分子軌道法による SiO_2 融体中の Si イオン周囲の 局所的電子状態の検討

森下政夫* 香山晃一郎*
森永正彦** 足立裕彦***

*姫路工業大学工学部

**豊橋技術科学大学

***京都大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1156-1160

Molecular Orbital Calculation of Local Electronic States around Si Ions in Molten SiO_2

Masao Morishita*, Koichiro Koyama*,
Masahiko Morinaga** and Hirohiko Adachi***

*Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji

**Toyohashi University of Technology, Toyohashi

***Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

Local electronic states around Si ions in molten SiO_2 have been investigated using DV- $X\alpha$ molecular orbital calculation. Bond order and density of states were utilized to clarify the strength of the covalent bond between Si ion and O ion. It was found that the partial densities of states of 3s, 3p and 3d of the Si ions overlapped widely with the partial densities of states of 2p and 3s of the O ion. As a result, the bond order between the Si and O ions becomes very high, that is, the strength of the covalent bond becomes high. This is probably the reason for the formation of network structure in the molten SiO_2 . It is therefore considered that the molecular orbital calculation is useful in investigating the local electronic states of the molten SiO_2 .

(Received March 10, 1994)

Keywords: molten SiO_2 , local electronic states around Si ions, DV- $X\alpha$ molecular orbital calculation, bond order, density of states, strength of covalent bond

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において著者らは、熔融塩の化学結合状態のより深い理解を得ることを目的として、分子軌道計算 DV- $X\alpha$ 法⁽²⁾⁽³⁾により、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのアルカリ金属に加えて、マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物浴中の金属イオン周囲の局所的電子状態を検討することを試みた。その結果、マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物では、アルカリ金属の熔融塩化物よりも金属イオンと塩化物イオンとの間の結合次数が大きく共有結合性が強いことがわかった⁽⁴⁾。また、この共有結合性の強さが、マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物において錯イオンが形成される原因であると考察した⁽⁴⁾。本報では、イオン性融体と類似している⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾ SiO_2 融体中の Si イオン周囲の局所的電子状態を DV- $X\alpha$ 法⁽²⁾⁽³⁾により検討した。すなわち、 SiO_2 融体中の Si と O イオン間の局所的化学結合状態を結合次数や状態密度によって評価し、前

報⁽¹⁾で述べたアルカリ金属、マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物の金属イオンと塩化物イオン間の局所的化学結合状態と比較検討した。

なお、本研究に関連して固体の SiO_2 の電子状態については、Hartree-Fock 法によるクラスター計算⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾など⁽¹²⁾による検討が行われ、導出した全エネルギー⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾やイオン性⁽¹¹⁾の計算結果を、分子動力学計算の 2 体ポテンシャルに反映する試みがある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかしながら、 SiO_2 融体の化学結合状態とセシウムなど高い原子番号の金属元素を含む熔融塩化物の化学結合状態⁽¹⁾とを、結合次数や状態密度によって、電子論的に比較検討したものはなく、本報は融体の特性をより深く理解する上において極めて重要なものであると考える。

II. 電子状態の計算方法

1. DV- $X\alpha$ 法

分子軌道計算 DV- $X\alpha$ 法の原理については、その解説書⁽²⁾に

詳述してあるため、本報では簡単に述べる。一電子のシュレディンガー方程式は一般に式(1)のように記述される⁽³⁾。

$$\{-1/2\nabla_1^2 + V_{eff}\}\phi_1 = \epsilon\Psi_1 \quad (1)$$

ここで、添字 1 は電子 1 に関する演算子およびその座標を意味する。 Ψ_1 は分子の波動関数であり、 ϵ はそのエネルギー固有値である。分子の波動関数、 Ψ_1 は式(2)に示すように、分子を構成する原子の軌道関数 ϕ_i の 1 次結合 (LCAO) で表される。

$$\Psi_1 = \sum_i C_{i1} \phi_i \quad (2)$$

ここで、 C_{i1} は未定常数である。また、有効ポテンシャル、 V_{eff} は式(3)で表される。

$$V_{eff} = \sum_k Z_k/r_{1k} + \int \rho(2)/r_{12} dv_2 + V_{xc} \quad (3)$$

ここで、 Z_k は原子 k の原子番号、 r_{1k} は電子 1 と核 k との距離、 $\rho(2)$ は位置 2 における電子密度である。第 1 項は電子と核との引力ポテンシャル、第 2 項は電子雲との電子間反発のポテンシャル、第 3 項は交換ポテンシャルである。交換ポテンシャル、 V_{xc} は X α 法⁽¹³⁾では式(4)により定義される。

