X線回折およびEXAFSによるダイポールガラスの研究

関西学院大学理学部 八木健一郎, 寺内 暉

Kenichiro YAGI and Hikaru TERAUCHI: X-ray Diffraction and EXAFS Studies of Dipole Glass

We have studied the structural properties of the dipole glass using X-ray diffraction and EXAFS measurements to elucidate the mean and local structure of the dipole glass. In the glassy state, the local distortion of a lattice with only short-range correlation is induced by the reorientational freezing of molecules having the dipole moment. The anomalous behavior, such as the integrated intensity of the diffuse scattering, is explained by the Edwards-Anderson cluster theory.

1. はじめに

磁性体に見られるスピングラスと同様に、誘電体においてダイポールガラスがいくつかの物質で観測されている。スピングラスがスピンの無秩序な凍結によって形成されるのに対して、ダイポールガラスの発現機構は多種多様である。^{1), 2)} 例えば、 TiNO_2 のような極性分子の持つ双極子が無秩序に凍結してダイポールガラスを形成するもの、 $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ のような強誘電的相互作用と反強誘電的相互作用の競合によりダイポールガラスを形成するもの、 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{TaO}_3$ のようなイオンサイズの差によって生じた双極子がダイポールガラスを形成するものなどがある。ここで我々が取り上げる $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ と $\text{KBr}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ は、アルカリハライドの比較的しっかりした骨格の中に極性分子がドーピングされた混晶で、ある濃度および温度領域で分子の配向が無秩序に凍結することによってダイポールガラスを形成する物質である。アンモニウムイオンが極性分子であることに疑問を感じるかもしれないが、これについては後に説明する。これらの物質はともに、高温で分子配向の自由度により面心立方格子を組む。極性分子の濃度が高い領域では分子間に働く相互作用により NH_4I や KNO_2 に見られる構造相転移が起こるが、濃度の低下に伴い相転移温度は低下し、ある濃度以下で構造相転移は完全に消失する。これは、分子間に働く相互作用が長距離的でなく有限の領域にとどまるため、分子配向は無秩序に凍結する。しかしながら、隣接した分子は何らかの相関を持って凍結し、分子配向

が短距離的に秩序化した領域（クラスター）を形成する。したがって、長距離的には分子が再配向しているときの対称性を保っているものの、短距離的には分子配向の短距離秩序により対称性が低下している。これらの現象は、分子の局所的な対称性に敏感なラマン散乱実験により観測され、^{3), 4)} NMR 測定^{5), 6)} や中性子散乱実験^{7), 8)} も同様な結果を示している。

スピングラスの研究が理論的にも実験的にも先行していることから、ダイポールガラスの研究もその成果に頼るところが多く、双極子をもつ分子の振る舞いに関する研究がダイポールガラスの研究の主流である。X線回折実験を用いた我々の研究も、中性子回折実験により得られた分子配向の短距離秩序に関する結果と同様な結果を得た。しかしながら、研究が進むにつれ、これらの結果が分子配向の短距離秩序に関する情報でなく局所的な格子歪みに関する情報であることが明らかになり、我々の研究の課題は分子の振る舞いに関する研究から分子の配向と格子歪みの関係、すなわちダイポールガラスの構造的性質に関する研究へと移った。これはスピングラスにはないダイポールガラス特有の性質であり、ダイポールガラスの新しい側面の発見が期待される。以下、X線回折およびEXAFS測定を用いて我々がこれまでに行ったダイポールガラスの構造に関する研究を中心に話を進める。

2. 実験

我々はダイポールガラスの研究を進めるにあたって、ダイポールガラスの発現機構が単純であり、双極子濃度が

簡単に操作できるという2つの条件を満たす $K_{1-x}(NH_4)_xI$ と $KBr_{1-x}(NO_2)_x$ の2つの混晶系を研究の対象に選んだ。これらの物質はともに水溶液からの蒸発法により、ほとんどの濃度領域で均質な単結晶を得ることができる。この点も研究を進める上で非常に重要な要素の一つである。また、ハロゲン化銀を析出させることにより、比較的容易に濃度を測定することができる。X線回折測定には、辟開面(100)で1mm角程度に整形した単結晶を、EXAFS測定には単結晶をすりつぶした粉末結晶を用いた。

