2. 地球表層鉱物（地圏物質）

鉱物の焦電性と原子の非調和熱振動

木原國昭

金沢大学理工研究域自然システム学系 奥寺浩樹

Kuniaki KIHARA and Hiroki OKUDERA: Pyroelectricity and Asymmetric Thermal Vibrations of Atoms in Minerals

A structural approach was attempted to estimate rigid ion contributions to pyroelectric coefficients, employing atomic position vectors determined in the least-squares refinement of a polar mineral, cancrinite. The two sets of positions, obtained from the centers of gravity (centroids) and modes of asymmetric probability density functions (pdf) of atoms, were applied to calculate electric polarizations, whose temperature derivatives may correspond to the rigid ion contributions to the pyroelectric coefficient, $\gamma^{(\sigma)}$, normally measured under the condition of constant stresses and to the secondary pyroelectric coefficients, $\gamma^{(2)}$, respectively. The primary pyroelectric coefficient $\gamma^{(e)}$ was given as the difference $\gamma^{(\sigma)} - \gamma^{(2)}$.

1. はじめに

結晶の中には温度変化によって電気分極を発生させたり、分極の強さを変化させるものがある。いわゆる焦電性と言われる性質である。真の焦電性あるいは一次の焦電性は歪 ϵ 一定条件で観測されるべきものであるが、一般的な測定は応力 σ 一定で行われるために、一次の焦電性による効果に熱膨張による効果、すなわちピエゾ電気効果が加わった分極変化を与える。後者の変形に起因する焦電性は二次の焦電性と呼ばれる。以下、一次の焦電係数を $\gamma^{(e)}$ 、二次のそれを $\gamma^{(2)}$ 、 σ 一定下のそれを $\gamma^{(\sigma)}$ で表す。

天然物質で焦電性を示す例は数多く知られているが、テクトケイ酸塩であるカンクリナイト (cancrinite) はその特異な焦電係数の温度依存性が注目される鉱物である。本鉱物についてはPMRなどによってプロトンの挙動に注目する研究¹⁾や、焦電係数の低温における符号変化を含む特異な温度変化とプロトンを含む双極子分子の運動との関連性を示唆する研究²⁾などが見られる。また低温における符号変化の原因を、 $\gamma^{(e)}$ と $\gamma^{(2)}$ の異なる温度依存性や部分構造ごとに異なる温度依存性の可能性などを指摘する研究³⁾もある。一般に $\gamma^{(\sigma)} (= \gamma^{(e)} + \gamma^{(2)})$ に対する剛体イオン寄与を原子座標データから計算することができると考えられている。⁴⁾

焦電性についての基礎的理論はほぼ1世紀前に、結晶のEinsteinモデルに基づいてBoguslawski⁵⁾によって提案されている。しかし低温領域においては、焦電係数の符号変化が報告されている結晶も知られており、電気石、カンクリナイトなどの鉱物^{2),6)}などやBa(NO₂)₂·H₂O⁷⁾やLi₂SO₄·H₂O⁸⁾などの結晶の例を挙げることができる。Boguslawski

理論と観測値の不一致について、Born⁹⁾は、低温域における一次焦電性は振動子の平均二乗振幅に比例することを示し、その温度依存性は熱膨張率と同様の温度依存を示す二次焦電係数とは異なるとした。

われわれは、最近の研究¹⁰⁾において、Ilmen Mountain (Ural) 産カンクリナイト結晶のX線回折データを測定し、最小二乗構造解析によって級数展開された原子の確率密度関数 (probability density function, pdf) の高次各項を決定し、各原子pdfの非対称性を調べた。pdfの重心位置を当該温度における熱力学的平衡位置、また極大位置をポテンシャル極小位置として、剛体イオンモデルによってそれぞれに対応する分極強度を求めた。さらに、それぞれの温度係数を $\gamma^{(\sigma)}$ 、 $\gamma^{(2)}$ の剛体イオンからの寄与に対応すると考え、文献に見られる実測値との比較、符号変化を含む温度依存性について議論した。本研究の焦電係数にはH⁺の寄与が含まれていないが、TO₄骨格構造の原子席とそれ以外の陽イオン席、陰イオン席の各イオンからの寄与によって大方の温度依存の特異性を示すことができた。本小論ではわれわれの最近の研究¹⁰⁾に依拠しながら、原子振動あるいは分布の非対称性と焦電性の関係について考察する。

