

# 最大エントロピー法による結晶構造解析

河村 幸彦\*, 朝日 孝尚\*\*, 長谷部 勝彦\*\*, 増山 博行\*\*

## Crystal Structure Analysis by Maximum Entropy Method

Yukihiko Kawamura\*, Takanao Asahi\*\*, Katsuhiko Hasebe\*\* and Hiroyuki Mashiyama\*\*

Recently the maximum-entropy method (MEM) has been applied to refine crystal structures. In this report, we introduce the method and assess the method in comparison with the Fourier synthesis method. X-ray diffraction intensity was measured by the use of a 4-circle diffractometer equipped in the Center. Two dielectric crystals,  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ , were investigated; the former is a famous ferroelectrics. The MEM gives successful results both for ferroelectric and paraelectric phases. For the latter crystal, however, it is found that a 'ghost atom' may appear in the MEM, if the observed diffraction data contain some systematic error.

### 1. はじめに

#### (A) 最大エントロピー法

最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method, 以下MEMと略記) は, 情報理論の中の通信理論において開発された。受信者が受け取る符号化され, ノイズの混じった信号から, 送信者が送った信号を予測する方法の一つである。1978年 Gull and Danielらの研究 [1] が契機となって, MEM法による誤差を伴った有限のフーリエ係数を用いてフーリエ逆変換を行うことができるようになり, 画像処理を行うさまざまな分野 (電子工学・物理学・化学・医学・天文学・経済学など) で用いられるようになった。この方法は, 与えられた情報を満足し, 得られていない情報に関しては, もっとも偏りのない解を推定するという方法である。

情報理論では, 事象  $r$  は, 起こる確率を  $\eta(r)$  とすると,  $\ln \eta(r)$  の情報量を持ち, 全ての事象について平均の情報量

$$S = -\sum_r \eta(r) \ln \eta(r) \quad (1)$$

が定義される [2]。この量は全ての事象  $n$  個が等

確率  $\eta=1/n$  で起こるとき最大値  $\ln n$  をとるという数学的性質からエントロピー (entropy) と呼ばれている。もし事象  $r$  に対する事前確率  $\xi(r)$  が与えられている時は

$$S = -\sum_r \eta(r) \ln \{ \eta(r) / \xi(r) \} \quad (2)$$

が条件付きエントロピー  $S$  となる。もし, 他に情報がなければ  $\eta(r)=\xi(r)$  が  $S$  の極大値となる。

#### (B) 熱力学的エントロピー

さて, エントロピーといえば, 19世紀末に Boltzmann の定義した熱力学のエントロピーが有名である。多粒子系が状態  $r$  をとる確率を  $\rho(r)$  とし, 熱力学のエントロピーは, ボルツマン定数を  $k_B$  とすると

$$S = -k_B \sum_r \rho(r) \ln \rho(r) \quad (3)$$

である [3]。熱力学系は温度  $T$  を持ち, 系の全エネルギー  $E$  は保存する。また, 確率は規格化されるので

$$E = \sum_r \varepsilon(r) \rho(r), \quad 1 = \sum_r \rho(r) \quad (4)$$

\* 理工学研究科自然共生科学専攻 Division of Natural Science and Symbiosis, Graduate School of Science and Engineering

\*\* 理学部自然情報科学科 Department of Physics, Biology and Informatics, Faculty of Science

という条件下でエントロピーが最大になる状態が自然に実現される（エントロピー最大の原理）と考える。これは

$$\delta \left[ S - \lambda_1 \sum_{\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - \lambda_2 \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad (5)$$

という変分を行うことになる。ここで $\lambda_1$ と $\lambda_2$ はラグランジェの未定乗数である。変分の結果は良く知られているように

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (6)$$

という、Boltzmannの分布関数が導かれる。ただし、 $T=1/\lambda_1$ は絶対温度に、 $\lambda_2$ は分配関数 $Z$ に対応する量であることが分かる。

### (C) 画像処理への応用

情報におけるエントロピーと熱力学のエントロピーは直接には関係ないが、多数の可能な状態の中で最も起こりやすい（期待値が高い）ものを選び出す（推定する）方法としてMEM法が有効なことが期待される。

