電子密度分布研究におけるいくつかの問題

大 柿 真 毅*

Some Analytical Problems on Electron-Density Distribution Study

Masataka OHGAKI*

Abstract: Recent X-ray diffraction analysis on electron-density distribution has achieved a remarkable development, and structure refinement has been required to correct several factors such as extinction correction, thermal diffuse scattering, anharmonic thermal vibration. There were another problems on treatment of deformed distributions of 3d electron in transition-metal compounds. In this paper, three analytical factors to obtain accurate electron-density distributions, 3d electron-density distribution, anharmonic thermal vibration and extinction correction, were reviewed.

1. はじめに

鉱物の多くは数種の元素から成り、様々な構造や形態をとる。これら鉱物のもつ物性や構造に関する知見を得る手段として、X線回折法は重要な位置を占める。現在、X線回折法は結晶中の電子分布を実験的に求めることが可能になり、結合電子や熱振動に関する詳細な情報を得ることができるようになった。

遷移金属化合物単結晶の回折X線強度を測定して得られるD合成図上に、d電子による電子密度の歪みが実験的に観測されたのは20年程前である^{1),2)}。これまでd電子による変形電子密度分布を分離した例の多くは高対称の結晶であり、しかも実際のd電子の波動関数に対応させた例は多くない。d電子密度の異方的な分布を定量的に観察できれば、結晶中の電子の波動関数を正確に決めることができるだけでなく、磁性その他の物性の解明に寄与することが期待される。

一方、化学結合を形成する原子の電子分布を実験的に求める場合、正確な原子パラメータが必要になる。X線回折によって得られる原子座標は、電子分布の重心であり原子の熱振動の非調和性による影響を受ける。熱振動の非調和性は物質固有のものであり、大部分の物質については室温での効果は小さいが、原子の周りの詳細な

電子分布を取り扱う場合は重要な問題となる。

また、X線回折法による結晶構造解析では、一般に積分反射強度から結晶構造因子求めるため、消衰効果の補正が問題となる。消衰効果は結晶の完全性によるものであり、使用する線源や回折強度によりその大きさは異なる。通常のMoK α 線を用いた実験では、強い反射の強度は消衰効果によって運動学的理論による計算値の約半分に減少することもあり、この効果は無視できない。

ここでは以上のような精密構造解析上の問題を検討した例として、NiTiO₃、LiNbO₃、LiTaO₃、FeTiO₃単結晶を用いて検討した3d電子密度分布の異方性、非調和熱振動および消衰効果に関する構造解析例を紹介する。

2. X線回折法を用いた精密構造解析の諸因子

通常の結晶構造解析は結晶中の原子の配列を求めることであるが、精密構造解析では結晶中の電子密度分布を求め、そこから結晶の持つ物理・化学的性質を明らかにすることを目的とする。ここではその過程における3つの問題についてとりあげる。

2.1 3d電子による電子密度分布の歪みに対する解析法

遷移金属原子の3d電子密度分布の異方性についての研究は正八面体、正四面体の各配位子場について行われ、3d軌道の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良く一致する結果が得られている。同時に結合電子による電子密度の異方的な分布を定量的に取り扱う試みも行われるようになった。その方法としては現在二通りの方法が用える。一つは結晶中の原子の周

1993年3月1日受理

* 東京医科歯科大学医用器材研究所

Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University 2-3-10, Surugadai, Kanda, Chiyodaku, Tokyo 101

りの電子密度分布を自由空間にある電子状態の球体称な部分と結合電子による歪みの部分に分け、歪みの電子密度を球面調和関数で展開して係数を最小二乗法のパラメータとして求める方法で、多極展開法と呼ばれる³⁾。この方法は原子の点群のみを考慮するだけで解析が可能であり、電子密度分布に直接関係した物性を求めるのに有利であるが、得られた結果は電子状態に直接結びつくとは限らず、波動関数への対応付けが難しい。

異方的な電子密度分布を定量的に取り扱うもう一つの方法は、原子の周りの異方性を示す電子状態を考え、そのモデルに従った原子散乱因子を用いて構造の精密化を行い、残差電子密度分布の大きさを調べる方法である。3d 電子を持つ遷移金属原子を含む化合物の場合、遷移金属原子の電子密度 $\rho(r)_{\text{atom}}$ を内殻 (Ar 殻) の電子密度 $\rho(r)_{\text{spherical}}$ と外殻 (3d 軌道) の電子密度 $\rho(r)_{\text{aspherical}}$ とに分けると

$$\rho(r)_{\text{atom}} = \rho(r)_{\text{spherical}} + \rho(r)_{\text{aspherical}} \quad (1)$$

となる。従って原子散乱因子は

$$\begin{aligned} f(s)_{\text{atom}} &= f(s)_{\text{spherical}} + f(s)_{\text{aspherical}} \\ &= f(s)_{\text{Ar core}} + f(s)_{3d} \end{aligned} \quad (2)$$

と表すことができる。この $f(s)_{3d}$ が外殻の結合電子による散乱因子で、非球対称散乱因子と呼ばれる。量子数 lm に対応する原子軌道関数を $\psi_{lm}(r) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (ここで $R(r)$ は動径関数、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球関数、 r, θ, φ は r の極座標) と表すと、原子軌道関数全体は φ_{lm} の一次結合で表され、また $f(s)_{3d}$ は次の様に f_{ij} の一次結合で表される⁴⁾。

$$f_{ij}(s) \equiv f_{l_i m_i, l_j m_j}(s) = \int \psi_{l_i m_i}^* \psi_{l_j m_j} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau \quad (3)$$