$$V_{xc} = -3\alpha\{3/8\pi \cdot \rho(1)\}^{1/3} \quad (4)$$

ここで、 $\rho(1)$ は位置 1 における電子密度である。電子 1 は、その周囲にその他の同じ向きのスピンの電子が近づけなかったり (交換相互作用)⁽²⁾、違う向きのスピンの電子も静電反発によって近づくことができない (相関相互作用)⁽²⁾ 勢力範囲をもっており (フェルミ孔)⁽³⁾、静電反発のポテンシャルがその分減少する。すなわち、式(3)の第 2 項で表した電子雲の静電反発の項を修正する必要がある、この項が交換ポテンシャル、 V_{xc} である。

DV-X α 法では、シュレディンガー方程式より変分原理によって導かれる永年方程式を解くとき、通常の方法とは異なり、空間にランダムに選んだサンプルポイントでハミルトニアンと重なり積分の行列要素を計算し、 C_{i1} を決定することにより固有関数と電子のエネルギー固有値を求める⁽²⁾。

なお、SiO₄⁴⁻ クラスタについて Hartree-Fock 法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって全エネルギー⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を計算した検討があるので、この方法と DV-X α 法の差異について述べておく。Hartree-Fock 法では、交換ポテンシャル項に交換相互作用のみが取り入れられ、相関相互作用が取り入れられていない⁽²⁾。そのため、物質の状態密度の計算や光学スペクトルの計算⁽¹⁴⁾では、本 DV-X α 法の方が、Hartree-Fock 法よりも一般に高精度であることが知られている⁽²⁾⁽¹⁴⁾。ただし、DV-X α 法では、空間にランダムに選んだサンプルポイントでハミルトニアンと重なり積分の行列要素を計算する⁽²⁾⁽³⁾ため、全エネルギーの導出には適していない。そのため、たとえば、Hartree-Fock 法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によるクラスタ計算のように全エネルギーを計算することにより絶対値として原子配列の安定性を評価することはできない。しかしながら、DV-X α 法において考案された行列要素の計算の工夫により、従来分子軌道計算の適用が困難であった原子番号の大きな元素を含む物質の電子状態を検討することが可能となっており⁽¹⁵⁾、合金中の合金元素など、元素間の特徴を相対比較する上においては、非常に有効であることが知られている⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁰⁾。

2. イオン性と結合次数

SiO₂ 融体の電子状態を明らかにするため、まず、Si イオンおよび O イオンの電荷分布について検討した。すなわち、Si イオンおよび O イオンのそれぞれについて、式(5)により有効電荷、 Q を求め、イオン性を評価した。

$$Q = n_i \sum_j (j) n_j \quad (5)$$

ここで、 n_i は各軌道に収容される電子数 (orbital population)⁽³⁾ である。この和を原子についてとれば、その原子に帰属する電子数である有効電荷、 Q が求まる。有効電荷、 Q と原子番号で表される中性状態の電子数との差より、イオン性⁽¹⁾⁽²⁾を評価した。

次に、Si イオンと O イオンとの共有結合の強さを評価するために、式(6)により、結合次数⁽²⁾⁽⁴⁾を求めた。

$$B_0 = \sum_l (l) C_{il} C_{jl} \int \phi_{il}^* \phi_{jl} dv \quad (6)$$

ここで、 $\int \phi_{il}^* \phi_{jl} dv$ は、原子軌道の重なり積分⁽²⁵⁾⁽³³⁾である。これが大きいと、原子間の相互作用が大きくなり、原子間に強い共有結合性が存在する。SiO₂ 融体の価電子バンドの波動関数を構成する軌道は、Si イオンは 3s, 3p, 3d 軌道であり、一方 O イオンは 2p, 3s 軌道であったため、これらの軌道からなる波動関数の重なり積分の値を、Si イオンと O イオン間の結合次数とした。

なお、本報の SiO₂ 融体の計算では Table 1 に示す基底関数⁽²⁾を用い、また、化学結合状態の詳細を検討するため、半価幅 0.1 eV のガウス関数を用い、局所状態密度⁽²⁾⁽¹⁶⁾の導出も行った。