MEM法が画像処理の分野で応用された具体例を紹介する。

Fig.1は、Silver et al(1990)[4]から引用したものである。左の写真は走っている自動車の写真で、シャッタースピードが遅いためひどくぶれた画像になっている。この写真（data）を元に、フェンダー部分のぶれ具合から分解能関数を求め、MEMにより復元したものが右の図（結果）である。“LUE991L”とナンバープレートに書かれているのが読みとれる。Fig.2は、坂田氏が固体物理の解説記事[5]の中で引用しているもので、ノイズの入った画像が復元されていることがわかる[6]。

## 2. MEM法の結晶構造解析への応用

前出の坂田氏の解説[5]に従ってMEM法を結晶構造解析に応用する方法を説明しよう。それには、現実の結晶格子の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を(2)式に対応させればよい。今、結晶格子の単位胞において、格子の対称性を考えた上で独立な領域を適当に分割してピクセル $\mathbf{r}$ として、そこでの電子密度を $\rho(\mathbf{r})$

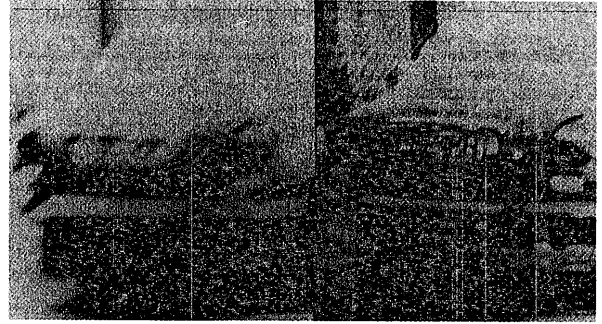


Fig.1 MEM法による、ぶれた画像の復元例[4]。

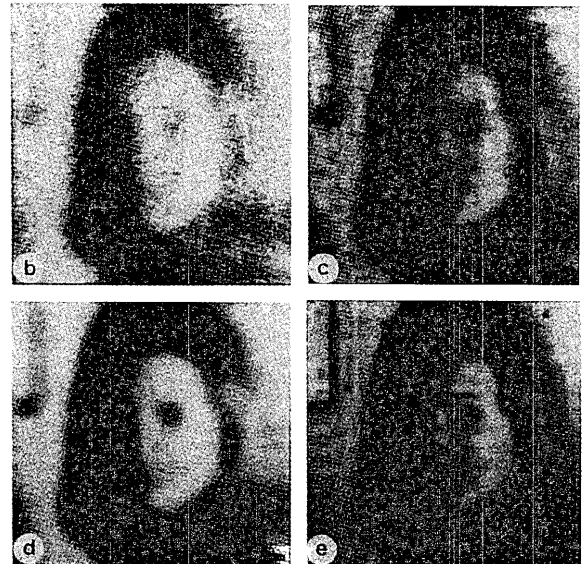


Fig. 2 “スージ”さんの写真。(a)はオリジナルの写真で、(b)と(d)はノイズを加えた写真（ノイズレベルが異なる）。(c)と(e)はMEM法によりイメージング処理した写真で、かなりの程度復元できている。

とする。そして

$$\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) / \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (7)$$

のように規格化して「確率変数」にする（中性子散乱の場合は $\rho(\mathbf{r})$ は原子核の散乱能であるが、ここではX線散乱の場合について述べる）。

もし、何の情報も与えられていない状態でMEM法による推定を行うと、すべての $\eta(\mathbf{r})$ は全て等しくなってしまう。結晶の構造を解析するために、

対象となる結晶の情報(data)を集めなければならない。そのためには、X線回折計を使い回折強度を観測する。これに必要な補正を施し、かつ結晶構造因子としての位相を推定して得られるデータ、結晶構造因子( $F_{\text{obs}}$ )を用意する。この因子は結晶中に含まれる電子によるX線散乱の量をあらわすものであり、さまざまな値を持つ。

