sum_i \sum_j u_i u_j (\partial^2 V / \partial u_i \partial u_j)_0 + \sum_i \sum_j \sum_k u_i u_j u_k (\partial^3 V / \partial u_i \partial u_j \partial u_k)_0 + \text{高次項}$$

となる。ここで $(\partial V / \partial u_i)_0$ は平衡位置での偏微分であるので、零になる。又、調和熱振動テンソルの三つの主軸方向の単位ベクトルを $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ とし、 $\mathbf{u}_j = u_1 \mathbf{i} + u_2 \mathbf{j} + u_3 \mathbf{k}$ とすると、上式の 2 次の項のうち $i \neq j$ 項は消える。Willis は、上式 u_i, u_j, u_k 等の係数を未知数とし、上式を (3) に代入して、対称の高い場合の $T_j(\mathbf{S})$ を定式化した。筆者らは、 u_i の 4 次の項までを含む V を次の様に表した。

$$V(\mathbf{u}_j) = V_0 + V_h(\mathbf{u}_j) + V_a(\mathbf{u}_j) \quad (4)$$

但し、 $V_h(\mathbf{u}_j)$, $V_a(\mathbf{u}_j)$ は各々調和および非調和ポテンシャルで

$$V_h(\mathbf{u}_j) = \frac{1}{2} \mathbf{u}' \mathbf{B} \mathbf{u}$$

$$V_a(\mathbf{u}_j) = \mathbf{u}' \mathbf{C} \mathbf{v} + c_{123} u_1 u_2 u_3 + \mathbf{v}' \mathbf{Q} \mathbf{w}$$

である。' は行ベクトルを示すが、 $\mathbf{u}' = (u_1, u_2, u_3)$, $\mathbf{v}' = (u_1^2, u_2^2, u_3^2)$, $\mathbf{w}' = (u_1^3, u_2^3, u_3^3)$,

u_2u_3, u_3u_1, u_1u_2 である。又、 $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{Q}$ は、2次から4次のポテンシャル項の係数を各々、 b_i , c_{ijk} , q_{ijkl} とすると、

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{111} & c_{122} & c_{133} \\ c_{211} & c_{222} & c_{233} \\ c_{311} & c_{322} & c_{333} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q_{1111} & q_{1122} & q_{1133} & q_{1123} & q_{1131} & q_{1112} \\ 0 & q_{2222} & q_{2233} & q_{2223} & q_{2231} & q_{2212} \\ 0 & 0 & q_{3333} & q_{3323} & q_{3331} & q_{3312} \end{pmatrix}$$

(4)を(3)に代入し、 $V_a \ll k_B T$ と仮定し、

$$\exp[-V_a(\mathbf{u}_j)/k_B T] \doteq 1 - V_a(\mathbf{u}_j)/k_B T \quad (5)$$

として、(3)を計算すると、

$$T(\mathbf{S}) = \exp(-\sum_i H_i^2 U_i / 2) \{1 - (\xi_r - \eta_r + \zeta_r) - i(\xi_i - \eta_i)\} / (1 - \xi_r) \quad (6)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} \xi_r &= 3 \sum_i Q_{iiii} U_i^2 + \sum_{i < j} Q_{iijj} U_i U_j \\ \eta_r &= 6 \sum_i Q_{iiii} H_i^2 U_i^3 + \sum_{i < j} Q_{iijj} (H_i^2 U_i^2 U_j + H_j^2 U_i U_j^2) \\ &\quad + 3 \sum_{i \neq j} Q_{iijj} H_i H_j U_i^2 U_j + \sum_j' Q_{iijj} H_j H_k U_i U_j U_k \\ \zeta_r &= \sum_i Q_{iiii} H_i^4 U_i^4 + \sum_{i < j} Q_{iijj} H_i^2 H_j^2 U_i^2 U_j^2 + \sum_{i \neq j} Q_{iijj} H_i^3 H_j U_i^3 U_j \\ &\quad + \sum_i' Q_{iijj} H_i^2 H_j H_k U_i^2 U_j U_k \\ \xi_i &= 3 \sum_i C_{iii} H_i U_i^2 + \sum_{i \neq j} C_{ijj} H_i U_i U_j \\ \eta_i &= \sum_i C_{iii} H_i^3 U_i^3 + \sum_{i \neq j} C_{ijj} H_i H_j^2 U_i U_j^2 + C_{123} H_1 H_2 H_3 U_1 U_2 U_3 \end{aligned} \quad (7)$$

