液体 Rb-Se 混合系における void と「ゆらぎ構造」

丸山 健二, 遠藤 裕久¹, 星野 英興²(新潟大学理学部, 京都大学理学部¹, 弘前大学教育学部²)

Structure of liquid Rb-Se mixtures: void and fluctuation

Kenji Maruyama, Hirohisa Endo¹, Hideoki Hoshino²

Faculty of Science, Niigata University

¹Faculty of Science, Kyoto University²Faculty of Education, Hirosaki University

ABSTRACT

Neutron diffraction and EXAFS measurements, and the detailed structural modeling by reverse Monte Carlo simulation have been performed in order to study the short- and intermediate-range structures of liquid Rb-Se mixtures. The Se chains in the liquid mixture are strongly bent to form horseshoe-like Se chains with Rb atoms at the chain ends, creating a large amount of voids. The interaction between Rb and Se atoms is weak and Rb atoms come close together. Near the boundary of the miscibility gap at low temperature the short Se chains link up to form a large cluster, and Rb atoms sit around it. The structure factor $S(Q)$ in the liquid mixture has a small pre-peak at $1.3\text{\AA}^{-1}$. The computed partial $S_{ij}(Q)$ for the RMC model indicates that the pre-peak is associated with the Se-Se interchain component of $S(Q)$. From the void analysis using Delaunay simplices it has been revealed that the observed pre-peak corresponds to a pre-peak in the concentration-concentration structure factor due to the chemically ordered packing of the voids and Se chains in the structure.

Keywords: Rb-Se mixture, phase separation, reverse Monte Carlo method, concentration fluctuation

1. はじめに

任意の割合で混合する水-アルコール混合溶液もミクロスケールで見ると決して均一ではない。液滴を断片化し、その質量分布をクラスター質量分析器により解析する最近の研究[1]は、アルコール数%を含む水溶液ではアルコール分子が水分子のつくる「かご状クラスター」(20 個の水分子で構成された 12 面体クラスター)に取り込まれていて、分子レベルで見ると均一分布からのずれ(濃度ゆらぎ)が存在することを示唆する。

近年、二成分溶液が呈するミクロ、メゾ、マクロスケールの多様な混合状態(化合物形成[2], 会合クラスター[3], ループ状二液相領域[4](再帰型相分離), 相界面の濡れ[5]等)とその発現機構の解明を目指す研究が「階層縦断型物理研究」の重要な課題の一つとして注目されている。

本研究のねらいは、二成分溶液の濃度ゆらぎを反映したミクロ・メゾスケールの「ゆらぎ構造」と成分原子の特性がどのような相関をもつか解明することにある。金属-半導体(例えば、ルビジウム(Rb)-セレン(Se)), 金属-塩(例えば、ビスマス(Bi)-3 臭化ビスマス(BiBr_3))二成分

溶液の「ゆらぎ構造」は半導体性と金属性、イオン性と金属性など各成分相に特有な電子構造の競合に由来する[6]。また、これらの系の多くは、ある組成範囲に二液相分離領域を有するが、相分離近傍における濃度ゆらぎの増幅と特徴ある「ゆらぎ構造」との相関は興味深い。

ここでは、液体アルカリ-カルコゲン混合系、Rb-Se を対象として取り上げる。液体 Rb-Se 混合系では、Se 鎖の強い共有結合性、Rb と Se の電気陰性度の大きな差、lone-pair 電子の Se 鎖内・鎖間

Fig.1 Phase diagram of Se-Rb system.

の頻繁な移動など特有な電子状態が「ゆらぎ構造」に反映される。また、配向性の強い Se 分子を含む系では、隣接する Se 鎖上の lone-pair 電子間斥力が分子の空間充填率を低め、多数の空孔 (void) が系中に生成される。従って、この液体混合系における「ゆらぎ構造」の発現は lone-pair 電子が生む void と密接な関係をもつと考えられる。

アルカリ-カルコゲン混合系の固相を見ると、カルコゲン-カルコゲン間の共有結合性およびアルカリ-カルコゲン結合のイオン性を反映して、種々の polyanion 結晶相が存在する。例えば、Boettcher[7]によれば Cs_2Te_5 斜方晶相は Te の 6 員環が相互に C 軸方向に長くつながった 1 次元の陰イオン鎖 $[(\text{Te}_4\text{Te}_{2/2})^{2-}]$ およびこの Te 鎖と平行に規則的な配置をとる Cs^+ 陽イオンで構成されている。また、Rb-Se 混合系では化学量論組成をもつ安定な化合物 Rb_2Se_5 , Rb_2Se_4 , Rb_2Se_3 , Rb_2Se_2 , Rb_2Se など、Se 原子数 $N = 1 \sim 5$ で構成される Se 鎖が陰イオンとして働き、Rb 陽イオンが Se 鎖の両端をピン止めた polyanion 相が現れる。

