2. 吸収端近傍のX線を使って— (2) 特定の元素に着目して—

価数の差をX線回折でみる

東京工業大学応用セラミックス研究所 佐々木聡

Satoshi SASAKI: Valence Difference Detected by X-Ray Anomalous Scattering.

Diffraction and scattering experiments at x-ray wavelengths close to an absorption edge has made it possible to distinguish even different valence states. Anomalous scattering factors derived from the XANES absorption data and the chemical shift show that the difference between $f'(\text{Fe}^{2+})$ and $f'(\text{Fe}^{3+})$ reaches up to 2.5. Here we demonstrate the possibility of valence-difference contrast methods.

1. はじめに

共有結合的な分子にさえ、Hを+1価、Oを-2価という基準で決めた酸化数で化合物の酸化状態が形式的に表現できる。もともとイオン結合的な概念がなぜかしら化合物全体で有効である。そこには、原子中の電子のもつ独特の個性が窺えるようである。

そのような酸化状態をX線構造解析の手法で調べようとしても、全電子による散乱を扱うX線回折では、数の少ない価電子の差を明瞭に区別することは困難であると考えられてきた。しかし、X線のエネルギーを自由に選択できる放射光の出現で、その概念が少し変わってきた。XANES領域でX線異常散乱法を導入すると、同元素で価数の異なるイオンをX線で区別できるというわけである。回折法と分光法の画期的なドッキングである。都合のいいことに、そこでは従来のX線回折・散乱実験の手法や解析法がそのまま利用できる。イオンの空間分布、対称性の検討、席占有率などが価数の異なるイオン毎に決定できることから、価数揺動物質での相転移や電子的秩序状態の変化など固体内電子の描像の研究にも迫れると期待できる。

2. 従来の電荷解析

外殻電子が存在すれば、中性イオンの自由原子モデル波動関数に差が生じる。したがって、それをフーリエ変換した原子散乱因子にも差が生じる。図1に価数が異なるFeイオンの原子散乱因子を $\sin\theta/\lambda$ の変化で示す。(a)の曲線では $\sin\theta/\lambda = 0$ で電子1個分の差が価数の差として現れている。Thomson散乱を利用する限り、 $\sin\theta/\lambda < 0.4$ で存在するわずかな差を利用し、数少ない反射を用いて解析することになる。

結晶中の原子配列などの内部構造は、結晶構造因子

$$F(k) = \int \rho(r) \exp(2\pi i k \cdot r) dv \quad (1)$$

$$= \sum f \exp 2\pi i (hx + ky + lz) \exp(-W)$$

で表現できる。電子密度分布 $\rho(r)$ を自由原子のたたき込みと考えた原子散乱因子 f の関数となっている。ここで、 k_0, k は入射・散乱ベクトル、 hkl は反射の指数、 xyz は原子座標、 W はDebye-Waller因子であり、級和を単位格子について行う。

結晶内イオン席(サイト)に、2種類のイオン m と M

図1 Feイオンの原子散乱因子 (Atomic scattering factors for Fe ions). (a) Thomson散乱項, (b) Fe K吸収端近傍の波長での原子散乱因子 ($\lambda = 1.7419\text{\AA}$; $f[\text{Fe}^{2+}] = -8.49$; $f'[\text{Fe}^{3+}] = -6.43$).

がモル分率 p : $(1-p)$ で入ることを考える．原子散乱因子は各イオンの存在比の線形和で与えられるから，サイト全体での原子散乱因子は

$$\begin{aligned} f &= p f_m + (1-p) f_M \\ &= f_M + p f_{m-M} \end{aligned} \quad (2)$$

となる．簡単のために， m を Fe^{2+} ， M を Fe^{3+} とおいてみる．(2) 式からわかるように， Fe^{2+} と Fe^{3+} の原子散乱因子の差 f_{m-M} を散乱因子として，最小二乗法でパラメータ p を精密化すれば，価数が原理的に求まる．この方法は charge refinement として一時盛んであったが，¹⁾ 自由原子モデルで計算した原子散乱因子を現実の結晶に適用する限界，結晶構造因子の観測精度から必ずしも正確な結果を与えてくれなかった．