$\sum_i'$ は、 i, j, k が相異なり、かつ $j < k$ という条件下で i について和を計算する事を示す。

又、 $U_i = b_i / k_B T$, $C_{ijk} = c_{ijk} / k_B T$, $Q_{ijkl} = q_{ijkl} / k_B T$ である。 $\mathbf{H}' = (H_1, H_2, H_3) = 2\pi(hkl)\mathbf{A}^{-1}$ である。 $\mathbf{A}^{-1}$ は、格子座標系と、調和熱振動テンソルの主軸方向で定義される座標系のベクトルの変換行列で、次式で定義される。

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{i}, & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{j}, & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{i}, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{j}, & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{i}, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{j}, & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix}$$

C_{ijk} , Q_{ijkl} は、未知のパラメーターとして通常の最小二乗法プログラムに組込まれ、計算される。その結果、(4)より原子の振動ポテンシャルが得られる。

2.2 松原の方法

Willis の方法では、(5)の様に $V_a \ll k_B T$ と仮定している。しかし(3)から明らかな様に、非調和熱振動が大きくなり、 $V_a = k_B T$ になると、 $T_j(\mathbf{S})$ は発散する為、Willis の方法を用いる事は出来ない。そこで松原の方法では、(2)をキュムラント展開する。

$$T(\mathbf{S}) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle (2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u})^n \rangle_c \right] \quad (8)$$

$\langle (2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u})^n \rangle_c$ の計算を行う際に、ボルツマン分布を仮定して平均する点は、Willisの方法

と同じである。この方法で Matsubara (1975 *a, b*) は Miyake and Hoshino (1958) によって発見された, γ -CuI 結晶中の Cu 原子の温度因子が, 400K 付近から非線型に増大する現象が, 非調和熱振動による事を明らかにした。松原の方法を説明する為, この解析例を詳述する。

Cu 原子の席対称は $\bar{4}3m$ であるので, V を 3 次の項まで展開すると,

$$V(\mathbf{u}) = V_0 + \frac{1}{2}\alpha(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + \beta u_1 u_2 u_3 \quad (9)$$

となる。(8) の $n = 1 \sim 3$ の場合を計算すると,

$$\langle 2\pi i (\mathbf{S} \cdot \mathbf{u}) \rangle_c = 0$$

$$\langle (2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_c = \frac{1}{3}(2\pi i)^2 S^2 \langle u^2 \rangle$$

$$\langle (2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u})^3 \rangle_c = 6(2\pi i)^3 S_1 S_2 S_3 \langle u_1 u_2 u_3 \rangle$$

であるから

$$\langle \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{u}) \rangle \doteq \exp\left[-\frac{1}{6}(2\pi i S)^2 \langle u^2 \rangle - i(2\pi i)^3 S_1 S_2 S_3 \langle u_1 u_2 u_3 \rangle\right]$$

となる。(3) で示した方法で平均すると,

$$\langle u^2 \rangle = 3k_B T \left[1 + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \log Z_1(\gamma)\right] / \alpha$$

である。ここで

$$Z_1(\gamma) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \gamma \zeta \eta \xi] d\xi d\eta d\zeta \quad (10)$$

であり, $\gamma = \left(\frac{2k_B T}{\alpha}\right)^{3/2} \frac{\beta}{k_B T}$ である。温度に比例して増大する, 調和熱振動近似をした時の

平均二乗振幅を $\langle u^2 \rangle_0$ とし, (11) で $G(\gamma)$ を定義すると,

$$\begin{aligned} G(\gamma) &\equiv \{\langle u^2 \rangle - \langle u^2 \rangle_0\} / \langle u^2 \rangle_0 \\ &= \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \log Z_1(\gamma) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。同様に,

$$\langle u_1 u_2 u_3 \rangle = -\frac{k_B T}{\beta} G(\gamma)$$

となるから, $\bar{S}_i = S_i \left\{ \frac{2}{3} \langle u^2 \rangle_0 \right\}^{1/2}$ とすると,

$$T(\mathbf{S}) = \exp\left[-\frac{1}{4}(2\pi i \bar{S})^2 \{1 + G(\gamma)\} - (2\pi i)^3 \bar{S}_1 \bar{S}_2 \bar{S}_3 G(\gamma) / \gamma\right]$$

である。Matsubara (1975 *b*) は, 原子の熱振動の振幅が有限である事を考慮し, (10) の無限積分を, 有限の半径 a までの積分と考えて, $G(\gamma)$ を計算し, (12) を得た。

$$G(\gamma) = 2 \sum_{n=1}^M n \frac{\left\{ \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \right\}^2}{n!} \left(\frac{\gamma}{2}\right)^{2n} \bigg/ \sum_{n=0}^M \frac{\left\{ \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \right\}^2}{n!} \left(\frac{\gamma}{2}\right)^{2n} \quad (12)$$