X線回折測定には、リガク社製回転対陰極型X線発生装置およびフーバー社製2軸回折計を用いた。X線源にはCu-K α を用い、PG(002)面で単色化した。EXAFS測定は高エネルギー物理学研究所放射光施設にあるBL7Cで、Si(111)面で単色化された2.5GeVのシンクロトロン放射光を用いて行った。EXAFS信号は、ヨウ素原子のL_I吸収端(5192eV)を用いて測定した。低温実験にはともにCTI社製ヘリウムガス循環式冷凍機を用い、300Kから10Kまでの温度領域で実験を行った。

3. X線回折によるダイポールガラスの平均構造

3.1 $K_{1-x}(NH_4)_xI$

先に述べたように、アンモニウムイオンは極性分子として振る舞う。これは、アンモニウムイオンの対称性とヨウ素イオンの6配位とのミスマッチによってアンモニウムイオンがわずかに歪むためである。アンモニウムイオンの3つの水素原子は最近接のヨウ素イオンの方向を向き、残りの水素原子は立方格子の<111>方向を向く‘triple approach model’が提案されており、⁷⁾誘電測定より見積もられた1.4Dの比較的大きな双極子モーメント、⁹⁾ラマン散乱実験より得られたアンモニウムイオンのC_{3v}の対称性がそれを示唆する。³⁾しかしながら、これがダイポールガラスの形成に伴い生じるのか否かは定かでない。これらの現象が多くの研究者の興味を引き、ここ数年で

さまざまな測定手段により研究が進められている。Berretらの中性子回折およびラマン散乱実験から得られた相図を図1に示す。¹⁰⁾ガラス相でアンモニウムイオンが反強誘電的な短距離秩序を示すことがこれらの実験より報告されている。

我々は、ガラス相での周期性および対称性の変化を調べるためにX線回折実験を行った。^{11), 12)}いくつかの濃度についての格子定数の温度変化を図2に示す。アンモニウムイオン濃度 $x < 0.7$ の領域では、10Kまで立方晶からのずれは観測されず、すべての温度領域でデバイ近似に従う。しかしながら、 $x > 0.48$ 以上の試料で時間変化を伴う格子定数の増加がガラス相において観測された。これは、アンモニウムイオンの反強誘電的な短距離秩序に伴う局所的な格子歪みによると考えられるが、その緩和機構については定かでない。ガラス状態特有の残留エントロピーによる体積膨張であるとも考えられる。立方晶の対称性は破れないが、アンモニウムイオンが反強誘電的に秩序化することにより面心立方格子の対称性が破れることは容易に想像できる。実際に、面心立方格子では禁制反射となる逆格子点に強い散漫散乱が観測された。 $x = 0.55$ の試料で観測された散漫散乱のプロファイルを図3に示す。この濃度でのガラス転移温度は50K付近にあり、そのあたりから散漫散乱が出現し始める。X線回折の強度分布は電子密度の相関関数のフーリエ変換で与えられ、ブラッグ反射のような長距離相関を反映する散乱

図1 $K_{1-x}(NH_4)_xI$ の相図(The phase diagram of $K_{1-x}(NH_4)_xI$).¹⁰⁾

図2 $K_{1-x}(NH_4)_xI$ の格子定数の温度変化(The temperature dependence of the lattice constant a). 実線はデバイ近似による計算値を示す。¹²⁾

図3 $K_{0.45}(NH_4)_{0.55}I$ の逆格子点(500)近傍で観測された散漫散乱の温度変化(The profiles of the diffused scattering around the (500) reciprocal lattice point at various temperatures). 実線はローレンツ分布による. 三角はブラッグ反射(800)の幅を示す.¹²⁾