この式を用いて、結合電子と考えられる電子軌道の波動関数から各軌道別の散乱因子を求め、その軌道散乱因子を用いて結晶構造因子を計算することができる。この方法は非球対称散乱因子法 (ASF 法) と呼ばれる⁵⁾、適用するには外殻結合電子軌道の波動関数が既知であるか、または少数のパラメータを含む形で表されていることが必要である。ASF 法は主に高対称の結晶について行われ⁶⁾⁻⁹⁾、その結果は実測値と良い一致を示している。ASF 法の利点は結合電子と波動関数との対応が明確であり、精密な測定により各軌道を占有する電子数が確実に決められることである。低対称の結晶でも近い結晶場を仮定し、そこからの歪みを検討するという解析が可能である。しかし、定量的な議論を行うには、本来の結晶場に応じた波動関数を求めることが必要である。

2.2 原子の非調和熱振動に対する解析法

X 線および中性子線回折による解析のために、原子

の非調和熱振動に対する理論的な考察を行ったのは Dawson ら¹⁰⁾ である。Willis らは原子の有効一体ポテンシャル中に非調和項を導入し¹¹⁾、さらに非調和熱振動に対する解析法を完成させた¹²⁾。また独立にいくつかの方法が考え出され、現在では、Willis の方法、Johnson の方法¹³⁾、Kurki-Suonio の方法¹⁴⁾ および Matsubara の方法¹⁵⁾ の方法が用いられている。これらの方法は、各文献に解説されている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。

本研究では Tanaka らが一般化した Willis の方法を用いて解析を行った¹⁹⁾。Willis は原子 j が一体ポテンシャル場 V_j で独立な振動を行なっているとみなす Einstein モデルを考え、Debye-Waller 因子の時間平均を統計的に扱った。

$$T_j(s) = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-V_j(u_j)/k_B T] \exp(i \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}) du_1 du_2 du_3}{\iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-V_j(u_j)/k_B T] du_1 du_2 du_3} \quad (4)$$

ここで k_B は、Boltzmann 定数である。Willis は、原子の熱振動による変位ベクトル u_j を用い、非調和項によるポテンシャルが $k_B T$ に比べて十分小さいと仮定して、一体ポテンシャル $V_j(u_j)$ の 4 次の項まで Taylor 展開し、立方対称場での $V_j(u_j)$ を得た。Tanaka らは、任意の結晶場に対する $V_j(u_j)$ を求めるために熱振動の調和項から得られた熱振動楕円体の主軸方向に直交座標系をとることによって $T_j(s)$ を求めた。このときの $V_j(u)$ は 2 次、3 次および 4 次のポテンシャル項の係数 b_i, c_{ijk}, q_{ijkl} と変位ベクトル u_j の成分を用いて

$$\begin{aligned} V_j(u_j) &= V_0 + \frac{1}{2} \sum_i b_i u_i^2 + \sum_{i,j} c_{ij} u_i u_j^2 + c_{123} u_1 u_2 u_3 \\ &\quad + \sum_{i,j} q_{ij} u_i^2 u_j^2 + \sum_{i \neq j} q_{ijj} u_i^3 u_j \\ &\quad + \sum_i q_{iijk} u_i^2 u_j u_k + (\text{higher terms}) \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで Σ' は i, j, k が相異なり、かつ $j < k$ という条件下で i について和をとることを意味する。 c_{ijk}, q_{ijkl} は、最小二乗法プログラム中のパラメータとして他のパラメータと同時に精密化できる。

2.3 消衰効果に対する補正

X 線回折法を用いた結晶構造解析の手続きは、運動学的回折理論に基いている。回折強度は多重回折することによって、その効果を無視した運動学的回折理論値よりも弱くなってしまうため、この効果に対する補正を施さねばならない。消衰効果の存在は Darwin によって指摘され、Hamilton, Zachariasen, Coppens, Becker らによって発展された²⁰⁾⁻²⁵⁾。Zachariasen は、結晶のモザイク

Fig. 1 Schematic representation of polar coordinates (a) and positions of arranged ions (b).

の角度分布の分散がモザイクの大きさに比べて圧倒的に小さい場合と大きい場合の両極端を考え、それぞれ TYPE-I および TYPE-II とした。Becker and Cop-pens により与えられた消衰効果に対する補正法は、TYPE-I および TYPE-II の両方のモデルについての補正が可能である。一方、Kato らは結晶内に乱れを含む場合の動力学回折理論から検討し、結晶格子に乱れが多く、入射波と回折波の干渉が少ない場合には Zachariasen らの補正式が導かれることを示し、その適用できる制限を明らかにした^{26), 27)}。消衰効果に対する補正法としては Becker らの方法が広く用いられており、得られた補正結果は Kato らの方法と大差ないことが示されている²⁸⁾。

消衰効果による回折強度減衰の大きさを強度測定段階で見積ることは困難であるため、単結晶による X 線回折積分強度から結晶中の精密な電子密度分布を求めようとする際には、この消衰効果が大きな障害となる。一般に、積分反射強度に対する消衰効果の影響は低角の強い反射ほど大きくなり、また用いる X 線の波長が短いほど小さくなるのが解っている。