(12) は V が (9) で表現される時には計算出来るが, 一般には計算できない。その場合には, (11) から明らかなであるが, 温度を変えて温度因子を測定し, それを $\langle u^2 \rangle$ に換算し,

$\langle u^2 \rangle$ の温度変化の直線からのズレから, $G(r)$ を実験的に求める事が出来る。Miyake and Hoshino (1958) の実験値と (12) から $G(r)$ を求めた結果, $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ は $0.82 \text{ \AA}$ である事が判った。Miyake, Hoshino and Takenaka (1952) は, Cu 原子を平均位置から 4 本の 3 回軸方向に $\delta \text{ \AA}$ ずつ変位させた位置に, 各 $1/4$ 個の Cu 原子を位置させるというモデルで, CuI の結晶構造を解析している。その結果 $\delta = 0.9 \text{ \AA}$ となり, Matsubara の方法で, 実験結果がよく説明出来る事が判った。

2.3 Kurki-Suonio 等の方法

Willis の方法と本質的には同じであるが, 一体ポテンシャル V をテイラー展開せずに, 場合に応じて, 種々の多項式で展開するのがこの方法の特徴である。最も一般的な場合の取扱いを例として述べる。

三次元振動子問題の固有関数は, エルミット多項式 $H_n(u_i)$ を用いて,

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(\mathbf{u}) = H_{n_1}(B_1 u_1) H_{n_2}(B_2 u_2) H_{n_3}(B_3 u_3) \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_i B_i^2 u_i^2\right]$$

と表わされるので, 一体ポテンシャル V も $H_n(u_i)$ で展開する。

$$V(\mathbf{u})/K_B T = \frac{1}{2} \sum_i B_i u_i^2 + \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} C_{n_1 n_2 n_3} H_{n_1}(B_1 u_1) H_{n_2}(B_2 u_2) H_{n_3}(B_3 u_3)$$

Willis の方法と同様に, (3) を用いて $T(\mathbf{S})$ を計算する。この場合, 結晶格子系と V の定義されている直交座標系が一般には一致しないので, 通常の最小二乗法プログラムに組込む事は, 難しいと思われるが, その方法は示されていない。この方法を用いて, 六方最密パッキングの Zn 結晶 (席対称 $\bar{6}m2$) の非調和熱振動が解析されている。

2.4 Johnson の方法

前記の 3 つの方法と異なり, Johnson の方法は, 原子の確率分布を統計的に回折強度データから求めようとする方法である。物理的なモデルに基づいていない為, Willis の方法に見られる様な制約はない反面, 得られるパラメーターの物理的意味は, あいまいである。

原子の確率分布関数を $\Phi(\mathbf{r})$ とすると, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ ($\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{S}$) の期待値, 即ち $M(\mathbf{k})$ は

$$M(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

となる。ここで $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ をテイラー展開すると, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_0 r$ として

$$M(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 1 + i(k_0 r) + \frac{i^2}{2!} (k_0 r)^2 + \dots \right\} \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

ここで, $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ だから, 一般に

$$\begin{aligned} M(\mathbf{k}) &= 1 + i \sum_{i=1}^3 {}^1\kappa^i t_i + \frac{i^2}{2!} \sum_{i,j=1}^3 {}^2\kappa^{ij} t_i t_j + \frac{i^3}{3!} \sum_{i,j,k=1}^3 {}^3\kappa^{ijk} t_i t_j t_k \\ &\quad + \frac{i^4}{4!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 {}^4\kappa^{ijkl} t_i t_j t_k t_l + \dots \\ &\doteq \exp \left\{ i \sum_{i=1}^3 {}^1\kappa^i t_i + \frac{i^2}{2!} \sum_{i,j=1}^3 {}^2\kappa^{ij} t_i t_j + \frac{i^3}{3!} \sum_{i,j,k=1}^3 {}^3\kappa^{ijk} t_i t_j t_k \right\} \end{aligned}$$

$$+ \frac{i^4}{4!} \sum_{i,j,k,l=1}^3 {}^4\kappa^{ijkl} t_i t_j t_k t_l + \dots \}$$