はガウス分布に従い、相関長が短くなるに従いその形はローレンツ分布に従う。したがって、ローレンツ分布に従う散漫散乱は短距離相関の存在を示唆し、その幅は相関長を与える。散漫散乱の幅より見積もられた相関長の温度変化を図4に示す。アンモニウムイオン濃度の増加に伴い相関長が増加することは、この散漫散乱がアンモニウムイオンの短距離秩序を反映していることを考えれば容易に理解できる。すなわち、この相関長はアンモニウムイオンが短距離秩序を形成するクラスターの大きさに相当する。ここで最も注目すべき点は温度変化の振る舞いである。相関長や散漫散乱の積分強度は変曲点を持ち高温まで裾を引く緩慢な温度変化を示し、この変化はスピングラスより導かれたEdwards-Andersonの秩序パラメータに従う。¹³⁾ この秩序パラメータは、それぞれのクラスターで生じた局所的な分極の二乗平均で定義される。

Berretらの中性子回折実験からも同様な結果が報告されており、¹⁰⁾ X線散漫散乱が観測された当初はアンモニウムイオンの短距離秩序を観測していると解釈した。しかしながら、ここで問題となるのが散乱能の違いである。中性子回折が散乱能の大きい水素原子を含むアンモニウムイオンの振る舞いを反映するのに対し、X線回折は主に電子雲の大きなヨウ素イオンの振る舞いを反映する。したがって、アンモニウムイオンの配向の凍結による水素原子の秩序化だけでは強いX線散漫散乱の出現は期待

図4 $K_{1-x}(NH_4)_xI$ の相関長の温度変化(The temperature dependence of the correlation length). ガラス状態の秩序パラメータに相当する。¹²⁾

できない。すなわち、X線回折より得られた散漫散乱はアンモニウムイオンの短距離秩序ではなく、その秩序化に誘起された局所的な格子歪みを反映している。散漫散乱が面心立方格子の禁制点に観測されたことから、この局所的な格子歪みは反強誘電的な相関を持ったイオン変位によるものであり、局所的に面心立方格子の対称性が破られる。ブラッグ反射の分布より、高温ではアンモニウムイオンの再配向により $Fm\bar{3}m$ の対称性を示すが、ガラス転移温度以下では平均構造として $Pm\bar{3}m$ の対称性を示す。しかし、これはアンモニウムイオンの短距離秩序が立方晶の対称性を持つのではなく、局所的にそれ以下の対称性を持ったクラスターの平均として立方晶の対称性を保つのである。最近我々が行ったX線構造解析より、最近接ヨウ素イオンが相対的に $\langle 100 \rangle$ 方向に変位していることが分かった。アンモニウムイオンの構造については、Paaschらによる中性子構造解析より報告されている。¹⁴⁾

3.2 $KBr_{1-x}(NO_2)_x$

$K_{1-x}(NH_4)_xI$ のダイポールガラスはアンモニウムイオンの歪みによって生じた双極子の反強誘電的な短距離秩序であり、その発現機構や相互作用は非常に複雑である。ここで取り上げる $KBr_{1-x}(NO_2)_x$ は、永久双極子を持つ亜硝酸イオンの無秩序な凍結によりダイポールガラスを形成することが期待される。この混晶系も、亜硝酸イオンの再配向により高温で面心立方格子の対称性を持つ。Fleurentらのラマン散乱実験から、 KBr 中の亜硝酸イオンは立方晶の $\langle 111 \rangle$ 方向を向いたO-O軸を中心に束縛回転をしており、そのO-O軸が八つの等価な方向を再配向していることが報告されている。¹⁵⁾ このO-O軸の再配向が低温で凍結することは容易に想像できる。亜

図5 $\text{KBr}_{0.64}(\text{NO}_2)_{0.36}$ のブラッグ反射 (600) およびその近傍に観測された散漫散乱 (The profiles of the diffused scattering around the (600) Bragg reflection). (a) 温度変化, (b) ガウス分布に従うブラッグ反射とローレンツ分布に従う散漫散乱.¹⁷⁾