Fig.1 に Rb-Se 混合系の状態図を示す。高 Se 濃度側 (0~20 at.%Rb) に二液相分離領域 (上部臨界完溶温度および完溶組成は 254 °C, 10 at.%Rb) が存在する。固相では Se 鎖の両端を Rb イオンが占める Rb_2Se_5 , Rb_2Se_4 , Rb_2Se_3 等の polyanion 化合物が存在する[7]。

アルカリ-カルコゲン混合液体に関する構造と電子状態の研究は既に 1990 年頃から始まる。Fortner ら[8]は液体 $\text{K}_{50}\text{Te}_{50}$ 混合系について中性子回折 (ND) 実験を行い、構造因子 $S(Q)$ の低 Q 側 $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ に中距離秩序の存在を反映する pre-peak が現れる事を見出し、pre-peak は Te 鎖の polyanion 形成による事を提言した。その後、Hafner ら[9], Shimojo ら[10]は液体 K-Te 混合系について分子動力学シミュレーションを行い、混合系が K イオンと数原子の Te polyanion 鎖で構成されることを明らかにした。また、 $S(Q)$ の pre-peak は濃度-濃度相関関数 $S_{cc}(Q)$ の pre-peak と関係する事を見出した。Kawakita ら[11]は液体 K-Te, Rb-Te 混合系について伝導度、密度、X線吸収微細構造 (EXAFS), ND 測定を行っている。アルカリの添加により Te の電導度はここで対象とするアルカリ-Se 混合系とは対照的に急激に減少する。アルカリの添加により Te の鎖長が著しく短縮し、隣接鎖間の相互作用が弱まって Te-Te ボンドが伸張することが見出されている。1990 年、Hoshino と Endo[12]は液体 Rb-Se 混合系について相分離領域近傍の電導度の濃度・温度変化から相分離境界を決定し、圧力 1050 bar で相分離領域が消失する事を初めて見出した。

本稿では液体 Rb-Se 混合系における濃度ゆらぎ、特に相分離近傍の「濃度ゆらぎの増幅」に伴って現れる「ゆらぎ構造」変化に関する我々の研究結果を詳述する[13,14]。void 形成及び同種・異種分子間相互作用に関わる lone-pair 電子の役割などに注目する。ND および EXAFS の測定結果、逆モン

Fig.2 Temperature variation of $S(Q)$ of I-Rb₂₀Se₈₀. The $S(Q)$ for liquid Se at 300 °C is also shown.

Fig.3 Concentration variation of $g(r)$ for I-Rb-Se mixtures at 280 °C together with $g(r)$ for l-Se at 300°C.

Fig.4 Comparison between the total $S(Q)$ of experimental (○) and RMC (line) data. The partial $S_{ij}(Q)$ is also shown. The concentration-concentration structure factor $S_{cc}(0)/c_{\text{RbSe}}$ is shown in the upper panel.

テカルロ (RMC) 法による解析から導出した短距離・中距離部分構造、また Voronoi-Delaunay 解析

による void と成分分子及び成分分子間の相関 $S_{\text{Se-V}}(Q)$, $S_{\text{Se-Se}}(Q)$, $S_{\text{Rb-Rb}}(Q)$ について議論する。