となるであろう。 ${}^1\kappa^i$, ${}^2\kappa^{ij}$, ${}^3\kappa^{ijk}$, ${}^4\kappa^{ijkl}$ 等の展開係数をキュミュラントと呼ぶ。 ${}^1\kappa^i$ から ${}^4\kappa^{ijkl}$ を各々座標 x_i , 温度因子 b_{ij} , 非調和熱振動及び電子分布の歪みに由来する因子 c_{ijk} , q_{ijkl} に対応させ, $t_1 \sim t_3$ を指数 hkl に対応させて考えると, 構造因子 $F(\mathbf{h})$ は, (13) で表される。

$$F(\mathbf{h}) = A(\mathbf{h}) + iB(\mathbf{h}) \quad (13)$$

$$A(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n \beta_r(\mathbf{h}) \{f_r'(\mathbf{h}) \cos [\alpha_r(\mathbf{h})] - f_r''(\mathbf{h}) \sin [\alpha_r(\mathbf{h})]\}$$

$$B(\mathbf{h}) = \sum_{r=1}^n \beta_r(\mathbf{h}) \{f_r'(\mathbf{h}) \sin [\alpha_r(\mathbf{h})] + f_r''(\mathbf{h}) \cos [\alpha_r(\mathbf{h})]\}$$

$$f_r(\mathbf{h}) = f_r' + i f_r''$$

$$\alpha_r(\mathbf{h}) = 2\pi \sum_{i=1}^3 x_i h_i - \sum_{i,j,k=1}^3 c_r^{ijk} h_i h_j h_k$$

$$\beta_r(\mathbf{h}) = \exp \left(- \sum_{i,j=1}^3 b_r^{ij} h_i h_j + \sum_{i,j,k,l=1}^3 q_r^{ijkl} h_i h_j h_k h_l \right)$$

最小二乗法により計算された x^i , b^{ij} , c^{ijk} , q^{ijkl} から, 確率分布関数 $\Phi(\mathbf{r})$ は, Edgeworth 展開等を用いれば得られる。

3. 非調和熱振動の解析例

3.1 非調和の熱振動と電子分布解析

電子分布解析の分野では, 解析精度が向上した結果, 常温での解析に於ても, 非調和熱振動によると思われるピークが, D 合成図上で見出され, 非調和熱振動の解析が行われている。米国の Coppens 教授等のグループでは, Johnson の方法が最小二乗法プログラムに組込まれており (Steven and Coppens, 1976), 非調和熱振動解析が日常的に行われ始めた様である。一方, 著者等は, Willis の方法を一般の席対称を持つ原子に適用出来る様に拡張

し, 最小二乗法プログラムに組込んでいる。電子分布解析の為に, 電子分布の非球対称性に対応する種々のパラメーターが導入されており, 物理的意味の不明なパラメーターは, 最小二乗法計算に於て, パラメーターの相関を増し, 解析を困難にする場合が多い為, 好ましくない。その意味で, 明瞭な物理的モデルに基づく Willis の方法が一般化された意義は大きい。本節では, 従来, 電子分布と分離不可能と考えられていた電子分布と熱振動の非調和性を, 非球対称電子分布を持つ Cu^{2+} イオンについて, 分離する事に初めて成功した例 (Tanaka and Marumo, 1982) について述べる。

第1図 Crystal structure of KCuF_3 . Bold lines indicate short Cu-Fs bonds. The unit cell is shown by fine single lines.

KCuF_3 結晶 (空間群 $I4/mcm$) は, ヤーンテラー効果の為, ペロブスカイト型構造か

第2図 The sections of the deformation density map after the refinement with the aspherical scattering factors through the planes defined (a) by the Cu-Fs and Cu-F_I bonds, (b) by the Cu-Fs and Cu-F_m bonds. Contours are at intervals of 0.2 eÅ⁻³. Negative and zero contours are in broken and dashed-dotted lines, respectively.

第3図 The sections of the difference density map after the refinement assuming mixed d_z² and d_{x²-y²} orbitals. Contours are at intervals of 0.2 eÅ⁻³. Negative and zero contours are in broken and dashed-dotted lines, respectively.