一方，結晶構造因子の観測値を積分し，フーリエ級数打ち切り効果を補正することで，半径 R の球内の電子数を

$$C(R) = \int V^{-1} \left[\sum F(k) \exp(-2\pi i s \cdot r) \right] dV \quad (3)$$

から実験的に求める方法がある．^{2)・3)} $s = ha^* + kb^* + lc^*$ ， V は単位格子の体積である．隣の原子との間での電子密度の帰属が明確になれば，注目する原子が何個の電子を有するか (価数) を見積ることができる．(3) 式を R で微分すると，球平均した電子密度が得られ，半径 R と $R + \Delta R$ との間の球殻の電子密度が動径分布の形で求まる． $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中の Cu 原子の例を図 2 に示す．2 種類の Cu サイトと隣接する酸素原子とを区切る EDR 半径を微分曲線から $1.14\text{\AA}$ および $1.00\text{\AA}$ と見積った後， Cu (1) と Cu (2) サイトで $+0.98$ (8) e と $+1.78$ (7) e という有効電荷が得られている．⁴⁾ 後の章で触れる Fe_3O_4 でも，

図2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中の Cu (1)， Cu (2) サイトにおける Cu イオンの電子動径分布曲線 (Radial electron distributions of Cu ions in Cu (1) and Cu (2) sites of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$). 分布曲線の面積が電子数に対応している．EDR : effective distribution radius.

酸素4配位の A サイトで有効電荷 $+1.93$ (4) 価が，酸素6配位の B サイトで $+1.47$ (4) 価が求まっている．⁵⁾

この方法では，方向についての情報が失われているほか，級数打ち切り効果や EDR 半径の決め方に精度的な限界がある．いずれにしろイオン間で原子散乱因子の差が小さく，新しい方法が望まれていた．

3. 原子価と化学シフト

X 線吸収端近傍の領域をエネルギーでスキャンすると，飛び出した光電子で物質の空いた電子レベルを順に辿ることができる．このとき，しきい値エネルギー (threshold energy) から $+30$ eV 領域で得られる XANES (x-ray absorption near-edge structure) スペクトルには，物質の電子構造に関する情報が多く含まれている．⁶⁾

同一元素で価数が異なるイオン間には化学シフト (chemical shift, δE) が存在する．遷移金属化合物の K 吸収端での化学シフトは，吸収金属イオンの酸化状態や電気陰性度などに依存している．例えば，電子数，イオン半径，酸化数で有効電荷 q を定義したとき，化学シフトは

$$\delta E = aq + bq^2 \quad (a, b: \text{constant}) \quad (4)$$

と記述できる．⁶⁾ Fe イオンの q - δE 関係⁶⁾ と V イオンの酸化状態と δE の関係⁷⁾ を図 3 に示す．遷移金属化合物の K 吸収端吸収スペクトルには， $1s$ から nd ， ns ， np の空準位への特徴的な吸収パターンが含まれる．酸化状態の差により化学シフトを起こすのは，吸収端ばかりでなく，前吸収端ピークや threshold にも及んでいる (図 3 (b))．⁸⁾ この中で $1s \rightarrow nd$ ， $1s \rightarrow ns$ 遷移が双極子禁制であることはよく知られている．

図 4 は， $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ (wustite, NaCl 構造)， Fe_2O_3 (hematite, corundum 構造)， Fe_3O_4 (magnetite, inverse-spinel 構造) の Fe K 吸収端近傍での XANES 吸収スペクトルである．⁹⁾ Fe イオンの配位は， Fe_3O_4 の A サイトを除き，すべて正八面体 6 配位である． Si (111) 2 結晶モノクロメータで分光し，粉末試料による吸収を透過法により前後のイオンチェンバーで測定した (PF-BL-3A)． FeO [Fe^{2+}] と Fe_2O_3 [Fe^{3+}] との間で約 5eV の化学シフトが存在する．両イオンが混じった Fe_3O_4 では中間的なエネルギーの化学シフトが， Fe 金属箔では FeO より低エネルギー側への化学シフトが観察されている．