3. NiTiO₃ 結晶を用いた電子密度分布解析

3.1 NiTiO₃ 中の Ni²⁺ イオンの 3d 電子に対する非球対称原子散乱因子

酸化物磁性体のひとつである NiTiO₃ はイルメナイト (FeTiO₃) 構造 (空間群 R $\bar{3}$) をもつ。イルメナイト構造 (ABO₃; A²⁺, B⁴⁺ は金属イオン) では O²⁻ が六方稠密配列をしており、この酸素八面体間隙の 3 分の 2 を A²⁺

と B⁴⁺ が同じ割合で占有している。また A²⁺ と B⁴⁺ が静電的に反発しているため A²⁺, B⁴⁺ の位置は、六方稠密構造の理想位置から 3 回軸に沿って空席の方にわずかにずれている。

NiTiO₃ 結晶中、d 電子をもつ Ni²⁺ の位置の席対称は 3(C₃) である。真の席対称に基く Ni²⁺ の周りの 3d 波動関数の計算は、Ni²⁺ の周りの八面体を構成する 6 個の O²⁻ の位置に -2 の点電荷を、3 回軸上の最近接の Ti⁴⁺ の位置に +4 の点電荷を、さらに酸素八面体の稜を共有して隣接する 3 個の Ni²⁺ の位置に +2 の点電荷をそれぞれ置いた結晶場を仮定して行なった。Fig. 1 (a) に示す極座標中 Ni²⁺ の位置を原点にとり、z 軸を 3 回軸方向に、x 軸は Ni-O-Ti 結合面上の 3 回軸に垂直な方向にとった。点電荷の位置を z 軸方向から見た様子を Fig. 1 (b) に示す。ここで Ti⁴⁺ は 3 回軸上原点の上方に位置する。

これらの点電荷を仮定して d 軌道のエネルギー準位を概算したところ、次の 3 つのエネルギー固有値が求められた

$$\epsilon_1 = 7.177 \quad (\text{二重縮重: } e(e_g) \text{ 軌道}) \quad (6a)$$

$$\epsilon_2 = -4.270 \quad (\text{二重縮重: } e(t_{2g}) \text{ 軌道}) \quad (6b)$$

$$\epsilon_3 = -5.815 \quad (a \text{ 軌道}) \quad (6c)$$

また、それぞれの固有値に対して合計 5 つの波動関数が得られた。

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

$$e(t_{2g}) : \begin{cases} 0.8249\psi_{322} + (0.5634 - 0.04014i)\psi_{32-1} \\ 0.8249\psi_{32-2} - (0.5638 + 0.04014i)\psi_{321} \end{cases} \quad (7b)$$

$$e(e_g) : \begin{cases} 0.5653\psi_{322} - (0.8224 - 0.05858i)\psi_{32-1} \\ 0.5653\psi_{32-2} - (0.8228 + 0.05858i)\psi_{321} \end{cases} \quad (7c)$$

ここでそれぞれの記号は、立方対称場における3重に縮重した t_{2g} 状態が、 C_3 結晶場中において2重縮重の $e(t_{2g})$ と a に分裂した状態を示し、また立方対称場において2重に縮重した e_g が C_3 結晶場でもつ固有エネルギーに相当する状態を $e(e_g)$ で表す。各波動関数に対して(3)式を用いることによって NiTiO_3 の実際の結晶場での非球対称散乱因子 f を求めることができる。水素様原子の波動関数 ψ_{32m} を d_m と書き表すと、

$$f_a = \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7} (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle + \frac{9}{28} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle \quad (8a)$$

$$f_e(t_{2g}) = \langle j_0 \rangle + 0.3720 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle - 0.0320 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle + (3.4883 \cos 3\varphi - 0.2483 \sin 3\varphi) \times \sin^3 \theta \cos \theta \langle j_4 \rangle \quad (8b)$$

$$f_e(e_g) = \langle j_0 \rangle - 0.0148 (3 \cos^2 \theta - 1) \langle j_2 \rangle - 0.1287 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \langle j_4 \rangle - (3.4883 \cos 3\varphi - 0.2483 \sin 3\varphi) \sin^3 \theta \times \cos \theta \langle j_4 \rangle \quad (8c)$$

これらの式が、 NiTiO_3 結晶中の C_3 結晶場における Ni^{2+} イオンのd電子に対する非球対称軌道散乱因子である。

3.2 NiTiO_3 結晶中の電子密度分布

回折強度の測定には、 NiTiO_3 ²⁹⁾を直径約0.146 mmの球形に整形した結晶を用いた。四軸型X線回折計において $\text{MoK}\alpha$ 線で 2θ が 145° 以下の $1/4$ 空間の範囲にある反射の回折強度を測定した。回折強度データに L_p 因子および吸収効果に対する補正を行った。測定反射1750個のうち、 $|F| \leq 3\sigma(|F|)$ の弱い反射は除去し、計算に用いた反射は1460個、独立な反射は1235個であった。最小二乗法による構造精密化は、Beckerら²³⁾⁻²⁵⁾による異方性消衰効果補正の機能を持ち、Tanakaら¹⁹⁾の方法により、非調和熱振動パラメータの精密化を行なえるようにしたプログラムを用いて行った。

まず、球対称原子散乱因子を用い、 Ni^{2+} が3d電子8個を持っており、5個の3d軌道にそれぞれ8/5個ずつ電子が入っているモデルで精密化を行った。消衰効果補正に対しては、TYPE-IIの方がTYPE-Iに比べ構造因子の観測値と計算値のよい一致が認められたため、TYPE-IIの異方性消衰効果をより確からしい近似として採用した。 Ni^{2+} と Ti^{4+} が一部入れ替わっている場合