ら歪んだ構造を持つ結晶である (第1図)。通常の解析の結果得られた D 合成図を, 第2図に示す。銅原子に, より近いF原子から順に, F_s, F_m, F_I とする。次に,

$$\phi_o = \cos(\varphi/2)d_{z^2} + \sin(\varphi/2)d_{x^2-y^2}$$

$$\phi_t = \sin(\varphi/2)d_{z^2} - \cos(\varphi/2)d_{x^2-y^2}$$

の波動関数を考え, 非球対称散乱因子を用いて解析した結果, 第3図に示すD合成図が得られた (Tanaka, Konishi and Marumo, 1979, 1980)。

Cu-F結合方向に正のピークが, 結合を避ける方向に負のピークが残っているが, Tanaka and Marumo (1982) は, これらは, Cu 原子の非調和熱振動による と考え, 解析を行った。Cu 原子の席対称 *mmm* に対応するポテンシャル *V* は, 次の様に書ける。

$$V = V_o + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 b_i u_i^2 + \sum_{i \leq j} \sum_{k \leq l} q_{ijkl} u_i^2 u_j^2 \quad (14)$$

Cu 原子の熱振動テンソルの主軸 *i*, *j*, *k* は,

$$\mathbf{i} = (\mathbf{a} + \mathbf{b}) / \sqrt{2} a$$

$$\mathbf{j} = (-\mathbf{a} + \mathbf{b}) / \sqrt{2} a$$

第4図 The section of the anharmonic potential of the Cu^{2+} ion through the same plane as in Fig. 2 (a). Contours in thin and thick lines are at intervals of 10^{-22} J and 10^{-21} J, respectively. Negative contours are in broken lines and at intervals of 10^{-23} J. Zero contours are in dashed-dotted lines.

によく対応している。非調和熱振動解析を行った後のD合成図を、第5図に示す。結合方向の正のピークは消失し、負のピークの高さは半分以下に減少している。従って、第3図のCu原子周辺のピークは、非調和熱振動によるものと結論できる。第2図と第3図を比較して見ると、両図のピークは、互いに重なり合う位置にある事が判る。第3図の非調和熱振動によるピークは、圧倒的に大きな結合による電子分布の歪みを補正した後、現れたピークである。従って、前に述べた様に、電子分布と熱振動の相関を、本研究の場合、完全にとは言

第2表 Harmonic ($\times 10^{-12}$ erg $\cdot\text{\AA}^{-2}$) and anharmonic ($\times 10^{-13}$ erg $\text{\AA}^{-4}$) potential parameters at 296 K. Values in parentheses are their e.s.d.'s.

b_1	6.34 (0.04)
b_2	4.97 (0.02)
b_3	7.13 (0.04)
Q_{1111}	-5.6 (3.6)
Q_{2222}	-2.3 (1.6)
Q_{3333}	1.2 (2.1)
Q_{1122}	24.3 (4.2)
Q_{1133}	1.4 (22.4)
Q_{2233}	-5.2 (13.4)

$$\mathbf{k} = \mathbf{c}/c$$

である。(6), (7) で q_{ijjj} 以外の非調和熱振動パラメーターを0として、最小二乗法計算を行うと、第2表に示す q_{ijjj} が得られた。第4図に、 $\text{Cu}-\text{F}_s(u_1)$, $\text{Cu}-\text{F}_l(u_2)$ 結合を含む面内での非調和ポテンシャル V_a を示すと結合方向の V_a は負、結合を避ける方向の V_a は正となる。これは、結合方向には振動し易く結合を避ける方向には、振動し難い事を示しており、第3図の正負のピーク

第5図 The sections of the difference density map after the correction for anharmonic vibration of the Cu^{2+} ions. Contours are at intervals of $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Negative and zero contours are in broken and dashed-dotted lines, respectively.

わない迄も、解く事が出来たと考えられよう。

3.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の 2170 K での非調和熱振動

非調和熱振動は、結晶全体の熱振動が大きくなり、結晶中の各原子が動き易くなった時顕著になると考えられている。そこで、非調和熱振動解析から、固体中での原子の拡散現象の解明が試みられた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶中の O 原子の拡散は、Oishi and Kingery (1960) によって研究され、O 原子の自己拡散係数および拡散の活性化エネルギーは、測定されている。これらの測定値と、Willis の方法による非調和熱振動解析の結果得られる振動ポテンシャルとの間に、何らかの対応がつかば、原子レベルでの拡散の研究に新局面が開けよう。Tanaka and Marumo (1983) は、2170 K で Ishizawa, Miyata, Minato, Marumo and Iwai (1980) によって測定された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折強度データを用いて、非調和熱振動の解析を行った。

O 原子の席対称は 2 であり、その座標値は (0.307016, 0, 1/4) である。解析の結果得られたポテンシャル (10^{-12} erg 単位で示す) は、

$$V = V_0 + 10.98 u_1^2 + 13.15 u_2^2 + 9.355 u_3^2 + 3.081 u_1^3 - 7.439 u_1 u_3^2 \\ + 15.94 u_1^4 + 23.19 u_2^4 - 122.1 u_1^2 u_2^2$$