3. クラスタモデル

本研究では、SiO₂ 融体の Si イオン周囲の局所的電子状態を検討するために、Si イオンとその第 1 近接位置の O イオンからなるクラスタモデルについて検討した。すなわち、Fig. 1 に示すようなクラスタの中心の Si イオンに O イオンが 4 配位する Td 対称のモデル、SiO₄⁴⁻を用いた。これまで、X 線回折などの実験により、SiO₂ 融体については、Si イオンの第 1 近接位置に O イオンが 4 配位することが明らかとなっている。したがって、SiO₂ 融体の Si イオン周囲の局所的電子状態を検討するモデルとして、Fig. 1 に示すものは妥当である。Si イオンと O イオンとの結合距離は、Table 2 に X 線回折による値⁽⁸⁾を用いた。なお、前報⁽¹⁾において、アルカリ金属の溶融塩化物について MCl₄³⁻ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) モデルを、マグネシウムおよび亜鉛の溶融塩化物について MCl₄²⁻ (M=Mg, Zn) モデルを用いて金属イオン周囲の電子状態を検討したところ、錯イオンの形成機構に関する理解などが得られた。したがって、前報⁽¹⁾の MCl₄³⁻, MCl₄²⁻ モデルに準じた、本 SiO₄⁴⁻ モデルによる計算は、Si イオン周囲の局所的電子状態を検討する上において妥当なものであると考えられる。

Table 1 Basis functions adopted in the calculation.

Si ⁴	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ⁰	3p ⁰	3d ⁰
O ²⁻	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ⁰

Fig. 1 Cluster model adopted in the calculation.

Table 2 Si-O distance, $g_{+-}(r)$, for molten SiO_2 .

$g_{+-}(r)/\text{nm}$	0.160
-----------------------	-------

III. 計算結果および考察

まず, SiO_2 融体中の Si イオンと O イオンの電荷分布を検討するため, イオン性を検討した. その結果を Table 3 に示す. 従来, 共有結合性を考慮せず, 最も単純化した SiO_2 イオン結晶のモデルでは, Si イオンは正に 4 価, O イオンは負に 2 価をとると考えられている. 一方, 本モデルでの計算結果は, 共有結合性を考慮しない完全イオン結晶モデルの場合に比較すると, Si イオンの正電荷は減少し +2.1 となり, また O イオンの負電荷も減少し -1.5 となることが認められた. この Si イオンの正電荷の減少と O イオンの負電荷の減少は, O イオン側から Si イオン側に電子が移行していることを示すものであり, この移行した電子が共有結合性に寄与するものであると考えられる. なお, 類似の Td 対称の SiO_4^{4-} クラスタを Hartree-Fock 法で計算しイオン性を求めた場合⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾には, 核間距離の変化に伴い, Si イオンは +1.9~+2.5 をとり⁽¹¹⁾, 一方, O イオンは -1.8~-1.4 をとり⁽¹⁰⁾ことが報告されており, 本計算で求めた有効電荷は, それらの範囲内に含まれており, ほぼ一致した計算結果が得られている. イオン性の検討により, O イオン側から Si イオン側に電子が移行して共有結合性が生じることが推定されたので, 次に, 結合次数を導出してこのことを確かめた.

Table 3 Ionicities of Si and O ions.

Ion	Ionicity
Si	+2.1
O	-1.5

Fig. 2 Bond orders for molten SiO_2 and molten chlorides⁽¹⁾ of alkali metals, magnesium and zinc.

Fig. 2 に, Si イオンと O イオン間の結合次数の計算結果を示す. 比較のため, 前報⁽¹⁾のアルカリ金属, マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物における金属イオンと塩化物イオン間の結合次数の計算結果[†]も示す. 本 SiO_2 融体の Si イオンと O イオン間の結合次数は, リチウム, ナトリウム, カリウム, ルビジウム, セシウムのアルカリ金属の熔融塩化物における金属イオンと塩化物イオン間の結合次数の値よりも大きなものであることがわかった. さらに, 熔融塩化物の中では, 結合次数の値が大きく共有結合性の強いマグネシウムおよび亜鉛の場合と比較しても, Si イオンと O イオン間の結合次数はより大きなものであることがわかった.

従来, 熔融塩化物では, 共有結合性の強さについて, 金属イオンの周期律表の位置と関係づけることにより考察されている⁽²¹⁾⁽²²⁾. たとえば, Mg および Zn の熔融塩化物では, アルカリ金属の熔融塩化物よりも金属イオンの電荷が陽に大きく, そのため金属イオンのクーロン力が強くなり, 塩化物イオンの電子軌道は空間的に変形される. その結果, 外殻電子はもはや塩化物イオンだけに属さないで, 金属イオンに共有される形になり, したがって, 共有結合性が強くなると推定されている⁽²¹⁾⁽²²⁾. この考え方を, SiO_2 融体にもあてはめると, Si イオンの電荷は正に大きく, O イオンの電荷は負に大きいことから, Si イオンと O イオンの電子軌道はお互いに空間的に変形し, 共有結合性が増大するものと解釈できる.