2. 焦電性：構造解析からのアプローチ

2.1 剛体イオンモデル

一般的に、結晶の回折強度に基づく最小二乗法構造解析から得られる原子位置は測定温度における自由エネルギー最小に対応していると考えられる。⁴⁾ 今原子 κ のそのような位置を $\mathbf{r}_{\kappa}^{(e)}$ としてMair and Wilkins⁴⁾は、 $\gamma^{(e)}$ に対する剛体イオンからの寄与を次のように示した；

$$\gamma_{\alpha}^{(e)} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{\kappa=1}^n q_{\kappa} \frac{\partial \mathbf{r}_{\kappa\alpha}^{(e)}}{\partial T} - \gamma_{\alpha}^{(2)} \quad (\alpha = 1 \text{ to } 3) \quad (1)$$

q_{κ} はイオン κ の電荷, n はユニットセル中の原子数, V_{cell} はユニットセル体積である. $\gamma^{(2)}$ は圧電率 d_{ij} , 弾性定数 c_{jk} , 熱膨張率 α_k などの測定値から次式

$$\gamma^{(2)} = d_{ij} c_{jk} \alpha_k \quad (2)$$

により別途計算値として求められる. しかし, 式 (1) 右辺第 1 項は剛体イオンからの寄与を表すのに対して, 第 2 項は物理定数の実測値に基づくという点で式 (1) により与えられる $\gamma^{(e)}$ は純粋に剛体イオンからの寄与を表すものではない.

原子が極性対称席を占める場合, 0 K 以上の温度では, $\mathbf{r}_{\kappa}^{(e)}$ は必ずしもその温度でのポテンシャルエネルギー最小に対応する位置, $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$, と一致しない. すなわち席対称の非対称性すなわちポテンシャルの非対称性が熱振動の平均効果として結晶構造解析などで得られる原子座標に表れる. 結果としてわれわれは 1 つの原子席に 2 つの座標値をもつことになるが,⁴⁾ $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$ は最小二乗法で直接計算されるものではない.

構造解析で得られる構造データを用いて個々の原子振動の時間平均を pdf として求めることができる. 極性対称の原子席は一般的に非対称 pdf を示すので 2 種の座標を考慮することができる; 1 つは重心であり, 2 つは極大すなわちモードである. 原子 κ の pdf の重心は $\mathbf{r}_{\kappa}^{(e)}$ に対応すると考えられるので,⁴⁾ 式 (1) の計算でただちに用いることができるであろう. 一方, $\gamma^{(2)}$ は前述したように原子座標などの構造解析結果に関係づけられていない. 後述するように, われわれは構造解析による各原子 pdf と配位関係の考察から $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$ に対応する位置を見出し, それらの組について求めた電気モーメントの温度変化が $\gamma^{(2)}$ の剛体イオン近似になると仮定した. すなわち構造解析の結果だけを用いて式 (1) 右辺の 2 つの項を求めることが可能であると考えている.

2.2 剛体イオンモデルによる焦電係数の計算

原子間ポテンシャルは一般的に非対称 (非調和) であり, 結晶の温度が変化すると結合距離や場合によっては結合角も変化する. すなわち温度変化によって, 各原子席に対応するポテンシャルの極小位置, $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$, が体積変化を伴いながら新しい位置に移動する. そこでわれわれは, $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$ について計算した分極は体積変化に起因する焦電性すなわち二次焦電性による分極変化に対応すると仮定した. 式 (1) は次のように表されるであろう,

$$\gamma_{\alpha}^{(1)} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \left[\sum_{\kappa=1}^n q_{\kappa} \left(\frac{\partial \mathbf{r}_{\kappa\alpha}^{(e)}}{\partial T} - \frac{\partial \mathbf{r}_{\kappa\alpha}^{(m)}}{\partial T} \right) \right] \quad (3)$$