であった。但し、席対称から許されるポテンシャル項のうち、有意な値を持たない項は省いてある。O 原子の拡散は、結晶格子内に存在する O 原子の空孔に、隣接する O 原子が跳び込む、いわゆる空孔機構により生じると考えられている。そうであるならば、互いに隣接する O 原子を結ぶ方向のポテンシャルと、O 原子の拡散の方向 および 活性化エネルギーとの間に、何らかの関連性が見出されないであろうか。第 6 図に c 軸 (六方表示) 方向より見た AlO_6 八面体の骨格構造の、 $z=1/4$ 近辺の一層を示す。図中の O_1 原子と O_n 原子 ($n=2, \dots, 7$) を結ぶ線上での、 O_1 原子のポテンシャルを第 7 図に示す。 O_1 から O_3, O_5 に向う方向では、他の O 原子に向う方向のポテンシャルが、単調に増大するのとは異なり、ポテンシャルは極大を持ち、その後単調に減少する。 O_1 から Al 原子あるいは格子間空隙に向う

第 6 図 A projection along the c -axis of a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer at $z \sim 1/4$.

第 7 図 The potential of the O_1 atom along the $\text{O}_1\text{-O}_n$ lines.

方向でも、同様な計算を行った。 O_1 原子から $0.8 \text{ \AA}$ 以内でポテンシャルが極大を持つ方向、および、ポテンシャルの山の高さを、第3表にまとめた。拡散が隣接する欠陥によって生じるとすると、電氣的に同一種のイオンの欠陥は、ポテンシャルを更に低くするし、異種イオンの欠陥は、ポテンシャルを高くするであろう。従って、O 原子は第3表の Al

第3表 Potential maxima along the O_1 -X Lines.

X-atom	distance from O_1 (Å)	height of maxima (10^{-12} erg)	distance of O_1 -X (Å)
O_3	0.68	1.17	2.577(3)
O_5	0.53	0.742	2.779(3)
Al_1	0.68	1.27	2.017(3)
Al_2	0.68	1.22	1.880(1)

原子の方向には、拡散しないで、主として O_3 , O_5 原子の方向に拡散すると思われる。 O_1 原子は2回軸上にあるので、12個の隣接O原子のうち、4個のO原子の方向が主たる拡散方向になるであろう。更に、対称性を考慮すると、 O_1 から O_5 へ向かう拡散は容易であるが、 O_5 から O_1 への拡散は起り難い事が、そして結局、第6図の六つの八面体で囲まれた空隙の周囲の六角形を、O原子は左回りに動く事が判る。一方、 O_1 から O_3 方向への拡散は双方向的である。Oishi and Kingery (1960) によって測定された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中のO原子の、自己拡散過程での活性化エネルギーは、 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ では、 $3.53 \times 10^{-12} \text{ erg/atom}$ である。一方、第3表のポテンシャルの山の高さは、 $0.742 \times 10^{-12} \text{ erg/atom}$ で、測定された活性化エネルギーと次数は同じであるが、小さな値である。これは、Oishi 等の測定した活性化エネルギーが、原子の易動度と、欠陥生成エネルギーの和であるのに対し、非調和熱振動解析で得た値が、原子の易動度のみを反映する値である為であろうと思われる。いずれにせよ、非調和熱振動解析で得た値の、物理的意味に関しては、更に検討する余地があると思われる。

4. おわりに

非調和熱振動解析の種々の理論的取扱いを概観し、最近の応用例について述べたのであるが各方法に一長一短があり、前述の諸方法は、何れも完全なものとは言い難い。Scheringer (1977) は、Willis の方法を拡張し、原子間のカップリングを考慮した温度因子を提案している。又 Johnson の方法で得られたパラメーターから、原子の一体ポテンシャルを計算する試みも、Zucker and Schulz (1982) によって行われている。今後、格子振動の理論と温度因子を結びつける試み、一体ポテンシャルから二体ポテンシャルへの拡張などの理論的研究も行われるであろう。いずれにせよ、回折強度測定の精度向上に伴ない、非調和熱振動解析によって、結晶中の原子の動的挙動に関する、重要な情報が得られる様になりつつある事は確かである。従って、今後、高温X線構造解析が、鉱物学、結晶学、材料科学の諸分野に於て、重要な位置を占める事が期待される。特に、イオン結晶を研究対象にする事の多い鉱物学に於ては、非調和熱振動解析の重要性は、増す事はあっても、減ずる事はないであろう。

文 献

- Bachmann, R., Kreuer, K. D., Rabenau, A. and Schulz, H. (1982): Relationship between crystal structure and conductivity in CuTeBr . *Acta Cryst.* **B 38**, 2361—2364.
 Cooper, M. J. (1970 a): An analysis of recent single crystal X-ray diffraction measurements on calcium fluoride. *Acta Cryst.* **A 26**, 208—214.

