

ゲルマン酸塩に関する研究

1 9 8 2

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第33号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 研究概要	1
1. 2 研究グループ構成員	3
1. 3 ゲルマン酸塩研究会	3
1. 4 執筆分担	3
2. 遷移金属のゲルマニウム酸塩に関する研究	4
2. 1 Fe-O系における FeO_x 領域の相平衡	4
2. 2 GeO_2 -FeO- Fe_2O_3 系の相平衡	7
2. 3 GeO_2 -MnO- Mn_2O_3 系の相平衡	8
2. 4 GeO_2 -ZnO- Fe_2O_3 系の相平衡	9
2. 5 GeO_2 -MO- Fe_2O_3 系の新化合物($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)	11
2. 6 GeO_2 -FeO- Fe_2O_3 系の化合物の結晶構造	14
3. 鉛のゲルマニウム酸塩およびけい酸塩に関する研究	25
3. 1 PbO-Pb GeO_3 系の相平衡	25
3. 2 PbO-Pb SiO_3 系の相平衡	27
3. 3 PbO-Pb GeO_3 -Pb SiO_3 系の相平衡	29
3. 4 PbO-Pb GeO_3 系およびPbO-Pb SiO_3 系の化合物の結晶構造	29
4. アルカリ土類金属のゲルマニウム酸塩に関する研究	43
4. 1 偽珪灰石型構造のゲルマニウム酸塩および関連物質	43
4. 2 BaO· GeO_2 ·5 H_2O の結晶構造	49
5. ユウロピウムのゲルマニウム酸塩に関する研究	55
5. 1 Eu_2GeO_5 の光スペクトル	55
5. 2 Eu_2GeO_5 の結晶構造	57
6. ビスマスのゲルマニウム酸塩に関する研究	59
6. 1 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の単結晶育成	59
6. 2 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : RE$ ($RE=\text{希土類イオン}$)の光物性	59
6. 3 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ のラマンスペクトル	64
7. ゲルマニウム酸リチウム系イオン導電体に関する研究	66
7. 1 Li_4GeO_4 - Li_3VO_4 系固溶体	66
7. 2 Li_4GeO_4 - Li_3PO_4 系固溶体	70
8. 関連物質等に関する研究	72

8. 1	酸素分圧制御による相平衡の測定方法	72
8. 2	変調構造とその解析法	78
8. 3	α 石英中の P^{4+} イオンの電子常磁性共鳴	94
8. 4	β -アルミナ類縁化合物の電子線照射損傷による構造変化	99
8. 5	EuP_5O_{14} の光スペクトル	105
8. 6	高温ジルコニア炉の試作	108
9.	残された問題点と将来への展望	112
10.	研究成果	114
10. 1	発表論文	114
10. 2	試料提供	116
10. 3	特許出願	116
10. 4	表彰	116

1. 研究概要および構成

1.1 研究概要

ゲルマン酸塩（ゲルマニウム酸塩）は、酸化けい素研究グループの解散にともなって、再編成後の研究グループの研究課題として、同研究グループの下平高次郎総合研究官の提案に基づいて採択されたものである。IVA族に属するゲルマニウム（Ge）は、周期律表では同族のけい素（Si）の下に位置し、化学的にはけい素とよく似た振舞いをする。初期のゲルマニウム酸塩に関する研究の多くは、造岩鉱物あるいは窯業製品の構成成分としてきわめて重要なけい酸塩を研究するための参照物質という位置付けで行なわれたと言ってもよいであろう。ゲルマニウムが半導体材料として注目された時代には、ゲルマニウムを含む鉱物や化合物の研究も増加したが、ゲルマニウム酸塩に関するものは少ない。

半導体によってもたらされた電子技術の革新とレーザーの発明に端を発する光情報処理などの新しい技術の誕生が、電子材料、発光材料、電気光学材料等々の高度の機能を持つ材料の開発を刺激し、きわめて広範な材料探索研究が行われたが、その波はゲルマニウム酸塩にも確実に及び、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 強誘電体の発見、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ のX線又は γ 線検出器用シンチレータとしての利用というような成果をもたらした。希土類元素のゲルマニウム酸塩に関する研究が、特にソヴィエト連邦において目覚しく進展し、多くの新化合物が発見されその結晶構造が決定されたのも、レーザーの小型化のために、 REPO_4 ($\text{RE}=\text{希土類元素}$) のような発光材料として優れた希土類化合物を探索する必要性がその背景にあったと考えられよう。

ゲルマニウム酸塩は、化合物群としては、けい酸塩に匹敵する規模を持つものである。ゲルマニウムがけい素よりも大きなイオン半径を有し、六配位もとる得ることを考えると、けい酸塩を凌駕する多様性を持つとも考えられ、5ケ年の研究期間内に限られた人数で、ゲルマニウム酸塩の全領域を研究対象としてとり上げることが所詮不可能

であることは明らかであった。結果として第2章より第7章に至る各章の標題に掲げたゲルマニウム酸塩に関する研究を行ったが、これらは、各構成員がその専門を生かしてゲルマニウム酸塩の研究に寄与するという観点から、熟慮とある程度の試行錯誤とグループ内の協議とを経てとり上げられたものである。構成員の専門分野によっては、特定の課題材質との直接的な結びつきよりも無機材質の研究全体の基盤を形成することを通じて、グループの研究課題に寄与することがより有効であると考えられる場合もあった。このような研究の成果は、本来ならば独立の一章を設けて報告すべきものであるが、報告書構成の都合で、第8章の一つの節に記述されている。以下に各章の研究内容および成果の概要を述べる。

遷移金属のゲルマニウム酸塩に関する研究は、2価および3価の遷移金属酸化物と GeO_2 との三元系の相平衡の研究を中心とし、化合物の結晶構造解析を行って、この種のゲルマニウム酸塩の結晶化学的な理解を深めようとするものであった。 $\text{GeO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ の各系を検討し、それぞれ1000℃、900℃、1000℃における相図を作成した。最初の系からは四つの新化合物が発見され、そのうち $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ と $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の構造を決定し、 $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ の変調構造の基本的な様相を明らかにした。 $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ は斜方輝石型構造をとる。これについては、単斜輝石型の FeGeO_3 とともに構造の精密化を行った。これらの化合物のうちの最初の三つについては、2価の鉄を他の遷移金属の2価のイオンで置換した化合物も存在することを明らかにした。 $\text{GeO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の三元化合物は、構造的には、 $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ を除き、いずれも酸素原子の立方最密充填配列を基礎とし、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}$ の置換による組成の変動を特徴としている。

鉛のゲルマニウム酸塩およびけい酸塩の研究は、 PbO-GeO_2 系が $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ の存在によって注目されているにもかかわらず、信頼すべき相図さ

え存在しないことに着目してとり上げたもので、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ が含まれる側の半分、すなわち、 PbO - PbGeO_3 系とその参照系として PbO - PbSiO_3 系および PbO - PbGeO_3 - PbSiO_3 系の相平衡を検討し、化合物の結晶構造解析を通じてその化合物の存在を確定することにより、信頼し得る相図を得ようとするものであった。研究の結果、各擬二元系においては、それぞれ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 、 Pb_3GeO_5 、 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ 、 Pb_5GeO_7 および Pb_2SiO_4 、 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ 、 Pb_5SiO_7 が検討した温度範囲で安定相として出現するものであることがわかり、従来報告されていた Pb_4GeO_6 などの存在は否定された。これらのうち Pb_5GeO_7 、 Pb_2SiO_4 、 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ の結晶構造を決定した。これらの化合物の構造は、鉛原子の配列によってその大まかな骨格が形成されていることを特徴としている。

アルカリ土類金属のゲルマニウム酸塩については、 $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ の三員環を含み、OD構造（ポリタイプ）の典型例として知られる SrGeO_3 を中心とする偽珪灰石型構造をとる関連物質の電子顕微鏡観察と $\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造解析とを行った。偽珪灰石型構造は、けい酸塩やゲルマニウム酸塩のみならず、ほう酸塩にも出現する。 $\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は、六配位のGeを含む層と四配位のGeを含む層との二種の層から成るOD構造の一種であって、構造式は $\text{Ba}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6][\text{GeO}_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と書ける。

Eu_2GeO_5 に関しては、育成した結晶の構造を決定し、その光スペクトルを調べた。 Eu^{3+} は結晶学的に等価でない二つの席に位置しているが、いずれの席のEuを励起しても等しい発光スペクトルが得られることがこの物質の特徴である。

$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ は、従来その存在が看過されていたもので、1979年にその発見と結晶構造とが報じられた化合物である。我々は、チョクラルスキー法などによって単結晶を育成し、ドーブした Eu^{3+} と Nd^{3+} の光スペクトルおよび純粋な結晶のラマンスペクトルを調べた。 Eu^{3+} については、結晶場のパラメータを求めた。ラマンスペクトルは、群論的考察に基づいて期待される22のラマン活性モードのうち18のモードが観測された。

$\gamma\text{-LiPO}_4$ 型構造の固溶体はリチウムの超イオン伝導体であることが知られている。固溶体のなかで最も高いイオン導電率を示す $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$

および $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 中のLiイオンの運動を核磁気共鳴法により検討した。 ^7Li 、 ^{51}V 、 ^{31}P の核スピンのスピン格子緩和時間 T_1 は、Liイオンの運動を反映していずれも極小値をもつ温度依存性を示す。 T_1 の温度依存性と周波数依存性を、現在一般に用いられているモデルに基づいて考察した。

雰囲気酸素分圧の制御は、遷移金属を含む酸化物の合成および相平衡の研究に必要な実験技術である。伝統的な CO_2 - H_2 混合気流または CO_2 - CO 混合気流を用いる方法は、1100℃または900℃が適用温度の下限であるとされていたが、我々はこれをもっと低い温度でも適用できるように改良した。また、相平衡の全く新しい測定方法として、ジルコニア容器を用いる示差走査電量滴定法を開発した。

原子位置の座標、占有確率などの構造パラメータが結晶内で周期的に変動し、これに起因する衛星反射がX線などの回折図形に出現することの特徴とする変調構造については、これを四次元以上の多次元空間の結晶構造と考えると、不整合相の場合でも完全に周期的な構造としての取り扱いが可能になり、その対称性が多次元空間群をなすという理論が最近提唱された。我々は、最も一般的な変調構造に適用できる構造因子の式を導出し、構造パラメータの変動をフーリエ級数に展開したときの係数を新たなパラメータとしてその値を最小二乗法により回折強度の計算値が観測値に最もよく一致するように決定することによって、上記の理論に沿った構造解析を実行するための電算機プログラムを開発し、これを用いていくつかの変調構造の解析を行った。また、この手法をSiCのようなポリタイプ構造に適用すると、一挙に構造を決定することができることを示した。

以上のほかに関連する研究として、 α 石英の中の P^{4+} イオンの電子常磁性共鳴、 β アルミナ類縁化合物の電子線照射損傷による構造変化、 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の光スペクトルに関する研究を実施し、希土類金属のゲルマニウム酸塩の合成に用いる目的で高温用ジルコニア炉を試作したので、これらについても報告する。

研究の実施に当って有益な助言を戴き、また、実験上の援助を戴いた多くの方々に深く感謝する。これらの方々の氏名と戴いた援助の内容とは

該当する章または節に記した.

1.2 研究グループ構成員

ゲルマン酸塩($MO \cdot GeO_2$) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである.

第11研究グループ 昭和52年発足
総合研究官 田中 廣吉 (52年4月～55年3月)
(54年7月～55年3月併任)
加藤 克夫 (52年4月～57年3月)

(55年4月総合研究官)
主任研究官 広田 和士 (52年4月～57年3月)
山本 昭二 (52年4月～57年3月)
(55年4月主任研究官)
内田 吉茂 (52年4月～57年3月)
(55年4月主任研究官)
研 究 員 関田 正實 (53年4月～57年3月)
松井 良夫 (53年4月～57年3月)
高山 英治 (52年5月～57年3月)
客員研究官 桂 敬 (52年4月～57年3月)
(東京工業大学教授)

1.3 ゲルマン酸塩研究会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	55. 10. 1	フランスボルドー大学における固体化学研究の現状と将来	Paul Hagenmuller (フランスボルドー大学教授・国立固体化学研究所長)
2	55. 11. 28	β - $M_xV_2O_6$ の物性	長沢 博 (筑波大学助教授)
3	56. 3. 19	けい酸カルシウムの相転移とその高温顕微鏡による観察	牧 巖 (名古屋工業大学助教授)
4	57. 3. 16	輝石型構造をとる遷移金属ゲルマン酸塩について	山中 高光 (東京大学助手)

1.4 執筆分担

第1章 加藤 克夫
第2章 高山 英治 (2.1～2.5)
加藤 克夫 (2.6)
山本 昭二 (2.6.3)
第3章 広田 和士 (3.1～3.3)
加藤 克夫 (3.4)
松井 良夫 (3.4.3)
第4章 松井 良夫 (4.1)
加藤 克夫 (4.2)

第5章 関田 正實 (5.1)
加藤 克夫 (5.2)
第6章 関田 正實
第7章 内田 吉茂
第8章 高山 英治 (8.1)
山本 昭二 (8.2)
内田 吉茂 (8.3)
松井 良夫 (8.4)
関田 正實 (8.5)
広田 和士 (8.6)
第9章 加藤 克夫

2. 遷移金属のゲルマニウム酸塩に関する研究

遷移金属イオンは一般に不完全殻をもっており、イオン半径、価数のような属性とともに、イオンの電子配置が、重要な役割を果す。例えば、 Mn^{3+} と Fe^{3+} は同程度のイオン半径をもっているにもかかわらず、結晶化学の観点からすれば顕著な相違が見られる。本章では、こうした遷移金属イオンの特性が、それを含むゲルマニウム酸塩系にどのような影響を与えるか、相平衡および結晶化学の面から言及する。

本章の研究は第14研究グループ 君塚昇主任研究官に負うところが多い。また、第1研究グループ 山村博主任研究官および羽田肇研究員にはメスバウアースペクトルの測定と解釈をお願いした。この場でこれらの方々に謝意を表する。

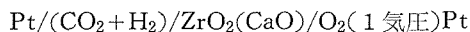
2.1 Fe-O系における FeO_x 領域の相平衡

GeO_2 -FeO- Fe_2O_3 系の相平衡実験に先立ち、ウスタイト (FeO_x) 領域の詳細な検討を行った。ウスタイトは、高濃度の陽イオン欠陥を含む、不定比化合物であり、その組成 (FeO_x の x の値) は気相の酸素分圧により変化する。DarkenとGurryの先駆的な研究^{1,2)}以来、この系に関して多数、報告(文献は、GiddingsとGordon³⁾及びSpencerとKubaschewsky⁴⁾のレビューにまとめられている) されているがValletとRaccach^{5,6)}、Kleman⁷⁾によれば、それまで単一相と考えられて来た、ウスタイト領域中に三つの準相が存在するとされている。この主張はFenderとRiley⁸⁾によって支持されているが、他方、準相の存在に否定的な報告も少なくない^{3,9,10)}。我々は、この問題の解決を主要な目的として、気相の酸素分圧と組成の関係を詳細に求め、検討を加えた。

2.1.1 実験

気相の酸素分圧を CO_2 - H_2 系の混合気体を用いて制御しつつ、熱天秤法によりウスタイトの組成を求めた。使用した熱天秤装置は、電気炉、天秤(Mettler H54AR)、ガスミキサーから構成されている。電気炉は、白金60%-ロジウム40%合金線を発熱体とする管状縦型炉を使用し、その温度

は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の精度で制御した。電気炉内には、次のような構造を持つ固体電解質セルを設置し試料周囲の酸素分圧を実測した。



出発物質としては、99.9% Fe_2O_3 及び高純度 Fe_2O_3 (Johnson Matthey Chemicals Limited)を使用した。結果に有意な差は見出せなかった。実験手順は次の通りである。約6gの Fe_2O_3 を直径2mmのアルミナ棒の周囲に1200°Cで焼結させ、この試料を、ルツボを用いずに、炉内につり下げた。炉内の様子を図示したものが図1である。アルミナ棒と試料の間の接触面積は小さいため、両者の反応は無視する事ができた。

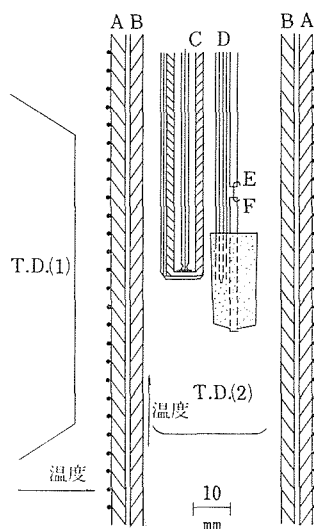
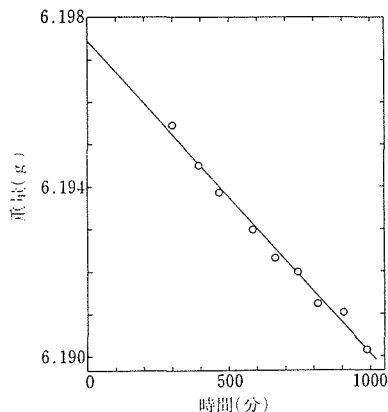


図1 電気炉内の概略図

A, B: アルミナ管, C: ジルコニア電池,
D: 熱電対, E: アルミナ棒, F: 試料,
T. D. (1): 鉛直方向の温度分布, T. D. (2): 半径方向の温度分布

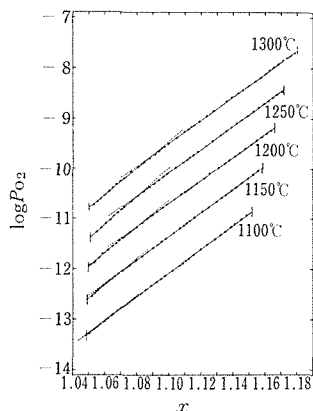
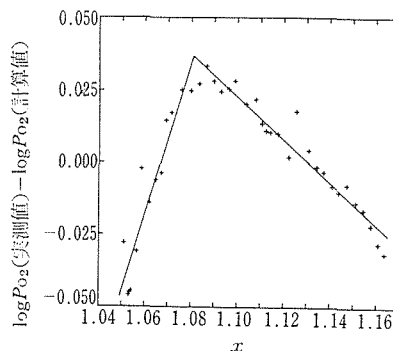
実験は1100°C~1300°Cの温度範囲で行ったが、この温度では、試料の蒸発が無視できない。これを補正するため各実験の途中で、約100分毎にある決まった酸素分圧下(本実験では混合比 $\text{CO}_2/$


 図2 蒸発による重量減少(1250°C, CO₂/H₂=2.0)

H₂=2.0を選択した)の試料重量を測定した。一例として、図2に1250°Cにおける蒸発による重量減少が示されている。この、蒸発量と時間の関係から、蒸発に対する補正は容易に行う事ができる。

2.1.2 酸素分圧と組成(FeO_xの x)の関係

図3に酸素分圧の対数(log P_{O_2})と組成 x の関係


 図3 酸素分圧と組成(FeO_xの x)の関係

 図4 1200°Cにおけるlog P_{O_2} (実測値) - log P_{O_2} (式(1)による計算値)と x の関係、実線はlog P_{O_2} (実測値) - log P_{O_2} (式(2), (3)による計算値)と x の関係を示す。

を示す。各温度の実験値は最初、次の一次関数により解析した。

$$\log P_{O_2} = Mx + B \quad (1)$$

M と B は最小二乗法により決められる定数である。図4に、式(1)による計算値と実測値の差が1200°Cのデータについて示されている。この図から明らかな様に、一本の直線(式(1))による近似は妥当でなく、 $x=1.08$ 付近に、 $d(\log P_{O_2})/dx$ の急激な変化が認められる。そこで次の、互に交差する二本の直線による解析を行った。

$$\log P_{O_2} = M_1x + B_1 \quad (2)$$

$$\log P_{O_2} = M_2x + B_2 \quad (3)$$

最小二乗法により求めた、 M_1 , M_2 , B_1 , B_2 及び交差点の x の値(x_i)を表1に示す。式(2), (3)に基づいて、計算値と実測値の差をプロットしたものが図5(1200°Cのデータ)である。この図は、式(2)(3)による近似が妥当であることを示している。以上の結果の熱力学的意味は、組成 x による熱力学関数の一次微分、すなわち $d(\log P_{O_2})/dx$ あるい

 表1 ウスタイトの組成(FeO_xの x)と酸素分圧の関係の解析

$T(^{\circ}\text{C})$	M_1	B_1	M_2	B_2	x_i^*	$\sigma^{\dagger} \times 10^3$	$M^{\ddagger}$	$B^{\ddagger}$
1100	25.327	-39.897	23.656	-38.121	1.0629	4.9	23.772	-38.242
1150	26.792	-40.744	23.659	-37.397	1.0684	4.7	—	—
1200	26.528	-39.829	23.133	-36.158	1.0814	6.8	24.155	-37.298
1250	28.512	-41.366	23.288	-35.715	1.0818	7.0	—	—
1300	27.106	-39.284	23.028	-34.839	1.0898	10.5	24.491	-36.437

* 交差点の x の値

$\dagger$ log P_{O_2} の標準偏差

$\ddagger$ GiddingsとGordonの値³⁾

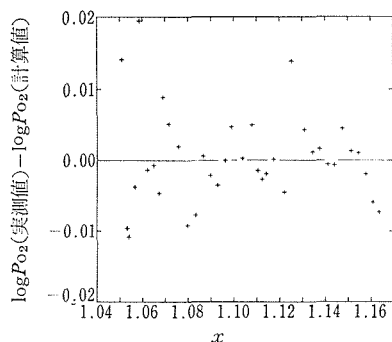


図5 1200°Cにおける $\log P_{O_2}$ (実測値) - $\log P_{O_2}$ (計算値)
(式(2), (3)による計算値) と x の関係

は $d\Delta\bar{G}_O/dx$ ($\Delta\bar{G}_O$ はウスタイト中の酸素の相対的部分モル自由エネルギー) が, x のなめらかな関数でなく, 表1の x_i 付近でその急激な変化が認められる事である. これは, ウスタイト中に, 二次転移もしくはより高次の転移が存在することを示唆している.

2.1.3 ウスタイト領域の相平衡図

本実験により得られたウスタイト領域の相平衡図を図6に示す. ウスタイト-金属鉄, ウスタイ

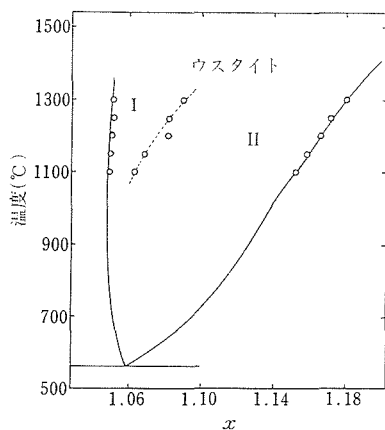


図6 ウスタイト領域の相図. 実線: DarkenとGurryの結果¹⁾, ○: 本研究の実験点, 点線: 準相の境界

トーマグネタイトの境界はDarkenとGurry¹⁾の結果と良く一致している. 前節で求めた, 二次(もしくはより高次の)転移点は点線で示されている. この相図は明らかに, ValletとRaccach^{5,6)}およびFenderとRiley⁸⁾の報告とは異っている(図7). ValletとRaccachの各温度における実験点の

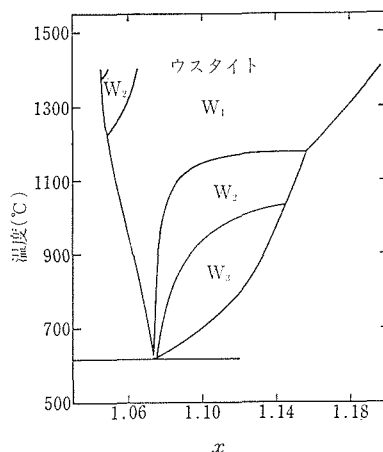


図7 ValletとRaccach⁵⁾によるウスタイト領域の相図
数は本実験に比較して極めて少なく, 又データの取扱い方自体に問題がある¹⁰⁾と考えられる. FenderとRileyの報告もその実験上の疑問点が指摘されている⁹⁾.

2.1.4 熱力学関数

次式に基づき, 最小二乗法により, ウスタイト中の酸素の相対的部分モルエンタルピー ($\Delta\bar{H}_O$), 相対的部分モルエントロピー ($\Delta\bar{S}_O$) を求めた.

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}_O &= \frac{1}{2}RT \ln P_{O_2} \\ &= (2.3026/2)RT[M_1(M_2)x + B_1(B_2)]\end{aligned}$$

表2 ウスタイト中の酸素の相対的部分モルエンタルピーと部分モルエントロピー

x	$\Delta\bar{H}_O$ (cal/mol)	$\Delta\bar{S}_O$ (cal/mol·deg)
1.06	-61,330±556*	-14.83±0.38
1.07	-62,120±479 (-61,842±437)‡ [-64,335±252]‡	-15.97±0.32 (-15.79±0.30) [-17.56±0.17]
1.08	-63,272±405 (-62,353±487) [-64,173±228]	-17.35±0.27 (-16.75±0.33) [-17.99±0.15]
1.09	-64,013±213	-18.41±0.14
1.10	-63,853±210	-18.84±0.14
1.11	-63,690±218	-19.26±0.15
1.12	-63,531±238	-19.69±0.16
1.13	-63,369±265	-20.11±0.18
1.14	-63,211±299	-20.54±0.20

* 誤差は標準偏差で示してある.

‡ $x=1.07, 1.08$ における三個の値のうち (), [] 内の値は, それぞれ, 本文式(2), 式(3)より計算した. もう一つの値は, 式(2), (3)を両方用いた平均値.

$$\Delta \bar{G}_O = \Delta \bar{H}_O - T \Delta \bar{S}_O$$

得られた結果を表2に示す。 $x=1.07$ と $x=1.08$ について、三つの値を載せてあるが、それらは、二つの準相での平均的な値(式(2)、(3)を用いた値)、式(2)を用いた値、および式(3)を用いた値である。両関数共に、表1の x_i 付近で屈曲しており、二次(もしくはより高次の)転位の存在を示している。

次にに基づきウスタイト相の標準生成自由エネルギー($\Delta \bar{G}_f^\circ$)、標準生成エンタルピー($\Delta \bar{H}_f^\circ$)、および標準生成エントロピー($\Delta \bar{S}_f^\circ$)を最小二乗法により求めた。

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_f^\circ(\text{FeO}_x) &= \Delta \bar{G}_f^\circ(\text{FeO}_{x_0}) \\ &\quad + \frac{1}{2} RT \int_{x_0}^x \ln P_{\text{O}_2} dx \\ \Delta \bar{G}_f^\circ &= \Delta \bar{H}_f^\circ - T \Delta \bar{S}_f^\circ \end{aligned}$$

上式で $\Delta \bar{G}_f^\circ(\text{FeO}_{x_0})$ は金属鉄と共存するウスタイト相(FeO_{x_0})の標準生成自由エネルギーを表し、

表3 ウスタイト相の標準生成エンタルピー及び標準生成エントロピー

x	$\Delta \bar{H}_f^\circ$ (cal/mol·FeO _x)	$\Delta \bar{S}_f^\circ$ (cal/mol·FeO _x ·deg)
1.06	-65,925±408*	-15.72±0.28
1.07	-66,541±412	-15.87±0.28
1.08	-67,169±415	-16.04±0.28
1.09	-67,804±415	-16.22±0.28
1.10	-68,446±417	-16.40±0.28
1.11	-69,083±419	-16.59±0.28
1.12	-69,719±420	-16.79±0.29
1.13	-70,353±422	-16.99±0.29
1.14	-70,986±423	-17.19±0.29

* 誤差は標準偏差で示してある。

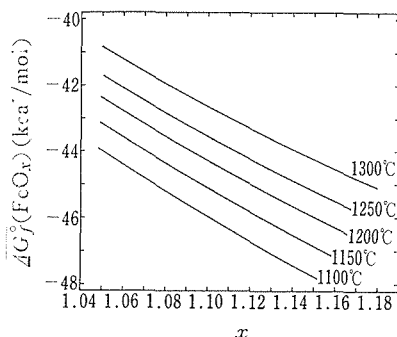


図8 ウスタイト相の標準生成自由エネルギー

その値は二相共存下の平衡酸素分圧より計算した。得られた値を表3、図8に示す。これらの関数は積分量であり、転移点近傍での急激な変化は認められなかった。

2.2 GeO₂-FeO-Fe₂O₃系の相平衡

SiO₂-FeO-Fe₂O₃系は、地球科学的興味や、製鉄、製鋼への応用等の観点から、精力的に研究されてきたが¹¹⁾、関連する系としての、GeO₂-FeO-Fe₂O₃系については、報告がない。ゲルマニウム酸塩は、対応するけい酸塩の高温、高圧下における挙動を推定するうえで、格好なモデルとされている。SiO₂-FeO系には、常圧ではFe₂SiO₄(オリビン構造)のみが存在する。高圧下では、新たにFeSiO₃が、安定相として出現し、さらにFe₂SiO₄はスピネル構造へと転移する¹²⁾。これに対して、GeO₂-FeO系では、常圧でFeGeO₃が安定に存在し、Fe₂GeO₄はスピネル構造をとる。従って、FeOとの二元系に関しては、上述した、ゲルマニウム酸塩とけい酸塩の対応関係が成立していると言える。高温、高圧下のSiO₂-FeO-Fe₂O₃系は、地球科学の観点から最も重要な系の一つであるが、それを推定するうえで、本研究のゲルマニウム酸塩系は、有力な情報を与えると考えられる。さらに、ゲルマニウム酸塩とけい酸塩の比較それ自体が、結晶化学の重要な課題である。

2.2.1 実験

金属鉄(99.99%)、GeO₂(99.99%)、Fe₂O₃(99.9%)を出発物質として用いた。使用に先立ち、GeO₂とFe₂O₃は1000℃で仮焼した。金属鉄は、100℃で2日間、乾燥した後、熱天秤法により、還元雰囲気下(混合比CO₂/H₂=1)で分析した。使用した、「金属鉄」の組成はFeO_{0.028}であった。

出発物質をエチルアルコールと共に、メノウ乳鉢内で十分に混合し、その後窒素ガス雰囲気下で乾燥した。約2gの混合物を、石英管に真空封入し、白金ロジウム発熱体炉を用いて、1000±2℃で加熱した。すべての試料について、その粉末X線パターンが変化しなくなるまで、加熱、粉碎の操作を繰り返し行った。定常状態に達するのに要した加熱時間は約100時間であった。相の同定、および格子定数の測定には、鉄対陰極付きの粉末X線回折装置を用いた。約80種類の試料を加熱し

同定した。

2.2.2 GeO_2 - FeO - Fe_2O_3 系の 1000°C における相平衡図

得られた相平衡図を図9に示す。4個の新しい

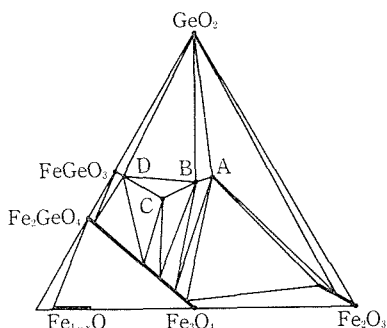


図9 GeO_2 - FeO - Fe_2O_3 系の 1000°C における相図

A: $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$, B: $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

C: $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$, D: $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$

化合物, $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$, $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$, $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$, $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ が発見された。対応する SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 系には、1気圧では、 Fe_2SiO_4 以外の化合物は存在せず、両系には著しい差が見られる。この説明として、 Ge^{4+} と Si^{4+} のイオン半径の差を考えることができる。表4に關係する陽イオンのイオン半径を示してあるが¹³⁾、この表から

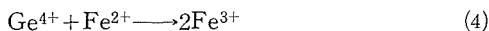
表4 ShannonとPrewitt¹³⁾によるイオン半径(Å)

イオン	配位数	
	4	6
Fe^{2+}	0.63	0.77
Fe^{3+}	0.49	0.645
Ge^{4+}	0.40	0.54
Si^{4+}	0.26	0.40

明らかのように、 Si^{4+} のイオン半径は、他の陽イオンに比べて極めて小さい。これに対して Ge^{4+} は Fe^{3+} と同程度のイオン半径を持っている点が注目される。後に述べるように、このことは、 GeO_2 - FeO - Fe_2O_3 系を特徴づける重要な因子である。

2.2.3 スピネル固溶体

正スピネル構造である Fe_2GeO_4 ¹⁴⁾と逆スピネルの Fe_3O_4 との間には、図9に見られるように、全域固溶体が存在する。このことは、固溶体の組成の変化にともなって次のような、陽イオン間の置換が起っていることを意味する。



Ge^{4+} と Fe^{3+} のイオン半径が同程度であることが、この置換を可能にしている。 SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 系では、 Fe_2SiO_4 は1気圧でオリビン構造をとっており、上記の固溶体は存在しない。 Si^{4+} のイオン半径は、式(4)の置換が可能なほど、大きくないのである。

図10に、固溶体の格子定数と組成の關係を示し

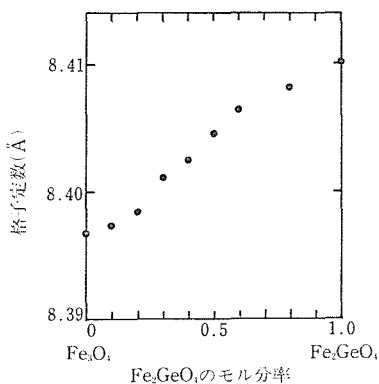


図10 スピネル固溶体の組成と格子定数の關係

である。固溶体全域にわたって、いわゆるVegard則は成立していない。これは、固溶体の組成変化にともなって、陽イオン分布が変化していることを示唆している。

本研究の系で最も注目されるのは、前述した4個の新化合物であるが、それらの構造、性質等については、第5節および第6節において詳しく検討する。

2.3 GeO_2 - MnO - Mn_2O_3 系の相平衡

Mn^{3+} は、八面体配位中で大きな結晶場安定化エネルギーを持ち、さらにJahn-Tellerひずみを示すイオンとして知られている¹⁵⁾。 Mn_2O_3 や Mn_3O_4 中で Mn^{3+} がひずんだ八面体配位位置を占めているのは、このような Mn^{3+} の性質により説明される。これは Fe^{3+} が球対称の電子配置を持っているのと対照的である。

一方、 Mn^{2+} は球対称の電子配置を持ち、 GeO_2 との間で MnGeO_3 、 Mn_2GeO_4 の二つの化合物を作る。注目されるのは、 Mn_2GeO_4 が Fe_2GeO_4 と異り、オリビン構造を有していることである。

本節では、 GeO_2 - MnO - Mn_2O_3 の相平衡実験の結果、および、 SiO_2 - MnO - Mn_2O_3 、 GeO_2 - Fe

O-Fe₂O₃ 系との比較検討の結果について解説する。

2.3.1 実験

GeO₂, Mn₂O₃(99.9%)を出発物質として用いた。GeO₂の前処理は前節に述べた通りである。MnO, Mn₂O₃は、Mn₂O₃から合成した¹⁶⁾。GeO₂, MnO, Mn₂O₃を前節に述べた方法で良く混合し、混合物約2gを石英管に真空封入した。約40種類の試料を900±2℃で加熱した。加熱時間は約80時間である。相の同定には前節に述べた、粉末X線装置を用いた。

2.3.2 900℃におけるGeO₂-MnO-Mn₂O₃系の相平衡図

得られた相平衡図を図11に示す。MnGeO₃, Mn₂GeO₄以外の新しい、ゲルマニウム酸塩は存在

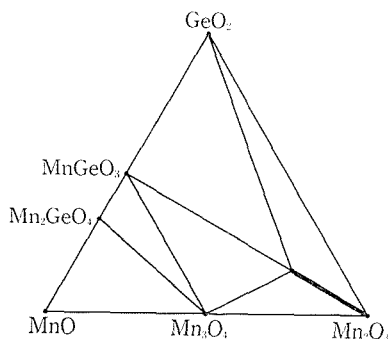
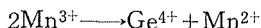


図11 GeO₂-MnO-Mn₂O₃系の900℃における相図

しなかった。実験温度は最初1000℃に設定したが、GeO₂-Mn₂O₃ss (Mn₂O₃ssは、次に述べる固溶体を示す) 及び GeO₂-MnGeO₃-Mn₂O₃ss の二相、三相共存領域の平衡酸素分圧が大きいため、この領域の実験では、しばしば石英管の破裂が起った。そこで実験温度を900℃に設定し直した。900℃においても、上記領域の平衡酸素分圧は1気圧より大きいことが確認された。このことは、MnGeO₃が二価のマンガンを含んでいるにもかかわらず、MnOと比較して酸化雰囲気に対して安定であることを示している。

Mn_{2-x}Ge_xO₃で表わされる固溶体が系内に見出された。xの上限は約0.2である。この固溶線に沿って次の陽イオン間の置換が起っている。



SiO₂-MnO-Mn₂O₃系で、対応する置換が、Si⁴⁺, Mn²⁺, Mn³⁺の間に起っていることが報告されて

いる¹⁶⁾。

全体として相図をながめた場合、SiO₂-MnO-Mn₂O₃系のそれとは完全に対応しており¹⁶⁾、前節のGeO₂-FeO-Fe₂O₃系の結果とは、大きく異っている。site preference という観点から、比較的自由度の大きいFe³⁺, Fe²⁺イオンに対して、Mn³⁺イオンの特異性が上述の結果に大きな影響を与えていると考えられる。

2.4 GeO₂-ZnO-Fe₂O₃系の相平衡

Zn²⁺は球対称の電子配置を持っており、共有結合を作る傾向と相俟って、強い四配位位置選択性を示すイオンである¹⁵⁾。従ってZnOは、岩塩構造を持つFeO_x, MnOと異り、ウルツァイト型構造を有している。また、Zn²⁺と同じく、四配位位置選択性の強いGe⁴⁺との間の、酸化物Zn₂GeO₄は、フェナサイト型構造をとることが知られている。さらに、Fe³⁺もZn²⁺, Ge⁴⁺程ではないが、比較的四配位位置を取りやすいイオンであり¹⁷⁾、このような、陽イオンを含む酸化物系の研究は結晶化学的に興味ある課題と言える。

2.4.1 実験

出発物質としてZnO(試薬特級), GeO₂, Fe₂O₃を使用した。GeO₂とFe₂O₃の前処理は第2節に示した通りである。ZnOは約1000℃で仮焼した後、使用した。三つの物質を混合し、白金ルツボ中で1000±2℃の温度で加熱した。加熱時間は次に述べるスピネル固溶体の合成を除いて、約120時間である。スピネル固溶体Zn_{1+x}Fe_{2-2x}Ge_xO₄は、あらかじめ合成したZnFe₂O₄とZn₂GeO₄を所定の割合で混合し、加熱して合成した。二つの物質間の反応速度は、GeO₂, Fe₂O₃, ZnO間のそれと比較して小さく、定常状態に達するのに要した時間は約3週間である。相の同定、格子定数の測定は、第2節と同じく、粉末X線回折法を用いた。約40種類の試料を加熱し同定した。

2.4.2 GeO₂-ZnO-Fe₂O₃系の1000℃における相平衡図

得られた相平衡図を図12に示す。GeO₂とZnFe₂O₄の間に新しい化合物が存在する。この新化合物の組成は、現在のところ、Zn₅Fe₁₀Ge₃O₃₆であると推定されている。粉末X線により求めた面間隔と回折X線の相対強度を表5に示す。GeO₂-FeO-Fe₂O₃系内には、Fe₁₅Ge₈O₃₆の組成を持つ化合

表5 $\text{Zn}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の粉末X線回折データ

d (Å)	強度	d (Å)	強度
9.813	1	2.494	100
7.012	6	2.479	30
5.697	6	2.459	7
4.886	10	2.453	4
4.562	5	2.388	14
4.055	6	2.378	18
4.015	13	2.350	37
3.888	17	2.334	14
3.536	24	2.315	24
3.500	41	2.286	21
3.481	46	2.104	18
3.411	8	2.083	45
3.382	13	2.054	17
3.364	9	1.962	10
3.323	48	1.921	10
3.297	65	1.915	12
3.278	20	1.647	17
3.139	12	1.618	13
2.993	90	1.596	10
2.964	55	1.591	20
2.917	26	1.573	24
2.888	17	1.559	8
2.846	48	1.546	6
2.825	26	1.507	6
2.773	60	1.503	12
2.724	18	1.493	29
2.691	10	1.486	17
2.646	10	1.483	44
2.638	60	1.465	27
2.607	34	1.460	28
2.549	100	1.457	42
2.518	74	1.445	29

物が見出されたが(第2, 5, 6節を参照), その粉末X線パターンは, $\text{Zn}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ のものとは, 異っており, 両化合物は同形ではないと考えられる.

図12に示す通り, スピネル ZnFe_2O_4 に対する Zn_2GeO_4 の固溶が認められる. スピネル固溶体の格子定数と Zn_2GeO_4 のモル分率の関係を図13に示す. 固溶限界は Zn_2GeO_4 のモル分率として約0.368である. 固溶体の存在は, GeO_2 - FeO - Fe_2O_3 系および GeO_2 - MnO - Mn_2O_3 系で見られた置換と同形の次のような陽イオン間の置換が可能で

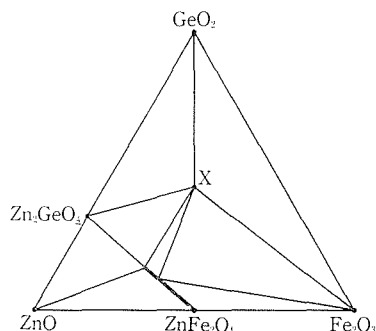


図12 GeO_2 - ZnO - Fe_2O_3 系の1000°Cにおける相図
X: $\text{Zn}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

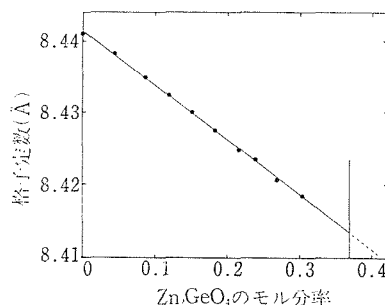


図13 スピネル固溶体の組成と格子定数の関係

あることを示している.

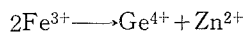


図13から, このスピネル固溶体について, Vegard 則が成立していることがわかる. スピネル型の Zn_2GeO_4 の格子定数は, 図13の直線を Zn_2GeO_4 のモル分率が1の所まで外挿することによって, 8.365Åと計算された. 先に述べたように, 常圧では Zn_2GeO_4 はフェナサイト型の構造を持っており, 高圧下で始めてスピネル型構造が安定になる. その格子定数は, 8.3499(3)Åと報告されている¹⁸⁾. この値と先の計算値の間には明らかに有意な差が認められる. 高圧下で合成された, Zn_2GeO_4 は逆スピネル型 ($\text{Zn}[\text{ZnGe}]\text{O}_4$) であるとされている¹⁸⁾, 上記の結果は, 本研究のスピネル固溶体では, 四配位位置に Ge^{4+} が入った陽イオン分布 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x[\text{Fe}_{2-2x}\text{Zn}_{2x}]\text{O}_4$) を持っていることを示唆している. もしこの推論が正しければ計算値8.365Åは正スピネル構造 ($\text{Ge}[\text{Zn}_2]\text{O}_4$) の格子定数に対応していることになる.

先に述べた新化合物, $\text{Zn}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ については, 現在のところ, 構造解析可能な単結晶の育成

に成功していない。Zn⁴⁺, Ge⁴⁺ という四配位位置選択性の強いイオンを含む化合物が、どのような構造を持っているか、非常に興味深く、単結晶の育成は今後に残された重要な課題である。

2.5 GeO₂-MO-Fe₂O₃系の新化合物 (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni)

第2節で述べたように、GeO₂-FeO-Fe₂O₃系内に4個の新化合物、Fe_{3.2}Ge_{1.8}O₈, Fe₁₅Ge₈O₃₆, Fe_{5.33}Ge_{2.67}O₁₂, Fe_{1.07}Ge_{0.93}O₃が発見された。そ

の結晶構造は第6節で述べることとし、本節では、構造解析用の単結晶の育成、粉末X線データおよび、上記化合物中のFe²⁺を他の二価イオンで置換した同形の化合物の合成について述べる。

2.5.1 単結晶の育成

粉末物質を石英管に封入して、長時間加熱することにより、構造解析用の単結晶を育成した。加熱温度は、Fe_{3.2}Ge_{1.8}O₈, Fe₁₅Ge₈O₃₆, Fe_{5.33}Ge_{2.67}O₁₂については1050℃, Fe_{1.07}Ge_{0.93}O₃については1000℃である。加熱時間は2週間ないし1ヶ月で

表6 新化合物の合成条件

化 合 物	出発物質 (モル分率)	条 件
Mg _{0.8} Fe _{2.4} Ge _{1.8} O ₈	0.8MgO + 1.2Fe ₂ O ₃ + 1.8GeO ₂	1100℃, 2週間, 白金ルツボ使用
Co _{0.8} Fe _{2.4} Ge _{1.8} O ₈	0.8CoO + 1.2Fe ₂ O ₃ + 1.8GeO ₂	
Ni _{0.8} Fe _{2.4} Ge _{1.8} O ₈	0.8NiO + 1.2Fe ₂ O ₃ + 1.8GeO ₂	
Mn _{0.8} Fe _{2.4} Ge _{1.8} O ₈	0.8MnO + 1.2Fe ₂ O ₃ + 1.8GeO ₂	900℃, 2週間, 石英管に封入
Co ₅ Fe ₁₀ Ge ₈ O ₃₆	5CoO + 5Fe ₂ O ₃ + 8GeO ₂	1100℃, 2週間, 白金ルツボ使用
Co _{2.67} Fe _{2.67} Ge _{2.67} O ₁₂	2.67CoO + 1.33Fe ₂ O ₃ + 2.67GeO ₂	1150℃, 2週間, 白金管に封入

表7 Fe_{3.2}Ge_{1.8}O₈の粉末X線回折データ

<i>hkl</i>	<i>d</i> (実測値) (Å)	<i>d</i> (計算値) (Å)	強 度	<i>hkl</i>	<i>d</i> (実測値) (Å)	<i>d</i> (計算値) (Å)	強 度
011	5.85	5.827	5	21 $\bar{4}$	2.212	2.212	20
10 $\bar{2}$	4.59	4.588	5	11 $\bar{4}$	2.171	2.170	10
21 $\bar{1}$	3.79	3.783	15	113	2.164	2.164	20
200	3.76	3.754	40	320	2.147	2.146	15
021	3.71	3.712	5	40 $\bar{2}$	2.123	2.123	15
12 $\bar{1}$	3.65	3.650	20	040	2.086	2.085	10
21 $\bar{2}$	3.44	3.439	60	004	2.036	2.036	15
12 $\bar{2}$	3.08	3.086	35	14 $\bar{1}$	2.010	2.010	20
102	3.04	3.035	10	222	2.000	2.001	10
22 $\bar{1}$	2.976	2.975	5	42 $\bar{1}$	1.840	1.840	20
022	2.916	2.913	75	24 $\bar{2}$	1.826	1.825	15
11 $\bar{3}$	2.866	2.863	65	11 $\bar{5}$	1.734	1.734	10
112	2.855	2.852	85	114	1.729	1.729	20
30 $\bar{2}$	2.793	2.791	55	42 $\bar{4}$	1.719	1.719	15
211	2.764	2.763	5	420	1.712	1.712	15
31 $\bar{2}$	2.645	2.647	70	51 $\bar{2}$	1.654	1.654	20
13 $\bar{1}$	2.610	2.609	100	151	1.567	1.567	30
31 $\bar{3}$	2.410	2.409	25	052	1.544	1.544	10
310	2.399	2.397	30	250	1.525	1.524	15
13 $\bar{2}$	2.376	2.378	30	44 $\bar{2}$	1.487	1.487	45
202	2.280	2.280	10	40 $\bar{6}$	1.474	1.474	20
10 $\bar{4}$	2.250	2.248	10	15 $\bar{3}$	1.463	1.463	30
23 $\bar{2}$	2.237	2.238	25	044	1.457	1.457	50

表 8 $M_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) の格子定数

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (度)
$\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$	8.441(3)	8.340(1)	9.192(3)	118.01(2)
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$	8.530(2)	8.373(1)	9.237(2)	118.07(2)
$\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$	8.490(1)	8.340(1)	9.209(1)	117.83(1)
$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$	8.454(2)	8.328(1)	9.191(2)	118.01(1)
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$	8.400(2)	8.331(1)	9.184(3)	117.92(2)

表 9 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の粉末 X 線回折データ

hkl	d (実測値) (Å)	d (計算値) (Å)	強 度	hkl	d (実測値) (Å)	d (計算値) (Å)	強 度
10 $\bar{1}$	5.75	5.741	5	12 $\bar{2}$	2.506	2.504	18
01 $\bar{1}$	5.23	5.222	5	11 $\bar{3}$	2.458	2.459	11
021	4.42	4.420	6	21 $\bar{3}$	2.399	2.397	23
1 $\bar{1}$ 1	4.24	4.231	12	322	2.372	2.371	11
102	4.19	4.190	3	03 $\bar{1}$	2.363	2.363	20
020	4.06	4.054	4	20 $\bar{3}$	2.348	2.349	3
10 $\bar{2}$	3.90	3.899	15	134	2.324	2.325	31
210	3.66	3.658	24	22 $\bar{3}$	2.252	2.252	14
013	3.46	3.454	7	23 $\bar{1}$	2.105	2.105	12
212	3.34	3.343	55	1 $\bar{3}$ 4	2.093	2.091	25
2 $\bar{1}$ 0	3.29	3.295	31	303	2.069	2.070	25
12 $\bar{2}$	3.26	3.264	8	12 $\bar{3}$	2.050	2.050	5
11 $\bar{2}$	3.20	3.204	35	2 $\bar{3}$ 1	1.929	1.928	9
123	3.16	3.161	25	1 $\bar{1}$ 5	} 1.914	1.915	} 11
202	3.11	3.105	12	400		1.914	
103	3.01	3.013	100	334	1.897	1.898	12
220	} 2.992	2.992	} 28	402	1.827	1.827	9
1 $\bar{1}$ 3		2.990		40 $\bar{2}$	1.729	1.728	8
031	2.926	2.925	20	42 $\bar{1}$	} 1.716	1.716	} 10
132	2.903	2.903	11	335		1.716	
20 $\bar{2}$	2.871	2.871	46	050	1.621	1.621	8
10 $\bar{3}$	2.847	2.847	16	23 $\bar{3}$	1.611	1.611	9
2 $\bar{1}$ 2	2.835	2.834	23	1 $\bar{3}$ 6	1.596	1.596	21
030	2.704	2.703	7	305	1.586	1.586	10
130	2.663	2.664	37	006	1.584	1.583	17
033	2.642	2.641	24	3 $\bar{3}$ 4	1.564	1.564	21
01 $\bar{3}$	2.616	2.617	5	163	1.499	1.499	27
2 $\bar{1}$ 2	2.597	2.596	26	43 $\bar{1}$	1.489	1.490	37
1 $\bar{3}$ 2	2.554	2.552	31	532	1.478	1.477	26
231	} 2.544	2.543	} 99	1 $\bar{3}$ 4	1.474	1.475	43
124		2.542		30 $\bar{5}$	1.468	1.469	25
301	2.517	2.516	38	237	1.453	1.453	27

ある。これらの新化合物以外に、 FeGeO_3 の単結晶育成も同様にして1000℃で行った。

2.5.2 同形の化合物の合成

前項の4個の化合物中の Fe^{2+} を他の二価イオン

(Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) で置換した化合物の合成を試みた。その結果、 $M_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{Co}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$, $\text{Co}_{2.67}\text{Fe}_{2.67}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ の6個の新化合物が見出された。合

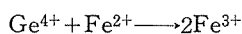
表10 $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ の粉末X線回折データ

hk	l	d (実測値) (Å)	d (計算値) (Å)	強 度
00	4	4.69	4.677	5
10	5	3.28	3.281	20
20	2	3.21	3.209	5
12	1	3.02	3.015	15
20	4	2.759	2.759	100
11	6	2.619	2.620	5
22	0	2.417	2.416	10
00	8	2.339	2.338	5
20	6	2.302	2.303	10
30	3	2.141	2.139	5
12	7	2.012	2.012	5
12	9	1.719	1.719	10
40	0	1.708	1.708	10
23	5	1.690	1.690	5
40	2	1.680	1.680	25
23	7	1.547	1.546	5
30	9	1.536	1.535	5
11	12	1.483	1.484	5
24	4	1.452	1.452	5
20	12	1.418	1.418	5

成条件は表6に示す。

2.5.3 $\text{M}_{0.8}\text{Fe}_{2.4}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

$\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ は、理想組成 $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ に、2.2.3で示した次のような、置換をほどこしたものと考えられる。



実際に、合成された化合物が理想組成からずれていること、および理想組成を持った化合物が少なくとも1000℃では安定に存在しないことは構造(第6節)、相平衡の両面から確認されているが、これに対する、決定的な説明は現在のところ得られていない。

この化合物は単斜晶系に属している。その粉末X線回折のデータを表7に、また表8には、同型の化合物を含めて、格子定数を示してある。

2.5.4 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ および $\text{Co}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

本化合物は三斜晶系に属する。 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の粉末X線回折のデータを表9に示す。格子定数は、 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ について $a=7.814(1)\text{Å}$, $b=8.994(1)\text{Å}$, $c=10.476(1)\text{Å}$, $\alpha=65.46(1)^\circ$, $\beta=81.51(1)^\circ$, $\gamma=79.47(1)^\circ$, $\text{Co}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ について、 $a=7.786$

 表11 FeGeO_3 の粉末X線回折データ

hkl	d (実測値) (Å)	d (計算値) (Å)	強 度
020	4.58	4.573	5
11 $\bar{1}$	4.34	4.340	5
021	3.40	3.400	25
220	3.31	3.308	35
310	3.02	3.016	80
22 $\bar{1}$	2.973	2.972	55
31 $\bar{1}$	2.849	2.847	25
221	2.610	2.609	55
13 $\bar{1}$	2.593	2.593	100
002	2.541	2.542	30
400	2.397	2.396	10
040	2.287	2.286	5
112	2.269	2.268	5
31 $\bar{2}$	2.161	2.161	30
33 $\bar{1}$	2.138	2.137	5
42 $\bar{1}$	2.099	2.099	5
041	2.086	2.085	10
240	2.064	2.064	10
24 $\bar{1}$	1.975	1.974	5
222	1.890	1.891	5
510	1.876	1.876	10
241	1.856	1.856	15
53 $\bar{1}$	1.630	1.630	25
350	1.587	1.587	30
060	1.524	1.524	15
13 $\bar{3}$	1.505	1.505	20
60 $\bar{2}$	1.498	1.498	15
351	1.473	1.473	35
35 $\bar{2}$	1.413	1.413	10

(1)Å, $b=8.978(2)\text{Å}$, $c=10.443(2)\text{Å}$, $\alpha=65.24(1)^\circ$, $\beta=81.39(1)^\circ$, $\gamma=79.49(1)^\circ$ である。

2.5.5 $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ および $\text{Co}_{2.67}\text{Fe}_{2.67}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$

$\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ は一般式 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ で表される化合物であり、1000℃においては x はほぼ0.33である。粉末X線のデータは、正方晶系として指数付けができる。その結果を表10に示す。格子定数は $a=6.832(1)\text{Å}$, $c=18.705(2)\text{Å}$ である。又 Fe^{2+} を Co^{2+} で置換した同形の化合物 $\text{Co}_{2.67}\text{Fe}_{2.67}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$ の格子定数は $a=6.821(1)\text{Å}$, $c=18.614(2)\text{Å}$ である。

2.5.6 FeGeO_3 および $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$

両化合物共に、輝石型の構造を持っている(第

表12 $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ の粉末X線回折データ

$h\ k\ l$	d (実測値) (Å)	d (計算値) (Å)	強 度
0 2 0	4.55	4.553	10
1 2 1	3.43	3.430	25
4 1 1	3.32	3.320	10
2 2 1	3.27	3.273	100
3 2 1	3.05	3.052	45
6 1 0	2.978	2.979	95
5 1 1	2.937	2.937	15
4 2 1	2.807	2.807	40
1 3 1	2.623	2.624	25
2 0 2	2.608	2.609	30
5 2 1	2.564	2.564	35
2 3 1	2.551	2.551	20
3 0 2	2.492	2.493	15
3 1 2	2.403	2.404	15
6 2 1	2.339	2.339	10
0 4 0	2.276	2.276	5
5 0 2	2.205	2.205	5
5 1 2	2.144	2.143	5
8 1 1	2.109	2.109	5
1 4 1	2.087	2.086	10
4 4 0	2.050	2.051	20
6 3 1	2.028	2.028	5
8 2 1	1.958	1.957	5
9 1 1	1.917	1.916	5
10 1 0	1.853	1.852	5
6 2 2	1.875	1.874	5
5 4 1	1.835	1.836	5
7 2 2	1.765	1.765	10
8 1 2	1.750	1.749	10
2 4 2	1.716	1.715	5
0 2 3	1.682	1.681	10
1 2 3	1.676	1.675	10
10 2 1	1.662	1.663	10
9 3 1	1.647	1.646	10
6 5 0	1.577	1.577	10
1 3 3	1.549	1.549	15
10 3 1	1.539	1.539	15
0 6 0	1.518	1.518	25
11 3 1	1.442	1.442	15

6節). ただし FeGeO_3 は単斜晶系(単斜輝石)であり, $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ は斜方晶系(斜方輝石)である. 粉末X線のデータを表11, 12に示す. 格子定数は, FeGeO_3 : $a = 9.793(2)\text{\AA}$, $b = 9.145(1)\text{\AA}$, $c = 5.195(1)\text{\AA}$, $\beta = 101.85(2)^\circ$, $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}$

O_3 : $a = 18.913(2)\text{\AA}$, $b = 9.106(1)\text{\AA}$, $c = 5.428(1)\text{\AA}$ である.

$\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ の組成は FeGeO_3 に2.5.3に示した置換をほどこしたものであり, その置換により単斜輝石 $\rightarrow$ 斜方輝石の転移が起るのである.

2.6 GeO_2 - FeO - Fe_2O_3 系の化合物の結晶構造

2.6.1 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$

$\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ は単斜晶系に属し, その空間群は $P2_1/c$, 用いた単結晶の格子定数は $a = 8.479(9)$, $b = 8.333(3)$, $c = 9.196(1)\text{\AA}$, $\beta = 117.7(1)^\circ$ である. 単位胞に含まれる化学式単位の数(Z)は4, 密度の測定値(D_m)は $5.04(5)$, 計算値(D_x)は 5.05Mgm^{-3} である. $2\theta \leq 90^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$)の範囲で9779個の反射を測定し, 5697個のゼロでない測定値を得て通常の補正のほかに吸収補正(結晶の大きさ $0.10 \times 0.08 \times 0.06\text{mm}$, $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ として $\mu = 17.3\text{mm}^{-1}$)を施し, 3191個の独立な観測構造因子として以後の計算に供した.

a 軸と b 軸の長さ, $a \approx b \approx c \sin \beta$ の関係および密度の値から, 酸素イオンが立方最密充填の様式で配列していることを推定し, パターソン関数によって確認した. 陽イオンの位置はパターソン関数を参照しながら試謬法により決定した. 非対称単位につき2個の四配位席(T)と3個の六配位席(M)が存在する. Geは T 席のみを占め, Feは両方の席に入り得ると仮定して, T 席のGeとFeの存在比, 原子座標および温度因子係数の値を最小二乗法により精密化した結果を表13に示す. 実際には異方性温度因子を用いたが, 表13には次式で換算した等方性温度因子係数の値を示した.

$$B_{eq} = 4(|\beta_{ij}| \times |\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j|)^{1/3}$$

原子散乱因子はCromerら¹⁹⁾のものをを用い, 分散²⁰⁾を考慮し, Zachariasen^{21, 22)}の式を簡略化した次式を用いて消衰効果の補正を行った($2\theta_M = 12.17^\circ$).

$$F_C = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^4 2\theta_M)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1}F^2]^{-1/4}$$

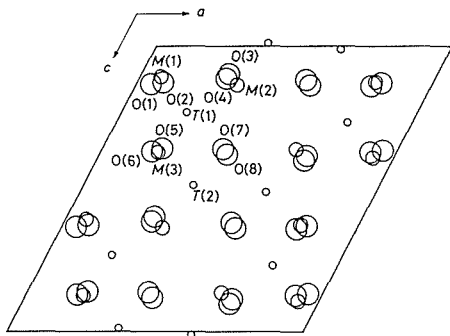
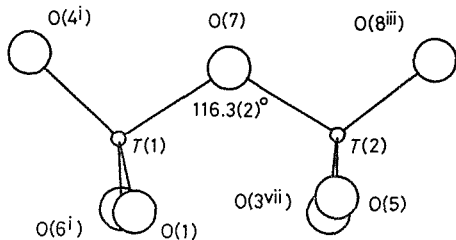
R 値は0.046, 重みをつけた R 値(wR)は0.029となった.