4. X 線異常散乱因子

X 線回折を扱う限り，2 種類のイオンの識別は散乱因子の差に依存する．エネルギーを原子系の励起エネルギーに近づけ共鳴させると，その散乱因子の差を大きくできる場合がある．

入射 X 線の振動数が原子の吸収端に近いときには，異

(a)

(b)

図3 有効電荷および酸化状態と化学シフトとの関係 (Chemical shift versus effective charges and oxidation states). (a) 有効電荷に対するFe化合物での化学シフト.⁷⁾ 数字の1から7は酸化物 $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, LaFeO_3 , EuFeO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO に, 8から12は FeS , FeF_2 , FeCl_2 , FeSe , FeAs に対応している. (b) バナジウム酸化物での酸化状態とV K吸収端XANES吸収スペクトルの各種構造のエネルギー位置.⁷⁾

図4 Fe K吸収端XANES吸収スペクトル (XANES absorption spectra of iron foil and oxides measured near the Fe K absorption edge). $\Delta E = E - E_0$ (E_0 はFeOの吸収曲線から定義).

常分散が起こり屈折率や散乱能が大きく変化する. 異常分散に伴い異常散乱 (共鳴散乱) が起こると, (2) 式の原子散乱因子は

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (5)$$

と複素数になる. f' , f'' を異常散乱因子, f_0 をThomson 散乱項という. 入射X線のエネルギーが原子の吸収端に近いときには, 異常散乱因子の絶対値が大きく変化する (対称心を含む構造では, 大部分が実数項 f' の寄与である). 強い白色光源である放射光を使えば, 第一遷移金属より重い原子でKまたはL吸収端の共鳴エネルギーに波長を合わせた状態でX線回折が扱える.

5. XANES 吸収データから f' を決める

X線異常散乱因子の実数部と虚数部との間には, Kramers-Krönigの分散関係が成り立つ.¹⁰⁾

$$f'(\omega) = (2/\pi) \int f''(\omega_k) \left[\omega_k / (\omega_k^2 - \omega^2) \right] d\omega_k \quad (6)$$

$$\begin{aligned} f''(\omega) &= (mc/4\pi e^2) \omega \sigma(\omega) \\ &= (mc/4\pi e^2) \omega (1/t) \ln(I_0/I) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで, ω : X線の振動数, ω_k : K吸収端近傍での振動数, c : 光速, m : 電子の質量, e : 電子の電荷, t : 吸収体の厚み, I_0 : 入射強度, I : 吸収体透過後の強度である. 積分は無限までとる. 吸収スペクトルに差があれば吸収断面積 $\sigma(\omega)$, すなわち $f''(\omega)$ に差が現れ, 分散関係から異常散乱因子 f' に差が生じる. Kramers-Krönig変換から導かれた金属NbとNbO₂の f' 実験値を図5(a)に示す.¹¹⁾

(6) 式のKramers-Krönigの分散関係は, 異常散乱因子

(a)

(b)

図5 吸収データから導かれた f' の実験値 (f' values derived from the absorption measurements). (a) Kramers-Krönig 変換による金属 Nb と NbO₂ からの f' 実験値,¹¹⁾ (b) Cromer & Liberman 式による FeO と Fe₂O₃ からの f' 実験値.⁹⁾

を $f - f_0$ として定義すると厳密には成り立たなくなる. この場合, Kramers-Krönig 変換から導かれた f' 値に, $5E_T / 3mc^2$ を加えればよい.¹²⁾ ただし, E_T は原子の全エネルギーである.