Si イオンと O イオンの電子軌道の変形を明らかにするため, 次に状態密度を検討した. 状態密度は電子軌道の空間的に広がりとも関係を持ち, 空間的に広がった電子軌道は, エネルギー的にもその分布が大きくなることが知られている⁽²³⁾. たとえ

[†] 前報⁽¹⁾には, 金属イオンに塩化物イオンが 4 配位したクラスタの総和の結合次数を示したが, 本報では, 金属イオンと塩化物イオンの一対当たりの値に換算した. また, 前報⁽¹⁾の結合次数の計算では, 軌道の縮退の効果を取り入れていなかったため, 本報の Fig. 2 に示すように訂正する. なお, 前報⁽¹⁾では結合次数は導電率や粘性と関係をもつことを示した. この点について, 本報の訂正した結合次数の値を用いても, アルカリ金属, マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物の導電率や粘性を前報⁽¹⁾のように評価できることを見出している.

ば、金属結晶の場合その効果が顕著に現れており、価電子バンドが空間的に広がり易い s, p 電子からなる金属の価電子バンドの幅は大きく、価電子バンドが局在性の強い d 電子からなる遷移金属の価電子バンドの幅は小さくなっている。

Fig. 3 に、 SiO_2 融体の SiO_4^{4-} モデルの状態密度を示す。また、比較のため、前報⁽¹⁾で述べたアルカリ金属の熔融塩化物の LiCl_4^{3-} モデルの状態密度の計算結果も Fig. 3 に示す。まず、 SiO_4^{4-} モデルでは、Si の 3s, 3p, 3d 軌道が、O の 2p, 3s 軌道が価電子バンドを構成するため、それらの部分状態密度を示した。Si の 3p, 3d 軌道の状態密度は深いエネルギーレベルにまで大きな分布をもっている。また、Si の 3s 軌道の状態密度は、深いエネルギーレベルにその存在が認められる。一方、O の 2p, 3s 軌道の状態密度も深いエネルギーレベルにまで大きな分布をもっている。したがって、この状態密度曲線の形状は、Si イオンと O イオンの電子軌道はお互いに空間的に変形し合い電子軌道の重なり合いを大きくし、共有結合性が増大することを示しているものと考えられる。一方、前報で述べたように⁽¹⁾、Li の熔融塩化物では Li の 2p, 2s および Cl の 3d, 3p とともに浅いエネルギーレベルに局在し、それらの状態密度の重なり合いも小さなものとなっている。このことは、Li イオンと Cl イオンの共有結合性が小さい原因となっている

Fig. 3 Partial densities of states for (a) SiO_4^{4-} and (b) LiCl_4^{3-} .

と考えられる⁽¹⁾。

これまでの実験結果⁽²⁴⁾⁻⁽³²⁾によると、アルカリ金属の熔融塩化物は、錯イオンを形成せず、金属イオンと塩化物イオンが独立に運動する傾向が強く、金属イオンに対する塩化物イオンの結合距離や配位数を固体の状態と比較すると大きな差異が認められている⁽²¹⁾⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。一方、Mg および Zn の熔融塩化物は、錯イオンを形成し、また錯イオン同士が重合しクラスター構造やネットワーク構造をとることが示されている⁽²⁸⁾⁻⁽³²⁾。前報⁽¹⁾では、Mg および Zn の熔融塩化物の方が、アルカリ金属の熔融塩化物よりも金属イオンと塩化物イオン間に大きな共有結合性をもつことを明らかにし、このことが、Mg および Zn の熔融塩化物が錯イオンを形成したり錯イオン同士が重合する原因であることを説明した⁽¹⁾。すなわち、金属イオンと塩化物イオン間の大きな共有結合性の存在は強い相互作用として働き、金属イオンと塩化物イオンが集団として運動すると考えた⁽¹⁾。実際、結合次数は重合度とも関係すると考えられ⁽¹⁾、重合度が支配因子となっている当量導電率や粘性などの物性値とも相関があることが認められた⁽¹⁾。