2. 結果

2.1. 中性子回折実験から得た $S(Q)$ と $g(r)$

ND 実験は高エネ研の HIT-II スペクトロメータを利用した。液体 Rb-Se 混合系試料は熔融石英(内径 8 mm, 厚み 0.3 mm) 中に封入された。散乱強度の検出は飛行時間法 (TOF 法) を用い, 散乱中性子の計数は $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ を除き測定した各 Q の位置で 10^5 を超える。Fig.2 は ND から得た液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系に関する $S(Q)$ の温度変化である。比較のため, 液体 Se の 300°C における $S(Q)$ を図中に示した。液体 Se では $S(Q)$ 曲線の低波数側 $1.3 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に中距離相関の存在を示唆する肩 (shoulder) がみられるが, 混合系では略同じ Q の位置に明瞭な pre-peak が現れる。この pre-peak の強度は高温で増大する。他方, $S(Q)$ の第 1, 2, 3 ピーク強度は Debye-Waller 因子から通常期待されるように高温で減少する。Fig.3 に種々の Rb 組成 10, 15, 20 at.% Rb を含む液体 Rb-Se 混合系について実験の $S(Q)$ を直接フーリエ変換して得た対分布関数 $g(r)$ を示す。また, 比較のため 300°C における液体 Se の $g(r)$ を示した。液体混合系の $g(r)$ スペクトルは鎖構造をもつ液体 Se の $g(r)$ と類似している。第 1 ピークは第 2 ピークと明瞭に分離しているが, Rb の添加による鎖の切断を反映して第 1 ピークの高さが減少している。また, 第 2 ピークの低い r 側のふくらはみは Rb と Se の相関に対応する (Fig.7 参照)。

2.2. RMC 解析

液体混合系の構造解析に関する最大の難点は, 各成分原子周辺の空間原子配置を実験の $S(Q)$ から直接, 一義的に導出する困難さにある。アイソトープ置換により各原子からの中性子散乱振幅に強・弱のコントラストを付加する方法が用いられるが, 可能な対象は限られている。散乱実験データを再現するように計算機中にモデル構造を構築する RMC 法は液体混合系の 3 次元構造解析に有用な方法であり, 第 1 原理シミュレーションとも相補的である。RMC 計算は McGreevy[15] により進展された技法にならって実行された。Rb と Se 原子の総数は 8000 個でセルサイズは $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}^3$ である。Se-Se, Rb-Rb, Rb-Se の許容最近接距離を夫々 2.0, 3.2, 2.7 $\text{\AA}$ に制限した。

Fig. 4 は 500°C における液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系について実験から得た $S(Q)$ (丸印) と RMC 解析から得た $S(Q)$ (実線) を比較したものである。両者の一致は極めて良い。図には RMC から得た Se-Se, Rb-Se, Rb-Rb 部分相関関数 $S_{\text{Se-Se}}(Q)$, $S_{\text{Rb-Se}}(Q)$, $S_{\text{Rb-Rb}}(Q)$ (中性子散乱因子の重みつき) および規格化された濃度-濃度相関関数 $S_{\text{CC}}(Q)/C_{\text{Rb}}C_{\text{Se}}$ ($C_{\text{Rb}}, C_{\text{Se}}$: Rb および Se の濃度) も示されている。ここで注目すべきは, 観測された pre-peak が Se-Se 部分相関 $S_{\text{Se-Se}}(Q)$ の pre-peak に由来することである。Fig.5 は RMC から求めた相関関数をフーリエ

Fig.5 Partial pair distribution functions $g_{ij}(r)$ derived from the RMC configurations. The $g_{\text{Rb-Rb}}(r)$ and $g_{\text{Rb-Se}}(r)$ curves near the first peak without neutron and concentration weight are shown in the inserted panel.

Fig.6 Snapshot produced from RMC configurations around Se (gray) and Rb (black) atoms in the liquid $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ at (a) 500°C and (b) 280°C .

変換して導出した分布関数 $g(r)$ および部分分布関数 $g_{\text{Se-Se}}(r)$, $g_{\text{Rb-Se}}(r)$, $g_{\text{Rb-Rb}}(r)$ である。 $g_{\text{Se-Se}}(r)$ の第 1 ピークの面積から求めた配位数は 1.8 で, Se 鎖は平均~10 個の Se 原子で構成されていることを示す。この試料では Rb 濃度が低いため $g_{\text{Rb-Rb}}(r)$ のノイズは大きい。Fig.5 中の右上に中性子散乱因子及び濃度の重みを含まない対分布関数 $g_{\text{Rb-Se}}(r)$ およ

び $g'_{\text{Rb-Rb}}(r)$ について第 1 ピーク付近の振る舞いを対比した図を挿入した。ピークの位置から Rb-Rb 原子間最近接距離は 3.5~3.9 Å, Rb-Se 間距離は ~3.7 Å で略同じである。