構造の $[010]$ 投影を図14に示す. $T(1)$ と $T(2)$ の配位四面体は0(7)を共有して, 図15のように連結し $T_2\text{O}_7$ 群を形成している. T 席には本来Geのみ

表13 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ の原子位置および換算等方性温度因子係数

原子位置	占有率 Fe Ge		x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
$T(1)$	0.191	0.809(6)	0.21998(6)	-0.02016(6)	0.23251(6)	0.422(8)
$T(2)$	0.009	0.991	0.37150(6)	0.25204(6)	0.48827(5)	0.369(7)
$M(1)$	1	0	0.07053(7)	0.35716(7)	0.10726(7)	0.372(8)
$M(2)$	1	0	0.34276(8)	0.61621(8)	0.13649(7)	0.495(8)
$M(3)$	1	0	0.19492(8)	0.61644(7)	0.37333(7)	0.373(8)
$O(1)$			0.0489(4)	0.1235(4)	0.1333(4)	0.54(4)
$O(2)$			0.0882(4)	0.5988(4)	0.1276(3)	0.48(4)
$O(3)$			0.2967(4)	0.3682(4)	0.0981(4)	0.55(6)
$O(4)$			0.2953(4)	0.8709(4)	0.1141(4)	0.67(5)
$O(5)$			0.2027(4)	0.3817(4)	0.3595(4)	0.51(4)
$O(6)$			0.1729(4)	0.8600(4)	0.3698(4)	0.57(4)
$O(7)$			0.4094(4)	0.1106(4)	0.3617(4)	0.55(5)
$O(8)$			0.4325(4)	0.6506(4)	0.3812(4)	0.56(5)

()内の数値は標準偏差の推定値

図14 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ の構造. [010]に平行に投影図15 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ の中の T_2O_7 群

が入り、FeはM席のみを占めるべきものと考えれば、構造に適合する化学式は $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ であるが、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ の置換によって組成がずれている。この構造と同様に酸素イオンの立方最密充填を基本とするスピネルまたは準スピネル²³⁾構造をとる複酸化物の組成 $AB_2O_4(A_2B_4$

$\text{O}_8)$ と $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ を比較すると、後者では陽イオンが1個少いために、表13の陽イオン位置のほかにも陽イオンを置くことのできる位置がありそうに思われるが、実際には、この構造にこれ以上の陽イオンを挿入することはできない。陽イオン席の数のこのような相違は、四配位席の配列様式の相違によって、四面体と面共有の関係になるので陽イオンを置くことのできない八面体席の数が異ってくることに由来する。原子間距離と結合角を表14と表15に示す。 $T(1)-O$ の平均距離が大きいのは、この位置に選択的にFeが入っているためであろう。 $M(2)-O$ の平均距離が大きい事実から、 Fe^{2+} がこの位置に集中していると推定できる。

2.6.2 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

$\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ は三斜晶系に属し、その空間群は $P\bar{1}$ 、用いた単結晶試料の格子定数は $a = 7.8084(6)$, $b = 8.9880(4)$, $c = 10.4769(5)\text{\AA}$, $\alpha = 65.492(4)$, $\beta = 81.552(5)$, $\gamma = 79.446(5)^\circ$ である。密度の測定値 $D_m = 5.02(2)\text{Mgm}^{-3}$ に基づいて、 $Z = 1$, $D_x = 5.05\text{Mgm}^{-3}$ となる。 $2\theta \leq 90^\circ$ (MoK α)の範囲で10809個の反射を測定して、7495個のゼロでない測定値を得て、吸収補正を施し(結晶の大きさ $0.11 \times 0.10 \times 0.05\text{mm}$, $\mu = 16.7\text{mm}^{-1}$), 7493個の独立な反射の観測構造因子として以後の計算に供した。

三次元のパターン関数から、構造が酸素イオ

表14 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ の $T\text{-O}$ および $M\text{-O}$ 距離 ($\text{\AA}$)

原子位置	隣接酸素原子との距離				平均値
$T(1)$	O(1)	1.772(3)	O(4 ⁱ)	1.750(4)	1.790
	O(6 ⁱ)	1.795(4)	O(7)	1.844(4)	
$T(2)$	O(3 ^{vii})	1.739(3)	O(5)	1.744(3)	1.751
	O(7)	1.788(3)	O(8 ⁱⁱⁱ)	1.734(4)	
$M(1)$	O(1)	1.981(3)	O(2)	2.021(3)	2.029
	O(2 ⁱⁱ)	1.977(5)	O(3)	1.960(4)	
$M(2)$	O(5)	2.064(5)	O(6 ^{vi})	2.170(4)	2.118
	O(2)	2.126(4)	O(3)	2.103(3)	
$M(3)$	O(4)	2.152(3)	O(6 ^{ix})	2.200(5)	2.004
	O(7 ^v)	2.095(4)	O(8)	2.033(5)	
	O(1 ^{iv})	2.041(4)	O(2)	2.011(5)	
	O(4 ^{viii})	1.971(5)	O(5)	1.963(3)	
	O(6)	2.037(3)	O(8)	2.002(4)	

()内の数値は標準偏差の推定値

対称操作

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| (i) $x, -1+y, z$ | (vi) $-x, -1/2+y, 1/2-z$ |
| (ii) $-x, 1-y, -z$ | (vii) $x, 1/2-y, 1/2+z$ |
| (iii) $1-x, 1-y, 1-z$ | (viii) $x, 3/2-y, 1/2+z$ |
| (iv) $-x, 1/2+y, 1/2-z$ | (ix) $x, 3/2-y, -1/2+z$ |
| (v) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ | |

ンの立方最密充填を基本とし、すべての原子が座標原点を含み(163)に平行な面内にあるようなものであることがわかり、原子配列を決定することができた。最小二乗法によって精密化した原子座標と温度因子係数を表16に示す。温度因子は異方性のものを用いたが、表16には前項と同様に換算した B_{eq} を掲げてある。原子散乱因子は Cromer ら¹⁹⁾のものを用い、分散²⁰⁾を考慮し、前項と同様に消衰効果の補正を行った。 $R=0.051$, $wR=$

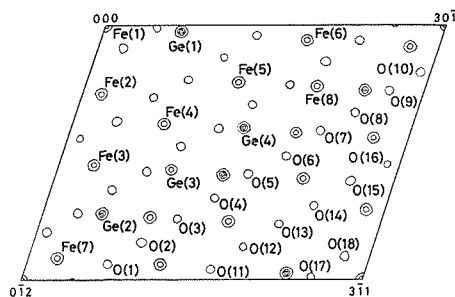


図16 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の電子密度分布の(163)に平行な断面。四隅に記入した数値は、その点の座標値である。すべての原子は、ほぼこの面内にある。

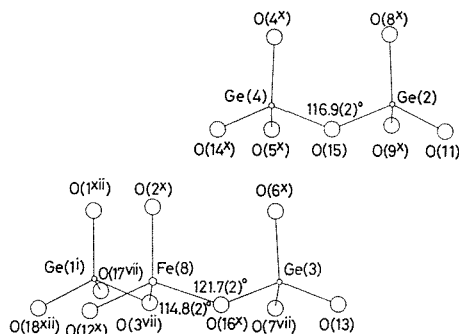


図17 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ 中の Ge_2O_7 群と $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ 群。

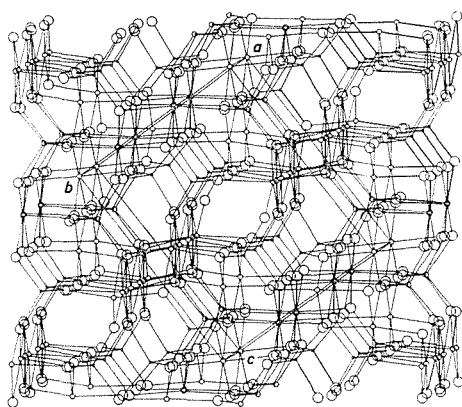
0.044であった。

原点を含み(163)に平行な断面内の電子密度分布を図16に示す。この断面は、酸素イオンの立方最密充填のつくる面心立方格子の(110)に相当する。4個のGeとFe(8)が四配位、それ以外のFeイオンは六配位である。GeとFe(8)の配位四面体は図17のように連結されている。構造の全体を図18に示す。原子間距離と結合角は表17と表18のとおりである。Fe(2)-OとFe(3)-Oとの平均距離から、 Fe^{2+} がこれらの席を占めていると推定できる。Fe(8)-O距離はFe(8)席に Fe^{2+} と Fe^{3+} が統計的

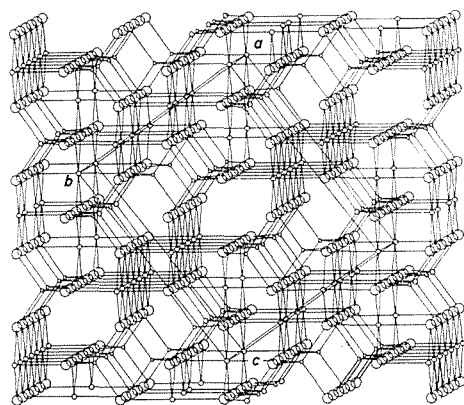
表15 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ の O-O 距離(Å) および O-T(M)-O 結合角(°)

原子位置	隣接酸素原子		O-O距離	結合角	原子位置	隣接酸素原子		O-O距離	結合角
$T(1)$	O(1)	O(4 ⁱ)	3.028(5)	118.6(2)	$M(2)$	O(2)	O(3)	2.708(4)	79.6(1)
	O(1)	O(6 ⁱ)	2.921(5)	110.0(1)		O(2)	O(4)	2.906(5)	85.5(1)
	O(1)	O(7)	2.792(6)	101.0(2)		O(2)	O(6 ^{ix})	2.799(6)	80.6(2)
	O(4 ⁱ)	O(6 ⁱ)	2.981(6)	114.5(2)		O(2)	O(8)	2.795(6)	84.4(2)
	O(4 ⁱ)	O(7)	2.839(5)	104.3(2)		O(3)	O(6 ^{ix})	2.931(5)	85.8(1)
	O(6 ⁱ)	O(7)	2.920(5)	106.7(2)		O(3)	O(7 ^v)	3.094(5)	95.0(1)
$T(2)$	O(3 ^{vii})	O(5)	2.856(5)	110.2(2)	$M(3)$	O(3)	O(8)	3.294(5)	105.6(1)
	O(3 ^{vii})	O(7)	2.758(6)	102.9(2)		O(4)	O(6 ^{ix})	2.767(5)	78.9(1)
	O(3 ^{vii})	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.862(5)	111.0(2)		O(4)	O(7 ^v)	3.242(5)	99.5(1)
	O(5)	O(7)	2.854(5)	107.8(2)		O(4)	O(8)	2.846(5)	85.6(1)
	O(5)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.910(6)	113.6(2)		O(6 ^{ix})	O(7 ^v)	3.251(7)	98.4(2)
	O(7)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.899(5)	110.8(2)		O(7 ^v)	O(8)	3.112(6)	97.9(2)
$M(1)$	O(1)	O(2 ⁱⁱ)	3.141(5)	105.1(1)	$M(3)$	O(1 ^{iv})	O(2)	2.934(6)	92.8(2)
	O(1)	O(3)	3.051(5)	101.5(1)		O(1 ^{iv})	O(4 ^{viii})	2.742(6)	86.2(2)
	O(1)	O(5)	2.852(5)	89.7(1)		O(1 ^{iv})	O(5)	2.957(4)	95.2(1)
	O(1)	O(6 ^{vi})	2.715(5)	81.6(1)		O(1 ^{iv})	O(6)	2.715(5)	83.5(1)
	O(2)	O(2 ⁱⁱ)	2.681(7)	84.2(1)		O(2)	O(5)	2.615(5)	82.3(1)
	O(2)	O(3)	2.708(4)	85.7(1)		O(2)	O(6)	2.954(5)	93.7(1)
	O(2)	O(5)	2.615(5)	79.6(1)		O(2)	O(8)	2.795(6)	88.3(2)
	O(2)	O(6 ^{vi})	2.985(5)	90.8(1)		O(4 ^{viii})	O(5)	2.939(5)	96.7(1)
	O(2 ⁱⁱ)	O(3)	2.955(6)	97.3(2)		O(4 ^{viii})	O(6)	2.767(5)	87.3(1)
	O(2 ⁱⁱ)	O(6 ^{vi})	2.799(6)	84.8(2)		O(4 ^{viii})	O(8)	2.879(6)	92.9(2)
	O(3)	O(5)	2.865(6)	90.7(2)		O(5)	O(8)	2.915(5)	94.6(1)
	O(5)	O(6 ^{vi})	2.894(6)	86.2(2)		O(6)	O(8)	2.772(5)	86.7(1)

対称操作は表14を参照。()内の数値は標準偏差の推定値。



(a)



(b)

図18 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の構造。(a)実際の構造, (b)モデル

に入っていることを示唆している。ポーリングの静電気原子価則および静電エネルギーの観点からもこれらの荷電分布が妥当なものであることを示すことができる。

2.6.3 $\text{Fe}_{5.33}\text{Ge}_{2.67}\text{O}_{12}$

$\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x=0.33$) の単結晶は図19のような衛星反射を伴う回折図形を与え、その構造は、正方晶系の対称を有する二次元変調構造であ

表16 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の原子座標と換算等方性温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Fe(1)	0	0	0	0.453(13)
Fe(2)	0.16734(10)	0.72604(10)	0.48689(8)	0.551(11)
Fe(3)	0.30998(10)	0.43790(10)	-0.00025(8)	0.519(10)
Fe(4)	0.81088(10)	0.60963(10)	0.51268(8)	0.473(10)
Fe(5)	0.33956(10)	0.77698(10)	0.00770(8)	0.430(10)
Fe(6)	0.81628(10)	0.94894(9)	0.51448(8)	0.349(10)
Fe(7)	0.25828(10)	0.09110(10)	0.74506(8)	0.442(10)
Fe(8)	0.03983(10)	0.76154(10)	0.80573(8)	0.467(10)
Ge(1)	0.68484(7)	0.97555(7)	0.82181(6)	0.416(7)
Ge(2)	0.52478(7)	0.25046(7)	0.30688(6)	0.431(8)
Ge(3)	0.00820(8)	0.40813(7)	0.80827(6)	0.404(8)
Ge(4)	0.52152(8)	0.59101(7)	0.30852(6)	0.427(8)
O(1)	0.7226(5)	0.0615(5)	0.6380(4)	0.55(7)
O(2)	0.9569(5)	0.1412(5)	0.3924(4)	0.69(5)
O(3)	0.1999(5)	0.2256(5)	0.1229(4)	0.62(6)
O(4)	0.4679(5)	0.3296(5)	0.8743(4)	0.59(6)
O(5)	0.6936(5)	0.4124(5)	0.6146(4)	0.51(6)
O(6)	0.9735(5)	0.4923(5)	0.3798(4)	0.60(6)
O(7)	0.2030(5)	0.5862(5)	0.1089(4)	0.61(6)
O(8)	0.4543(5)	0.6545(5)	0.8803(4)	0.68(6)
O(9)	0.6941(5)	0.7459(5)	0.6236(4)	0.59(5)
O(10)	0.9147(5)	0.8148(5)	0.4037(4)	0.54(5)
O(11)	0.6434(5)	0.0523(5)	0.3710(4)	0.51(7)
O(12)	0.8618(5)	0.1106(5)	0.1235(4)	0.61(5)
O(13)	0.1057(5)	0.2014(5)	0.8624(4)	0.54(6)
O(14)	0.3608(5)	0.3018(5)	0.6363(4)	0.68(6)
O(15)	0.6159(5)	0.3779(5)	0.3664(4)	0.48(6)
O(16)	0.8871(5)	0.4702(5)	0.1385(4)	0.62(5)
O(17)	0.5397(5)	0.0289(5)	0.1334(4)	0.55(5)
O(18)	0.7775(5)	0.0840(5)	0.8922(4)	0.54(6)

()内の数値は標準偏差の推定値.

る. 平均構造の空間群は $I42d$, 用いた単結晶試料の格子定数は $a = 6.814(1)$, $c = 18.692(6) \text{\AA}$ である. $D_m = 5.26(2)$, $D_x = 5.23 \text{Mgm}^{-3}$ より $Z = 4$ となる. $2\theta \leq 90^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$) の範囲で1966個の主反射を測定し, 1355個のゼロでない測定値を得て同値なもの平均値をとって771個の独立な反射の観測構造因子とした. 衛星反射は, $2\theta \leq 90^\circ$ の非対称単位の主反射について二次のものまで, 8752個を測定した. これらのうち3643個からゼロでない測定値が得られ, 以後の計算にはその一部を使用した.

平均構造については, パターソン関数から金属原子の位置を決定し, 差のフーリエ合成によって

酸素原子の位置を求め, 非等方性温度因子を用いて精密化を行った. 金属原子の席は非対称単位中3個の四面体位置, 4個の八面体位置の他に1個の偏平な四面体位置をもつ. 偏平な四面体位置および八面体位置にFeを仮定し, 四面体位置にGeを仮定した. 平均構造の原子位置を表19に示す. 偏平な四面体位置のFe(1)はc軸方向に大きく伸びた温度因子を示した. この方向に2つに分れたFeの席を考えるとこの席は2つの八面体位置となる. Fe(1)はこれ等の席に統計的に分布していることも考えられる. 変調構造は $\mathbf{k}^1 = (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/7.4$, $\mathbf{k}^2 = (-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/7.4$ をもち, 消滅則は, $h_1h_2h_3h_4h_5$ に対して $h_1 + h_2 + h_3 = 2n$, $h_1h_1h_3h_40$ に

表17 Fe₁₅Ge₈O₃₆ の Fe-O および Ge-O 距離 (Å)

		隣接酸素原子との距離				平均値
Fe(1)	O(12 ⁱ)	2.023(4)	O(13 ⁱⁱⁱ)	2.017(4)		2.034
	O(18 ^{iv})	2.062(4)				
Fe(2)	O(1 ^x)	2.073(4)	O(2 ^x)	2.105(4)		2.145
	O(5 ^x)	2.030(4)	O(6 ^x)	2.253(4)		
	O(10 ⁱ)	2.154(4)	O(15 ^x)	2.257(4)		
Fe(3)	O(3)	2.068(4)	O(4 ⁱⁱⁱ)	2.084(4)		2.129
	O(7)	2.087(4)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.235(4)		
	O(8 ^x)	2.216(4)	O(16 ^{ix})	2.084(4)		
Fe(4)	O(5)	1.965(4)	O(6)	2.207(4)		2.036
	O(6 ^{xi})	2.020(4)	O(9)	2.035(4)		
	O(10)	1.972(4)	O(14 ^x)	2.015(4)		
Fe(5)	O(4 ^x)	1.935(4)	O(7)	2.008(4)		2.016
	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.074(4)	O(12 ^{ix})	2.069(4)		
	O(17 ^{ix})	2.043(4)	O(18 ^x)	1.970(4)		
Fe(6)	O(1 ⁱⁱ)	1.942(4)	O(2 ⁱⁱ)	2.068(4)		2.005
	O(2 ^{xi})	2.018(4)	O(9)	2.033(4)		
	O(10)	1.988(4)	O(11 ⁱⁱ)	1.981(4)		
Fe(7)	O(10 ^x)	2.019(4)	O(11 ^{viii})	2.095(4)		2.036
	O(12 ^{viii})	2.058(4)	O(13)	2.016(4)		
	O(14)	2.006(4)	O(17 ^{viii})	2.025(4)		
Fe(8)	O(2 ^x)	1.887(4)	O(3 ^{vii})	1.912(4)		1.906
	O(12 ^x)	1.913(4)	O(16 ^x)	1.913(4)		
Ge(1)	O(1 ⁱⁱ)	1.753(4)	O(3 ^x)	1.761(4)		1.751
	O(17 ^x)	1.750(4)	O(18 ⁱⁱ)	1.741(4)		
Ge(2)	O(8 ^x)	1.781(4)	O(9 ^x)	1.757(4)		1.771
	O(11)	1.752(4)	O(13)	1.797(4)		
Ge(3)	O(6 ^x)	1.730(4)	O(7 ^{vii})	1.750(4)		1.768
	O(13)	1.757(4)	O(16 ^x)	1.773(4)		
Ge(4)	O(4 ^x)	1.739(4)	O(5 ^x)	1.753(4)		1.759
	O(14 ^x)	1.746(4)	O(15)	1.797(4)		

()内の数値は標準偏差の推定値

対称操作

(i) $-1+x,$	$y,$	z	(vii) $-x,$	$1-y,$	$1-z$
(ii) $x,$	$1+y,$	z	(viii) $1-x,$	$-y,$	$1-z$
(iii) $x,$	$y,$	$-1+z$	(ix) $1-x,$	$1-y,$	$-z$
(iv) $-1+x,$	$y,$	$-1+z$	(x) $1-x,$	$1-y,$	$1-z$
(v) $1-x,$	$-y,$	$-z$	(xi) $2-x,$	$1-y,$	$1-z$
(vi) $-x,$	$-y,$	$1-z$	(xii) $-1+x,$	$1+y,$	z

対して $2h_1+h_3+2h_4=4n$ である (図19). 前者は並進操作 ($E \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \ 0 \ 0$) で後者は映進面 ($\sigma_{ab} \mid 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$) で説明され, 平均構造の空間群より 5 次元の空間群 P_{p4mg}^{142d} を得る. (8.2 参照.) 観測された衛星反射は $h_1h_2h_3 \pm n0$, $h_1h_2h_30 \pm n(n=1,2)$ であった. 波数ベクトル $\mathbf{k}^1, 2\mathbf{k}^1, \mathbf{k}^2,$

$2\mathbf{k}^2$ をもつフーリエ項を用いて精密化を行った結果, Ge (2)の近くの八面体位置に Fe(4) が入り, Ge(2)と Fe(4)は互いに逆位相の密度変調波をもつことが明らかとなった, 従って Ge (2)と Fe(4)は交互に入れ替って分布する. Ge (2)と Fe (4)の平均占有率は0.75および0.25であった. これは組成 Fe₁₁Ge₅O₂₄ ($x=0.5$) を与え, 結晶の合成条件から予

表18 Fe₁₅Ge₅O₃₆ の O-O距離(Å) および O-Fe(Ge)-O結合角(°)

中心原子	隣接酸素原子		O-O距離	結合角	中心原子	隣接酸素原子		O-O距離	結合角
Fe(1)	O(12 ⁱ)	O(13 ⁱⁱⁱ)	2.994(5)	95.6(2)	Fe(6)	O(7)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.793(5)	86.3(2)
	O(12 ⁱ)	O(13 ^{vi})	2.713(5)	84.4(2)		O(7)	O(12 ^{ix})	2.822(6)	87.6(2)
	O(12 ⁱ)	O(18 ^{iv})	2.714(5)	83.3(1)		O(7)	O(18 ^x)	2.991(6)	97.5(2)
	O(12 ⁱ)	O(18 ^{viii})	3.053(5)	96.7(1)		O(8 ⁱⁱⁱ)	O(12 ^{ix})	2.933(5)	90.1(2)
	O(13 ⁱⁱⁱ)	O(18 ^{iv})	2.874(6)	89.6(2)		O(8 ⁱⁱⁱ)	O(17 ^{ix})	2.798(6)	85.6(2)
	O(13 ⁱⁱⁱ)	O(18 ^{viii})	2.895(6)	90.4(2)		O(12 ^{ix})	O(17 ^{ix})	2.722(5)	82.9(2)
Fe(2)	O(1 ^x)	O(2 ^x)	2.837(5)	85.5(2)		O(12 ^{ix})	O(18 ^x)	2.714(5)	84.4(2)
	O(1 ^x)	O(5 ^x)	3.028(6)	95.1(2)		O(17 ^{ix})	O(18 ^x)	2.828(5)	89.6(2)
	O(1 ^x)	O(10 ⁱ)	3.136(6)	95.8(2)		O(1 ⁱⁱ)	O(2 ⁱⁱ)	2.837(5)	90.0(2)
	O(1 ^x)	O(15 ^x)	3.162(6)	93.7(2)		O(1 ⁱⁱ)	O(2 ^{xi})	2.874(5)	93.1(2)
	O(2 ^x)	O(6 ^x)	3.129(6)	91.7(2)		O(1 ⁱⁱ)	O(9)	2.952(6)	95.9(2)
	O(2 ^x)	O(10 ⁱ)	2.684(5)	78.1(1)		O(1 ⁱⁱ)	O(11 ⁱⁱ)	2.989(5)	99.3(2)
	O(2 ^x)	O(15 ^x)	3.057(5)	88.9(1)		O(2 ⁱⁱ)	O(2 ^{xi})	2.656(8)	81.1(2)
	O(5 ^x)	O(6 ^x)	2.979(5)	88.0(1)		O(2 ⁱⁱ)	O(10)	2.964(5)	93.9(2)
	O(5 ^x)	O(10 ⁱ)	3.380(5)	107.7(2)		O(2 ⁱⁱ)	O(11 ⁱⁱ)	2.776(6)	86.6(2)
	O(5 ^x)	O(15 ^x)	2.903(5)	85.1(1)		O(2 ^{xi})	O(9)	3.037(6)	97.1(2)
	O(6 ^x)	O(10 ⁱ)	2.834(6)	80.0(1)		O(2 ^{xi})	O(10)	2.684(5)	84.1(2)
	O(6 ^x)	O(15 ^x)	3.188(5)	89.9(1)		O(9)	O(10)	2.588(5)	80.1(2)
Fe(3)	O(3)	O(4 ⁱⁱⁱ)	3.022(6)	93.4(2)	Fe(7)	O(9)	O(11 ⁱⁱ)	2.934(6)	93.9(2)
	O(3)	O(7)	3.187(6)	100.2(2)		O(10)	O(11 ⁱⁱ)	2.667(5)	84.4(2)
	O(3)	O(8 ^x)	3.076(6)	91.7(2)		O(10 ^x)	O(11 ^{viii})	2.667(5)	80.8(1)
	O(3)	O(16 ^{ix})	3.015(6)	93.1(2)		O(10 ^x)	O(12 ^{viii})	3.056(6)	97.1(2)
	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.930(6)	85.4(2)		O(10 ^x)	O(13)	2.880(5)	91.1(2)
	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(8 ^x)	2.792(5)	80.9(1)		O(10 ^x)	O(14)	2.713(5)	84.7(2)
	O(4 ⁱⁱⁱ)	O(16 ^{ix})	3.004(6)	92.2(2)		O(11 ^{viii})	O(12 ^{viii})	2.794(5)	84.5(2)
	O(7)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.793(5)	80.4(1)		O(11 ^{viii})	O(14)	3.221(6)	103.5(2)
	O(7)	O(8 ^x)	3.101(6)	92.2(1)		O(11 ^{viii})	O(17 ^{viii})	2.825(5)	86.6(2)
	O(7)	O(16 ^{ix})	3.037(5)	93.5(2)		O(12 ^{viii})	O(13)	2.713(5)	83.5(2)
	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(8 ^x)	2.921(8)	82.0(2)		O(12 ^{viii})	O(17 ^{viii})	2.722(5)	83.6(2)
	O(8 ⁱⁱⁱ)	O(16 ^{ix})	3.136(6)	93.1(2)		O(13)	O(14)	2.810(6)	88.6(2)
Fe(4)	O(5)	O(6)	2.979(5)	90.9(2)	Fe(8)	O(13)	O(17 ^{viii})	3.133(5)	101.7(2)
	O(5)	O(6 ^{xi})	2.898(5)	93.3(2)		O(14)	O(17 ^{viii})	3.003(6)	96.3(2)
	O(5)	O(9)	3.039(6)	98.9(2)		O(2 ^x)	O(3 ^{vii})	3.054(6)	107.0(2)
	O(5)	O(14 ^x)	2.831(6)	90.7(2)		O(2 ^x)	O(12 ^x)	3.146(5)	111.8(2)
	O(6)	O(6 ^{xi})	2.674(7)	78.4(2)		O(2 ^x)	O(16 ^x)	3.071(6)	107.8(2)
	O(6)	O(10)	2.959(5)	90.0(2)		O(3 ^{vii})	O(12 ^x)	3.005(6)	103.5(2)
	O(6)	O(14 ^x)	2.893(6)	86.4(2)		O(3 ^{vii})	O(16 ^x)	3.007(6)	103.6(2)
	O(6 ^{xi})	O(9)	3.053(6)	97.7(2)		O(12 ^x)	O(16 ^x)	3.343(6)	121.8(2)
	O(6 ^{xi})	O(10)	2.834(6)	90.4(2)	Ge(1)	O(1 ⁱⁱ)	O(3 ^x)	2.794(6)	105.3(2)
	O(9)	O(10)	2.588(5)	80.4(2)		O(1 ⁱⁱ)	O(17 ^x)	2.853(5)	109.1(2)
	O(9)	O(14 ^x)	3.027(5)	96.7(2)		O(1 ⁱⁱ)	O(18 ⁱⁱ)	2.852(5)	109.4(2)
	O(10)	O(14 ^x)	2.713(5)	85.7(2)		O(3 ^x)	O(17 ^x)	2.895(5)	111.1(2)
Fe(5)	O(4 ^x)	O(7)	2.857(6)	92.9(2)		O(3 ^x)	O(18 ⁱⁱ)	2.825(5)	107.5(2)
	O(4 ^x)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2.792(5)	88.2(2)	Ge(2)	O(17 ^x)	O(18 ⁱⁱ)	2.929(5)	114.1(2)
	O(4 ^x)	O(17 ^{ix})	2.966(6)	96.4(2)		O(8 ^x)	O(9 ^x)	2.944(5)	112.6(2)
	O(4 ^x)	O(18 ^x)	2.930(5)	97.2(2)		O(8 ^x)	O(11)	2.925(6)	111.8(2)

中心原子	隣接酸素原子		O-O距離	結合角	中心原子	隣接酸素原子		O-O距離	結合角
Ge(3)	O(8 $\times$)	O(13)	2.858(5)	106.0(2)	Ge(4)	O(7vii)	O(16 $\times$)	2.778(5)	104.1(2)
	O(9 $\times$)	O(11)	2.921(5)	112.7(2)		O(13)	O(16 $\times$)	2.958(6)	113.9(2)
	O(9 $\times$)	O(13)	2.815(5)	104.8(2)		O(4 $\times$)	O(5 $\times$)	2.907(5)	112.7(2)
	O(11)	O(13)	2.876(5)	108.3(2)		O(4 $\times$)	O(14 $\times$)	2.860(5)	110.3(2)
	O(6 $\times$)	O(7vii)	3.009(5)	116.4(2)		O(4 $\times$)	O(13)	2.838(6)	106.7(2)
	O(6 $\times$)	O(13)	2.906(6)	110.0(2)		O(5 $\times$)	O(14 $\times$)	2.894(6)	111.6(2)
	O(6 $\times$)	O(16 $\times$)	2.803(5)	103.7(2)		O(5 $\times$)	O(13)	2.903(5)	105.0(2)
	O(7vii)	O(13)	2.850(5)	108.7(2)		O(14 $\times$)	O(13)	2.906(6)	110.2(2)

対称操作は表17を参照.

()内の数値は標準偏差の推定値.

表19 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ の原子位置の座標と占有率

	x	y	z	占有率
Ge(1)	0	0	0	1
Ge(2)	0.6700	0.25	0.125	0.75
Fe(1)	0	0	0.5	1
Fe(2)	0	0	0.2291	1
Fe(3)	0.2503	0.25	0.125	1
Fe(4)	0.7547	0.25	0.125	0.25
O(1)	0.0400	0.2169	0.0474	1
O(2)	0.0188	0.2687	0.4028	1
O(3)	0.0155	0.2872	0.5547	1

平均構造の解析ではGe(2)の占有率を1, Fe(4)の占有率を0と仮定した. 表の数値は変調構造の解析で精密化したものである.

想される $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ ($x=0.33$) に近い組成である. 図20にこの時の平均構造を示す. 変調構造はGe(2)とFe(4)の周期的な入替りによって生じており, 組成依存の周期をもつことが予想される. 結晶化学的にはFe(1)は2つに分れた方が自然であ

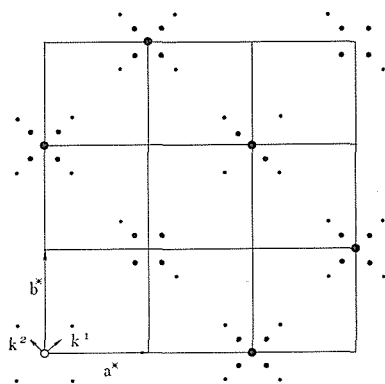


図19 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ の回折図型の模式図

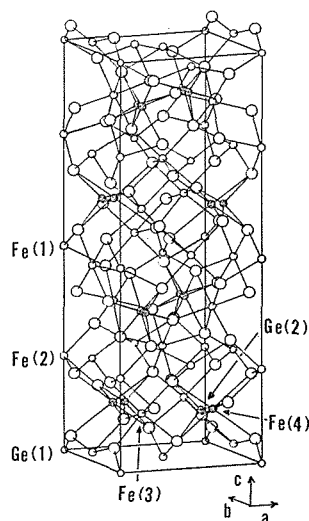


図20 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ の平均構造. 斜線をつけたGe(2)とFe(4)の占有確率はそれぞれ0.75および0.25である.

小球: Ge, 中球: Fe, 大球: O

り, このモデルの検討が残されている.

2.6.4 FeGeO_3

FeGeO_3 は, 空間群C2/cで特徴づけられる単斜輝石型の構造をとる. 用いた単結晶試料の格子定数は $a=9.798$, $b=9.148$, $c=5.197\text{\AA}$, $\beta=101.8^\circ$ であり, $Z=8$, $D_x=5.14\text{Mgm}^{-3}$ である. $2\theta \leq 80^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$)の範囲で1759個の反射を測定し, 通常の補正のほかに吸収補正を施し(結晶の大きさ $0.3 \times 0.08 \times 0.06\text{mm}$), 737個の観測構造因子を得て以後の計算に供した.

LINAS プログラム²⁴⁾を用いて最小二乗法により原子座標と異方性温度因子係数とを精密化した. 試料が双晶であったために, 一方の個体のみか

表20 FeGeO₃の原子座標と換算等方性温度因子係数

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i> (Å ²)
Fe(1)	0	0.9080(3)	0.25	0.494
Fe(2)	0	0.2710(3)	0.25	0.465
Ge	0.30045(11)	0.09230(13)	0.2165(2)	0.345
O(1)	0.1200(8)	0.0898(9)	0.1399(14)	0.570
O(2)	0.3844(8)	0.2398(8)	0.3828(13)	0.532
O(3)	0.3595(8)	0.0647(8)	0.9186(13)	0.485

()内の数値は標準偏差の推定値

表21 FeGeO₃のFe-OおよびGe-O距離(Å)

	隣接酸素原子との距離				平均値
Fe(1)	O(1 ⁱ)	2.180(9)	O(1 ⁱⁱ)	2.126(7)	2.138
	O(2 ^v)	2.108(8)			
Fe(2)	O(1)	2.175(8)	O(2 ^{viii})	2.014(7)	2.172
	O(3 ^{viii})	2.326(8)			
Ge	O(1)	1.732(7)	O(2)	1.719(8)	1.758
	O(3 ^x)	1.778(9)	O(3 ^{xi})	1.804(7)	

()内の数値は標準偏差の推定値

対称操作

(i)	<i>x</i> ,	1+ <i>y</i> ,	<i>z</i>
(ii)	<i>x</i> ,	1- <i>y</i> ,	1/2+ <i>z</i>
(v)	-1/2+ <i>x</i> ,	1/2+ <i>y</i> ,	<i>z</i>
(vii)	-1/2+ <i>x</i> ,	1/2- <i>y</i> ,	-1/2+ <i>z</i>
(x)	<i>x</i> ,	<i>y</i> ,	-1+ <i>z</i>
(xi)	<i>x</i> ,	- <i>y</i> ,	-1/2+ <i>z</i>

らの反射と、両方の個体からの寄与の重なる反射
とにそれぞれ異なるスケール因子を用いた。消衰
効果の補正を行って、 $R=0.059$, $wR=0.070$ とな

表22 FeGeO₃のO-O距離(Å)および
O-Fe(Ge)-O結合角(°)

中心原子	隣接酸素原子		O-O距離	結合角
Fe(1)	O(1 ⁱ)	O(1 ⁱⁱ)	3.075(11)	91.1(3)
	O(1 ⁱ)	O(1 ⁱⁱⁱ)	2.992(10)	88.0(3)
	O(1 ⁱ)	O(1 ^{iv})	2.817(11)	80.5(3)
	O(1 ⁱⁱ)	O(2 ^v)	2.879(11)	85.7(3)
	O(1 ⁱⁱⁱ)	O(2 ^v)	3.125(11)	95.1(3)
	O(1 ^{iv})	O(2 ^v)	3.204(12)	95.7(3)
	O(2 ^{vi})	O(2 ^v)	2.884(13)	86.3(3)
	O(1)	O(1 ^{vii})	2.817(11)	80.7(3)
	O(1)	O(2 ^{viii})	2.879(11)	86.7(3)
	O(1 ^{vii})	O(2 ^{viii})	2.937(11)	89.0(3)
Fe(2)	O(1 ^{vii})	O(3 ^{viii})	3.185(11)	90.0(3)
	O(2 ^{viii})	O(3 ^{viii})	3.264(11)	97.3(3)
	O(2 ^{ix})	O(3 ^{viii})	2.979(10)	86.4(3)
	O(3 ^{viii})	O(3 ^{ix})	3.552(12)	99.5(2)
Ge	O(1)	O(2)	2.976(11)	119.2(4)
	O(1)	O(3 ^x)	2.826(12)	107.2(4)
	O(1)	O(3 ^{xi})	2.868(10)	108.4(4)
	O(2)	O(3 ^x)	2.865(11)	110.0(4)
	O(2)	O(3 ^{xi})	2.806(11)	105.6(3)
	O(3 ^x)	O(3 ^{xi})	2.856(11)	105.7(4)

()内の数値は標準偏差の推定値

対称操作

(iii)	- <i>x</i> ,	1- <i>y</i> ,	- <i>z</i>
(iv)	- <i>x</i> ,	1+ <i>y</i> ,	1/2- <i>z</i>
(vi)	1/2- <i>x</i> ,	1/2+ <i>y</i> ,	1/2- <i>z</i>
(vii)	- <i>x</i> ,	<i>y</i> ,	1/2- <i>z</i>
(xi)	1/2- <i>x</i> ,	1/2- <i>y</i> ,	1- <i>z</i>

上記以外の対称操作は表21を参照

表23 Fe_{1.07}Ge_{0.93}O₃の原子位置の占有確率と座標および換算等方性温度因子係数

原子位置	占 Fe ²⁺	有 Fe ³⁺	率 Ge ⁴⁺	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i> (Å ²)
M(1)	0.14	0.86	0	0.37685(8)	0.65615(17)	0.8581(3)	0.396
M(2)	1	0	0	0.37953(9)	0.48517(18)	0.3487(3)	0.604
T(A)	0	0.02	0.98	0.27121(6)	0.34341(13)	0.0393(2)	0.442
T(B)	0	0.12	0.88	0.47148(6)	0.33667(13)	0.80159(2)	0.401
O(1A)				0.1834(4)	0.3393(9)	0.0266(14)	0.561
O(2A)				0.3123(5)	0.5125(9)	0.0460(16)	1.099
O(3A)				0.3074(4)	0.2223(8)	-0.1780(16)	0.875
O(1B)				0.5636(4)	0.3343(8)	0.8045(13)	0.723
O(2B)				0.4307(4)	0.4876(9)	0.6756(13)	0.867
O(3B)				0.4440(4)	0.1831(9)	0.6161(13)	0.808

()内の数値は標準偏差の推定値.

った。得られた座標値および異方性のものから換算した等方性温度因子係数を表20に示す。

原子間距離および結合角を表21と表22に示す。
Fe(1)はいわゆるM1席, Fe(2)は歪んだ六配位のM2席を占めている。O(3)がいわゆる架橋酸素であり, GeO_4 四面体はO(3)を共有して GeO_3 鎖を形成している。輝石の構造が酸素原子の立方最密充填配列を基本とする構造であることはよく知られている。

2.6.5 $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$

FeGeO_3 に $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ なる置換を行ったものとして得られる $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ は、斜方輝石型構造をとり、その空間群は $Pbca$ である。用いた単結晶試料の格子定数などのデータは $a = 18.934$, $b = 9.116$, $c = 5.432 \text{ \AA}$, $Z = 16$, $D_x = 4.97 \text{ Mg m}^{-3}$ である。 $2\theta \leq 72^\circ (\text{MoK}\alpha)$ の範囲で2064個の反射を測定し、通常の補正と吸収補正(結晶の大きさ $0.18 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}$)とを施し、946個の独立な観測構造因子を得て、これに基づいて最小二乗法により原子座標と異方性温度因子係数の値を精密化した。プログラムはLINAS²⁴⁾を用

表24 $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ のM-OおよびT-O距離($\text{\AA}$)

原子位置	隣接酸素原子との距離				平均値
M(1)	O(1A ⁱ)	2.100(10)	O(1A ⁱⁱ)	2.182(11)	2.128
	O(2A ⁱⁱⁱ)	2.069(11)	O(1B ^{iv})	2.178(11)	
	O(1B ^v)	2.146(10)	O(2B)	2.091(11)	
M(2)	O(1A ⁱ)	2.172(16)	O(2A)	2.105(16)	2.180
	O(3A ^{vi})	2.332(9)	O(1B ^{vii})	2.143(16)	
	O(2B)	2.003(16)	O(3B ^{viii})	2.326(12)	
T(A)	O(1A)	1.739(10)	O(2A)	1.716(11)	1.752
	O(3A)	1.762(11)	O(3A ^{vi})	1.789(11)	
T(B)	O(1B)	1.738(10)	O(2B)	1.736(11)	1.769
	O(3B)	1.804(11)	O(3B ^{vi})	1.798(11)	

()内の数値は標準偏差の推定値
対称操作

(i)	$1/2 - x$,	$1 - y$,	$1/2 + z$
(ii)	$1/2 - x$,	$1/2 + y$,	$1 + z$
(iii)	x ,	y ,	$1 + z$
(iv)	$1 - x$,	$1/2 + y$,	$3/2 - z$
(v)	$1 - x$,	$1 - y$,	$2 - z$
(vi)	x ,	$1/2 - y$,	$1/2 + z$
(vii)	$1 - x$,	$1 - y$,	$1 - z$
(viii)	x ,	$1/2 - y$,	$-1/2 + z$

表25 $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ のO-O距離($\text{\AA}$)および
O-M(T)-O結合角($^\circ$)

中心原子位置	隣接酸素原子		O-O距離	結合角
M(1)	O(1A ⁱ)	O(1A ⁱⁱ)	3.169(13)	95.5(4)
	O(1A ⁱ)	O(2A ⁱⁱⁱ)	3.139(16)	97.7(4)
	O(1A ⁱ)	O(1B ^{iv})	2.862(13)	84.0(4)
	O(1A ⁱ)	O(2B)	2.723(13)	81.1(4)
	O(1A ⁱⁱ)	O(2A ⁱⁱⁱ)	2.992(16)	89.4(4)
	O(1A ⁱⁱ)	O(1B ^{iv})	2.848(14)	81.6(4)
	O(1A ⁱⁱ)	O(1B ^v)	2.862(13)	82.8(4)
	O(2A ⁱⁱⁱ)	O(1B ^v)	2.869(13)	85.8(4)
	O(2A ⁱⁱⁱ)	O(2B)	3.034(16)	93.6(4)
	O(1B ^{iv})	O(1B ^v)	3.121(13)	92.4(4)
	O(1B ^{iv})	O(2B)	3.159(16)	95.4(4)
	O(1B ^v)	O(2B)	3.259(13)	100.5(4)
M(2)	O(1A ⁱ)	O(2A)	2.940(16)	86.8(6)
	O(1A ⁱ)	O(3A ^{vi})	3.668(5)	109.0(5)
	O(1A ⁱ)	O(1B ^{vii})	2.848(14)	82.6(6)
	O(1A ⁱ)	O(2B)	2.723(13)	81.3(6)
	O(2A)	O(3A ^{vi})	2.613(10)	71.9(5)
	O(2A)	O(1B ^{vii})	2.869(13)	85.0(6)
	O(2A)	O(3B ^{viii})	3.096(13)	88.5(6)
	O(3A ^{vi})	O(2B)	3.557(13)	110.0(5)
	O(3A ^{vi})	O(3B ^{viii})	2.826(13)	74.7(3)
	O(1B ^{vii})	O(2B)	3.070(13)	95.5(6)
	O(1B ^{vii})	O(3B ^{viii})	3.203(3)	91.5(5)
	O(2B)	O(3B ^{viii})	3.405(14)	103.5(6)
T(A)	O(1A)	O(2A)	2.955(13)	117.6(6)
	O(1A)	O(3A)	2.879(13)	110.7(5)
	O(1A)	O(3A ^{vi})	2.975(13)	115.0(5)
	O(2A)	O(3A)	2.908(13)	113.5(6)
	O(2A)	O(3A ^{vi})	2.613(10)	96.4(4)
T(B)	O(3A)	O(3A ^{vi})	2.762(17)	102.1(4)
	O(1B)	O(2B)	2.975(13)	117.8(6)
	O(1B)	O(3B)	2.843(13)	106.8(5)
	O(1B)	O(3B ^{vi})	2.821(13)	105.8(5)
	O(2B)	O(3B)	2.817(13)	105.4(5)
	O(2B)	O(3B ^{vi})	2.884(13)	109.3(4)
	O(3B)	O(3B ^{vi})	2.983(14)	111.8(4)

()内の数値は標準偏差の推定値。対称操作は表24を参照。

いた。

精密化した座標値および異方性のものから換算した等方性温度因子係数の値を表23に示す。
 Fe^{2+} はより大きなイオンに適するM(2)席を優先的に占めると仮定し、四配位席には Fe^{3+} のみが入るものとしたが、T(A)席とT(B)席への分配割合は可

変のパラメーターとして扱い、他のパラメーターとともに精密化した。消衰効果の補正を行って、 $R=0.062$, $wR=0.054$ となった。AとBとは、結晶学的に独立な2本の GeO_3 鎖を区別する記号で、斜方輝石のいわゆるA鎖とB鎖とに対応する。精密化の結果は、 Fe^{3+} がB鎖の方に選択的に入ることを示している。原子間距離および結合角は表24と表25に示した。

2.6.6 まとめ

$\text{GeO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の三元化合物は、 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ を例外として、 $\text{Fe}_{2+x}\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4$ のスピネル型固溶体と輝石型構造の化合物とを含めて、酸素原子の立方最密充填配列を基本とする構造をとり、Geは四配位席を占め、Feは六配位席と四配位席とに分布している。四配位席を占めるFeイオンは通常3価であるが、 $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ では Fe^{2+} が四配位席に入っていると推定されている。 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ は二次元変調構造をとる不整合相であり、平均構造の結晶化学的解釈は困難である。四配位のGeと六配位のFeとが、平均構造の周期と不整合な周期で入れ替わることによって変調構造が生じていることがわかっているが、構造の完全な解析とその解釈には、さらに詳細な検討が必要である。 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ (" $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ ")と $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ には、Geと結合しておらずFeのみと結合している酸素原子があって、この意味ではゲルマニウ酸塩と言うよりは、むしろ複酸化物である。

FeGeO_3 と $\text{Fe}_{1.07}\text{Ge}_{0.93}\text{O}_3$ の構造の精密化は、本研究所と東京大学理学部鉱物学教室の山中高光らとの共同研究として、本研究所の提供した試料を用いて山中らが測定と計算とを実施したものである。

参考文献

- 1) L. S. Darken and R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1398 (1945).
- 2) L. S. Darken and R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 68, 798 (1946).
- 3) R. A. Giddings and R. S. Gordon, J. Am. Ceram. Soc., 56, 111 (1973).
- 4) P. J. Spencer and O. Kubaschewsky, CALPHAD, 2, 147 (1978).
- 5) P. Vallet and P. Raccach, Compt. Rend., 258, 3679 (1964).
- 6) P. Vallet and P. Raccach, Mem. Sci. Rev. Met., 62, 1 (1965).
- 7) M. Kleman, Mem. Sci. Rev. Met., 62, 457 (1965).
- 8) B. E. F. Fender and F. D. Riley, J. Phys. Chem. Solids, 30, 793 (1969).
- 9) R. A. Giddings and R. S. Gordon, J. Electrochem. Soc., 121, 793 (1974).
- 10) M. Hayakawa, J. B. Wagner, Jr., and J. B. Cohen, Mater. Res. Bull., 12, 429 (1977).
- 11) A. Muan and E. F. Osborn, "Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking", p. 53, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1965).
- 12) A. Navrotsky, in "Progress in Solid State Chemistry" (J. O. McCaldin and G. Somorjai, Eds), Vol. 11, p. 203, Pergamon, Elmsfold, N. Y. (1976).
- 13) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- 14) F. Hartmann-Boutron and P. Imbert, J. Appl. Phys., 39, 775 (1968).
- 15) 例えば中平光興「結晶化学」講談社(1973)
- 16) W. C. Hahn, Jr., and A. Muan, Amer. J. Sci., 258, 66 (1960).
- 17) A. Navrotsky and O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2701 (1967).
- 18) Y. Syono and S. Akimoto, and Y. Matsui, J. Solid State Chem., 3, 369 (1971).
- 19) D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. A24, 321 (1968).
- 20) D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
- 21) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 23, 558 (1967).
- 22) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. A24, 212 (1968).
- 23) 堀内弘之, 堀岡啓治, 森本信男, 鉱物学雑誌, 14, 253 (1980).
- 24) P. Coppens and W. C. Hamilton, Acta Cryst. A26, 71 (1970).

3. 鉛のゲルマニウム酸塩およびけい酸塩に関する研究

PbO-PbGeO₃-PbSiO₃系は、①縮合酸素酸イオンの構造、②光エレクトロニクス用機能素子としての物性、③結晶構造の特異性、④鉛ガラスの製造、などの観点から研究されて来ており、この系の相平衡と結晶育成に関する論文は約30篇に達している。然るに、この系に生成する結晶相の組成に関して不一致が存在していて、確定した相図が与えられていないと思われた。

一般に相平衡の研究においては、平衡関係を立証する研究が一度行われて相図が与えられれば、その温度、圧力、組成領域においては研究が完了しているはずであって、これが後に否定されることがあれば相平衡関係を立証する手続きにおいて何らかの手落ちがあったことを示すことになる。この系では同じ温度、組成領域で異った相図が書かれているので、相図を書く際の実験方法を検討するためには適した系である。

本研究では相同定及び平衡確認の補助手段として、従来の研究では余り用いられなかったEPM-Aによる分析法を導入して上記の系の相平衡を再検討した。また、安定相として得られるいくつかの化合物については、単結晶X線回折法等により結晶構造を決定して化合物の組成を確認すると共に、PbO 過剰のゲルマニウム酸（または、けい酸）鉛の構造に共通の特徴を明らかにした。

3.1 PbO-PbGeO₃系の相平衡

PbO-GeO₂二成分系相平衡については、Speranskaya¹⁾、Phillips等²⁾、及びGouju等³⁾によって常圧、融点近傍の相図が3通り与えられていて、これらの相図は互に一致しない。Speranskayaによれば、Pb₆GeO₈、Pb₃GeO₅、Pb₅Ge₃O₁₁、PbGeO₃、及びPbGe₃O₇が安定相として認められる。他方Phillips等によれば、Pb₄GeO₆、Pb₃Ge₂O₇、PbGeO₃、PbGe₂O₃、及び、PbGe₄O₉が認められる。両者の相図で共に安定相であると認められたのはPbGeO₃のみで、その他の結晶相8個については、一方でのみその存在が認められ、他方ではその存在が否定されている。Gouju等はPb₃

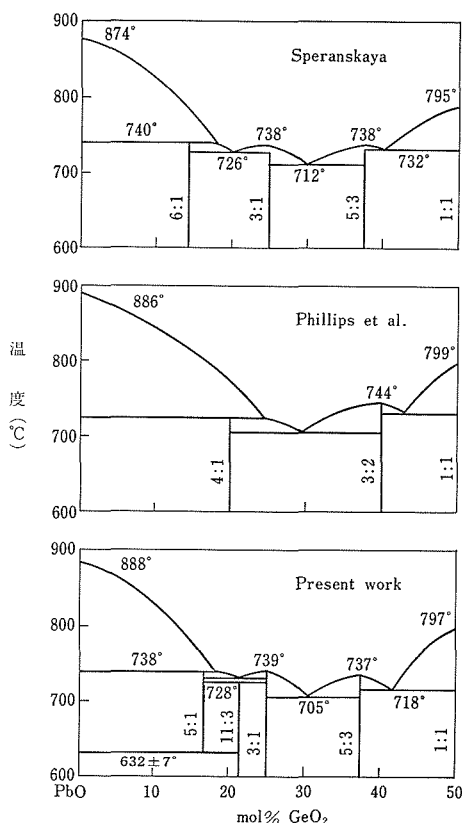
GeO₅、Pb₃Ge₂O₇、PbGeO₃、及びPbGe₄O₉のみを安定相として認めている。

この外、Pb₄GeO₆の存在とその性質を記述したものは、Bush等⁴⁾、Eulenberger等⁵⁾3篇、同じくPb₃Ge₂O₇の存在についてはSal'nikov等⁶⁾、Pentegova等⁷⁾、Hasegawa等⁸⁾3篇である。これに対し、Pb₅Ge₃O₁₁単結晶を育成した論文はIwasaki等⁹⁾、杉井等¹⁰⁾、Zwicker等¹¹⁾、計6篇、Pb₃GeO₅の存在はNeurgaonkar等¹²⁾の論文がある。Pb₅Ge₃O₁₁とPb₃Ge₂O₇が共に存在するとしたのはHasegawa等⁸⁾の論文1篇のみで、その他の論文はSperanskayaか又はPhillips等か的一方を支持する形となった。

Phillips等の報告はSperanskayaの研究から6年後の1965年に発表され実験方法に関する詳しい記載を伴うものであって、Speranskayaの相図を否定する記述を行っている。Phillips等の方法では出発原料であるPbOとGeO₂計5gをアルコール中で混合乾燥した後白金のつぼを用い、るつぼ炉中で融解する。溶融した試料は、るつぼの外側を水冷することにより急冷される。このようにして得られたガラス状試料を粉碎して平衡実験に用いた。生成した結晶相の判定には顕微鏡を用い、確認の為X線回折を併用している。これに対しSperanskayaの論文は1頁弱の短いもので、示差熱分析を主な手段として用いた旨の記載があるのみである。

一見したところ、Phillips等の実験方法は広く用いられている技法を踏襲しており、誤る余地の少ないものと見える。しかしながら結果から見れば、Phillips等の実験結果は事実上全面的に誤りであったと結論される。

図1にはSperanskayaの相図、Phillips等の相図と比較して本研究で得られた結果を示した。PbO-PbGeO₃系において600℃以上で現れる安定相はPb₅GeO₇、Pb₁₁Ge₃O₁₇、Pb₃GeO₅、及びPb₅Ge₃O₁₁である。Phillips等の相図に見られるPb₄GeO₆、Pb₃Ge₂O₇は見いだせないが、Speranskayaの相図に見られるPb₃GeO₅及びPb₅Ge₃O₁₁はそ

図1 PbO-PbGeO₃系相図の比較

の存在が確認される。

本研究では平衡の達成を確認するためにPbOとGeO₂の粉末混合物を白金封管中で100時間以上保持して生成結晶相の混合比が変化してゆく様子を時間を追って調べた。当初は多種類の結晶相が共存しているのが見られるが、時間経過に従って共存する結晶相の種類は減少し、2相のみ、又は事実上1相になるのが見られる。そのような状態に達した試料に付、EPMAによる分析を試みた結果が表1に示してある。分析精度は必ずしも満足できるものではないが、Pb₃Ge₂O₇におけるGeO₂の含有量22.55wt%を、Pb₅Ge₃O₁₁におけるGeO₂の含有量21.95wt%と判別するに充分な分析精度はあり、本研究の必要は一応満たされている。

Phillips等の相図では存在しないとされたPb₅Ge₃O₁₁¹⁴⁾とPb₃GeO₅¹⁵⁾は現在ではいずれも結晶構造解析がなされており、Pb₁₁Ge₃O₁₇についてもこれに深く関連するPb₁₁Si₃O₁₇の構造(3.4.2参照)が決定されていて、その存在は疑う余地がな

い。これに対し、Phillips等が存在するとしたPb₄GeO₆は、彼等の論文に記載された粉末X線回折による面間隔から、Pb₁₁Ge₃O₁₇にPb₅GeO₇が混入したものであったことが確認される。

相平衡関係確認のためPhillips等が採用した実験手続き自体に欠陥があったのであろうか。又はこの手続きを実施する際に誤りが発生したのであろうか。

Phillips等の方法では、結晶相の組成を確認する作業は、出発原料である端成分を正確に秤量し混合することによって組成既知である試料が、平衡実験を終えた後に1種類の結晶相のみから成ることを確認することによって行われる。このために先ずできるだけ均一に混合した試料を作り、これを平衡条件に保持した後光学顕微鏡又は粉末X線回折によって生成相が単一の結晶種のみから成ることを確認する手順をとる。この方法は、相平衡の研究に広く用いられている。

Phillips等の実験では、急冷によって得られたガラス様試料を、平衡測定条件下で1～2時間保持して結晶化させ、生成した結晶相を検査している。二相共存の場合には、固相中を拡散することによって成分が移動することが安定相生成に必要なため、得られる結晶は大きくない。特に純相に近い組成の場合、主成分の結晶相以外の、微量生成する相の粒径を大きくするには平衡条件に保持する時間を長くする必要がある。

純相であるか否かの判定手段として粉末X線回折を用いたとすると、1～2wt%程度の組成の不確定さが残るのは止むを得ないであろう。実際にこの方法によってPb₄GeO₆とPb₁₁Ge₃O₁₇との組成の判別を試みてみたが、全くの徒労に終わった。この化合物の場合、この程度の組成の差では粉末X線回折パターンは事実上有意の差が認められなかったのである。

この方法において、光学顕微鏡像や、粉末X線回折それ自体は試料の化学組成を示す情報ではない。そのために、出発原料を秤量、混合してから平衡実験を終えるまで混合時の損失や、加熱処理時の揮発等で組成変化を起さずに、顕微鏡の純相を作り出して始めて、その結晶相の組成を決定できるなど、実際にこれを実行する立場からすれば厳しいと感じられる要求を満たさねば正確な相図を書くことはできない。生成相の組成を直接測定で

表1 EPMAを用いた分析結果

出発物質		温度 ℃	保持 時間 h	生成物						
相	組成 mol%PbO			GeO ₂ / wt%	相 PbO/ wt% ¹	Pb/ Ge	GeO ₂ / wt%	相 PbO/ wt% ²	Pb/ Ge	相
PbO+GeO ₂	85.7	730	130	8.6	92.6	5.0 ₅	0	100	—	Pb ₅ GeO ₇ +PbO
PbO+GeG ₂	86.0	660	290	8.9	92.7	4.8 ₈	0	100	—	Pb ₅ GeO ₇ +PbO
PbO+GeO ₂	83.4	717	250	8.8	91.7	4.8 ₉	—	—	—	Pb ₅ GeO ₇
Glass	82.0	636	288	8.8	92.2	4.9 ₁	11.0	89.6	3.8 ₂	Pb ₅ GeO ₇ +Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
PbO+GeO ₂	81.0	660	290	8.9	92.1	4.8 ₅	11.3	89.7	3.7 ₂	Pb ₅ GeO ₇ +Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
Glass	80.0	726	200	9.0	90.2	4.7 ₀	11.6	87.9	3.5 ₀	Pb ₅ GeO ₇ +Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
平均値				8.8	91.9	4.8 ₈				
(計算値)				8.57	91.4	5.00)				
PbO+GeO ₂	90.0	602	1840	0	100	—	11.5	89.6	3.6 ₅	PbO+Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
Glass	77.7	603	520	13.9	84.3	2.8 ₄	11.8	86.3	3.4 ₂	Pb ₃ GeO ₅ +Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
Glass	76.0	706	530	13.8	85.1	2.8 ₉	11.5	86.8	3.5 ₄	Pb ₃ GeO ₅ +Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇
平均値							11.4	88.5	3.6 ₂	(Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇)
(計算値)							11.33	88.67	3.67)	
PbO+GeO ₂	75.0	730	100	13.6	84.2	2.9 ₀	—	—	—	Pb ₃ GeO ₅
PbO+GeO ₂	70.0	701	350	13.7	85.5	2.9 ₂	21.2	77.4	1.7 ₁	Pb ₃ GeO ₅ +Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
Glass	67.0	603	520	13.7	84.8	2.9 ₀	21.6	79.4	1.7 ₂	Pb ₃ GeO ₅ +Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
平均値				13.7	84.7	2.8 ₉				
(計算値)				13.51	86.49	3.00)				
PbO+GeO ₂	62.5	730	130	—	—	—	22.3	77.2	1.6 ₂	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
Glass	55.0	706	530	31.7	67.8	1.0 ₀	22.1	76.2	1.6 ₂	PbGeO ₃ +Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁
(計算値)				31.91	68.09	1.00				
平均値							21.8	77.6	1.6 ₇	(PbGeO ₃)
(計算値)							21.95	78.05	1.67)	(Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁)

きる EPMA のような測定法が充分信頼して適用できれば、上記のような、実験技術の困難と、それに伴って発生する誤った相図は減少させることができるであろう。

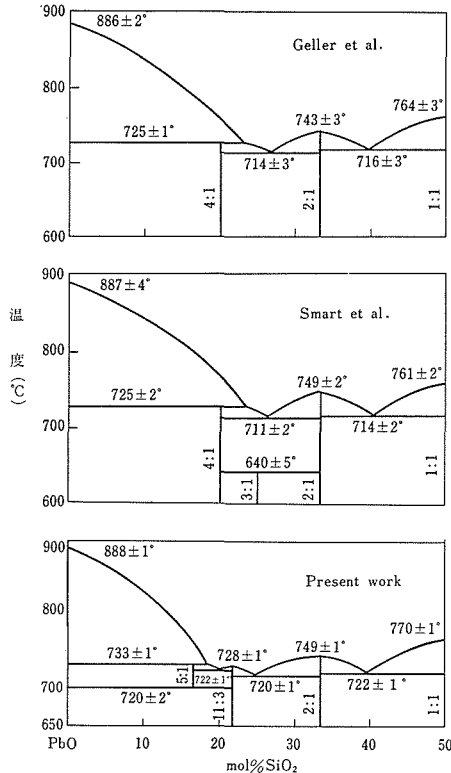
3.2 PbO-PbSiO₃系の相平衡

この系については今世紀初頭から多くの報告があり、1934年、Geller等¹⁶⁾はこれをまとめて融解温度近傍の相図を与えている。固相温度領域については最近に到るまでに三種類の、互に事実上全く異なる相図がBillhardt¹⁷⁾、Ott等¹⁸⁾、及び Smart 等¹⁹⁾によって公表されているが、これら三種の相図の著者達のいずれも融解温度近傍での相平衡についてはGeller等の相図と一致する結果を与えている。

N. B. S. (米国立標準局)で行われた Geller 等の

研究では、生成相判定の手段として光学顕微鏡を用いる緻密な実験手法が用いられていて、詳細に記された観察結果そのものには誤りが全く見出せない。しかし、Geller 等が存在するとした Pb₄SiO₆ は、実はその組成がPb₁₁Si₃O₁₇である。又、彼等がα-Pb₄SiO₆とした高温相は、実はその組成がPb₅SiO₇であることが、今回の研究によって判明した。図2には、Geller等の相図を、本研究によって得られた相図と比較して示した。

Pb₄SiO₆ とされてきた相がPb₁₁Si₃O₁₇であることは、最初 EPMAによる分析(表2)で判明した。この分析結果ではこの結晶相の PbO 含有量がPb₄SiO₆から期待される 80mol%ではなく 78.4₃から 78.9₆mol%の範囲にあった。測定値の平均78.6₅mol%に最も近い整数比は¹¹/₁₄=78.57

図2 PbO-PbSiO₃系相図の比較

mol% で組成式が $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ であることを示唆していた。この組成を確認するためにPbOとSiO₂をモル比で $11/3$ であるように正確に混合し、白金カ

プセルに熔接封入して、この相の融点より3度低い725℃に約3週間保持することにより、顕微鏡的に純相である結晶相を得た。この相の粉末X線回折は、 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ によく似たものであり、且つGeとSiを置換して固溶させることが全混合範囲で可能である。

Pb_4SiO_6 と、 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ の組成の差は、93.7wt% PbO, 6.3wt% SiO₂に対して、後者が93.17wt% PbO, 6.83wt% SiO₂で、その差はわずか0.5wt% 強であるにすぎない。長期間多くの相平衡関係研究者によって見逃がされてきたこの差が、EPMAによる測定では明瞭に示されていることは、相平衡関係の測定に充分用い得る程度にEPMAの測定精度が高いことを示している。

$\alpha\text{-Pb}_4\text{SiO}_6$ が Pb_4SiO_6 の高温型であると考えられるには、相転移時の様子がおかしいことはすでにGeller等が述べているが、原因は不明とされた。 $\alpha\text{-Pb}_4\text{SiO}_6$ の組成については、Billhardt, Smart等も疑問とする根拠を述べているが、結論はGeller等と同様で疑問のあるまま Pb_4SiO_6 の高温相であるとされた。彼等が $\alpha\text{-Pb}_4\text{SiO}_6$ の粉末X線回折から得た格子面間隔は、本研究における Pb_5SiO_7 について得られたものと事実上一致していたことから、彼等は問題の結晶相を特定することには成功していた。その組成に疑問が残ったままとなってしまったのは純粹にその相だけから成る

表2 718℃に820時間保持したときの生成物

出発物質の組成		生成物							
SiO ₂ /wt%	PbO/wt%	相 SiO ₂ /wt%	1 PbO/wt%	相 SiO ₂ /wt%	2 PbO/wt%	相 SiO ₂ /wt%	3 PbO/wt%	相 SiO ₂ /wt%	4 PbO/wt%
3.0	97.0	0.0 ₅	100.1	5.1 ₂	94.2				
		0.0 ₂	100.2	5.3 ₂	94.2				
		0.0 ₀	99.8	5.2 ₄	94.5				
6.0	94.0			5.1 ₀	94.9	6.8 ₂	92.9		
				5.1 ₅	94.5	6.8 ₃	93.7		
				5.2 ₀	94.5	6.9 ₅	93.9		
9.0	91.0					6.7 ₄	94.0	11.6 ₉	88.7
						6.7 ₆	92.7	11.7 ₅	88.7
						6.9 ₄	94.4	11.9 ₄	88.6
平均値		0.0 ₂	100.0	5.2 ₀	94.5	6.8 ₇	93.3	11.7 ₉	88.7
組成式		PbO		Pb ₅ SiO ₇		Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇		Pb ₂ SiO ₄	
計算値		0.00	100.0	5.10	94.90	6.83	93.17	11.85	88.15

計算法はBence and Albee¹³⁾の方法を用いた。加速電圧40kV, 取出し角40° $\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Pb}} = 1.60$, $\alpha_{\text{PbO}}^{\text{Si}} = 1.04$ を用いた。

試料の合成に成功しなかったためであった。Smart等は、純相を得られない理由として安定な温度範囲が狭いことを挙げている。事実、 $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ の組成の試料が1時間以内程度の短時間に $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ 相と Pb_5SiO_7 相との共存になるのは融点近傍の数度の温度範囲に限られており、この温度より20℃低いと、平衡で、2相のみの共存に達するに要する時間は最低で1週間程度である。

この系の結晶化速度は本来速く、 $\text{SiO}_2 20\text{mol}\%$ の近傍では急冷によってガラスを作るのが困難である。示差熱分析でも一応正しい相図が書ける程であるから、平衡条件に保持する時間は各研究グループ共数時間、特に長時間保持する場合でも数十時間に止まっている。長時間保持するには PbO 成分の酸化が無視できなくなるため貴金属製封管が容器として必要となるが、そのような実験例はない。しかし液相からの結晶化速度が大であること、又はガラスの結晶化速度が大であるという事実と、結晶相が非平衡な条件下で長時間存在してゆっくりと相転移する場合があるという観察結果とが論理的に互に矛盾するわけではない。

固相温度領域で互に矛盾する多様な相図が報告される第1の原因は平衡成立の判定基準が不充分であるか、又はこの概念を欠いていて、その結果平衡を測定しようとする温度条件に保持する時間が、平衡到達に必要である時間に比較して何桁も少ないためであると推定してもよいと思われる。

3.3 $\text{PbO-PbGeO}_3\text{-PbSiO}_3$ 系の相平衡

上記 PbO-PbGeO_3 系及び PbO-PbSiO_3 系相平衡に関する研究を統一する形で $\text{PbO-PbGeO}_3\text{-PbSiO}_3$

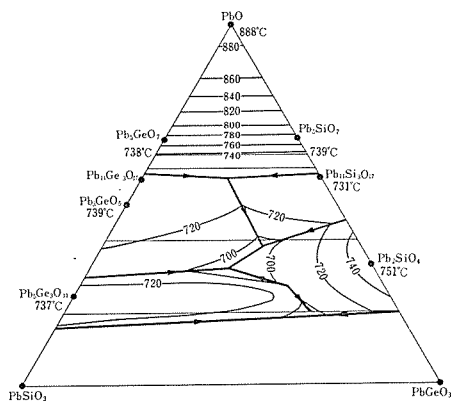


図3 $\text{PbO-PbGeO}_3\text{-PbSiO}_3$ 系の液相面

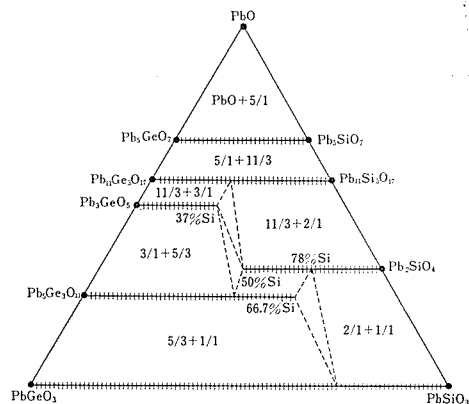


図4 $\text{PbO-PbGeO}_3\text{-PbSiO}_3$ 系の固相面

SiO_3 系三元系相平衡を検討した。得られた結果は図3及び図4に示した。この系については相平衡に関する実験が未だ報告されていなかった。

この系では SiO_2 成分と GeO_2 成分の間の相互拡散速度が遅く、650℃における固相平衡では7ヶ月の保持時間でも平衡には到達していないことが見出された。このため、第4図に示した図は将来より精密なものに訂正される必要がある。

3.4 PbO-PbGeO_3 系および PbO-PbSiO_3 系の化合物の結晶構造

3.4.1 Pb_5GeO_7

Pb_5GeO_7 の空間群は $Pbca$ 、格子定数は $a = 17.257(3)$, $b = 9.276(5)$, $c = 11.511(2)\text{\AA}$ である。単位胞に含まれる化学式単位の数(Z)は8、密度の計算値(D_x)は 8.80Mgm^{-3} である。 $2\theta \leq 55^\circ$ ($\text{Mo K}\alpha$)の範囲の2500個の独立な反射の強度を測定し、1156個のゼロでない測定値を得て、吸収補正(線吸収係数 $\mu = 92.9\text{mm}^{-1}$)を施し、以後の計算に供した。

パターソン関数からPbとGeの原子位置を求め、これらに基づく差のフーリエ合成からO原子の位置を決定した。原子座標値などの精密化はORFLSプログラム²⁰⁾を用いて最小二乗法により行った。原子散乱因子はCromer²¹⁾らのものを用い、分散²²⁾を考慮した。 R 値は0.072、重みをつけた R 値(wR)は0.061であった。得られた原子座標および温度因子係数の値を表3に示す。

構造の(010)および(001)への投影を図5および図6に示す。図6には、図5において線で結んだ

表3 Pb_5GeO_7 の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	$B/B_{11}(\text{\AA}^2)$	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Pb(1)	0.0709(1)	-0.0142(3)	0.3819(2)	100(7)	170(9)	57(7)	35(9)	12(6)	5(8)
Pb(2)	0.2684(1)	-0.0172(3)	0.0795(2)	83(8)	129(9)	105(7)	-6(8)	26(6)	-12(8)
Pb(3)	0.2555(1)	0.2586(3)	0.3415(2)	77(7)	145(8)	43(6)	3(8)	6(6)	0(7)
Pb(4)	0.4220(1)	0.2950(2)	0.1096(2)	90(8)	118(8)	92(7)	14(8)	3(7)	-23(7)
Pb(5)	0.0827(1)	0.2025(3)	0.0810(2)	87(9)	127(8)	99(7)	2(8)	-12(7)	44(8)
Ge	0.4010(3)	0.0158(8)	0.3100(5)	64(8)	107(4)	62(2)	-11(2)	13(6)	-17(2)
O(1)	0.315(2)	0.026(5)	0.382(3)	116(6)					
O(2)	-0.002(2)	0.151(4)	0.491(3)	-11(4)					
O(3)	0.169(2)	0.178(5)	0.474(4)	99(6)					
O(4)	0.443(3)	0.194(6)	0.289(5)	259(6)					
O(5)	0.330(2)	0.358(4)	0.473(3)	50(6)					
O(6)	0.033(3)	0.398(6)	0.396(4)	222(7)					
O(7)	0.119(2)	0.440(5)	0.174(4)	135(7)					

() 内の数値は標準偏差の推定値. 等方性温度因子には $\exp[-10^{-2}B\sin^2\theta/\lambda^2]$, 異方性温度因子には $\exp[-(h^2a^{*2}B_{11}+k^2b^{*2}B_{22}+l^2c^{*2}B_{33}+2hka^*b^*B_{12}+2hla^*c^*B_{13}+2klb^*c^*B_{23})\times 10^{-2}/4]$ なる式を用いた.