を考え、モデル $(\text{Ni}_i\text{Ti}_j)(\text{Ti}_k\text{Ni}_l)\text{O}_{q+r+2(r+u)}$ を仮定して最小二乗法による構造精密化を行った。その結果、信頼度因子 $R(\Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|)$ および $R_w(\{(|F_o|-|F_c|)^2/|F_o|^2\}^{1/2})$ の値はそれぞれ0.0192, 0.0211となり、 q, r, u, v として各々0.96(1), 0.04(1), 0.95(1), 0.04(1)を得た。Fig. 2に、得られたD合成図を示す。Fig. 2(a)は Ni^{2+} から約0.14Å離れた3回軸に垂直な二つの断面の残差電子密度の様子であり、Fig. 2(b)は3回軸を含む Ni^{2+} , Ti^{4+} および NiO_6 , TiO_6 八面体の共有面上にある O^{2-} を含む断面である。 Ni^{2+} の周りには、大きな6個の負と8個の正のピークからなる異方的な残差電子密度分布が観測された。正の8個のピークは全て配位子を避ける方向に存在している。これらは、八面体配位子場における3d電子によるものと考えられる。

そこで、3.1で述べた真の席対称 C_3 の結晶場から導いた各軌道散乱因子を用いてさらに構造精密化を行った。その結果 R および R_w 因子はそれぞれ0.0176, 0.0201に下がり、 $a, e(t_{2g}), e(e_g)$ の各軌道の電子数はそれぞれ1.84(9), 4.00(10), 2.16(7)となった。従って各軌道1軌道当りの電子数は多い方から順に $e(t_{2g}), a, e(e_g)$ であることが明らかになった。このときのFig. 2と同じ断面のD合成図をFig. 3に示す。 Ni^{2+} の周りに見られた残差電子密度は明らかに小さくなり、これらが3d電子による結合電子密度分布であることが裏付けられた。

得られた各軌道1軌道当りの電子数は、固有値を計算して得たエネルギー単位から予想される電子数と良く一致しているが、実際には a 軌道と、 $e(t_{2g})$ 軌道で逆転している。同じ構造の FeTiO_3 , CoTiO_3 についても同様の解析が行われており^{30), 31)}、その結果得られた各d軌道の電子数を比較してTable 1に示す。 CoTiO_3 でもd軌道を占める1軌道当りの電子の数は $e(t_{2g}), a, e(e_g)$ の順に少なくなっており、実際にはX線データから得られたように低い方から $e(t_{2g}), a, e(e_g)$ の順になっていると考えられる。 a 軌道と $e(t_{2g})$ 軌道ではエネルギー差が小さく、粗い結晶場を仮定した近似計算では単位が逆転したのと考えられる。

4. LiTaO_3 および LiNbO_3 結晶を用いた電子密度分布解析

LiNbO_3 および LiTaO_3 は強誘電体結晶として良く知られた物質であり、テレビ・ビデオなどの中間周波数フィルタや光スイッチ、SAW(表面弾性波)部品など、電気光学効果を利用した光学材料として広く実用化されている。また、 LiNbO_3 および LiTaO_3 は相転移点 T_c が高く、高温用の圧電材料としても注目されている。

Fig. 2 The section of the difference Fourier maps after refinement with spherical scattering factors. Contours are at intervals of $0.20 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Negative and zero contours are in broken and dash-dotted lines, respectively.

Fig. 3 The section of the difference Fourier maps after refinement with aspherical scattering factors assuming the $3(C_3)$ crystal field.

LiNbO_3 および LiTaO_3 結晶の構造に関しては多くの報告があるが^{(32)–(36)}, 電子密度分布に関して詳細に調べた例は殆どない。

X 線回折強度の測定は, LiNbO_3 , LiTaO_3 結晶のいずれも同じ方法により行った。四軸型 X 線回折計により得られた強度データに, L_p 因子及び吸収効果に対する補正を施した後, 構造の精密化を行った。

LiTaO_3 結晶を用いて通常の構造精密化を行った結果, R および R_w の値は 0.0125 , 0.0149 となった。この時点での Li^+ および Ta^{5+} を通り, O^{2-} 近傍を通る $(01\bar{1}0)$ に平行な面における D 合成図を Fig. 4(a) に示す。D 合成図上, Ta^{5+} の周りの大きな差電子密度分布は Ta^{5+} 位置を中心に対称的に分布している。そのため Ta^{5+} に熱振動の非調和性が存在する可能性を考慮して, さらに構造の精密化を行った。非調和熱振動の解析に対しては 2.2 で述べた方法を用いて行なった。 LiTaO_3 結晶中の Ta^{5+} 位置の席対称は 3 であり, 4 次の非調和項までを考慮した熱振動ポテンシャル $V(u_j)$ は次のように表される。