XANES 吸収スペクトルから f' を実験的に求めるのに, Cromer & Liberman の理論式¹²⁾ を利用する方法もある. 原子単位で f' は,

$$f'(\omega) = \left(c / 2\pi^2 \right) \int \left\{ \left[\epsilon^2 \sigma(\epsilon) - \omega^2 \sigma(\omega) \right] / \left[\omega^2 - \epsilon^2 \right] d\epsilon \right\} - (\omega / 2) \sigma(\omega) \log \left(\left| \omega - \epsilon_b \right| / \left| \omega + \epsilon_b \right| \right) + 5E_T / 3mc^2 \quad (8)$$

と与えられる. ϵ_b は電子の結合エネルギー, ϵ_+ は高エネルギー側での X 線エネルギー, ϵ はそれらの差である.

図 5 (b) は, Fe₂O₃ と Fe₃O₄ の XANES 吸収スペクトル (図 4) から吸収断面積を求め, Cromer & Liberman 式 (8) に代入して f' を求めた結果である.⁹⁾ 横軸は, 図 4 の FeO 吸収曲線第一変曲点を $\Delta E = 0$ と統一してある. $\Delta E = -5 \sim 0$ eV の X 線を用いれば, Fe²⁺ と Fe³⁺ の間で f' 値に大差がつくことは図から明白である. したがって, X 線波長を XANES 領域で十分な分解能を持って厳密に選択できれば, Fe²⁺, Fe³⁺ の区別が可能になる. (ただし, Cromer & Liberman 式を用いると, 式 (6) を適用した場合と異なり EXAFS 振動が現れないことに注意を要する)

高エネルギー側では吸収が極端に大きくなるため, 一般の回折散乱実験では低エネルギー (長波長) 側を用いる. f' 値でどの程度の差がつくかを, $\Delta f' (= f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+}))$ の値で以下に示す. $\Delta E = -4.3, -2.6, -1.8, -1.0, -0.2, 0$ eV に対し, それぞれ $\Delta f' = -0.8, -1.6, -2.1, -2.4, -2.5, -2.0$ である. これらの値は近似的には $\sin\theta/\lambda$ に依存しないため, 図 1 (b) の曲線のように原子散乱因子で顕著な差となって現れる.

6. 各結晶席での f' の決定と原子価

価数の異なるイオン間での異常散乱効果のわずかなずれを, 吸収端近傍波長の X 線で測定された強度データから構造精密化ルーティンで検出することが試みられている. 最初に粉末 X 線構造解析から求めようとする研究が現れた.^{13), 14)} J. P. Attfield¹³⁾ は Eu の L_{III} 吸収端の波長を用い, Eu₃O₄ のサイトごとの f' , f'' 値を Rietveld 法で精密化した. 得られた結果は, Eu (1) と Eu (2) に対し $f' = -23$ (3), $f'' = 12$ (2), Eu (3) に対し $f' = -11$ (5), $f'' = 25$ (3) であった. 更に, f' と f'' 値を X 線と吸収端のエネルギー差としてフィットすることで, 各サイトに対応する L_{III} 吸収端のエネルギーを 6979 (1) eV [Eu (1), Eu (2)] および 6972.7 (8) [Eu (3)] と見積っている. 約 6 eV の差は, 吸収スペクトルの化学シフト量 (Eu₂O₃ [Eu³⁺]: 6976.1 (2) eV, EuO [Eu²⁺]: 6969.7 (2) eV) と一見合っているようだが, 一般的な理解では, Eu (1), Eu (2) には Eu³⁺ が, Eu (3) には Eu²⁺ が入ると考えられており, Eu³⁺ が Eu²⁺ より低エネルギーという矛盾した結果になっている. G. H. Kwei ら¹⁴⁾ は, Y-Ba-Cu-O 系の X 線・中性子線粉末回折データの解析結果を Cu₂O, CuO 吸収データから求めた f' 曲線にプロットすることから, YBa₂Cu₃O_{6.09} では Cu (1) が +1 価で Cu (2) が +2 価となり,

(a)

(b)