MEM法で結晶構造解析をする際、推定した $\rho(\mathbf{r})$ を使って計算される結晶構造因子 $F_{\text{cal}}(\mathbf{k})$ が、観測された結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ と、反射の測定誤差(標準偏差) $\sigma(\mathbf{k})$ の範囲で一致するという束縛下で計算しなくてはならない。そこで、次の式を用いる。

$$C \equiv N^{-1} \sum |F_{\text{cal}}(\mathbf{k}) - F_{\text{obs}}(\mathbf{k})|^2 / \sigma^2(\mathbf{k}) \quad (8)$$

ここで、計算される結晶構造因子 $F_{\text{cal}}$ はMEM法より得られた電子密度のフーリエ変換

$$F_{\text{cal}}(\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \quad (9)$$

である。

(8)式で $N$ は測定されたデータの総数であるので、誤差論により $C$ の値は1となることが期待される。それゆえ、これは $C=1$ として条件つきエントロピー $S$ を最大にするような電子密度分布を求める問題に帰着できる。そのためラグランジュ未定乗数の $\lambda$ を用いて、束縛を受けたエントロピー $Q$ は、次のようになる。

$$Q(\lambda) = - \sum \eta(\mathbf{r}) \ln \{ \eta(\mathbf{r}) / \xi(\mathbf{r}) \} - (\lambda/2) \sum |F_{\text{cal}}(\mathbf{k}) - F_{\text{obs}}(\mathbf{k})|^2 / \sigma^2(\mathbf{k}) \quad (10)$$

結晶構造解析におけるMEM法は、この式を最大にする電子密度分布を求める問題となる。そこで

$$\partial Q(\lambda) / \partial \eta(\rho) = 0 \quad (11)$$

の変分を行う。これらから、適当な近似を使うことにより [7]

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp \left[ \ln \tau(\mathbf{r}) + (\lambda F_0 / N) \sum \sigma^2(\mathbf{k})^{-1} \{ F_{\text{obs}}(\mathbf{k}) - F_{\text{cal}}(\mathbf{k}) \} \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \right] \quad (12)$$

となり、これが最終式であり基本形となる。上式で $F_0$ は単位格子中の電子の総数で、 $\tau(\mathbf{r})$ は事前電

子密度である。実際のMEM法による電子密度分布の計算は完全に均一な電子密度から出発して、まずこれを事前電子密度 $\tau(\mathbf{r})$ として(12)式で $\rho(\mathbf{r})$ を推定する。次に推定した $\rho(\mathbf{r})$ で、 $\tau(\mathbf{r})$ をおきかえ、再び $\rho(\mathbf{r})$ を推定する。

以上の手順を、整理すると次のようになる。

- 1) 実験により測定されたデータにスケール合わせをおこない、かつ初期位相を推定した結晶構造因子とその誤差を得ておく。
- 2) まず、基準値となる任意の電子密度として $\rho_0$ を与える。ここでは、まだ何も情報がないので平坦な電子密度分布となっている。
- 3) その基準の電子密度より、最大エントロピーの式(12)を用いて $\rho$ を得る。
- 4) 結晶構造因子を計算し、実験より観測された結晶構造因子との比較を行う。(8)式の値が1以下であれば推定を終了し、そうでなければ、最大エントロピー法の基本式を反復しようすることにより推定を続行する。

### 3. 機器分析センターX線解析室の装置を使った強度測定及び解析

さてこれから先は具体的に機器分析センターに設置されている装置、自動X線4軸回折装置AFC5Rあるいはオフセンター型極低温4軸回折計HUBER-MXCを用いてデータを収集し、MEM法による解析を行った結果について記述する。具体的にMEM法で解析するには、名古屋大学の坂田グループにより開発されたMEEDというプログラムを使う。このプログラムは、PC版、Unixワークステーション版それぞれ用意されており、これらの情報については、

<http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/mem/> および

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~kumazawa/Software/Software.html>

のっており、これらのページからプログラムはダウンロードできる。

MEEDを使う際に準備しておくこと、また留意すべき点をいくつか述べる。実験から得られるデータ(構造因子 $F$ )は、結晶の大きさ(正確には結晶の体積)に比例し、また実験条件に依存する。