Fig. 4 The section of the difference Fourier maps of LiTaO_3 parallel to $(01\bar{1}0)$ and containing Li^+ and Ta^{5+} ions after the conventional structure refinement (a), and after the refinement with anharmonic potential parameters (b). Contours are at intervals of $0.50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

$$\begin{aligned}
 V(u) = & V_0 + \frac{1}{2} [b_1(u_1^2 + u_2^2) + b_3 u_3^2] \\
 & + c_{111}(u_1^3 - 3u_1 u_2^2) + c_{222}(u_2^3 - 3u_1^2 u_2) \\
 & + c_{333} u_3^3 + c_{311}(u_1^2 u_3 - u_2^2 u_3) \\
 & + q_{1111}(u_1^4 + u_1^2 u_2^2 + u_2^4) + q_{3333} u_3^4 \\
 & + q_{1133}(u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2) \\
 & + q_{1131}(u_1^3 u_3 - 3u_1 u_2^2 u_3) \\
 & + q_{2233}(u_2^3 u_3 - 3u_1^2 u_2 u_3) \quad (9)
 \end{aligned}$$

u_1, u_2 および u_3 は原子の熱振動による平衡位置からの変位 u_j の直交座標成分である。ここで u_3 は Ta^{5+} を通る 3 回軸方向, u_1 は $\text{Li}-\text{O}-\text{Ta}$ 結合を含む面上の 3 回軸に垂直な方向, さらに u_2 は u_1 と u_3 に垂直な方向にとった。 Li^+ および O^{2-} については, Ta^{5+} に比べ原子散乱因子が小さく熱振動の非調和性を考慮できる程の精度がないため非調和性を無視した。精密化の結果, R および R_w の値はそれぞれ 0.0110 および 0.0139 に下がった。ここで得られた D 合成図を Fig. 4(b) に示す。通常の構造精密化後の D 合成図上に見られた Ta^{5+} の周りの残差電子密度分布は著しく減少し, これらの残差電子密度分布が熱振動の非調和性によるものであることが明らかになった。

LiNbO_3 結晶についても同様に構造精密化を行った結果, 信頼度因子 R および R_w の値はそれぞれ通常の精密化後の 0.0158 および 0.0195 から, 非調和熱振動を考慮した精密化後の 0.0147 および 0.0186 に下がった。 Nb^{5+}

Fig. 5 The section of the difference Fourier maps of LiNbO_3 parallel to $(01\bar{1}0)$ and containing Li^+ and Nb^{5+} ions after the conventional structure refinement (a), and after the refinement with anharmonic potential parameters (b). Contours are at intervals of $0.50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

に熱振動の非調和性を考慮する前後の D 合成図を Fig. 5(a), (b) に示す。 Fig. 5(a) の D 合成図上, Nb^{5+} の周りには正の残差電子密度分布が存在し, さらにその外側には負の残差電子密度分布が観測される。この様子は LiTaO_3 の通常の精密化後の Ta^{5+} の周りに見られた特徴とは著しく異なっている。しかし, Nb^{5+} に熱振動の非調和性を考慮した精密化の結果, Nb^{5+} の周りに見られた残差電子密度は著しく減少した。

非調和熱振動解析前後での各原子座標を比較してみると, LiTaO_3 , LiNbO_3 結晶いずれの場合も Ta, Nb 原子の位置が z 軸(3 回軸)方向にシフトしていることが明らかになった。例えば LiNbO_3 結晶の場合, 精密化された原子座標の値は

非調和熱振動解析前			
(x	y	z	)
Nb^{5+} (0	0	0.5	)
Li^+ (0	0	0.2801(3)	)
O^{2-} (0.3236(2), 0.0382(2), 0.3963(1)			)
非調和熱振動解析後			
(x	y	z	)
Nb^{5+} (0	0	0.5	)
Li^+ (0	0	0.2750(4)	)
O^{2-} (0.3234(2), 0.0381(2), 0.3915(3)			)

であり, O^{2-} で $0.0048(-0.067 \text{ \AA})$, Li^+ で $0.0049(-0.070 \text{ \AA})$ と, 同じ方向にはほぼ同じ距離 c 軸に沿ってシフトし

Table 1 Electron populations on 3d orbitals of Fe^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} in ilmenite-type crystals.

	Fe^{2+} (FeTiO_3)	Co^{2+} (CoTiO_3)	Ni^{2+} (NiTiO_3)
$e(e_g)$	2.36(3)	2.01(9)	2.16(7)
$e(t_{2g})$	2.33(4)	3.53(8)	4.00(10)
a	1.31(3)	1.46(8)	1.84(9)

ている。空間群 $R\bar{3}c$ の構造の場合、構造精密化の段階で z 軸の原点は任意に選べるため、 Nb^{5+} の位置を原点として解析を行った。従って、 c 軸方向への原子の動きは相対的なものであり、 Nb^{5+} が反対方向に動いたと考えても差し支えない。 LiTaO_3 結晶の場合も非調和熱振動解析後で Ta^{5+} の位置は $0.066 \text{ \AA}$ だけ c 軸に沿ってにシフトした。これらの結晶の場合、 Nb^{5+} および Ta^{5+} が大きな熱振動の非調和性を持っているため、熱振動の非調和性の精密化の前後で原子座標値が有意に異なることが明らかになった。非調和熱振動解析前後における原子位置のシフトに関して検討した報告もある³⁷⁾が、このような結晶の場合、原子位置パラメータを与える構造精密化の計算については、今後も慎重に検討する必要がある。

Table 2 に非調和熱振動解析によって得られた各非調和熱振動パラメータの値を、 LiTaO_3 と LiNbO_3 について比較して示す。いずれの結晶の場合も、非調和熱振動パラメータの値は大きく、標準偏差の3倍以上の有意な値を持つパラメータは、 c_{311} , c_{333} , q_{1111} , q_{1133} および q_{3333} の五つである。室温付近に相転移点を持たない物質では、室温での非調和熱振動は一般に小さく、室温での回折強度測定データを用いて非調和熱振動パラメータを求めても、有意な非調和熱振動パラメータの数は少ない。しかし、 LiTaO_3 と LiNbO_3 結晶の場合、有意な位置を占める非調和熱振動パラメータが等しく、このことは両結晶が物性的に似た性質を持っていることに関係すると考えられる。一方、残差電子密度分布の様子は両者で異なり、非調和熱振動の性格には違いが存在すると思われる。