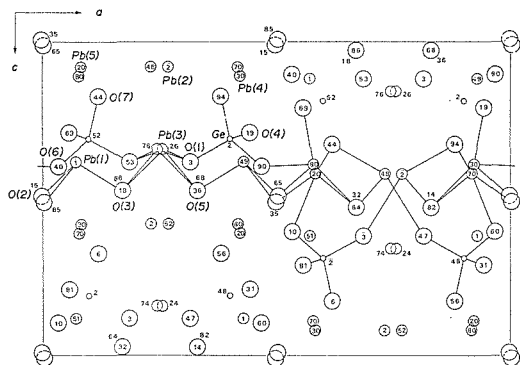


図5 Pb_5GeO_7 の構造の[010]に平行な投影, 記入した数値はy座標 $\times 100$.

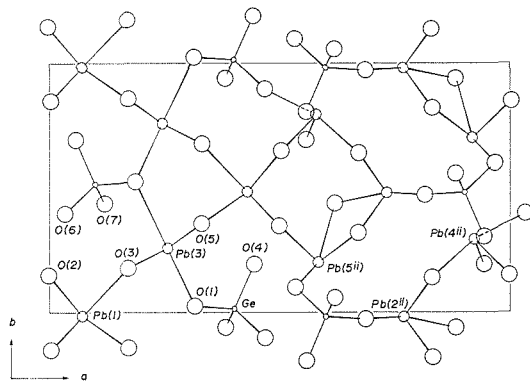


図6 Pb_5GeO_7 の構造の一部分の[001]に平行な投影, 図5で結合を記入した原子のみを描いた.

原子のみを記入した. 単独の GeO_4 四面体が存在するが, Pb原子のみに配位しているO原子もあ

り, 構造を反映する形に化学式を書く と $\text{Pb}_5[\text{GeO}_4]\text{O}_3$ となる. Pb原子の配列は, 斜方晶系の $\text{PbO}_{23,24}$ 中のそれによく似ており, Pb_5GeO_7 の格子定数 a, b, c と PbO の格子定数 a', b', c' の間には $a \approx 3a', b \approx 2b', c \approx 2c'$ のような対応関係がみられる. Pb原子には四角錐型(より正確には三方両錐に近い)に4個のO原子が配位し, これらの四角錐はO頂点, または, PbO 中の PbO_4 錐のように, O-O 稜を共有して層状に連結されている. これらの層の間には, PbO の場合と同様に, O-Pb-O結合が存在しないが, Pb_5GeO_7 にはそのかわりにO-Ge-Oの架橋があるので, PbO のように著しい劈開はみられない. ORFFE プログラム²⁵⁾を用いて計算した原子間距離および結合角を表4に示す. 表に記入したものに次ぐ短い結合距離として, $\text{Pb}(1)\text{-O}(4^{\text{iii}})2.92(6)$ および $\text{Pb}(5)\text{-O}(4^{\text{vii}})2.84(5)\text{\AA}$ が得られている.

3.4.2 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$

$\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ は三斜晶系に属し, 格子定数は $a = 22.502(5)$, $b = 12.982(2)$, $c = 7.313(2)\text{\AA}$, $\alpha = 92.52(2)$, $\beta = 99.17(3)$, $\gamma = 100.29(2)^\circ$ である. $Z = 4$, $D_x = 8.46\text{Mgm}^{-3}$. $2\theta \leq 60^\circ (\text{MoK}\alpha)$ の範囲の12993個の反射の強度を測定し, 7429個のゼロでない測定値を得た. 吸収補正(結晶の大きさ $0.15 \times 0.10 \times 0.08\text{mm}$, $\mu = 86.1\text{mm}^{-1}$)を施し, 6903個の独立な反射の実測構造因子として以後の計算に供した.

表4 Pb₅GeO₇の原子間距離(Å)および結合角(°)

Pb(1)	O(2)	O(2iv)	O(3)	O(5iii)
O(2)	2.35(4)	2.81(7)	2.98(5)	—
O(2iv)	75(1)	2.27(4)	—	2.93(5)
O(3)	72(1)	116(1)	2.68(4)	2.97(5)
O(5iii)	119(1)	79(1)	72(1)	2.34(4)
Pb(2)	O(1vi)	O(3vi)	O(5v)	O(7iii)
O(1vi)	2.69(4)	3.06(6)	3.12(5)	—
O(3vi)	77(1)	2.20(4)	2.97(5)	2.69(6)
O(5v)	79(1)	85(1)	2.19(4)	3.11(6)
O(7iii)	149(1)	74(2)	86(1)	2.26(4)
Pb(3)	O(1)	O(1i)	O(3)	O(5)
O(1)	2.43(4)	—	3.06(6)	3.26(6)
O(1i)	159(2)	2.80(4)	3.41(6)	3.12(5)
O(3)	82(1)	84(1)	2.26(4)	3.23(5)
O(5)	90(1)	76(1)	93(1)	2.18(4)
Pb(4)	O(2ii)	O(4)	O(5v)	O(6ii)
O(2ii)	2.20(4)	3.38(6)	2.93(5)	2.61(6)
O(4)	98(2)	2.29(5)	—	3.24(7)
O(5v)	74(1)	114(2)	2.65(4)	—
O(6ii)	74(2)	94(2)	139(2)	2.14(5)
Pb(5)	O(2v)	O(3v)	O(6v)	O(7)
O(2v)	2.26(4)	2.98(5)	2.61(6)	3.09(6)
O(3v)	83(1)	2.23(4)	3.25(7)	2.69(6)
O(6v)	67(2)	87(2)	2.48(5)	—
O(7)	80(1)	69(1)	141(2)	2.53(4)
Ge	O(1)	O(4)	O(6iii)	O(7iii)
O(1)	1.71(4)	2.91(7)	2.90(6)	2.77(6)
O(4)	111(2)	1.82(6)	3.04(8)	2.91(7)
O(6iii)	108(2)	111(2)	1.87(5)	2.99(6)
O(7iii)	106(2)	109(2)	111(2)	1.75(4)

対角線上に Pb(Ge)-O 距離, 右上部に O-O 距離 (<4Å), 左下部に O-Pb(Ge)-O 角を記入した. () 内の数値は標準偏差の推定値.

対称操作

- (i) $1/2-x, 1/2+y, z$
- (ii) $1/2+x, y, 1/2-z$
- (iii) $1/2-x, -1/2+y, z$
- (iv) $-x, -y, 1-z$
- (v) $x, 1/2-y, -1/2+z$
- (vi) $1/2-x, -y, -1/2+z$
- (vii) $-1/2+x, y, 1/2-z$

$k-l \equiv 0 \pmod{4}$ となる反射の強度が大きく, 逆格子空間で偽単斜晶系の部分格子を形成していることから, 重原子の配列に近似的な 2 回軸または鏡面が存在することがわかる. 空間群 $P\bar{1}$ を仮定して解析を進めた.

パターン関数は, 顕著な副格子の存在を反映して, 少数の強い極大が規則的に配列したものであり, これから得られる副構造に関する情報は, 構造解析を進める手懸りとしては全く役に立たない. 必要な手懸りは, $k^2-l^2 \equiv 0 \pmod{16}$ の反射のみを用いて計算した部分パーソン関係を解釈して得た. Si 位置は通常のフーリエ合成から求め, さらにもう一度差のフーリエ合成を行って O 原子の位置を決定した. 原子座標と温度因子係数の値を最小二乗法によって精密化した結果を表 5 に示す. 原子散乱因子は Cromer ら²¹⁾のものをを用い, 分散²²⁾を考慮し, さらに, Zachariasen^{26,27)}の式を簡略化した式

$$F_C = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^4 2\theta_M)(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1}F^2]^{-1/4}$$

を用いて消衰効果に対する補正を行った. $2\theta_M = 12.17^\circ$ とした. $R=0.087$, $wR=0.075$ となった.

図 7 は構造全体を [001] に平行に投影した図である. 図に見られるように, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ と $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ が存在し, 構造に忠実な化学式は $\text{Pb}_{11}[\text{SiO}_4]$

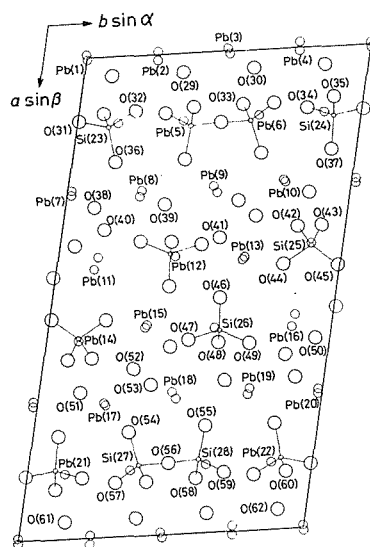

 図7 Pb₁₁Si₃O₁₇の構造の[001]に平行な投影

表5 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	B_{eq} また は $B(\text{\AA}^2)$		x	y	z	B_{eq} また は $B(\text{\AA}^2)$
Pb(1)	0.00541(14)	0.00243(20)	0.2578(4)	1.11(4)	O(2)	0.116(2)	0.202(3)	0.208(6)	0.9(7)
Pb(2)	0.01247(14)	0.25343(19)	0.0027(4)	1.22(5)	O(3)	0.112(3)	0.578(4)	0.370(8)	2.4(10)
Pb(3)	-0.00521(13)	0.49581(20)	0.2459(4)	1.06(4)	O(4)	0.126(3)	0.806(4)	0.138(9)	2.6(10)
Pb(4)	0.00597(14)	0.75028(19)	0.5005(4)	1.26(5)	O(5)	0.104(7)	0.895(3)	0.480(6)	1.0(7)
Pb(5)	0.14122(12)	0.37514(19)	0.2388(4)	1.31(5)	O(6)	0.221(3)	0.154(4)	0.128(8)	2.1(9)
Pb(6)	0.13644(12)	0.63957(19)	0.1120(4)	1.19(4)	O(7)	0.214(2)	0.911(3)	0.402(7)	1.4(8)
Pb(7)	0.28686(13)	0.01545(19)	0.1616(4)	1.14(5)	O(8)	0.314(2)	0.103(3)	0.433(7)	1.1(7)
Pb(8)	0.28276(13)	0.26261(19)	0.4275(4)	1.17(4)	O(9)	0.314(2)	0.351(4)	0.204(7)	1.7(8)
Pb(9)	0.28072(12)	0.51487(18)	0.1465(4)	0.95(4)	O(10)	0.362(2)	0.149(3)	0.094(6)	0.9(7)
Pb(10)	0.27838(13)	0.76663(19)	0.3917(4)	1.04(5)	O(11)	0.390(2)	0.561(3)	0.236(6)	0.9(7)
Pb(11)	0.44376(11)	0.13387(18)	0.0157(4)	1.05(4)	O(12)	0.373(3)	0.831(5)	-0.014(9)	3.4(12)
Pb(12)	0.42372(13)	0.41255(20)	0.2338(4)	1.40(5)	O(13)	0.372(2)	0.915(3)	0.349(7)	1.6(8)
Pb(13)	0.43163(13)	0.65826(19)	0.0276(4)	1.23(4)	O(14)	0.450(2)	0.800(4)	0.269(7)	2.0(9)
Pb(14)	0.58993(12)	0.11245(19)	0.2895(4)	1.31(5)	O(15)	0.457(3)	0.993(4)	0.165(8)	2.3(9)
Pb(15)	0.56348(12)	0.34729(19)	0.4962(4)	1.09(4)	O(16)	0.514(2)	0.593(3)	0.202(7)	1.4(8)
Pb(16)	0.58107(13)	0.86025(20)	0.4997(4)	1.36(4)	O(17)	0.598(2)	0.500(4)	0.358(7)	1.8(8)
Pb(17)	0.72632(12)	0.23975(19)	0.1072(4)	1.03(4)	O(18)	0.607(2)	0.608(4)	0.082(7)	1.9(9)
Pb(18)	0.70532(13)	0.46932(18)	0.3630(4)	1.09(5)	O(19)	0.611(3)	0.717(4)	0.408(8)	2.6(10)
Pb(19)	0.70489(13)	0.74160(19)	0.0638(4)	1.20(5)	O(20)	0.607(2)	0.948(3)	0.253(7)	1.3(7)
Pb(20)	0.72275(13)	0.98592(18)	0.3353(4)	1.03(4)	O(21)	0.697(2)	0.144(3)	0.337(6)	1.0(7)
Pb(21)	0.86423(13)	0.13155(20)	0.2035(5)	1.43(5)	O(22)	0.653(2)	0.322(3)	0.462(4)	1.5(8)
Pb(22)	0.85958(12)	0.85493(19)	0.3815(4)	1.16(4)	O(23)	0.688(2)	0.391(3)	0.075(7)	1.2(7)
Si(23)	0.1481(9)	0.1128(14)	0.108(3)	1.1(3)	O(24)	0.784(2)	0.335(3)	0.409(6)	1.0(7)
Si(24)	0.1442(8)	0.9036(13)	0.316(3)	0.7(3)	O(25)	0.778(2)	0.602(4)	0.098(7)	1.8(8)
Si(25)	0.4151(9)	0.8889(14)	0.202(3)	1.2(3)	O(26)	0.852(2)	0.492(3)	0.295(7)	1.5(8)
Si(26)	0.5815(9)	0.6056(14)	0.263(3)	1.0(3)	O(27)	0.888(2)	0.314(3)	0.280(7)	1.3(7)
Si(27)	0.8529(8)	0.3877(13)	0.400(3)	0.9(3)	O(28)	0.886(2)	0.595(3)	0.001(7)	1.5(8)
Si(28)	0.8473(9)	0.5966(14)	0.181(3)	1.1(3)	O(29)	0.877(2)	0.693(4)	0.346(7)	1.6(8)
O(29)	0.040(2)	0.350(3)	0.278(6)	1.0(7)	O(30)	0.880(3)	0.911(4)	0.129(9)	2.9(11)
O(30)	0.037(2)	0.597(3)	0.033(6)	0.8(7)	O(31)	0.964(2)	0.154(3)	0.221(6)	0.8(6)
O(31)	0.133(2)	0.005(3)	0.204(7)	1.1(7)	O(32)	0.959(2)	0.900(3)	0.469(7)	1.1(7)

()内の数値は標準偏差の推定値. Pb 原子には異方性温度因子を用いたが, 表には次式によって換算した等方性温度因子係数を記入した.

$$B_{eq} = 4(|\beta_{ij}| \times |\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j|)^{1/3}$$

$[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}_6$ と書かれる. 図8はPb原子へのO原子の配位関係を示すものである. Pb 原子には四角錐型 (または三方両錐型) に4個の酸素が配位し, これらの配位多面体相互の結合関係は複雑であるが, それにもかかわらずPb 原子自身はほぼ格子状に配列し, Pb原子の存在しない「格子点」をSi原子が占めているという特徴を認めることができる.

図8に示した構造の各部分をそれぞれA, B, C Dと呼び, 対称操作による等価な部分を表わすの

に表6のコードを借用して以下の記述の簡単化を図る. 図8から, 5つの部分 $\text{C}^{\text{vii}} \cdot \text{B}^{\text{vii}} \cdot \text{A} \cdot \text{B} \cdot \text{C}$ を合わせたブロック (全構造の約70%に相当する) が, 空間群 $P\bar{1}$ の対称中心による反転によって同位するのみならず, $[01\bar{1}]$ に垂直な面に関する鏡映によってもほぼ自分自身に重ね合わせられることがわかり, これが $k-l \equiv 0 \pmod{4}$ の反射の特異な対称性の原因となっていることが理解できる. しかし, $\text{D} \cdot \text{D}^{\text{viii}}$ のブロックが対称中心以外に何等の対称性も持たないので, 構造全体の空間

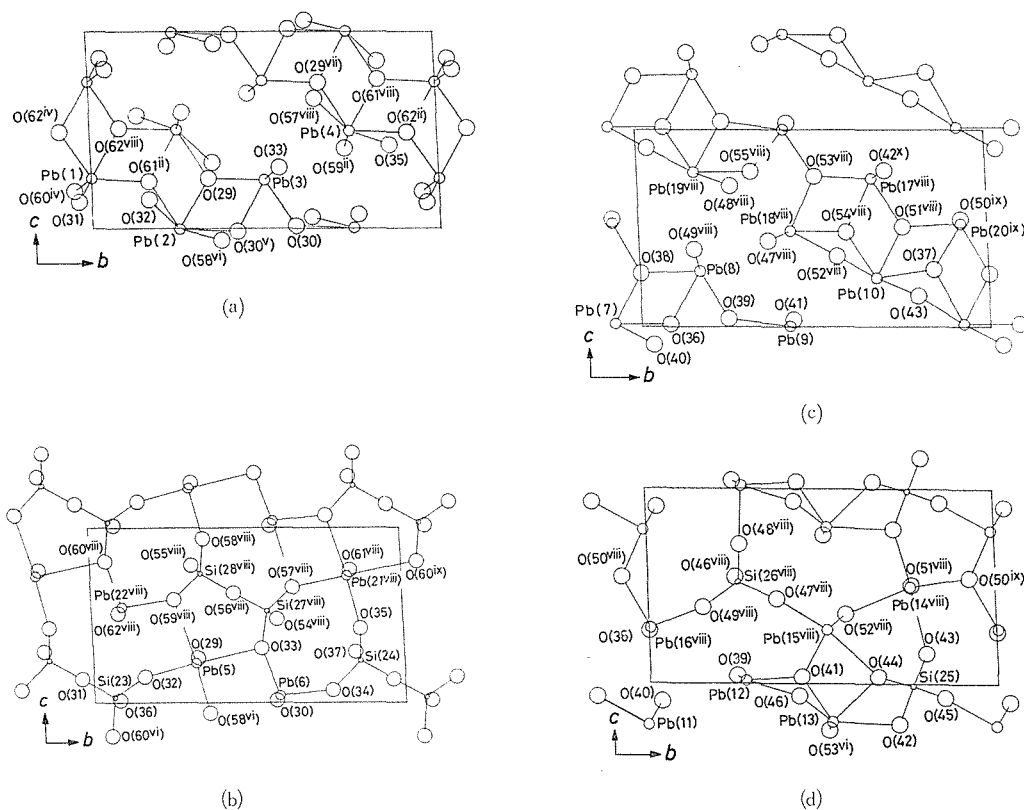


図8 $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ における鉛原子の配位関係. x 座標がそれぞれ(a)約0, (b)約 $\frac{1}{7}$, (c)約 $\frac{2}{7}$, (d)約 $\frac{3}{7}$ の原子を描いた. Si-O結合および $3.0\text{\AA}$ 以下のPb-O結合を記入した. 対称操作は表6を参照.

群は $P\bar{1}$ となるのである. A, B, Cに見られるような原子配列は Pb_2SiO_4 および $\text{Pb}_2(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_4$ の構造にも認められる. 表6と表7に示した原子間距離および結合角度はORFFE²⁵⁾によって計算したものである.

3.4.3 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$

$\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の構造解析は不成功に終わったので断定的な結論ではないが, その構造が $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ 構造と深く関連するものであることはほぼ間違いない. しかし, 本研究で検討した試料に関する限り, 両者が同型でないことは明らかである.

$\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ の $[01\bar{1}]$ を結晶回転軸とする振動写真が, $3.8\text{\AA}$ を基本周期とする4倍周期の超構造であるかのような印象を与えるのに対して, $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の対応する振動写真は6倍周期の超構造を想わせる. $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ は三斜晶系に属し, 格子定数は, $a = 22.258(2)$, $b = 19.900(5)$, $c = 7.366(2)\text{\AA}$, $\alpha = 97.56(2)$, $\beta = 95.15(2)$, $\gamma = 92.32$

$(2)^\circ$ である. 単位胞に含まれる化学式単位の数(Z)を6とすると, 密度の計算値(D_x)は 8.58Mgm^{-3} となる. $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ と $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ のそれぞれについて既約格子の単位胞をとっているために対応関係がわかりにくい, 表8に示すように, 幾何学的にはほぼ単斜晶系のC底心格子を両者に共通の副格子としてとることができて, 既約格子の基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ と副格子の基本ベクトル $\mathbf{a}'$, $\mathbf{b}'$, $\mathbf{c}'$ の間には

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \\ \mathbf{c}' \end{pmatrix}$$

の関係がある. Otto²⁸⁾は $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の空間群が $C2/c$ または Cc であるとし, 格子定数として $a = 25.117(5)$, $b = 15.440(2)$, $c = 45.529(13)\text{\AA}$, $\beta = 103.20(4)^\circ$ なる値を報告しているが, これについても表8に記入したように, 本報告の副格子を当てはめることができる. 本研究において合成した

表6 Pb₁₁Si₃O₁₇のPb-O距離(<3.0Å)

鉛原子	隣接酸素原子との距離				鉛原子	隣接酸素原子との距離			
Pb(1)	O(31)	2.96(4)	O(60 ^{iv})	2.84(6)	Pb(12)	O(50 ^{vi})	2.23(5)	O(41)	2.20(4)
	O(61 ⁱⁱ)	2.33(4)	O(62 ^{iv})	2.33(5)		O(39)	2.43(5)		
	O(62 ^{viii})	2.27(5)				O(46)	2.86(5)		
Pb(2)	O(29)	2.26(5)	O(30 ^v)	2.42(4)	Pb(13)	O(41)	2.23(4)	O(42)	2.81(6)
	O(32)	2.77(4)	O(58 ^{vi})	2.73(5)		O(44)	2.42(5)	O(46)	2.39(4)
	O(61 ⁱⁱ)	2.38(4)				O(53 ^{vi})	2.62(5)		
Pb(3)	O(29)	2.31(4)	O(30)	2.29(4)	Pb(14)	O(42 ^{vi})	2.40(7)	O(43 ^{viii})	2.71(5)
	O(30 ^v)	2.27(4)	O(33)	2.66(6)		O(50 ⁱⁱⁱ)	2.24(4)	O(51)	2.35(4)
Pb(4)	O(29 ^{vii})	2.37(5)	O(33)	2.66(4)	Pb(15)	O(52)	2.96(5)	O(44 ^{viii})	2.64(5)
	O(57 ^{viii})	2.93(4)	O(59 ⁱⁱ)	2.90(5)		O(41 ^{viii})	2.25(4)		
	O(61 ^{viii})	2.28(4)	O(62 ⁱⁱ)	2.38(4)		O(47)	2.33(5)		
Pb(5)	O(29)	2.22(4)	O(32)	2.26(4)	Pb(16)	O(38 ^{viii})	2.29(5)	O(49)	2.19(5)
	O(33)	2.87(5)	O(58 ^{vi})	2.25(5)		O(50)	2.28(5)	O(51)	2.24(5)
	O(59 ^{viii})	2.84(5)				O(42 ^{vi})	2.23(7)		
Pb(6)	O(30)	2.18(4)	O(33)	2.20(6)	Pb(18)	O(53)	2.29(4)	O(54)	2.52(4)
	O(34)	2.22(5)	O(57 ^{vi})	2.94(5)		O(47)	2.51(5)	O(52)	2.27(5)
Pb(7)	O(36)	2.52(5)	O(37 ⁱⁱⁱ)	2.82(5)		O(53)	2.24(5)	O(54)	2.70(4)
	O(38)	2.18(5)	O(40)	2.33(4)	Pb(19)	O(36 ^{vi})	2.59(6)	O(39 ^{vi})	2.19(5)
	O(43 ⁱⁱⁱ)	2.73(4)				O(40 ^{vi})	2.44(4)	O(48)	2.58(5)
Pb(8)	O(36)	2.61(5)	O(38)	2.31(4)	Pb(20)	O(53)	2.65(5)	O(38 ^{viii})	2.27(5)
	O(39)	2.17(5)	O(49 ^{viii})	2.47(6)		O(37 ^{ix})	2.39(5)		
Pb(9)	O(39)	2.41(4)	O(41)	2.39(4)		O(50)	2.53(5)	O(51 ⁱ)	2.23(4)
	O(53 ^{vi})	2.21(5)	O(55 ^{vi})	2.35(5)	Pb(21)	O(34 ^{vi})	2.69(6)	O(35 ^{viii})	2.37(4)
Pb(10)	O(37)	2.57(4)	O(43)	2.65(5)		O(57)	2.35(4)	O(60 ⁱⁱⁱ)	2.99(5)
	O(51 ^{viii})	2.19(5)	O(52 ^{viii})	2.24(4)		O(61)	2.19(4)		
	O(54 ^{viii})	2.45(5)			Pb(22)	O(59)	2.22(4)	O(60)	2.10(7)
Pb(11)	O(40)	2.05(4)	O(45 ⁱⁱⁱ)	2.21(5)		O(62)	2.18(5)		

()内の数値は標準偏差の推定値.

対称操作

- (i) $x, 1+y, z$
(ii) $-1+x, y, z$
(iii) $x, -1+y, z$
(iv) $-1+x, -1+y, z$
(v) $-x, 1-y, -z$

- (vi) $1-x, 1-y, -z$
(vii) $-x, 1-y, 1-z$
(viii) $1-x, 1-y, 1-z$
(ix) $1-x, 2-y, 1-z$

試料にも、見掛上単斜晶系の回折写真を与える双晶がしばしばみられたことを考えると、Ottoの得た結晶は双晶であって、報告されている格子定数から、構造的には前項に述べたPb₁₁Si₃O₁₇とおそらく同型であろうと想像される。

強いレーザー光の照射によって二次高調波の発生が認められるので、Pb₁₁Ge₃O₁₇の空間群はP1である。三次元のパターン関数からは、Pb₁₁Si₃O₁₇の場合と全く同様に、容易に副構造に関する情報が得られ、その結果は図9(b)に示す格子像

写真とよく一致する。電子線回折写真を図10に示す。これらの格子像から超構造に関する情報を読みとることはほとんど不可能である。部分パターン関数を解く試みも不成功に終わっている。

Pb₁₁Si₃O₁₇の構造は、図8のような(100)に平行な層を7層周期で積み重ねて連結したものである。Pb₁₁Ge₃O₁₇の構造も全く同様に7層周期の構造であって、(100)面内での併進が前者と異なるのみである。すなわち、Pb₁₁Si₃O₁₇の $[0, -1/2, 5/2]$ と $[0, -1/2, -1/2]$ とがそれぞれPb₁₁Ge₃O₁₇

表7 Pb₁₁Si₃O₁₇のSi-O距離(Å)およびO-Si-O結合角(°)

Si②③	O③①	O③②	O③⑥	O(60 ^{vi})
O③①	1.60(5)	108(3)	111(3)	108(3)
O③②	2.65(6)	1.66(5)	110(3)	112(3)
O③⑥	2.65(7)	2.69(7)	1.61(6)	107(3)
O(60 ^{vi})	2.71(8)	2.83(8)	2.69(8)	1.74(7)
Si②④	O(31 ⁱ)	O③④	O③⑤	O③⑦
O(31 ⁱ)	1.61(4)	101(3)	109(2)	112(2)
O③④	2.57(6)	1.72(6)	118(3)	108(3)
O③⑤	2.62(6)	2.85(8)	1.61(5)	109(3)
O③⑦	2.65(6)	2.67(8)	2.60(7)	1.58(5)
Si②⑤	O④②	O④③	O④④	O④⑤
O④②	1.77(7)	113(3)	101(3)	108(3)
O④③	2.83(8)	1.62(5)	111(3)	109(3)
O④④	2.58(8)	2.62(7)	1.56(5)	115(3)
O④⑤	2.70(9)	2.60(8)	2.64(7)	1.56(6)
Si②⑥	O④⑥	O④⑦	O④⑧	O④⑨
O④⑥	1.48(5)	110(3)	104(3)	112(3)
O④⑦	2.56(6)	1.63(5)	106(3)	112(3)
O④⑧	2.36(7)	2.51(7)	1.52(6)	113(3)
O④⑨	2.66(7)	2.79(7)	2.70(8)	1.72(6)
Si②⑦	O(33 ^{viii})	O⑤④	O⑤⑥	O⑤⑦
O(33 ^{viii})	1.74(6)	106(3)	109(3)	115(3)
O⑤④	2.65(7)	1.59(5)	108(2)	113(2)
O⑤⑥	2.70(8)	2.56(6)	1.58(5)	106(3)
O⑤⑦	2.86(8)	2.70(6)	2.58(6)	1.65(5)
Si②⑧	O⑤③	O⑤⑤	O⑤⑧	O⑤⑨
O⑤③	1.60(5)	112(3)	108(3)	111(3)
O⑤⑤	2.67(6)	1.64(5)	110(2)	102(3)
O⑤⑧	2.66(7)	2.73(7)	1.70(6)	115(3)
O⑤⑨	2.68(7)	2.57(6)	2.83(7)	1.66(5)

対角線上にSi-O距離, 左下部にO-O距離, 右上部にO-Si-O角を示した. Si-O-Si角は次のとおり.

Si②③-O③①-Si(24ⁱⁱⁱ) 159(3)°

Si②⑦-O⑤⑥-Si②⑧ 177(4)°

()内の数値は標準偏差の推定値. 対称操作は表6を参照.

の[010]と[001]に対応している. これらのベクトルはPb₁₁Si₃O₁₇においては偽併進であるが, Pb₁₁Ge₃O₁₇では厳密な併進になっていることがわかる. これらの事柄を総合すると, Pb₁₁Ge₃O₁₇の構

表8 Pb₁₁Si₃O₁₇とPb₁₁Ge₃O₁₇に共通の副格子の格子定数および副格子と結晶格子の関係

	Pb ₁₁ Si ₃ O ₁₇	Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇	Pb ₁₁ Ge ₃ O ₁₇ ⁽²⁸⁾
<i>a'</i>	44.875 Å	45.474 Å	45.529 Å
<i>b'</i>	3.794	3.858	3.860
<i>c'</i>	6.249	6.277	6.279
α'	90.04°	90.04°	90°
β'	103.50	103.19	103.20
γ'	89.52	89.69	90
M	$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 3 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 0 & -4 & 2 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 4 \\ 0 & -4 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

造においては, 前項に述べた Pb₁₁Si₃O₁₇中のブロックCvii・Bvii・A・B・Cに相当する部分はこれとほとんど同じ構造をとるが, D・Dviiiに相当する部分でGeO₄四面体の向きが異なっているのであろうと想像できる. もしPb₁₁Ge₃O₁₇の構造がこのようなものであれば, それは必ず対称中心を欠くものでなければならない.

3.4.4 Pb₂(Si, Ge)O₄

X線回折実験に供した単結晶は, 本来は他の目的のために合成した試料から得たものである. EPMAによる分析値(4個の結晶の平均値)PbO 85.7(5), SiO₂ 9.2(6), GeO₂ 5.1(2)重量%から, 組成式Pb₂Si_{0.76}Ge_{0.24}O₄を決定した. 回折斑点は $a=39.01(2)$, $b=7.603(2)$, $c=12.265(3)$ Å, $\alpha=90$, $\beta=97.42(4)$, $\gamma=90^\circ$ の格子に基づいて指数が付けられるが, 強度分布は単斜晶系の対称性を欠き, 次のいずれかの群に属する斑点のみが出現している.

I $[h \equiv 0 \pmod{4} \wedge k \equiv 0 \pmod{4} \wedge l \equiv 0 \pmod{2}]$

$\cup [h \equiv 2 \pmod{4} \wedge k \equiv 2 \pmod{4} \wedge l \equiv 0 \pmod{2}]$

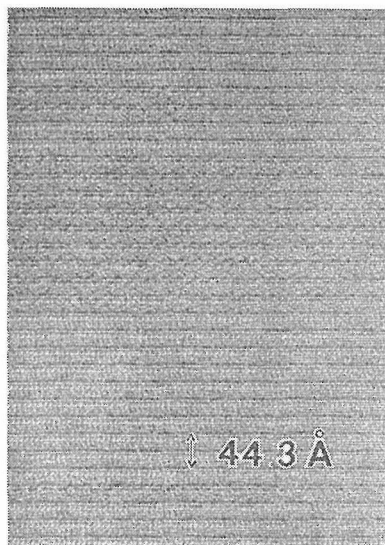
II $[h \equiv 1 \pmod{4} \wedge k \equiv 1 \pmod{4} \wedge l \equiv 1 \pmod{2}]$

$\cup [h \equiv 3 \pmod{4} \wedge k \equiv 3 \pmod{4} \wedge l \equiv 1 \pmod{2}]$

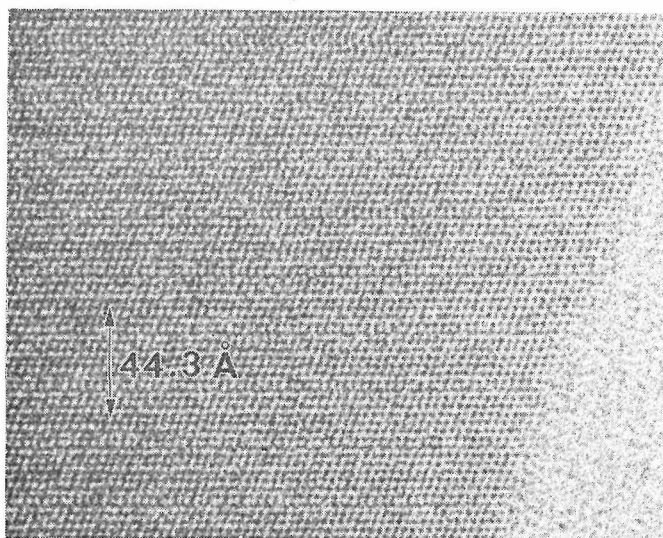
III $[h \equiv 1 \pmod{4} \wedge k \equiv 3 \pmod{4} \wedge l \equiv 1 \pmod{2}]$

$\cup [h \equiv 3 \pmod{4} \wedge k \equiv 1 \pmod{4} \wedge l \equiv 1 \pmod{2}]$

I群(ここに掲げた出現則は文献⁽²⁹⁾のものに含まれる)の斑点のみの強度分布はほぼ単斜晶系の対称を示す. これら事実から結晶が実は(010)に関する双晶であって, II群とIII群の反射はそれぞれの個体に属し, I群の反射は両個体の寄与の重なったものであることがわかる. 上記の単位胞につ



(a)



(b)

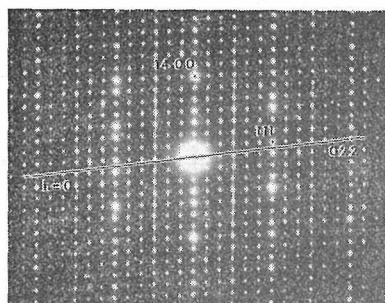
図9 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の格子像. 図10(c)の電子線回折像に対応する. (a)試料の厚い部分. 双晶ラメラが区別できる. (b)試料の薄い部分.

いては $Z=32$, $D_x=7.62\text{Mgm}^{-3}$ となる. $2\theta \leq 90^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$) 且つ $k \geq 0$ の範囲で11558個の反射の強度を測定し, 6149個のゼロでない測定値を得てローレンツ因子及び偏光因子の補正を行い, さらに吸収の補正を施し (結晶の大きさ $0.38 \times 0.05 \times 0.01\text{mm}$, $\mu=73.5\text{mm}^{-1}$), 5881個の回折強度実測値として以後の計算に供した.

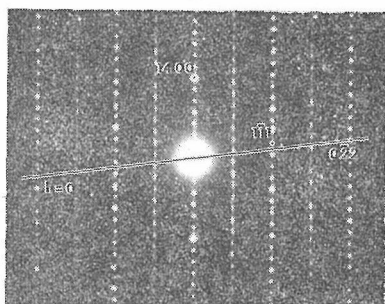
三次元のパターン関数から差のフーリエ合成

を経て常法により原子配列を決定し, 双晶の回折強度実測値をそのまま用いる最小二乗法により原子座標などの精密化を行った. 原子散乱因子は Cromer ら²¹⁾のものをを用い, 分散²²⁾を考慮した.

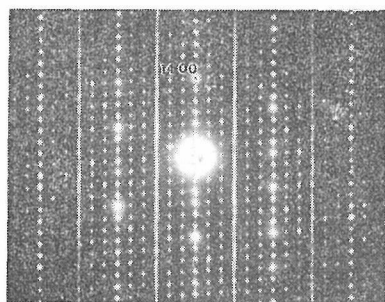
$I=|F|^2$ について定義した R 値は0.151, wR 値は0.076であった. 得られた原子座標と温度因子係数の値を表9に示す. T 位置はSiとGeが占めている.



(a)



(b)



(c)

図10 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の電子線回折像. 記入した指数は表 8 の副格子に基づく. (a)逆副格子の hkk 面. (b)逆副格子の hkk 面. 双晶であるが, 片方の個体の体積は小さい. (c)副格子の (010) に関する双晶の回折像. (a)と(b)の図形を重ねて裏返したものに相当する. 超格子反射は双晶ラメラの幅がせまいことに対応して a^* 方向に伸長し, 極大の位置がややずれている.

構造の [010] に平行な投影と構造の一部の [001] に平行な投影とをそれぞれ図11と図12に示す. けい酸イオンが四員環 $[\text{T}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}$) を形成し, それぞれ $\text{Pb}_4[\text{T}_4\text{O}_{12}]$ および Pb_4O_4 なる組成の (100) に平行な層が交互に積み重なっていることがわかる. 鉛原子の配位関係は図13および図14に示す. この構造の幾何学的な構成単位は Pb_4O_4 の層を分割して両隣の $\text{Pb}_4[\text{T}_4\text{O}_{12}]$ 層に合併させて

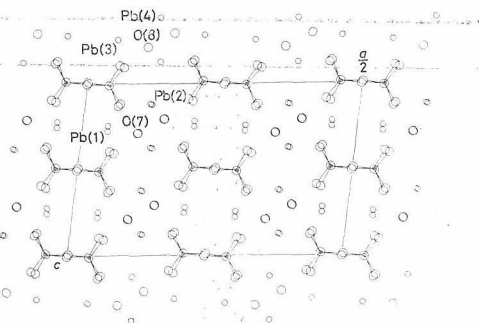


図11 $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ の構造の [010] に平行な投影. Pb_2SiO_4 の乱れた構造の投影もこの図とほとんど等しくなる.

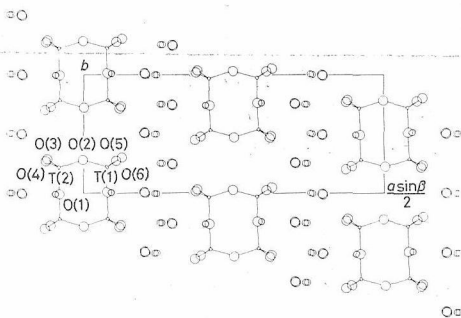


図12 $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ の構造の [001] に平行な投影, z 座標が $0.3 > z > -0.3$ の区間にある原子のみを描いた. 原子位置 T は Si と Ge 原子によって占められている.

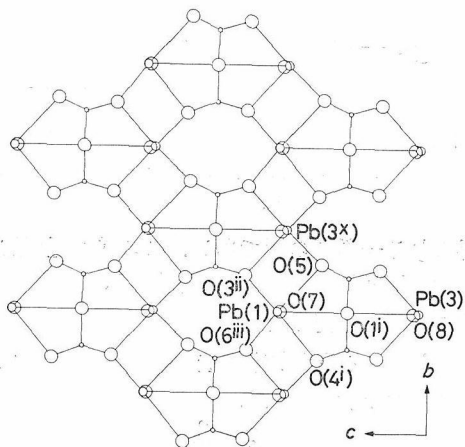


図13 $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ の $\text{Pb}(1)$ と $\text{Pb}(3)$ の配位関係. [100] に平行な投影. $\text{T}-\text{O}$ および $3.5 \text{ \AA}$ 以下の $\text{Pb}-\text{O}$ を線で結んである. 対称操作は表 11 を参照.

表9 $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ の原子座標と温度因子係数

	x	y	z	B_{eq} または $B(\text{\AA}^2)$
Pb(1)	0.04661(2)	0.01013(15)	0.27894(6)	1.15(2)
Pb(2)	0.12192(3)	-0.00095(15)	0.12433(6)	0.89(1)
Pb(3)	0.04638(2)	0.00812(16)	-0.25326(6)	1.22(2)
Pb(4)	0.11894(3)	-0.00077(15)	-0.37910(6)	1.00(1)
T(1)	0.03890(14)	0.2212(6)	0.0079(3)	0.82(1)
T(2)	-0.04119(13)	0.2156(6)	-0.0111(3)	0.75(1)
O(1)	-0.0397(3)	-0.010(2)	-0.0123(8)	1.1(2)
O(2)	-0.0010(6)	0.279(2)	0.0065(12)	1.8(2)
O(3)	-0.0627(4)	0.268(2)	0.0916(9)	1.6(3)
O(4)	-0.0603(4)	0.285(2)	-0.1330(10)	1.8(3)
O(5)	0.0639(4)	0.301(2)	0.1204(10)	1.6(3)
O(6)	0.0544(4)	0.273(2)	-0.1035(9)	1.4(2)
O(7)	0.1016(4)	0.010(2)	0.2913(9)	0.8(2)
O(8)	0.1025(4)	0.002(2)	-0.2106(8)	0.7(2)

()内の数値は標準偏差の推定値. $T = (\text{Si}, \text{Ge})$. PbとT位置の原子には異方性温度因子を用いたが, 表には次式によって換算した等方性温度因子係数を示した.

$$B_{eq} = 4(\langle |\beta_{ij}| \times |\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j| \rangle)^{1/3}$$

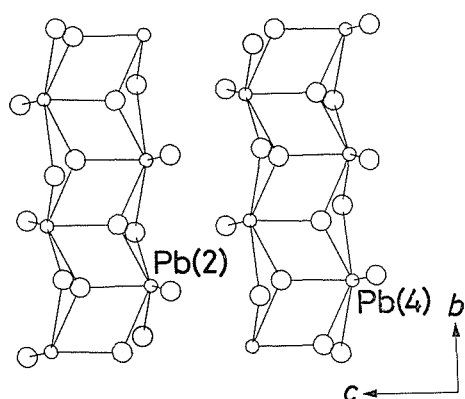


図14 $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ のPb(2)とP(4)の配位関係.
[100]に平行な投影. 3.5 Å以下のPb-Oを線で結んである.

得られる一種の層である. この層は近似的に三次元的平面群 $A(1)2/m1$ の対称を示し, 各双晶個体の構造は下記のような亜群族によって記述されるOD構造の最大秩序構造として理解される. 記号の意味は文献³⁰⁾に記されている.

$$A(1)\frac{2}{m}1 \\ \left\{ (1)\frac{2_{1/2}}{a_2}1 \right\}$$

図15にこの亜群族に属する亜群の一例を図示した. 層間の対称操作として $2_{1/2}$ を用いるかあるい

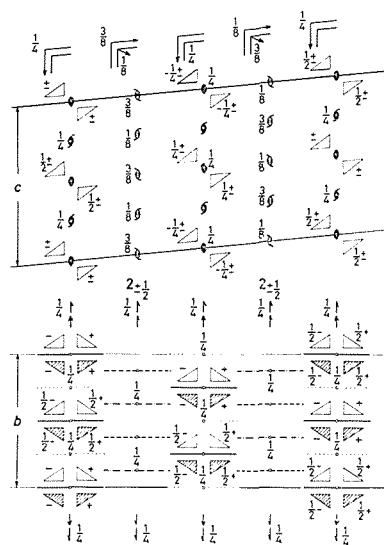
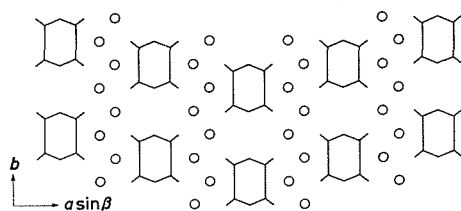


図15 $A(1)2/m1\{(1)2_{1/2}/a_2 1\}$ に属する亜群の一例.
部分対称操作 $2_{1/2}$ と $2_{-1/2}$ を異なる記号で区別して示した.

は $2_{-1/2}$ を用いるかによって (100) を接合面とする双晶関係 (図16) が生ずるのである. 原子間距離と結合角は表10と表11のとおりである.

なお, 表9に示した原子座標値は特殊な単位胞に基づいており, 表に与えた原子の組に次のような格子の併進操作と反転とを施せば, 単位胞内の

図16 $\text{Pb}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$ の(010)に関する双晶の構造模式図表10 $\text{Pb}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$ の T 位置のまわりの原子間距離(Å)と結合角(°)

$T(1)$	O(1 ⁱ)	O(2)	O(5)	O(6)
O(1 ⁱ)	1.61(2)	106.7(8)	108.8(7)	105.5(7)
O(2)	2.59(2)	1.62(2)	111.3(8)	112.9(8)
O(5)	2.69(2)	2.73(3)	1.70(2)	111.3(8)
O(6)	2.56(2)	2.69(2)	2.73(2)	1.61(1)
$T(2)$	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1.71(2)	105.3(8)	105.5(7)	108.6(7)
O(2)	2.66(2)	1.63(2)	113.8(8)	109.7(8)
O(3)	2.68(2)	2.75(3)	1.65(1)	113.4(8)
O(4)	2.75(2)	2.69(3)	2.77(2)	1.67(1)

対角線上に T -O 距離, 左下部に O-O 距離, 右上部に O-T-O 角を示した. T -O-T 角は次のとおり.

$$T(1^i)\text{-O}(1)\text{-}T(2) \quad 177.4(7)^\circ$$

$$T(1)\text{-O}(2)\text{-}T(2) \quad 146.1(10)^\circ$$

() 内の数値は標準偏差の推定値. 対称操作は表11を参照.

全原子を得ることができる.

$$\left(\begin{pmatrix} 0, & 0, & 0 \\ 0, & \frac{1}{2}, & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, & 0, & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, & \frac{1}{2}, & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0, & 0, & 0 \\ \frac{1}{4}, & \frac{1}{4}, & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x, & y, & z \\ \bar{x}, & \bar{y}, & \bar{z} \end{pmatrix} \right)$$

3.4.5 Pb_2SiO_4

構造解析に用いた結晶は, 原料の混合物を Pb_2SiO_4 の融点(1022K)近傍の温度に10日間保持して作製した. このとき, 温度は融点を中心とする狭い温度範囲を2時間程度の周期で昇降させた. Pb_2SiO_4 の格子定数は $a = 38.789(11)$, $b = 7.567(2)$, $c = 12.212(3)\text{\AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 96.78(3)$, $\gamma = 90^\circ$ である. これに基づき $Z = 32$, $D_x = 7.56\text{Mgcm}^{-3}$ となる. k が奇数の反射は斑点にならず, a^* 軸に

表11 $\text{Pb}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$ の Pb-O 距離(<3.5Å)

鉛原子	隣接酸素原子との距離			
Pb(1)	O(7)	2.132(16)	O(6 ⁱⁱⁱ)	2.302(15)
	O(3 ⁱⁱ)	2.348(15)	O(4 ⁱ)	2.959(15)
	O(5)	3.075(14)	O(1 ⁱ)	3.247(10)
Pb(2)	O(7 ^{viii})	2.284(16)	O(7)	2.291(11)
	O(8 ^{vii})	2.340(16)	O(3 ^{vi})	2.636(15)
	O(5)	3.218(17)	O(4 ⁱ)	3.242(17)
	O(1 ⁱ)	3.324(12)		
Pb(3)	O(8)	2.186(16)	O(4 ^{iv})	2.218(15)
	O(5 ^v)	2.373(14)	O(6)	2.719(14)
	O(3 ⁱ)	2.900(15)	O(1 ⁱ)	3.301(10)
Pb(4)	O(8)	2.241(11)	O(8 ^{ix})	2.391(16)
	O(7 ^{vii})	2.457(16)	O(5 ^v)	2.625(17)
	O(4 ^{iv})	2.837(17)	O(6 ^{ix})	3.033(15)

() 内数値は標準偏差の推定値.

対称操作

- (i) $-x, -y, -z$
- (ii) $-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$
- (iii) $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$
- (iv) $-x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$
- (v) $x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$
- (vi) $\frac{1}{4}+x, -\frac{1}{4}+y, z$
- (vii) $\frac{1}{4}-x, -\frac{1}{4}-y, -z$
- (viii) $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{2}-z$
- (ix) $\frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, -\frac{1}{2}-z$
- (x) $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

平行な条線となるので, 構造を空間群で記述することはできない. b 軸および c 軸は正しい併進周期に対応するが, a 軸の長さは構造の [010] 投影上の周期の4倍をとったものである. 結晶はそのうえ(100)に関して双晶をなしている. $2\theta \leq 90^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$), $h \geq 0$, $k \geq 0$ の範囲で, 体積の大きい方の個体について1580個のゼロでない強度測定値を得て, 吸収補正を施し(結晶の大きさ $0.10 \times 0.07 \times 0.04\text{mm}$, $\mu = 73.0\text{mm}^{-1}$), もう一つの個体の反射と重なった反射については強度を按分して1470個の構造因子とし, 以後の計算に供した.

Pb_2SiO_4 の構造は前項に述べた構造の層の重なり方に乱れが生じたものである. 層の対称として $A(1)2/m1$ を仮定して前項と同様に最小二乗法により原子座標などを精密化した結果を表12に示す. 構造の [010] 投影は図11と同様である. 原子間距離と結合角は表13と表14のとおりである. Pb_2SiO_4 では前項の I 群に相当する反射の一部に

表12 Pb₂SiO₄の原子座標と温度因子係数

原子位置	Pb ₂ (Si, Ge)O ₄ 中の 対応する原子位置	占有率	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} または <i>B</i> (Å ²)
Pb(1)	Pb(1)	0.5	0.04725(13)	0	0.2995(3)	1.12(6)
Pb(2)	Pb(2)	0.5	0.11977(14)	0	0.1222(5)	0.31(7)
Pb(3)	Pb(3)	0.5	0.04597(13)	0	-0.2344(3)	1.03(6)
Pb(4)	Pb(4)	0.5	0.11852(20)	0	-0.3782(7)	1.72(19)
Si	T(1), T(2)	1.0	0.0405(2)	0.2101(13)	0.0228(10)	0.9(2)
O(1)	O(4), O(5)	1.0	0.0597(6)	0.285(4)	0.140(2)	1.3(5)
O(2)	O(3), O(6)	1.0	0.0618(7)	0.290(5)	-0.081(2)	1.9(6)
O(3)	O(2)	0.5	0	0.299(6)	0	1.6(7)
O(4)	O(1)	0.5	0.0430(11)	0	0.030(4)	1.0(6)
O(5)	O(7)	0.5	0.1057(17)	0	0.295(6)	0.6(7)
O(6)	O(8)	0.5	0.1099(23)	0	-0.198(9)	2.7(20)

()内の数値は標準偏差の推定値. PbとSi原子には異方性温度因子を用いたが, 表には次式によって換算した等方性温度因子係数を記入した.

$$B_{eq} = 4(|\beta_{ij}| \times |\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j|)^{1/3}$$

表13 Pb₂SiO₄のSi₄O₁₂内の原子間距離(Å)と結合角(°)

Si	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1.64(3)	109(1)	109(1)	106(2)
O(2)	2.72(4)	1.71(3)	105(1)	111(2)
O(3)	2.71(3)	2.70(3)	1.70(2)	117(2)
O(4)	2.59(4)	2.72(4)	2.81(4)	1.59(1)

対角線上にSi-O距離, 左下部にO-O距離, 右上部にO-Si-O角を示した. Si-O-Si角は次のとおり.

$$\text{Si-O(3)-Si}^x \quad 133(3)^\circ$$

$$\text{Si-O(4)-Si}^i \quad 171(3)^\circ$$

()内の数値は標準偏差の推定値. 対称操作は表14を参照.

もやや散漫なものが出現する. この事実と[100]に関して双晶をなす事実とを合わせて考えると, やや粗い近似ではあるが, *A*(*m*)*mm*なる対称を有する層Pb₄[Si₄O₁₂]と*P*(1)2₁/*m*1の対称を持つ層Pb₄O₄の2層から成り, 次のような亜群族に対応するOD構造としての解釈が妥当であることがわかる. Pb₄O₄層の三次元的平面群の記号は, **b'** = **b**/2, **c'** = **c**/2なる格子に基づくものである.

$$\begin{array}{cc} L_{2n} & L_{2n+1} \\ \text{Pb}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}] & \text{Pb}_4\text{O}_4 \\ A(m)mm & P(1)2_1^{\frac{2}{m}}1 \left| \begin{array}{cc} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{array} \right. \\ \left[(1)_{\frac{n_s, 4}{2}}^{\frac{2}{m}} 1 \right] & \left[\left(\frac{1}{m} \right) \frac{2}{1} \frac{1}{2} \right] \end{array}$$

表14 Pb₂SiO₄のPb-O距離(<3.5Å)

鉛原子	隣接酸素原子への距離			
Pb(1)	O(2ii)	2.18(3)	O(2iii)	2.18(3)
	O(5)	2.27(6)	O(1)	2.98(3)
	O(1i)	2.98(3)	O(4)	3.28(5)
Pb(2)	O(6vi)	2.21(5)	O(5viii)	2.30(4)
	O(5)	2.24(7)	O(2vii)	2.78(3)
	O(4)	3.06(4)	O(1)	3.20(3)
Pb(3)	O(1i)	3.20(3)		
	O(1iv)	2.34(3)	O(1v)	2.34(3)
	O(6)	2.47(9)	O(2)	2.90(3)
Pb(4)	O(2i)	2.90(3)	O(4)	3.24(5)
	O(6ix)	2.23(5)	O(6)	2.26(11)
	O(5vi)	2.32(4)	O(2ix)	2.82(3)
	O(1iv)	2.83(3)	O(1v)	2.83(3)

()内の数値は標準偏差の推定値.

対称操作

- (i) $x, -y, z$
- (ii) $x, 1/2-y, 1/2+z$
- (iii) $x, -1/2+y, 1/2+z$
- (iv) $x, -1/2+y, -1/2+z$
- (v) $x, 1/2-y, -1/2+z$
- (vi) $1/4-x, -1/4-y, -z$
- (vii) $1/4-x, -1/4+y, -z$
- (viii) $1/4-x, 1/4-y, 1/2-z$
- (ix) $1/4-x, 1/4-y, -1/2-z$
- (x) $-x, y, -z$

この亜群族に属する亜群の一例で, (100)双晶(図17)の形成機構を説明するものを図示すると図

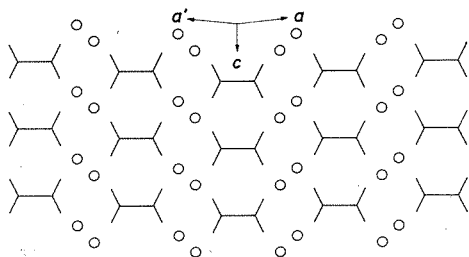


図17 Pb_2SiO_4 および $\text{Pb}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$ の(100)に関する双晶の構造模式図。

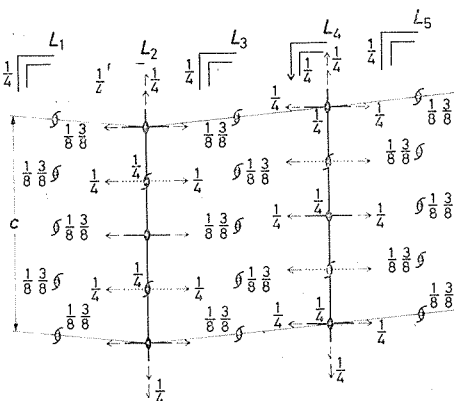


図18 Pb_2SiO_4 の二種の層から成るOD構造の亜群の一例。(100)双晶に対応し、 L_2 は左右の兩個体に属する。記入した対称要素の高さは L_{2n} のbに関するものである。

18のようになる。

Pb_2SiO_4 には四つの変態があるとされているが^{17,19)}、本報に記載した構造がいずれの変態のものかは必ずしも明らかではない。我々は結晶の作製条件から考えて、Billhardt¹⁷⁾の分類に従ってH(高温)型であるとしたが²⁹⁾、我々とは独立に Pb_2SiO_4 の構造を解析して本質的には同一の結果を得たDent Glasser³¹⁾はSmart¹⁹⁾らの分類に従ってM'型の構造であるとしている。H型とM'型の区別が乱れの有無によるものとすれば、乱れている方をM'型、前項のように乱れないものをH型とするのが妥当であろう。

Pb_2SiO_4 の各変態の中でのけい酸イオンの形態については、構造が解析される以前に既に化学的な方法による研究が進んでおり、Götzら³⁶⁾によれば、H型変態はポリけい酸イオンを含むとされていた。一方、Smartら¹⁹⁾は、H、M'およびMの各変態には四員環のみが存在すると主張してい

た。前項の構造がH型のものであるとすれば、Smartらの得た結果が正しかったことになる。

3.4.6 まとめ

この節で述べた構造における鉛原子の配位は、いずれも四角錐の頂点又は三方両錐の底面の一つの頂点に鉛原子を置き、残りの四つの頂点に酸素原子を配置した四配位を基本とする様式であるが、これら4個の酸素との間のPb-O距離と五番目の酸素に対するPb-O距離の間に大きな差がなく、配位数を明確に定め難い場合もある。いずれにせよ、鉛の配位多面体が相互に結合する様式はきわめて複雑である。それにもかかわらず、鉛原子自身は、大まかに見ると、ほぼ格子状に配列し、鉛原子の存在しない「格子点」を正四面体型四配位のけい素又はゲルマニウム原子が占めているという共通の特徴がみられる。この特徴は、 Pb_3GeO_5 ¹⁵⁾の構造にも顕著に認められ、一般に、 $\text{Pb}_5[\text{GeO}_4]\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3[\text{GeO}_4]\text{O}$ 、 $\text{Pb}_8[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}_{11}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}_6$ のように $\text{PbO}/\text{GeO}_2(\text{SiO}_2) \geq 1$ であって、構造的に過剰のPbOを含むけい酸鉛またはゲルマニウム酸鉛に共通のものであることがわかる。 $\text{PbO}/\text{GeO}_2(\text{SiO}_2) \geq 1$ であっても、 $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ³²⁾、 $\text{Pb}_5[\text{GeO}_4][\text{Ge}_2\text{O}_7]$ ^{14,33,34)}、 $\text{Pb}[\text{SiO}_3]$ ³⁵⁾のように、過剰のPbOを含まない化合物の構造には、このような特徴は認められない。

参考文献

- 1) E. I. Speranskaya, Izv. Acad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk, 1959, 162.
- 2) B. Phillips and M. G. Scroger, J. Am. Ceram. Soc. 48, 398 (1965).
- 3) D. Gouju, J. Fournier and R. Kohlmueller, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 266, 1065 (1968).
- 4) A. A. Bush and Yu. N. Venetsev, Sov. Phys. Crystallogr. 23, 110 (1978).
- 5) G. Eulenberger, A. Wittmann and H. Nowotny, Mh. Chem. 93, 123 (1962). ibd. 93, 1046 (1962).
- 6) V. D. Sal'nikov, S. Yu. Stefanovich, I. D. Datt, Yu. Ya. Tomashpol'skii and Yu. N. Venetsev, Sov. Phys. Crystallogr. 21, 113 (1976); Sov. Phys. Solid. State, 16, 119 (1974).
- 7) N. V. Pentegova, V. D. Sal'nikov and Yu. Ya. Tomashpol'skii, Sov. Phys. Crystallogr. 19, 507 (1975).
- 8) H. Hasegawa, M. Shimada and M. Koizumi, J. Mater. Sci. 8, 1725 (1975).