そのため、まず最初にデータをスケール合わせ（規格化）をしなければならない。また、実際にはFの係数は複素数であるが、X線実験で得られるデータではFの絶対値しか分からないために、その実数部と虚数部の推定の計算をしなければならない。そのためにはかなりの程度、構造モデルがわかっている必要がある。もし結晶が中心対称を有しておれば、Fの虚数部は0で、実数部の正負の符号のみが問題となる。たとえ数個のFの符号が正しくないだけでも、その結果にゴーストピークがあらわれる事がある。また、MEM法の計算サイクルの中で符号や位相をある程度は正しくしてくれる場合もある。しかし、基本的には入力するFは正しい符号、位相をもっていることが望ましい。

#### (A) NaNO<sub>2</sub>

我々の研究室グループでは、（強）誘電体結晶と呼ばれる物質について研究を行っているが、その強誘電体は2つのグループに分類できる。NaNO<sub>2</sub>は、その一つのグループ、秩序無秩序型相転移とよばれる構造相転移をする代表的なものとして古くから研究されている [8]。

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>はH<sub>2</sub>O分子と同じような形で結晶中に「くの字」の形で存在していて、結晶の温度が高い場合、Nが+cと-cの2つの方向を向いた状態を無秩序にとっている。しかし、温度がT<sub>c</sub>=435K以下では、その向きが片方の状態にそろう（秩序化する）。このため、この物質が秩序無秩序型と呼ばれるのである。

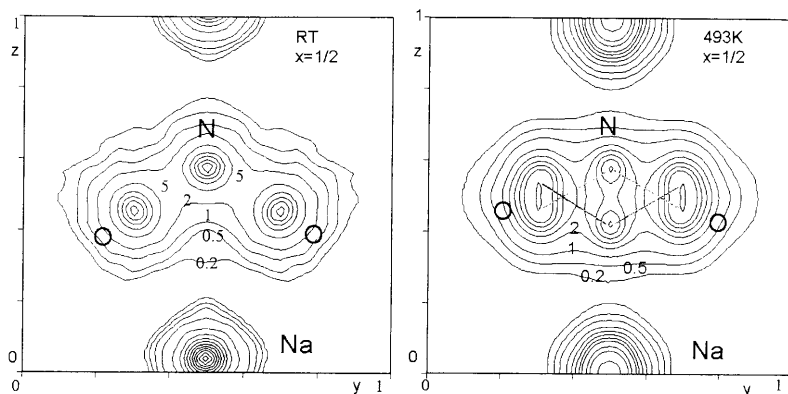


Fig. 3 MEM法によるNaNO<sub>2</sub>のbc面内の電荷密度。左が室温の強誘電構造で、右が493Kの常誘電構造でありNO<sub>2</sub>分子は上と下向きを等確率でとっている。等高線は0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, ... (単位はe/Å<sup>3</sup>) である。

Fig.3に示してあるのがMEM法による結果で、左の図は室温のもので、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンが秩序化していて、Na<sup>+</sup>イオンがクーロン力によりO<sup>-</sup>側に引き寄せられていることが分かる。そのためこの物質は低温側で、電気的な偏り（電気分極）が生じ強誘電性を示す。図中の数字は電荷密度の値を示している。右の図が高温のものである。わかりやすくするためにNとOの重心間を線でしめしているが、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンが2つの状態をとっていることがよく分かる。これを無秩序状態という。そのため、電気的に双極子モーメントが打ち消し合っ常誘電状態となる。Na<sup>+</sup>イオンも2つの配置を無秩序にとっているが、位置が近いので電荷密度はc方向に伸びる単一のピークとみえる。

このようにMEM法では電子密度が直接明示される。一方通常のX線結晶構造解析 [9] では、

$$\sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} (|F_{\text{obs}}(\mathbf{k})| - |F_{\text{cal}}(\mathbf{k})|)^2$$