図6 粉末X線データの構造精密化で求めた f' 値のX線エネルギー依存性 (The variation of f' derived from the refinements using x-ray powder diffraction data). (a) GaCl ($\square$), f' (Ga $^{1+}$) ($\circ$), f' (Ga $^{3+}$) ($\triangle$) に対する f' 値.¹⁵⁾ 実線はGaAsについての f' 値.¹⁸⁾ (b) Nb (I), Nb (II), Nb (III) に対する f' 値.¹¹⁾

YBa₂Cu₃O_{6.72}ではCu (1)とCu (2)がともに+2価であることを示した。しかし、その論文の結論では、結果の精度について問題があり更にテストを続けるべきと結んでいる。

その後も、混合原子価化合物 Ga $^{1+}$ Ga $^{3+}$ Cl₄,¹⁵⁾ Fe₂PO₅,¹⁶⁾ (m-dioxo) Mn-(2,2'-bipyridyl)₂ (BF₄)₃H₂O,¹⁷⁾ NbSe₃¹¹⁾等の粉末X線回折から f' のエネルギー変化が調べられている。図6(a), 6(b)にGaCl₂中のGa $^{1+}$, Ga $^{3+}$ とNbSe₃中のNb $^{4+}$, Nb $^{6+}$ に対する f' 曲線を示す。¹⁵⁾ NbSe₃のフィッティングで、形式電荷+4価のNb (I)とNb (III)に対し $E = 18969$ (5) eVおよび 18968 (2) eV, +6価のNb (II)に対し 18974 (2) eVが見積られている。約5eVの化学シフトを報告しているが、図6 (b)中の観測点と f' 曲線の

図7 Fe₃O₄単結晶X線回折データから求めた f' 値とそのエネルギー依存性 (The variation of f' derived from the refinements using x-ray single-crystal diffraction data of Fe₃O₄). ($\bullet$: Bサイト, $\blacktriangle$: Aサイト, $\circ$: Fe $^{2+}$ とFe $^{3+}$ がBサイトを半々に占めると仮定したときのFe $^{2+}$ の f' 値, 実線と破線は図5 (b)に同じ)。

合いは良くない。また、求めたエネルギー値は吸収スペクトルからの値と比べ10eV程度低くなっている。

単結晶を用いても同様の実験が行なえる。ただ、まともには解析すると誤差が大きく、結果の評価が難しいためほとんど報告例がない。ここでは、Fe₃O₄の結果に少しだけ触れる。¹⁹⁾ A, B両サイトで、吸収端近傍での f' 値のエネルギー依存性を図7に示す。吸収端から離れた波長では両サイトに差がないが、吸収端に近づくときFe $^{2+}$ とFe $^{3+}$ が1:1に入っているBサイトの f' 値の方が、Fe $^{3+}$ のみのAサイトより小さくなっている。この結果は図5 (b)と一致している。ただ、図のエラーバーからわかるように両サイトでの f' の差は標準偏差と同程度であり、有意義な差と言えるかどうかは微妙である。

以上の方法を用いる場合、価数の差が誤差に打ち勝って検出できているか吟味が必要である。(原子散乱因子は温度因子・尺度因子・消衰因子・配向因子等の他のパラメータとの相関が強い)

7. 原子価差コントラスト法の適用例

この章では、混合原子価化合物の低温での電荷秩序転移に関連したX線強度分布の変化を、原子価差コントラスト法で観察した研究例を紹介する。^{8), 20)}

7.1 X線回折パターン

Fe₃O₄は、常温でBサイト中のFe $^{2+}$ とFe $^{3+}$ が速い電子交換(ホッピング伝導)を行い導電性を示す。Verwey転移温度($T_v \approx 123$ K)以下では揺動が静止し、電子的秩序状態が存在すると考えられている。Verweyモデル²¹⁾以来、電子線・X線・中性子線データから種々の低温相