解析の結果、 LiTaO_3 結晶の場合の方が LiNbO_3 結晶に比べ非調和熱振動が著しく、特に3回軸方向への非調和性が大きいことが解った。 LiTaO_3 結晶の $R\bar{3}c$ から $R\bar{3}c$ への相転移温度 (T_c) が約 660°C であるのに対し、 LiNbO_3 結晶では T_c が約 1210°C である。測定を行なっ

Table 2 Harmonic ($10^{-19} \text{ J \AA}^{-2}$), third order anharmonic ($10^{-19} \text{ J \AA}^{-3}$) and fourth order anharmonic ($10^{-19} \text{ J \AA}^{-4}$) potential parameters for Ta (LiTaO_3) and Nb (LiNbO_3) atom, with e.s.d.'s in parentheses. Thermal parameter U_{ii} is related to b_i as $U_{ii} = k_B T / b_i$, where k_B is the Boltzmann constant and T is temperature (K).

LiTaO_3				
b_1 8.313(6)	b_3 11.47(9)			
c_{111} 9.9(125)	c_{222} -16.2(68)	c_{311} 11.5(38)	c_{333} -111.7(199)	
q_{1111} -43.5(89)	q_{1133} 402.6(791)	q_{3333} -573.0(1642)	q_{1131} 14.0(2841)	q_{2223} 516.5(2863)
LiNbO_3				
b_1 7.09(9)	b_3 8.71(8)			
c_{111} 1.8(6)	c_{222} 0.04(162)	c_{311} 38.2(19)	c_{333} 17.3(44)	
q_{1111} 82.4(69)	q_{1133} -519.7(547)	q_{3333} 83.1(145)	q_{1131} 73.0(187)	q_{2223} -6.7(203)

た室温は、 LiTaO_3 結晶の場合の方が相転移温度 T_c に近く、そのため LiNbO_3 結晶に比べ LiTaO_3 結晶の方が熱振動の非調和性がより顕著に現れるものと考えられる。

5. FeTiO_3 結晶を用いた消衰効果に関する研究

消衰効果は結晶が小さければ小さい程、また用いる X 線の波長が短ければ短いほど、小さくなることが知られている。ここでは短波長の X 線を用いることで消衰効果の影響を少なくするために、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (PF) の BL-14 A に設置されている四軸型回折計により回折強度データの収集を行なった。BL-14 A は、wiggler 挿入型光源であり、短波長側に大きい強度をもつ SR が放射されるため、短波長 X 線を用いた実験が可能である。回折強度の測定は波長約 $0.35 \text{ \AA}$ および $0.42 \text{ \AA}$ の2つの X 線について行なった。また、封入管による X 線源 AgK α および MoK α 線を用いた測定も行い、消衰効果の波長依存性について調べた。

回折強度の測定には、 FeTiO_3 結晶²⁹⁾を用いた。まず、白色 X 線である SR から Si(333)2 結晶モノクロメータを用いて波長 $0.35 \text{ \AA}$ のビームを取り出した。測定は 2θ が 43° 以内の独立な空間について行なったが、消衰効果

Table 3 Experimental conditions in the intensity measurements with Synchrotron radiations.

	I	II
wavelength (Å)	0.34965 (5)	0.41996 (14)
number of 2θ values used for wavelength determination	61	51
the range of the 2θ values for wavelength determination	$28^\circ < 2\theta < 47^\circ$	$38^\circ < 2\theta < 51^\circ$
crystal size (mm)	0.145	0.145
collimator (mm ϕ)	1	0.5
scan mode	ω -scan	ω -scan
scan width ($^\circ$)	0.5	0.5
scan speed ($^\circ$ /min in ω)	2	8
$2\theta_{max}$ ($^\circ$)	43.0	50.0
monochromator	Si (333) double crystal	Si (422) double crystal
filter	CeO ₂	none
number of measured reflections	1058	746
number of used reflections	631	476
number of independent reflections	489	360

の補正を行なうために、低角の強い反射については全空間の同価な反射を全て測定した。一方、波長0.42 ÅのX線はSi(422)面を利用して取り出した。測定には、波長0.35 Åの測定試料と全く同一の試料を用いた。短波長のX線を用いて行った測定条件をTable 3に示す。一方、封入管による通常用いられる波長での測定に対しても、同一の結晶を用いた。グラファイトモノクロメータにより用いて単色化したAgK α 線(0.56087 Å)およびMoK α 線(0.71069 Å)を用いて、 $\sin \theta/\lambda < 1.3$ の領域で1/4空間の反射を測定した。低角の強い反射に対しては全空間の範囲で強度測定を行った。計算に用いた反射は、1721個(AgK α)および1902個(MoK α)であり、そのうち独立な反射は981個(AgK α)および1137個(MoK α)である。

波長0.35 ÅのX線による回折データに消衰効果の補正を含む構造精密化を行ったところ、TYPE-IIの消衰効果補正を施した場合の方がTYPE-Iの補正を施した場合に比べ信頼度因子が有意に小さい値となったため、より確からしい仮定としてTYPE-IIの消衰効果補正結果を採用した。波長0.35 Åの短波長X線を用いた結果、消衰効果が著しく小さくなり、異方性消衰効果パラメータを決めることは出来なかった。精密化の結果RおよびR_w因子は0.0206及び0.0204となった。また、波長0.42 Å, AgK α およびMoK α 線を用いた回折強度データ