2.3. EXAFS 実験

成分原子吸収端近傍の振動スペクトルから、夫々の周辺原子の分布を選択・抽出する EXAFS 実験は混合系の局所構造決定[16]に有用である。EXAFS 測定は高エネ研の放射光施設を利用して行われた。得られた結果の一部を概略すると次のようである。Rb K-吸収端の信号は Se K-吸収端の信号に比べて著しく弱い。解析から得られた Rb-Se ボンドに対する DW 因子は Se-Se ボンドのそれよりも 1 桁小さく、Rb-Se 間の相互作用が極めて弱いことを示す。この結果は Rb-Te 間に強い相互作用が存在する液体 Rb-Te 混合系の結果[11]とは対照的な結果である。

3. 考察

3.1. 原子配置の snapshot と「ゆらぎ構造」

Fig.6(a)(b)は RMC 解析から得た 500°C および 280°C における液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系の原子配置の snapshot (10 Å 厚断面積の一部) である。灰色の球は Se, 黒色の球は Rb である。また, 3.1 Å より短い距離に近接する Se 原子間を灰色のボンドで結んである。高温の 500 °C では短い Se 鎖が強くリング状に屈曲し, 多数の void を含む隙間の多い原子配置が現れる。Rb-Rb 原子間距離 (3.5~3.9 Å) は Fig.5 で見たと同様比較的接近している。また, Rb は鎖をつくる Se 原子とランダムに置換していない。相互に近接した 2 個の Rb 原子が Se リングの両端をピン止めしている。この snapshot は液体 K-Te 混合系の配置が「亜鈴 (dumbbell) に類似なトポロジーをもつ」という前述のシミュレーション[9,10]とは異なる結果である。濃度ゆらぎが増幅される相分離領域に近い 280 °C では, 切断された Se 鎖が長くつながってクラスターを形成し void は不安定になり, void 数は減少する。クラスターの周辺に Rb 原子は偏析する。図の影をつけた部分は Se 原子 60 個以上集まったクラスター領域を示す。これらの結果は Rb 原子が集まって Rb 分子を形成する傾向と Rb から Se 鎖への荷電供与による polyanion 化合物を生成する傾向の競合, 即ち Rb-Rb および Rb-Se 相互作用の強・弱が Se 鎖の形態と void の安定性を支配する事を示唆する。低温の相分離近傍では鎖をつなぐ Se-Se 間の強い相互作用が支配的になり, Rb の分子化が進み濃度ゆらぎの増幅を誘起する。

3.2. $S(Q)$ の pre-peak と void サイズ分布

Fig.7 は液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系における Se-Se 相関 $S_{\text{Se-Se}}(Q)$ を鎖内相関 $S_{\text{Se-Se}}^{\text{intra}}(Q)$ と鎖間相関 $S_{\text{Se-Se}}^{\text{inter}}(Q)$ に分離し, pre-peak が Se 鎖内, 鎖間何れに起因するかを調べたものである。図から明らかなように, $S_{\text{Se-Se}}(Q)$ の pre-peak に対応して略同じ Q の位置に $S_{\text{Se-Se}}^{\text{inter}}(Q)$ の pre-peak が存在する。従って, 実験で観

Fig.7 Decomposition of $S_{\text{Se-Se}}(Q)$ into intra- ($S_{\text{Se-Se}}^{\text{intra}}(Q)$) and inter-chain ($S_{\text{Se-Se}}^{\text{inter}}(Q)$) correlations.

測された「 $S(Q)$ の pre-peak は Se-Se 鎖間相関の中距離秩序による」と結論できる。

Caprion-Schober[17]は液体およびアモルファス Se について MD シミュレーションを行い, $S(Q)$ の低 Q 側 ~1 Å⁻¹ 近傍の pre-peak は試料中の void 間相関による事を提唱した。最近, Elliott[18]は AX_2 型 ($\text{A} = \text{Si, Ge}$; $\text{X} = \text{O, S, Se}$) カルコゲンガラス試料で出現する pre-peak は陽イオン A^+ を中心に四面体配位するカルコゲンクラスター $\text{AX}_{4/2}$ とそのネットワーク間隙に介在する void のランダムな空間充填が修飾を受ける事に起因すると考えた。即ち, 観測された $S(Q)$ の pre-peak はほぼ球形をした $\text{AX}_{4/2}$ クラスタと周辺に集まる球状 void の空間分布に現れる化学秩序 (CSRO: Chemical Short Range Order) 形成に起因し, 濃度—濃度相関関数 $S_{\text{cc}}(Q)$ の pre-peak を反映したものであると結論した。

Fig.8 Distribution of the void size for liquid Se at 500 °C and 280 °C (a) and for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ at 500 °C, 400 °C, and 280 °C (b).