硝酸イオン濃度が高い領域では、亜硝酸イオンの長距離的な秩序化により構造相転移を示すが、濃度の低下に伴い相転移温度は低下し、ある濃度以下で構造相転移は消失する。この点は $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ を含めた他の混晶系と共通する。この物質と類似する $\text{KI}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ では、亜硝酸イオンの配向が異なるものの、ダイポールガラスを示唆する異常がラマン散乱実験や誘電測定より報告されている。^{15), 16)} しかしながら、 $\text{KBr}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ についての研究はほとんど成されておらず、我々はまず構造的な視点よりダイポールガラスの可能性を検証した。¹⁷⁾

この物質でも $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ と同様に 10K まで立方晶からのずれは観測されず、すべての温度領域で格子定数がデバイ近似に従う。しかしながら、低温でブラッグ反射が強く減衰し、ブラッグ反射近傍に強い散漫散乱が観測された。 $x = 0.36$ の試料でのブラッグ反射 (600) のプロファイルを図5に示す。ブラッグ反射の減衰は格子の周期性の乱れを反映し、散漫散乱の出現はその乱れの中に生じた短距離秩序の存在を反映する。したがって、ここでも散漫散乱はローレンツ分布に従う。散漫散乱がブラッグ反射近傍に現れることは、面心立方格子の対称性を破らない局所的に強誘電的な相関を持つ格子歪みの存在を示唆する。これらの異常は、立方晶の $\langle 111 \rangle$ 方向を再配向する O—O 軸の長距離的に無秩序な、短距離的に強

図6 $\text{KBr}_{0.64}(\text{NO}_2)_{0.36}$ の逆格子点 (600) 近傍のブラッグ反射および散漫散乱の積分強度の温度変化 (The temperature dependence of the integrated intensity of the Bragg reflection and the diffused scattering around the (600) reciprocal lattice point).¹⁷⁾

誘電的な相関を持った凍結によって生じると考えられる。

ブラッグ反射 (600) およびその近傍に現れた散漫散乱の積分強度の温度変化を図6に示す。明らかにブラッグ反射の減衰に伴い散漫散乱が出現している様子がうかがえる。この温度変化も、先の $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ の場合と同様に Edwards-Anderson の秩序パラメータを反映しており、ダイポールガラスの可能性を示唆する。しかしながら、双極子の凍結は O—O 軸を回転軸とする窒素原子の束縛回転の凍結によるので、亜硝酸イオンの O—O 軸の再配向の凍結と双極子の凍結は必ずしも一致しない。したがって、構造的な観点からダイポールガラスを立証することは困難であり、誘電測定などの分子の運動を観測する実験手段が要求される。

4. EXAFS によるダイポールガラスの局所構造

まずはじめに、EXAFS とは Extended X-ray Absorption Fine Structure の略で、ある原子の X 線吸収端に現れる微細振動構造をいう。EXAFS にはその原子の環境、すなわち周辺の原子の振る舞いに関する情報が含まれ、EXAFS 信号のフーリエ変換は電子動径分布関数を与える。したがって、液体やアモルファスのような長距離秩序を持たない物質の局所構造を観測することができる。X 線回折では空間的に平均化されたダイポールガラスの構造を、EXAFS では短距離相関を反映した局所構造を捉えることができる。

$\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ について EXAFS 測定を行った結果を以下に紹介する。¹⁸⁾ 10K でのヨウ素イオン周辺の電子動径分布関数を図7に示す。3.5Å および 5Å 付近に見られるピ

図7 $K_{1-x}(NH_4)_xI$ の10Kで測定されたヨウ素イオン周辺の動径電子分布関数 (Fourier transforms of the k-weighted I L_1 -edge EXAFS spectra at 10K) .¹⁸⁾

図8 図7の5Å付近に見られるヨウ素イオンのピークをフーリエ変換したもの (Back-Fourier transforms of the nearest iodine ions) . 実線はモデル計算による.¹⁸⁾