の結晶構造が提案されているが、相転移以下で複雑な双晶を起こすことから、どの構造モデルも満足できるところまで至っていない。^{22) - 30)}

第5章で述べたように、 Fe^{2+} と Fe^{3+} で f' に差がでるX線を用いれば、固溶体での元素分配決定と同様に Fe^{2+} と Fe^{3+} イオン配列が求まる。また、規則配列による回折ピークの出現も期待できる。 Fe_3O_4 の低温実験の場合、方位が揃った単結晶が使えないので、³¹⁾ $T \cong 30\text{K}$ で粉末X線回折実験を試みた(PF, BL-3A)。 f' 値で Fe^{2+} と Fe^{3+} とに1.0の差がつくX線($\lambda = 1.7424\text{\AA}$)で、220反射と311反射の間で超過反射を観測したが、規則配列を決定するには至っていない。

7.2 原子価差マッピング

結晶構造の精密化の過程で原子散乱因子を最適化する例を前に挙げたが、ここではフーリエ合成法が利用することに触れる。原子価差コントラスト法では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} とを異なった散乱因子を持つ「独立の原子」として扱える。したがって、従来の差フーリエ法が価数の異なるイオン間で利用できる。ここでは差フーリエ合成法を利用した $\rho(\text{Fe}^{2+}) - \rho(\text{Fe}^{3+})$ 図を紹介する(図8)。⁹⁾ Fe^{2+} と Fe^{3+} との間に f' で0.3の差を生じる波長を用い、 Fe_3O_4 についてBL-10A設置の垂直型四軸回折計で測定した結果である。常温での高速の価数揺動で Fe^{2+} と Fe^{3+} との差がBサイト間に現れるとは思えない。図8は価数の差があればこのように現れるという予想図として見て欲しい。図をそのまま読めば、等高線の実線部には Fe^{2+} が濃集し、破線部には Fe^{3+} が濃集していることになる。

7.3 散漫散乱法

Fe_3O_4 の低温相の構造解析が行き詰まる中、Verwey転

図8 原子価差マッピングの例 (An example of the valence-difference contrast mapping). Fe_3O_4 ; $\lambda = 1.7419\text{\AA}$; $\Delta\rho = 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$; 実線は正、破線は負の量を表す。▲: Bサイト位置, 原点: 対称心位置。

図9 Fe_3O_4 の散漫散乱強度の等散乱面 (Observed intensity distribution of isodiffusion in Fe_3O_4). (a) 440 反射のX線散漫散乱強度分布. $\lambda = 1.7421\text{\AA}$, $f'(\text{Fe}^{2+}) - f'(\text{Fe}^{3+}) = -1.60$, $T = 130\text{K}$.²⁰⁾ (b) 低エネルギー分解能で測定された440 反射の強度分布 ($\lambda = 1.7421\text{\AA}$, $T = 130\text{K}$). (c) 880 反射の中性子散漫散乱強度分布.³⁵⁾

移点以上 220K 程度までの高温領域で、電子線・中性子線回折により特徴的な散漫散乱が観察された.^{32), 33)} この温度領域では比熱異常の報告もある.³³⁾ 中性子散漫散乱強度分布の Huang 散乱解析で、Fe²⁺ と Fe³⁺ と酸素原子が 1 : 1 : 2 で分布する分子ポーラロンモデルが提案されている。このモデルでは、酸素位置のずれから生じる格子ひずみを原因と考えている。^{35), 36)} 散漫散乱の形状は電子線と中性子線で似ているが必ずしも一致していない。例えば、440 や 221 タイプの反射では、散漫散乱ストリークの形状が明瞭に異なっている。

上述の例では、Fe²⁺ と Fe³⁺ 配列のひずみを、酸素原子のひずみから間接的に観察している。もし原子価差コントラスト法で散乱能に差をつけ、これらのイオンの局所構造を散漫散乱等で観察できればモデル構築に有効であると思われる。