各原子席について $\mathbf{r}_{\kappa}^{(e)}$ と $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$ を求めることができれば, 式 (3) より, 焦電係数に対する剛体イオンの寄与を計算す

ることが可能になると期待される. $\mathbf{r}_{\kappa}^{(e)}$ は各原子の pdf の重心位置に相当するので, ポテンシャル曲面の型によらず一義的に決められる. 一方, $\mathbf{r}_{\kappa}^{(m)}$ については単一極小ポテンシャルの場合であれば pdf から一義的に決められるが, 多重極小ポテンシャルの場合には一義的決定が困難な場合がある.

3. カンクリナイト：焦電係数についての先行研究

CO₃-カンクリナイト合成結晶の焦電係数 γ は温度降下に伴い, 100 K 以下のある温度 (試料によって温度が異なる) で符号が負から正に変わり, ドーム状のカーブを示しながら $\gamma = 0$ に向かって変化することが報告されている.²⁾ この符号の変化は一次焦電性の温度変化に起因し, さらに, それは TO₄ 骨格の分極の温度変化とプロトンを含む分子からなる格子のそれとの違いによると結論づけている. Sokolov らりは PMR 測定でカンクリナイト中のプロトンの挙動を調べ, H₂O のほかに H₃O⁺ イオンが存在することを示した. さらに H₃O⁺ イオンの 3 回対称軸は [001] に平行であるとした. このような極性軸に平行な成分を有する双極子分子やイオンが存在すればそれらの運動あるいは温度変化は焦電性や誘電率に寄与すると考えられるが, H₂O や H₃O⁺ の位置についての情報は与えられていない. すでに述べたように, 低温における温度変化の異常はいくつかの物質で知られていて, 焦電性という古くから知られている現象ではあるが, 各物質の焦電性の発現機構を極性分子の運動あるいは分布と関係づけて説明しようとする研究も見られる.

4. カンクリナイトの構造解析データに基づく焦電係数の計算

4.1 結晶構造の概略

カンクリナイトは極性空間群 $P6_3$ に属するテクトケイ酸塩鉱物である. その構造式は X₂Y₆ [(T1)(T2)(O1)(O2)(O3)(O4)]₆A₂W₂ で表すことができる. T1, T2 で示される TO₄ 四面体の骨格構造は基本的に Si と Al の交互規則配置からなる. 図 1a は T1-T2 連結図, 図 1b は原子席配置をそれぞれ [001] 軸投影で示す. この骨格構造には c 軸方向に 2 種の大容量のチャンネルが存在する. 1 つは 6₃ 軸が貫通しており, CO₃ のような陰イオンが入る A 席と陽イオン Y 席を包含する. 2 つ目は 3 回対称軸が通り, W 席と X 席が入る. X, Y 席には陽イオン Na, Ca が入る.

われわれは非調和熱振動の情報を得るために原子 pdf の Gram-Charlier 級数展開における各係数を最小二乗プログラム LSGCEX¹²⁾ によって決定した. 実際の計算は 4 温度 (173, 293, 473, 673 K) で測定された回折強度から得られた構造因子に対して四次項まで含めて行った. 構造解析, 構造データの詳細はここでは省略する.

カンクリナイトの骨格原子席 (T1, T2, O1, O2, O3,

図1 カンクリナイト構造の(001)面投影によるT1-T2連結模式図(a)と原子席(b). (T1-T2 linkage diagram of cancrinite structure, and atomic site positions, both projected along (001) plane.) ユニットセル a_1 , a_2 , c 軸は先行研究¹¹⁾に準拠している. (a)は TO_4 骨格構造のO原子を除いて、T1-T2連結状態を示す. 陰イオンA席は 6_3 軸上にあり、Y席とともに c 軸に伸びるチャンネル内を占める. W席、X席は3回軸を含むチャンネル内にあり、W席は14面体中心付近、X席はW-Wの中間付近にある. (b)ではO1からO4までは TO_4 骨格のO原子、O5はA席 CO_3 のO原子、O6はW席 H_2O のO原子である. XとYにNaとCaなどが入る.