Fig.9 Configurations of Rb and Se atoms around large voids.

我々は Se 鎖によって囲まれた void のサイズ分布を調べるため、RMC から得た原子配置をもとに良く知られた Voronoi-Delaunay 法[19,20]により void 解析を行った。この技法は「Voronoi 多面体の頂点を void 中心にもち、void 表面上に近接して存在する 4 原子の張る四面体 (Delaunay 四面体) の外接球半径 r が内包する void サイズの尺度を与える」という考えに基づく。

Fig.8 に液体 Se の 500°C と 280°C (a)および液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系の 500, 400, 280 °C (b)における void のサイズ分布 N_V を四面体の外接球半径 r の関数として図示する。液体 Se における N_V のピークは $r = 2.7 \text{ \AA}$ に現れる。void 濃度の増加する高温 500°C では $3.6 \text{ \AA}$ 近傍に新たな分布の成長が見られる。液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系の N_V では Fig. 8(b)に見られるように $r = 2.7 \text{ \AA}$ と $r = 3.6 \text{ \AA}$ に良く分離した 2 つのピークが存在する。 $r = 3.6 \text{ \AA}$ のピーク強度は温度とともに増加する。一方、 $r = 2.7 \text{ \AA}$ のピーク強度は高温で減少する。この結果は void と Se の幾何学的配置に関するいくつかの情報を提供する。 $R \sim 2.7 \text{ \AA}$ の小さい半径の void は鎖間距離のゆらぎにより生成される隣接 Se 鎖間隙に対応し、 $r \sim 3.6 \text{ \AA}$ は鎖内 2 面角の符号のゆらぎに伴う平均 8 個のリング状 Se 原子がつくる void に対応すると考えられる。また、「大きい void」濃度は高温で増加する。

Fig.9 は RMC 配置をもとに、500°C における液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系について、「小さい void」を除く $r = 3.6 \text{ \AA}$ より半径の大きい void を囲む Se 鎖と Rb 原子の配置を取り出したものである。void は灰色、Se 原子は黒色、Rb 原子は白色の球で表示してある。図は大きな void を囲むリング状 Se 鎖と Rb 原子のトポロジーを明瞭に示す。

3.3 void-Se, void-Rb の部分構造 $S_{ij}(Q)$ と $S_{cc}(Q)$

Fig.10 は液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系の 500 °C における void 中心と Se 原子位置を含んだ(void-Se)部分対分布関数 $g'_{V-Se}(r)$, $g'_{V-V}(r)$, $g'_{Se-Se}(r)$ (上図) および void 中心と Rb 原子間 (void-Rb) の対分布関数 $g'_{V-Rb}(r)$, $g'_{V-V}(r)$, $g'_{Rb-Rb}(r)$ (下図) を示す。 $g'_{V-Se}(r)$ では小さい void 間隙を隔てた Se 原子相関および大きい void を囲む Se 原子相関に対応して $2.7 \text{ \AA}$ と

Fig.10 Partial distribution functions involving Se and void centers (upper). Partial distribution functions involving Rb and void centers (lower).

$3.6 \text{ \AA}$ にピークがあり、 $g'_{Rb-V}(r)$ ではピークは void-Se のピークと類似した位置 $2.7 \text{ \AA}$ と $4.0 \text{ \AA}$ に現れる。また $7.5 \text{ \AA}$ 近傍に $g'_{V-V}(r)$ のブロードなピークが見られる。Fig.11 は液体 $\text{Rb}_{20}\text{Se}_{80}$ 混合系の 500°C における void 中心と Se 原子の部分相関関数 $S'_{V-Se}(Q)$, $S'_{V-V}(Q)$, $S'_{V-V}(Q)$ および濃度-濃度相関関数 $S'_{cc}(Q)$ を示す。 $S'_{cc}(Q)/c_V c_{Se}(c_V, c_{Se})$ は void-Se 系における void および Se 濃度は $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に pre-peak をもつ。また、略同じ Q の位置で $S'_{V-Se}(Q)$ は極小を、 $S'_{Se-Se}(Q)$ は極大を示す。pre-peak の位置は実験から得られた Q の値よりやや小さいが、液体 Rb-Se 混合系で観測された $S(Q)$ の pre-peak は「void と Se 原子の空間充填の CSRO による $S'_{cc}(Q)$ の pre-peak」に対応する。即ち void 周辺に密に集まる Se 原子の空間分布の偏りに起因する CSRO が「ゆらぎ構造」を誘起すると結論される。