- 9) H. Iwasaki, Y. Sugii, N. Niizeki and H. Toyoda, *Ferroelectrics*, **3**, 157 (1972).
- 10) 杉井清昌, 宮沢信太郎, 岩崎裕, 研究実用化報告 **21**, 359 (1972). K. Sugii, H. Iwasaki and S. Miyazawa, *J. Cryst. Growth*, **10**, 127 (1971); *Mater. Res. Bull.* **6**, 503 (1971).
- 11) W. K. Zwicker, J. P. Dougherty, M. Delfino and J. Ladell, *Ferroelectrics*, **11**, 347 (1976). W. K. Zwicker, M. Delfino, J. P. Dougherty, A. Sicignano, J. Ladell and J. A. Nicolosi, *J. Electronic Materials*, **6**, 125 (1977).
- 12) R. R. Neurgaonkar, R. W. Wolfe and R. E. Newnham, *J. Appl. Crystallogr.* **7**, 307 (1974).
- 13) A. E. Bence and A. L. Albee, *J. Geology*, **76**, 382 (1968).
- 14) R. E. Newnham, R. W. Wolfe and C. N. W. Darlington, *J. Solid State Chem.* **6**, 378 (1973).
- 15) H. H. Otto, *Z. Kristallogr.*, **149**, 227 (1979).
- 16) R. F. Geller, A. S. Creamer and E. N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **13**, 237 (1934).
- 17) H. W. Billhardt, *Glastech. Ber.* **42**, 498 (1969).
- 18) W. R. Ott and M. G. McLaren, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 374 (1970).
- 19) R. M. Smart and F. P. Glasser, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 378 (1974).
- 20) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, ORFLS, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1962).
- 21) D. T. Cromer and J. B. Mann, *Acta Cryst.* **A24**, 321 (1968).
- 22) D. T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- 23) J. Leciejewicz, *Acta Cryst.* **14**, 66 (1961).
- 24) M. Kay, *Acta Cryst.* **14**, 80 (1961).
- 25) W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, ORFFE, Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- 26) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **23**, 558 (1967).
- 27) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **A24**, 212 (1968).
- 28) H. H. Otto, *J. Appl. Cryst.* **13**, 307 (1980).
- 29) K. Kato, *Acta Cryst.* **B36**, 2539 (1980).
- 30) K. Dornberger-Schiff, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* **Nr. 3** (1964).
- 31) L. S. Dent Glasser, R. A. Howie and R. M. Smart, *Acta Cryst.* **B37**, 303 (1981).
- 32) W. Petter, A. B. Harnik and U. Keppler, *Z. Kristallogr.* **133**, 445 (1971).
- 33) Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya and N. Niizeki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 314 (1973).
- 34) Y. Iwata, N. Koyano and I. Shibuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 1269 (1973).
- 35) M. L. Boucher and D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **126**, 98 (1968).
- 36) J. Götz, D. Hoebbel and W. Wieker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 163 (1975); **418**, 29 (1975); *J. Non-Cryst. Solids*, **20**, 413 (1976).

4. アルカリ土類金属のゲルマニウム酸塩に関する研究

4.1 偽珪灰石型構造のゲルマニウム酸塩および関連物質

SrGeO_3 や BaGeO_3 は偽珪灰石 (Pseudowollastonite) 型、即ちSrやBaが作る単純六方格子の間に Ge_3O_9 三員環が規則的又は不規則的に挿入された構造をもつ^{1), 2), 3)}。SrやBaは上下の三員環の酸素で八面体的に囲まれるので、図1のように八面

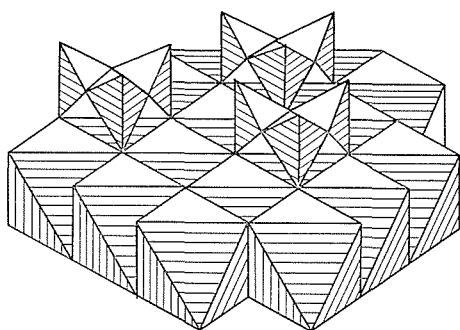


図1 偽珪灰石(Pseudowollastonite) 型構造における八面体層と三員環層の積層関係

体層と三員環層の交互積層としても記述し得る。このような構造は他に、 CaSiO_3 ⁴⁾、 SrSiO_3 ^{5), 6)}、 BaSiO_3 ⁶⁾等のけい酸塩や、 LaSiO_2 ^{7), 9)}、 CeSiO_2 ^{N7)}、 YSiO_2 ^{N8)}等の酸窒化けい素で知られている。また従来 Vaterite (CaCO_3 の多体の1つ) と同型とされて来た^{10), 11)} YbBO_3 等の希土類ほう酸塩が、実は偽珪灰石型構造をもつのではないかと示唆がなされている⁸⁾。

偽珪灰石型構造では、三員環の配列様式により、規則構造(多形)や不規則構造が出現する。しかし、従来偽珪灰石型物質について主に用いられて来たX線回折法は、

- ① 粉末X線の場合、三員環の規則・不規則配列を反映する超格子反射やそのブロードニングは、反射強度が弱く検出困難である。
- ② X線構造解析用の良質単結晶の育成が難し

い。等の理由で、規則・不規則構造の解明に必ずしも有効とは言えなかった。実際規則構造についての完全なX線構造解析は、極く最近になって CaSiO_3 ⁴⁾と SrSiO_3 ¹²⁾について行われたのみである。 SrGeO_3 については、1960年代の始めにHilmer³⁾等がバターソン法により規則構造モデルを提案した(図2)が、完全な強度解析を行うには到っていない。

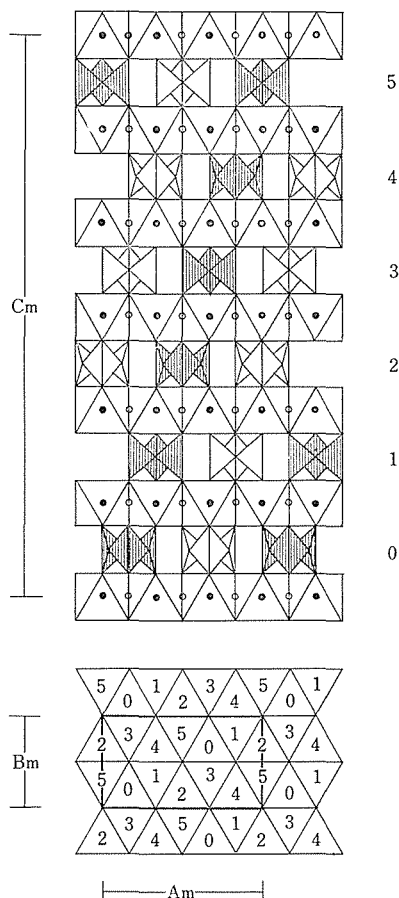


図2 Hilmer等により提案された、 SrGeO_3 の6層構造。

●○は共にSr原子を示す。

い、 BaGeO_3 を始めとする他の物質については、偽珪灰石型であることが分っているのみで、三員環の規則・不規則配列に関してはほとんど分っていない。

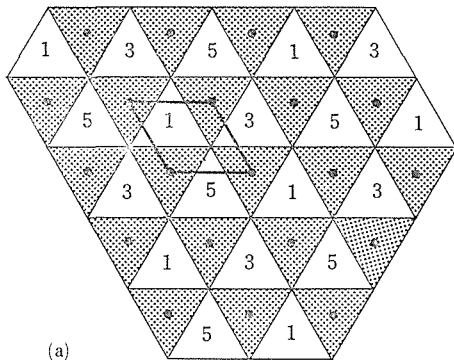
ところで、電子顕微鏡法は、

- ① 制限視野電子回折により、粉末試料からでも超格子反射やストリークを容易に検出する。
- ② 結晶格子像により、三員環の配列を直接観察しうる。

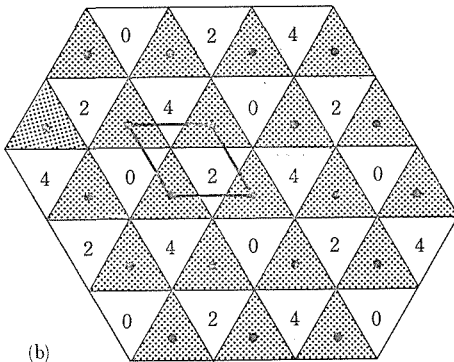
等、X線法にはない利点を有する。我々は、この手法を用いて SrGeO_3 等の偽珪灰石型物質における規則・不規則構造を調べた¹⁴⁾。

4.1.1 構造の記述法

八面体層に挟まれた各三員環層において、三員環は図3(a)の1, 3, 5及び図3(b)の0, 2, 4の計6つの可能な位置の1つを占める。ある三員環層で(a)の奇数位置が選ばれると、その前後の層では



(a)



(b)

図3 偽珪灰石型構造において、三員環の占有可能な位置。三員環は交互に(a)又は(b)の3つの可能な位置の1つを占有する。

(b)の偶数位置が必然的に選ばれる。この時、各層で(a)の三か所又は(b)の三か所が平均的に占められるという仮想モデルを考えると、その格子は、

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{A}_2 = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{C} = 2\mathbf{c} \quad (1)$$

の六方格子となる。ここで $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{c}$ は Sr 等の金属原子による単純六方格子である。(1)は偽珪灰石型構造の副格子として、粉末X線の指数付けにしばしば採用される。一方現実の結晶では、平均モデルは成立しないため $\mathbf{c}$ 軸周期が一般に大きくなる ($n\mathbf{C} = 2n\mathbf{c}$; n は整数)。また $\mathbf{c}$ 軸のまわりの3回対称が消失し、そのため六方晶から単斜晶へ対称が低下する。例えば SrGeO_3 に関する Hilmer³⁾ 等のモデルは図2に示したように (0 1 2 3 4 5) の6層構造で、次の単斜格子(空間群 $C2/c$)で記述される。

$$\mathbf{A}_m = 2\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2, \quad \mathbf{B}_m = \mathbf{A}_2, \quad \mathbf{C}_m = 3\mathbf{C} (= 6\mathbf{c}), \quad \beta \approx 90^\circ \quad (2)$$

図4に、(1)(2)等の格子の関係を示す。一方 Yam-

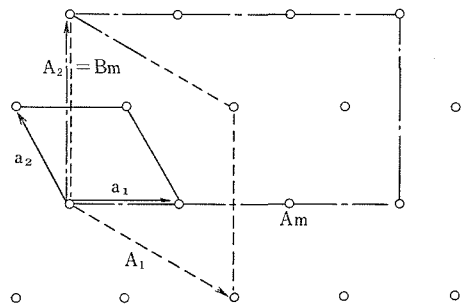


図4 偽珪灰石型構造における、金属イオンの単純六方格子 ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{c}$)、平均構造の副格子 ($\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{C}$) 並びに6層構造の単斜格子 ($\mathbf{A}_m, \mathbf{B}_m, \mathbf{C}_m$) の関係。

anaka⁴⁾等が解析した CaSiO_3 は (0 3 4 1) の4層構造である。なお Machida¹²⁾等が解析した SrSiO_3 の規則構造は、格子のとり方の違いを別にとすると SrGeO_3 ³⁾ の6層構造と同型である。

図3(a)(b)の6つの数記号による記述法は、このように規則構造には極めて便利であるが、一方不規則構造の場合は、6つの数字の複雑な配列となるため、構造の特徴を抽出する上で余り良い方法とは言えない。そこで我々は次のような記述法を試みた。

従来知られた6層型 (SrSiO_3 ¹²⁾, SrGeO_3 ³⁾) 及び4層型 (CaSiO_3 ⁴⁾) 構造では、 $\mathbf{c}$ 軸方向に連続す

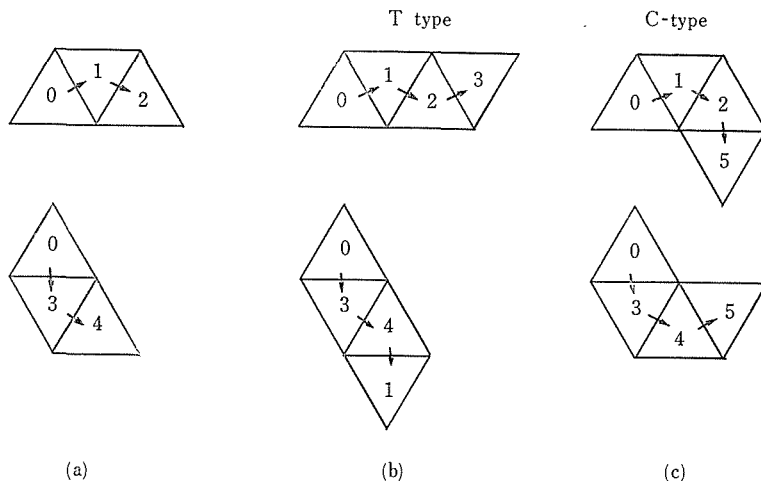


図5 6層型並びに4層型の偽珪灰石型構造における、三員環の相対配置。(a)は隣接する三層の相対配列。(b)及び(c)は、隣接する4層に関する二種の相対配列(T及びC型)を示す。

る三つの三員環層は、常に図5(a)に示した2つ又はそれらと等価な相対配列を有する。次に連続する4層の相対配列を考えると、図5(b)及び(c)に示した互いに非等価な2種(T及びC型と命名する)に大別される。図2の6層構造では、連続する4層をいかに選んでも常に図5(b)のT型の相対配列をしており、(TTTTTT)と記述される。一方 CaSiO_3 の4層構造は(TCTC)となる。T及びCの二種の相対配列は、あくまでも既知の二種の規則構造より抽出したものであり、可能な全ての規則構造(Yamanaka 等⁴⁾が詳細に解析している)を記述するには不十分である。しかし後に格子像の実例で見ると、不規則性の高い場合も含め、我々の実験範囲内で観察された三員環の配列は、全てTとCの組み合わせで記述された。

4.1.2 実験

比較的研究が進んでいるけい酸塩^{4), 6), 12)}は対象外として、

- 1) ゲルマニウム酸塩(SrGeO_3 , BaGeO_3)
- 2) 酸窒化けい素(YSiO_2N , LaSiO_2N)
- 3) ほう酸塩(YbBO_3 , YBO_3)

について、粉末試料の合成と電顕観察を試みた。

1)の SrGeO_3 と BaGeO_3 は、 SrCO_3 (又は BaCO_3)と GeO_2 の固相反応で得た。前者は、1370℃と1200℃で焼成した二種の試料(A, B)を、後者は1200℃で焼成した試料を電顕観察した。なお、1300℃で焼成した BaGeO_3 は高温相¹³⁾へ転移して

いた。焼成時間は全て一週間である。

2)の YSiO_2N と LaSiO_2N は、 Y_2O_3 (又は La_2O_3)、 SiO_2 、 Si_3N_4 の2:1:1の混合粉末を約1600℃で数時間ホットプレスして得た。なお、 SmSiO_2N 、 EuSiO_2N の合成も試みたが、偽珪灰石型にはならなかった。[2)の試料作製は、第三研究グループ三友護主任研究官による。]

3)の YbBO_3 と YBO_3 は Yb_2O_3 (又は Y_2O_3)と B_2O_3 の混合粉末を約一週間焼成して得た。

電子回折等の予備的観察にはH-500型電顕(100 kV, $\pm 60^\circ$ 傾斜)、三員環配列の直接観察にはH-1250型電顕(1 MeV, $\pm 30^\circ$ 傾斜、分解能2 Å)を用いた。

4.1.3 ゲルマニウム酸塩

1) SrGeO_3

1370℃で合成された SrGeO_3 (A)からの典型的電子回折像を図6(a)(b)に示す。共に先に(1)で示した六方副格子の A_1 (又は A_2)に沿って電子線を入射させているが、10ℓや20ℓの出方が(a)と(b)で異っており、C軸のまわりの三回対称の失なわれた単斜晶(2)である。(a)(b)の指数は単斜格子に基いている。)図7(a)(b)は、対応する結晶格子像である。結晶の最も薄い部分では、Sr層が黒い直線状、一方その間の三員環層が破線状のコントラストでそれぞれ観察される。(a)における破線の配列は図2に示した6層構造の $[010]_m$ 投影と一致する。一方(b)における破線の配列は、同じ構造を

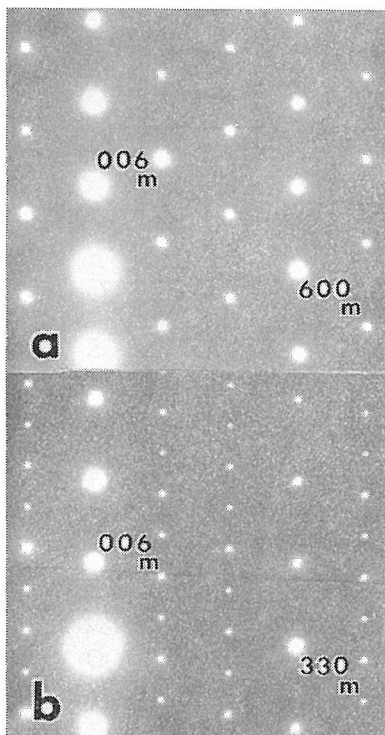


図6 SrGeO₃(A)の電子回折像。(a)(b)二種の超格子パターンが観察される。

[110] 方向に投影したものに一致する。このように SrGeO₃(A) については, Hilmer³⁾ 等の 6 層構造モデルと完全に一致する結果が得られた。

SrGeO₃(A) 中には, 少量ながら積層不整が観察された。それらは全て図 8 に示した双晶(Twin)と図 9 の積層欠陥 (Stacking fault) に大別された。双晶の場合, その前後で 6 層構造の単斜格子が C_m 軸のまわりに 180° 回転するが, 積層欠陥の場合は単に格子がシフトするのみである。各場合について三員環の積層を記すと,

$$\left\{ \begin{array}{cccccccc} 3 & 4 & 5 & 0 & 1 & 2 & 3 & 0 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & 0 \\ \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} \end{array} \right\} \text{(双晶)}$$

$$\left\{ \begin{array}{cccccccc} 3 & 4 & 5 & 0 & 1 & 2 & 3 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 0 \\ \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{C} & \text{T} & \text{C} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} & \text{T} \end{array} \right\} \text{(積層欠陥)}$$

のようになる。T 型の相対配列のみから成る 6 層構造へ C 型配列が導入されることにより積層不整を生じていることが分る。

一方 1200°C で合成された SrGeO₃(B) からの典型的電子回折像を図 10(a) に示すが, 10 ℓ , 20 ℓ 等が C* 方向に強くストリークを引いており, SrGeO₃(A) に比べ極めて不規則な三員環配列を有すること

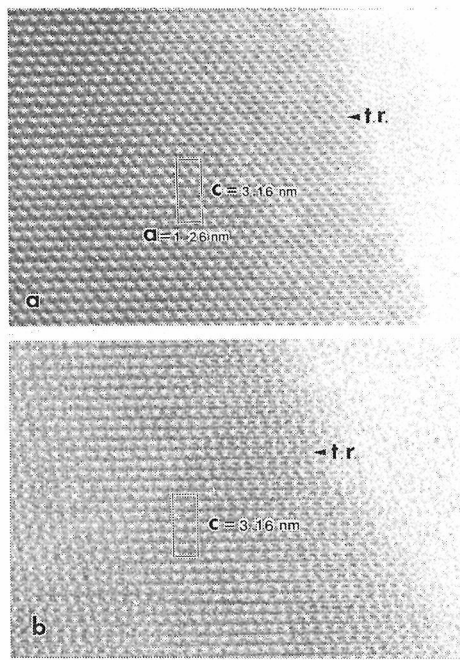


図7 図6(a)(b)に対応する。電顕格子像。薄い配分の破線が三員環 (t.r. = ternary ring) 層に対応する。(a)は図2の投影図と一致し, (b)は同構造の [110]_m 投影と一致する。

表1 図10(b)のSrGeO₃(B)及び図11(b)の BaGeO₃ の格子像中の A から B にわたる積層構造。

SrGeO ₃ (B)	
A	0 1 2 5 0 1 2 5 0 3 2 5 4 1 2 5 4 1 2 3 4 1 2 3 4 5 2 1-
	CTCTCTTCTTTCTCTCCTCTCTTCCC
B	-0 5 4 1 2 5 4 1 2 5 4 1 2 3 4 1 2 3 0 5 4 3 0 5 4
	TTCCCTCTCTCTCCTCTCCCCCTCTC
BaGeO ₃	
A	0 5 2 3 0 1 2 5 0 1 4 3 0 1 2 5 0 1 4 3 2 1 0 5 2 3 4 5-
	CTTCCTCCCTCCCTCCCCCTTCCCTT
	-0 1 4 3 2 1 4 5 2 1 4 5 0 3 4 5 0 3 2 5 4 3 2 1 0 3 2-
	TCCCTCCTCTCCCTCTCCTTCTTTCTTT
B	-5 0 1 2 5 0 3 4 5 2 1 0 3 4 1
	CCTCTTTCCCCCTT

が分る。図10(b)に対応する格子像を示す。6 層構造の広いドメインはもはや見られず, その一方で CaSiO₃ と同型の 4 層構造の小領域が見出され

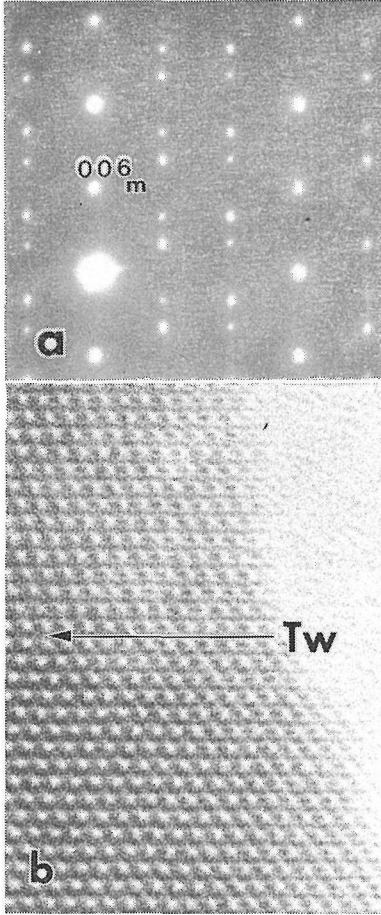


図8 SrGeO₃(A)中に見出された、双晶 (twin) の電子回折(a)及び格子像(b). Twが双晶面.

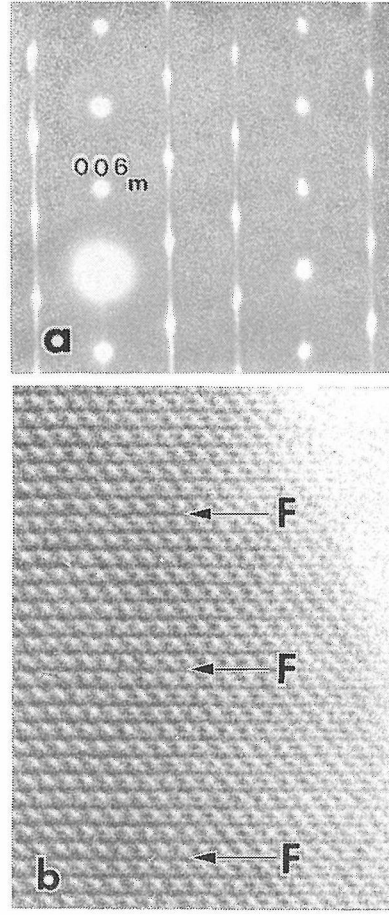


図9 SrGeO₃(A)中に見出された、積層欠陥 (stacking fault)に対応する電子回折(a)及び格子像(b). 各Fault面をFで示す.

る. 写真のAからBの約50層にわたる三員環の配列を表1に示す. 主な特徴としては,

- ① 極めて不規則な構造ではあるが, T型及びC型相対配列の組み合わせで完全に記述される.
- ② C型配列の出現頻度は50%ないしそれ以上に達している. 特に積層欠陥型が多く, これが更にTCTCTと周期的に導入された部位が, 4層構造のドメインを形成する.
- ③ SrGeO₃(A)では見られなかった, 60°又は120°の格子回転をもたらすような積層不整(例えば, TTTCCCTTT)が含まれている.

等である.

(2) BaGeO₃

合成温度が1200℃と低いためか, SrGeO₃(B)と

同様極めて不規則性の高い構造を有している. 図11(a)に電子回折像, (b)に対応する格子像を示す.

(b)の写真上AからBにわたる約70層の三員環配列を表1に示す. 特徴的事項としては,

- ① SrGeO₃(B)と同様, T及びC二種の記号の組み合わせで全て構造が記述される. Cの出現頻度は50%以上である.
- ② SrGeO₃(B)と著しく異なる点として, 積層欠陥型の不整(TTCTCTT)並びにその周期的導入による4層構造のドメインがほとんど見出されない.

- ③ ②の点と関連して, C型配列のほとんどは双晶型のTTCCCTT並びにその延長としてのTT(C)_nT T(*n*=2~6)の形で導入される.

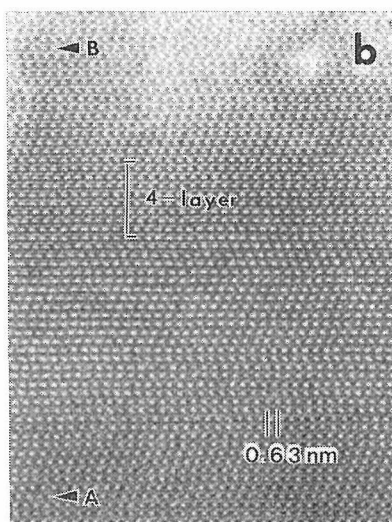
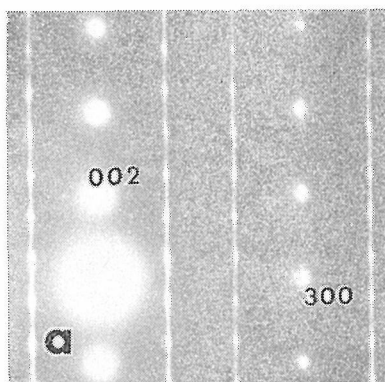
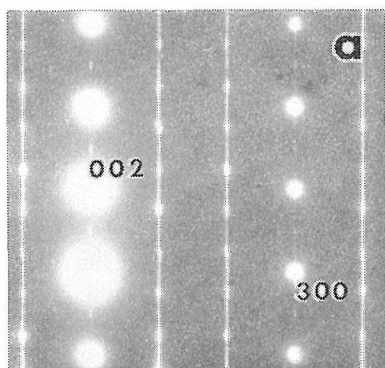


図10 SrGeO₃(B)の電子回折像(a)及び対応する格子像(b).

等である.

ところで以上の層間(interlayer)不整の他に、層内(intralayer)不整がいくつか見出されたのがBaGeO₃の大きな特徴である. その一例を図12に示すが、矢印の二ヶ所で白点列が不明りょうになっており、その左右の領域で白点の配列が異なる. 即ち、

14520314325012345 (右側)

14520312345012345 (左側)

であり、矢印の二層で4→2又は2→4の移動が、各層内で生じていることが判る.

4.1.4 関連物質

(1) YSiO₂N及びLaSiO₂N

YSiO₂Nからの典型的な電子回折像を図13(a)に示す. 10ℓや20ℓ等の反射はSrGeO₃(B)やBaGeO₃の例と比べると、点の集合の性格が強く、比較的

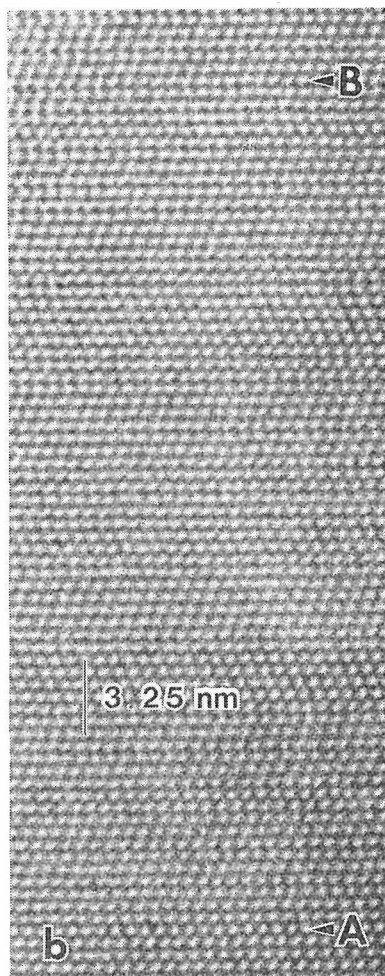


図11 BaGeO₃からの電子回折像(a)及び対応する格子像(b).

大きなドメインの集合と予想された. 実際、対応する格子像中には、6層構造の領域(図13(b)), 6層構造に積層欠陥や双晶の導入された領域(図13(c))並びに4層構造の領域(図13(d))等が観察さ

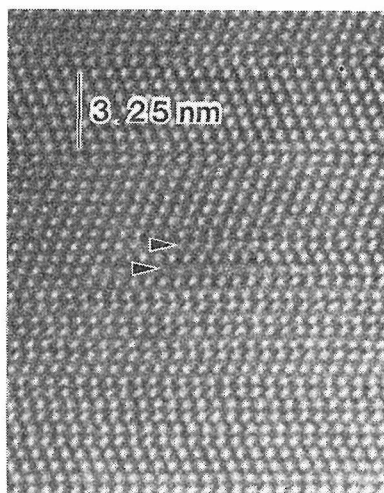


図12 BaGeO₃に見出された層内不整の格子像。

れた。4層構造領域の比率は小さく又C型配列の存在比も15~20%とSrGeO₃(B)やBaGeO₃に比べると小さい。従って、YSiO₂Nは基本的には6層構造が安定であり、積層欠陥がたまたま周期的に導入された部位が4層構造の小領域を形成したと考えられる。この結果は、Lange¹⁵⁾等の4層構造を安定とする見解とは異なっている。

(2) YbBO₃及びYBO₃

これらのほう酸塩からは、SrGeO₃(A)やLaSiO₂Nからのものと類似した、即ちSrGeO₃(A)について先に図6(a), (b)に示したと同様の電子回折像が得られた。二種の超格子反射が重なって現れた例(YbBO₃)を図14(a)に示す。ところで従来これらの化合物について考えられてきたVaterite型構造¹¹⁾では、B₃O₃等の三員環は、1つの八面体の直上(又は直下)を占めるという点で、偽珪灰石型構造とは異っている。Bradley等¹¹⁾のモデル自身は、B₃O₃三員環二層を周期とするので、6層周期を要求する図14(a)の電子回折像を説明し得ない。更に、Bradleyのモデルを拡張した場合に可能な、より長周期の構造モデルも図14(a)等の電子回折像を統一的に説明することはできない。このようにVaterite型構造は、YbBO₃やYBO₃等の希土類ほう酸塩の構造モデルとしては不適当であり、むしろ偽珪灰石型構造がより合理的と考えられる。図14(b)に[110]投影の格子像を示す。(図14(a)と(b)は各々別の結晶粒からのものである。)

4.1.5 考察

- 1) 高分解能電顕格子像により、偽珪灰石型構造中の三員環の配列を直接的に調べることができた。
- 2) SrGeO₃(A; 1370℃)はHilmer等²⁾³⁾がPatterson法で予想した6層構造(図2)を有することが確認された。LaSiO₂Nも同型であった。
- 3) SrGeO₃(B; 1200℃), BaGeO₃, YSiO₂Nは、多量の積層不整を含んでいた。それらの構造は、既知の2つの規則構造(6層構造と4層構造)の構成要素であるT及びCの二種の積層関係(図5(b), (c))の組み合わせで全て説明された。この記述法により、各化合物の不規則構造の特徴が比較的容易に抽出された。

なお、T及びC型以外の4層積層関係が出現しないことは、第 n 番目の層と第 $(n+2)$ 番目の層の三員環が決して同一位置(図3(a), (b))を占めないということと同等と考えられる。即ち、1 2 1, 4 3 4のような積層は生じないと仮定すると、4層の相対配列として可能なのは、図3(a), (b)の二種に限られてくる。

- 4) BaGeO₃において層内(intralayer)不整が見出された。
- 5) YbBO₃, YBO₃等の希土類ほう酸塩が、Vaterite型構造ではなく、偽珪灰石型構造(6層周期)を有することを強く支持する結果が得られた。

4.2 BaO·GeO₂·5H₂Oの結晶構造

BaO·GeO₂·5H₂Oは水溶液から室温で合成することができる化合物で、初期の研究¹⁶⁾では、空間群が $P2_1/m$ または $P2_1$ 、格子定数が $a=7.85$, $b=8.45$, $c=5.57\text{\AA}$, $\beta=80^\circ 51'$ 、密度の測定値(D_m)が 3.25Mgm^{-3} で、単位胞中の化学式単位の数(Z)が2であるとされており、BaH₂GeO₄·4H₂Oと書ける酸性ゲルマニウム酸塩で、4分子の水が配位したBaとGeO₄基から成る(100)に平行な層状構造をなすものと推定されていた。一方、赤外線吸収スペクトルの研究¹⁷⁾から、化学式はBa[H₃GeO₄](OH)·3H₂Oであるという説もあった。強塩基であるBa(OH)₂が弱い酸であるH₄GeO₄と塩基性塩を形成するのは考えにくいことであるが、もしこの化学式が正しければ、酸性塩であり同時に塩基性塩でもあるようなこの物質の構造は、きわめて興味深い研究対象である。

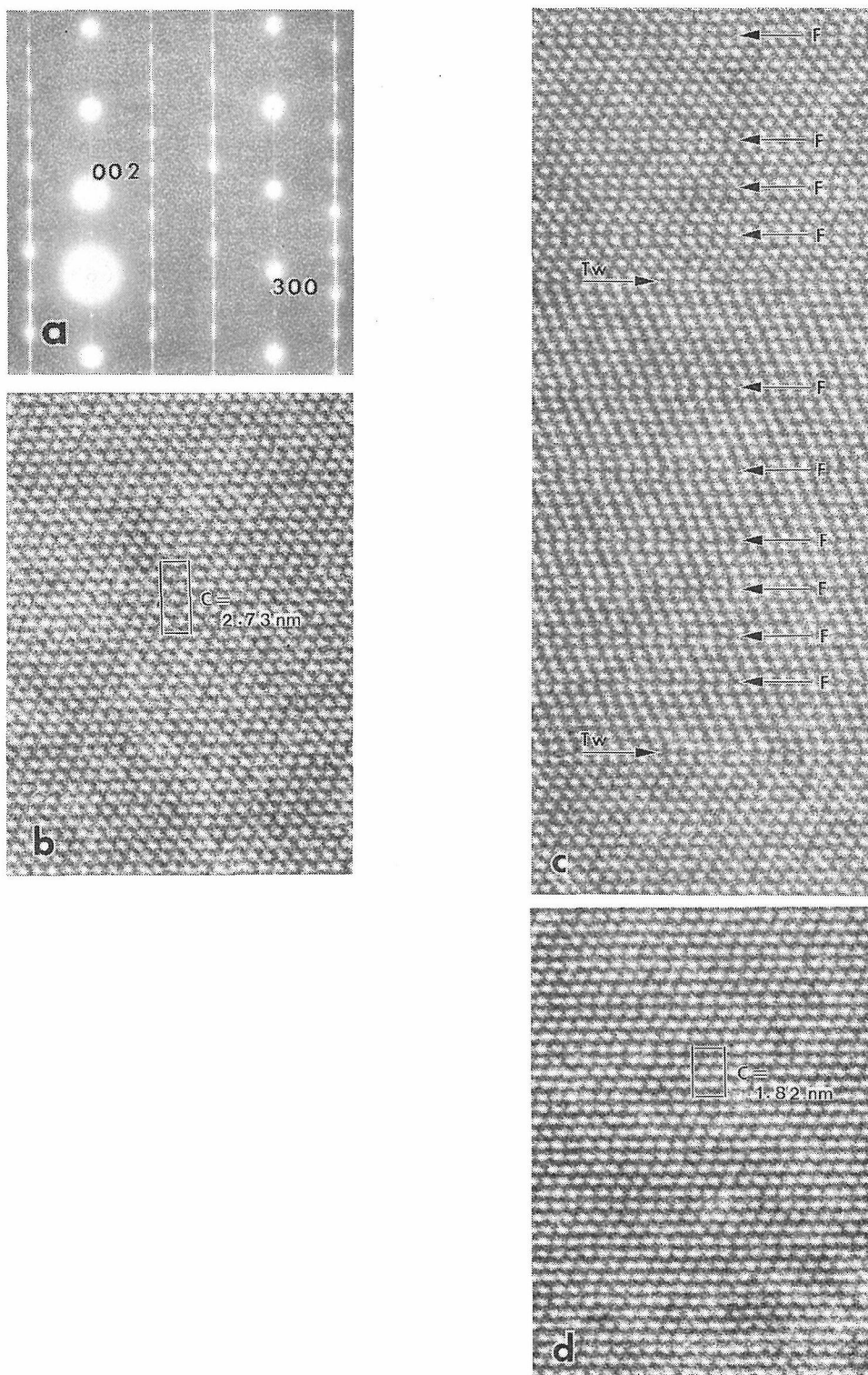


図13 YSiO_2N からの電子回折像(a)及び対応する格子像(b～d). (b)は SrGeO_3 と同型の6層構造の領域, (c)は6層構造に積層欠陥(F)や双晶(Tw)を含む領域, (d)は4層構造の領域を示す.

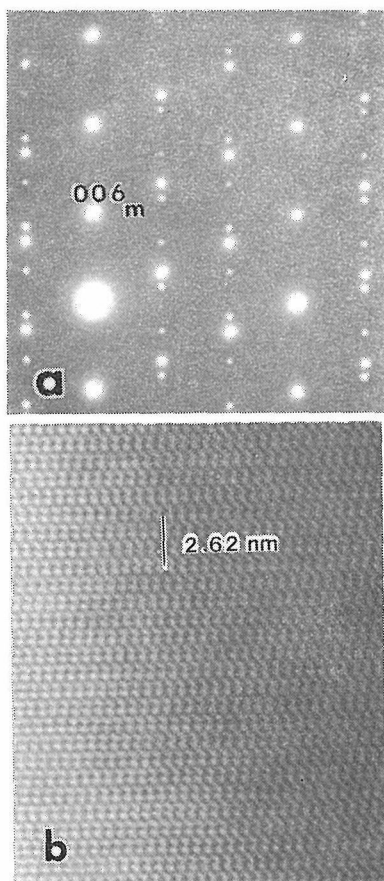


図14 YbBO₃からの電子回折像(a), 及び格子像(b).

単結晶は文献¹⁶⁾に記載されている方法で作製した。b 軸振動写真では、 $k=1/2$ および $k=3/2$ の層線上に弱い散漫散乱が観測されるが、整数層のワイゼンベルク写真上の斑点は正常である。消滅則より導かれる空間群はC2/cまたはCcであり、格子定数は、弱い散漫散乱を無視すれば $a=15.677(5)$, $b=8.404(1)$, $c=11.368(2)\text{\AA}$, $\beta=97.60(2)^\circ$ となる。密度の測定値を参照して $Z=8$ が得られ、密度の計算値は $D_x=3.114\text{Mgm}^{-3}$ となる。四軸型単結晶回折計により $2\theta\leq 62^\circ$ (MoK α), $k\geq 0$ の範囲で4082個の反射を測定し2580個のゼロでない強度値を得た。吸収補正(結晶の大きさ $0.15\times 0.06\times 0.05\text{mm}$, 線吸収係数 $\mu=8.54\text{mm}^{-1}$)を施し、1560個の独立な反射の観測構造因子として以後の計算に供した。

三次元パターン関数から、差のフーリエ合成を経て原子位置を決定した。空間群はC2/cであ

ることがこの段階で判明した。また、一部の原子位置は、統計的に $1/2$ の確率で占められているものとした。原子座標と異方性温度因子の係数を最小二乗法で精密化した結果を表2に示す。温度因子係数としては、異方性の振動楕円体を等体積の球で置きかえることによって換算した等方性係数を与えてある。原子散乱因子はCromer¹⁸⁾のものを用い、分散¹⁹⁾を考慮し、各反射には標準偏差 σ に基づいて $1/\sigma^2$ に比例する重みをつけた。R値および重みをつけた。R値は、それぞれ0.081および0.044となった。

図15は構造を[010]に平行に投影したものである。O(8)~O(10)は水分子の酸素原子であるとして水素原子を帰属させると、構造式はBa[Ge(OH)₆][GeO₂(OH)₂] $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ となる。六配位と四配位のGeが共存し、しかもその配位多面体が独立しているゲルマニウム酸塩は、ほかには知られていな

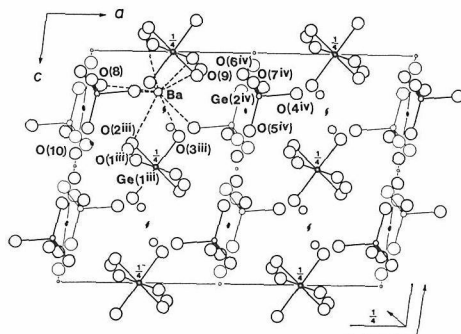


図15 BaO $\cdot$ GeO₂ $\cdot$ 5H₂Oの構造の[010]に平行な投影。

空間群C2/cの対称要素を記入した。対称操作は表5を参照。

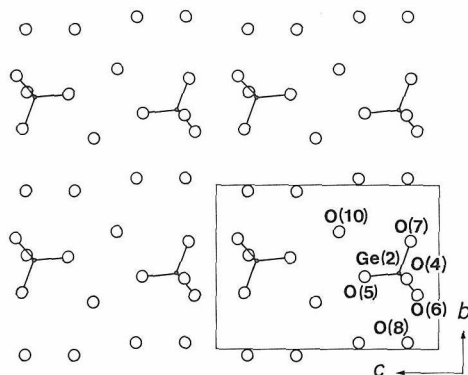
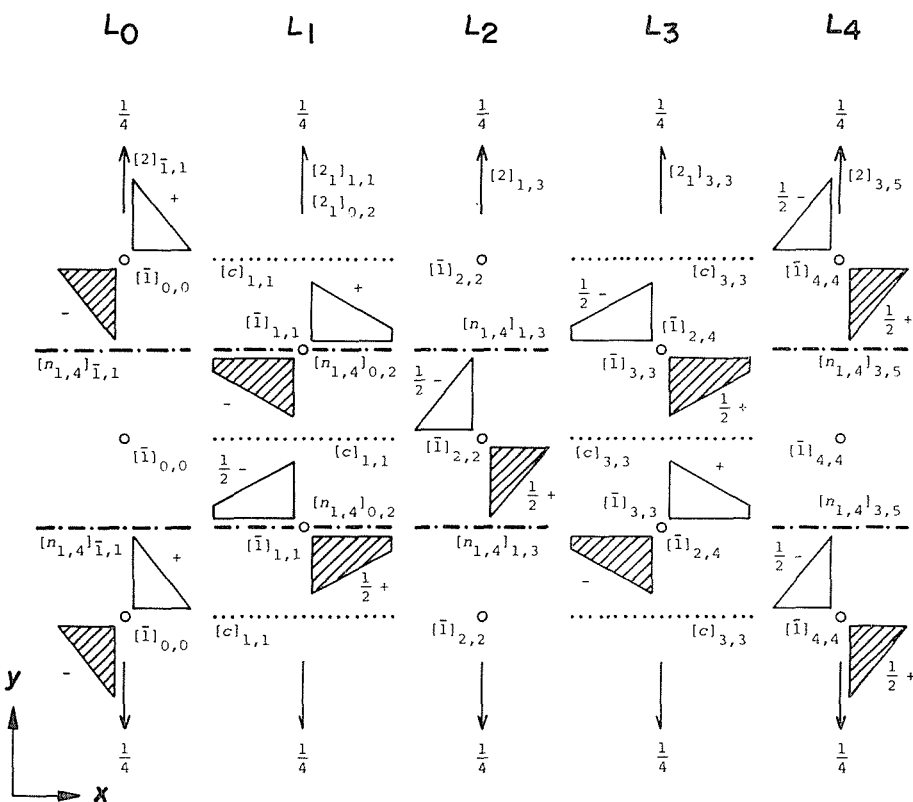


図16 「四面体層」の原子配列
O(11)は省略した。[100]に平行な投影。

表2 原子座標と換算等方性温度因子係数

	位置	占有確率	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
Ba	8(f)	1.0	0.22353(3)	0.11830(5)	0.17488(3)	1.33(1)
Ge(1)	4(d)	1.0	0.25	0.75	0.0	1.12(2)
Ge(2)	8(f)	0.5	0.0359(1)	0.4616(2)	0.1860(1)	1.43(4)
O(1)	8(f)	1.0	0.3145(3)	0.9406(5)	0.0292(3)	1.3(1)
O(2)	8(f)	1.0	0.3347(3)	0.6321(5)	0.1021(3)	1.5(1)
O(3)	8(f)	1.0	0.1926(3)	0.7958(5)	0.1349(3)	0.9(3)
O(4)	8(f)	1.0	0.1498(3)	0.4289(5)	0.1719(3)	1.7(1)
O(5)	8(f)	0.5	0.0225(7)	0.4415(13)	0.3367(7)	1.8(5)
O(6)	8(f)	0.5	-0.0245(6)	0.3296(10)	0.0915(8)	1.8(3)
O(7)	8(f)	0.5	0.0123(6)	0.6563(12)	0.1273(9)	1.9(3)
O(8)	8(f)	1.0	0.0436(3)	0.0390(7)	0.1478(5)	3.5(2)
O(9)	8(f)	1.0	0.3448(3)	0.3158(6)	0.0747(4)	2.2(1)
O(10)	8(f)	0.5	-0.0042(6)	0.7140(12)	0.4464(8)	1.9(4)

()内の数値は標準偏差の推定値



時にこれらの2個の位置を占めることは、明らかに不可能である。原子間距離をさらによく検討すれば、四面体とO(10)を含む水分子の配列が、実は完全に無秩序的ではあり得ず、(100)に平行な層の中では、例えば図16のように、秩序的であって、層全体としての配列が無秩序的であるという結論が得られる。O(4)位置の占有確率の異常は、Ge(2)の配位四面体に所属しない水分子の酸素原子O(11)がO(4)と同じ原子座標を持っていて、この位置をO(4)かO(11)のどちらか一方が必ず占めていることに対応する。こうすることによって、四面体の向きにかかわらず、Baの配位状況が常に一定になるのである。

この構造は、上記のように乱れた構造の平均構造として記述することもできるが、2種の層より成るOD構造であって、その空間重群族は下記のように書ける。記号の意味は文献²⁰⁾に詳述されている。

表3 Ba-O距離(Å)

Ba-O(1 $\times$)	2.763(4)	Ba-O(4 ⁱⁱⁱ /11 ⁱⁱⁱ)	2.932(4)
Ba-O(2 ⁱⁱⁱ)	2.808(4)	Ba-O(8)	2.876(5)
Ba-O(3 $\times$)	2.780(4)	Ba-O(9)	2.870(4)
Ba-O(3 ⁱⁱⁱ)	2.807(4)	Ba-O(9 $\times$ i)	2.949(5)
Ba-O(4/11)	2.853(4)		

対称操作は表5を参照。()内の数値は標準偏差の推定値。

表4 Geのまわりの原子間距離(Å)と結合角(°)

Ge(1)	O(1)	O(2)	O(3)	
O(1)	1.900(4)	91.1(2)	89.2(2)	
O(2)	2.728(6)	1.920(4)	88.9(2)	
O(3)	2.682(5)	2.687(6)	1.917(4)	
O(1 ⁱ)	—	2.674(6)	2.717(5)	
O(2 ⁱ)	2.674(6)	—	2.740(5)	
O(3 ⁱ)	2.717(5)	2.740(5)	—	
Ge(2)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(4)	1.836(4)	108.3(4)	107.9(3)	105.1(3)
O(5)	2.915(10)	1.761(8)	114.5(5)	114.0(5)
O(6)	2.889(10)	2.942(13)	1.736(9)	106.6(4)
O(7)	2.876(10)	2.975(13)	2.824(14)	1.787(10)

対角線上にGe-O距離、左下部にO-O距離、右上部に結合角を記入した。対称操作は表5を参照。()内の数値は標準偏差の推定値。

表5 3.0Å以下のO-O距離

O(1)-O(4 ⁱ /11 ⁱ)	2.661(6)	O(6)-O(7 ^{ix})	2.524(12)
O(1)-O(5 ⁱⁱ)	2.797(12)	O(6)-O(8)	2.708(11)
O(1)-O(6 ^{iv})	2.695(10)	O(7)-O(9 ^v)	2.939(10)
O(2)-O(6 ^{iv})	2.776(10)	O(8)-O(8 ^{vi})	2.847(10)
O(2)-O(9)	2.683(7)	O(8)-O(10 ^{vii})	2.969(11)
O(5)-O(10)	2.667(13)	O(9)-O(10 ⁱⁱⁱ)	2.683(11)
O(5)-O(10 ^{viii})	2.838(14)	O(11)-O(5 ^{vi})	2.693(12)

()内の数値は標準偏差の推定値。

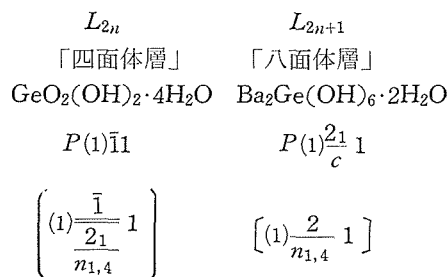
対称操作：

(i)	$1/2-x$	$3/2-y$	$-z$
(ii)	$1/2-x$	$1/2-y$	$1/2-z$
(iii)	$1/2-x$	$-1/2+y$	$1/2-z$
(iv)	$1/2+x$	$1/2+y$	z
(v)	$-1/2+x$	$1/2+y$	z
(vi)	$-x$	y	$1/2-z$
(vii)	$-x$	$-1+y$	$1/2-z$
(viii)	$-x$	$1-y$	$1-z$
(ix)	$-x$	$1-y$	$-z$
(x)	x	$-1+y$	z
(xi)	$1/2-x$	$1/2-y$	$-z$

 表6 赤外線吸収スペクトル(cm^{-1})

BaO·GeO ₂ ·5H ₂ O	BaO·GeO ₂ ·5D ₂ O	帰属
3597 sh	2672 m	$\nu\text{OH(D)}$
3525 sh	2625 s, br	$\nu_a\text{OH(D)}_2-\text{I}$
3483 sh	2600 sh	$\nu_a\text{OH(D)}_2-\text{II}$
3350 s, vbr	2507 s, br	$\nu_s\text{OH(D)}_2-\text{I}$
	2464 sh	$\nu_s\text{OH(D)}_2-\text{II}$
2939 s, vbr	2200 s, vbr	$\nu_a\text{OH(D)}_2-\text{III}$
	2013 sh	$\nu_s\text{OH(D)}_2-\text{III}$
1660 w, vbr	1179 vw, br	$\delta\text{OH(D)}_2$
	1167 vw, br	

s=強い, m=中程度, w=弱い, vw=非常に弱い, sh=ショルダー, br=ブロード, vbr=非常にブロード。



この重群族に属する重群の一例を図示すると図17

のようになる。原子間距離と結合角を表3～5に示す。

水素原子の位置などに関する知見を得るために、対応する重水素化合物も合成して赤外線吸収スペクトルを測定した。表6に観測された吸収とその帰属を示す。3597/2672 cm^{-1} の吸収は、 $\text{K}_2\text{GeF}_6\text{OH}^{21}$ のデータとの比較により、六配位のGeのまわりのOH/ODの伸縮振動に帰属させた。3種の水分子を区別することができる。構造が未知のままGeは四配位であると仮定すれば、 $\text{Ba}[\text{H}_3\text{GeO}_4](\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ というまちがった結論に導かれても当然であると思われる結果であった。

参 考 文 献

- 1) R. S. Roth, J. Res. NBS, **58**, 57 (1957).
- 2) K. Dornberger-Schiff, Sov. Phys. Crystallogr. **6**, 694 (1962).
- 3) W. Hilmer, ibid **7**, 573 (1963).
- 4) T. Yamanaka and H. Mori, Acta Cryst. **B37**, 1010 (1981).
- 5) Y. Shimizu, Y. Syono and S. Akimoto, High Temp.-High Press. **2**, 113 (1970).
- 6) G. K. Moir, J. A. Gard and F. P. Glasser, Z. Kristallogr. **141**, 437 (1975).
- 7) P. E. D. Morgan and P. J. Carroll, J. Mat. Sci. **12**, 2343 (1977).
- 8) P. E. D. Morgan, P. J. Carroll and F. F. Lange, Mat. Res. Bull. **12**, 251 (1977).
- 9) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matsui, J. Mat. Sci. 印刷中.
- 10) E. M. Levin, R. S. Roth and J. B. Martin, Am. Min. **46**, 1030 (1961).
- 11) W. F. Bradley, D. L. Graf and R. S. Roth, Acta Cryst. **20**, 283 (1966).
- 12) K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada and M. Koizumi, Acta Cryst. **B38**, 386 (1982).
- 13) W. Hilmer, Acta Cryst. **15**, 1101 (1962).
- 14) Y. Matsui et. al. 投稿準備中
- 15) F. F. Lange, S. C. Singhal and R. C. Kuznicki, Westinghouse Technical Report, Contract No. N00014-74-C-0284, April (1976).
- 16) H. Nowotny and G. Szekely, Monatsh. Chem. **83**, 568 (1952).
- 17) H. Nowotny, A. Marksteiner and A. Neckel, Chem. Abstr. **68**, 109623k (1968).
- 18) D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. **A24**, 321 (1968).
- 19) D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 20) K. Dornberger-Schiff, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol. Nr. 3 (1964).
- 21) B. Jeżowska-Trzebiatowska, J. Hanuza and W. Wojciechowski, Spectrochim. Acta Part A, **23**, 2631 (1967).

5. ユウロピウムのゲルマニウム酸塩に関する研究

5.1 Eu_2GeO_5 の光スペクトル

希土類のゲルマニウム酸塩の相平衡の研究¹⁾²⁾³⁾により $RE\text{-Ge-O}$ (RE =希土類元素) 系には $RE_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $RE_2\text{GeO}_5$ 及び $RE_4\text{GeO}_8$ の3相が安定に存在しうる事が判っている. このうち $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ については, 光スペクトルの観測と結晶場パラメータの決定が Wardzyńska 及び Wanklyn⁴⁾ によってなされているがその他の相に関する報告はない. 本節では Eu_2GeO_5 中の Eu^{3+} イオンの光スペクトルについて得られた結果を報告する.

単結晶の育成は, 1.5kW のハロゲンランプを用いて光浮遊帯域法によって行なわれた⁵⁾. 希土類酸化物の融点は一般に1800℃以上であるのに対して, 酸化ゲルマニウムの融点は1086℃と低く, 単結晶育成中の酸化ゲルマニウムの蒸発が問題となる. この場合には, GeO_2 と Eu_2O_3 のモル比を2:1にした焼結棒を出発物質として単結晶を育成した. 得られた単結晶は無色透明の板状結晶であった. 次節に詳述する様に, Eu_2GeO_5 の結晶構造は単斜晶系に属し, 空間群は $P2_1/c$ であり, Eu^{3+} イオンは Eu-O イオン間距離の異なる2つの位置を占め, 点対称性はいずれも C_1 であることが明らかになった.

可視光域に於ける吸収及び発光スペクトルは SPEX0.85m のダブルモノクロメータを用い, 通常の光電測光法によって297°K 及び77°K で測定された. 光源としてはハロゲンランプ及び超高圧水銀灯と適当なフィルターとの組み合わせ及び Ar^+ イオンレーザ励起による色素レーザを用いた. 赤外吸収スペクトルは日立の複光束分光光度計を用い, 297°K で400から4000 cm^{-1} の間で観測した.

吸収及び発光スペクトルは鋭い線状のスペクトルから成り, これ等の遷移が Eu^{3+} の $4f^6$ 配置内の内殻遷移に起因していることが判る. 吸収及び発光スペクトルのピーク位置を表1及び表2に示

した. 赤外吸収スペクトルの吸収ピーク位置は表3に示した.

表1及び表2から明らかなように, 17323 cm^{-1} 及び17257 cm^{-1} の2本の線は発光及び吸収いずれのスペクトルにも観測される. 従ってこれ等の2本の遷移は Eu^{3+} イオンの $^5\text{D}_0$ と $^7\text{F}_0$ 多重項間の遷移によるものであることが判る. $^5\text{D}_0$ と $^7\text{F}_0$ 間の遷移は $J=0 \leftrightarrow J'=0$ 間の遷移であり非縮退の遷移であるので, これ等は異なる結晶学的位置にある Eu^{3+} イオンに起因するものと結論できる.

この2本の遷移を色素レーザを用いて別個に励起した発光スペクトルを図1に示した. 発光スペクトルは超高圧水銀灯による励起と同じであった. 図1から明らかなように, いずれの位置を励起しても, 等しいスペクトルが得られる. この理由としては, 多光子吸収過程によるものと, 2つの位置の Eu^{3+} 間のエネルギー移動によるものとが考えられる. 前者を検証するために, スペクト

表1 Eu_2GeO_5 中の Eu^{3+} の吸収

エネルギー (cm^{-1})		遷移
77K	298K	
21605	21608	} $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_2$
21563	21566	
21522	21524	
21503	21510	
21468	21473	
21457	21462	
21439	21448	
21404	21413	} $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_1$
19051	19055	
19033	19040	
19026	19029	
19001	19008	
18977	18984	} $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_0$
18943	18936	
17318	17323	
17248	17257	

表2 Eu_2GeO_5 中の Eu^{3+} の発光

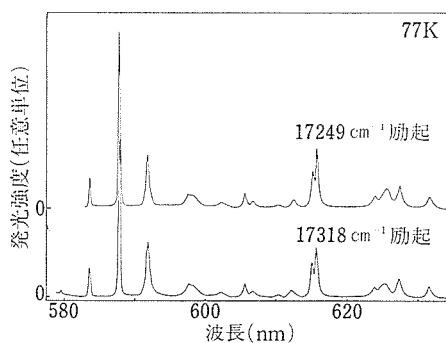
エネルギー(cm^{-1})及び強度				位置	可能な遷移
77K		298K			
17318	5	17323	15	I	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$
17249	5	17257	6	II	
17131	50	17128	46	*	
17007	225	17015	83	*	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$
16892	75	16900	30	*	
16721	19	16718	18	II	
16603	8	16602	16	I	
16513	20	16507	39	II	} $^5\text{D}_1-^7\text{F}_3$
16479	10	16480	8	I	
16384	4	16378	3	I	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$
16327	12	16326	10	*	
16256	62	16256	123	II	
16239	90	16236	32	II	
16025	22	16035	8	II	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$
15985	32	15989	22	II	
15937	36	15939	50	I	
15830	25	15837	40	I	
15540	4	15549	4	I	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$
15380	4	15376	2	I	
15366	7	15365	2	II	
14952	39	15181	2	II	
14748	4	14746	3	I	} $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$
14215	18	14214	12	II	
14181	84	14189	59	II	
14152	19	14157	4	I	
14140	5	14141	4	I	
14127	5	14127	4	II	
14111	12	14110	27	II	
14075	8	14075	12	I	
14044	6	14037	8	II	

ルの色素レーザー励起強度依存性を測定したが、スペクトルの発光強度はすべて励起強度に直線的に依存し、多光子過程によるものではないことが判った。この事実より、2つの位置の Eu^{3+} イオン間のエネルギー移動が重要であることが示唆されるが、この点に関して更に研究が必要である。

赤外吸収による基底多重項 $^7\text{F}_J(J=0\sim5)$ 間のエネルギー差と、発光・吸収によるエネルギーが無撞着となるようにして、各発光・吸収が Eu^{3+} の2つの位置のいずれに起因するかを決めた結果を表1及び表2の最右欄に示した。*印はいずれとも決め難い遷移である。

表3 Eu_2GeO_5 中の Eu^{3+} の赤外吸収

エネルギー(cm^{-1})	位置	遷移
540	II	$^7\text{F}_0-^7\text{F}_1$
720	I	
748	II	
841	I	$^7\text{F}_0-^7\text{F}_2$
942	I	
998	II	
1020	II	
1219	II	$^7\text{F}_0-^7\text{F}_3$
1265	II	
1382	I	
1485	I	
1771	I	$^7\text{F}_0-^7\text{F}_4$
1890	II	
1946	I	
2076	II	
2580	I	$^7\text{F}_0-^7\text{F}_4$
3040	II	
3068	II	
3130	II	
3166	I	
3150	II	
3180	I	
3220	II	

図1 17249cm^{-1} 及び 17318cm^{-1} 励起線の色素レーザーによる選択励起の Eu_2GeO_5 の発光

異なる2つの位置の Eu^{3+} に起因する発光・吸収の精密な同定及び Eu^{3+} 間のエネルギー移動の機構解明等は今後の課題として残されている。最後に、結晶育成に関して第13研究グループ木村茂行総合研究官、光スペクトルについて第6研究グループ江良皓主任研究官の御協力を得たことを感謝致します。

5.2 Eu_2GeO_5 の結晶構造

Eu_2GeO_5 は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ 、格子定数は $a=9.977(7)$, $b=7.136(4)$, $c=6.854(4)\text{\AA}$, $\beta=115.78(6)^\circ$ である。密度の測定値 $D_m=6.84(2)\text{Mgm}^{-3}$ から、単位胞に含まれる化学式単位の数 $Z=4$ （文献⁶⁾の値は誤り）を得る。密度の計算値は $D_x=6.90\text{Mgm}^{-3}$ である。 $2\theta\leq 90^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$), $h\geq 0$, $k\geq 0$ の範囲で3782個の反射を測定し、2806個のゼロでない回折強度測定値を得て吸収補正を施し（結晶の大きさ $0.10\times 0.07\times 0.02\text{mm}$, 線吸収係数 $\mu=33.5\text{mm}^{-1}$ ）、2706個の独立な反射の観測構造因子として以後の計算に供した。

Eu と Ge 原子の位置は三次元のパターン関数から決定し、差のフーリエ合成によって O 原子の位置を求めた。原子座標と異方性温度因子の係数を最小二乗法により精密化した結果を表4に示す。但し温度因子係数としては、次の式によって換算した等方性のものを掲げた。

表4 Eu_2GeO_5 の原子座標と換算等方性温度因子係数

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
$\text{Eu}(1)$	0.13006(6)	0.13492(9)	0.18212(8)	0.38(1)
$\text{Eu}(2)$	0.47725(6)	0.12804(9)	0.70949(8)	0.39(1)
Ge	0.80231(14)	0.08932(18)	0.27673(18)	0.37(2)
$\text{O}(1)$	0.1086(11)	0.0543(15)	0.8315(14)	0.81(7)
$\text{O}(2)$	0.2146(9)	0.0790(14)	0.5483(13)	0.60(19)
$\text{O}(3)$	0.3904(9)	0.1176(14)	0.3218(12)	0.53(2)
$\text{O}(4)$	0.6107(10)	0.1347(16)	0.1166(13)	0.59(7)
$\text{O}(5)$	0.8894(11)	0.2092(13)	0.8931(15)	0.58(8)

()内の数値は標準偏差の推定値。

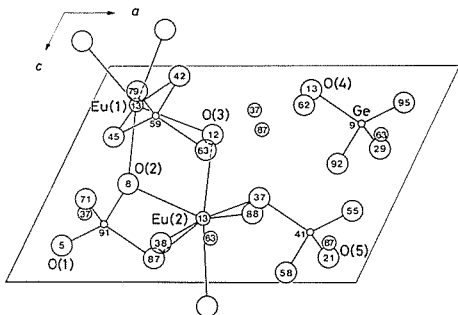


図2 Eu_2GeO_5 の結晶構造の(010)への投影

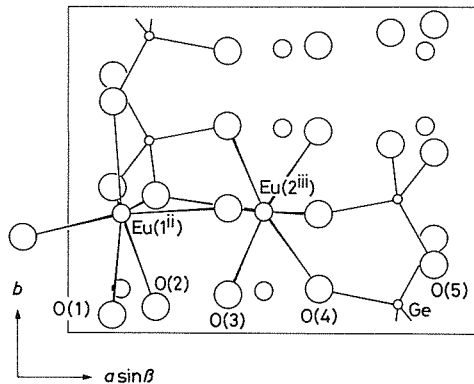


図3 Eu_2GeO_5 の結晶構造の[001]に平行な投影

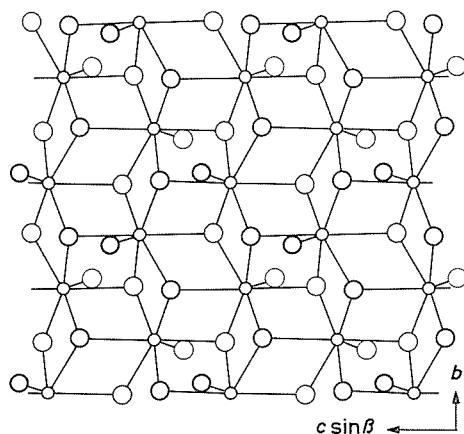


図4 $\text{Eu}(2)$ の配位多面体の形成する層

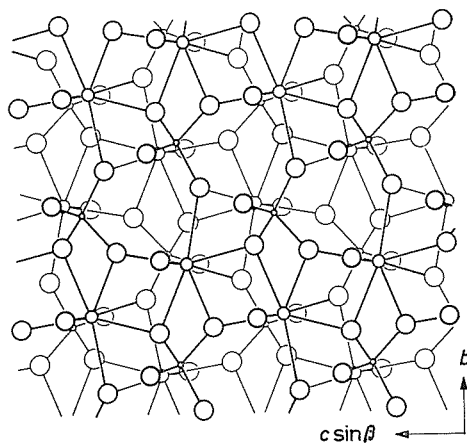


図5 $\text{Eu}(1)$ の配位多面体と GeO_4 の形成する波状の層

$$B_{eq} = 4(|\beta_{ij}| \times |a_i \cdot a_j|)^{1/3}$$

原子散乱因子はCromer⁷⁾のものを用い、分散⁸⁾を考慮し、Zachariasen^{9,10)}の式を簡略化した次式を用いて消衰効果の補正を行った。

$$F_C = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^4 2\theta \cos^4 2\theta_M) \\ (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1}(sF)^2]^{-1/4}$$

g はパラメーター、 S はスケール因子である。 R 値は0.050となった。

構造の(010)への投影を図2に、[001]に平行な投影を図3に示す。 Sc_2GeO_5 ¹¹⁾のScは六配位、

表5 Eu-O距離(Å)

Eu(1)-O(1vii)	2.389(9)	Eu(2)-O(2)	2.386(9)
O(1iii)	2.491(10)	O(3)	2.412(7)
O(2)	2.308(8)	O(3iv)	2.260(10)
O(2iii)	2.529(9)	O(3ii)	2.284(10)
O(3)	2.349(9)	O(4iv)	2.572(10)
O(5iv)	2.500(10)	O(4ii)	2.404(10)
O(5vi)	2.415(10)	O(4v)	2.516(8)
平 均	2.426	平 均	2.404

()内の数値は標準偏差の推定値。

対称操作：

(i)	1-x,	1-y,	1-z
(ii)	x,	1/2-y,	1/2+z
(iii)	x,	1/2-y,	-1/2+z
(iv)	1-x,	-y,	1-z
(v)	x,	y,	1+z
(vi)	-1+x,	y,	-1+z
(vii)	x,	y,	-1+z

表6 Geのまわりの原子間距離(Å)と結合角(°)

	O(1iv)	O(2iv)	O(4)	O(5iii)
O(1iv)	1.721(9)	2.59(1)	2.99(1)	2.91(1)
O(2iv)	96.2(4)	1.757(9)	2.68(1)	2.93(1)
O(4)	117.5(4)	98.6(4)	1.772(9)	2.82(1)
O(5iii)	117.0(5)	116.2(4)	109.4(5)	1.690(9)
Ge-O(平均)	1.735			

対角線上にGe-O距離、右上部にO-O距離、左下部にO-Ge-O角を記入した。対称操作は表5を参照。()内の数値は標準偏差の推定値。

Y_2GeO_5 ¹²⁾のYは六配位と七配位をとるが、これらよりもイオン半径の大きい Eu^{3+} は、Eu(2)が偏平な八面体の一面の外側に7番目の酸素原子を置いた形の七配位をとり、Eu(1)も歪んだ七配位をとる。Eu(2)の配位多面体は稜を共有して(100)に平行な層を形成し(図4)、Eu(1)のそれも同様に(100)に平行な波状の層をなす(図5)。これらの層はO(3)を共有して直接結びつくと同時に GeO_4 四面体のO-Ge-O結合を介して結合されている。構造を反映するように化学式を書くと $\text{Eu}_2(\text{GeO}_4)\text{O}$ となる。原子間距離と結合角を表5と表6に示す。

参 考 文 献

- 1) E. E. Kornilova, N. E. Prikhid'kio and I. S. Lileev, Inorg. Materials, 1, 209 (1965).
- 2) I. A. Bondar, M. A. Patrova and N. A. Toropov, Sci. Ceramics, 5, 3 (1970).
- 3) V. B. Glushkova, I. A. Davtjan and E. K. Keler, Inorg. Materials, 3, 96 (1967).
- 4) M. Wardzyńska and B. M. Wanklyn, Phys. Stat. Sol. (a) 40, 663 (1977).
- 5) T. Akashi, K. Matsumi, T. Okada and T. Mizutani, IEEE Trans. MAG-5, 285 (1969).
- 6) K. Kato, M. Sekita and S. Kimura, Acta Cryst. B35, 2201 (1979).
- 7) D. T. Cromer and J. B. Mann, Acta Cryst. A24, 321 (1968).
- 8) D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
- 9) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 23, 558 (1967).
- 10) W. H. Zachariasen, Acta Cryst. A24, 212 (1968).
- 11) Yu. A. Gorbunov, B. A. Maksimov, Yu. A. Kharitonov and N. V. Belov, Kristallografiya, 19, 1081(1974); Sov. Phys. Crystallogr. 19, 669 (1975).
- 12) C. Michel, G. Buisson and E. F. Bertaut, C. R. Acad. Sci, Sér. B, 264, 397 (1967).