O4)と陽イオン席X、Yにおけるpdfは実験の4温度ですべて明瞭な(鋭い)単一極大であった. 特にすべての温度でT1とT2席原子の平均二乗変位は他原子のそれと比較してかなり小さく、またこれらの原子の三、四次項は有意の大きさに至らなかったため、最終的にはこれらの項を除外して最小二乗法計算を行った.

4.2 A席とW席の無秩序

図2にA(C, O5)席pdfを示す. CとO5原子のpdfが[001]軸に沿って平行にともに約0.12 nm分離した2つの極大をもちながら異常に長く分布している. A席の2重極大は互いに独立な位置であるので必要に応じて表記AをA1, A2とし、さらにCとO5をそれぞれC1とO51およびC2とO52, などと表すことにする. 極大C1とO51はともにほぼ同じ高さ(z)であり、C2とO52も同様である. これらのpdfからは CO_3 が(001)面に平行な状態をほぼ保

図2 A席原子、CとO5、の確率密度関数(nm^{-3})の(100)断面図. (Probability density functions at site A (C and O5) in (100) section.) 高次項を含む構造解析における当該原子の座標値における断面が示されている. (A part of Fig.3 of reference 10 is used with permission from Mineralogical and Petrological Society of Japan.)

ちながら 6_3 軸に沿って2つの極大位置を中心として動的にあるいは静的に分布していることが示唆される. CO_3 イオンのA1, A2への分布割合が温度変化するとすれば、この無秩序は焦電係数に強く寄与すると考えられるが、以下に述べるように温度変化はほとんど見られない.

A席pdfの2つの極大のいずれを CO_3 イオンが占めてもY-Oの第1近接距離は0.24~0.25 nmの範囲内(平均値はともに0.244 nm)にあることから、2重極大はそのままポテンシャルの2重極小に対応していると考えられる. 以後A1(C1-O51), A2(C2-O52)はpdf極大とポテンシャル極小の両方を表すものとする. pdfの2つの極大の高さはわずかに異なっているが、上述のY席を取り巻く2つの配位環境に大きな差が認められないことから、2重極小A1, A2の深さはほぼ同一であるとしてよいと思われる. すなわち同一レベルの深さをもつ2つの井戸の占有率がこの試料においてはわずかに異なるということである. 一方、別産地のカンクリナイトについて、A1, A2占有率には有意の

差がなかったという報告¹¹⁾もあることから A1, A2 占有率はサンプルによってあるいは生成条件によって異なると考えてよいように思われる。われわれの結晶では, A1 がわずかに高いが, その温度変化は無視できる程度である。すなわち CO_3 イオンの A1 $\leftrightarrow$ A2 間の移動は実験温度域では生じ得ず, 無秩序そのものは焦電係数にほとんど寄与しないと考えられる。

W 席 O6 は低温側で 3 回対称軸から約 0.08 nm 離れて明瞭に分離する 3 重極大の pdf を示す。PMR 研究で, (001) 面内にある $\text{H}^+ - \text{H}^+$ ベクトルが 120° 異なる 3 方向について 10^4 Hz 以上の頻度で方向を変えるという報告¹²⁾がある。pdf の 3 つの極大位置は, 幾何学的に見て, O6 が 2 つの H^+ を介して骨格 O 原子と水素結合できる合理的な位置であると推定できるので, PMR の結果と相俟って W 席は 3 重極小ポテンシャルのそれであると考えてよさそうである。さらに対称軸が c 軸に平行な H_3O^+ イオンが W 席に入る可能性などが指摘されている。¹³⁾このような W 席における H_2O あるいは H_3O^+ の無秩序分布はそれだけでは, 本鉱物の焦電性分極の原因となり得ない。それらが焦電性と関係する場合として, O-H 結合の [001] に対する傾斜角度が温度変化を示すケースが考えられるが, われわれの方法ではこれ以上の議論はできない。