を最小とするように原子座標と温度因子（デバイワラー因子）を決定する（最小二乗法）。計算されたF<sub>cal</sub>の実数部をA<sub>c</sub>、虚数部をB<sub>c</sub>とすると、観測された構造因子F<sub>obs</sub>の実数部A<sub>o</sub>と虚数部B<sub>o</sub>は

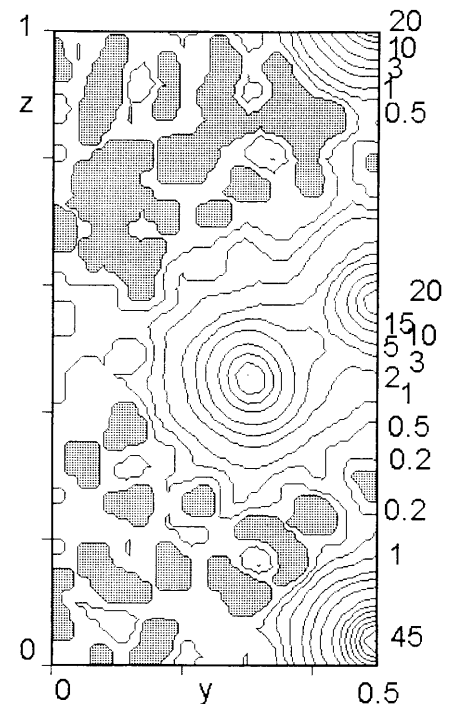


Fig. 4 通常のフーリエ合成法で得られたNaNO<sub>2</sub>の室温の電荷密度。網掛けは負の値となった領域を示す。

$$A_o = |F_{obs}| \times A_c / |F_{cal}|, \quad B_o = |F_{obs}| \times B_c / |F_{cal}| \quad (13)$$

とわりあてられる。こうして、複素数としての $F_{obs}$ がきまると、フーリエ変換で電子密度がわかる。Fig.4は、このようにして計算した $\text{NaNO}_2$ の室温での電子密度である。フーリエ法では、観測された $F_{obs}$ が有限個であるために、フーリエ打ちきり誤差が生ずる。そのため、Fig.4には、負の領域や不自然な「波うち」がみられる。一方、MEM法で求めたFig.3では、電子密度は常に正であり、不自然な「波うち」は出現しない。

結晶構造解析において、波長 $\lambda$ のX線を用い、測定した反射データの最大回折角度を $2\theta_{max}$ とすると光学的分解能は

$$r = \frac{0.6\lambda}{2\sin\theta_{max}} \quad (14)$$

となる [9]。  $\text{NaNO}_2$  の室温データは $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ 、 $\theta_{max}=60^\circ$ であるので、 $r=0.246 \text{ \AA}$ である。格子の相対座標で表すと、これは $\delta y=0.0455$ 、 $\delta z=0.0440$ に相当し、Fig.4の「波打ち」の半周期程度であり、分解能以内のピークは分解できないことを示す。しかし、原子座標そのものは、原子位置の重心の位置であり、分解能の $1/10 \sim 1/100$ の精度で決まる。これは最小二乗法でも、MEM法でも大差ない。

### (B) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

この物質はペロブスカイト構造という結晶構造をとる。ペロブスカイト構造で有名なものに強誘電体のチタン酸バリウム $\text{BaTiO}_3$ がある。 $\text{BaTiO}_3$ は、格子振動の一つのモードがソフト化し、変位が凍結して低対称相が実現し、変位型相転移をする物質の中で代表的なものである [8]。

化学式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ は、XにハロゲンCl, Br, Iが入り、最高温相では立方ペロブスカイト構造をとる [10]。このことを反映して、結晶の外形は正6面体になる。ところで、メチルアンモニウム基

( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 、以下MA基)は $C_{3v}$ の低対称な形をとっているために、この結晶の立方対称性を満たすために24通りの分子配向状態を等確率で取る必要がある。10年前の比熱によるエントロピーの研究から、この無秩序状態のモデルとしてFig.5に示す3通りが予想された [11]。しかし、A, B, C-typeのモデルが妥当なのか検証されていなかったため、我々は、その構造モデルのうちどの構造が実現しているのか検討するために、X線回折強度データを測定し最小二乗法を使った構造解析を行った。その結果、そのモデルはB-Typeであり [12]、またハロゲンが4つのサイトを無秩序にとっているのではないかと結論づけた [13]。