6. ビスマスのゲルマニウム酸塩に関する研究

Bi_2O_3 - GeO_2 系の化合物としては、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ^{1), 2), 3), 4), 5)} が γ 線の検出器として既に実用化されつつあり、更に Nd^{3+} を添加したレーザ媒質としての研究がなされている他、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ⁶⁾ も古くから知られており、表面波素子等の応用面からの研究も広くなされて来た。最近になって、この系で $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の組成をもつ化合物が発見され⁷⁾ 注目されている。結晶構造等は報告されているが⁷⁾、その光学的特性については未知であり、本章ではこの $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の純粋及び希土類を添加した結晶について、分光学的な研究を行った結果を報告する。

6.1 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の単結晶育成

$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の純粋及び希土類添加の単結晶育成については、ブリッジマン法とチョクラルスキー法を試みた。予備的な粉末合成及びX線回折の実験では、約960℃までは単一の $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ が現われず、 GeO_2 と $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の混合相となり、一方1000℃で合成後急冷すると溶融していることが判った。従って、 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ は、この約40℃以内の狭い温度範囲で安定であることが判る。既に報告されている Bi_2O_3 - GeO_2 系の相図⁸⁾ にこの組成の化合物が含まれていないのはこのためであろう。

Eu^{3+} を1 mol% 含む $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ についてブリッジマン法で単結晶を合成した。それぞれ99.99%の純度の Bi_2O_3 、 GeO_2 、 Eu_2O_3 を定比に混合して、白金パイプに封入した。白金パイプの先端は約60°の円錐状に整形した。先ず995℃に設定した炉中に7日間置き、その後0.3℃/hrの割合でパイプを下げてゆき、パイプの先端が965℃になった時室温に急冷した。こうして得られた結晶は透明で、典型的な大きさは $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ の板状であった。

純粋及び Nd^{3+} 添加の $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ についてはチョクラルスキー法による結晶引上げを試みた。 Nd^{3+} の濃度は0.5及び0.2mol%として、上述と同じく99.99%の純度の試薬を定比に混ぜて、 $38\phi \times 39 \text{ mm}^3$ の白金ルツボに入れた。ジルコニアの保温

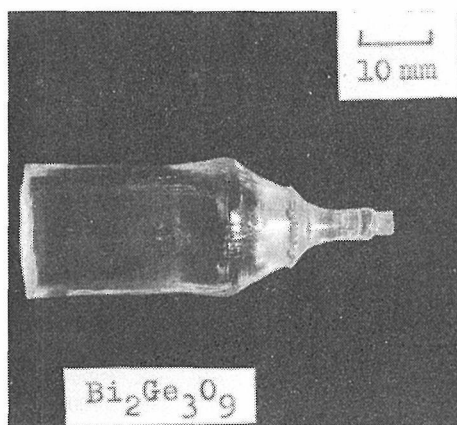


図1 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の単結晶

材にルツボを埋めこみ、100kHzのRF発振器で誘導加熱した。ルツボ上にはほぼ円筒形の2重のジルコニア保温材を居いた。約24時間1050℃ないし1100℃に保った後、回転数50rpm、引き上げ速度2mm/hrで引き上げた。引き上げは、引き上げられた結晶の重量を測定しつつRF発振器の出力をマイクロコンピュータで制御することにより行った。雰囲気としては酸素ガスを $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ の割合で流した。

こうして得られた、 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の純粋結晶の例を図1に示す。結晶はほぼ6回対称の外形を示した。 Nd^{3+} を添加した結晶については現在までのところ図1に匹敵する大きさの単結晶は得られていない。この理由としては Nd^{3+} が Bi^{3+} サイトに入りにくいのではないかとということ、或いは加熱中に蒸発が起ると考えられる Bi_2O_3 の減少による微妙な定比からのずれ等が考えられる。

6.2 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : \text{RE}$ (RE = 希土類イオン)の光物性

前節で述べたように、 Nd^{3+} を添加した $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ については良好な単結晶が現在までのところ得られていないため、 Eu^{3+} を添加した試料について主に述べる。

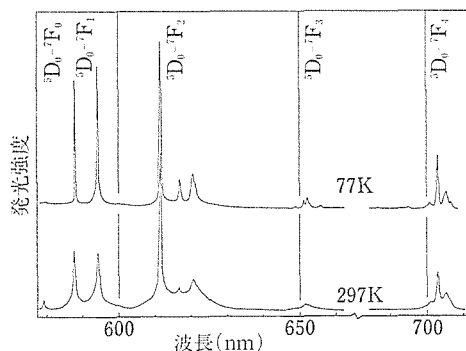
測定法としては、分光器として SPEX0.85m分

表1 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : \text{Eu}$ の発光線のエネルギー及び同定された遷移

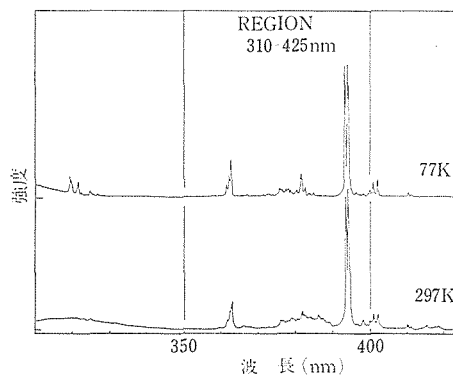
エ ネ ル ギ ー				積分強度	遷 移
2.97K		77K			
579.17nm	17266cm ⁻¹	579.41nm	17259cm ⁻¹		⁵ D ₀ - ⁷ F ₀
587.63	17018	588.03	17006	528	} ⁵ D ₀ - ⁷ F ₁
594.25	16828	594.25	16828	1056	
611.77	16346	611.75	16347	759	} ⁵ D ₀ - ⁷ F ₂
616.84	16212	617.05	16206	112	
620.99	16103	620.60	16113	279	} ⁵ D ₁ - ⁷ F ₄
		621.18	16098		
648.51	15420	648.56	15419		} ⁵ D ₀ - ⁷ F ₃
650.81	15365	650.66	15369		
		651.84	15341		
		655.46	15256		
		686.77	14561		} ⁵ D ₀ - ⁷ F ₄
		694.73	14394		
701.17	14262	700.94	14267		
703.23	14220	703.06	14224		
		705.27	14179		
706.16	14161	706.56	14153		

光器を用いて、検出器としてHTV R928光電子増倍管を用い、通常の光電測光法で測定した。光源としては、発光測定には超高圧水銀灯と適当なフィルターの組合せにより水銀の365nmの共鳴線を用い、励起スペクトル測定では450WのXeアークランプの光を分光器を通して試料にあて、発光した光をオプティカルファイバーと610nmにピークをもつ干渉フィルターを通して光電子増倍管で受けた。測定は室温(RT)及び液体窒素に試料を浸し(LNT)で行った。

発光スペクトルの測定結果を図2に示し、各発光線のエネルギー及びその遷移の同定を表1に示す。

図2 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : \text{Eu}$ の発光スペクトル

す。これ等の遷移線は充分狭く、 Eu^{3+} の $4f^6$ 配置内の遷移に起因していることが判る。結晶構造からは $^7\text{Bi}^{3+}$ は C_3 の点群に属する単一の位置を占めるが、イオン価数から考えて Eu^{3+} はこの Bi^{3+} を置換すると考えるのが自然である。実際、群論からすると全角運動量 $J = 1 \sim 6$ に対して、 C_3 の点群ではそれぞれ2, 3, 5, 6, 7及び9本のシュタルク準位に分裂するが、観測された発光線の数とよく一致している。図3に示した励起スペクトルに

図3-1 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : \text{Eu}$ の励起スペクトル、610nmの発光に対する励起強度(310~425nm)。

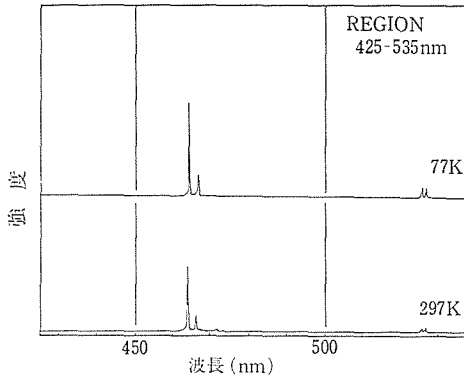


図3-2 $\text{Bi}_3\text{Ge}_3\text{O}_9:\text{Eu}$ の励起スペクトル.
610nmの発光に対する励起強度
(425-535nm).

についても、同定しうる $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ 及び $^5\text{L}_6$ の分裂の様子は群論の予測とよく一致した. ただし, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ の遷移については, Judd-Ofelt理論⁸⁾⁹⁾によると, J-mixing を考慮しない場合には禁制遷移となるため, 発光強度が著しく弱く, 群論で予測される5本の発光線のうち4本しか観測できなかった.

発光あるいは吸収スペクトルから導かれるエネルギー準位を, C_3 点群の既約表現に分類するためには, 吸収・発光スペクトルの偏光特性が重要である. しかしながら, 前節で述べたように, ブリッジマン法による結晶は c -軸方向に0.4mmと薄く, 偏光特性を得ることができなかった. そのため, 得られたエネルギー準位を計算によるそれと比較する方法で既約表現を求めることを試みた.

先ず $^7\text{F}_1$ 準位については, 簡単な考察から既約表現を知ることができる. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ の遷移は磁気双極子によるものであることが知られて居り, その場合 $^5\text{D}_0(J=0, J_z=0)$ から $^7\text{F}_1(J'=1, J_z')$ のシュタルク準位への遷移強度は

$$\left(\begin{matrix} J & 1 & J' \\ -J_z & q & J_z' \end{matrix} \right)^2$$

に比例する. ここで q は σ 及び π 偏光に対しそれぞれ0, ± 1 の値をとる. $(\)$ はWignerの3- j シンボルであり, その値¹⁰⁾を用いて, $q = \pm 1$ は縮退していることを考えると, $J_z' = \pm 1$ への遷移強度は $J_z' = 0$ のその2倍の値をもつことが判る. 表1に示した発光強度から 17006cm^{-1} の発光線が $\Gamma_1(\mu=0)$, 16828cm^{-1} の線が $\Gamma_{2,3}$ (縮退) に対応することが判る.

その他の発光線は一般に電気双極子によるため, 結晶場の計算が必要となる. 結晶場のポテンシャルは一般に次のように表わされる¹¹⁾.

$$\begin{aligned} & \langle 4f^n \alpha S L J J_z | V_{cr,y} | 4f^n \alpha' S' L' J' J_z' \rangle \\ &= \sum_{k,q} B_q^k (-7) \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{J-J_z} \\ & \quad \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J_z' \end{pmatrix} \times (-1)^{S+L'+J+k} [2J \\ & \quad + 1][2J' + 1]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \\ & \times \langle 4f^n \alpha S L J \| U^{(k)} \| 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle \end{aligned}$$

ここで B_q^k が実験と計算を合わせるパラメータであり, 点群の対称性により, k, q の組が決まってしまう. C_3 対称の場合 $k=2, 4, 6$, $q=0, \pm 3$,

表2 $^7\text{F}_1$ 及び $^7\text{F}_2$ 準位の固有値及び固有ベクトル

準位	固有値	固有ベクトル
$^7\text{F}_1$	$-B_0^2/10$	$ 1, 1\rangle; 1, -1\rangle$
	$2B_0^2/10$	$ 1, 0\rangle$
$^7\text{F}_2$	$\lambda^+ = [a+b+\sqrt{(a-b)^2+4cc^*}]/2$	$[c 2, -2\rangle + (a-\lambda^+) 2, 1\rangle]/\sqrt{[(a-\lambda^+)^2+cc^*]}$
	$\lambda^- = [a+b-\sqrt{(a-b)^2+4cc^*}]/2$	$[c 2, -1\rangle + (a-\lambda^-) 2, 2\rangle]/\sqrt{[(a-\lambda^-)^2+cc^*]}$
	$\lambda^0 = (11B_0^2 - 10B_0^4)/105$	$[-c 2, -2\rangle - (a-\lambda^-) 2, 1\rangle]/\sqrt{[(a-\lambda^-)^2+cc^*]}$
		$[c 2, -1\rangle + (a-\lambda^+) 2, 2\rangle]/\sqrt{[(a-\lambda^+)^2+cc^*]}$
		$ 2, 0\rangle$
		$a = (-33B_0^2 - 5B_0^4)/315$
		$b = (33B_0^2 + 40B_0^4)/630$
		$c = \sqrt{33}B_0^4/63$

表3 最終的なパラメータの値, (a): J-mixingを考慮しない場合,
(b): J-mixingを入れた場合

パラメータ	(a)	(b)	確 度
B_0^2	-594.73cm ⁻¹	-533.84cm ⁻¹	2%
B_0^4	1017.52	1085.99	2%
B_3^4 real	487.10	327.57	2%
B_3^4 imaginary	91.095	75.209	6%
B_0^6	224.44	185.02	2%
B_3^6 real	-17.786	-68.475	40%
B_3^6 imaginary	-412.03	-300.45	15%
B_6^6 real	344.96	137.24	2%
B_6^6 imaginary	843.82	882.29	2%
E^1	6536.42cm ⁻¹		
E^2	27.239		
E^3	788.99		
ζ	1290.12		

±6である¹²⁾.

EuP₅O₁₄の実験¹³⁾で得られたEu³⁺の基底⁷F_J ($J=0\sim5$)は $|^7F\rangle$ のRussell-Saunders状態に近似できる. また上式の3- j 及び6- j シンボルの性質から¹⁰⁾ ⁷F₁及び⁷F₂準位については B_0^2 , B_0^4 , B_3^4 , B_{-3}^4 の4つのパラメータのみ必要となる. ここで $\langle|V_{crv}|\rangle$ のエルミート性から $B_{-3}^4 = -B_3^{4*}$ の性質がある. J-mixingの効果を無視すれば, ⁷F₁及び⁷F₂に関するエネルギー準位の永年方程式は解析的に解くことができる. その結果を表2に示した. ⁷F₁準位の固有値及び上述の各シュタルク準位の既約表現を考慮すると $B_0^2 = -593\text{cm}^{-1}$ が得られる. ⁷F₂準位については表より λ^+ , λ^- , λ^0 の3つのシュタルク準位に分れるが, そのエネルギー値については, (a) $\lambda^0 < \lambda^- < \lambda^+$ (b) $\lambda^- < \lambda^0 < \lambda^+$ 及び (c) $\lambda^- < \lambda^+ < \lambda^0$ の3つの場合が考えられる. しかし(c)の場合を考えると $|B_3^4|^2 < 0$ となり起り得ない. 従って

$$(a) \quad B_0^4 = 923\text{cm}^{-1} \quad |B_3^4| = 967\text{cm}^{-1}$$

$$(b) \quad B_0^4 = -854\text{cm}^{-1} \quad |B_3^4| = 1809\text{cm}^{-1}$$

のいずれかであると考えられる. これ等の単純化した計算による B_q^k の値を最小二乗法で計算する初期値とした.

実際の結晶場の分裂の計算にはEu³⁺(4f⁶)の119のRussell-Saunders準位が必要であるが, 計算を簡単化するため, エネルギー準位に与える影響の少ない一重項を除いて, 自由イオンのパラメータ E^1 , E^2 , E^3 及びスピン軌道定数を求めた結果を表3に示した. Eu³⁺の結晶場の計算はいくつかあるが¹⁴⁾, C₃対称性のものは殆どない. 従って最小二乗法の適合計算は直接探索法のうちSIMPLEX法¹⁵⁾を用いて行った. B_0^2 , B_0^4 , $|B_3^4|$ については上述の簡単化した計算による結果を初期値とした. B_0^4 , $|B_3^4|$ については(a)(b)2通りの可能性があり, いずれを初期値とし, 他の B_q^k を適当に与えても, それぞれ単一の極小点に収束した. その結果, (a)の値から出発した結果は標準偏差 $\sigma = 6.98\text{cm}^{-1}$ に対して(b)から出発した結果はその数倍の標準偏差をもつことが判った. 従って B_q^k に対して(a)の値を初期値として, J-mixingを考慮しない場合の最終的な実験値と適合するパラメータの値を表3の(a)に, J-mixingを考慮した場合のそれを同表(b)に示した. J-mixingを考慮した場合の標準偏差は 6.98cm^{-1} , 考慮しない場合の標準偏差は 7.23cm^{-1} であった. 実際の観測値と計算されたエネルギー準位の比較を図4に

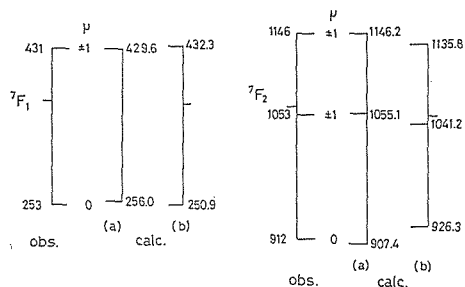


図4-1 計算値と実験値のエネルギー準位の比較(7F_1 及び 7F_2 準位). (a): J-mixingを考慮しない場合, (b): J-mixingを入れた場合.

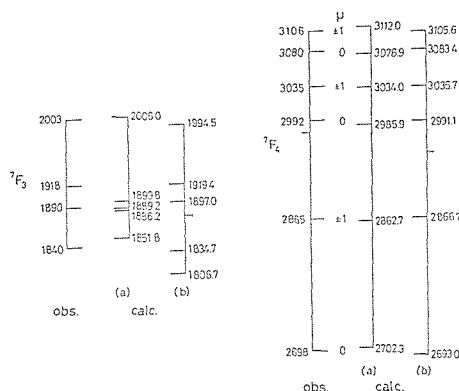


図4-2 計算値と実験値のエネルギー準位の比較(7F_3 及び 7F_4 準位).

示した. 図より明らかなように, 基底 7F_1 準位の実験と計算の一致はかなり良いが励起状態 5D_1 準位は相当に悪い. この理由としては, 計算のモデルとなっている点電荷モデルが一部くずれて来ているのではなかろうかと考えられる.

次に Nd^{3+} を添加した $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ について簡単に述べる. 用いた結晶は, 仕込み値 0.2mol% の Nd^{3+} を含む結晶であり, 大きさは $5 \phi \times 4 \text{ mm}^3$ 程度であった. この結晶を背面ラウエ法で軸出しし, 表面研磨した. 発光及び吸収スペクトルを測定したが, 一般に例えば, YAG 等に含まれる Nd^{3+} の発光, 吸収に比べて弱い発光, 吸収しか得られなかった. 図5に 850~950nm の発光, 図6に 1050~1100nm の発光を示す. 図5中横線で示したペアは, Nd^{3+} の ${}^4F_{3/2}$ の2つのシュタルク準位 R_1 及び R_2 から基底準位 ${}^4I_{9/2}$ への発光のペアを示す. この R_1 - R_2 の準位差は約 150 cm^{-1} と YAG の

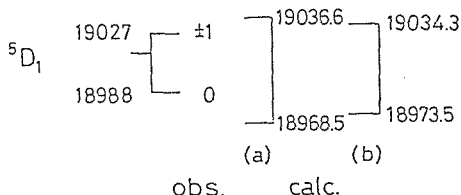
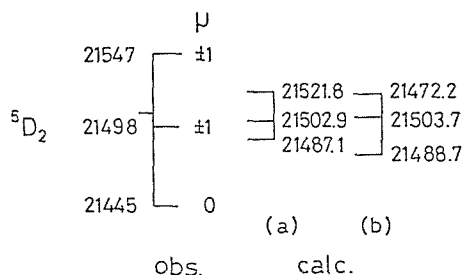


図4-3 計算値と実験値のエネルギー準位の比較(5D_1 及び 5D_2 準位).

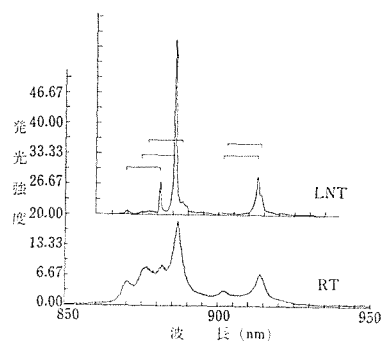


図5 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9 : \text{Nd}$ の発光スペクトル (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 遷移).

86 cm^{-1} に比べて2倍程大きい値をもっている. 従って, R_1 , R_2 のシュタルク準位のうち, 熱平衡での R_2 準位の占有率は室温で 0.33, 77K (LNT) で 0.057 と著しく小さく, 図5から判るように, 温度を下げることで, R_2 に起因する発光の強度が著しく落ちている. 一方 ${}^4F_{3/2}$ から ${}^4I_{11/2}$ への発光は図6に示すように2本しか観測されなかった. これは, 上述のように, R_2 の占有確率が低いためと, おそらくは $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 中の Nd^{3+} 濃度が仕込み値より低いために弱い発光線が観測にかからなかったためであろう. Nd^{3+} を含む $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ については, 高濃度の Nd^{3+} を含む良質の単結晶を育成して, Nd^{3+} のエネルギー準位の確定, 或い

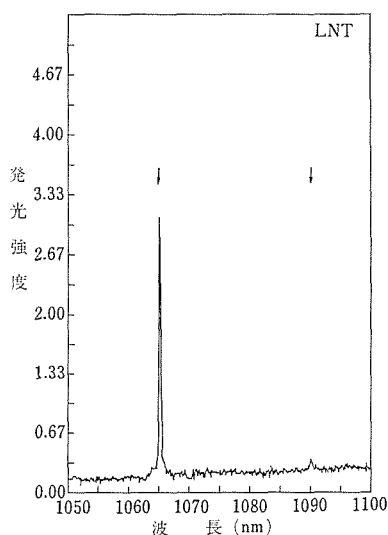


図6 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9:\text{Nd}$ の発光スペクトル ($^4\text{F}_{3/2}-^4\text{I}_{11/2}$ 遷移).

はレーザ遷移の可能性等が残された課題である.

6.3 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ のラマンスペクトル

本節では $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の純粋結晶のラマンスペクトルについて述べる. 試料は図1の単結晶から背面ラウエ法で方位を出し, $3.89 \times 3.17 \times 4.60 \text{ mm}^3$ に切り出したものを用いた. 以下の議論で出てくる直交座標系のうちX, Z軸はそれぞれ結晶のa, c軸に一致している. 測定は Ar^+ レーザの514.5nmのレーザ線を出力200Wで用い, 散乱光はSPEX Ramalog 4トリプル分光器で分光した.

$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ は六方晶 $P6_3/m (C_{6h}^2)$ に属し, 単位胞に2分子を含む⁷⁾. Bi, Ge, O(1)及びO(2)はそれぞれ点対称 C_3 , C_s , C_s , 及び C_1 のサイトを占める⁷⁾. 群論的考察¹⁷⁾から, 光学活性の格子振動は

$$\Gamma = 8A_g + 6B_g + 6E_{1g} + 8E_{2g} + 5A_u + 8B_u + 6E_{1u} + 6E_{2u}$$

に分類できる. このうち22のモード ($8A_g + 6E_{1g} + 8E_{2g}$) がラマン活性であり, 11のモード ($5A_u + 6E_{1u}$) が赤外活性である.

ラマンスペクトルは入射光と散乱光が 90° となる配置で, 可能な24通りの偏光の組合せについて測定した. 典型的な3通りのラマンスペクトルX(ZZ)Y(A_g モード), Y(XY)Z(E_{2g} モード), 及びY(ZX)Z(E_{1g} モード)の例を図7に示した.

E_{1g} と E_{2g} のスペクトルには 75 cm^{-1} と 77 cm^{-1} に

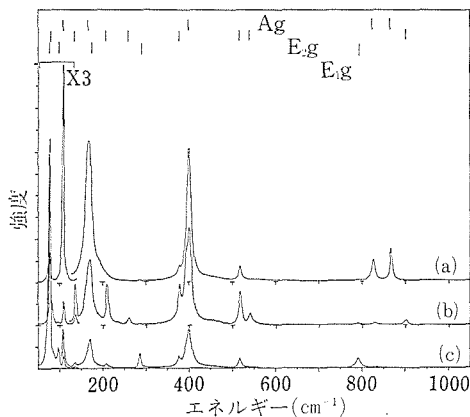


図7 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ のラマンスペクトル. (a): A_g スペクトル, (b): E_{2g} スペクトル, (c) E_{1g} スペクトル.

表4 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ のラマン線のエネルギー及び既約表現

既約表現	エネルギー (cm^{-1})
A_g	107, 168, 399, 825, 867
E_{1g}	75, 96, 171, 286, 790
E_{2g}	77, 135, 209, 260, 376, 517, 539, 900
2^{nd} order	234, 390 ^s , 783

それぞれ強い散乱線がみられる. 75 cm^{-1} の線は E_{1g} の配置のみに, 77 cm^{-1} の線は E_{2g} 及び $A_g + E_{2g}$ の配置のみに現われること, スペクトルの分解能は 0.2 cm^{-1} 以上なので, これ等の線はそれぞれ別の E_{1g} 及び E_{2g} モードであることが判る. 偏光子, 検光子が必ずしも完全に偏光していないため, 例えば 107 cm^{-1} の線は A_g 配置以外にも弱く現われているが, 全体的に強い散乱線は A_g , E_{1g} , E_{2g} のいずれかのモードに分類できる. 234 cm^{-1} , 783 cm^{-1} 及び 390 cm^{-1} に弱いピークとショルダーが E_{2g} 及び $A_g + E_{2g}$ 配置に観測された. E_{2g} の8つのモードは既に強いピークに同定されており, これ等の弱いピーク及びショルダーは2次の効果によるものと考えられる. 各ピークの A_g , E_{1g} , E_{2g} モードに対する同定は図中に縦線で示した. 群論から予測される22のピークのうち18のモード ($5A_g + 5E_{1g} + 8E_{2g}$) のみ観測された. 各モードのエネルギーを表4に示した.

$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 中に於いてはGe-Oは Ge_3O_9 の三員環をなしている. $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ の構造は $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ と類似している. $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ を含む ABGe_3O_9 中

の Ge_3O_9 の三員環のラマン及び赤外スペクトルはChoisnet等によって報告されている¹⁸⁾。 $\text{BaSn-Ge}_3\text{O}_9$ に於いて $210\text{cm}^{-1}\sim 950\text{cm}^{-1}$ で観測されている、この三員環によるラマン線 (210, 253, 382, 408, 483, 516, 777, 834, 及び 904cm^{-1}) は、 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ に於いてもほぼ同じエネルギー位置にラマン線が観測されており、それ等は Ge_3O_9 の三員環内の振動によるものと考えられる。一方 210cm^{-1} までの $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ のラマン線は、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ の場合¹⁹⁾ と非常に類似しており、これ等は重い Bi イオンに固有の振動に起因するものと考えられる。

最後に、本研究は、チョクラルスキー法の単結晶育成について、第10研究グループ宮沢靖人主任研究官の協力なしにはなし得ず、またラマンスペクトルの解析に於いては第2研究グループ石井紀彦主任研究官の貴重な示唆を得られたので、ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) L. F. Johnson and A. A. Ballman, J. Appl. Phys. 40, 297 (1969).
- 2) S. K. Dickinson, R. M. Hilton and H. G. Lipson, Mat. Res. Bull. 7, 181 (1972).
- 3) F. Rayna, B. Blanzat, J. P. Denis, J. Loriers and C. Pannet, Mat. Res. Bull. 11, 731 (1976).
- 4) A. A. Kaminskii, D. Schultze, B. Hermoneit, S. E. Sarkisov, L. Lie, J. Bohm, P. Reiche, E. Ehlert, A. A. Mayer, V. A. Lomonov and V. A. Balashov, Phys. Stat. Sol. (a) 33, 737 (1976).
- 5) D. P. Neikirk and R. C. Powell, J. Lumin. 20, 261 (1979).
- 6) E. I. Speranskaya and A. A. Arshakun, Russ. J. Inorg. Chem. 9, 226 (1964).
- 7) B. C. Grabmainer, S. Haussühl and P. Klüfer, Z. Kristallogr. 149, 261 (1979).
- 8) B. R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962).
- 9) G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).
- 10) M. Rotenberg, R. Bivings, N. Metropolis and J. K. Wooten Jr., "The 3-j and 6-j Symbols," The Technology Press, M. I. T., Cambridge, 1959.
- 11) B. G. Wybourne, "Spectroscopic Properties of Rare Earths", Interscience, New York, 1965.
- 12) H. Watanabe, "Operator Methods in Ligand Field Theory", Prentice-Hall, New Jersey, 1966.
- 13) M. Sekita, F. Minami, E. Okamoto and H. Masui, Phys. Stat. Sol. (b) 101, 353 (1980).
- 14) A. Lempiki, H. Samelson and C. Brecher, J. Mol. Spectrosc. 27, 375 (1968).
- 15) L. C. W. Dixon, "Nonlinear Optimization", The English Universities Press Ltd., London, 1972.
- 16) J. A. Koningstein and J. E. Geusic, Phys. Rev. 136A, 771 (1964).
- 17) W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt and F. F. Bentley, "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method", J. Wiley & Sons, New York, 1972.
- 18) J. Choisset, A. Deshayes and P. Tarte, Spectrochim. Acta 31A, 1023 (1975).
- 19) M. Couzi, J. R. Vignalou, and G. Boulon, Solid State Commun. 20, 461 (1976).

7. ゲルマニウム酸リチウム系イオン 導電体に関する研究

固体電解質の研究の歴史は古いが、近年、融点よりかなり低い温度で電解質水溶液と同程度のイオン導電率を持つ物質群—超イオン導電体—の研究が、広い分野にわたる研究者により各種の研究手段を用い活発になされている。また、固体電池材料として実用にたえるNa- β アルミナの出現は、この分野の研究を一層幅広いものとしている。これらの研究の現状は、多くの解説¹⁾で議論されており超イオン導電体中のイオン運動を扱う際の問題点が明らかにされてきた。第一は、イオン運動は従来の不純物拡散の場合のようなホッピング模型では十分説明しきれない場合があり、イオンが一つの安定位置から障壁を越えて次の安定位置に移る際、障壁上に滞在する時間が安定位置を占めている時間に比べて無視できない程十分長いことである。第二は、結晶構造の副格子が融解しているという表現に見られるように、超イオン導電体では不純物拡散の場合と異なり非常に多数のイオンが集団運動しているわけで、互いのイオン=イオン相互作用がどのような働きをしているかが問題となる。

この章では、最近、特性のすぐれたLiイオン導電体として報告された γ - Li_3PO_4 型リチウムイオン導電体のパルス核磁気共鳴(NMR)測定による研究を報告する。正電荷と核磁気モーメントを持つLiイオンが固体中をブラウン運動することにより電場勾配および磁場の揺動場が生ずる。この揺動場は、 ^7Li 核が吸収したエネルギー(数+MHzの電磁場)を格子系に流して熱平衡にもどるに要する時間—スピン格子緩和時間 T_1 —を決める。従って、 T_1 はLiイオンの運動状態を反映している。形式的には揺動場は相関関数で記述され、 T_1 は相関関数をフーリエ変換したスペクトル密度により記述される。従って、イオン運動の特徴をいかにうまく相関関数のなかに取り込むかが最大の問題となる。最近、超イオン導電体のNMR研究について解説^{2,3)}が書かれており問題

点を明示している。異方性を持つチャンネル中をイオンが運動する超イオン導電体は、NMR研究にとっても新しい問題を提起しており、まだ十分説明されていない実験結果も多い。また、多種類のイオン導電体についての測定データの集積もまだ不十分な現状と言える。

7.1 Li_4GeO_4 - Li_3VO_4 系固溶体

7.1.1 合成

Hong⁴⁾は、化学組成が $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ なる化合物は300℃において、すでに知られている Li_3N 、 $\text{Li}-\beta$ アルミナなどより高いLiイオン導電率($\sim 0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)を示すことを報告し、この化合物をLISICON (Lithium superionic conductor)と命名した。その後Westらは⁵⁾ $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ - Li_4GeO_4 系の相図を検討し、LISICONは γ - Li_3PO_4 と同構造を持つ $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ の高温相が安定化された相であること、およびLISICON組成では600℃以上でのみ安定相であることを報告した。彼らは、より低温まで安定化される γ - Li_3PO_4 型固溶体の開発研究を進め、 Li_4GeO_4 - Li_3VO_4 系が桑野とWest⁶⁾により発表された。固溶式が $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ と書かれ $0.33 < x < 0.75$ の範囲で高温相 γ - Li_3VO_4 が室温まで安定化されること、およびイオン導電率は190℃において $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは0.44eVであることが報告された。

γ - Li_3PO_4 構造は、全ての原子が四面体配位しているtetrahedral structure⁷⁾に属しており、 LiO_4 および PO_4 四面体を用いた結晶模型により、Liイオンの伝導通路を予想することができる。構造中には PO_4 四面体を迂回するようにジグザグのチャンネルが存在する。 Li_4GeO_4 が固溶することにより $\text{P}^{5+} \longleftrightarrow \text{Ge}^{4+} + \text{Li}^+$ の置換が起こり、余剰のLiイオンはチャンネル中に存在し高いイオン導電率に寄与していると考えられる。各チャンネルは LiO_4 四面体によって隔てられているが、

チャンネル間には余剰Liイオンが通過できるパイパスがあると考えられている。

超イオン導電体は一般に化学的に活性であり、本系も合成上次の点が問題になった。(i)この系の反応には1000℃における熱処理が必要である。一方1000℃では Li_2O の蒸発が問題になる。(ii)白金容器は、酸化され Li_2PtO_3 となるので使えない。(iii)大気中の水分との反応が問題になる。例えば、試料を石英製試料管に常温で真空封入し500KでNMR測定を行ったところ、白色粉末上に紫色の斑点が現われた。この着色はVイオンの回りに水分子が配位したことによるものと考えられる。以上の点に留意し試料合成は次のように行った。秤量された Li_3VO_4 と Li_4GeO_4 を混合し、600℃で熱処理したのち(600℃以下で $\text{Li}_4\text{GeO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{GeO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ なる反応が起こることが指摘されている⁵⁾)金管中に溶接封入する。金管中に残存した空気により熱処理中に金管が破損しないよう金管は石英管中に溶封した。このような二重管構造にすることにより試料の混合と熱処理の繰り返し操作中に金管は破損せず無駄なく試料を反応させることができた。熱処理は20日間行い、その間に5回試料をよく混合した。得られた試料

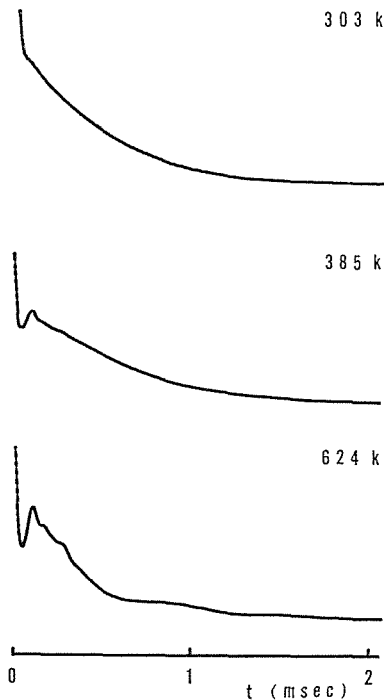


図1 ${}^7\text{Li}$ の自由誘導減衰

のX線回折図では顕著ではないが回折線の位置が組成とともに変化していることが確認できた。従って、合成された試料ではVとGeイオンの相互拡散が十分進行したものと考えた。試料は石英製NMR試料管に入れ加熱下で真空引きしたのち乾燥Heガスを充填し溶封した。以下では $x=0.5$ の $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ の測定結果を述べる。

7.1.2 スピン格子緩和時間 T_1

(i) パルスNMR測定

図1に共鳴条件(外部磁場18.7kG, ラジオ波周波数(rf)31.09MHz)における 90° rfパルス(パルス幅 $\sim 8\mu\text{s}$)後の ${}^7\text{Li}$ の自由誘導減衰(FID)信号を示す。横軸のサンプリング時間は $2\mu\text{s}$ である。303KではFIDは減衰の速い成分と遅い成分からなり二種類の ${}^7\text{Li}$ 核種が存在することがわかる。二種類の核種は、それぞれブラウン運動しているLiイオンと格子を形成しているLiイオンに対応している。試料温度を上げると ${}^7\text{Li}$ 核種の間に化学シフトが生じ、FID上にビートが現われる。原理的にはFIDの二成分の強度比から運動Liイオンと格子Liイオンとの濃度比が決定されるが、強い 90° rfパルス直後に、FID信号が測定できない時間帯が存在し正確な濃度比は決定できていない。

以下に述べるパルス測定法では、rfパルス印加による磁化の挙動は磁化のベクトル表示により記述できる。各磁気双極子は角運動量と磁気モーメントを持つので、全磁化は磁場の回りをラーモア振動数 ω_0 で歳差運動する。共鳴条件において外

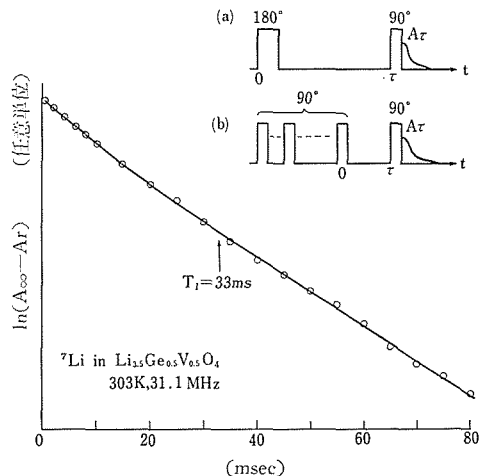


図2 T_1 の測定法

部印加磁場 H_0 の回りに ω_0 で回転する回転座標系 (xyz , ここに $z \parallel H_0$) では, H_0 の効果は相殺され磁化は静止している. 一方, ω_0 の rf パルスが印加されると, 磁化はラジオ波の磁場 H_1 ($H_1 \ll H_0$) の回りを歳差運動する. H_1 が x に平行とすると, 磁化は H_0 に平行な熱平衡状態から xy 面内で倒れ始める. 磁化が y 方向に倒れるに要する rf パルスを 90° パルス, $-z$ 方向に倒すものを 180° パルスと呼ぶ. 図1のFIDは 90° パルスののち, 軸が H_0 と垂直に設定されたコイルに誘動された起電圧信号である. 図2に303Kにおける ^7Li の T_1 の測定例を二通りのパルス系列とともに示した. (a) は熱平衡状態にある磁化に 180° パルスを印加し, τ 時間経過した時の磁化の大きさを 90° パルスFID信号で測定する方法である. (b) は 51V のように共鳴線幅が広く単一の 180° パルスでは完全に磁化を倒すことができないとき, または T_1 が長いとき有効であり, T_1 時間内に多数の 90° パルスを連続的に加え飽和させたのち, 飽和からの回復過程を 90° パルスFIDで測定する方法である. 以下の測定では, FID信号のどの時点における測定値を用いても同一の T_1 の値が得られることが確認された. 図2で A_∞ は, 最初のパルスを印加したのち磁化が熱平衡状態に回復したときの 90° FID強度を示す. なお, T_1 は図2で $\tau = 0$ の強度の e^{-1} を与える時間により決定した.

(ii) ^7Li の T_1 の温度周波数依存性

図3はrfが31.1, 21.0, 12.0MHzにおける ^7Li

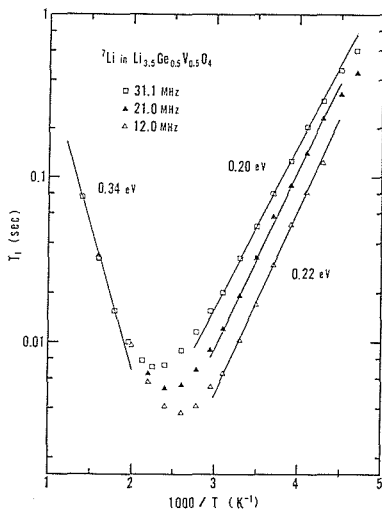


図3 ^7Li の T_1 の温度依存性

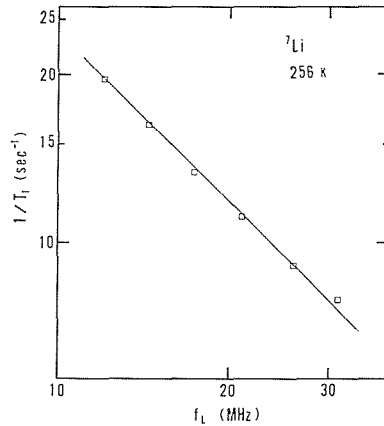


図4 ^7Li の T_1 の周波数依存性

の T_1 の温度依存性を示す. Li イオン運動の相関時間を τ_C (ホッピング模型では安定位置での平均滞在時間) とすると, 揺動場のスペクトル密度は τ_C^{-1} まで広がっている. τ_C^{-1} がラーモア振動数 ω_0 のときスペクトル密度の ω_0 成分は最大になり, T_1 は図3のように極小値を示す. 31.1MHzの極小値より 445K で $\tau_C \sim 5 \times 10^{-9}$ 秒程度のLiイオン運動を観測していることがわかる.

溶液中を等方的にブラウン運動する核種に適用されたBPP理論⁸⁾は, 以下の議論の出発点となる. BPPは相関関数を単に指数関数 $\exp(-t/\tau_C)$ で近似することにより, T_1 の漸近形を次のように与えた.

$$T_1 \propto \tau_C^{-1} \quad (\omega_0 \tau_C \gg 1) \quad (1a)$$

$$\propto \tau_C \omega_0^2 \quad (\omega_0 \tau_C \ll 1) \quad (1b)$$

ここで $\tau_C = \tau_0 \exp(D/kT)$ と仮定すると, 極小値の低温側および高温側における漸近線の勾配より障壁の高さ D が決まる. 図3でBPPと異なる特徴が二つある. 第一は D の値が低温側と高温側で異なることであり, このことは D の値に分布があることを示している⁹⁾. 第二は高温側では(1a)式のように T_1 は測定周波数に依存しないが, 低温側で(1b)式と異なり図4に示すように T_1 は ω_0 の一乗 (図中の実線は ω_0 の一乗) に比例している.

イオン運動に伴う磁場または電場勾配の揺動場の相関関数を微視的な運動過程から計算する試みがなされている^{2,3,10)}. これらの試みでは, t 時間後のイオン位置を予測する遷移確率の計算が主要な問題となる. 遷移確率の計算では二通りの方法が主に使われており, 第一はイオン運動をホ

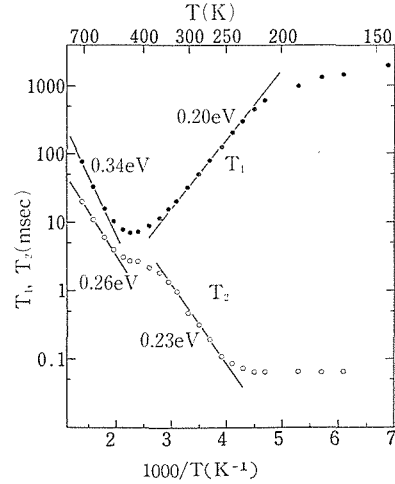
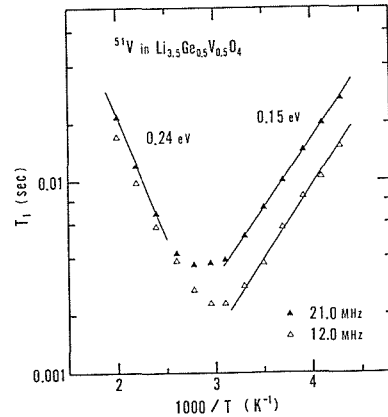
ッピング過程とする酔歩の方法であり、第二は、より連続体模型である拡散方程式による取り扱いである。不純物拡散の場合、後者の方法は微視的な情報を与えないと考えられているが、超イオン導電体では序に述べた特徴により、むしろ拡散方程式による取り扱いが、より適しているとの指摘があり、Na- β アルミナの測定結果を説明している¹¹⁾。表1に、二通りの方法^{2,3)}による T_1 の漸近形を示す。r_{II}-Li₃PO₄構造では一次元のチャンネル間にバイパスがあるため、Li イオン運動は三次元的性格が強いと思われるが、低次元系の T_1 の漸近形も示した。表1の低温側において、酔歩の方法は ω_0^2 依存性を示し、拡散方程式による方法は $\omega_0^{1.5}$ 依存性を示す。いずれの場合も、図4の ω_0^1 依存性は説明できない。

 表1 T_1 の漸近形

	$\omega_0 \tau_C \ll 1$		$\omega_0 \tau_C \gg 1$	
	酔歩 ²⁾	拡散 ³⁾	酔歩 ²⁾	拡散 ³⁾
三次元	τ_C^{-1}		$\omega_0^2 \tau_C$	$\omega_0^{1.5} \tau_C^{0.5}$
二次元	$[-\tau_C \ln(\omega_0 \tau_C)]^{-1}$		$\omega_0^2 \tau_C$	$\omega_0^{1.3} \tau_C^{0.3}$
一次元	$\omega_0^{0.5} \tau_C^{-0.5}$		$\omega_0^2 \tau_C$	$\omega_0^{1.5} \tau_C^{0.5}$

一般に、イオンが静止しているイオン結晶では、不純物電子スピンの因る磁場の揺動場が T_1 を決める。不純物スピンの作る磁場強度は r^{-3} で減少するので、大半の核スピンは揺動場の作用範囲外にある。これらの核スピンの励起状態は、スピン・フリップにより不純物近傍にスピン拡散する。この過程は拡散方程式により記述され、 T_1 は $\omega_0^{0.5}$ 依存性を持つ¹⁰⁾。図5は、31.1 MHzにおける T_1 およびスピン・スピン緩和時間 T_2 の温度依存性を示す。イオンが静止している145 Kにおける T_1 は $\omega_0^{0.5}$ 依存性を示し、 T_1 がこの機構によることが分る。図4の256 Kにおける T_1 の ω_0^1 依存性は、この寄与を考慮して補正しても、ほとんど影響を受けない。

Richards¹²⁾は、不純物電子スピンによる緩和過程をイオンが運動している場合に拡張した。ここでは、イオン拡散をスピン拡散と全く同等に拡散方程式により取り扱い、イオンの拡散速度に応じて次のような二つの極端な場合の中間状態になっていることを指摘した。第一はイオン拡散速度が緩和時間を決める主要因になっている場合で


 図5 ${}^7\text{Li}$ の T_1 , T_2 の温度依存性

 図6 ${}^{51}\text{V}$ の T_1 の温度依存性

$\omega_0^{0.5}$ 依存性を持つ、第二は不純物電子スピン近傍の揺動場による緩和速度が全体の緩和時間を決める場合で ω_0^2 依存性を示す。現在のところ、この理論が図4の周波数依存性を説明しうる唯一のものであるが、以下に述べるように事情はもう少し複雑になっている。

(iii) ${}^{51}\text{V}$ の T_1 の温度周波数依存性

図6は、21.0 MHz (18.7 kG), 12.0 MHz (10.8 kG) での静止している ${}^{51}\text{V}$ の T_1 の温度依存性を示す。Li イオン運動を反映し T_1 は極小値を持つ。 ${}^7\text{Li}$ の T_1 と同様に BPP と異なる特徴が二つある。第一は Δ が低温側と高温側で異なること、第二は低温側において T_1 は ω_0 の一乗に比例することである。 ${}^{51}\text{V}$ は静止しているので、前述の不純物電子スピンとイオン拡散による緩和過程は生じな

い. Li イオン運動に伴う電場勾配の揺動場と ^{51}V の四重極相互作用による緩和機構が主であり, 表 1 の漸近形により ^{51}V の周波数依存性は説明されるべきであるが, 現在のところ ω_0^1 依存性の適切な説明がない.

^{51}V と ^7Li の T_1 は, ともに同じ Li イオン運動により極小値を示すが, ^{51}V の極小点は ^7Li よりも低い温度で観測されている. このことは, ^{51}V が感じる Li イオン運動の相関時間は ^7Li のそれよりも短いことを意味する. 拡散方程式による取り扱いでは, この相関時間 τ_D は, $\tau_D = d_0^2/D$ と定義される¹¹⁾. ここに, D は Li イオンの拡散定数である. 極小点の温度の相異は, $d_0^{\text{V}} < d_0^{\text{Li}}$ なることを意味する. ^7Li の緩和機構が不純物電子スピンによるものとすれば, d_0^{Li} は不純物電子スピンの平均距離に相当し, d_0^{V} は運動 Li イオンと V イオンの平均距離になり, 定性的に d_0 の大小関係が理解される.

7.2 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 系固溶体

$\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ は常温で安定であり, 単結晶構造解析¹³⁾がなされている点で $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型固溶体の標準物質と言える. Li_4GeO_4 との固溶系は, Kamphorst ら¹⁴⁾により検討され, イオン導電率は 200°C において $4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 活性化エネルギーは 0.5 eV であることが報告された. この系の NMR 研究は, ^{31}P は $I = 1/2$ であり四重極モーメントを持たない点に注目してなされた. 以下では $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 組成の測定結果を述べる.

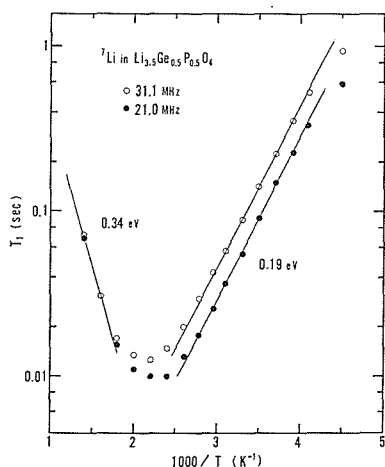


図7 ^7Li の T_1 の温度依存性

(i) ^7Li の T_1 の温度周波数依存性

^7Li の FID は, 図 1 と同じく運動 Li イオンと格子 Li イオンに対応する二成分から成る. 31.1, 21.0 MHz における ^7Li の T_1 の温度依存性を図 7 に示す. チャンネル中に余剰 Li イオンのない $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ の ^7Li の T_1 は 303 K, 31.1 MHz において 170 秒と長く, このことは図 7 の T_1 の緩和機構が Li イオン運動によることを端的に示している. 図 3 と対比して異なる点は, T_1 の極小値を与える温度が 10°C 程高くなっていることで, このことはアテンプト周波数 (τ_0^{-1}) が $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ より小さいことを示し, イオン伝導度が低い原因になっている. BPP との相異点は $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ の場合と全く同じく, 図 8 に示すように低温側において T_1 は ω_0^1 依存性を持つ.

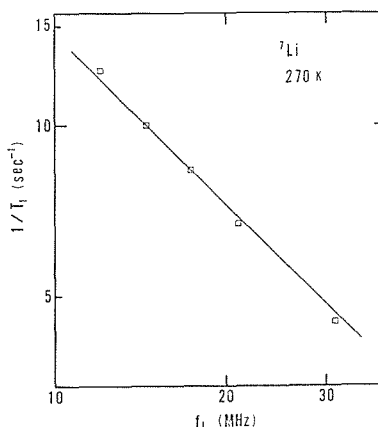
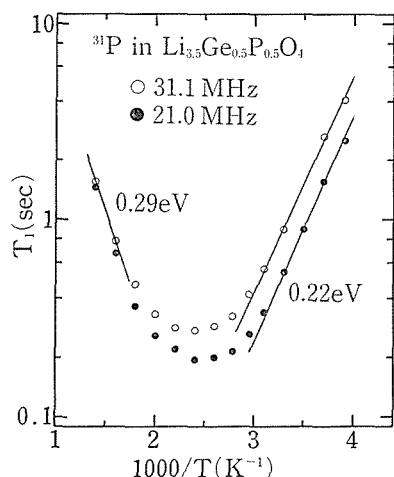


図8 ^7Li の T_1 の周波数依存性

(ii) ^{31}P の T_1 の温度周波数依存性

図 9 は, 31.1 MHz (18.0 kG), 21.0 MHz (12.2 kG) における ^{31}P の T_1 の温度依存性を示す. ^{31}P は静止しており, $I = 1/2$ であるので, ^7Li の磁気双極子が作る磁場の揺動場に基づく双極子-双極子相互作用が唯一の緩和機構となる. 核の磁気モーメントは不純物電子スピンの磁気モーメントより 10^3 倍小さいので, 図 7 の ^7Li の T_1 と比べて約 20 倍長くなっている. ^{31}P の T_1 の計算より ^7Li と ^{31}P との平均距離を見積ることができる. 異種スピン間の双極子-双極子相互作用による T_1 は文献¹⁰, 296 頁の (88) 式により与えられる. 今, ^7Li , ^{31}P のラーモア周波数と運動 Li イオンの相関時間の間に, $\tau_{\text{Li}} \ll \omega_{0,^7\text{Li}}^{-1} \sim \omega_{0,^{31}\text{P}}^{-1}$ なる条件が満たされると, 各スペクトル密度 $J(\omega)$ は十分白色と考え


 図9 ^{31}P の T_1 の温度依存性

られ $J(0)$ で近似できる. また, ^7Li が ^{31}P の周囲を平均距離 r で等方的に回っていると仮定すると, ^{31}P の T_1 は次のように記述される.

$$T_1^{-1} = \frac{4}{3} \frac{\gamma_{\text{Li}}^2 \gamma_{\text{P}}^2 \hbar^2 I(I+1)}{r^6} \tau_{\text{Li}} \quad (2)$$

ここに, $I=3/2$ で ^7Li のスピンを示す. 図7, 9より τ_{Li} に関する上述の条件は714Kにおいて満足されており, 図7の T_1 の極小点において $\omega_0^{-1} \sim \tau_C = \tau_0 \exp(A/kT)$ の関係式を用い, 714Kにおける τ_{Li} は 3.3×10^{-10} 秒と推定される, 一方, 図9より714Kにおける ^{31}P の T_1 は1.5秒であるので, (2)式により $r \sim 1.8 \text{ \AA}$ が求まる. (2)式は r に鋭敏な関数形となっており, 例えば $r \sim 3 \text{ \AA}$ のとき $T_1 \sim 32 \text{ sec}$, $1 \text{ \AA}$ のとき 43 msec となる. $1.8 \text{ \AA}$ は, γ - Li_3PO_4 構造中の P-P 距離のほぼ半分になっており¹³⁾, このことはLiイオンが PO_4 四面体を迂回するチャンネル中を運動していることを示す最初の

実験的証拠と言える.

以上, T_1 の極小点より低温側における T_1 の周波数依存性に重点を置いて, γ - Li_3PO_4 型リチウムイオン導電体のNMRデータを整理した. 超イオン導電体における運動イオン, 格子イオンの T_1 の周波数依存性に関する報告は少ない. より多くの系についてデータが蓄積され, これらの周波数依存性が矛盾なく説明されることを期待したい.

参考文献

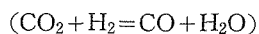
- 1) M. B. Salamon (ed.), "Physics of Superionic Conductors" (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 2) P. M. Richards, 文献(1)の第6章.
- 3) J. L. Bjorkstam and M. Villa, Mag. Res. Review, 6, 1 (1980).
- 4) H. Y-P. Hong, Mat. Res. Bull., 13, 117(1978).
- 5) P. G. Bruce and A. R. West, Mat. Res. Bull., 15, 379 (1980).
- 6) J. Kuwano and A. R. West, Mat. Res. Bull., 15, 1661 (1980).
- 7) A. R. West, Z. Kristallogr., 141, 442 (1975).
- 8) N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948).
- 9) R. E. Walstedt, R. Dupree, J. P. Remeika and A. Rodriguez, Phys. Rev., 15, 3442 (1977).
- 10) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon, Oxford, 1961).
- 11) J. L. Bjorkstam and M. Villa, Phys. Rev., 22, 5025 (1980).
- 12) P. M. Richards, Phys. Rev., 18, 6358 (1978).
- 13) J. Zemann, Acta Cryst., 13, 863 (1960).
- 14) J. G. Kamphorst and E. E. Hellstrom, Solid State Ionics, 1, 187 (1980).

8. 関連物質等に関する研究

8.1 酸素分圧制御による相平衡の測定方法

8.1.1 比較的低温における酸素分圧の制御

金属酸化物，とりわけ遷移金属酸化物，もしくは遷移金属を含む複合酸化物の合成に際しては，気相の酸素分圧が重要な役割を果たすことが多い．例えば，二価の鉄，又は二価，三価両方の鉄を含むような酸化物の合成には気相中の酸素分圧をかなり低いところで制御することが必要になる．すでに2.1で述べたウスタイト系の実験などは，その好例である．このような，低酸素分圧の制御には，従来から $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系等の混合気体を炉内に流動させる方法が用いられている．この方法は下記のような，気体の解離平衡を利用したものである．



ここで，各反応の平衡定数は炉の設定温度によって決まり，炉内の酸素分圧は混合気体の初期混合比(CO_2/H_2 ， CO_2/CO)を変えるだけで，簡単に変化させることができる．

この方法の特徴は，混合気体が酸素分圧の変化に対して大きな緩衝能力を有していることであり，系外からの微量の酸素の混入や，混合比のわずかなふらつきは，酸素分圧に対して重大な影響を与えない．従って精度良く酸素分圧を制御することができるのである．実際，安定化ジルコニア等を用いた酸素センサーにより，炉内の酸素分圧は容易に実測できるが，実測値と平衡定数から求めた計算値を $\pm 0.3\%$ 程度の差で一致させるのはそれほど困難ではない．

しかしこのような良い一致が得られるのは，上記の化学平衡が成立していることが前提であって，これが満たされるためには炉の温度が十分高いことが必要である．平衡が成立するための温度の下限は，炉の構造や気体の流速により，若干異なるが $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系では 1100°C ， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系では 900°C

程度と言われている¹⁾．これより低温では，反応速度が小さくなるため，気体が炉内に滞在する時間内に平衡に到達せず，実測値と計算値は大きく異ってくる．原理的には，気体の流速を小さくすれば，滞在時間はいくらか大きくなるが，その場合，熱拡散による気体の分離が無視できなくなり，やはり計算値と実測値は一致しなくなる．後述のように，炉内の気体が平衡状態にあることは，酸素分圧を制御する上で極めて重要な条件であってこれが満たされない低温では，精度の良い制御は困難なのである．我々は，触媒を用いることにより，平衡の成立する温度領域を低温側に拡張することを試みた．

(a) 実験装置

図1が我々の用いた装置の概要である．ガスマキサーにより所定の割合に混合された， $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ， $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系混合気体は，まず触媒炉(1)に導入され，触媒充填層を通過した後，細管を通して急冷され，炉(2)へと導入される．酸素分圧は，炉(2)内の安定化ジルコニアを使用した酸素センサーにより実測した． $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系を用いる場合は，触媒炉を通過した気体中には，水蒸気が含まれているため，それが凝縮しないように，二つの炉の連結部分は露点以上に保つ必要があった．この装置は，混合気体をあらかじめ，触媒上で反応させ，急冷することによって，逆反応を防ぎながら，実際に試料が存在する炉へ導入しようとするものである．つまり平衡に達するのに必要な反応の大部分を触媒炉中で行わせようというわけである．

触媒として，酸化鉄をアルミナ中に分散したものをを用いた． 20 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （試薬特級）を 150 ml の蒸留水に溶解し， 100 g の Al_2O_3 （Alcoa, A-14, 325メッシュ）を加えて良くかくはんし，適当な固さを持つまで蒸発乾固した．このようにして得られた混合物を球状（径 $4\sim 5\text{ mm}$ ）に成形し，触媒炉に充填した．

(b) 実測値と計算値の比較

各気体の熱力学定数に基づいて²⁾化学式(1)(2)の平衡定数を求め，平衡酸素分圧を計算した．計算

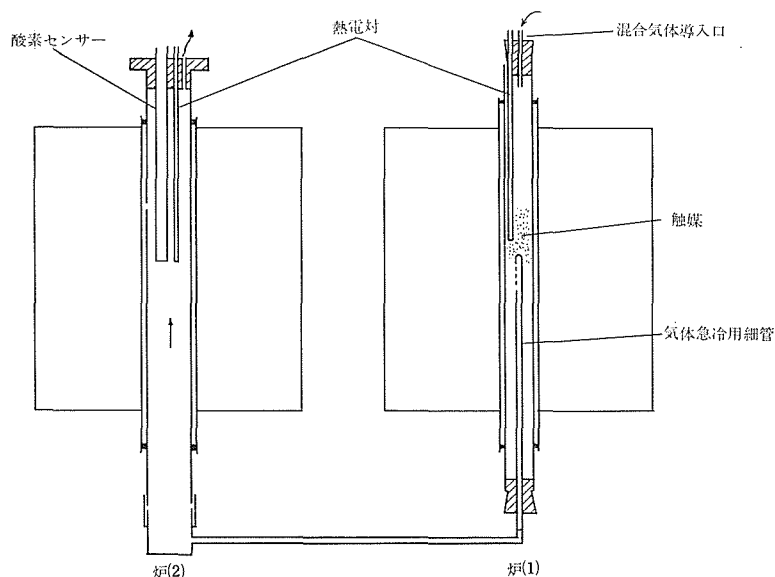


図1 装置の概略図

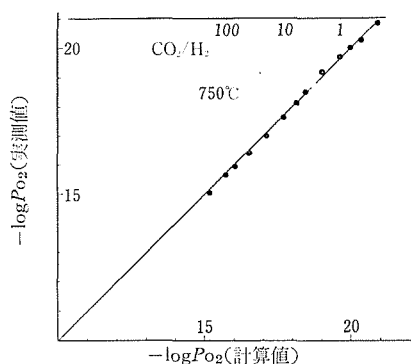


図2 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系における $-\log P_{\text{O}_2}$ (実測値)と $-\log P_{\text{O}_2}$ (計算値)の比較.