4. まとめ

ND, EXAFS 実験および RMC 解析から、液体 Rb-Se 混合系における局所構造および相分離近傍で現れる濃度ゆらぎの増幅に伴う「ゆらぎ構造」変化について検討した。ND から得られた $S(Q)$ の低波数側 $Q \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍に中距離秩序の存在を示唆する pre-peak が観測された。この混合系における原子配置の特徴は多数の void が存在することである。RMC 結果をもとに Voronoi-Delaunay 法による void 解析を試みた結果、半径 $r \sim 2.7 \text{ \AA}$ と $\sim 3.6 \text{ \AA}$ の大・小 2 種類の void が存在し、温度上昇とともに「大きい void」濃度は増加し、「小さい void」

Fig.11 Partial structure factors $S_{ij}(Q)$ and concentration-concentration structure factor $S^{cc}(Q)/C_v C_{Se}$ for Se and void positions.

濃度は減少することが明らかになった。混合系の原子配置の特徴は次の様である。平均8原子からなるSe鎖はリング状に屈曲し、‘大きいvoid’を囲み、2個のRbはSeリングの両端をピン止めている。冷却により相分離領域に近づくと、切断されたSe鎖は長くつながってクラスターを形成し、‘大きいvoid’の不安定化とともにRb原子はクラスター周辺に偏析する。EXAFSスペクトル解析はpolyanion形成に関与するRb-Se間相互作用が弱いことを示唆する。Rb分子を形成する傾向はRb-Se間の価電供与(donation)と逆供与(back-donation)の拮抗を誘起する。従って、Rb-RbおよびRb-Se間相互作用の競合がSe鎖の形態と‘大きいvoid’の安定性を支配すると結論される。低温の相分離領域近傍では、鎖をつなぐSe-Se間の強い相互作用が支配的になり‘大きいvoid’は不安定化し、濃度ゆらぎの増幅を生成する。観測した $S(Q)$ のpre-peakに対応してvoidとSeの空間分布が生む濃度-濃度相関関数 $S^{cc}(Q)$ のpre-peakが略同じ Q の位置に現れる。‘大きいvoid’濃度が増すとpre-peakは顕著になる。

参考文献

- [1] A. Wakisaka and T. Ohki: Faraday Discuss. 129, (2005) 231.
- [2] R. W. Schmutzler, H. Hoshino, R. Fischer and F. Hensel: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 707 (1976).
- [3] M. Misawa: J. Chem. Phys. 116, 8463 (2002).
- [4] H. Hoshino, K. Tamura and H. Endo: Solid State Commun. 31, 687 (1979).
- [5] Y. Ohmasa, T. Hoshino and M. Yao: to be published
- [6] H. Endo, H. Hoshino, K. Tamura and M. Mushiage: Solid State Commun. 32, 1243 (1979).
- [7] P. Bottcher: Z. Kristallgr. 150, 65 (1979).
- [8] J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby: Phys. Rev. Lett. 69, 1415 (1992).
- [9] J. Hafner, K. Seifert-Lorenz and O. Genser: J. Non-Cryst. Solids 250-252, 525 (1999).
- [10] F. Shimojo, K. Hoshino and Y. Zempo: Phys. Rev. B 59, 3514 (1999).
- [11] Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1339 (1997).
- [12] H. Hoshino and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids 117-118, 525 (1990).
- [13] K. Maruyama, H. Endo, and H. Hoshino: J. Phys. Soc. Jpn. 74, 3213 (2005).
- [14] K. Maruyama, H. Hoshino, H. Endo, M. Yamazaki and T. Miyanaga: J. Phys: Condens. Matter 17, S3317 (2005).
- [15] R. L. McGreevy: J. Phys.: Condens. Matter 13, R877 (2001).
- [16] A. Filipponi: J. Phys.: Condens. Matter 13, R23 (2001).
- [17] D. Caprion and H. R. Schober: Phys. Rev. B 62, 3709 (2003).
- [18] S. R. Elliott: J. Phys.: Condens. Matter 4, 7661 (1992).
- [19] Y. Hiwatari, T. Saito and A. Ueda: J. Chem. Phys. 81, 6044 (1984).
- [20] S. L. Chan and S. R. Elliott: Phys. Rev. B 43, 4423 (1991).