ークは、それぞれ最近接のカリウムイオン/アンモニウムイオンおよび第二近接のヨウ素イオンである。アンモ

図9 $K_{1-x}(NH_4)_xI$ のデバイーワラー因子の温度変化 (The temperature dependence of the Debye-Waller factor) .¹⁸⁾

ニウムイオン濃度の増加に伴う信号の減衰は、ダイポールガラスにおけるイオンのゆらぎによるもので、温度の増加によっても熱振動のために同様な減衰を示す。最近接のピークが消滅するのは、カリウムイオンとアンモニウムイオンの置換による。第二近接のヨウ素イオンを示すピークは減衰しているものの、ヨウ素イオンの大きな散乱能により比較的是っきりと現れており、濃度の増加に伴いピークの幅が増大している。このヨウ素イオンのピークをフーリエ変換したものを図8に示す。これらの信号は理論計算より導かれ、¹⁾ モデル計算により各原子の配位数、原子間距離、デバイーワラー因子、平均自由行程などが求まる。ヨウ素イオンのデバイーワラー因子の温度変化を図9に示す。純粋なヨウ化カリウムでは、熱振動によりデバイ近似にしたがって温度とともに増加する。アンモニウムイオン濃度の増加に伴いデバイーワラー因子は増加するが、これは熱振動からの寄与に加え、アンモニウムイオンの配向の凍結に伴う格子のゆらぎによる寄与であると考えられる。すなわち、X線回折実験より示された最近接ヨウ素イオン間の相対的な変位の存在を示唆する。

EXAFSによる電子動径分布関数の分解能は、EXAFS信号のエネルギーに対する減衰の度合に依存し、信号が長いほど高分解能である。ここで取り上げたEXAFS測定は、吸収端の小さいヨウ素原子の L_1 吸収端での測定のために分解能がそれほど良くない。最近接ヨウ素イオン間の相対的な $<100>$ 方向の変位によりピークの3つの分離が期待されるが、この測定では分離は観測されなかった。したがって、ヨウ素イオンが実際に変位しているのか、それともゆらいでいるのかは区別できない。しかしながら、

図8のスペクトルでヨウ化カリウムが単振動であるのに対し, $x = 0.48, 0.68$ の試料では $8\text{\AA}$ 付近にうなりが現れている。これは, 最近接ヨウ素イオン間の距離が一つではなく, いくつかの距離を持つことを示唆する。ヨウ素のK吸収端での測定は, その大きな吸収端と長いすから, より高分解能なスペクトルが期待される。

$\text{KBr}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ についてはEXAFS測定を行っていないが, 局所的に強誘電的な相関により, ヨウ素イオンのゆらぎにかかわらずピークの分離は観測されないと考えられる。このようにEXAFS測定によるダイポールガラスの研究では, X線回折実験から得られた短距離相関を持つ局所的な構造を有する原子を中心として観測することができる。

5. 分子配向の短距離秩序と局所的な格子歪み

分子の配向が凍結することによって, 電氣的あるいは弾性的な引力または斥力が異方的に働く。分子配向に短距離秩序が存在すれば, 結晶内に局所的な相関を持った場が形成される。この場の強さと格子の安定性の競合により格子歪みが形成される。格子歪みと聞いてまず始めに思い浮かぶのはフォノンであろう。実際に, NH_4Br や NaNO_2 のような結晶では分子配向とフォノンが結合し, 相転移温度以下で分子配向の秩序化に伴う原子変位が観測されている。¹⁾ 中性子非弾性散乱実験によれば, 分子再配向の緩和時間がフォノンモードの振動周期より短ければフォノンモードのソフト化として観測され, 長ければ過減衰を示すセントラルピークとして観測される。言い換えれば, 前者では分子配向の凍結がソフトモードによる原子変位を誘起するのに対し, 後者では分子配向の凍結が新たな変位モードを作り出し, その結果分子配向とフォノンが結合しているように見えると考えられる。フォノンが長距離的な格子振動であるのに対し, ダイポールガラスで観測された格子歪みは数十 $\text{\AA}$ 程度の局所的なものである。したがって, この格子歪みは分子配向の凍結に誘起された新たな変位モードであり, 観測された散漫散乱はセントラルピークに相当する。実際に, $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ ではソフトモードではなくセントラルピークが観測されている。⁸⁾