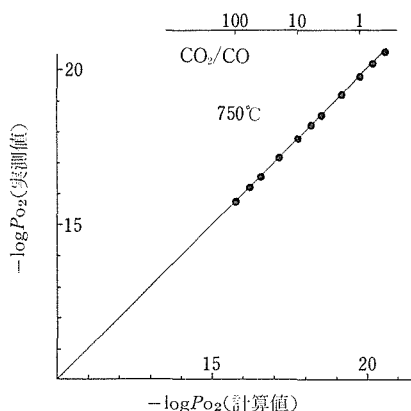


図3 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系における $-\log P_{\text{O}_2}$ (実測値)と $-\log P_{\text{O}_2}$ (計算値)の比較.

値と酸素センサーによる実測値の比較を 750°C について示したのが図2, 3である. $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系, $\text{CO}_2\text{-CO}$ 系共に両者は良く一致しており, 750°C という低温にもかかわらず, 炉(2)内の気体は平衡状態にあることを示している. ここで注意しなければならないのは, 触媒炉の温度である. 炉(2)内で平衡酸素分圧を得るためには, そこに供給される気体の組成が炉(2)の温度における平衡組成に十分近いことが必要である. この条件を満たすように触媒炉の温度を設定しなくてはならない. 触媒炉の最適温度を決定するために, 我々の用いた方法は極めて簡単で, 装置への気体の供給を止めて, その後の酸素センサーの示す酸素分圧値の経時変化を測定するというものである. もし炉(2)内の気体が平衡状態にないと, 供給停止後, 気体は炉内に滞留し, 平衡状態へ向かって酸素分圧の急激な変化が起こる. この変化が起こらないように, 触媒炉の温度を設定すれば良いのである. 図4に, $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の場合の一例を示してある. 縦軸には, 気体の供給を停止した後の酸素センサーの起電力の変化量を取っており, 横軸は, 供給停止時を零とした時間を示している. 炉(2)の設定温度は 750°C である. 例えば触媒炉の温度が 845°C の時 (6の曲線), 酸素分圧は, 一旦増大し (酸素センサーの起電力としては減少し) その後, 減少する. 最初

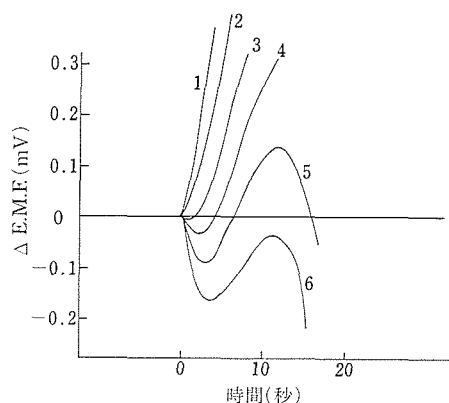


図4 装置への気体の供給を停止した後のE. M. F. の経時変化(CO₂-H₂系, 炉(2)の温度, 750°C 炉(1)の温度, 1: 960°C, 2: 909°C, 3: 874°C 4: 865°C, 5: 856°C, 6: 845°C)

の増大は, 平衡状態に向って気体間の反応が進行するためのものであり, 次の減少は, 熱拡散により高温部分に水素が集まることによる。従って, 最初の急激な変化がなくなるように触媒炉の温度を設定すれば, 炉(2)内の気体の平衡は保証されるのである。この例では, 874°C (3の曲線) が最適温度である。このようにして求めた最適温度は(我々の装置では) CO₂-CO 系の場合, 炉(2)の温度とほとんど等しく, CO₂-H₂ 系では, それより高くする必要があった。

最適温度を注意深く決定してやれば, 550°C 程度の低温でも, 実測値と計算値は±1%の範囲内で一致させることができる。触媒を用いない場合数十%の違いが出ることからすれば, これは満足できる結果と言える。

(c) ウスタイト系(FeO_x)への適用

2.1で述べたようにウスタイト(FeO_x)の不定比性(xの値)は気相の酸素分圧により変化するが, 1000°Cの両者の関係をCO₂-H₂系気体を用い, 熱天秤法により求めた。熱天秤装置, 実験操作等は, 2.1に書かれたものと全く同じである。

実験は二種類の方法で行った。最初は触媒炉を使用せず, 非平衡状態の気体により酸素分圧を制御した場合, 次は触媒炉を使用した場合である。図5に得られた結果を示してある。図の縦軸には酸素分圧の実測値の対数を取ってある。また実線はGiddingsとGordonがCO₂-CO系気体を用いた熱天秤法, 及び固体電池法によるいくつかの

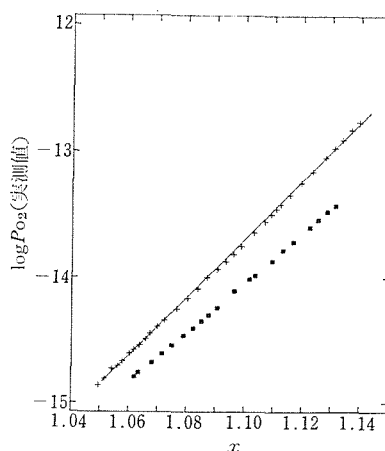


図5 ウスタイト相の組成(FeO_xのx)と酸素分圧の関係, +: 触媒炉を用いた場合, ■: 触媒炉を用いない場合, 実線: Giddings と Gordonによる³⁾。

結果を整理して得た関係である³⁾。触媒炉を用いた実験の結果は彼等の値と良く一致するが, 用いない場合は大きく異なってくるのがわかる。この不一致は炉内の気体が平衡状態にない場合, 酸素センサーによりモニターされた酸素分圧と, 実際に試料が感じている酸素分圧の間には差があることを示している。この差はいったい何に起因するのであろうか。考えられる主要な原因は, 試料自身の触媒作用である。つまりウスタイトは水性ガス反応に対して触媒能を持つため⁴⁾, 試料の表面近傍の気体は, より平衡に近い状態にあると考えられる。従って試料が実際に感じる酸素分圧は, 酸素センサー近傍のそれとは一致しないのである。ウスタイトに限らず, このような現象は他の物質でも起ると考えられ, 一般に炉内の気体が平衡にない場合, その酸素分圧を実測するのは, あまり意味がないといえる。触媒炉を用いた場合, この問題は完全に解消され, 精度の良い酸素分圧の制御が可能になるのである。

第2章に述べた遷移金属のゲルマニウム酸塩の相平衡に関する研究は, 当初は熱天秤法を用いて開放系で実験を行う計画であった。高温ではGeO₂成分の蒸発が問題となるので比較的低い温度で実験を行わねばならず, そのためには低い温度領域にも適用し得る酸素分圧制御法の開発が必要であった。本項の研究はそのために実施した

ものであるが、 GeO_2 の蒸発は予想以上に激しく、開放系で相平衡実験を行うことはできなかった。共同研究者であった当所第14研究グループの君塚昇主任研究官に深く感謝する。

8.1.2 示差走査電量滴定法

安定化ジルコニア固体電解質を、酸化物の熱力学的測定に使用する試みは、最近盛んに行われている⁵⁾。その一つに、固体電解質を酸素ポンプとして用いる、いわゆる電量滴定法がある。酸素イオンの導伝能を有する固体電解質においては、その両側に電極を取付けて所定の電圧を印加すると、負極から正極に向かって酸素イオンの流れが生じ、両電極間に流れた電流の時間 t による積分と、移動した酸素ガスのモル数 (M_{O_2}) の間には次の関係が成立する。

$$\int Idt = 4F \cdot M_{\text{O}_2} \quad (1)$$

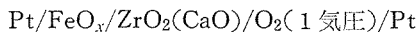
ただし、 F はファラデー定数である。

又、酸素分圧差のある気体を、固体電解質隔壁でさえぎると、高酸素分圧側を正、低酸素分圧側を負とする電位差が発生する。この場合、起電力 ($E. M. F$) と二つの酸素分圧値、 P_{O_2} 、 P_{O_2}' の関係式は次式の通りである。

$$E. M. F = RT/4F \ln(P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}') \quad (2)$$

R はガス定数、 T は絶対温度を示す。ただし(1)、(2)式が成立するためには、固体電解質中で酸素イオンの輸率が1であることが条件であり、この条件は厳密には満たされないことに注意する必要がある。

電量滴定法は、このような固体電解質の性質を利用した方法である。例えば、2.1及び8.1.1で、熱天秤法により求めた、ウスタイト (FeO_x) の x と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係を電量滴定法により求めるには、次のような構成の固体電解質セルを使用することができる。



ここで、Pt は白金電極、 $\text{O}_2(1 \text{ 気圧})$ は標準電極に用いる1気圧の酸素ガス、 $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ は、カルシア安定化ジルコニアである。組成のわかったウスタイトを上セルに入れ、一定温度下で、両白金電極間に、電流源を接続し一定電流を一定時間流してウスタイトの組成を変化させた後(組成の変化は、試料と反応した酸素量に対応し、それは、式(1)により求まる)、白金電極間に電圧計を

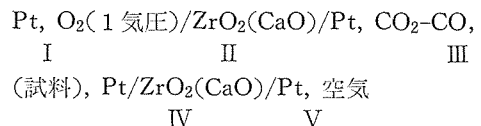
つなぎ変えて、起電力を測定し、新たな組成を持つウスタイト相の平衡酸素分圧を式(2)により算出する。この操作をくり返し行えば、2.1で示した x と $\log P_{\text{O}_2}$ 間の関係が求まるはずである。

電量滴定法は、熱天秤法に比較して、酸素分圧の制御及びその測定を、すべて電氣的に行えるという特徴を持っている。従って、極く狭い領域しか持たない不定比酸化物の解析等には、有効な方法と言える。しかし、反面、この方法にはいくつかの欠点がある。最も重大な欠点は電子伝導により、固体電解質隔壁を通して、酸素のリークが起ることである。これは、前に述べた、酸素イオンの輸率が厳密には1でないことに対応している。特に、高温における実験、あるいは長時間の実験では、酸素のリークが、著しく定量性に影響する⁶⁾。第二の欠点は、先に述べた具体例のように、一定の操作をくり返し行うことが必要なため、煩雑で長時間の実験を余儀なくされることである。これは、一つの電解質を、酸素を移動させるための酸素ポンプ、及び酸素分圧を測定するための酸素センサーという両用の使い方をすることにより起因している。最後に、従来の電量滴定法では、試料周囲の雰囲気として、真空に脱気するか、アルゴン等の不活性ガスを用いるかの二通りしかないことを指摘しておかなければならない。本来ならば、前節で述べた CO_2 - CO 系等の緩衝能力を持つ気体を使用するのが、望ましいのであるが、従来法では、滴定した全酸素量を、試料と反応した部分と、気体の解離平衡に関与した部分に分離することは事実上不可能であり、緩衝気体を使用することはできない。その結果、低酸素分圧下においては、気相中の酸素の拡散が律速となり、定常状態に達するのに長時間要することになる。

本節では以上の欠点を改良した新しい電量滴定法、示差走査電量滴定法につき概説する。

(a) 元差走査電量滴定法の原理

我々が使用した固体電解質セルの構成は次のようなものである。



ここで I II III は酸素センサーとして働き、試料室

Ⅲの酸素分圧をモニターすることができる。ⅢⅣⅤは酸素ポンプであり、試料室Ⅲに酸素を出し入れする機能を持つ。このセルにおいては、従来法と異り、酸素センサーの部分と酸素ポンプの部分とが独立に存在している。このセルを用いただけでは、もちろん、前項で述べた欠点を改良することはできない。示差走査電量滴定法の特徴は、上記セル二つを使用することである。一方のセルには、試料を入れ、他方は入れずに参照用セルとして使用するのである。

具体的な滴定法としては、両セルの試料室の酸素分圧が等しい条件のもとに、滴定を行い、酸素分圧を一定速度で変化させた時の、両セルの酸素ポンプに流れた電流の差を測定する。両セルが完全に等価であるなら、試料が反応しない酸素分圧下では、試料を入れたセルと入れないセルの酸素分圧を同一速度で変化させるためには、両セルに同一の電流を流せば良い。従って電流差は0である。試料が反応を始めると、その反応に関与した酸素量に対応するだけ、電流差が生じる。この電流差を反応開始から終了時まで時間積分した値は、試料の反応に関与した、総酸素量にあたる。又、電流差が生じ始めた時の、酸素センサーの起電力から平衡酸素分圧が求まる。

本法によれば、電子伝導による、酸素のリークの大部分は互のセルで補償し合う。又、補償できない部分は、積分の際のベースラインを形成することになり、重大な誤差の原因とはならない。さらに、従来法では使用できなかった緩衝気体を自由に使用できる。

(b) 実験装置

使用した固体電解質セルの概略を図6に示す。セルは二本のカルシア安定化ジルコニア管より成る。内管(10mmφ×7mmφ×300mmℓ)はルツボ周囲の酸素分圧を測定するための酸素センサーとしての機能を持ち、Bより導入される1気圧の酸素ガスを基準とした起電力が白金リード線Hに生ずる。外管(25mmφ×20mmφ×300mmℓ)は、白金リード線Gを通じて電流を流すことにより、空气中から試料室へ、又は試料室から空气中へ酸素を移動させる酸素ポンプとして作用する。

上記のようなセルを二つ用意し、図7に示す構成でマイクロコンピュータ(Cromemco社、Z-2システム)に接続した。セルは、前に示した

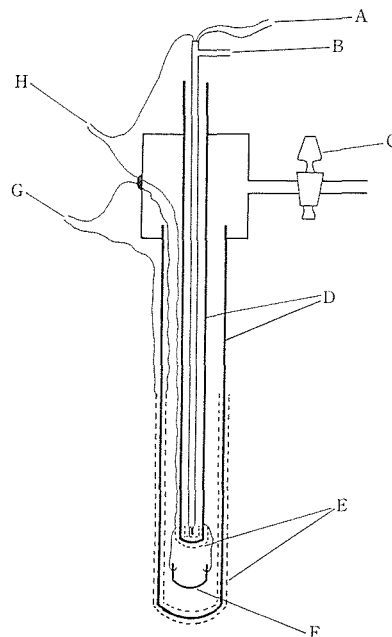


図6 固体電解質セル

A : Pt-Pt13%Rh熱電対, B : 酸素ガス(1気圧)導入口, C : ニードルバルブ, D : カルシア安定化ジルコニア, E : 白金ペースト, F : アルミナルツボ, G及びH : 白金リード線

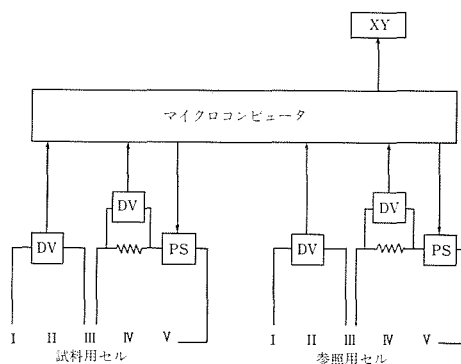


図7 装置の構成

DV : デジタル電圧計, PS : 電圧発生装置,
XY : XYプロッタ

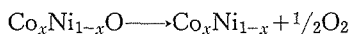
ローマ数字で表わしてある。各セルの酸素センサーの起電力はデジタルボルトメーターを通じてマイコンに取り込まれる。酸素ポンプに流す電流は、マイコンにより電圧発生装置の発生電圧を操作することにより制御する。又その時、酸素ポンプに流れた電流は、標準抵抗の両端に生ずる電位差として、測定する。制御プログラムの内容は、

両セル内の酸素分圧（酸素センサーの起電力）を一定速度で、しかも常に両者が等しい条件下で、変化させた時の、両酸素ポンプに流れた電流差を、酸素分圧と共に記録するというものである。

(c) Co-Ni-O系への適用

本装置の性能を確かめるために、比較的単純な系であるCo-Ni-O系への適用を試みた。

CoO (99.9%) と NiO (99.9%) を所定の割合に混合し、1250℃で約20時間加熱して、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ の固溶体を合成した。四つの固溶体 ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) と CoO, NiO について、本装置による実験を行った。試料セルに約30mgの試料を入れ、試料セル、参照セル共に約150mmHgの CO_2 ガスで満たし、前に述べた方法で還元側に向かって滴定を行った。次式のような化学反応により試料が完全に還元された後、逆に酸化側に向かって滴定を行った。



実験温度は1000℃であり、滴定速度は酸素センサ

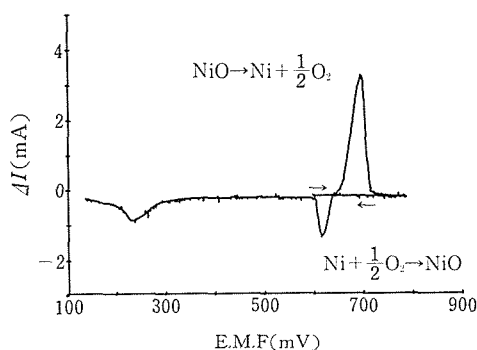


図8 Ni, NiOの酸化還元曲線 (ΔI は試料セルの酸素ポンプに流れた電流と参照セルに流れた電流の差)

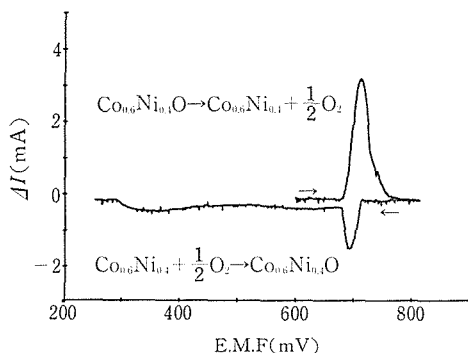


図9 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ の酸化還元曲線

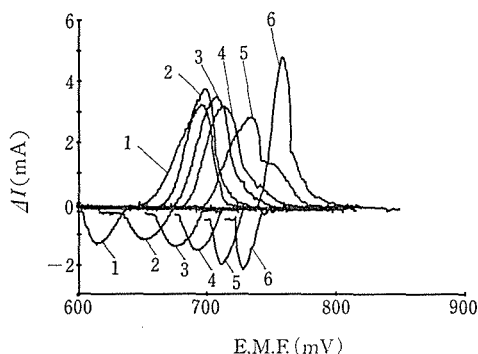


図10 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}_x\text{Ni}_{1-x} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ の酸化還元曲線, 1: $x=0$, 2: $x=0.2$, 3: $x=0.4$, 4: $x=0.6$, 5: $x=0.8$, 6: $x=1$

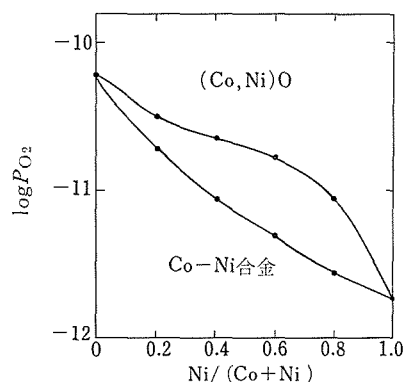


図11 1000℃におけるNi-Co-O系の相平衡図

表1 滴定電気量の計算値と実測値の比較

出発物質	重量(mg)	滴定電気量(クーロン)	
		計算値	実測値
NiO	30.20	78.32	78.1
$\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}$	27.97	72.21	71.3
$\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$	30.97	79.90	79.6
$\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$	31.05	80.06	78.9
$\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}$	31.04	79.99	77.9
CoO	25.16	64.80	64.2

一の E. M. F の変化速度として 5 mV/時間 である。

図8, 9に、それぞれNiOの還元曲線及びNiの酸化曲線、 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ の還元曲線及び $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ の酸化曲線を示してある。図8のNiOの還元曲線に注目すると、E. M. F = 645 mV付近で立ち上がり、還元反応の開始を示している。完全に還

元した後、逆に酸化側へ滴定すると、同じく645mV付近で、Niの酸化反応が始まる。 $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$ と $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ の場合、三成分系であるため、その還元、及び酸化反応の開始時のE.M.Fは当然一致しなくなる。図10に、実験したすべての試料の、酸化、還元曲線をまとめて(600mV~850mV)示してある。それぞれの、酸化、還元反応の開始時のE.M.Fをもとに作成したCo-Ni-O系の相図を図11に示す。

試料の初期重量から、酸化もしくは還元に必要な、滴定電気量の計算値が求まる。一方実験値は、酸化、還元曲線をベースラインから時間積分することにより求まる。両者を比較した結果を表1に示す。本表の実験値は、還元曲線から求めたものである。金属の酸化は図8、9に示されるように、極めて長時間を要し、酸化曲線の積分値は、ベースラインの取り方により大きく影響されるため、計算値との比較には適していない。実測値と計算値は、良く一致しており、本装置が十分な定量性を有している事を示している。

前段までの取り扱いにおいては、酸化、還元曲線の積分値とその立ち上がりのE.M.Fのみを問題しており、その形は全く無視して来た。しかし、曲線の形は、酸化、還元反応の反応機構、速度に関する重要な情報を与えていると考えられる。例えば、図8のNiの酸化曲線は、二つのピークを持っており、その中間では、酸化反応はほとんど起っていない。定性的には、金属ニッケル表面に生成した酸化被膜が、酸化反応速度を減少させ、平衡酸素分圧より、はるかに高い酸素分圧下で始めて、二段階目の酸化反応が進行するという説明が可能である。酸化、還元反応機構のより定量的な解析への本装置の適用は、今後の課題である。

8.2 変調構造とその解析法

変調構造は狭義には不整合構造を指し広義には超構造(整合構造)も含む。以下ではまず狭義の変調構造を考え、後に超構造も考察する。変調構造は無機物では誘電体、金属、鉱物等で多数見出され、いくつかの有機物にもみられる⁷⁾。変調構造には1次元変調構造、2次元変調構造および3次元変調構造が知られている。これまでこれ等は系統的な解析方法が確立されておらず、そのためは

とんど解析されていなかった。本研究では変調構造のX線回折による系統的な解析法の確立をめざして、解析法の研究を行い解析用のコンピュータプログラムを開発した。これを代表的な変調構造に適用し、あらゆる変調構造の解析に有効であることを示した。またこの方法の応用によってある種の超構造およびSiCのポリタイプの解析が容易になった。はじめに解析法について述べ、次に1次元、2次元、3次元変調構造(超構造を含む)およびSiCポリタイプの解析例を示す。

8.2.1 変調構造の解析法

(a) 変調構造の多次元的記述

この解析法はde wolffによって提案された変調構造の多次元的記述に基づいている^{8,9)}。多次元的記述では d 次元格子に対する n 次元変調は $d+n$ 次元空間で記述される。簡単のため1次元空間の1次元変調構造を2次元空間で記述する方法について述べる。ここでは1次元格子に波数ベクトル $\mathbf{k}=(4/9)\mathbf{a}^*$ の変位波が立ち、占有率も同じ波型の波で表わされる場合を考える(図12)。この構造の回折図型は図13(a)で与えられる。一方多次元(2次元)的記述では図13(b)を考える。この図は $\mathbf{a}^*$ 軸に投影した時図13(a)を得るように書いてある。多次元的記述では実際観測される図13(a)は2次元逆格子(図13(b))の投影であると考えられる。この2次元構造因子のフーリエ変換より図14の電子密度分布が得られる。(ここで $\mathbf{a}_1=\mathbf{a}-k\mathbf{b}$, $\mathbf{a}_2=\mathbf{b}$, $\mathbf{b}$ は $\mathbf{a}$ 軸に垂直な長さ $1/b^*$ をもつ単位ベクトル, 図13(b)より $\mathbf{b}^*$ の長さは任意にとれる。)一方図13(a)のフーリエ変換からは図14で原点から $\mathbf{a}_2$ 軸に垂直に引いた実線の密度分布を得る。これは図12に対応している。各原子に対応するピークを $\mathbf{a}_2$ 軸方向に沿ってみると、図12の変位波に従って曲っており、ピークの高さは占有確率の波に対応して上下している。図12で変位波を $u(k\bar{x})$ 、確率波を $P(k\bar{x})$ と書けば、図14の x_1 座標は $\bar{x}_2$ の関数として $\bar{x}_1+u(\bar{x}_2)$ 、確率は $P(\bar{x}_2)$ と書ける。ここで $\bar{x}_1$ は変位波がない時の1次元格子の原子位置すなわち基本構造の原子位置、 $\bar{x}_2$ はこの時の x_2 座標である。このような原子の作る2次元格子は次の特徴をもっている。 $\mathbf{a}_2$ 軸に垂直な実線上の長周期構造に対応する部分が2次元格子の単位胞中に必ずある。この実線上のCDEの部分は単位胞中の同じ記号の位置に等価である。一般に実際の1次

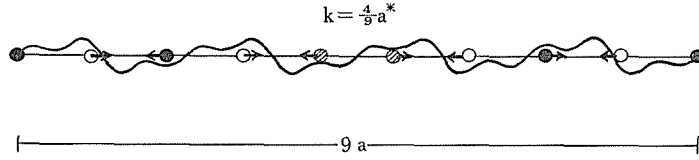


図12 仮想的な1次元格子に対する1次元変調構造. 曲線は a 方向の変位変調波, 矢印は各原子の基本構造からの変位を示す. 白黒および斜線の丸は占有確率を表わす.

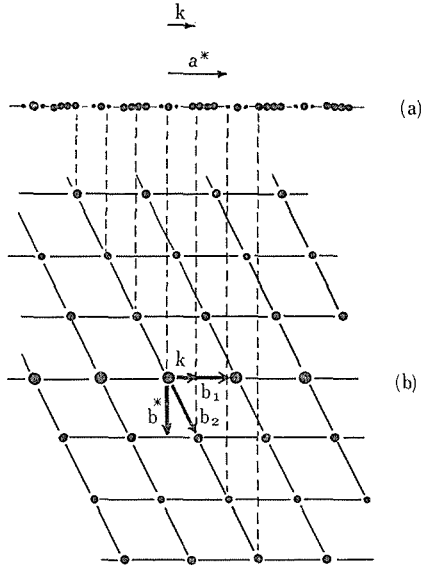


図13 (a)図12の変調構造の与える回折図型. 変調構造の多次元的記述ではこれは(b)で与えられる2次元逆格子上的回折の a^* 軸に垂直な投影とみなされる.

元空間上の $\bar{x}$ における変位および占有率は $\bar{x}_1 = \bar{x}(\text{mod}1)$ の原子の $\bar{x}_2 = k\bar{x}(\text{mod}1)$ の点の $u(\bar{x}_2)$ および $P(\bar{x}_2)$ で与えられる. 従って a 軸に沿った長周期構造を考える代りに仮想的な, 周期の短い棒状の原子をもつ2次元格子を考え, この原子の曲り具合および密度の波うつ様子を知れば, 実際の長周期構造が知られることになる. この棒状原子の状態は変位波および確率波のフーリエ係数で指定される. またこの仮想的な2次元格子の対称性は2次元空間群で指定される. 従って1次元格子の1次元変調構造の解析はこれ等の波のフーリエ係数をパラメータにして最小二乗法により重みつき R 因子の2乗, $R_W^2 = \sum W |F_0 - F_C|^2 / \sum W |F_0|^2$, を最小にすることによって行われる. 上に述べた考え方を3次元格子の1次元変調の場合に翻

訳すると次のようになる. 3次元空間の長周期構造を考える代りに4次元空間の周期の短い第4軸に沿って連続的な棒状原子をもつ構造を考える. その対称性は4次元空間群によって記述される. 棒状原子の状態は変調波のフーリエ係数を指定することによって記述される. このフーリエ係数をパラメータとして最小二乗法を行う. 以上の方法に必要な構造因子の式, 可能な変調波および多次元空間群の決定方法について以下にのべる.

(b) 構造因子¹⁰⁾

変調構造の解析を系統的に行うには, 任意の変調構造に対して適用できる構造因子の式を見いだすことが重要である. 3次元格子のみに話を限れば, 1次元変調構造では基本(平均)構造に対応する主反射の回りに衛星反射が一方に現われる. 2次元変調構造では主反射の回りに衛星反射の2次元網が現われ, 3次元変調ではこれが3次元格子をなす. 従って一般に n 次元変調構造の反射の位置は $3+n$ 個の整数 $h_1, h_2, \dots, h_{3+n}$ を用いて

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^n h_{3+i} \mathbf{k}^i \quad \dots(1)$$

と表わされる. ここで $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ は基本構造の逆格子単位ベクトル, $\mathbf{k}^i (i=1, 2, \dots, n)$ は主反射の回りに衛星反射が作る n 次元逆格子の単位ベクトルである. (8.2.2参照) 実際の3次元空間上で観測される反射(1)は $3+n$ 次元空間の逆格子の投影であるとみなされる. $3+n$ 次元空間の逆格子単位ベクトルは $\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}^*, \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}^*, \mathbf{b}_3 = \mathbf{c}^*, \mathbf{b}_i = \mathbf{k}^i + \mathbf{d}_i^*$ ($i=1, 2, \dots, n$) と書ける. ここで $\mathbf{d}_i^* (i=1, 2, \dots, n)$ は通常の3次元空間に垂直な単位ベクトルである. (1)式は $3+n$ 次元空間の逆格子ベクトル

$$\mathbf{h}' = \sum_{i=1}^{3+n} h_i \mathbf{b}_i \quad \dots(2)$$

の3次元空間への投影であるとみなせる. 実空間

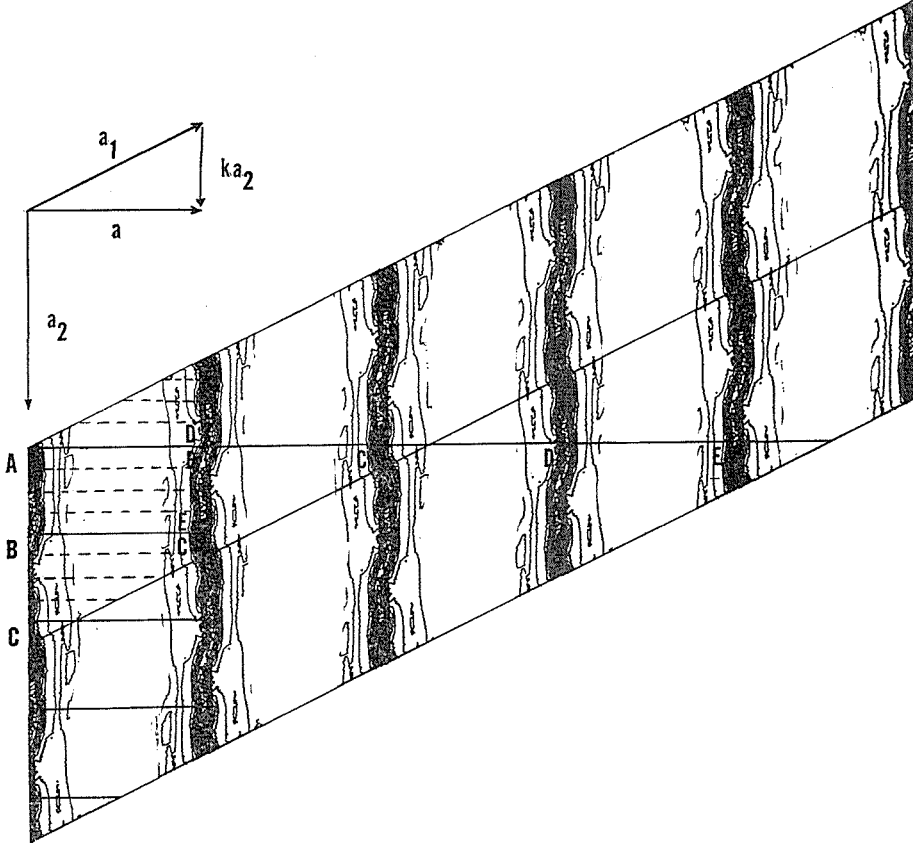


図14 図13(b)の構造因子のフーリエ変換から得られる電子密度分布図。13(a)の構造因子のフーリエ変換からは原点を通り a_2 軸に垂直な実線(A-E)上の電子密度が得られる。

の単位ベクトルは($\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ より) $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a} - \sum_{i=1}^n k_1^i \mathbf{d}_i$, $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b} - \sum_{i=1}^n k_2^i \mathbf{d}_i$, $\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} - \sum_{i=1}^n k_3^i \mathbf{d}_i$, $\mathbf{a}_{3+i} = \mathbf{d}_i$ ($i=1, 2, \dots, n$)となる。 $\mathbf{d}_i$ は $\mathbf{d}_i^*$ に対応する実空間の単位ベクトル(すなわち $\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j^* = \delta_{ij}$)であり、 k_1^i, k_2^i, k_3^i は $\mathbf{k}^i$ の $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 成分である。各原子の x_1, x_2, x_3 座標は $\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{3+n}$ の連続な周期関数であり、

$$x_i = \bar{x}_i + u_i \quad (i=1, 2, 3) \quad \dots(3)$$

と書ける。変位 u_i は $\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{3+n}$ の周期関数、 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ は基本構造の x, y, z 座標である。変調構造では原子は実際の3次元空間上で変位するため、 $x_4, \dots, x_{3+n}$ は次式で与えられる。

$$x_{3+i} = \bar{x}_{3+i} + u_{3+i} \quad (i=1, \dots, n) \quad \dots(4)$$

ここで $u_{3+i} = \sum_{m=1}^3 k_m^i u_m$ である。(図15参照)従って x_{3+i} は u_1, u_2, u_3 で決定される。これ等は周期関数であるのでフーリエ級数を用いて

$$u_i = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} u_{i\{m\}} \exp \left\{ 2\pi i \sum_{j=1}^n m_j \bar{x}_{3+j} \right\} + c.c. \quad \dots(5)$$

と書ける。 m_j は第 j 番目の波(その波数ベクトルは $\mathbf{k}^j$)の高調波の次数、 $\{m\}$ は m_j の一組($m_1, m_2, \dots, m_n$)、 $\sum_{\{m\}}$ は全ての組に対する和、 $u_{i\{m\}}$ は複素振幅また $c.c.$ は複素共役を表わす。同様にして占有率は

$$P = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} P_{\{m\}} \exp \left\{ 2\pi i \sum_{j=1}^n m_j \bar{x}_{3+j} \right\} + c.c. \quad \dots(6)$$

と表わせる。また一般には温度因子も $\bar{x}_{3+i}$ の周期関数であり、

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}} B_{ij\{m\}} \exp \left\{ 2\pi i \sum_{j=1}^n m_j \bar{x}_{3+j} \right\} + c.c. \quad \dots(7)$$

となる。 $B_{i,3+j}$ ($i \leq 3$) および $B_{3+i,3+j}$ は B_{ij} (i, j

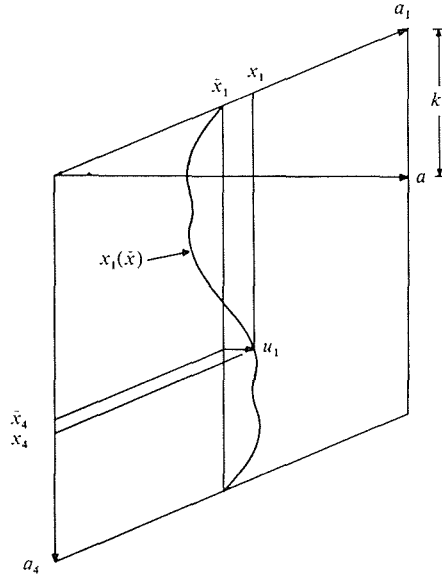


図15 $k=k_1a^*$ をもつ1次元変調構の x_1 , x_4 , $\bar{x}_1$, $\bar{x}_4$ と u_1 の関係

≤ 3) から $\sum_{m=1}^3 B_{im}k_m^j$ および $\sum_{m,n=1}^3 k_m^i B_{nm}k_n^j$ で求まる. (5)(6)(7)を変調関数と呼ぶ. 構造因子の式は (3)-(7)を用いて次式で表わされる.

$$F_{\mathbf{h}'} = \sum_{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_4^{\mu} \cdots \int_0^1 d\bar{x}_{3+n}^{\mu} f^{\mu}(\mathbf{h}) P^{\mu} \exp \left\{ - \sum_{ij=1}^{3+n} h_i B_{ij}^{\mu} h_j + 2\pi i \sum_{j=1}^{3+n} h_j x_j^{\mu} \right\} \cdots (8)$$

ここで $\mathbf{h}'$ は $3+n$ 次元空間の逆格子ベクトル(2)であり $\mathbf{h}$ はその3次元空間への投影, μ は単位胞中の μ 番目の原子を示す添字である. $f^{\mu}(\mathbf{h})$ は原子散乱因子 $\sum_{\mu}$ は単位胞中の全ての原子についての和を表わす. この式は $3+n$ 次元空間の対称操作 $(\mathbf{R}|\tau)$ (後述)を用いると次の形になる.

$$F_{\mathbf{h}'} = \sum_{\mu, (\mathbf{R}|\tau)} p^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_4^{\mu} \cdots \int_0^1 d\bar{x}_{3+n}^{\mu} f^{\mu}(\mathbf{h}) P^{\mu} \times \exp \left\{ - \sum_{ij=1}^{3+n} h_i [\mathbf{R} \mathbf{B}^{\mu} \tilde{\mathbf{R}}]_{ij} h_j + 2\pi i \sum_{j=1}^{3+n} (h_j [\mathbf{R} \mathbf{x}^{\mu}]_j + h_j \tau_j) \right\} \cdots (9)$$

R は $(3+n) \times (3+n)$ 回転行列, $\tilde{\mathbf{R}}$ はその転置行列 $\tau_1, \dots, \tau_{3+n}$ は並進ベクトル τ の $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{3+n}$ 成分である. μ の和は単位胞中の独立な原子についてとり, $(\mathbf{R}|\tau)$ の和は独立な原子から新たな原子を作り出す対称操作全てに対してとる. p^{μ} は μ 番目の原子の多重度である. この式は変位変調と密度変調を同時に含む構造を取扱うことが出来, 変調構造の次数も任意であるので, あらゆる変調構造(厳密には複合結晶と呼ばれる特殊な結晶は除く)に対して適用出来る. また対称操作を陽に含んでいるためコンピュータプログラムを書くの

に適している.

(c) 変調波^{11,12)}

変調波は原子が特殊点にいる時一般にその形に制限を受ける. このことは通常の結晶構造で特殊点の座標が互いに関連していること. あるいは特定の値をとることに対応している. 今の場合はフーリエ係数の間に関連が生ずるかもしれない. 可能な変調波の形を求める一般的な方法として下記の二つの方法を提案した. 特殊点はその位置を不変にする点群で特徴づけられる. この点群の生成要素

を $(\mathbf{R}|\tau)$ とする時、一つの方法は一次元変調構造の変調波を求めるのに適しており、全ての生成要素に対して次式を解くことである。

$$x_i(\bar{x}_4) = \sum_{j=1}^4 R_{ij} x_j [\mathbf{R}_{44}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)] + \tau_i \quad \dots(10)$$

点群の生成要素は多くて5個であるから、容易に変調波の形を決定出来る。1次元変調以外の変調構造では、(10)に対応する式を解くのは容易でない場合がある。この時は次式を計算するのが便利である。

$$x_i(\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{3+n}) = \frac{1}{N} \sum_{(\mathbf{R}|\tau)} \{(\mathbf{R}|\tau) \mathbf{x}(\bar{x}'_4, \dots, \bar{x}'_{3+n})\}_i \quad \dots(11)$$

ここで N は特殊点の位置を不変にする点群の位数、 $\Sigma(\mathbf{R}|\tau)$ は全ての点群の要素についての和、 $\bar{x}'_{3+i}$ は $\Sigma_{j=1}^{3+n} R_{3+i,j}^{-1}(\bar{x}_j - \tau_j)$ を表わす。(10), (11)に対応して、密度波は

$$P(\bar{x}_4) = P[\mathbf{R}_{44}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)] \quad \dots(12)$$

を生成要素に対して解くか

$$P(\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{3+n}) = \frac{1}{N} \sum_{(\mathbf{R}|\tau)} P(\bar{x}'_4, \dots, \bar{x}'_{3+n}) \quad \dots(13)$$

を計算して求めることが出来る。後の方法はコンピュータで可能な波を計算するのに適している。(温度因子に対する式は省略する。)

(d) 多次元空間群

現在4次元空間群のリストは計算されているが、5次元以上の空間群に対するリストはまだない。しかし空間群の決定は可能であり、8.2.2に示す例の空間群は全てこれから述べる方法によって決定された。変調構造解析に対して重要な概念に平均構造がある。これは $3+n$ 次元空間の電子密度を $x_4, \dots, x_{3+n}$ に関して積分して得られる通常の3次元空間の構造である。これは主反射のみを用いたフーリエ変換によって得られる。従って通常の3次元空間群によってその対称性が指定される。一方 $3+n$ 次元空間群は平均構造の空間群を部分群として含んでおり、その点群は平均構造の点群と同型である。このことから平均構造の空間群を通常の構造解析によって決定すれば、可能な多次元空間群は制限され、さらに衛星反射を含

めた消滅則によって通常2, 3個に限定され、場合によっては決定される。消滅則を満たす空間群が複数考えられる場合は構造解析の結果で決定する。

具体的な空間群の決定法は以下のようである。まず平均構造の解析によって平均構造の3次元空間群を決定する。この空間群の対称操作を $(\mathbf{R}|\tau_1\tau_2\tau_3)$ と書く、ここで $\mathbf{R}$ は回転操作、 τ_1, τ_2, τ_3 は並進ベクトル τ の $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 成分である。 $\mathbf{R}$ は 3×3 行列で表わすことが出来る。一方変調構造の対称性を表わす $3+n$ 次元空間群の点群は平均構造の点群と同型であり、 $\mathbf{R}$ は $(3+n) \times (3+n)$ 行列で表わされる。さらに $\mathbf{a}_4, \dots, \mathbf{a}_{3+n}$ は少なくとも $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の一つと直交しないことから $\mathbf{R}$ は 3×3 行列と $n \times n$ 行列を対角項にもつブロック対角行列で表わすことが出来る。この時最初の 3×3 行列の要素は平均構造の $\mathbf{R}$ の行列要素に一致し、 $n \times n$ 行列は3次元空間のベクトル $\mathbf{k}^1, \dots, \mathbf{k}^n$ の変換行列に一致する。(ベクトル $\mathbf{k}^1, \dots, \mathbf{k}^n$ が平均構造のBrillouin zone (B.Z.)の境界に位置するときは a, b , あるいは c を整数倍することによってB.Z.の内部に持って来る操作が必要である。(g)で述べる。)また $3+n$ 次元空間の並進ベクトル $\tau, \mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{3+n}$ 成分 $\tau_1, \dots, \tau_{3+n}$ のうち τ_1, τ_2, τ_3 は平均構造空間群の対応する要素のそれに一致する。残りの $\tau_4, \dots, \tau_{3+n}$ は消滅則を満たすように決定する。多次元空間のらせん軸や映進面による消滅則がみつかったならば、それ等を群の生成要素にとって積を計算することにより、他の全ての要素を求めることが出来る。このようにして多次元空間群の要素 $(\mathbf{R}|\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{3+n})$ を求めることが出来る。

(e) 超構造への応用

上に述べた方法は不整合構造だけでなく、超構造へも応用出来、この方法が有効な場合がある。一つは超構造に超過消滅則が見出され、これが多次元空間群の消滅則で説明される場合あるいは高次の高調波が弱く高次の衛星反射が出ない場合である。この場合には多次元的記述によってパラメータ数を減らすことが出来る。もう一つはパラメータが特定の衛星反射にのみ寄与し、パラメータが構造因子にはば線型的に依存している場合である。前者は長周期合金にみられ¹¹⁾、後者はSiC等のポリタイプにみられる¹²⁾。超構造では構造因子の

式が変わってくる。これは(2)で表わされる多次元空間の逆格子を3次元空間に投影した時、3次元空間上の反射と多次元空間の逆格子点が1対1対応しないためである。たとえば1次元変調構造で $\mathbf{k}$ が $\mathbf{c}^*/M$ (M は整数)であるとする。この時 $\mathbf{h} = \nearrow$

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{\mu, (\mathbf{R}|\tau)} \frac{P_{\mu}}{M} \sum_{\nu=1}^M f^{\mu}(\mathbf{h}) P_{\mu} \exp \left\{ - \sum_{i,j=1}^{3+n} h_i [\mathbf{R} \mathbf{B}^{\mu} \tilde{\mathbf{R}}]_{ij} h_j + 2\pi i \sum_{j=1}^{3+n} (h_j [\mathbf{R} \mathbf{x}^{\mu}]_j + h_j \tau_j) \right\} \dots (14)$$

ここで $\sum_{\nu=1}^M$ は $\bar{x}_4^{\mu}$ の離散的な値 $k_3 \bar{x}_3^{\mu} + \nu/M$ での和を表わす。長周期合金の場合は(10)–(12)で求められる変調関数のフーリエ係数をパラメータにとって(14)を用いて解析を行うことが出来る。この方法の利点は多次元の空間群が3次元空間より高対称である場合は、このことによってパラメータ数を減少させることが出来ること、また高次の衛星反射が弱く観測されない場合には観測された反射のみを用いて、これ等の反射に大きく寄与するパラメータのみを精密化することが出来ることである。これは構造因子の式からわかるように n 次のフーリエ係数は n 次の反射に主に寄与することによる。(これには変位はあまり大きくないことが必要であるが、多くの変調構造はこれを満たしている。)合金の超構造にはしばしば高次の衛星反射が観測されないものがあり、特に2次元長周期構造ではこの方法は大きな労力の節約となる。(8.2.2参照。)SiCポリタイプについてはさらに工夫が必要であり次に述べる。

(f) SiCポリタイプへの応用

SiC(あるいはZnS)は六方晶系に属し、 $\mathbf{c}$ 面内

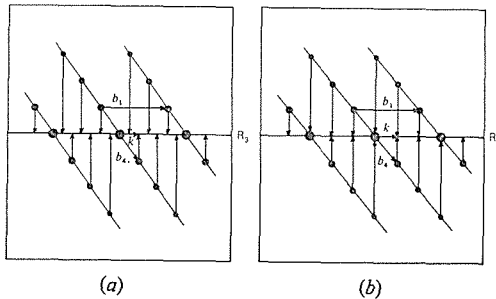


図16 4次元空間の逆格子点の3次元空間上への投影。不整合構造(a)では4次元逆格子点と3次元空間上の反射は1対1対応があるが整合構造(b)では無限個の4次元空間逆格子点が3次元空間へ投影するとき重なる。

$h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^* + h_4 \mathbf{k}$ より $h_1, h_2, h_3 \pm n, h_4 \mp Mn$ が同じ位置に重なる。(n は任意の整数、図16参照) $\mathbf{h}$ の反射に対する構造因子はこれ等の全ての反射の和で表わされ次式で与えられる¹⁰⁾。✓

で $A(0, 0, z), B(1/3, 2/3, z), C(2/3, 1/3, z)$ 席のいずれかをSi原子が占める構造をとる。 C はSiの上あるいは下に一定の距離をおいて位置する。この構造では構造因子をSiCの一層の構造因子で割ったものは逆空間で周期的になり A, B, C 席のいずれかに点原子を置いた場合の構造因子となる。これを S_h と書く。従ってSiCのポリタイプを決定することは、点原子からなる層の積重なりを決定する問題に帰着する。 A 席の占有率を $\mathbf{c}$ 軸方向に向ってみると1と0の数字の列を得る。ポリタイプの周期が M 層である時、この数字の列は周期 M の占有率の波とみなすことが出来る。同様に B 席、 C 席に対する占有率の波を得る。従ってSiCポリタイプは変位変調を伴わない密度変調構造とみなすことが出来る。この場合基本構造の $\mathbf{c}$ 軸を一層の厚さにとり $\mathbf{k} = \mathbf{c}^*/M$ とすると、 n 次の衛星反射 $h_1 h_2 h_3 \pm n$ の強度は $|P_{\mp n}^A + P_{\mp n}^B \exp$

$\{2\pi i(h_1 + 2h_2)/3\} + P_{\mp n}^C \exp\{-2\pi i(h_1 + 2h_2)/3\}|^2$ に比例し、その位相にはよらない¹⁰⁾。(ここで P_n は占有率 P の n 次のフーリエ係数。)従って同一の強度を与える無限の P_n^A, P_n^B, P_n^C の組が得られる。しかしこれ等のほとんどは物理的に不合理な解を与える。すなわち、占有率がある所で1を超えるか負の値になる。このことに着目し、物理的な状態に対応する解を得るためにここでは F_{h0}, F_{hc} の代りに S_{h0}, S_{hc} を用いた重み付 R 因子の2乗、 $R_{W'}^2$ と罰則関数の2乗、 $PF^2 = \sum_{\mu=A,B,C} \sum_{\nu=1}^M \{r(\bar{x}_4^{\mu})^2\}/M$ を最小二乗法で最小にする方法をとった¹³⁾。ここで $r(\bar{x}_4^{\mu})$ は $P^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu}) > 1$ では $1 - P^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu})$, $P^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu}) < 0$ では $P^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu})$, その他は0である。この方法を21HSiC, 66RZnS, 66RSiCに用いた結果、SiCあるいはZnSのポリタイプを自動的に決定出来ることを確認した。

(g) まとめ

ここでは1次元変調構造 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}^{14)}$ と3次元変調構造 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}^{12)}$ に上に述べた方法を適用した場合を例示し、解析法のまとめとする。

Fe_{1-x}S は基本構造として NiAs 型構造をとり Fe の席は統計的に空孔で占められることが知られている。平均構造の空間群は $Pna2_1$, $a=5.976$, $b=3.446$, $c=5.774\text{\AA}$ である。この時(1)式で $\mathbf{k}=(\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/2+k_3\mathbf{c}^*$ となり k_3 は化学組成によって連続的に変化する。用いた結晶では $k_3=1/5.54$ である。このままでは $\mathbf{k}$ は B. Z. の境界に来るので $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 軸をそれぞれ2倍にとり $a=11.952$, $b=6.892$ とする。この場合は $\mathbf{k}=k_3\mathbf{c}^*$ となり B. Z. の内部にくる。消滅則はこの時一般の反射 $h_1h_2h_3h_4$ に対して $h_1+h_2=2n$, $h_2+h_4=2n$, $h_1+h_4=2n$, $0h_2h_3h_4$ に対して $h_2+2h_3+h_4=4n$, $h_10h_3h_4$ に対して $h_1+h_4=4n$, $00h_3h_4$ に対して $h_3=2n$ を得る。

(図24参照)空間群 $Pna2_1$ は $(\sigma_x|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\sigma_y|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ から生成される4個の要素(格子並進操作を除いて)からなっている。 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ を2倍した時これらは $(\sigma_x|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(\sigma_y|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ となる。その他 $(E|\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(E|0, \frac{1}{2}, 0)$, $(E|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ も格子並進操作とならない。これ等に対応して4次元空間群は $(\sigma_x|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \tau_4)$, $(\sigma_y|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0, \tau_4)$, $(E|\frac{1}{2}, 0, 0, \tau_4)$, $(E|0, \frac{1}{2}, 0, \tau_4)$ から生成される。ここで τ_4 は消滅則から決まる。まず一般の反射に対する消滅則から $(E|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)$, $(E|0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(E|\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2})$ を得る。一方, $0h_2h_3h_4$ に対する消滅則から $(\sigma_x|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $h_10h_2h_3$ に対する消滅則から $(\sigma_y|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$, $00h_3h_4$ に対する消滅則から $(C_{2z}|0, 0, \frac{1}{2}, 0)$ が得られる。これ等から得られる16個の要素(格子並進操作をのぞいて)からなる空間群を考えることが出来る。この空間群は de Wolff 等の記号に従って $W_{qq1}^{Pna2_1}$ と書かれる¹⁵⁾。(W は Bravais 格子を, $Pna2_1$ は平均構造の空間群を, $q, q, 1$ は $n, a, 2_1$ に伴なわれる τ_4 を表わしてい

る。)空間群の対称要素の回転行列は次のようになる。 $(\sigma_x|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ の場合 σ_x は3次元座標 x, y, z を $-x, y, z$ に波数ベクトル $\mathbf{k}$ を $\mathbf{k}$ に変換するので, $R_{11}=-1, R_{22}=1, R_{33}=1, R_{44}=1$ その他の行列要素は0となる。他の対称操作に対する行列要素も同様にして求まる。基本構造では Fe は $0, 0, 0$, S は $-1/6, 0, -1/4$ に位置し, これ等は平均構造の空間群の一般同価点である。この場合変調波に対する制限はない。従って Fe および S の x_1, x_2, x_3 座標に対する全てのフーリエ係数および Fe の占有率 P に対する全てのフーリエ係数をパラメータにとって解析を行う。4次の衛星反射までが観測されるので4次のフーリエ係数までを用いる。構造因子は

$$F_{\mathbf{h}'} = \sum_{\mu, (\mathbf{R}|\tau)} \int_0^1 d\bar{x}_4^\mu f(\mathbf{h}) P^\mu \exp\{-Bh^2/4 + 2\pi i \sum_{j=1}^4 [h_j(\mathbf{R}\mathbf{x}^\mu)_j + h_j\tau_j]\} \quad \dots(15)$$

で与えられる。 μ に対する和は Fe, S 原子について, $(\mathbf{R}|\tau)$ の和は上述の16個の対称操作に対してとる。(等方性温度因子を用いた。)一般に Bravais 格子の型による消滅則で消える反射に対する構造因子は計算しないので, その時は $(\mathbf{R}|\tau)$ に対する和は $(E|0, 0, 0, 0)$, $(\sigma_x|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $(\sigma_y|\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$, $(C_{2z}|0, 0, \frac{1}{2}, 0)$ に対してとればよい。これはこれ等と $(E|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)$ 等の積で得られる対称操作についての和は観測される反射に対して同じ構造因子を与えるためである。(このことは一般の複合格子に対して成立つ。)適当な初期値を各パラメータに与え(15)を用いて重み付 R 因子の2乗を最小にすることによって構造を決定する。(結果については 8.2.2 参照。)

次に3次元変調構造をもつ Fe_{1-x}O について述べる。この基本構造は $a=4.30\text{\AA}$ の NaCl 型構造をもち Fe の空孔が存在することが知られており, $\mathbf{h}=h_1\mathbf{a}^*+h_2\mathbf{b}^*+h_3\mathbf{c}^*+h_4\mathbf{k}^1+h_5\mathbf{k}^2+h_6\mathbf{k}^3$ ($\mathbf{k}^1=0.398\mathbf{a}^*$, $\mathbf{k}^2=0.398\mathbf{b}^*$, $\mathbf{k}^3=0.398\mathbf{c}^*$) に反射が観測される。(図28参照。)消滅則は一般の反射 $h_1h_2h_3h_4h_5h_6$ に対して $h_1+h_2=2n$, $h_2+h_3=2n$, $h_3+h_1=2n$ である Fe および O は 000 および $1/200$ を占めるが Fe は一部四面体位置 $1/4, 1/4, 1/4$ をも占

める. この場合平均構造の空間群は $Fm\bar{3}m$ あるいは $F\bar{4}3m$ が考えられる. $F\bar{4}3m$ では四面体位置 $1/4, 1/4, 1/4$ と $3/4, 3/4, 3/4$ があるが, これ等は $Fm\bar{3}m$ では等価である. 平均構造の解析結果はどちらもほぼ同じ R 値を示し, 両方の場合を考えて変調構造を解析するのが望ましいが, 以下では簡単のため $Fm\bar{3}m$ を仮定した場合について述べる. この時パラメータは八面体位置と四面体位置の Fe の占有率の比および温度因子のみである. これを最小二乗法で決定して平均構造を得る. 多次元の空間群は平均構造の空間群 $Fm\bar{3}m$ と消滅則

 表2 点群 $m\bar{3}m$ の回転操作に対する記号

E	xyz	I	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	C_{4x}^+	$x\bar{z}y$	S_{4x}^-	$\bar{x}zy$
C_{2x}	$x\bar{y}\bar{z}$	σ_x	$\bar{x}yz$	C_{4y}^+	$zy\bar{x}$	S_{4y}^-	$\bar{z}yx$
C_{2y}	$\bar{x}yz$	σ_y	$x\bar{y}z$	C_{4z}^+	$\bar{y}xz$	S_{4z}^-	$y\bar{x}\bar{z}$
C_{2z}	$\bar{x}\bar{y}z$	σ_z	xyz	C_{4x}^-	xzy	S_{4x}^+	$z\bar{y}\bar{x}$
C_{31}^+	zxy	S_{61}^-	$\bar{z}\bar{y}\bar{x}$	C_{4y}^-	$\bar{z}yx$	S_{4y}^+	$z\bar{y}\bar{x}$
C_{32}^+	$\bar{z}xy$	S_{62}^-	$z\bar{x}y$	C_{4z}^-	$y\bar{x}z$	S_{4z}^+	$\bar{y}x\bar{z}$
C_{33}^+	$\bar{z}\bar{x}y$	S_{63}^-	zxy	C_{2a}	$yx\bar{z}$	σ_{da}	$\bar{y}\bar{x}z$
C_{34}^+	$z\bar{x}y$	S_{64}^-	$\bar{z}xy$	C_{2b}	$\bar{y}x\bar{z}$	σ_{db}	yxz
C_{31}^-	yzx	S_{61}^+	$\bar{y}\bar{z}\bar{x}$	C_{2c}	$z\bar{y}x$	σ_{dc}	$\bar{z}y\bar{x}$
C_{32}^-	$y\bar{z}\bar{x}$	S_{62}^+	$\bar{y}zx$	C_{2d}	$\bar{x}zy$	σ_{dd}	$x\bar{z}\bar{y}$
C_{33}^-	$\bar{y}z\bar{x}$	S_{63}^+	$y\bar{z}x$	C_{2e}	$\bar{z}\bar{y}\bar{x}$	σ_{de}	zyx
C_{34}^-	$\bar{y}\bar{z}x$	S_{64}^+	$yz\bar{x}$	C_{2f}	$\bar{x}\bar{z}\bar{y}$	σ_{df}	xzy

回転操作の次の記号はベクトル x, y, z からこの操作によって変換されたベクトルを示す.

から求められる. $Fm\bar{3}m$ の点群は表2に示す48個の要素からなり 3×3 行列で表わされる. これが6次元空間群の回転操作を表わす 6×6 行列の最初の対角項となる. ベクトル $\mathbf{k}^1, \mathbf{k}^2, \mathbf{k}^3$ の変換行列は今の場合 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ の変換行列に一致する. 従って残りの 3×3 対角行列は最初の 3×3 行列に一致する. 並進成分 τ_1, τ_2, τ_3 は $Fm\bar{3}m$ のそれに一致するが, τ_4, τ_5, τ_6 は消滅則から決定される. 前述の一般の反射に対する消滅則は並進操作 $(E|1/2\ 1/2\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(E|1/2\ 0\ 1/2\ 0\ 0\ 0)$, $(E|0\ 1/2\ 1/2\ 0\ 0\ 0)$ によって説明出来る. (これは Bravais 格子が複合格子であることを示している.) らせん軸あるいは鏡映面に由来する消滅則は観測されていないので空間群の要素は上述の並進操作と48個の回転操作から生成される. この空間群の記号は $P_{Fm\bar{3}m}^{Fm\bar{3}m}$ と書かれる. この構造では全ての原子は特殊位置を占めるので変調関数の形は制限を受ける. 八面体 Fe 位置の変調関数は $(C_{2x}|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{2z}|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(\sigma_{da}|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{31}^+|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(I|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$ で生成される位数48の点群で不変でなければならず, O位置は $(C_{2x}|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{2z}|1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(\sigma_{da}|1/2-1/2\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{31}^+|1/2-1/2\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(I|1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$ で生成される位数48の点群で不変でなければならない. このことから(11), (13)より表3に示すフーリエ係数がパラメータとなる. 四面体位置は対称性が低く $(C_{2x}|0\ 1/2\ 1/2\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{2z}|1/2\ 1/2\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(\sigma_{ab}|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$, $(C_{31}^+|0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0)$ の生

表3 ウスタイトの八面体位置のFeおよびOに対するフーリエ項

変 位	係 数	フ ェ リ エ 項
(1)	$Imu_{1(100)}$	$s(1, 0, 0)\mathbf{a}_1 + s(0, 1, 0)\mathbf{a}_2 + s(0, 0, 1)\mathbf{a}_3$
(2)	$Imu_{1(110)}$	$[s(1, 1, 0) + s(1, 0, 1) + s(1, -1, 0) + s(1, 0, -1)]\mathbf{a}_1$ $+ [s(0, 1, 1) + s(1, 1, 0) + s(0, 1, -1) + s(-1, 1, 0)]\mathbf{a}_2$ $+ [s(1, 0, 1) + s(0, 1, 1) + s(-1, 0, 1) + s(0, -1, 1)]\mathbf{a}_3$
等方的温度因子と占有率		
	係 数	フ ェ リ エ 項
(1)	$ReB_{(000)}, ReP_{(000)}$	$c(0, 0, 0)$
(2)	$ReB_{(100)}, ReP_{(100)}$	$c(1, 0, 0) + c(0, 1, 0) + c(0, 0, 1)$
(3)	$ReB_{(110)}, ReP_{(110)}$	$c(1, 1, 0) + c(0, 1, 1) + c(1, 0, 1)$ $+ c(1, -1, 0) + c(0, 1, -1) + c(-1, 0, 1)$

$c(1, 2, 3)$, $s(1, -2, 3)$ 等は $\cos 2\pi(\bar{x}_4^\mu + 2\bar{x}_5^\mu + 3\bar{x}_6^\mu)$, $\sin 2\pi(\bar{x}_4^\mu - 2\bar{x}_5^\mu + 3\bar{x}_6^\mu)$ 等を表わす. 可能なフーリエ項は Fe, O とともに同じである.