4.3 原子の pdf と 2 種の原子位置の決定

X, Y と TO_4 骨格原子 (T1, T2, O1, O2, O3, O4) の pdf からは, それらのポテンシャル曲面が単一極小型であることが強く示唆される。各原子席についての非ゼロ (正) の pdf 空間を細分 (ここでは 0.002 nm) する等間隔の三次元直交ネットの全ノードについて pdf を計算し, その 0-モーメント位置を pdf の重心, すなわち $\mathbf{r}_k^{(e)}$ とした。これに対して, pdf のモード位置については, 細分間隔 0.0001 nm (pdf の推定誤差から見て十分小さい間隔) で計算した pdf 値から内挿して求めた。単一極小席についてはモード位置を $\mathbf{r}_k^{(m)}$ とし, A 席についてはすでに 3.4 において述べた理由によって A1, A2 を中心とするほぼ対称的な 2 重極小型ポテンシャルと考えられるので A1, A2 に相当する極大を求め, それらの中点をとった。

4.4 分極と焦電係数

任意のユニットセルの自発分極に対する剛体イオンの寄与は次の式で与えられる,

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{k=1}^n q_k \mathbf{r}_k \quad (4)$$

ここで, q_k は体積 V_{cell} のユニットセル中の k 番目のイオンの電荷, $\mathbf{r}_k$ は温度 T におけるイオン k の位置である。分極 $\mathbf{P}$ の成分 $p_1 = p_2 = 0$ であり, 簡単のため以後, 分極を $p (= p_3)$ で表す。すでに述べたように, それぞれのイオンについて 2 つのわずかであるが異なる位置ベクトル, $\mathbf{r}_k^{(m)}$ と $\mathbf{r}_k^{(e)}$, を考えることができるので, 式 (4) はそれら 2 つの $\mathbf{r}$ に

図3 原子座標から計算された2種の自発分極 (p_E, p_M) とその温度係数の温度依存。(Temperature dependences of two-kinds of spontaneous polarizations calculated on atomic coordinates and their temperature derivatives.) (a) 自発分極 ○: p_E , △: p_M . p_E の誤差は 1 e.s.d. について, p_M については pdf の 1 e.s.d. に対応する誤差について示されている。 p_E, p_M は図1で示すユニットセルに対して各イオンの形式電荷を仮定して計算した。曲線はそれらを三次式, $uT^3 + vT^2 + w$ で最適化したものである。最適化係数は p_E について: $u (\text{C/m}^2 \text{ K}^3) = -1.43396 \times 10^{-10}$, $v (\text{C/m}^2 \text{ K}^2) = 5.3238 \times 10^{-8}$, goodness of fit $R^2 = 0.90$, p_M について: $u = -2.5828 \times 10^{-10}$, $v = 1.7932 \times 10^{-7}$, $R^2 = 0.88$ である。定数項 $w (\text{C/m}^2)$ は 0 K で $p_E = p_M$ となるべきことから両者について共通としたが, 0.70318 に固定して最終段階の最適化を行った。(b) 分極の温度微分。a: $\delta p_E / \delta T$, b: $\delta p_M / \delta T$, c: $\delta p_E / \delta T - \delta p_M / \delta T$. 3つの曲線は (a) の最適化係数を用いて計算されている。(Fig.5 of reference 10 is used with permission from Mineralogical and Petrological Society of Japan.)