分子配向がフォノンと結合している場合, そのフォノンモードの伝播方向に散漫散乱が異方的に出現する。¹⁾ $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{I}$ では散漫散乱に異方性が観測されなかったのに対し, $\text{KBr}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ では $\langle 100 \rangle$ 方向に強い異方性が観測された。これは, 亜硝酸イオンの強誘電的な短距離秩序が, 振動数の低い $\langle 100 \rangle$ 方向のTAフォノンモードに影響を及ぼしていると考えられる。 $\text{KBr}_{1-x}(\text{NO}_2)_x$ のフォノンモードの観測は非常に興味深い課題である。

6. その他のダイポールガラス

冒頭にも述べたが, ダイポールガラスの発現機構は多種多様である。その中で, 発現機構についても構造的にも最も解明されているのは $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (RADP)であろう。RADPは強誘電相転移を示す RbH_2PO_4 と反強誘電相転移を示す $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の混晶系で, それらの競合により相転移が抑えられ中間濃度でダイポールガラスを形成する。この物質についてもさまざまな実験手段により研究が成されているが, 中でも最も興味を引かれるのがSamaraらによる高圧誘電測定である。¹⁹⁾ 最近, ‘リラクサー’と呼ばれる高誘電率を示す物質が注目されているが, この物質もいくつかのペロブスカイト型結晶の混晶系で, ダイポールガラスと散漫相転移の2つの解釈がある。いくつかの混晶系に見られる散漫相転移もダイポールガラスと同様に緩慢な相転移を示す。これらを区別する要素として, 非平衡なガラス状態に伴う残留エントロピーの存在が挙げられる。温度-圧力の相図において, 相転移を示す一般的な物質では各相の境界が絶対零度に対して垂直に横切るのに対し, ガラス転移を示す物質では有限の傾きを持って横切る。これらの現象は残留エントロピーの有無を考慮することで, Clausius-Clapeyronの式より容易に導かれる。¹⁹⁾ Samaraらの高圧誘電測定より得られたRADPの温度-圧力の相図は, これらの現象を明確に示している。これらの現象は温度-濃度の相図についても同様であり, 図1において構造相転移を示す各相の境界が絶対零度に対し垂直に横切るのに対し, ガラス転移を示す境界では有限の傾きを持って横切る。これが, ガラス転移と散漫相転移を区別する決定的な証拠である。

最近興味を引かれたダイポールガラスの研究例として, Yamanotoらによる誘電分散のイジングモデルでの説明,¹⁶⁾ Sinitskiらによる誘電応答のモンテカルロ法によるシミュレーションなどが挙げられる。²⁰⁾ また, アモルファスのような構造ガラスを示す物質についての研究も盛んに行われており, これまでに説明の付かなかった現象を‘フラクトン’という概念を用いてうまく説明した例もある。²¹⁾ この‘フラクトン’がダイポールガラスに見られるかどうかという点も今後の研究課題の一つである。このように, ガラス状態特有の複雑系であるにもかかわらず, さまざまな手段による研究が試みられている。

7. おわりに

ここで取り上げたダイポールガラスの研究は, 我々のX線回折およびEXAFS測定による構造的な側面からの研究であり, ダイポールガラスに関する研究の一部でしかない。分子や原子の振る舞いについての研究がダイポールガラスに関する研究の大半を占める。誘電測定やラマン散乱実験などにより, ダイポールガラスでの分子や