成する位数24の群で不変である。これより表3の係数の他に表4に示すフーリエ係数がパラメータとなる。(ここで等方的温度因子は占有率と同じ

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{\mu, (\mathbf{R}|\tau)} p^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_4^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_5^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_6^{\mu} f^{\mu}(\mathbf{h}) P^{\mu} \exp\{-B^{\mu} h^2/4 + 2\pi i \sum_{j=1}^6 [h_j(\mathbf{R}\mathbf{x}^{\mu})_j + h_j \pi_j]\} \dots (16)$$

表4 ウスタイトの四面体位置に対する余分なフーリエ項

変 位	
係 数	フーリエ項
(1) $\text{Reu}_{1(011)}$	$[c(0, 1, 1) - c(0, -1, 1)]\mathbf{a}_1$ $+ [c(1, 0, 1) - c(-1, 0, 1)]\mathbf{a}_2$ $+ [c(1, 1, 0) - c(1, -1, 0)]\mathbf{a}_3$

この位置に対して可能なフーリエ項は表3の項以外に上に示した項がある。

で与えられる。 μ の和は非対称単位置中の八面体位置のFe, Oおよび四面体位置のFeについてとる。非対称単位中に八面体位置は1個四面体位置は2個でそれ等は対称心で結ばれている。従って $(\mathbf{R}|\tau)$ の和は $(E|000000)$ と $(I|000000)$ に対してとり、八面体位置の多重度は $1/2$ とする。上に述べた変調関数および θ を用いて最小二乗法を行う。

8.2.2 変調構造

前節に述べた解析法を適用して、1次元変調構造をもつチオ尿素 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{16)}$ 磁硫鉄鉱 $[\text{Fe}_{1-x}\text{S}]^{14)}$, $\text{CuAu}^{11)}$ を解析した。2次元変調構造では $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$, $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$, 3次元変調構造では $\text{Fe}_{1-x}\text{O}^{12)}$, TaS_2 の解析を行った。またポリタイプを密度変調構造とみなして21 HSiC , 66 $\text{RZnS}^{13)}$ および66 $\text{RSiC}^{17)}$ の解析を行った。 $(\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12})$ については2.6.3参照。

(a) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

チオ尿素は液体窒素温度から室温までの間に5つの相をもっており、これ等は低温側よりI, II, III, IV, V相と呼ばれる。I, V相は通常の構造で空間群 $Pb2_1m$ と $Pbnm$ をもっている。一方II, III, IV相は不整合相でII, IV相は反強誘電性, III相は強誘電性を示す。チオ尿素は逐次相転移によって不整合相が現われる誘電体として、早くから注目されていた。IV相は塩崎によって調和近似でX線構造解析がなされていたが¹⁸⁾, 解析法

に変換されることを用いた)。表のフーリエ項の線型結合が変調関数を与える。構造因子は

の発展によって非調和項を含む解析が可能になったため、この構造の精密化を行った。反射データは塩崎のものを用いた。回析図型は図17に示すように典型的な横波による変位変調構造の様子を呈している。基本構造はV相の構造で図18に示すように単位胞中に4つの $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ を含む。IV相(-86°C)では $\mathbf{k}=0.12\mathbf{c}^*$ をもつ変位変調構造をとる。X線のデータでは消滅則は $h_10h_3h_4$ に対して $h_1+h_3+h_4=2n$, $0h_2h_3h_4$ に対して $h_2=2n$ であ

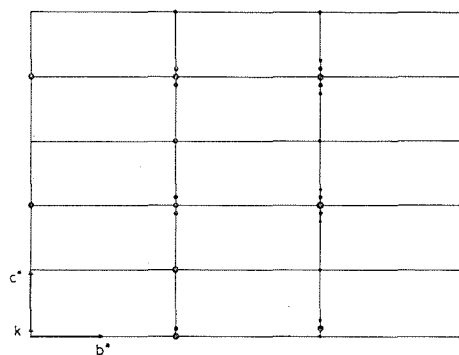


図17 チオ尿素の -87°C での回析図型の模式図

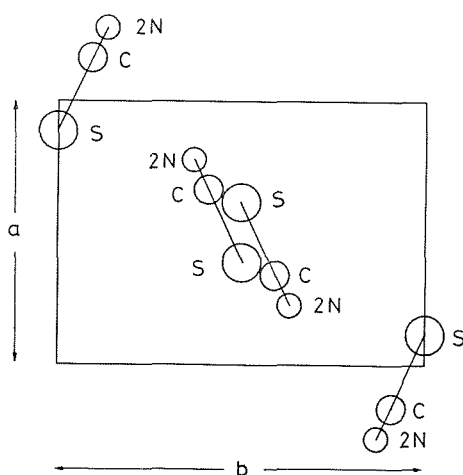
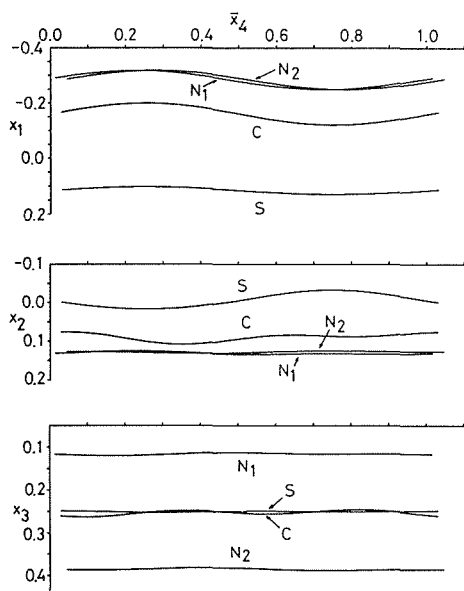


図18 チオ尿素V相の窒素, 炭素, イオウの原子位置. 2つの同じx, y座標をもった窒素原子を2Nで示す

表5 チオ尿素の基本相(V相)の格子定数と位置パラメータ

	$a = 5.52 \text{ \AA}$	$b = 7.655 \text{ \AA}$	$c = 8.537 \text{ \AA}$
	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$
S	0.1148	-0.0007	0.25
C	-0.1635	0.0906	0.25
N ₁	-0.2773	0.1307	0.1171
N ₂	-0.2773	0.1307	0.3829


 図19 4次元空間の原子位置の x_1x_4 , x_2x_4 , x_3x_4 面への投影. 実線は $\bar{x}_4$ の関数としての x_1 , x_2 , x_3 座標, これ等は原子変位による変調波を表わしている.

る. しかし前者は中性子回析では破れている. 平均構造の空間群は一般に基本構造の空間群の部分群であるので, 基本構造の空間群より4次元空間群を推測した. $Pbnm$ は $(\sigma_x | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\sigma_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(I | 0 0 0)$ より生成される. 消滅則はこれ等に対応する操作 $(\sigma_x | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 0)$, $(\sigma_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ より導かれる. また反強誘電性を示すことから $(I | 0 0 0)$ がある. この時4次元空間群は P_{1s1}^{Pbnm} となる. 一方中性子回析は $(\sigma_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ が存在しないことを暗示している¹⁹⁾. この時空間群は $P_{11}^{P2/b}$ となる. 後者を仮定して解析を行った. 基本構造のパラメータを表5に示す. 変調波は図19のようになり, 炭素原子の x_2 座標に2次の高調波成分が明らかに見られる. 群論的考察からIV相は $\mathbf{k} = \zeta \mathbf{c}^*$ ($0 < \zeta < \frac{1}{2}$) の τ_4 モードのソフトフォノンの凍結によって考えられていたが, この時空間群は P_{1s1}^{Pbnm} となる. $(\sigma_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ がなくなるのはソフトフォノンの2次高調波が同時に凍結することによって説明出来る. 以上の結果よりチオ尿素のIV相の安定化にはソフトフォノンの2次高調波の凍結が関与していることが明らかとなった.

(b) CuAu

Cu-Au 合金のII相は組成により $\mathbf{k} = k_2 \mathbf{b}^*$ をもつ不整合構造をとるが, 超構造の解析に多次元的記述が有効な場合があることを示すために特に $k_2 = 0.1$ の Cu50% Au 合金を4次元空間群に基づいて解析し, 通常の方法²⁰⁾と比較した. データは岡村等によるものを用いた²⁰⁾. これは図20に示す理想構造をとる反位相分域構造であるが, CuとAuの完全な無秩序構造を基本構造と考えれば密度変調構造とみなされる. この基本構造は $Fmmm$, $a = 3.956$, $b = 3.972$, $c = 3.976 \text{ \AA}$ をもつ. 回折図型(図21)より消滅則として $h_1 h_2 h_3 h_4$ に対して $h_1 + h_2 = 2n$, $h_1 + h_3 + h_4 = 2n$, $h_2 + h_3 + h_4 = 2n$ を得る. 平均構造の空間群は消滅則および基本構造より $Fmmm$ あるいは $Fmm2$ であるが, 前者を仮定して解析した. 原子はこの空間群の特殊点 $4a$ にある. 可能な変調波は y 方向への変位 u_2 の

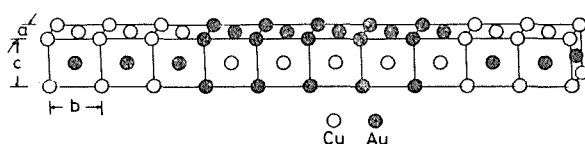


図20 CuAu II の理想的反位相分域構造.

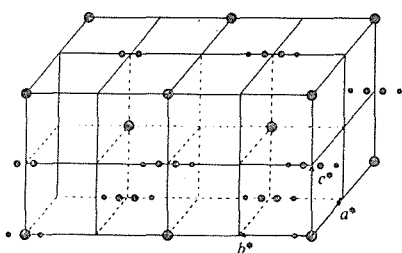


図21 CuAu II の回折図型の模式図。

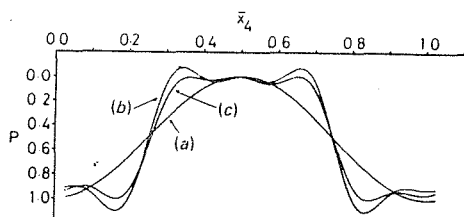
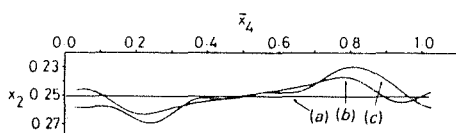
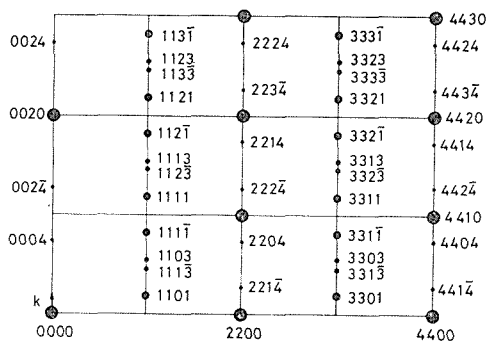


図22 Cuの占有率に対する変調関数。(a)初期値 (b)最終値, (c)岡村, 岩崎, 小川の結果。

図23 x_2 座標に対する変調関数, (a)初期値, (b)最終値, (c)岡村, 岩崎, 小川の結果。図24 NC型磁硫鉄鉱の回折図型の模式図, 図中の数字は指数 $h_1h_2h_3h_4$ を示す。

sine 波と等方的温度因子 B および占有率 P に対する cosine 波である。一方通常の 3 次元空間群に基づいた解析ではおのおのに対して sine 波および cosine 波ともに許し, 消滅則を完全には説明出来ない。得られた変調波を図22, 23 に示す。パラメータ数が約半分であるにもかかわらず通常の

解析とほぼ同じ結果が得られておりこの方法の有効性を示している。

(c) 磁硫鉄鉱[Fe_{1-x}S]

磁硫鉄鉱は Fe₉S₁₀ と Fe₁₁S₁₂ の間の組成範囲で不整合構造をとることが知られている。この基本構造は NiAs 型で Fe の席は統計的に空孔で占められる。温度と組成の変化によって波数ベクトル $\mathbf{k} = k_3\mathbf{c}^*$ は $k_3 = 1/3$ から $k_3 = 1/6$ までを連続的にとる。解析には Fe₁₀S₁₁ ($k_3 = 1/5.54$) を用いた。データは床次, 西口によるものである。 $k = 1/6$ の Fe₁₁S₁₂ は通常の方法で解析されており²¹⁾, Fe の空孔が整列することによって超構造を示すことが知られていた。ここでは 4 次元の空間群に基づいた解析ではあらゆる k_3 をもつ不整合構造が同一の空間群をもち, 3 次元空間群より常に対称性が高いことおよび, 3 次元空間群は k_3 によって対称性が不連続に変化することを示すとともに, 4 次元空間群に基づいて構造の精密化を行った。図24に回折図型を示す。平均構造の空間群は $Pna2_1$, $a = 5.976$, $b = 3.446$, $c = 5.744\text{\AA}$ である。この時 $\mathbf{k} = (\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)/2 + k_3\mathbf{c}^*$ となり $\mathbf{k}$ が B. Z. 境界にある。この場合 4 次元空間群の回転行列は既約型 ($R_{i4} = R_{4i} = 0$, $i = 1, 2, 3$) にならない。このため 8.2.1 で述べたことが一部成り立たなくなるので, $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 軸を 2 倍にとり, $\mathbf{k} = k_3\mathbf{c}^*$ にする。消滅則は $h_1h_2h_3h_4$ に対して $h_1 + h_2 = 2n$, $h_2 + h_4 = 2n$, $h_1 + h_4 = 2n$, $0h_2h_3h_4$ に対して $h_2 + 2h_3 + h_4 = 4n$, $h_10h_3h_4$ に対して $h_1 + h_4 = 4n$, $00h_3h_4$ に対して $h_3 = 2n$ である。これより空間群 $W^{Pna2_1}_{qq1}$ を得る。

Fe および S はこの空間群の一般同価点に位置し, 非対称単位の 4 個の Fe, S の席のうち一つが独立である。これ等に対する変調関数を図25 に示す。Fe の占有率に対する変調関数より, Fe の空孔は狭い範囲で存在していることがわかる。S は主に $\mathbf{c}$ 軸方向にのみ変位し, Fe は空孔の近くを除いては主に $\mathbf{a}-\mathbf{b}$ 面内で変位している。3 次元空間の Fe の分布を図26 (5.5c) に示す。5c および 6c の図は解析結果より予想される $k_3 = 1/5$, $k_3 = 1/6$ の場合の図である。6c は小藤等²¹⁾ の結果と一致しており, 不整合相は互いに類似の構造をとることが明らかとなった。

(d) Au_{2+x}Cd_{1-x}

六方晶系に属する Au_{2+x}Cd_{1-x} 合金は一般に 2

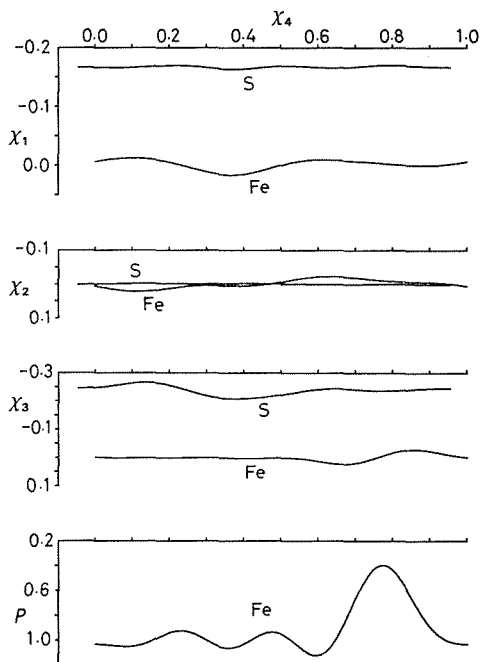
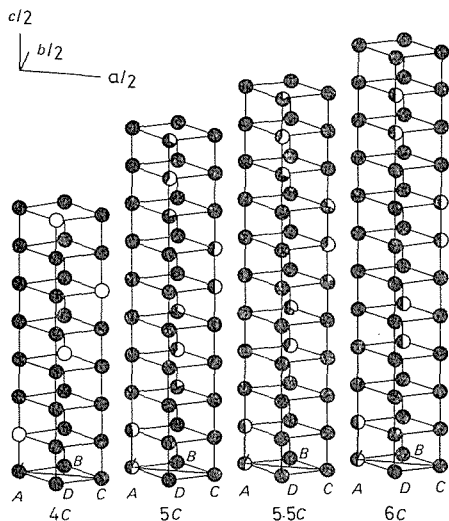

 図25 NC型($N=5.54$)磁硫鉄鉱の変位波および密度波に対する変調関数.


図26 4c, 5c, 5.5c, 6c型磁硫鉄鉱の空孔分布. ぬりつぶした部分はFeの占有率を表わす. (4Cは単斜晶系に属する超構造である.)

次元不整合構造をとり化学組成によって波数ベクトルが変化する. $a=5.838$, $c=4.818\text{\AA}$ にとるとき, $\mathbf{k}^1=(-\mathbf{a}^*+2\mathbf{b}^*)/M$, $\mathbf{k}^2=(-2\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/M$

であり M は7から9まで連続的にとる. $M=7$ および $M=9$ の場合が通常の方法によって解析されている^{22,23}). これ等は5次元空間群に基づいた解析を行うことによって著しく労力がはぶけることおよび3次元空間群は $M=7$ と $M=9$ の場合で異なるのに対し, これ等は同一の5次元空間群に属し, 互いに5次元空間において同型の構造であることを示した. 解析は $\text{Au}_2\text{Cd}(M=7)$ について渡辺等²²) のデータを用いて行った. 平均構造は $a_0=2.919$, $c_0=4.818$, $P6_3/mmc$ をもつ六方最密構造である. この時 $\mathbf{k}^1$, $\mathbf{k}^2$ はB. Z. 境界にくるので変調構造では $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ を2倍にとっている. 消滅則は $h_1 h_2 h_3 h_4 h_5$ に対して $h_1+h_2+h_4+h_5=2n$, $h_1+h_4=2n$, $h_2+h_5=2n$, $0 0 h_3 0 0$ に対して $h_3=2n$ である. (図27参照.) 最初の3つの消滅則は並進操作 $(E | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(E | \frac{1}{2} 0 0 \frac{1}{2} 0)$, $(E | 0 \frac{1}{2} 0 0 \frac{1}{2})$ で説明される. 最後は $\mathbf{c}$ 軸に平行ならせん軸によるものである. この消滅則を満たす空間群として $(S_3^- | 0 0$

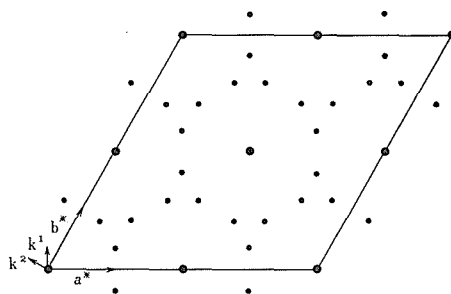

 図27 $\text{Au}_{2+x}\text{Cd}_{1-x}$ の回折図型.

 表6 点群 $6/mmm$ の回転操作に対する記号

E x, y, z	$C'_{23} \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	$S_6^+ x-y, x, \bar{z}$
C_6^+ $x-y, x, z$	$C'_{21} x-y, \bar{y}, \bar{z}$	$S_3^+ \bar{y}, x-y, \bar{z}$
C_3^+ $\bar{y}, x-y, z$	$C'_{22} \bar{x}, -x+y, \bar{z}$	$\sigma_{d1} x-y, \bar{y}, z$
C_2 $\bar{x}, \bar{y}, z$	$C'_{23} y, x, \bar{z}$	$\sigma_{d2} \bar{x}, -x+y, z$
C_3^- $-x+y, \bar{x}, z$	I $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$\sigma_{d3} y, x, z$
C_6^- $y, -x+y, \bar{z}$	$S_3^- -x+y, \bar{x}, \bar{z}$	$\sigma_{v1} -x+y, y, z$
C'_{21} $-x+y, y, \bar{z}$	$S_6^- y, -x+y, \bar{z}$	$\sigma_{v2} x, x-y, z$
C'_{22} $x, x-y, \bar{z}$	σ_h $x, y, \bar{z}$	$\sigma_{v3} \bar{y}, \bar{x}, z$

回転操作の次の記号はベクトル x, y, z からこの操作によって変換されるベクトルを示す.

表7 Au/Cd原子に対する変調関数

$$\begin{aligned}
 u(\bar{x}_4, \bar{x}_5) &= U_1 \{a[-\sin \bar{x}_5 + \sin(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)] + b[\sin \bar{x}_4 + \sin(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)]\} \\
 &\quad + U_2 \{a[2\cos \bar{x}_4 - \cos \bar{x}_5 - \cos(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)] + b[\cos \bar{x}_4 \\
 &\quad - 2\cos \bar{x}_5 + \cos(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)]\} \\
 P(\bar{x}_4, \bar{x}_5) &= P_0 + P_1 \{\cos \bar{x}_4 + \cos \bar{x}_5 + \cos(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)\} \\
 B(\bar{x}_4, \bar{x}_5) &= B_0 + B_1 \{\cos \bar{x}_4 + \cos \bar{x}_5 + \cos(\bar{x}_4 - \bar{x}_5)\}
 \end{aligned}$$
表8 Au/Cdの位置($\times 10^4$), 温度($\times 10^2$), 占有($\times 10^2$)パラメータ (占有率はAuに対するもの.)

	U_1	U_2	B_0	B_1	P_0	P_1
(a)	16(6)	-3(4)	118(9)	29(7)	67	-22(4)
(b)	16	-2	141	63	67	-28
(c)					70	-31

(a)最終結果. (b)渡辺, 岩崎の結果. (c)平林等の結果($9a_0$ 構造)

$$\frac{1}{2} \ 0 \ 0), (\sigma_{13} | 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0), (I | 0 \ 0 \ 0 \ 0$$

0) で生成される空間群 $T_{P6_1mm}^{P63/mmc}$ を仮定した.

(回転操作の記号については表6参照。)ここで T は前述の並進操作をもつ Bravais 格子を示す. 全ての Au/Cd 原子は平均構造の特殊点にあり, 非対称単位に1個の独立な原子をもつ. これに対する変調関数を表7に示す. 精密化の結果は表8に渡辺等および平林等 ($M=9$) の結果とともに示す. この解析法は通常の解析法に比べ必要なパラメータ数が約 $1/3$ である. これは CuAu の例とともに超構造の解析に多次元的記述が有効であることを示すものである.

(c) Fe_{1-x}O

基本構造として $a = 4.30\text{\AA}$ の NaCl 型構造をもつ Fe_{1-x}O は3次元変調構造をもつことが知られている. この構造は通常の方法による構造解析および電子顕微鏡による観察等が行われており, Fe の空孔の整列により変調構造が出現することが知られていた. しかし3次元変調構造の6次元空間群に基づいた解析はまだ行われた例がなかった. そのため6次元空間群を用いた初めての解析として, その解析法の研究を行いつつ解析を行った. その結果前節で述べた高次元変調構造の特殊点における可能な変調関数を求める一般的な方法を見いだすとともに平均構造の空間群と消滅則から可能な空間群を見いだす方法を与えた. この構造のX線構造解析は Koch 等によって行われていた²⁴⁾. 彼等は波数ベクトル $\mathbf{k}^1 = 0.398\mathbf{a}^*$, $\mathbf{k}^2$

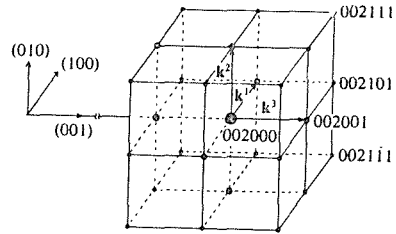


図28 ウスタイトの002000基本反射の周りの衛星反射.

$= 0.398\mathbf{b}^*$, $\mathbf{k}^3 = 0.398\mathbf{c}^*$ を超格子モデルを用いるため, $\mathbf{k}^1 = \mathbf{a}^*/3$, $\mathbf{k}^2 = \mathbf{b}^*/3$, $\mathbf{k}^3 = \mathbf{c}^*/3$ で近似して解析した(図28参照). 6次元空間群に基づいた解析では Koch 等のデータ (Fe_{1-x}O , $x = 0.098$) を用いた. 前節で述べたように可能な空間群として P_{Fm3m}^{Fm3m} と P_{F43m}^{F43m} があり, Fe は八面体位置 $0 \ 0 \ 0$ と四面体位置 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$, $3/4 \ 3/4 \ 3/4$ を部分的に占め O は $1/2 \ 0 \ 0$ を占める. 前者の空間群では2つの四面体位置は等価である. これ等の特殊点に対して可能な変調波を表3,4に示す. 前節で述べた方法で P_{Fm3m}^{Fm3m} に属するモデルを精密化した結果 $R = 0.111$ を得たが, Fe の占有率 P は原点近くで大きく負になった. $1 > P > 0$ を満たす P を求めるため, ポリタイプの解析に用いた手法を応用した¹³⁾. 罰則関数の二乗として

$$\frac{4}{3} \sum_{\mu=1}^3 \int_0^1 d\bar{x}_4^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_5^{\mu} \int_0^1 d\bar{x}_6^{\mu} \{g^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu}, \bar{x}_5^{\mu}, \bar{x}_6^{\mu})\}^2 \quad \dots(17)$$

をとった. ($\mu=1, 2, 3$ は2つのFe席とO席を表わす.)ここで $g^\mu(\bar{x}_4^\mu, \bar{x}_5^\mu, \bar{x}_6^\mu)$ は $P^\mu(\bar{x}_4^\mu, \bar{x}_5^\mu, \bar{x}_6^\mu) < 0$ で $P^\mu(\bar{x}_4^\mu, \bar{x}_5^\mu, \bar{x}_6^\mu) > 1$ で $1 - P^\mu(\bar{x}_4^\mu, \bar{x}_5^\mu, \bar{x}_6^\mu)$ その他は0をとる関数である. これによって $1.04 > P > -0.03$ で $R=0.110$ を得た. より対称性の低い P_{P43m}^{F43m} をもつモデルは R 値を改善出来なかった. Koch等の結果と比較するため, 求まったフーリエ係数を用いて計算した $\mathbf{k}^1=\mathbf{a}^*/3$, $\mathbf{k}^2=\mathbf{b}^*/3$, $\mathbf{k}^3=\mathbf{c}^*/3$ の場合の八面体位置のFeの占有状態を図29に示す. 四面体位置のFeは原点の周りの8つの席を0.33の確率で占める. Koch等の結果と違って, Feの空孔は原点の最隣接位置のみならず, 第二隣接位置に及んでおり, また空孔のクラスターは原点に反転中心をもつ. しかし解析結果は統計構造を表わしており, 局所的にはKoch等の主張する原点で連結した4個の四面体クラスターが出来ている可能性もある.

(f) 1T-TaS₂

TaS₂にはいくつかの多型があるが, 最も簡単な基本構造をもつ1Tポリタイプは3つの相をもち, 電荷密度波をもつ構造として知られている²⁵⁾. 高温側よりI, II, III相とすると, I, II相は不整合構造であり, III相は通常の超構造である. II相(室温相)は3次元変調構造をもち準整合相と呼ばれている. この物質は電荷密度波により逐次相転移を示すものとして広く研究されており, II相では理論によってTaの電荷密度波は六角形の分域的構造をとることが予想されていた²⁶⁾. これ

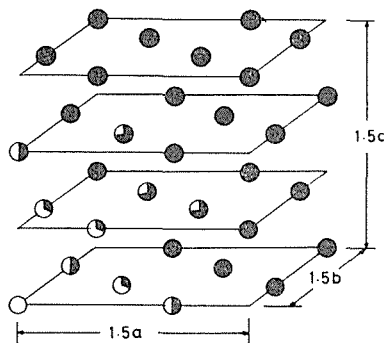


図29 3X-cellモデルでの空孔の分布. ぬりつぶした部分は八面体位置のFeの占有率を示す.

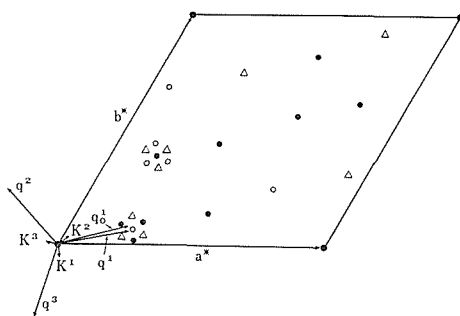


図30 1T-TaS₂の準整合相の回折図型. 大きな丸は基本反射を小さな黒丸は $h_0=0$ 面の衛星反射を, 小さな白丸および三角形は $h_0=1$ および $h_0=-1$ 面の衛星反射を示す. $\mathbf{q}^1$ および $\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^3$ の回りの反射は高次衛星反射である. (その他の高次衛星反射は省略した.)

表9 理想的な分域的構造の変位波の振幅

	$\mathbf{q}$	$\mathbf{q}-\mathbf{K}^1$	$\mathbf{q}+\mathbf{K}^3$
$\mathbf{q}=\mathbf{q}^1$	0.866	0.291	
$\mathbf{q}=\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^3$	0.634	0.293	0.534

最初の欄に基本波の波数ベクトルを, 次に $\sqrt{13}a$ 構造の振幅に相対的な振幅を示す.

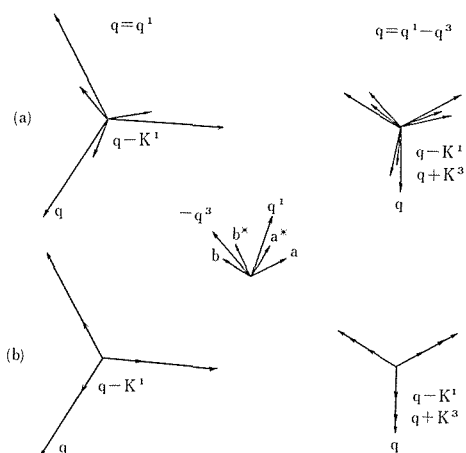


図31 図中の波数ベクトルをもつTaの変位波の相対振幅. (a)解析結果. (b)現象論より予測される理想六角分域構造.

に伴って原子が変位する. この相はBrouwerによって超構造近似でX線構造解析が行われていたが²⁷⁾, これでは1つの分域内の構造しかわからない. 理論の予想を確かめるため, このデータを用

いて6次元空間群に基づいた解析を行い、原子変位を決定した。1T-TaS₂の基本構造は $a=3.365$, $c=5.897\text{\AA}$, $P\bar{3}m1$ をもつCdI₂型の構造をとる。波数ベクトルは $\mathbf{k}^1=0.2446\mathbf{a}^*+0.0684\mathbf{b}^*$, $\mathbf{k}^2=-0.0684\mathbf{a}^*+0.3130\mathbf{b}^*$, $\mathbf{k}^3=\mathbf{c}^*/3$ であり、消滅則は $h_1h_2h_3h_4h_5h_6$ に対して $-h_4+h_5+h_6=3n$ である。これは並進操作 $(E|0\ 0\ 0-1/3\ 1/3\ 1/3)$ で説明される。 $\mathbf{k}^1$, $\mathbf{k}^2$ より基本構造にある鏡面は平均構造では消失する。3回回転軸は残っており可能な空間群は $P\bar{3}_R^3$ か $P\bar{3}_R^3$ である。前者を仮定して解析した。この構造は $\mathbf{q}^1=\mathbf{k}^1$, $\mathbf{q}^2=\mathbf{k}^2-\mathbf{k}^1$, $\mathbf{q}^3=-\mathbf{k}^2$ をもった3つの電荷密度波によって説明されている。回折図型を図30に示す。これ等の基本波に対応する反射の回りにその高調波に対応する反射がみられるが、図では $\mathbf{q}^1$, $\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^3$ の回りにだけ高調波に対応する反射を書いてある。これ等は $\mathbf{K}^1=3(\mathbf{q}^1-\mathbf{q}_0^1)-(\mathbf{q}^2-\mathbf{q}_0^2)$, $\mathbf{K}^2$, $\mathbf{K}^3$ は添字の周期的な置換えで得られるものとするとき、基本反射から $\mathbf{q}^1\pm\mathbf{K}^i$, $\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^3\pm\mathbf{K}^i$ ($i=1, 2, 3$)にある。ここで、 $\mathbf{q}_0^1$, $\mathbf{q}_0^2$, $\mathbf{q}_0^3$ は $\sqrt{13}a$ 構造のベクトルで $\mathbf{q}_0^1=(3\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)/13$, $\mathbf{q}_0^2=(-4\mathbf{a}^*+3\mathbf{b}^*)/13$, $\mathbf{q}_0^3=(\mathbf{a}^*-4\mathbf{b}^*)/13$ である。理論から予想される理想的な六角分域をもつ場合の基本波と高調波の振幅の比

を表9に示す。電荷密度波は縦波の格子振動の凍結を伴なって安定になると考えられる。このことから予想されるTa原子の $a-b$ 面内の変位の相対振幅を図31(b)に示す。一方解析からは(a)が得られ理論値とよく一致していることが確認された。図32は各六角分域内のTa原子の変位を示している。Ta原子は星形のクラスターを作るが、最隣接の6つの分域ではクラスターの中心がその最近接原子の位置に移り、第二隣接の6つの分域では第2近接原子の位置に移る。不整合構造のベクトル $\mathbf{k}^1$, $\mathbf{k}^2$ の連続的な変化はこれらの分域の大きさの連続的な変化に対応している。

(g) SiCポリタイプ

SiCおよびZnSの多数のポリタイプの解析には従来試行錯誤法あるいは直接法が用いられて来たが^{28~30)}、試行錯誤法はポリタイプの周期が長くなると考えられるモデルの数が急激に増大し解析が困難である。また直接法でも、長周期ポリタイプではかなりの労力を要するが、前節で述べた方法により、長周期ポリタイプの解析が自動化出来ることを確認した。SiC(あるいはZnS)の長周期ポリタイプはそのほとんどが空間群 $P3m1$ あるいは $R3m$ をもつので、それ等の例として既知の21HSiC($P3m1$)と66RZnS($R3m$)にこの方法を適用

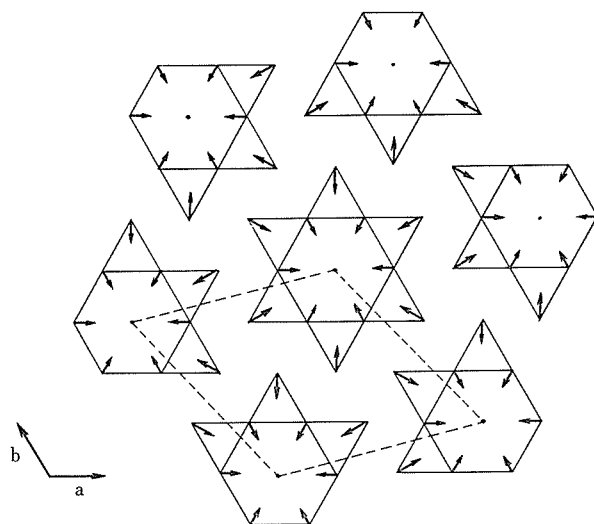


図32 準整合相のTa原子の正規位置からの変位。矢印は $a-b$ 面内のTa原子の変位($\times 5$)を示す。 $\sqrt{13}a$ 構造の周期で並んだ星形クラスターを実線で結んである。点線は $\sqrt{13}a$ 構造の単位胞を示す。

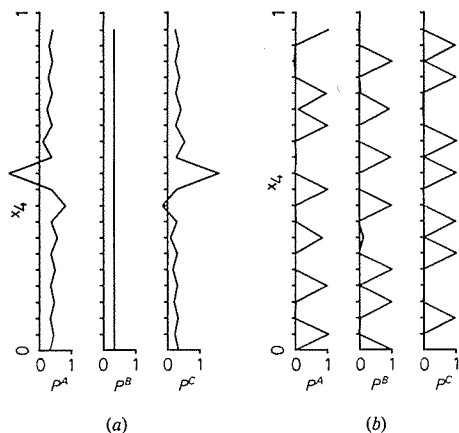


図33 21HSiCの占有率。(a)初期値。(b)最終結果。これは積層順序 $BACBABCACBA$ $CBCABACBCA\cdots$ をもち Zhdanov の記号[435333]で表わされる。

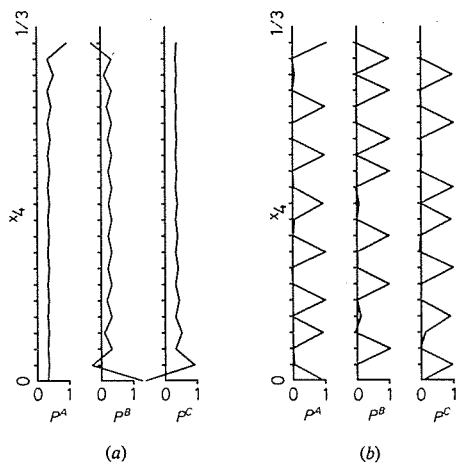


図34 66RZnSの占有率。(a)初期値。(b)最終結果。積層順序の $1/3$ を示す。これは ACB $ACABACBACBACBACBACBA$ であり、残りは A, B, C の周期的な置換で得られる。この構造は Zhdanov の記号[7753]₃で表わされる。

した^{31,32}). $P3m1$ に対応する空間群は $(C_3^+ | 0\ 0\ 0\ 0)$, $(\sigma_v | 0\ 0\ 0\ 0)$ で生成される。 A, B, C 席は特殊点であり、これ等の生成要素で自分自身に重なるが占有率の変調関数は制限を受けない。一方 $R3m$ は生成要素にこれ等の他に $(E | \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{3})$ を含む。これは A, B, C 席を B, C, A 席に移す。これより任意の n に対して

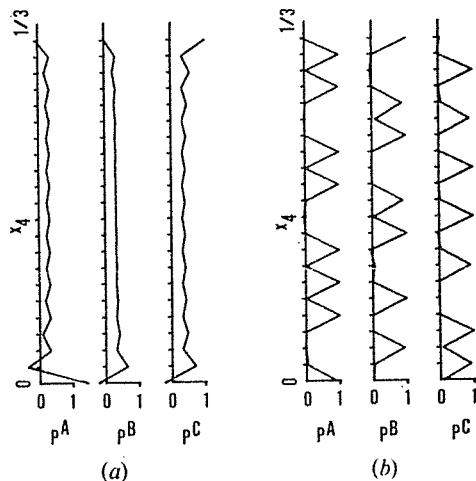


図35 66RSiCの占有率。(a)初期値, $P_0^A = 1/3$ 以外は $P_n^A = 0.05 + i0.05$ 。(b)最終値。これは積層順序 $ACBCABACBACBAC$ $ABCBCACB\cdots$ を示している。この構造は Zhdanov の記号[2323333]₃で表わされる。

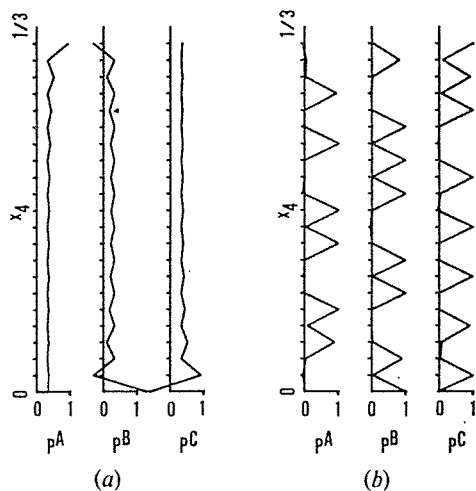


図36 66RSiCの占有率。(a)初期値, $n=3m+1$ に対して $P_n^A = 0.05 - i0.05$, $n=3m+2$ に対して $P_n^A = -0.05 + i0.05$ 。(b)最終値。これは $BCBACBACBACBACBAC$ $ACBC\cdots$ を与え、Zhdanov の記号[33332323]₃で表わされる。これは図35の[23233333]₃と等価である。

$P_n^C = P_n^B \exp 2\pi i n/3 = P_n^A \exp -2\pi i n/3 \dots (18)$
 を得る. さらに c 軸に垂直な各層で $P^A + P^B + P^C = 1$ が成り立っている. 従って $P_o^A + P_o^B + P_o^C = 1$ および $P_n^A + P_n^B + P_n^C = 0 (n > 1)$ を得る. これ等の条件より, $P3m1$ では $P_n^A, P_n^B, P_n^C (n \geq 0)$ の中の2つが独立なパラメータである. 一方, $R3m$ では $P_n^A (n \equiv 0 \bmod 3)$ が独立なパラメータであり, $P_o^A = \frac{1}{3}, P_{3m}^A = 0$ である. $21HSiC$ および $66RZnS$ nS に対して適当な初期値より出発して最小二乗法により解を得た. 図33, 34に変調関数の初期値および最終値を示す. 図より $21HSiC$ に対して Zhdanov の記号 [435333] を, $66RZnS$ に対して [7753]₃ を得る. これ等は正しい解を与えている^{31, 32}). 次にこの方法を $66RSiC$ の解析に応用した. ここでは結果の初期パラメータ依存性を調べるため, 2通りの初期パラメータより出発した. 図35, 36にその結果を示す. 2つの結果は互いに原点を $x_4 = 9/66$ だけずらしたものとなり, 同一の結果 [23233333]₃ を与えた. いずれの場合もデータの精度が十分あれば最小二乗法はスムーズに収束し, 正しい構造が自動的に得られることが明らかとなった. しかし結晶が大きく, 消費効果の大きい試料の解析は失敗した. SiC は消費効果が大きいことがあり小さな結晶 (0.1mm以下) で測定することが望ましい.

8.3 α 石英中の P^{4+} イオンの電子常磁性共鳴

α 石英中の点欠陥の動的な特徴が, 電子常磁性共鳴 (EPR) 測定により, 最近明らかにされ始めた³³). 図37は, 以下に述べるりん中心の不對電子状態を模式的に示しており, 不對電子は PO_4 四面体の $O-P-O$ バイセクター方向を向く $3S+3P$ 混成軌道の上に局在している. 不對電子は熱的励起により三状態の間を遷移しており, その影響は EPR スペクトルの顕著な温度変化として観測される. なお EPR 測定は, 筆者がサスカチュワン大学 (カナダ) Weil 教授研究室に滞在中に行った. 酸化けい素研究グループにおいて, α 石英中に燐を固溶することが, 初めて可能になり, そのことが契機となり Weil 教授との共同研究が実現した.

8.3.1 りん固溶 α 石英単結晶の育成

酸化けい素研究グループにおいて, α 石英中のりん濃度は溶媒中の $H_2PO_4^-$ イオン濃度に比例し, NaH_2PO_4 水溶液を用いたとき最も高濃度の燐固溶石英が合成されることが明らかにされた. このような弱酸性溶媒中のシリカの溶解度は低く, 通常の外熱式压力容器を用いる結晶育成は不可能であったが, 内熱式压力容器と, 図38に示す白金製容器とを用いることにより良質のりん固溶 α 石英単結晶の育成が可能となった. この容器の特徴は, 炉の下部で室温に保たれる部分に一部ゴム膜で作られた容器を設置して結晶育成室と連結すること

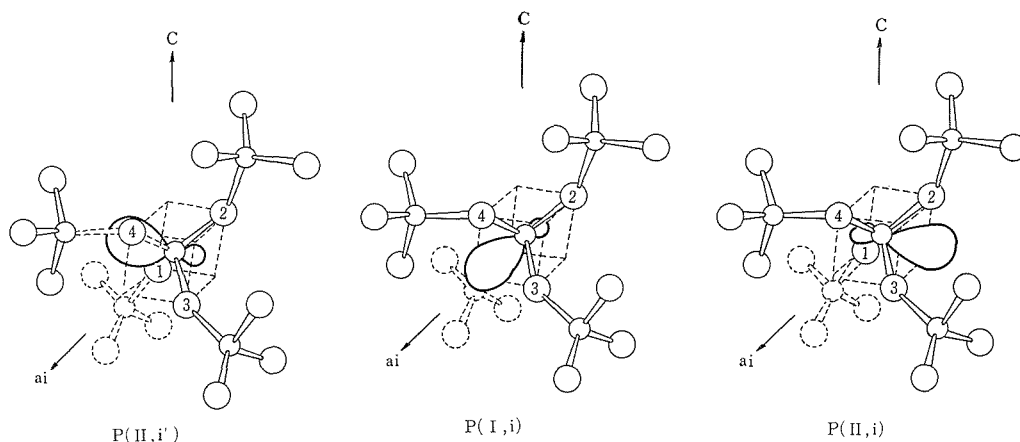


図37 P^{4+} - SiO_2 の不對電子分布

により溶媒水溶液の体積変動を吸収できるようにした事である。これにより、温度圧力の設定操作中に白金製容器が変形することなしに、通常の外

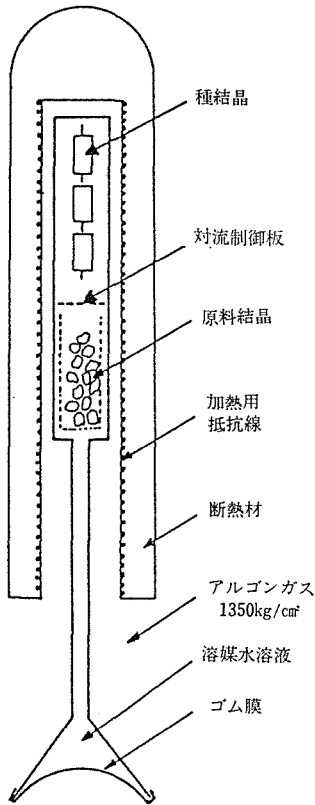


図38 結晶育成容器

熱式压力容器の場合と同様に、種結晶、原料結晶および対流制御板の間の幾何学的関係を保つことができた。圧力 1350kg/cm^2 、種結晶部の温度 530°C 、種結晶と原料の温度差 25°C のとき 0.1mm/day の育成速度であった。

8.3.2 交換過程に伴うEPRスペクトルの変化

120Kにおいて外部磁場を c 軸に平行に印加した場合のEPRスペクトルを図39に示す。磷の核磁気モーメント ($I=1/2$) との超微細相互作用により、 $P(I)$ 、 $P(II)$ は低磁場と高磁場の二成分に分離している。共鳴線の強度比 $P(II)/P(I)$ は0.07であるが、温度とともに減小し、70K以下で $P(II)$ は観測できない。試料温度を120Kより上げて行くと、最初に $P(II)$ 、次に $P(I)$ の線幅が徐々に広くなり、170K以上で $P(II)$ の線幅は測定できない程広くなる。205K以上で、新しい一対の共鳴線 $P(A)$ が観測され、その線幅は温度上昇とともに先鋭化する。図39に290Kにおける $P(A)$ を示す。以上の c 軸スペクトルの温度依存性は、基底状態 $P(I)$ と励起状態 $P(II)$ との間の熱励起による交換速度 $1/\tau$ が、200K付近で $P(I)$ と $P(II)$ のラーモア周波数の差 $\delta\omega$ (図39で $P(I)$ と $P(II)$ の間隔を周波数単位で計った量) 程度になっていることを示唆している。

(i) $P(I)$ 、 $P(II)$ 、 $P(A)$ の角度依存性³⁴⁾

α 石英の結晶構造は、図40に示す対称性 (a 軸は二回対称軸、 c 軸は三回らせん軸) を持ち、結

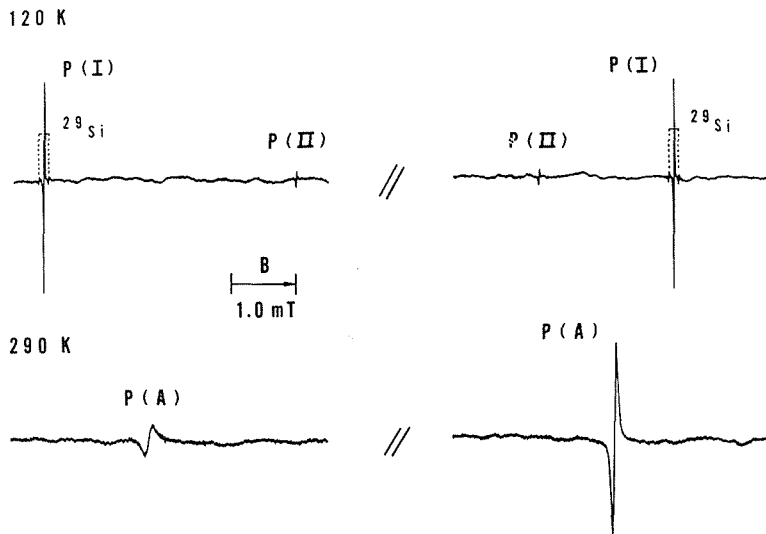
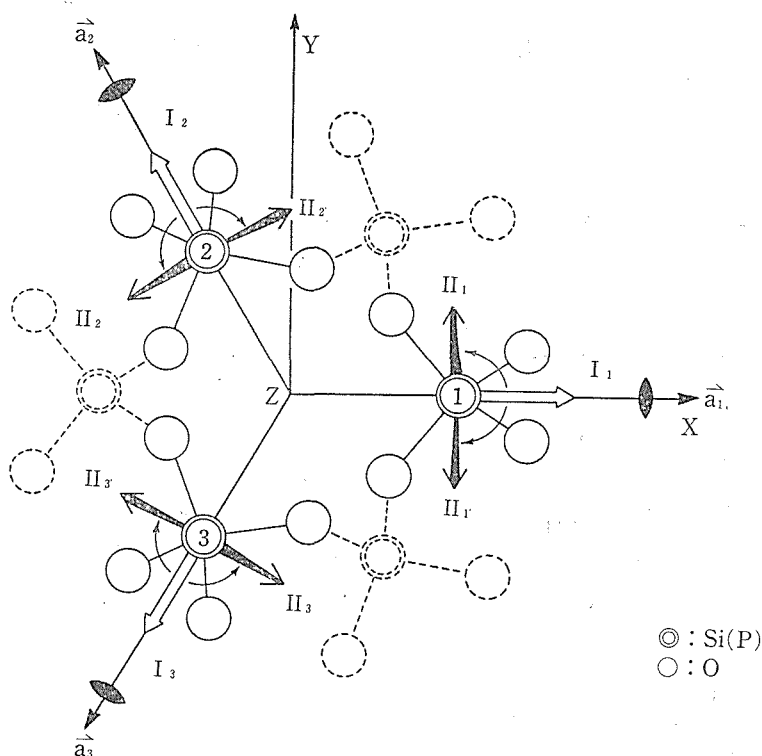


図39 EPR スペクトル

図40 α 石英の結晶構造

晶学的に等価な三つの Si サイトが存在する。従って、 a_1 軸と垂直を保持しながら外部磁場方向を回転すると、 c 軸スペクトルの $P(I)$ は強度比が 1 : 2 の二本の共鳴線に、 $P(II)$ は等強度の三本の共鳴線に分離する。高磁場成分の角度依存性の様子を図 41, 42 中の細い実線で示す。 $P(I)$ 、 $P(II)$ の角度依存性は、スピン・ハミルトニアン

$$\mathcal{H}_s = \beta_e \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \vec{A}_{31P} \cdot \vec{I} - \beta_n \vec{I} \cdot \vec{g}_{31P} \cdot \vec{B} \quad \dots(1)$$

により記述される。ここに、第一項は電子ゼーマン項 ($S=1/2$)、第二項は超微細相互作用項、第三項は核ゼーマン項 ($I=1/2$) である。約 90 の実測値を用い、マトリックス $\vec{g}$ 、 $\vec{A}_{31P}$ は最小二乗法により誤差が $0.004mT$ ($1mT=10G$) の精度で決定された。 $P(I)$ および $P(II)$ の $\vec{A}_{31P}$ は軸対称であり、軸対称軸の方向は O-Si-O バイセクター方向にはば一致する。各サイトにおける $P(I)$ と $P(II)$ の軸対称軸を図 40 に矢印で示した。 a_i 軸は二回対称軸であるので、 $P(II, i)$ と $P(II, i')$ はエネルギー的に縮退している。図 41, 42 中に図 40 の

Si サイト番号を用い共鳴線の帰属を示した。

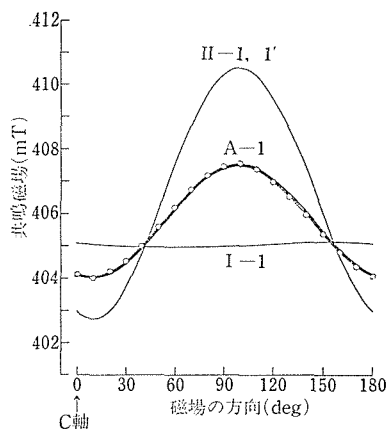
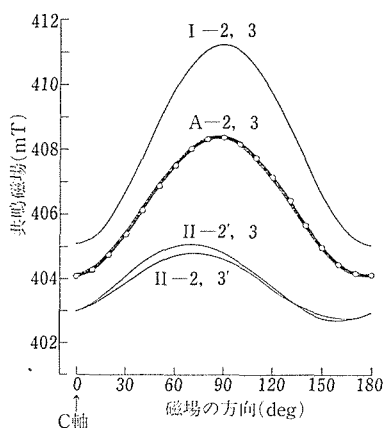
$P(A)$ は、 $\tau \delta \omega \ll 1$ のとき $P(I)$ と $P(II)$ の平均化されたものとして次式で記述できる。

$$B(\theta, \phi)_{P(A), \text{site } i} = f_I B(\theta, \phi)_{P(I), \text{site } i} + (1/2) f_{II} B(\theta, \phi)_{P(II), \text{site } i} + (1/2) f_{II} B(\theta, \phi)_{P(II), \text{site } i'} \quad \dots(2)$$

ここに $P(I)$ または $P(II)$ 状態における不對電子の滞在時間は、濃度 f_I と f_{II} ($f_I + f_{II} = 1$) を用いて示されている。右辺の $P(I)$ 、 $P(II)$ 共鳴線位置 $B(\theta, \phi)$ は、120K での $\vec{g}$ 、 $\vec{A}_{31P}$ と $\vec{A}_{31P}$ の温度補正項を用いて計算される。図 41, 42 中の白丸は 290K における $P(A)$ の高磁場成分の測定点であり、太い実線は約 70 の実測値を用い最小二乗法により誤差が $0.049mT$ の精度で計算された $P(A)$ を示す。

(ii) $P(I)$ 、 $P(II)$ のボルツマン分布³⁵⁾

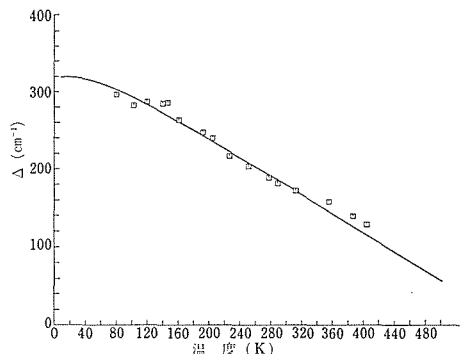
$P(I)$ と $P(II)$ は熱平衡状態にあるので、濃度 f_I と f_{II} はボルツマン分布 $f_{II}/2f_I = \exp(-4/kT)$ で記述される。 $P(I)$ および $P(II)$ が観測できる場合は共鳴線の強度より、また $P(A)$ が観測


 図41 $P(I)$, $P(II)$, $P(A)$ の角度依存性

 図42 $P(I)$, $P(II)$, $P(A)$ の角度依存性

される場合は(2)式より f_I , f_{II} が求まる. Δ は図43に示したように温度とともに単調に減少する. Δ の温度依存性は $P(I)$ と $P(II)$ 状態の断熱ポテンシャル曲線の相異に基づくものと考え, 各状態に振動準位を考慮することにより, この温度依存性を説明した. 簡単化のために $P(I)$ および $P(II)$ で関与する調和振動モードは一つだけとし, 振動エネルギーをそれぞれ $h\nu_1$ および $h\nu_2$ とした. これらの振動準位を全て考慮し, $f_{II}/2f_I$ および Δ を求めた. 図43中の実線は $h\nu_1 = 170\text{cm}^{-1}$, $h\nu_2 = 70\text{cm}^{-1}$, $E_0 = 370\text{cm}^{-1}$ のときの計算値を示す. ここに, E_0 は断熱ポテンシャルの平衡点における $P(I)$ と $P(II)$ のエネルギー差である.

(iii) $P(I) \leftrightarrow P(II)$ 交換速度³⁵⁾

図37で示された三準位間で二種類の交換過程が起きている. 一つは $P(I, i)$ と $P(II, i)$ または


 図43 Δ の温度依存性

$P(II, i')$ とのものであり便宜上 $P(I) \leftrightarrow P(II)$ 交換過程と書く. 他は $P(II, i) \leftrightarrow P(II, i')$ 交換過程である. 図41, 42で示したように $\vec{B} \perp \vec{a}_1$ における角度回転測定ではサイト1の共鳴線 $P(II, 1)$ と $P(II, 1')$ は重なっており, $P(I) \leftrightarrow P(II)$ 交換過程のみ EPR スペクトル変化として測定される. ここではサイト1の測定値を用い $P(I) \leftrightarrow P(II)$ 交換過程のみを取り扱うことにする. 図44, 45に一次微分共鳴線のピーク=ピーク幅を $P(I)$ と $P(II)$ 共鳴線の間隔 δB (磁場単位) の関数として, それぞれ193K, 253Kの場合を例として示した. 全ての共鳴線の形はローレンツ型でよく近似できた. δB は120Kにおける $\bar{g}$, $\bar{A}_{31P}$ および温度補正項を用いて各温度の $P(I)$ と $P(II)$ 共鳴線位置を計算し求められた. 図中の四角はサイト1, また三角はサイト2, 3の実測値を示す.