図 9 (a) に、 $\lambda = 1.7421 \text{ \AA}$ ($\Delta E = -2.6 \text{ eV}$), $T = 130 \text{ K}$ で測定された 440 反射近傍の散漫散乱強度分布を示す。²⁰⁾ 図 9 (b) には同一温度でエネルギー分解能を 1 桁程度落としたときの強度分布図を比較のため示す。[110]* 方向の散漫散乱ストリークが消えている。また、図 9 (c) には中性子回折での 880 散漫散乱強度分布を示す。中性子データの解析と同様に、Huang 散乱理論を取り入れてみた。^{37) - 40)} Fe²⁺ と Fe³⁺ のイオン対ができる時のひずみ場を考え、その中に生じる点欠陥の形状を double-force (dipole force) テンソル $\Pi^{(j)}$ で表現する。このとき、Huang 散乱の強度は、

$$I = c |F|^2 V^{-1} \left[\sum \gamma^{(j)} \Pi^{(j)} \right] \quad (j = 1, 2, 3) \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 c : 点欠陥濃度、 $\gamma^{(j)}$: 弾性率テンソルである。立方対称での double-force テンソルは、要素 P_{ij} を用いると、 $\Pi^{(1)} = (P_{11} + P_{22} + P_{33})^2 / 3$, $\Pi^{(2)} = [(P_{11} - P_{22})^2 + (P_{22} - P_{33})^2 + (P_{33} - P_{11})^2] / 6$, $\Pi^{(3)} = 2(P_{12}^2 + P_{23}^2 + P_{31}^2) / 3$ となる。点欠陥が格子に対しランダムに分布しておれば $P_{ij} = P_{ji}$ と対称的になり、非対角要素が充分小さければ等散乱面が [110]* 方向に伸びる。また、 $P_{11} \equiv P_{22} < P_{33}$ では、[110]* と $[1\bar{1}0]^*$ にスパイクが現れる。このように、Fe²⁺ - Fe³⁺ イオン対が存在する方向が、B サイトの連結する [110] 方向らしいと求まる。

8. おわりに

今後の放射光 X 線実験の進む道の一つは、「X 線エネルギーを決めて特定の電子をピンポイントする」方向ではないだろうか。吸収端 XANES 領域で特別な遷移に対応した波長 (エネルギー) を選び、磁性電子の挙動を磁気散乱で抽出するというような実験がその例である。場合によっては円偏光も利用できる。吸収端での異常散乱実験は、強度的に放射光でしかできない研究に属してい