Fig.6にその根拠となったCl塩に対するフーリエ合成図を示す。MA基を無視し、Clは $(1/2, 0, 0)$ の位置において最小二乗法でパラメータを細密化し、 $F_{obs}$ と $F_{cal}$ の差分をフーリエ合成した。こうすることでMA基の部分の電荷密度が浮かびあがる。Fig.6の下図は $z=1/2$ の断面であり、 $x=y=1/2$ の付近にMA基がある。電荷密度の極大は $x=y=0.42$ 付近にある。これはC又はNのピークと解され、MA基はB-typeの $\langle 110 \rangle$ 配向をしていると考えられる。一方、Fig.6の上図は $z=0$ の断面であり $x=y=0$ のPbの周囲にある残像は、最小二乗法で採用したPbの原子形状因子とデバイ

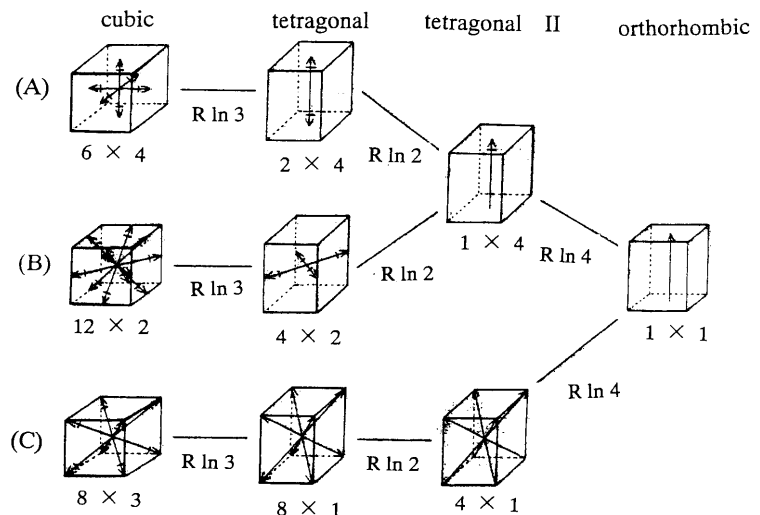


Fig. 5 メチルアンモニウム(MA)イオンの無秩序配向の3つの可能性と、それぞれの予想される秩序化過程 [11]。立方晶(cubic)ではA, B, C-typeの可能性があり、MAイオンはそれぞれ $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 配向をとる。いずれのタイプでも低温で正方晶(tetragonal)、斜方晶(orthorhombic)の構造へ逐次転移すること、その際の転移エントロピーの変化を説明できる。

ワラー因子では表現できなかったPbの電荷密度が残っていることを示す。さらに、 $x=1/2, y=0.08$  (及び $x=0.08, y=1/2$ )に残差のピーク (Fig.6の下の図では $x=y=0$ 付近の環状の電子密度)がある。これはClが4つのサイトを無秩序にとっていると解釈した[13]。

ところが構造的に同型であるCsPbCl<sub>3</sub>では、ハロゲンは非調和熱振動をしている変位型と結論づけられている[14]。また、低温の構造からは変位型が好都合である。そこでMEM法による解析を試みた。

その結果、ハロゲンについてはFig.7をみてわかるように、楕円型の電子密度をとっている事がわかる。この結果は、先の最小二乗法による結果とは多少異なっている。すなわち、ハロゲンは無秩序な状態をとっているのではなく、単に軸に垂直な方向に大きな熱振動をもっているとも解釈できる。従来の最小二乗法で解析をしてきた物質の中には、もしかしたら無秩序な状態をとっているのではなく、実は、大きな振幅の熱振動 (場合によっては非調和な振動) をしているという場合があるかもしれない。