に対しても同様に構造精密化を試みた。RおよびR_w因子は、波長0.42 Åのデータに対しそれぞれ0.0232および0.0229, AgK α 線のデータに対し0.0183および0.0175, MoK α に対し0.0133および0.0146となった。

構造解析や電子密度分布を求めるのに必要とするのは消衰効果の影響のない $|F|$ の値である。Fig. 6に消衰効果補正を施す前の四つの強い反射の $|F|^2$ の値を $1/\lambda^2$ に対してプロットした(実線)。波長が短くなると消衰効果が小さくなることから予想される通り、波長が短くなるに従って $|F|^2$ の値は一定値に近づく。即ち、消衰効果のない場合の $|F|^2$ の値は、 $1/\lambda^2 \rightarrow \infty$ に曲線を外挿することによって得られると考えられる。

消衰効果に対する補正後に得られた各波長の $|F|^2$ の値をFig. 6上に点線で示した。ここで用いた結晶に対しては、波長0.35 ÅのX線を用いると消衰効果補正量は非常に少なく、補正因子Yの最小値Y_{min}(消衰効果最大の反射に対するYの値)は、0.96とほぼ1.0に近い値となった。波長の長いMokaおよびAgK α 線によって得られたデータに対して消衰効果の補正を行った結果は、最も強度の強い300反射に対して補正が過剰となり、また強度の強い反射のうち最も低角の014反射に対しては補正が不十分であることが示された。即ち、消衰効果が特に大きい場合は、Beckerらにより提案された補正式では消衰効果の補正が正確に行なわれないことが示され

Fig. 6 A plot of $|F|^2$ values against $1/\lambda^2$ on some strong reflections before (solid lines) and after (broken lines) extinction corrections.

た。但し、本研究で用いた試料程度の消衰効果の大きさの場合、消衰効果の補正が不正確となる反射の数はごく小数であり、電子密度分布の測定や熱振動の非調和性の解析には、半定量的議論に停まる限り問題はないと考えられる。014反射の場合、消衰効果補正前の $|F|^2 - 1/\lambda^2$ の曲線の傾きが大きく、 $1/\lambda^2 \rightarrow \infty$ に外挿して消衰効果のない $|F|^2$ を求めるのには、更に短波長のX線によるデータが必要である。

現在のPFにおけるSRの場合、0.35 Åの波長付近は高エネルギー側のスペクトル強度が急激に落ちる不安定な波長領域である。短波長の線源を使わない別の方法として、非常に小さな結晶を用いることで消衰効果の影響を小さくし、むしろSRの安定で強力な線源(短波長でない領域)を使った研究も有効であると考えられる。

6. おわりに

鉱物学は岩石学・鉱床学を含むさまざまな領域から研究がなされるが複合領域の学問であり、これらの研究を合わせることによって鉱物としての本質が明らかになっていくと思われる。精密構造解析や電子密度分布測定も、他の研究と同じく鉱物結晶の持つ性質を明らかにす

るための手段のひとつに過ぎない。しかしながら結晶中の電子密度分布を詳細に観察することによって、構造上の特徴と物性との関係をさらに明らかにできることは確かである。ここではd電子による電子密度分布の歪に対する解析、非調和熱振動および消衰効果について検討した例を挙げたが、熱散漫散乱や同時反射の補正など精密解析に必要な検討すべき点は他にもいくつかある。最近、実際に鉱物結晶の物性やミクロな構造を明らかにできるようになったのは構造解析法の進歩に負うところが多く、これからも解析上の問題点が改善され一層精密になっていくものと思われる。

謝辞：鉱物学会学術奨励賞の受賞者として鉱物学雑誌への執筆の機会をいただきました。本論文の研究の際には日本大学の丸茂文幸教授、東京大学の佐藤能雅教授、名工大の田中清明助教授、故 森川日出貴東工大助教授に多大なるご指導をいただきました。また、執筆に際し励ましをいただきました山口大学の飯石一明教授をはじめ各編集員の皆様、東京医科歯科大学青木秀希教授、赤尾勝助教授、中村聡博士など多くの方々にお礼申し上げます。

文 献

- 1) Iwata, M. and Saito, Y. (1973): The crystal structure of hexamminecobalt (iii) hexacyanocobaltate (III): An accurate determination, *Acta Crystallogr.*, **B29**, 822-832.
- 2) Marumo, F., Isobe, M., Saito, Y., Yagi, T. and Akimoto, S. (1974): Electron-density distribution in crystals of γ -Ni₂SiO₄, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1904-1906.
- 3) Hirshfeld, F. L. (1971): *Acta Crystallogr.*, **B27**, 769.
- 4) Weiss, R. J. and Freeman, A. J. (1959): X-ray and neutron scattering from electrons in a crystalline field and the determination of outer electron configurations in iron and nickel, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 147-161.
- 5) 田中清明・丸茂文幸(1984): X線回折法による電子密度解析, *鉱物学雑誌*, **16**, 371-383.
- 6) Tanaka, K., Konishi, M. and Marumo, F. (1979): Electron-density distribution in crystals of KCuF₃ with Jahn-Teller distortion, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 1303-1308.
- 7) Kijima, N., Tanaka, K. and Marumo, F. (1981): Electron-density distribution in crystals of potassium trifluorocobaltate (II), *Acta Crystallogr.*, **B37**, 545-548.
- 8) Kijima, N., Tanaka, K. and Marumo, F. (1983): Electron-density distribution in crystals of KNiF₃, *Acta Crystallogr.*, **B39**, 557-561.
- 9) Miyata, N., Tanaka, K. and Marumo, F. (1983): Electron-density distribution in crystals of iron (II) potassium trifluoride, *Acta Crystallogr.*, **B39**, 561-564.
- 10) Dawson, B., Hurley, A. C., and Maslen, V. W. (1967): Anharmonic vibration in fluoridite structures, *Proc. Roy.*