る。これは分光学と回折の接点といってもよく、より高分解能でより強い X 線を必要としている。

文 献

- 1) P. Coppens, D. Pautler and J. E. Griffin: *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1051 (1971) .
- 2) R. J. Havighurst: *Phys. Rev.* **29** 1 (1927) .
- 3) S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi and R. Sadanaga: *Acta Crystallogr.* **A36** 904 (1980) .
- 4) S. Sasaki, Z. Inoue, N. Iyi and S. Takekawa: *Acta Crystallogr.* **B48** 393 (1992) .
- 5) S. Sasaki: *Acta Crystallogr.* (submitted) .
- 6) M. C. Sruvastava and H. L. Nigam: *Coord. Chem. Rev.* **9** 275 (1972) .
- 7) P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan and C. N. R. Rao: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 2439 (1979) .
- 8) J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer and D. H. Maylotte: *Phys. Rev. B* **30** 5596 (1984) .
- 9) S. Sasaki: *Rev. Sci. Instrum.* **66** 1573 (1995) .
- 10) e.g. G. R. Sreanaton (ed) : *Dispersion Relation*, Oliver and Boyd, Edinburgh (1960) .
- 11) Y. Gao, M. R. Pressprich and P. Coppens: *Acta Crystallogr.* **A49** 216 (1993) .
- 12) D. T. Cromer and D. Liberman: *J. Chem. Phys.* **53** 1891 (1970) .
- 13) J. P. Attfield: *Nature* **343** 46 (1990) .
- 14) G. H. Kwei, R. B. Von Dreele, A. William, J. A. Goldstone, A. C. Lawson II and W. K. Warburton: *J. Mol. Str.* **223** 383 (1990) .
- 15) A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham and D. E. Cox: *Acta Crystallogr.* **B47** 155 (1991) .
- 16) J. K. Warner, A. K. Cheetham, D. E. Cox and R. B. Von Greele: *J. Am. Chem. Soc.* **114** 6074 (1992) .
- 17) Y. Gao, A. Frost-Jensen, M. R. Pressprich and P. Coppens: *J. Am. Chem. Soc.* **114** 9214 (1992) .
- 18) T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura and M. Okunuki: *Acta Crystallogr.* **A33** 54 (1977) .
- 19) T. Toyoda and S. Sasaki: in preparation.
- 20) T. Toyada, S. Sasaki and M. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* (accepted) .
- 21) E. J. Verwey, P. W. Haayman and F. C. Romeijn: *J. Chem. Phys.* **15** 181 (1947) .
- 22) L. J. Vieland: *Acta Crystallogr.* **A31** 753 (1975) .
- 23) M. Izumi and G. Shirane: *Solid State Commun.* **17** 433 (1975).
- 24) M. Izumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui and S. Todo: *Acta Crystallogr.* **B38** 2121 (1982) .
- 25) J. Yoshida and S. Iida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 230 (1977) .
- 26) G. T. Rado and J. M. Ferrari: *Phys. Rev. B* **12** 5166 (1975) .
- 27) Y. Miyamoto and S. Chikazumi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** 2040 (1988) .
- 28) G. Shirane, S. Chikazumi, J. Akimitsu, K. Chiba, M. Tatsui and Y. Fujii: *J. Phys. Soc. Jpn.* **39** 949 (1975) .
- 29) S. Iida: *Philo. Mag.* **B 42** 349 (1980) .
- 30) M. Mizoguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** 1512 (1978) .
- 31) e.g. 千葉公二: 固体物理 **22** 673 (1987) .
- 32) K. Chiba, K. Suzuki and S. Chikazumi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **39** 839 (1975) .
- 33) S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane: *Phys. Rev. B* **14** 200

(1976) .

- 34) S. Takai, Y. Akishige, H. Kawaji, T. Atake and E. Sawaguchi:
J. Chem. Thermo. **26** 1259 (1994) .
- 35) Y. Yamada, M. Mori, Y. Noda and M. Izumi: *Solid State Commun.*
32 827 (1979) .
- 36) Y. Yamada, N. Wakabayashi and R. M. Nicklow: *Phys. Rev. B*
21 4642 (1980) .
- 37) K. Huang: *Proc. Roy. Soc. A* **190** 102 (1947) .
- 38) P. H. Dederichs: *Phys. Rev. B* **4** 1041 (1971) .
- 39) P. H. Dederichs: *J. Phys. F* **3** 471 (1973) .
- 40) H. Trinkaus: *Phys. Status Solidi B* **51** 307 (1972) .

プロフィール

佐々木聡 Satoshi SASAKI

東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226
横浜市緑区長津田4259

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute
of Technology,

4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama 226, Japan

TEL. 045-924-5308, FAX. 045-922-5169

e-mail: sasaki@n.cc.titech.ac.jp

最終学歴：1979年 東京大学大学院理学系研究
科博士課程

専門分野：X線結晶学, 放射光科学, 鉱物学, 固
体物理学

現在の研究テーマ：原子価揺動, 偏光と磁性, 高
温超伝導

趣味：スキューバダイビング, スキー, ビール

会員増員キャンペーン

日本結晶学会では、このたび、一般正会員の初年度会費を半額に、また、学生会費は大幅に値下げしました。この機会に多くの関連分野の皆さんが入会されることを期待しております。周辺の方々をご勧誘下さいますようお願い申し上げます。なお、本学会誌は年間6冊、全会員に対して（学生会費の会員も含めて）配布されています。

会 費：	一般会費	8,500 円（入会初年度は4,250 円）
	学生会費	2,000 円

入会申込書は本誌の最後に綴じ込んであります。