話を戻して、MA基について考察してみる。Fig.7の左の図は高さ0.5のカットでMA基があらわれている。このMEM法による解析からすると、MA基の配向は $\langle 110 \rangle$ のB-Typeであると言える。しかしながら、他の温度のデータを使った解析結果をみると、A-Type( $\langle 100 \rangle$ 配向)を示すものもあった。

この矛盾した結果を考察するために、MA基の位置としてB-Typeを仮定して適当な温度因子を与えて構造因子Fを計算で出し、これを観測データだとみなしてMEM法にかけた。その結果、本来MAがあるはずの位置にMAの電子密度はほとんどみられなかった (Fig.8の左の図)。これは、Pbとハロゲンの電荷でFがほとんどが決まるために、それらのデータのバラツキでMA基のサイトの電子密度の推定が著しくあいまいにされているからであると考えられる。

さらに低密度の部分の分布に注目すると、 $x=z=1/2, y=0$  または  $x=0, y=z=1/2$  の位置にゴーストピークがある。Fig.8の右図は、負となる反射

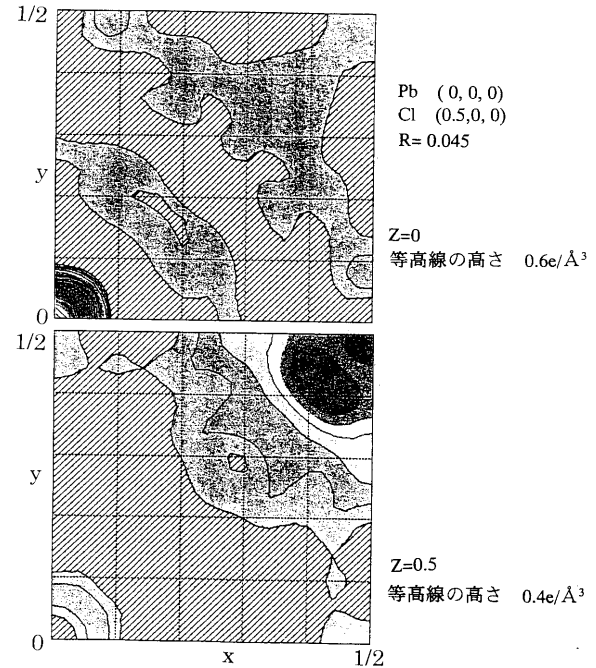


Fig. 6 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>の差のフーリエ合成図。斜線部は電荷密度が負の領域を示す。

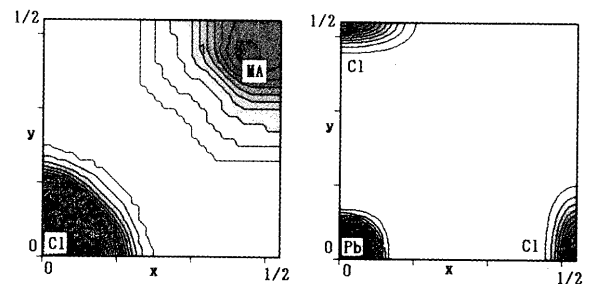


Fig. 7 MEM法によるCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>の解析結果の電荷密度。左の図が $z=1/2$ の断面図で $x=y=0$ にClの大きな電荷密度が、 $x=y=1/2$ にMAイオンの弱い電荷密度が見える。右の図は $z=0$ の断面図であり、Pbは球状の電荷密度をとるが、ClはPb-Clの結合と垂直方向に伸びた扁平な電荷密度である。

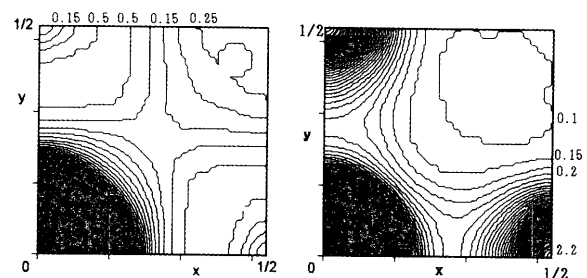


Fig. 8 MEEDで現れたゴーストピークの例。左の図ではCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>の構造解析の結果のパラメータを用いて計算した構造因子に対してMEM法を適用し、求めた $z=1/2$ の断面図を示す。MAの温度因子が大きいつき、MAの電荷密度は弱く、 $(1/2, 0, 1/2)$ および $(0, 1/2, 1/2)$ の位置に極めて弱いがゴーストピークが認められる。