いてわずかに異なる値を与えるものと考えられる。 $\mathbf{r}_k^{(m)}$ と $\mathbf{r}_k^{(e)}$ に相当する分極をそれぞれ p_M, p_E として図3aに示す。温度が 0 K から上昇するに伴い p_E カーブはほぼ水平かわずかな上昇を示し, 高温側で緩やかに下降する。これに反して p_M カーブは 500 K 程度までは上昇するがその後下降に転ずる。図3bは $\delta p_M / \delta T$, $\delta p_E / \delta T$, $\delta p_E / \delta T - \delta p_M / \delta T$ についての3つのカーブを示す。 $\delta p_M / \delta T$ は低温で正で 250 K 程度まで上昇してから下降に転じ, 500 K より上で負になる。この温度依存の特徴は図4に示す熱膨張率のそれと

図4 格子定数 a と c の温度変化と線膨張率 α_1 と α_3 . (Temperature dependences of unit-cell dimensions a and c , and their linear thermal expansion coefficients, α_1 and α_3 .) a , c の誤差線は 1 e.s.d. を示す. 線膨張率 α_1 , α_3 は 623 K 以下における 9 温度の格子軸長 a , c を $uT^3 + vT^2 + w$ で最適化して得られた係数から求めた. 最適化係数は a について: u (nm/K³) = -4.38×10^{-11} , v (nm/K²) = 4.916×10^{-8} , w (nm) = 1.25915. goodness of fit $R^2 = 0.998$. c について: $u = -5.454 \times 10^{-11}$, $v = 5.451 \times 10^{-8}$, $w = 0.51015$, $R^2 = 0.993$ である. (Fig.2 of reference 10 is used with permission from Mineralogical and Petrological Society of Japan.)

共通点をもっている. 現実には $\gamma^{(2)}$ はその結晶について式 (2) によって計算されるのが普通であり, 室温では $\gamma^{(2)}$ に対する主な寄与が $d_{33}c_{3k}\alpha_k$ から得られるという報告もある.²⁾ 先行研究²⁾ にならって d_{33} , d_{31} , c_{jk} が 290 ~ 650 K 程度の広い温度範囲で一定であると仮定できるとすると, カンクリナイトの $\gamma^{(2)}$ の温度変化は線膨張率 α_1 , α_3 のそれに強く依存することになる. 図4に示されるようにこれらの値, 特に α_3 , は 350 K より上の温度で急激な減少を示す. この特徴的な温度依存は $\delta p_M / \delta T$ によっても共有され

ている. ただし, $\delta p_M / \delta T$ は 298 K での報告値 $\gamma^{(2)}$ ($= 3.68 \cdot 10^{-6}$ C/m²K)²⁾ の 10 倍程度である. われわれの値は各イオンの形式電荷について求めたものである, 有効電荷によるものとすれば半分程度にはなると考えられる.

$\gamma^{(e)}$ 測定値は温度上昇に伴い, 100 K 以下の温度で正→負の符号変化を示す.²⁾ $\delta p_E / \delta T$ も同様の符号変化を示すがその温度は 200 K 程度である. 焦電係数の計算は席 W のみならず A も占有率が 0 のケースについても行った. $\delta p / \delta T$ カーブはどれも上述の W 席のみ占有率 0 の場合と 670 K 以上の高温部を除けばほとんど変わらなかった. すなわちカンクリナイトの低温における特徴的な焦電係数の温度依存性の原因としては A 席の無秩序は大きな役割を担っているとは思われない. W 席 H₂O を除いて行われた計算においても焦電係数観測値に見られる符号変化を含む温度依存性の特徴が得られるということは格子中の H₂O の影響は当該温度範囲では大きくない, 言い換えれば, 本鉱物の焦電性は TO₄ 骨格の O や X, Y 陽イオンからの寄与を除いては考えられないということを示していると言える.