- Cooper, M. J. (1970 b): Anharmonic thermal vibrations in Mg_2Si . *Acta Cryst.* **A 26**, 292—293.
- Cooper, M. J. and Rouse, K. D. (1971): A neutron diffraction study of SrF_2 and CaF_2 . *Acta Cryst.* **A 27**, 622—628.
- Cooper, M. J. and Rouse, K. D. (1973): A neutron diffraction study of KCl . *Acta Cryst.* **A 29**, 514—520.
- Cooper, M. J. and Rouse, K. D. (1976): A neutron diffraction study of KCl . A correction. *Acta Cryst.* **A 32**, 171.
- Cooper, M. J., Rouse, K. D. and Fuess, H. (1973): A neutron diffraction study of ZnS and ZnTe . *Acta Cryst.* **A 29**, 49—56.
- Cooper, M. J., Rouse, K. D. and Willis, B. T. M. (1968): Neutron diffraction studies of anharmonic temperature factors in BaF_2 . *Acta Cryst.* **A 24**, 484—493.
- Coppens, P. (1978): Thermal smearing in chemical bondings, in *Electron and magnetization densities in molecules and crystals*, (Ed) P. Becker, New York: Plenum Press, 521—543.
- Dawson, B., Hurley, A. C. and Maslen, V. W. (1967): Anharmonic vibration in fluorite structures. *Proc. Roy. Soc.* **A 298**, 289—306. (1967).
- Dawson, B. and Willis, B. T. M. (1967): Anharmonic vibration and forbidden reflexions in silicon and germanium. *Proc. Roy. Soc.* **A 298**, 307—315.
- Harada, J., Suzuki, H. and Hoshino, S. (1976): Neutron scattering study of lattice dynamics in CuBr . II. Anharmonic effect on Debye-Waller factor. *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 1707—1715.
- Hoshino, S., Sakuma, T. and Fujii, Y. (1977): Distribution and anharmonic thermal vibration of cations in $\alpha\text{-AgI}$. *Solid State Comm.* **22**, 763—765.
- Hutton, J., Nelms, R. J., Meyer, G. M. and Eiriksson, V. R. (1979): High resolution studies of cubic perovskites by elastic neutron diffraction: CsPbCl_3 . *J. Phys. C*, **12**, 5393—5410.
- Ishizawa, N., Miyata, T., Minato, I., Marumo, F. and Iwai, S. (1980): A structural investigation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 2170 K. *Acta Cryst.* **B 36**, 228—230.
- Johnson, C. K. (1969): Addition of higher cumulants to the crystallographic structure-factor equation: A generalized treatment for thermal-motion effects. *Acta Cryst.* **A 25**, 187—194.
- Keating, D., Nunes, B., Batterman, J. and Hastings, J. (1971): Anharmonicity and the temperature dependence of the forbidden (222) reflection in silicon. *Phys. Rev. Letters*, **27**, 320—323.
- Kontio, A. and Steven, E. C. (1982): Determination of the one-particle potential for an atom with highly anharmonic thermal motion. *Acta Cryst.* **A 38**, 623—629.
- Kurki-Suonio, K., Merisalo, M. and Peltonen, H. (1979): Site-symmetrized Fourier invariant treatment of anharmonic temperature factors. *Physica Scripta*, **19**, 57—63.
- Mair, S. L. and Barnea, Z. (1971): Neutron diffraction study of anharmonic vibrational effects in strontium fluoride. *Phys. Lett.* **35 A**, 286—287.
- Mair, S. L., Barnea, Z., Cooper, M. J. and Rouse, K. D. (1974): A neutron diffraction study of anharmonic temperature factors in SrF_2 . *Acta Cryst.* **A 30**, 806—813.
- Matsubara, T. (1975 a): Note on anharmonic vibration of atom in diamond, zincblende and fluorite structures. *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1210—1211.
- Matsubara, T. (1975 b): Note on phase transition in CuI . *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1076—1079.
- Miyake, S. and Hoshino, S. (1952): Temperature characteristic of X-ray intensity reflexion from crystals having zincblende and Wurtzite-type structures. *Rev. Mod. Phys.* **30**, 172

—174.