$\tau \delta \omega$ の全領域でブロッホ方程式に基づいた方法³⁶⁾は有効である. この取り扱いでは, スピンが特定の状態に滞在する間, 磁化は固有の化学シフトを含むブロッホ方程式で記述される. 交換に伴う効果は, スピンの滞在時間分布による平均化と各状態の磁化を結ぶ境界条件に適切な近似を設けることにより取り込まれている. 共鳴線を記述する全横磁化の虚数部は次のように書かれる.

$$V \propto \frac{X^2 - aX + b}{X^4 + cX^2 + dX + e} \quad \dots(3)$$

ここには X は $P(I)$ と $P(II)$ 共鳴線の間中点を原点とした周波数 (定数を掛けることにより通常の磁場掃引の形になる) である. a, b, c, d, e は $f_I, f_{II}, \tau, T_2, \delta \omega$ の複雑な関数である. $1/T_2$ は交換過程の影響のない場合の本来の共鳴線の幅であり, 図41中で $I-1$ と $II-1, 1'$ が交叉した点で

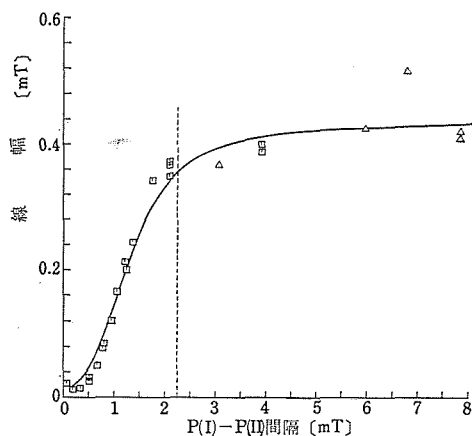


図44 193Kにおける線幅

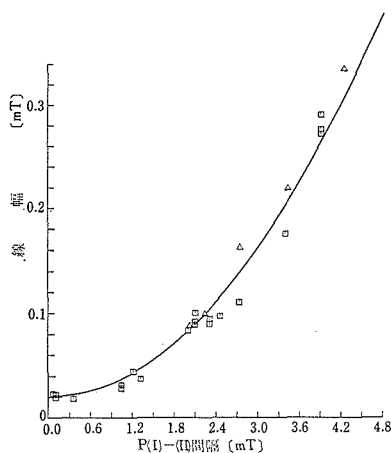
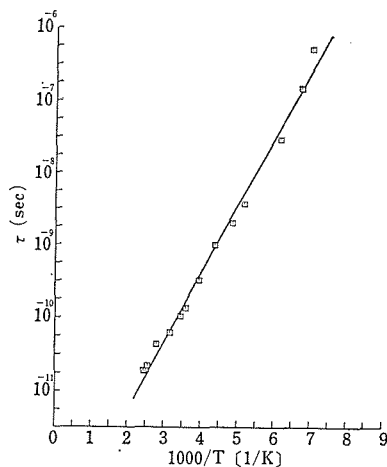


図45 253Kにおける線幅

の共鳴線幅より決められる。(3)式の分母は $c < 0$ で二つの極小値を持ち、 $c > 0$ で単一の極小値を持つ。このことは、(3)式が $c < 0$ で二本の共鳴線 $P(I)$ 、 $P(II)$ を、 $c > 0$ で一本の共鳴線 $P(A)$ を記述することに関連している。図44、45中の実線は、 τ を変数として最小二乗法により計算された。図44は $c = 0$ における δB_0 を破線で示した。 $\delta B < \delta B_0$ で $P(A)$ が、 $\delta B > \delta B_0$ で $P(I)$ が測定されている。 c の判定条件を用いた上記の線幅解析は最初の例であり、この方法で $1/\tau \sim \delta\omega$ の領域でも正しく解析されることが示された。

τ の温度依存性を図46に示す。振動準位を考慮した基底状態 $P(I)$ と励起状態 $P(II)$ の間の交換速度は、

図46 τ の温度依存性

$$1/\tau = \nu_0 \{ \exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT) \} \quad \dots(4)$$

と書ける。ここに E_1 と E_2 は“活性化状態”および $P(I)$ または $P(II)$ の最低振動準位間のエネルギー差である。図46の実線は $E_1 = 1820 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E_2 = 1450 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_0 = 9 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ の計算値を示す。

(iv) 配位座標曲線

EPR スペクトル解析により得られた $P(I) \leftrightarrow P(II)$ 交換過程を記述する定数を、図47の配位座標曲線により示した。横軸は任意の相対値であるが、O-P-O 角度変化に対応する歪量と考えている。

最後に、顕著に変化するEPRスペクトルの測定を可能にした測定システムの特徴について付記したい。第一は、オシロスコープ上に共鳴線を観測しながら正確な結晶軸合わせが可能である点で、例えばSiをAlで置換した正孔捕獲中心を用いた場合 $\pm 0.05^\circ$ の軸合わせができる。第二は、室温以

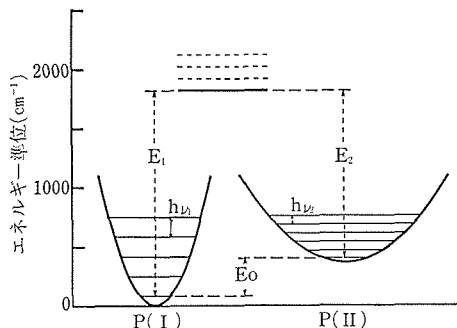


図47 配位座標曲線

下の測定でヘリウムガスを媒体とした冷凍機を用いることにより、長時間一定温度を保持することが容易になり大量のデータを収集できたことである。第三は、数センチ角のGaAsFETを用いたマイクロ波増幅器の導入であり、このために強度の弱いP(II)の測定が可能になったことである。

Weil 教授研究室では、 α 石英中の他の点欠陥³⁷⁾についても同様の研究が進行しており、また最近アルゴン国立研究所との共同研究でパルスEPR測定を用いたスピン格子緩和時間 T_1 の測定、また二次元フーリエEPR測定が開始されており、 α 石英中の点欠陥がこれら新しい測定法に適した対象系として大いに研究されている。

8.4 β -アルミナ類縁化合物の電子線照射射損傷による構造変化

β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)及びその類縁化合物(β'' , β''' 及び β'''' -アルミナ)は優れた陽イオン伝導体として知られ、実用的にはNa-S二次電池の固体電解質等への応用が期待されている³⁸⁾。これら4つの化合物は、NaとOより成るイオン伝導面(conduction plane)及び酸素4層(β , β'')又は6層(β''' , β'''')のスピネル・ブロックの交互積層により構造が組み立てられるが、積層の仕方により六方晶(β 及び β''')と菱面体晶(β'' 及び β'''')の二グループに大別される(表10参照)。前者はスピネルブロック2層が c 軸長となり、これら

表10 β -アルミナ及び類縁化合物の分類表

	Hexagonal($P6_3/mmc$)		Rhombohedral($R\bar{3}m$)	
	β	β'''	β''	β''''
組成	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
酸素パッキング*	$\dots A_1[CBAC]B_1$ $[CABC]A_1\dots$	$\dots A_1[BCABCA]B_1$ $[ACBACB]A_1\dots$	$\dots A_1[CBAC]B_1[AC$ $BA]C_1[BACB]A_1\dots$	$\dots A_1[BCABCA]B_1[CAB$ $CAB]C_1[ABCABC]A_1\dots$
格子定数(Å)	$a=5.6, c=22.5$	$a=5.6, c=31.8$	$a=5.6, c=33.9$	$a=5.6, c=48$

* 記号の意味は図48に示してある。

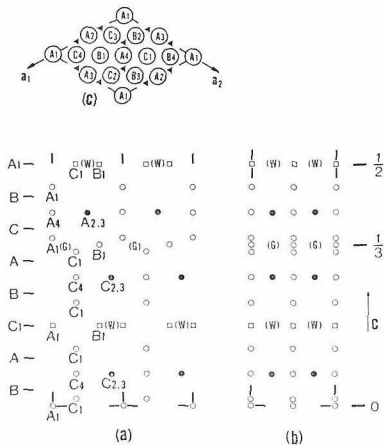


図48 β'' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$; 空間群 $R\bar{3}m$, $a=5.61\text{\AA}$, $c=33.9\text{\AA}$)の結晶構造。(a), (b)は、各々(110)及び(100)面への投影図。□はNaを示す。●○は共にAl(Mg)を示すが前者は投影方向に後者の倍密度存在する。酸素については(a)の左側に積層順のみ示す。各原子の x , y -座標は(c)から読みとることが出来る。

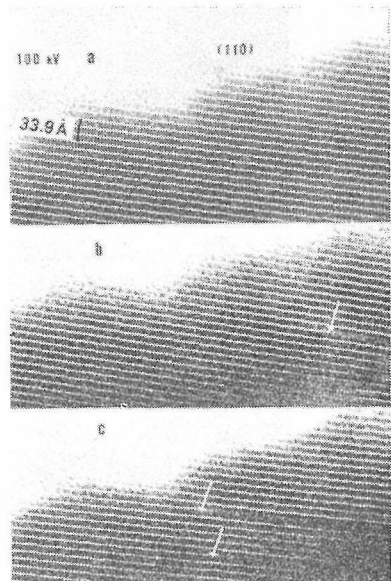


図49 β'' -アルミナにおける、電子線照射による欠陥生成過程を示す100kV電顕写真。(a)~(c)は同一場所を約5分間隔で撮影。

は2回らせん及び鏡面関係にある。一方後者はスピネルブロック3層が c 軸長であり、3回らせんで関係づけられる。この積層関係の違いは、イオン伝導面の構造に大きな差をもたらす。即ち六方晶グループではNaは6つの酸素で三方柱的に囲まれたいわゆるBR(Beevers-Ross)サイトに主として入り、伝導面の局所的組成は(NaO)となる。一方菱面体晶グループではNaは4つの酸素で四面体的に囲まれた位置を占め、伝導面の組成は(Na₂O)となる。

1977年に筆者³⁹⁾と米国コーネル大のde Jonghe⁴⁰⁾は独立に、 β'' -アルミナ(Na₂O·MgO·5Al₂O₃)が電子線照射下で容易に構造変化を蒙ることを見出し、翌年スウェーデン・ルンド大学のBovin^{41,42)}も同様の報告を行っている。ところが、構造変化のモデルは三者三様の状態であった⁴³⁾。我々はその後超高压高分解能電顕による詳細な解析を行い、1981年に到りほぼ満足すべき構造モデルを発表した⁴⁴⁾。更にそのモデルが β'''' -

アルミナにおける照射変化⁴⁵⁾にも適用しうることを見出した⁴⁶⁾。以下に我々の実験結果について述べる⁴⁷⁾。

8.4.1 β'' -アルミナ(Na₂O·MgO·5Al₂O₃)

図48に β'' -アルミナの結晶構造モデルを示す⁴⁸⁾。図48(a)に対応する(110)面投影で、100kV電顕で撮影した格子像の時間変化を図49(a)~(c)に示す。11.3Å間隔の白点列は、NaとOより成るイオン伝導層であるが、(b)及び(c)に矢印で示す様に、一部の白点列が順次消失している。即ち伝導層の一部で構成原子(NaとO)が放出され、上下スピネル・ブロックの合体が生ずる。この際格子が c 軸方向に収縮していることも写真から読みとれる。

次に同じ(110)面投影で、1000kV超高压電顕で撮影した像(約1000Åアンダー・フォーカス撮影)を図50に示す。一方 β'' -アルミナ構造に基くコンピュータ・シミュレーションの結果を図51に示すが750~1250Åアンダー・フォーカスの条件下

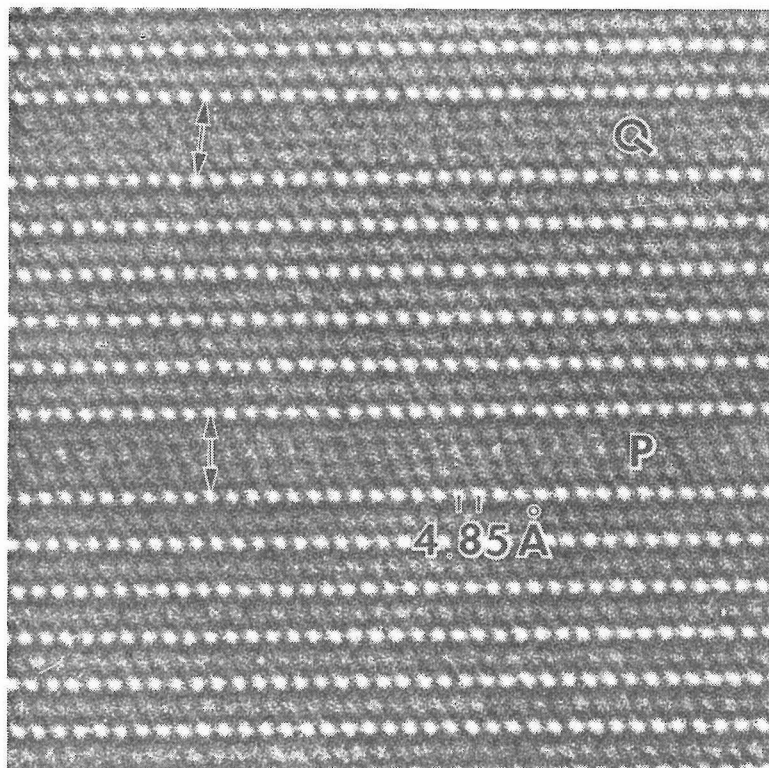


図50 β'' -アルミナの高分解能超高压電顕像((110)面投影)。P及びQの二種類の欠陥像が観察される。

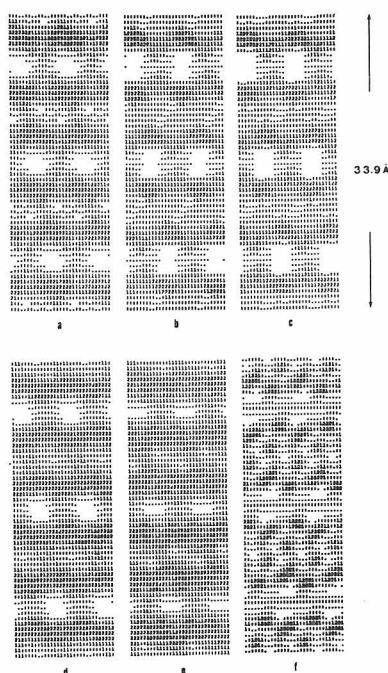


図51 β'' -アルミナの (110) 面投影におけるコンピュータ・シミュレーション像。結晶の厚みは $34\text{\AA}$ と仮定。(a)~(e)は各々500, 750, 100, 1250, $1500\text{\AA}$ アンダー・フォーカスでかつ、フォーカスのふらつきに換算した色収差を $400\text{\AA}$ と仮定している。(f)は、フォーカスのふらつき(色収差)をゼロと仮定している。

で写真と良く一致する。この計算の結果、図48(a)でW及びGで示した位置が図50の強い白点及び弱い白点に対応することが分る。

図50, には、電子照射による2つの欠陥層(P及びQ)が観察されているが、これらは、上下の白点の配列が各々異なり、又内部の弱い白点の配列も異っている。

次に図48(b)に対応する(100)面投影でされた1000kV超高压電顕像を図52に示す。コンピュータ・シミュレーションの結果を図53に示すが、やはり $750\sim 1250\text{\AA}$ アンダー・フォーカスで両者は良く一致する。図52においても、上下の白点の相互配置の異なるP', Q'二種の欠陥像が見出される。

ところで、de Jonghe⁴⁰⁾も Bovin⁴²⁾も図50に相当する(110)投影の写真を100kV電顕で撮影したが、何故か前者はP型、後者はQ型の欠陥像の

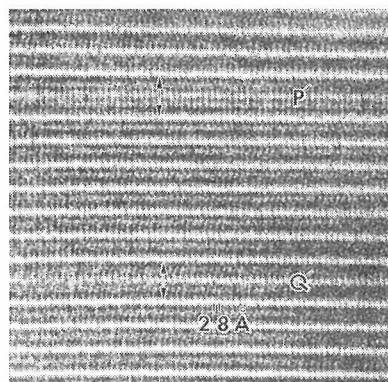


図52 β'' -アルミナの高分解能超高压電顕像((100)面投影)。P'及びQ'の二種類の欠陥像が観察される。

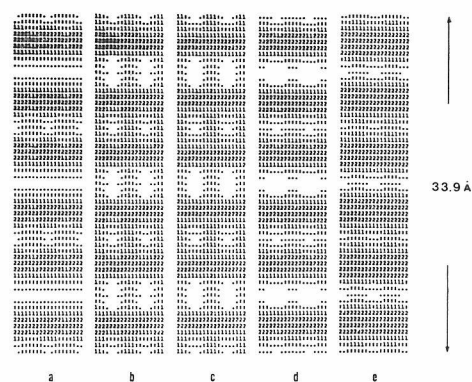


図53 β'' -アルミナの (100) 面投影におけるコンピュータ・シミュレーション像。(a)~(e)の計算条件は、図51の(a)~(e)と同じ。

みを見出し、それに基づいて構造モデルを立てた。従って、必然的にde Jongheのモデル(生成欠陥層もスピネル構造そのものとする)ではQ型の、一方Bovinのモデル(欠陥層中に酸素の六方最密充てんを含むとする)ではP型の欠陥像を説明し得ない。更に両モデルとも、図52のQ'型の欠陥像を全く説明し得ない。次に我々のモデル⁴⁴⁾を示す。

図54はイオン伝導面近傍の原子配列を示す。伝導面の原子が電子照射の影響で放出されると同時に、上下のスピネル・ブロックが合体する。このときc軸に沿って真直ぐに合体するというのがBovinのモデルの基本であるが、我々のモデルでは、酸素8層の立方最密充てんの形成されるよう、c軸に対して斜めに合体する。そのような合

ベクトルとして、図 54 に示した 3 つ ($\mathbf{V}_1 \sim \mathbf{V}_3$) が可能である。これら 3 つのベクトルは結晶学的には等価であり、従ってそれらにより導かれる 3 種の欠陥も構造的には等価で、ただ元の β'' -アルミナの格子に対する方位関係だけが互いに 120° ずつ異っている。そして、この方位関係の差異が、図 50 や図 52 で二種の欠陥像が観察された原因となっている。例えば (110) 面投影について模式的に図 55 に示すように、 $\mathbf{V}_1$ 及び $\mathbf{V}_2$ による生成欠陥層は Q 型、 $\mathbf{V}_3$ による生成欠陥層は P 型の欠陥像を与える。一方 $\mathbf{V}_3$ による欠陥層は、(110) と等価な 2 つの面 ($(2\bar{1}0)$ 及び $(1\bar{2}0)$) に投影した場合は Q 型の欠陥像を与える (表 11(a) 参照)。このように P、Q 二種の像は、同一構造を 120° ずつ異なる方向

より投影した結果として解釈しうる。(100) 投影における $P' \cdot Q'$ 二種の欠陥像 (図52) の出現理由も同様に解釈される (表11(b)参照)。

こうして導かれた欠陥のモデル図を図56(a)~(c)に示す。(a)は β'' -アルミナ構造で中央部に合体ベクトル $\mathbf{V}_1 \sim \mathbf{V}_3$ を示す。生成欠陥の二種の投影図を(b)及び(c)に示す。尚(b)及び(c)のモデル図中央部で、一部のAl原子が四配位から六配位へ移行するとしている。これは、 $\mathbf{V}_1 \sim \mathbf{V}_3$ の合体により必然的に生ずる正四面体の稜共有を、正四面体と正八面体の頂点共有に変えるものであり、Paulingの経験則等からも合理的な移行と考えられる。この仮定を入れることにより欠陥層のコンピューター・シミュレーションと電顕像の比較的良好い一

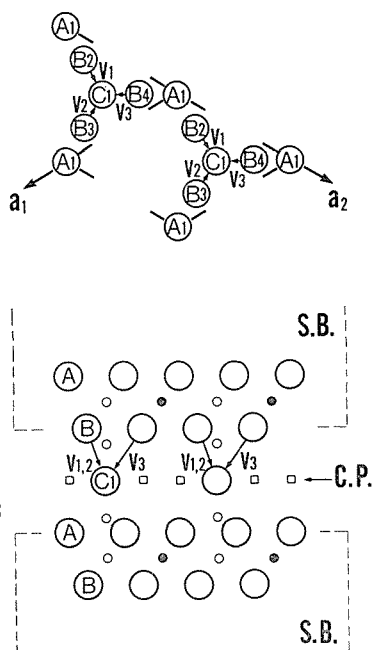


図54 2つのスピネル・ブロックの合体の仕方を示す。3つのずれベクトル ($\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, 及び $\mathbf{V}_3$) を (001) 投影 (上図) 及び (110) 投影 (下図) で示す。

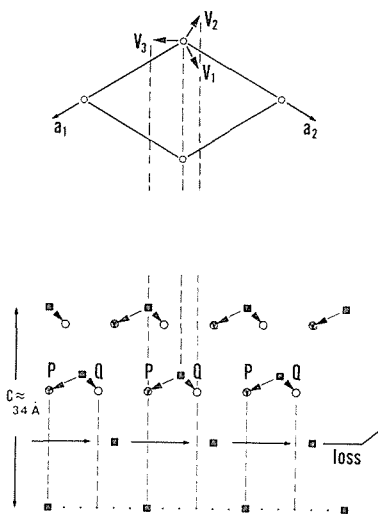


図55 P及びQの二種の欠陥像の出現理由を示す模式図。■は照射損傷前の(110)投影電顕像における白点の位置。下から二番目の伝導面が放出されると共にその上の伝導層は $V_1 \sim V_3$ のいずれかに沿って移動し、P型又はQ型の欠陥像をもたらす。

表11 電子照射により β'' -アルミナ中に生成する欠陥層の投形像の分類

合 体 ベクトル	投 形 面 {110}			投 影 面 {100}		
	(110)	(120)	(210)	(100)	(010)	(110)
$\mathbf{V}_1$	Q	Q	P	Q'	P'	Q'
$\mathbf{V}_2$	Q	P	Q	P'	Q'	Q'
$\mathbf{V}_3$	P	Q	Q	Q'	Q'	P'

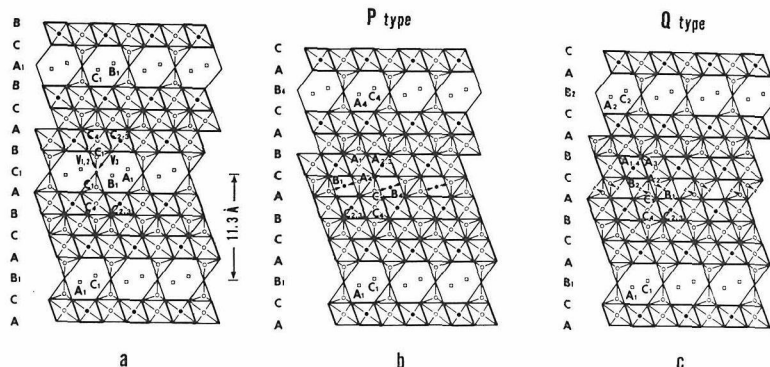


図56 β'' -アルミナ中に生成した欠陥のモデル図。ただし(a)は元の β'' -アルミナ構造で、中央部に合体ベクトル ($V_1 \sim V_8$) を示す。P型及びQ型の欠陥像に対応する欠陥層の投影図を(b)及び(c)に示す。

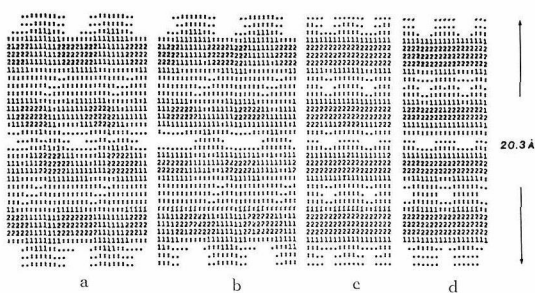


図57図 56(b)(c)に示したモデルに基づく、コンピュータ・シミュレーション像。(a)(b)は、図50のP、Qに対応し、一方(c)(d)は図52のP'、Q'に対応する。

致が見られた(図57(a)~(d))。

8.4.2 β''' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)

β''' -アルミナ相の存在は、1970年に Weber 等⁴⁹⁾が米国の国内学会で示唆したが、その後これを検証するデータは発表されていない。我々は先に、超高压電顕像を利用して β''' -アルミナ相の存在を確認したが⁴⁴⁾その過程で本物質においても β' -アルミナ類似の電子線照射効果を見出した。 β''' -アルミナはスピネル・ブロックが酸素6層と厚いことを除くと β' -アルミナとほぼ同型と考えられるから、前項で述べたモデルを検証する格好の材料として下記の実験を行った⁴⁵⁾。

(110)面に投影した場合の超高压電顕像を図58に示す。電子照射による生成欠陥としてR、S二種が観察される。RとSでは上下の白点列の配置が異なり、更に先に図50で見た β' -アルミナのP、Qでの白点列の配置とも異なっている。

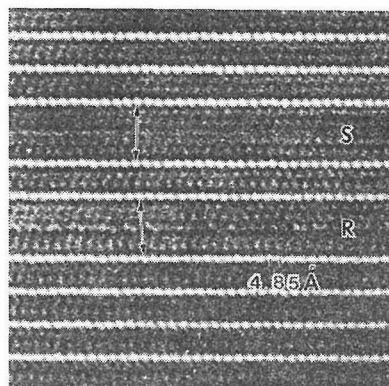


図58 β''' -アルミナの高分解能超高压電顕像((110)面投影)。R及びSの二種の欠陥像が観察される。

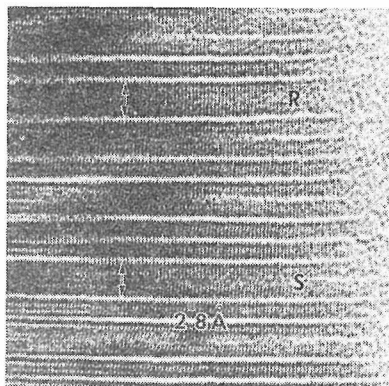


図59 β''' -アルミナの高分解能超高压電顕像((100)面投影)。R'及びS'の二種の欠陥像が観察される。

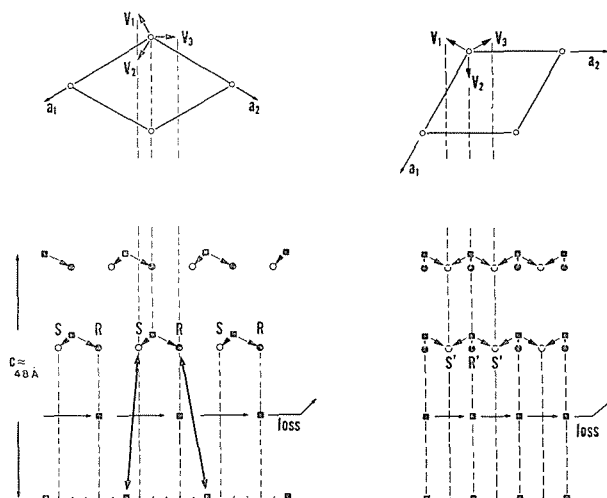


図60 (a) (110) 投影及び(b) (100) 投影で各々二種類ずつの欠陥像
が出現することを、 β''' -アルミナについて示すための模式図。

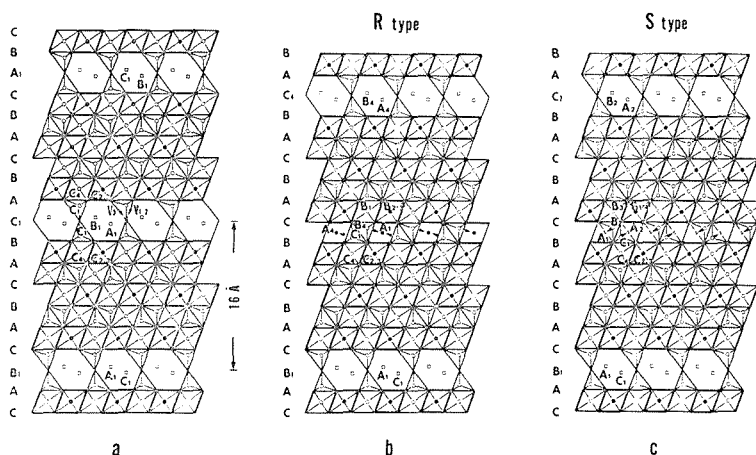


図61 β''' -アルミナ中に生成した欠陥のモデル図。ただし(a)は元の β''' -アルミナ
構造で、中央部に合体ベクトル ($V_1 \sim V_3$) を示す。R型及びS型に対応す
る、欠陥層の投影図を各々(b)及び(c)に示す。

一方図59に示した(100)投影像においても R' , S' 二種の像が観察される。これらの結果は、前項で β'' -アルミナについて行ったと同様、酸素12層の立方最密充てんの形成を考えることにより理解される。この場合も3つの合体ベクトルがあり、欠陥生成に伴う白点の移動が、(110)(100)両投影について、図60(a)及び(b)に模式的に示されている。こうして得られた構造モデル図を図61(a)~(c)に示す。(a)は元の β''' -アルミナ構造で中央部に合体ベクトル $V_1 \sim V_3$ が示されている。(b)及び

(c)は、生成欠陥の二種の投影図(RとS)である。この様に、 β'' -アルミナで得られた欠陥生成モデルが、 β''' -アルミナにも適用可能であることが見出された。

8.4.3 β -($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) 及び β''' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$)

六方晶に属するこれら二化合物については、菱面体晶の上記二化合物に比べ、電子線照射に対し極めて安定であった。図62に β''' -アルミナの(110)投影の超高压電顕像を示すが、この結晶は

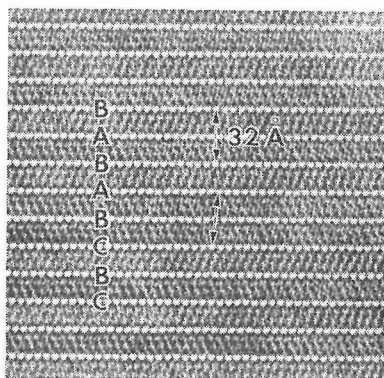


図62 β''' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3$) の高分解能超圧電顕像 ((110)面投影). 中央部に積層欠陥を含む. 長時間の電子線照射によっても伝導面の放出を始めとする構造変化は生じない.

第2コンデンサー絞りを抜く等の苛酷な照射下でも構造変化を起こさなかった.

ただし最近の我々の実験で, β -又は β''' -型のカリウム・フェライトの場合は, 電子損傷を受け易いことが分っている. 詳しくは現在解析中であるが, 鉄の場合電子線により3価から2価への還元が生じ得ること等がアルミネートとの現象の差をもたらしていると思われ, 今後の興味ある問題である.

8.4.4 考察

β'' -及び β''' -アルミナにおける電子照射による欠陥生成は,

- 1) イオン伝導面構成原子(Na_2O)の放出.

- 2) 上下スピネル・ブロックの合体(酸素8層又は12層の立方最密充填構造の形成).

- 3) 生成欠陥中央部での一部Al原子の移行(四配位→六配位).

としてまとめられよう. 尚, 表12にこれまでに提案されて来たモデルの比較表を示す.

六方晶の β -及び β''' -アルミナで欠陥生成が生じにくいのは, イオン伝導面が(NaO)の組成をもつため1)の放出が起きにくく(電気的中性条件が満足されないため), 更にスピネル・ブロック間の単純な合体では酸素の立方最密充填構造が実現されないためと考えられる. 即ち上記の三段階の内の始めの二段階が, 六方晶の2化合物では起きにくいためと考えられる.

本節の研究を遂行するに当り, 多大な援助を頂いた東芝・総合研究所の原田光雄, 太田多夫, 今井淳夫の各氏に深く感謝致します.

8.5 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の光スペクトル

希土類五りん酸塩($\text{REP}_5\text{O}_{14}$)は, 濃度消光が著しく小さく, 小型レーザ用結晶として注目されている^{50,51)}.

$\text{REP}_5\text{O}_{14}$ は RE (希土類イオン)の種類によって, 3つの異なる結晶系即ち $P2_1/c$, $C2/c$, 及び $Pnmc$ に属することが明らかにされている^{52~54)}.

このうち $P2_1/c$ の晶系に属する $\text{REP}_5\text{O}_{14}$ は, 強弾性相から常弾性相への二次の相転移をすることが近年発見された^{55~57)}.

$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ はこの $P2_1/c$ の晶系に属する結晶で,

表12 欠陥生成に関する各モデルの比較表

	化合物	合体ベクトル	欠陥層の酸素パッキング
De Jonghe ³⁾	β''	?	$\dots B_1[ACBACBAC]B_1\dots$
Bovin ⁵⁾	β''	$V_c \approx -\frac{1}{15}c$	$\dots B_1[ACBABACB]A_1\dots$
Matsui et al. ^{7),9)}	β''	$V_1 \approx \frac{1}{6}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + V_c$ $V_2 \approx \frac{1}{3}a_1 - \frac{1}{6}a_2 + V_c$ $V_3 \approx \frac{1}{6}a_1 - \frac{1}{6}a_2 + V_c$	$\dots B_1[ACBACBAC]B_2\dots$ (Q type) ^{a)} $\dots B_1[ACBACBAC]B_3\dots$ (Q type) ^{a)} $\dots B_1[ACBACBAC]B_4\dots$ (P type) ^{a)}
	β'''	$V_1 \approx -\frac{1}{6}a_1 - \frac{1}{3}a_2 + V_c$ $V_2 \approx \frac{1}{3}a_1 + \frac{1}{6}a_2 + V_c$ $V_3 \approx -\frac{1}{6}a_1 + \frac{1}{6}a_2 + V_c$ $(V_c \approx -\frac{1}{21}c)$	$\dots B_1[CABCABCABCA]C_2\dots$ (S type) ^{a)} $\dots B_1[CABCABCABCA]C_3\dots$ (S type) ^{a)} $\dots B_1[CABCABCABCA]C_4\dots$ (R type) ^{a)}

a) いずれも(110)面に投影した時の欠陥像の種類

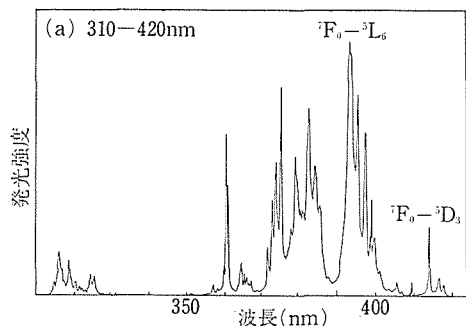


図63-1 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の励起スペクトル。610nmの発光に対する励起強度 (310~420nm)

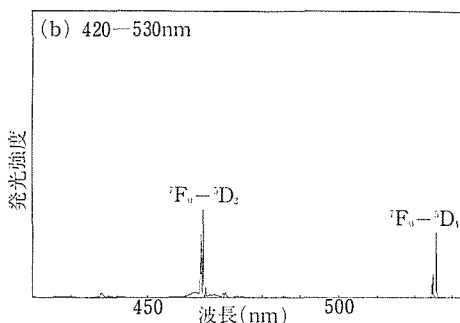


図63-2 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の励起スペクトル。610nmの発光に対する励起強度 (420~530nm)

Brecher により室温以下での光スペクトルは観測されている⁵⁸⁾。本節では、相転移 (転移温度438 K) 前後の光スペクトルの変化を観測した結果を報告する。

$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 中の Eu^{3+} のエネルギー準位を決定するために、290~560nm の範囲で吸収及び励起スペクトルを測定した。励起スペクトルの例を図63に示す。 $^5\text{L}_6$ より高いエネルギーの多重項による吸収・励起線が多数観測されたが、これ等はどの多重項に起因するか同定困難であったので、 $^7\text{F}_{0-6}$ 、 $^5\text{D}_{0-3}$ 及び $^5\text{L}_6$ のエネルギー準位の観測値について、テンソル・オペレータ法により計算された計算値⁵⁹⁾を最小二乗法で比較して最適値を求めた。 Eu^{3+} の波動関数は、119のRussel-Saunders 状態で展開できるが、計算を容易にするために、エネルギー準位に与える影響の少ない一重項状態を除いた73の状態を用いて計算を行なった⁶⁰⁾。最終的に得られたエネルギー準位の観測値と計算値の比較を表13に示す。最適値に対する Racah 係数及びスピン軌道係数は $E^1=6420.08\text{cm}^{-1}$ 、 $E^2=26.12$

表13 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ 中の Eu^{3+} のエネルギー準位の観測値と計算値との比較

SLJ多重項	観測値(E_o)	計算値(E_c)
$^7\text{F}_0$	0.0 cm^{-1}	0.0 cm^{-1}
$^7\text{F}_1$	379.0	383.0
$^7\text{F}_2$	1048.8	1056.6
$^7\text{F}_3$	1924.7	1915.4
$^7\text{F}_4$	2895.7	2886.0
$^7\text{F}_5$	3930.1	3920.4
$^7\text{F}_6$	5025.5	4964.9
$^5\text{D}_0$	17295.0	17316.3
$^5\text{D}_1$	19055.7	18944.6
$^5\text{D}_2$	21535.6	21530.8
$^5\text{D}_3$	24277.2	24363.3
$^5\text{L}_6$	25286.8	25289.8
$^5\text{G}_2$		26015.6
$^5\text{L}_7$		26324.1
$^5\text{G}_3$		26494.6
$^5\text{G}_4$		26914.6
$^5\text{G}_5$		27174.3
$^5\text{D}_4$		27261.3
$^5\text{L}_8$		27297.6
$^5\text{G}_6$		27321.4
$^5\text{L}_9$		28056.2
$^5\text{L}_{10}$		28570.6
$^5\text{I}_5$		33929.9
$^5\text{H}_7$		33958.6
$^5\text{H}_6$		33976.0
$^5\text{H}_4$		34049.7
$^5\text{H}_3$		34598.8
$^5\text{I}_4$		35890.7
$^5\text{I}_3$		36272.2
$^5\text{H}_5$		36539.6
$^5\text{F}_3$		37088.4
$^5\text{I}_6$		37253.5
$^5\text{F}_4$		37289.5
$^5\text{F}_2$		37293.9
$^5\text{I}_7$		37490.1
$^5\text{K}_5$		37848.8
$^5\text{F}_5$		38189.9
$^5\text{K}_6$		39119.7
$^5\text{K}_8$		40704.8

cm^{-1} 、 $E^3=765.93\text{cm}^{-1}$ 及び $\zeta=1290.13\text{cm}^{-1}$ であった。 Eu^{3+} のエネルギー準位については Ofelt⁶¹⁾ 及び Chang と Gruber⁶²⁾ により報告されているが、計算値の標準偏差は前者が 734cm^{-1} 、後者が 93.9cm^{-1} であるのに対して、我々の計算は

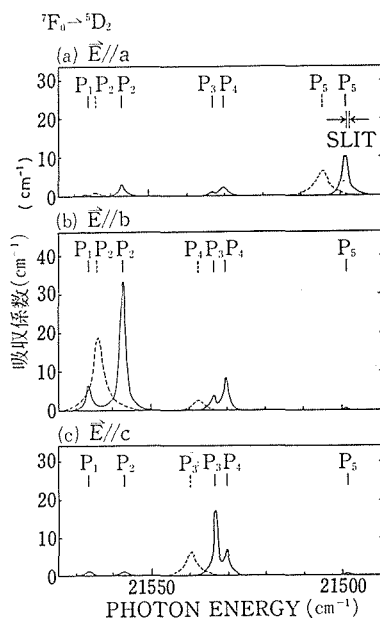
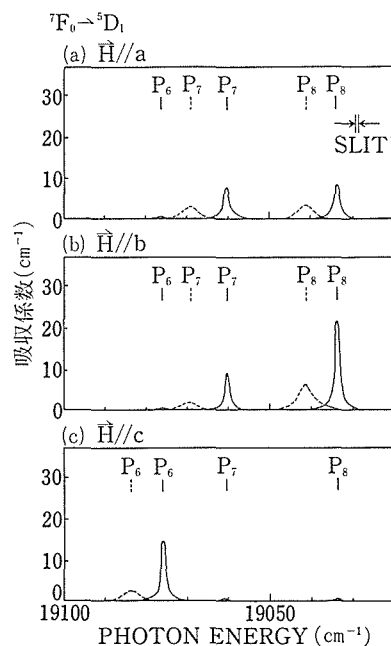

 図64 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 吸収の偏光スペクトル ((a): $\mathbf{E} // \mathbf{a}$, (b): $\mathbf{E} // \mathbf{b}$, (c): $\mathbf{E} // \mathbf{c}$)

 図65 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 吸収の偏光スペクトル ((a): $\mathbf{H} // \mathbf{a}$, (b): $\mathbf{H} // \mathbf{b}$, (c): $\mathbf{H} // \mathbf{c}$)

 表14 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の吸収線のエネルギー及び C_s 点群での既約表現による同定

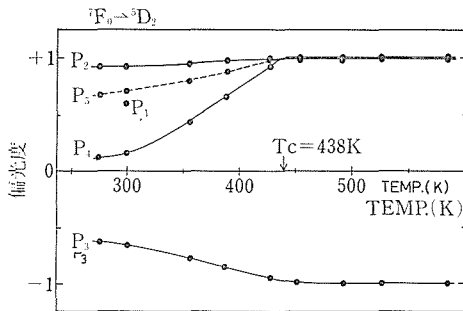
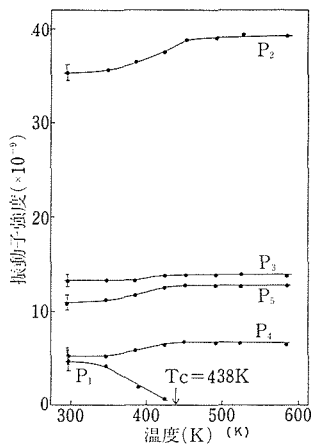
吸収線	エネルギー(cm^{-1})			同定(C_s 点対称性)
	77K	297K	583K	
P_1	21560	21565		Γ_2
P_2	21549	21555	21563	Γ_1
P_3	21526	21532	21540	${}^7\text{F}_0(\Gamma_1) \rightarrow {}^5\text{D}_2$ Γ_2
P_4	21522	21529	21537	Γ_1
P_5	21489	21497	21506	Γ_1
P_6	19069	19075	19083	Γ_1
P_7	19053	19060	19069	${}^7\text{F}_0(\Gamma_1) \rightarrow {}^5\text{D}_1$ Γ_2
P_8	19025	19032	19040	Γ_2
P_9	17288	17295	17303	${}^7\text{F}_0(\Gamma_1) \rightarrow {}^5\text{D}_0$ Γ_1

46. 8cm^{-1} の標準偏差であり、かなり良い実験と計算の一致が得られたといえる。この計算により、 Eu^{3+} の波動関数が同時に確立された。

次に偏光スペクトルの温度変化の測定を行なった。297K (実線) 及び583K (破線) での偏光スペクトルの例を図64及び図65に示す。ここで583K は $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の相転移温度より上の温度である。また図65では ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ の遷移が磁気双極子によるものであるので、各偏光スペクトルは、参照光の磁

場成分により分類してある。図より明らかなように、 Eu^{3+} の位置の対称性が低いため、全角運動量の縮退がすべて解けている。図中に P_i で示した各吸収ピークのエネルギーを表14に示した。

図から判るように、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ スペクトルは温度を上げることで大きな変化はないが、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ スペクトルは吸収線の数が減少している。例えば P_1 のピークは583Kで消失している。このスペクトル変化を定量化するために、偏光度 D を以下で

図66 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 吸収線の偏光度の温度依存性図67 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 吸収線の振動子強度の温度依存性

定義する。

$$D = (\alpha_b^m - \alpha_c^m) / (\alpha_b^m + \alpha_c^m)$$

ここで α_b^m 等は $\mathbf{E} \parallel b$ 偏光スペクトルの吸収係数のピーク値を表わす。この偏光度 D の温度依存性を図66に示した。図67には対応する吸収線の振動子強度の温度依存性を示した。図66及び図67から判るように、偏光度及び振動子強度は、温度が相転移点 (T_c) に近づくにつれて徐々に変化し、 T_c 以上では一定値をもつ。特に偏光度は T_c 以上で ± 1 となり、偏光が完全になることが判る。このスペクトル変化の原因としては、(1) Eu^{3+} のサイトの違い、(2) 温度による線幅の増大、(3) 結晶の構造的相転移、が考えられる。 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ の非縮退遷移のスペクトル形状を測定すると、全温度域でローレンツ型によく一致し、 Eu^{3+} が単一のサイ

トを占めていることが判る。図64, 65より、温度により明らかに線幅の増大が見られるが、振動子強度をみると、 P_1 を除き大きな変化はない。従ってこのスペクトル変化は、結晶の相転移に関係しているものと考えられる。

monoclinic distortion angleの温度変化の測定結果^{55~57)}が示すように、 T_c に向うにつれて徐々に構造的に変化が起こり、 T_c 以上では完全な orthorhombic 相となる。 T_c 以下での orthorhombic からのずれは小さいので、 T_c 以下での構造は orthorhombic から少しゆがんでいるものと考えることができる。これより、振動子強度及び偏光度の温度変化と定性的によく対応していることが判る。従って、このスペクトルの温度変化は、 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ の結晶の構造変化即ち相転移に起因していると結論づけられよう。

Eu^{3+} のサイトの点対称性に関しては、Brecher は C_{2v} と結論しているが⁵⁸⁾。一方 Parrot 等は ESR 及び X 線の解析から C_s と結論している⁶³⁾。結晶構造のデータ⁶³⁾から考えると C_s が妥当と考えられる。表14には各吸収線の遷移の終状態の既約表現を C_s で同定した結果を示した。しかしながら、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ の遷移は、 C_s よりむしろ C_{2v} でよく理解できる。例えば P_1 の吸収線は、 C_{2v} では禁制の Γ_3 表現に対応しており、振動子強度が、完全な orthorhombic 相になるとゼロになる結果をよく説明することができる。一方 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ の遷移は C_s でよく理解できる。このように、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, 5D_2 の偏光スペクトルで、異なる点対称性が結論される理由については、現在までのところよく判っていない。

発光スペクトルの偏光特性についても同様の測定を行なった。その結果は、既に報告されている Brecher のデータ⁵⁸⁾と室温でよく一致していた。偏光度の温度依存性については、発光の場合温度上昇に伴う線幅の増大と温度消光が著しく、求めることができなかった。しかし、その偏光スペクトルは、相転移温度の上と下で本質的に同一であり、 C_s の点対称性でよく理解できることが判った。

8.6 高温ジルコニア炉の試作

酸化性雰囲気中、2000℃前後に維持できるたて型管状炉を試作した。炉内の均熱領域が広いこ

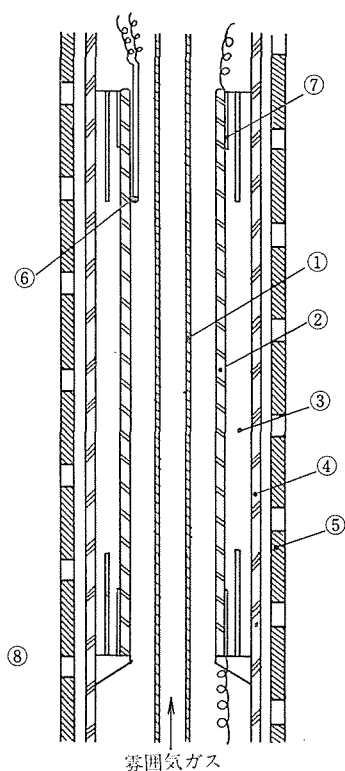


図68 たて型ジルコニア管状炉概念図

- ① アルミナ、ジルコニア、又はイットリア炉芯管
- ② イットリア安定化ジルコニア製炉芯管発熱体
- ③ 整粒済ジルコニア粉、99%up, 100メッシュ
- ④ アルミナ管
- ⑤ シリコニット発熱体
- ⑥ 制御用熱電対 PR6-30
- ⑦ 加熱電流用ターミナル
- ⑧ 放熱用アルミナ管

と、及び温度変動が少いことがこの試作炉の特徴である。

製作した炉の概念図を図68に示した。市販のイットリア安定化ジルコニア管（内径 $\frac{5}{4}$ インチ、長さ約35cm）の両端に幅25mmの白金箔を巻付け、その上からPt60%・Rh40%合金線0.8φをピッチ約4mmで巻付けて加熱用電流を流した。このジルコニア発熱体は未安定、整粒済ジルコニア粉（100メッシュ）の中に単に埋めることにより固定している。これら全体をら管状シリコニッ

ト発熱体（内径70mm）の中央部に置き、シリコニット発熱体が1250℃前後に保たれるよう制御しておく。6-30白金ロジウム熱電対を外径4mmのアルミナ製保護管に入れ、その先端をジルコニア発熱体の内側、炉中央から約10cm上に外れた位置に保って、その出力をジルコニア発熱体加熱用電流の制御に用いた。

イットリア安定化ジルコニア管の品質が、ケイ酸などを含まない良質のものである場合、この炉は2100℃までの繰返し使用に長期間耐えて破損しない。温度維持の精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 、均熱帯の長さは $\pm 1^\circ\text{C}$ である部分の長さが3～5cmある。安定化ジルコニアの電気抵抗は温度が低下すると大幅に増加するので、このジルコニア管に電流を流すと低温の部分では発熱量が大きく、高温部での発熱量は少くなって等温帯の幅が大きくなる特性を有している。ジルコニア発熱体内部に、図68に示したように炉芯管を設置すると雰囲気ガスを流すことができるが、1800℃を超える温度領域で使用するためにはアルミナ管が使用できないためにイットリア製の炉芯管などを使用することが必要である。

酸化性雰囲気中で加熱することが可能な炉を作るために、ジルコニアを発熱体とする炉は古くから試作されて来たが、広く使われるには到っていない。最近ではAnthony等による報告⁶⁴⁻⁶⁸があり、その常用到達温度は2000℃であるとされた。今回の試作炉は市販品を組合せて作れるため比較的安価で実用性が高いと思われる。

参考文献

- 1) J. S. Huebner, Am. Mineral., 60, 815(1975).
- 2) D. R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C. (1971)
- 3) R. A. Giddings and R. W. Gordon, J. Am. Ceram. Soc., 56, 111(1973).
- 4) F. Haber and F. Richardt, Z. Anorg. Chem., 38, 5(1904).
- 5) 例えばK. S. Goto and W. Pluschekell, in "Physics of Electrolytes," (H. Hladik Ed.) Vol 2, Academic Press, New York(1972).
- 6) R. A. Giddings and R. S. Gordon, J. Electrochem. Soc., 121, 793(1974).
- 7) Modulated Structures, 1979, Kailua Kona,

- Hawaii, edited by J. M. Cowley, J. B. Cohen, M. B. Salamon and B. J. Wuensch, AIP Conf. Proc. No. 53 (AIP, New York, 1979).
- 8) P. M. de Wolff, Acta Cryst., **A30**, 777(1974).
- 9) A. Janner and T. Janssen, Phys. Rev. **B15**, 643(1977).
- 10) A. Yamamoto, Acta Cryst., **A38**, 87(1982).
- 11) A. Yamamoto, Acta Cryst., **B38**, 1446(1982)
- 12) A. Yamamoto, Acta Cryst., **B38**, 1451(1982)
- 13) A. Yamamoto, Acta Cryst., **A37**, 838(1981).
- 14) A. Yamamoto and H. Nakazawa, Acta Cryst., **A38**, 79(1982).
- 15) P. M. de Wolff, A. Janner and T. Janssen, Acta Cryst., **A37**, 625(1981).
- 16) A. Yamamoto, Phys. Rev. **B22**, 373(1980).
- 17) A. Yamamoto and Z. Inoue, Acta Cryst., **B38**, 1703(1982)
- 18) Y. Shiozaki, Ferroelectrics **2**, 245(1971).
- 19) D. R. McKenzie, J. Rhys. **C8**, 1607(1975).
- 20) K. Okamura, H. Iwasaki and S. Ogawa, J. Phys. Soc. Jpn, **24**, 569(1968).
- 21) K. Koto, N. Morimoto and A. Gyobu, Acta Cryst. **B31**, 2759(1975).
- 22) Y. Watanabe and H. Iwasaki, J. Appl. Cryst. (1982) to be published.
- 23) M. Hirabayashi, S. Yamaguchi, K. Hiraga, N. Ino, H. Sato and R. S. Toth, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 77(1970).
- 24) F. Koch and J. B. Cohen, Acta Cryst. **B25**, 275(1969).
- 25) J. A. Wilson, F. J. Di Salvo and S. Mahajan, Adv. Phys. **24**, 117(1975).
- 26) K. Nakanishi and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **43**, 1839(1977).
- 27) R. Brouwer, Incommensurability in Crystals, thesis, Rijksuniversiteit, Groningen, 1978.
- 28) A. R. Verma and P. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals. John Wiley, New York (1966).
- 29) M. Tokonami, Mineral. J. **4**, 401(1966).
- 30) K. Dornberger-Schiff, and M. Farkas-Jahnke, Acta Cryst. **A26**, 24(1970).
- 31) Z. Inoue, H. Komatsu, H. Tanaka and Y. Inomata, Proceedings of the 3rd International Conference on Silicon Carbide at Miami, Florida, editel by R. C. Marshall, H. W. Faust Jr. and C. E. Ryan, Univ. of South Carolina Press p. 191 (1973)
- 32) M. Farkas-Jahnke and K. Dornberger-Schiff, Acta Cryst. **A25**, 35(1969).
- 33) J. Isoya, J. A. Weil and R. F. C. Claridge, J. Chem. Phys., **69**, 4876(1978).
- 34) Y. Uchida, J. Isoya and J. A. Weil, J. Phys. Chem., **83**, 3462(1979).
- 35) Y. Uchida, J. Isoya and J. A. Weil, J. Phys. Chem., in preparation.
- 36) H. S. Gutowsky and A. Saika, J. Chem. Phys., **21**, 1688(1953).
- 37) J. Isoya, W. C. Tennant, Y. Uchida and J. A. Weil, submitted to J. Magn. Res.
- 38) J. T. Kummer, Prog. Solid State Chem., **7**, 141 (1972).
- 39) Y. Matsui and S. Horiuchi, Proc. 5th International Conference on High-Voltage Electron Microscopy, Kyoto, 321 (1977). 及び無機材質研究所研究報告書**15**, 59 (1978).
- 40) L. C. De Jonghe, Mat. Res. Bull., **12**, 667 (1977).
- 41) J. O. Bovin, Nature (London), **273**, 136 (1978).
- 42) J. O. Bovin, Acta Cryst., **A35**, 572 (1979).
- 43) L. C. De Jonghe, Acta Cryst., **A36**, 831 (1980).
- 44) Y. Matsui, Acta Cryst., **A37**, 51 (1981).
- 45) Y. Matsui, S. Horiuchi and T. Ohta, J. Solid State Chem., **32**, 181 (1980).
- 46) Y. Matsui, J. Appl. Cryst., **14**, 38 (1981).
- 47) Y. Matsui, Solid State Ionics, **3/4**, 135 (1981).
- 48) G. Yamaguchi and K. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 93 (1968). 及び M. Bettman and C. R. Peters, J. Phys. Chem., **73**, 1774 (1969).
- 49) N. Weber and A. F. Venero, 発表, 1972年, 72nd Annual Meeting of Am. Ceram. Soc. (Philadelphia).
- 50) H. G. Danielmeyer and H. P. Weber, IEEE J. Quantum Electron. **QE8**, 805 (1972).
- 51) 例えば, S. R. Chinn, J. W. Pierce, and H. Heckscher, Appl. Opt. **15**, 1444 (1976).
- 52) M. Bagieu-Beucher and D. Tranqui, Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. **93**, 505 (1970).
- 53) A. Durif, loc. cit. **94**, 314 (1971).
- 54) D. Tranqui, M. Bagieu-Beucher and A. Durif, loc. cit. **95**, 437 (1972).
- 55) H. P. Weber, B. C. Tofield and P. F. Liao, Phys. Rev. **B11**, 1152 (1975).
- 56) J. P. Budin, A. Milatos-Roufos, Nguyen Duc

- Chinh and G. Le Rous, J. Appl. Phys. **46**, 2867 (1975).
- 57) T. Kobayashi, T. Sawada, H. Ikeo, K. Muto and J. Kai, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 595 (1976).
- 58) C. Brecher, J. Chem. Phys. **61**, 2297 (1974).
- 59) B. G. Wybourne, "Spectroscopic Properties of Rare Earths", Interscience, New York, 1965.
- 60) B. G. Wybourne, J. Chem. Phys. **36**, 2295 (1962).
- 61) G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **38**, 2171 (1963).
- 62) N. C. Chang and J. B. Gruber, J. Chem. Phys. **41**, 3227 (1964).
- 63) R. Parrot, C. Barthou, B. Canny, B. Blanzat and G. Collin, Phys. Rev. **B11**, 1001 (1975).
- 64) A. M. Anthony, K. Dembiski and L. Dupont, Sci. Ceram., **7**, 135 (1973).
- 65) K. Dembinski, L. Dupont and A. M. Anthony, Sci. Ceram., **9**, 375 (1977).
- 66) M. Faucher, K. Demanski and A. M. Anthony, Rev. Int. Hautes Temp. Refract., **6**, 17 (1969).
- 67) F. Wattine, L. Dupont, K. Dembinski and A. M. Anthony, C. R. Acad. Sci., Ser. C, **273**, 396 (1971).
- 68) A. M. Anthony, K. Dembinski, J. L. Dunand, L. Dupont and R. Mottu, Ceramurgia Int., **3**, 29 (1977).

9. 残された問題点と将来への展望

第1章にも述べたように、ゲルマニウム酸塩は、物質群としてはけい酸塩に優に匹敵する規模を持つものであり、系統的かつ永続的な研究の対象となり得るものである。例えば、ウィーン工科大学物理化学教室では、実に1950年代から今日に至るまで、ゲルマニウム酸塩の、主として合成と結晶構造に関する研究が綿々として続けられ、多くの優れた研究成果を生み出している。これに比較すれば、我々が5ヶ年間にとり上げたものは、ゲルマニウム酸塩のきわめて小さな一部分に過ぎず、その研究成果も微々たるものと言わざるを得ない。本章では、残された問題点と将来への展望について述べるが、このような理由で、我々がとり上げた事柄に直接関係するものに限定したいと思う。

遷移金属のゲルマニウム酸塩については、遷移元素として、マンガン、鉄および亜鉛を検討したが、少なくとも第一長周期の遷移元素全部について系統的かつ網羅的に検討することが望ましい。鉄のみに関しても、異なる温度における相図が1000℃において我々の得たものとは異なる様相を呈する可能性を示唆するデータがあり、さらに検討を要することは明らかである。 $\text{Fe}_{5+x}\text{Ge}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.33$) の変調構造の完全な解析も残された課題であるが、近い将来に解析を完了できであろう。合成温度による x の値の変動、変調構造の周期的変化などについても検討すべきであろう。 $\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ にしても、“ $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$ ” が合成できず、必ず組成のずれたものができる真の理由はよくわかっていない。 $\text{Zn}_5\text{Fe}_{10}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ の構造解析も今後の課題である。

鉛のゲルマニウム酸塩およびけい酸塩の擬二成分系については、我々の得た相図は、過去に発表されたいずれのものよりも正確である。しかし、 Pb_6GeO_8 が存在するという最近の報告があり、安定相かどうかはともかく、その結晶学的データも発表されている¹⁾ ので、なお検討の余地がないわけでもない。特に、我々が検討しなかった低い温度領域の相平衡は再検討の必要があると考えられ

る。 $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ の構造解析は残された課題である。また、現在までに得られたデータは $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ および $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ に多形が存在することを示唆しており、検討の余地が残されている。三成分系の相図も、より精密なものと置き換えられる必要がある。

EuGe_2O_5 については、二つの異なる席にある Eu^{3+} のいずれを励起しても同じ発光スペクトルが得られることがわかっている。発光吸収スペクトルの精密な同定と Eu^{3+} の間のエネルギー移動の機構の解明は今後の課題である。我々は、当初もっと多くの希土類金属のゲルマニウム酸塩について光物性を検討するつもりであったが、単結晶育成の困難にあって果たせなかった。この困難を克服して物性の研究を進展させる必要がある。

$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ については、 Nd^{3+} を高濃度にドーピングした良質の結晶を育成して、 Nd^{3+} のエネルギー準位を確定し、レーザー遷移の可能性などを検討することが今後の課題として残された。 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ そのものについても、X線およびγ線の吸収などを調べる必要がある。

ゲルマニウム酸リチウム系イオン伝導体については、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ および $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ の x をかえて緩和時間 T_1 を測定し、 T_1 の Li の濃度に対する依存性を調べることと、単結晶試料について異方性の検討を行うことが今後の課題である。

我々が開発した示差走査電量滴定法は、相平衡の研究手段として確立されたとはいえない、我々は、この方法を再編成後の研究グループの研究課題であるバナジン酸アルカリ金属の相平衡の研究に適用し、これを通じて方法としての確立を図る計画である。また、この方法は、固相の酸化還元反応の反応速度論的追跡を通じてその反応機構を解明する目的にも用いることができると考えられる。この方面の研究も今後の課題である。

変調構造の解析方法は、それ自身としてはきわめて有効であることが実証されたが、解析の実行のために必要な多次元空間群の表が完備しておら

ず，方法の普及を妨げていると考えられる．四次元
元のものは他所で準備されているので，五次元空
間群の表を我々の手で整備したいと考えている．
また，この方法の通常の構造への適用の可能性を

検討することも今後の課題である．

参 考 文 献

- 1) H. H. Otto, J. Appl. Cryst. 13, 307 (1980)

10. 研 究 成 果

10.1 発表論文

- K. Hirota and Y. T. Hasezawa
 "Phase relation in the system PbO-PbSiO₃", Bull. Chem. Soc. Jpn, 54, 754 (1981).
- K. Hirota and Y. T. Hasegawa
 "Phase equilibria in the system PbO-PbGeO₃-PbSiO₃", 準備中.
- K. Hirota and T. Sekine
 "Phase relation in the system PbO-PbGeO₃", Bull. Chem. Soc. Jpn, 52, 1368 (1979).
- J. Isoya, W. C. Tennant, Y. Uchida and J. A. Weil
 "Biradical center in α -quartz", J. Mag. Resonance, 準備中.
- K. Kato
 "Die Kristallstruktur von Pentablei(II)-germanat-trioxids", Acta Cryst. **B35**, 795 (1979).
- K. Kato
 "Die OD-Struktur von Bleisilicat Pb₂SiO₄ und Bleisilicat-germanat-Mischkristall Pb₂(Si, Ge)O₄", Acta Cryst. **B36**, 2539 (1980).
- K. Kato
 "Die Kristallstruktur des Bleisilicats Pb₁₁Si₃O₁₇", Acta Cryst. **B38**, 57 (1982).
- K. Kato, M. Sekita and S. Kimura
 "Dieuropium (III) germanate oxide", Acta Cryst. **B35**, 2201 (1979).
- K. Kato und E. Takayama
 "Die Kristallstruktur von Bariumgermanat-hydrat BaO·GeO₂·5H₂O", Acta Cryst. **B35**, 1324 (1979).
- K. Kato, E. Takayama und N. Kimizuka
 "Kristallstruktur von Fe₃Ge₂O₈: Ein neues Eisen(II, III)-germanat mit kubisch-dichtester Sauerstoffpackung", Naturwissenschaften, 66, 616 (1979).
- K. Kato, E. Takayama und N. Kimizuka
 "Eisen (II, III) germaniumoxid Fe_{3,2}Ge_{1,8}O₈", Acta Cryst. 印刷中.
- K. Kato, E. Takayama, N. Kimizuka, H. Hanaeda und H. Yamamura
 "Eisen (II, III) germaniumoxid Fe₁₅Ge₈O₃₆", Acta Cryst. 印刷中.
- N. Kimizuka and E. Takayama
 "Modified mixed-gas flow method for controlling the oxygen partial pressure in a furnace, using a CO₂-CO system", Rev. Sci. Instrum. 52, 625 (1981).
- Y. Matsui
 "Irradiation induced defects in β''' -alumina examined by high-resolution electron microscopy", J. Appl. Crystallogr. 14, 38 (1981).
- Y. Matsui
 "Irradiation induced defects in β'' and β''' -alumina examined by 1MV high-resolution electron microscopy", Solid State Ionics, 3/4 135 (1981).
- Y. Matsui and Y. Bando
 "High-resolution electron microscopy on the irradiation induced defects in potassium ferrites with β''' -alumina type structure". 準備中.
- 松井良夫, 堀内繁雄
 "高分解能超高圧電顕による結晶構造及び欠陥の解析", エレクトロニク・セラミクス, 26, 749(1979).
- Y. Matsui and S. Horiuchi
 "Irradiation induced defects in β'' -alumina examined by 1MV high-resolution electron microscopy", Acta Cryst. **A37**, 981 (1981).
- Y. Matsui, S. Horiuchi and T. Ohta
 "High-resolution electron microscope ob-

- servations of β''' -alumina prepared in a $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3$ system", J. Solid State Chem. 32, 181 (1980).
- Y. Matsui, Y. Sekikawa, T. Sato, T. Ishii, S. Sakozawa and K. Shii
"Formations of rhombohedral boron nitride as revealed by TEM-electron energy loss spectroscopy", J. Mater. Sci. Lett. 16, 1114 (1981).
- Y. Matsui, E. Takayama, K. Kato and M. Mitomo
"High-resolution electron microscopy of ordered or disordered structures in the pseudowollastonite types of germanates and related materials", 準備中.
- M. Sekita
"Emission and excitation spectra of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$: Eu", J. Luminescence, 22, 235 (1981).
- M. Sekita, M. Ishii and Y. Miyazawa
"Raman scattering in $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ", Phys. Stat. Sol. (b), 110, K141 (1982).
- M. Sekita and T. Kobayashi
"Oscillator strengths of $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ", Phys. Stat. Sol. (a), 印刷中.
- M. Sekita, F. Minami and E. Okamoto
"Optical spectra of $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ between 77°K and 583°K", Phys. Stat. Sol. (b), 101, 503 (1980).
- E. Takayama
"The system $\text{GeO}_2\text{-MnO-Mn}_2\text{O}_3$ at 900 °C", J. Solid State Chem. 39, 133 (1981).
- E. Takayama
"The system $\text{GeO}_2\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ at 1000 °C", J. Solid State Chem. 印刷中.
- E. Takayama
"Differential scanning coulometric titration. I. Application to the system Co-Ni-O", 準備中.
- E. Takayama and N. Kimizuka
"Modified mixed-gas flow method for controlling the oxygen partial pressure in a furnace below 1100°C", J. Electrochem. Soc. 126, 2012 (1979).
- E. Takayama and N. Kimizuka
"Thermodynamic properties and subphases of wustite field determined by means of thermogravimetric method in the temperature range of 1100°~1300°C", J. Electrochem. Soc. 127, 970 (1980).
- E. Takayama and N. Kimizuka
"Powder X-ray study on iron-germanium pyroxenes", J. Solid State Chem. 39, 262 (1981).
- E. Takayama, N. Kimizuka, K. Kato and A. Yamamoto
"New compounds in the system $\text{GeO}_2\text{-M-O-Fe}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Mg, Mn, Fe, Co and Ni}$)", 準備中.
- E. Takayama, N. Kimizuka, K. Kato, H. Yamamura and H. Haneda
"The system $\text{GeO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ at 1000 °C", J. Solid State Chem. 38, 82 (1981).
- Y. Uchida, J. Isoya and J. A. Weil
"Dynamic interchange among three states of phosphorus 4^+ in α -quartz", J. Phys. Chem. 83, 3462 (1980).
- Y. Uchida, J. Isoya and J. A. Weil
"Dynamic interchange among three states of phosphorus 4^+ in α -quartz. II.", J. Phys. Chem. 準備中.
- Y. Uchida, Y. Onoda and K. Hirota
"NMR study of $\gamma_{\parallel}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ type solid electrolytes $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ ", Solid State Ionics, 準備中.
- A. Yamamoto
"Modulated structure of thiourea $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ ", Phys. Rev. B22, 373 (1980).
- A. Yamamoto
"Application of modulated structure analysis to polytypes", Acta Cryst. A37, 838 (1981).
- A. Yamamoto
"Structure factor of modulated crystal structures", Acta Cryst. A38, 87 (1982).
- A. Yamamoto
"Modulated structure of CuAu II (one-dimensional modulation)", Acta Cryst.

B38, 1446 (1982).

1703 (1982).

A. Yamamoto

山本昭二, 中沢弘基

“Modulated structure of wustite (Fe_{1-x}O)
(three-dimensional modulation)”, Acta
Cryst. B38, 1451 (1982).

“不整合構造の解析”, 日本結晶学会誌, 23,
187(1981).

A. Yamamoto and Z. Inoue

A. Yamamoto and H. Nakazawa

“Application of modulated structure anal-
ysis to polytypes. II. Determination of a
66R SiC polytype”, Acta Cryst. B38,

“Modulated structure of the NC-type
($N=5.5$)pyrrhotite, Fe_{1-x}S ”, Acta Cryst.
A38, 79 (1982).

10.2 試料提供

提供年月	提 供 者 名		
55. 10	高 山 英 治	東北大学金属材料研究所	ゲルマニウム酸鉄(粉末)
56. 5	高 山 英 治	米国 テキサス大学	$\text{Mn}_x\text{Ge}_x\text{O}_3$ (粉末)
56. 7	高 山 英 治	米国 ヒューストン大学	$\text{Fe}_{3.2}\text{Ge}_{1.8}\text{O}_8$ (粉末)
56. 11	高 山 英 治	東京大学理学部鉱物学教室	FeGeO_3 , $\text{Fe}_{1+x}\text{Ge}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.07$) (単結晶)

10.3 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
53. 9. 28	53-119608	安定した酸素分圧をもつ雰囲気の供給制御方法	君塚 昇・高山英治
54. 2. 15	54-016390	安定した酸素分圧をもつ雰囲気の供給制御方法	高山英治・君塚 昇
54. 4. 16	54-046529	ジルコニア又はトリプ管状電気炉	広田和士・関田正實・加藤克夫
56. 2. 24	56-025648	電量滴定法	高山英治・加藤克夫
56. 4. 27	56-065031	$4\text{CoO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2$ ($\text{Co}_4\text{Fe}_{12}\text{Ge}_9\text{O}_{40}$) で示される単斜晶系に属する化合物およびその製造法	高山英治・君塚 昇・加藤克夫
56. 4. 27	56-065032	$4\text{MgO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2$ ($\text{Mg}_4\text{Fe}_{12}\text{Ge}_9\text{O}_{40}$) で示される単斜晶系に属する化合物およびその製造法	高山英治・君塚 昇・加藤克夫
56. 4. 27	56-065033	$4\text{NiO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2$ ($\text{Ni}_4\text{Fe}_{12}\text{Ge}_9\text{O}_{40}$) で示される単斜晶系に属する化合物およびその製造法	高山英治・君塚 昇・加藤克夫
56. 4. 27	56-065034	$4\text{MnO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2$ ($\text{Mn}_4\text{Fe}_{12}\text{Ge}_9\text{O}_{40}$) で示される単斜晶系に属する化合物およびその製造法	高山英治・君塚 昇・加藤克夫

10.4 表 彰

表 彰 者	表 彰 名	表彰年月日
高 山 英 治	The Solid State Science and Technology Young Author Award in 1980 of the Electrochemical Society (米国電気化学会による1980年固体科学部門の若手著者のための論文賞*)	昭和56年10月13日

* 対象論文

E. Takayama and N. Kimizuka, “Thermodynamic Properties and Subphases of Wustite Field Determined by Means of Thermogravimetric Method in the Temperature Range of $1100^\circ \sim 1300^\circ\text{C}$ ”, J. Electrochem. Soc. 127, 970 (1980).

発行日 昭和57年11月18日

無機材質研究所研究報告書第33号

ゲルマン酸塩に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

筑波研究学園都市

電話 0298-51-3351