5. おわりに

本研究ではケイ酸塩カンクリナイトについて 173 K より高温の 4 温度における構造解析によって各原子の非対称 pdf を求めた. 各 pdf の重心とモード位置から 2 種の原子座標 $\mathbf{r}_k^{(e)}$ と $\mathbf{r}_k^{(m)}$ を求めて, それぞれに対応する 2 組の分極強度を剛体イオンモデルによって求めた. $\gamma^{(e)}$ と $\gamma^{(2)}$ に相当する焦電係数をこれらの分極強度の温度微分として求めた. これらの値は剛体イオンによる寄与を示すものであり, 実際の結晶の与える値とはおのずから異なるものであるはずである. 実際に得られた値の絶対値は約 1 桁文献値に比較して大きい低温における一次, 二次焦電係数の異なる温度依存性が見られ, それによってそれらの和も符号変化を生じ得ることを示した. 本研究ではイオンに形式電荷を与えて計算しているので, 絶対値は実際の電荷に応じて, 小さくなるはずであり, 実測値との差も小さくなるはずである.

ここで示した焦電係数に対する剛体イオンからの寄与についての計算の精度は, 各原子 pdf の精確さに依存する. 一般的な鉱物結晶特にケイ酸塩鉱物について得られる回折強度測定値を用いて Gram-Charlier 級数展開に基づく最小二乗精密化を行う場合はせいぜい四次までが限界であろう. 精密構造解析の基本すなわち精確な回折強度測定と精確な補正 (多重散乱による減衰, 熱散漫散乱など) が適切になされていることが要求されるが, 本研究では熱散漫散乱の補正を行っていないので, 高角側の強度が大きめに出る可能性がある. この影響がどの程度あるかは今後の検討課題である. また構造解析のための回折強度測定をできるだけ多くの温度で行うことも求められる. 本研究では

173 K以上の4温度での測定によったが、焦電係数の発現機構を各原子の挙動から定量的に議論するためにはおそらく不十分であり、より低温における測定数を増やして、全体の正確性を担保する必要がある。

文 献

- 1) Yu. A. Sokolov, V. Yu. Galitskii, V. V. Llyukhin, I. B. Kobayakov and N. V. Belov: *Kristallografiya* **22**, 101 (1977).
- 2) A. M. Kozlov, V. Yu. Galitskii, V. V. Volkov, L. N. Dem'yanets and T. B. Kosova: *Sov. Phys. Sol. Stat.* **31** (10), 1674 (1989).
- 3) V. Yu. Galitskii: *Sov. Phys. Sol. Stat.* **23** (3), 463 (1981).
- 4) S. L. Mair and S. W. Wilkins: *Acta Crystallogr.* **A37**, 264 (1981).
- 5) Von S. Boguslawski: *Physik. Zeitschr.* **XV**, 805 (1914).
- 6) S. N. Drozhdin, V. K. Novik, V. A. Koptsik and I. B. Kobayakov: *Sov. Phys., Sol. Stat.* **16**, 2122 (1975).
- 7) V. V. Gladkii and I. S. Zheludev: *Sov. Phys.-Crystallo.* **12** (5), 788 (1968).
- 8) S. B. Lang: *Phys. Rev. B*, **4**, 3603 (1971).
- 9) M. Born: *Rev. Mod. Phys.* **17**, 245 (1945).
- 10) D. Isupova, A. Ida, K. Kihara, T. Morishita and G. Bulka: *Jour. Mineral. and Petrol. Sci.* **105**, 29 (2010).
- 11) H. D. Grundy and I. Hassan: *Canad. Min.* **20**, 239 (1982).
- 12) K. Kihara: *Eur. Jour. Min.* **2**, 63 (1990).

プロフィール

木原國昭 Kuniaki KIHARA
金沢大学（名誉教授）
Kanazawa University
〒299-5112 千葉県夷隅郡御宿町御宿台409-1
409-1 Onjukudai, Onjuku, Chiba 299-5112, Japan

奥寺浩樹 Hiroki OKUDERA
金沢大学理工研究域自然システム学系
School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University
〒920-1192 石川県金沢市角間町
Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
TEL. 076-264-6525, FAX. 076-264-6545
e-mail: okudera@kenroku.kanazawa-u.ac.jp
最終学歴：金沢大学大学院自然科学研究科博士課程修了, 学術博士
専門分野：鉍物学・結晶学
現在の研究テーマ：遷移金属酸化物の結晶化学, 機能性薄膜の評価
趣味：独創的な料理