右の図は構造因子が負であるF(111)を除外したデータに対してMEM法を適用して求めた $z=1/2$ の断面図である。ゴーストピークの値は $2.2e/\text{Å}^3$ にも達している。

F(111)のみを除外してMEM法を実行した結果を示す。MA基付近の電子密度が激減し、かわりにゴーストピークが強調されMA基以上の電荷密度をとっている。

この事実は、MEM法はあくまでも推定をするものであるために、限られた個数のデータからは必ずしも正しい結果を導き出すものではないことを示している。しかしながら、このような例は希であり、普通に解析するには、特殊な場合を除き神経質になることもないだろう。

結論として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ のペロブスカイト型高温相については、低温相の構造をあわせ考えるならMA基は $\langle 110 \rangle$ のB-Typeの無秩序配向であるが、ハロゲンは大振幅（非調和）の熱振動を行っている（変位型）と考えている。しかし、高温相のデータからだけではハロゲンが4配位の無秩序状態なのか、あるいは変位型なのかは、ここで示したX線回折だけでは区別できるものではない。

#### 4. まとめ

MEM法による結晶構造解析に関しては、いくつかの欠点があり、しかも結晶構造因子Fに対してスケール合わせと事前の位相の決定をしないといけないので、ある程度の構造モデルが必要とされている。特に注意しなければならない事は、精度の高い反射データを、観測可能な範囲は欠落することなく全てを測定しておくことである。もちろん、消衰効果や吸収補正など、適正になさっていないといけない。測定データに系統誤差があるとゴーストピークを生み得る。この点、最小二乗法はモデルが正しい限り、補正が不十分でも大きなまちがいをおかすおそれは少ない。

いまのところ未知の物質を初めからMEM法で解析するためには、さらにその方法を発展させる必要がある。しかしながら、構造解析の際、従来のように単に原子位置の決定をするだけでなく、

MEM法は電子密度状態を視覚的により詳しく調べることができたり、結合電子密度を原子形状因子や熱振動の仮定によらずに浮かびあがらせることができたり、秩序無秩序型なのか変位型なのかの予断なく電子密度が求まるなど、これから先、よりミクロな物理現象の解明に一翼を担うことが期待される。

#### 〈参考文献〉

- [1] S. F. Gull and G. L. Daniel, *Nature*, **272**, 686 (1978)
- [2] 福村晃夫著, 情報理論 (コロナ社, 昭和45) 第2章
- [3] 久保亮五編, 大学演習 熱学・統計力学 (裳華房, 1994), 第5章
- [4] R. N. Silver, D. S. Sivia and J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. B*, **41**, 2380 (1990)
- [5] 坂田 誠, 高田昌樹, 西堀英治, *固体物理* **35**, 707 (2000)
- [6] S. F. Burch, S. F. Gull and J. Skilling, *Vision and Image Process.* **23**, 113 (1983)
- [7] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 453 (1993)
- [8] 中村輝太郎編著, 物理科学選書 強誘電体と構造相転移 (裳華房, 1988)
- [9] 桜井敏雄, 物理科学選書2 X線結晶解析 (裳華房, 1993)
- [10] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987)
- [11] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *Phys. Chem. Solids.*, **51**, 1383 (1992)
- [12] 河村幸彦, 堀田秀邦, 増山博行, 大山研司, 日本物理学会講演概要集, **55**, 1-4, 816 (2000)
- [13] H. Mashiyama, Y. Kurihara and T. Azetsu, *J. Kor. Phy. Soc.* **32**, 56 (1998)
- [14] M. Sakata, J. Harada, M. J. Cooper and K. D. Rouse, *Acta Cryst.* **A36**, 7 (1980)