- Miyake, S., Hoshino, S. and Takenaka, T. (1952): On the phase transition in cuprous iodide. *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 19—24.
- Moss, B., McMullan, R. K. and Koetzle, T. F. (1980): Temperature dependence of thermal vibrations in cubic ZnS: A comparison of anharmonic models. *J. Chem. Phys.* **73**, 495—508.
- Oishi, Y. and Kingery, W. D. (1960): Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide. *J. Chem. Phys.* **33**, 480—486.
- Prager, P. R. and Harvey, G. G. (1975): Neutron diffraction study of anharmonic thermal vibration in AuGa_2 . *Acta Cryst.* **A 31**, 780—783.
- Roberto, J. B. and Batterman, B. W. (1970): Anharmonicity and the temperature dependence of the forbidden (222) reflection in silicon. *Phys. Rev. B*, **2**, 3220—3226.
- Rouse, K. D., Willis, B. T. M. and Pryor, A. W. (1968): Anharmonic contributions to the Debye-Waller factors of UO_2 . *Acta Cryst.* **B 24**, 117—122.
- Sakata, M. and Harada, J. (1980): Temperature factor and anharmonic thermal vibrations. *J. Cryst. Soc. Jpn.* **22**, 387—405.
- Sakata, M., Harada, J., Cooper, M. J. and Rouse, K. D. (1980): A neutron diffraction study of anharmonic thermal vibration in cubic CsPbX_3 . *Acta Cryst.* **A 36**, 7—15.
- Sakata, M., Hoshino, S. and Harada, J. (1974): Neutron diffraction study of asymmetric anharmonic vibration of the copper atom in cuprous chloride. *Acta Cryst.* **A 30**, 655—661.
- Sakuma, T. and Hoshino, S. (1980): Anharmonic thermal vibration of cations in $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1036.
- Scheringer, C. (1977): On the interpretation of anisotropic temperature factors. III. Anharmonic motions. *Acta Cryst.* **A 33**, 879—884.
- Schulz, H., Parenthaler, E. and Zucker, U. H. (1982): Anharmonic thermal vibrations and atomic potentials in lead fluoride ($\beta\text{-PbF}_2$) as a function of temperature. *Acta Cryst.* **A 38**, 729—733.
- Steven, E. D. and Coppens P. (1976): Refinement of metal d-orbital occupancies from X-ray diffraction data. *Acta Cryst.* **A 32**, 915—917.
- Strock, H. B. and Batterman, B. W. (1972): X-ray study of anharmonic vibrations in calcium fluoride. *Phys. Rev. B*, **135**, 2337—2343.
- Tanaka, K., Konishi, M. and Marumo, F. (1979): Electron-density distribution in crystals of KCuF_3 with Jahn-Teller distortion. *Acta Cryst.* **B 35**, 1303—1308.
- Tanaka, K., Konishi, M. and Marumo, F. (1980): Electron-density distribution in crystals of KCuF_3 with Jahn-Teller distortion: errata. *Acta Cryst.* **B 36**, 1264.
- Tanaka, K. and Marumo, F. (1982): Electron-density distribution and anharmonic vibration in crystals of potassium trifluorocuprate (II). *Acta Cryst.* **B 38**, 1422—1427.
- Tanaka, K. and Marumo, F. (1983): Willis formalism of anharmonic vibration for a general potential and its application in least-squares method. *Acta Cryst.* **A 39**: accepted.
- Tanaka, K. and Marumo, F. (1983): to be published.
- Tanaka, M., Shiozaki, Y. and Sawaguchi, E. (1979): Potential functions of ions in cubic BaTiO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1588—1594.
- Whiteley, B., Moss G. and Barnea Z. (1978): Generalized temperature factor formulation with application to cadmium selenide and other Wurtzite. *Acta Cryst.* **A 34**, 130—136.
- Willis, B. T. M. (1969): Lattice vibrations and the accurate determination of structure factors

田中 清明, 丸茂 文幸

- for the elastic scattering of X-rays and neutrons. *Acta Cryst. A* **25**, 277—300.
- Zucker, U. D. and Schulz, H. (1982): Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. A comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations. *Acta Cryst. A* **38**, 563—568.
- Zucker, U. D. and Schulz, H. (1982): Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. Anharmonic thermal vibrations and effective atomic potentials in the fast ionic conductor lithium nitride (Li_3N). *Acta Cryst. A* **38**, 568—576.

(昭和57年11月30日 受理)