原子の振る舞いについてはかなり明らかになりつつある。特に、ガラス状態特有の測定系の時間スケールに依存した現象は多くの研究者の興味を引いている。誘電測定やラマン散乱実験が測定時間の短いスナップショットであるのに対し、我々の行っている構造的な研究は測定時間の長い残像を観測している。したがって、ガラス状態特有の時間相関に関する研究には不利であるが、逆に空間相関に関する研究には有効である。ダイポールガラスにおいて、時間相関に見られる異常と空間相関に見られる異常がともにEdwards-Andersonの秩序パラメータに従うことは非常に興味深く、これらの関連付けが今後の課題である。

最後に、文献にあげた共同研究者の皆さんに厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 寺内 暉:「物質の構造とゆらぎ」(丸善, 1987)。
- 2) 寺内 暉:固体物理 **19**, 170 (1984)。
- 3) W. Joosen, H. Fleurent, C. Bostoen, D. Schoemaker and S.: *Phys. Rev. B* **43**, 11542 (1991)。
- 4) J. F. Berret, J. L. Sauvajol and S. Haussühl: *J. Chem. Phys.* **96**, 4896 (1992)。
- 5) R. Böhmer, F. Fujara and G. Hinze: *Solid State Commun.* **86**, 183 (1993)。
- 6) R. Blinc, T. Apih, J. Dolinšek, M. Šprogar and B. Zalar: *Phys. Rev. B* **52**, 15217 (1995)。
- 7) C. Bostoen, G. Coddens and W. Wegener: *J. Chem. Phys.* **91**, 6337 (1989)。
- 8) J. F. Berret, J. L. Sauvajol and B. Hennion: *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 9235 (1992)。
- 9) I. Fehst, R. Böhmer, W. Ott, A. Loidl, S. Haussühl and C. Bostoen: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3139 (1990)。
- 10) J. F. Berret, C. Bostoen and B. Hennion: *Phys. Rev. B* **46**, 13747 (1992)。
- 11) T. Umeki, K. Yagi and H. Terauchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 876 (1994)。
- 12) K. Yagi, T. Umeki, H. Terauchi and Y. Noda: *Physica B* **219&220**, 281 (1996)。
- 13) H. Terauchi, T. Futaamura, Y. Nishihata and S. Iida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 483 (1984)。
- 14) M. Paasch, G. J. McIntyre, M. Reehuis, R. Sonntag and A. Loidl: *Z. Phys. B* **99**, 339 (1996)。
- 15) H. Fleurent, W. Joosen and D. Schoemaker: *Phys. Rev. B* **41**, 7774 (1990)。
- 16) I. Yamamoto and S. Hirotsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1469 (1988)。
- 17) K. Yagi, K. Ohwada and H. Terauchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 291 (1997)。
- 18) K. Yagi, K. Sakaue, V. A. Schuvaeva and H. Terauchi: *appears in J. Phys. (paris)*。
- 19) G. A. Samara and H. Terauchi: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 347 (1987)。
- 20) A. Sinitski and V. H. Schmidt: *Phys. Rev. B* **54**, 842 (1996)。
- 21) E. Courtens and R. Vacher: *Proc. R. Soc. Lond. A* **423**, 55 (1989)。

プロフィール

八木健一郎 Kenichiro YAGI
 関西学院大学大学院理学研究科, 博士課程
 〒662 兵庫県西宮市上ヶ原 1-1-155
 Department of Physics, Faculty of Science, Kwansei-Gakuin University, 1-1-155 Uegahara, Nishinomiya, Hyogo 662, Japan
 Tel. 0798-54-6398 Fax. 0798-51-0914
 e-mail: yagiken@kgupyr.kwansei.ac.jp
 最終学歴: 関西学院大学大学院理学研究科, 修士課程
 専門分野: X線回折による相転移の研究
 現在の研究テーマ: 誘電体, 分子性固体の相転移と構造
 趣味: 野球, サッカー, スキー etc.

寺内 暉 Hikaru TERAUCHI
 関西学院大学理学部物理学科
 〒662 兵庫県西宮市上ヶ原 1-1-155
 Tel. 0798-54-6398 Fax. 0798-51-0914
 e-mail: terauchi@kgupyr.kwansei.ac.jp