- Soc. **A298**, 289–306.
- 11) Dawson, B. and Willis, B. T. M. (1967): Anharmonic vibration and forbidden reflexions in silicon and germanium. *Proc. Roy. Soc.*, **A293**, 307–315.
 - 12) Willis, B. T. M. (1969): Lattice vibrations and the accurate determination of structure factors for the elastic scattering of X-rays and neutrons, *Acta Crystallogr.*, **A25**, 277–300.
 - 13) Johnson, C. K. (1969): Addition of higher cumulants to the crystallographic structure-factor equation: A generalized treatment for thermal-motion effects, *Acta Crystallogr.*, **A25**, 187–194.
 - 14) Kuruki-Suonio, K., Merisalo, M. and Peltonen, H. (1979): Site-symmetrized fourier invariant treatment of anharmonic temperature factors, *Physica Script.*, **19**, 57–63.
 - 15) Matsubara, T. (1975): Note on anharmonic vibration of atom in diamond, zincblende and fluorite structures, *Prog. Theor. Phys.*, **53**, 1210–1211.; Matsubara, T. (1975): Note on phase transition in CuI, *J. Phys. Soc.*, **38**, 1076–1079.
 - 16) 飼沼芳郎・柏瀬和司(1965): 格子の非調和熱振動, 日本結晶学会誌, **7**, 30–35.
 - 17) 田中清明・丸茂文幸(1983): 非調和熱振動を考慮した結晶構造の精密化, 鉱物学雑誌, **16**, 61–75.
 - 18) 山中高光(1988): 原子の非調和熱振動解析. 日本結晶学会誌, **30**, 144–153.
 - 19) Tanaka, K. and Marumo, F. (1983): Willis formalism of anharmonic temperature factors for a general potential and its application in the least-squares method, *Acta Crystallogr.* **A39**, 631–641.
 - 20) Hamilton, W. C. (1957): The effect of crystal shape and setting on secondary extinction, *Acta Crystallogr.*, **10**, 629–634.
 - 21) Zachariasen, W. H. (1963): The secondary extinction corrections, *Acta Crystallogr.*, **16**, 1139–1144.
 - 22) Zachariasen, W. H. (1967): A general theory of X-ray diffraction in crystals, *Acta Crystallogr.*, **A23**, 558–564.; Zachariasen, W. H. (1968): Extinction and Borrmann effect in mosaic crystals, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 421–427.
 - 23) Becker, P. J. and Coppens, P. (1974): Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalisms for primary and secondary extinction and their application to spherical crystals, *Acta Crystallogr.*, **A30**, 129–147.
 - 24) Becker, P. J. and Coppens, P. (1974): Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. II. Refinement of extinction in spherical crystals of SrF_2 and LiF , *Acta Crystallogr.*, **A30**, 148–153.
 - 25) Becker, P. J. and Coppens, P. (1975): Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction, *Acta Crystallogr.*, **A31**, 417–425.
 - 26) Kato, N. (1976): On Extinction. I. General formation, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 453–458.
 - 27) Kato, N. (1979): On Extinction. III. An improvement of the secondary-extinction theory, *Acta Crystallogr.*, **A35**, 9–16.
 - 28) Kawamura, T. and Kato, N. (1983): Secondary extinction factor for spherical crystals, *Acta Crystallogr.*, **A39**, 305–310.
 - 29) 武居文彦・細谷正一・児島弘直(1982): 地球深部物質の大形単結晶の育成. 岩石鉱物鉱床学会誌, 特別号 3号, 73–82.
 - 30) Ohgaki, K., Ohgaki, M., Tanaka, K., Marumo, F. and Takei, H. (1989): Electron-density distribution in ilmenite-type crystals, IV.: Iron (II) titanium (IV) trioxide, FeTiO_3 , *Miner. Jour.*, **14**, 179–190.
 - 31) Kidoh, K., Tanaka, K., Marumo, F. and Takei, H. (1984): Electron-density distribution in an ilmenite-type crystal of cobalt (II) titanium (IV) trioxide, *Acta Crystallogr.*, **B40**, 92–96.
 - 32) Abrahams, S. C. and Bernstein, J. L. (1967): Ferroelectric lithium tantalate-I. single crystal X-ray diffraction study at 24°C , *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1685–1692.
 - 33) Abrahams, S. C., Buehler, E., Hamilton, W. C. and Laplace, S. J. (1973): Ferroelectric lithium tantalate-III. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the paraelectric structure at 940 K , *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 521–532.
 - 34) Abrahams, S. C., Levenstein, H. J. and Reddy, J. M. (1966): Ferroelectric lithium niobate. 5.: Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C , *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1019–1026.
 - 35) Megaw, H. D. (1968): A note on the structure of lithium niobate, LiNbO_3 , *Acta Crystallogr.*, **A24**, 583–588.
 - 36) Abrahams, S. C. and Marsh, P. (1986): Defect structure dependence on composition in lithium niobate, *Acta Crystallogr.*, **B42**, 61–68.
 - 37) Scheringer, C. (1986): Positional parameters obtained with anharmonic temperature factors, *Acta Crystallogr.*, **A42**, 356–362.