SiO_2 融体では、 SiO_4^{4-} を単位とするユニットセルがネットワーク構造をとることが知られている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。本計算において Si イオンと O イオン間の結合次数と状態密度の重なり合いは、熔融塩化物におけるマグネシウムおよび亜鉛の場合の結合次数や状態密度の重なり合いよりもさらに大きなものであり、この計算結果は、 SiO_2 融体がネットワーク構造をとることを説明するものになっているものと考えられる。

なお、Hartree-Fock 法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾によって SiO_4^{4-} クラスターの計算から全エネルギーを求め、固体の SiO_2 結晶の 2 体ポテンシャルを導出する試みがある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。この試みでは、2 体ポテンシャルのクーロン力、反発力、分散力の各項を電子状態の計算で求めたイオン性の関数として表現する改良が加えられている⁽¹¹⁾が、それでも核間距離や結合角度などの構造を絶対値で評価するには不十分であり、さらに、実験データを用いて修正する必要があるとしている⁽¹¹⁾。このことは、クラスター計算で求めた局所的電子状態の絶対値を結晶全体の構造や化学結合状態にそのまま結びつけるには限界がある⁽¹¹⁾ことを示すものであると考えられる。

しかしながら、以上に述べたように、本報の SiO_2 融体中の Si イオンと O イオン間の局所的化学結合状態の検討と、前報⁽¹⁾のアルカリ金属、マグネシウムおよび亜鉛の熔融塩化物における金属イオンと塩化物イオンの局所的化学結合状態の検討を比較することによって、融体を構成する元素間の相対的特徴の理解を深めることができた。今後、その他の熔融フッ化物や臭化物などの融体にも分子軌道計算の適用を進める必要があると考えられる。

IV. 結 言

SiO_2 融体の Si イオン周囲の局所的電子状態を分子軌道計算 DV-X α 法により検討し、以下の結果を得た。

- (1) SiO_2 融体の Si イオンと O イオン間の共有結合の強さを表す結合次数は、非常に大きなものであることがわかった。
- (2) Si の 3s, 3p, 3d 軌道と O の 2p, 3s 軌道の状態密度は深

いエネルギーレベルにまでわたって大きく重なり合っており、このことが、Si イオンと O イオン間の共有結合性が増大する原因であると考えられる。

(3) Si イオンと O イオン間の大きな共有結合性は、SiO₂ 融体がネットワーク構造をとることを説明するものであると考えられる。

以上のようなことから、分子軌道計算は SiO₂ 融体の局所的電子状態を検討する上で有効なものであることがわかった。

文 献

- (1) 森下政夫, 香山滉一郎, 山添一弘, 森永正彦, 足立裕彦: 日本金属学会誌, **58**(1994), 276.
- (2) 足立裕彦: 量子材料化学入門, 三共出版, 東京, (1991), 15, 26, 28, 49.
- (3) 足立裕彦: 季刊化学総説・無機量子化学, 学会出版センター, (1991), No. 13, 13.
- (4) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., **23**(1995), 1833, 1841, 2338, 2343.
- (5) 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会シンポジウム予稿・溶融酸化物の物理化学, 仙台, (1983), 20.
- (6) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 鉄と鋼, **57**(1971), 142.
- (7) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会会報, **12**(1973), 721.
- (8) 早稲田嘉夫: 日本金属学会会報, **19**(1980), 695.
- (9) 江島辰彦, 横尾俊信, 中島和隆: 日本金属学会誌, **41**(1977), 86.
- (10) S. Thuneyuki, M. Thukada, H. Aoki and Y. Matsui: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 869.
- (11) B. W. H. van Beest, G. J. Kramer and R. A. van Santen: Phys. Rev. Lett., **64**(1990), 1955.
- (12) W. A. Harrison, 小島中宣, 小島和子, 山田栄三郎訳: 固体の電子構造と物性(上), 現代工学社, 東京, (1987), 273.
- (13) J. C. Slater: Phys. Rev., **81**(1951), 385.
- (14) 石川英明, 藤間一美, 足立裕彦, 宮崎栄三: DV-X α 研究協会会報, **2**(1989), 113.
- (15) A. Rösen and D. E. Ellis: J. Chem. Phys., **62**(1975), 3039.
- (16) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会会報, **23**(1984), 911.
- (17) M. Morishita, M. Chikuda, Y. Ashida, N. Yukawa, M. Morinaga and H. Adachi: Mater. Trans., JIM., **32**(1991), 264.
- (18) M. Morishita, M. Chikuda, Y. Ashida, N. Yukawa, M. Morinaga and H. Adachi: ISIJ. Int., **32**(1991), 890.
- (19) 森永正彦, 齊藤淳一, 森下政夫: 軽金属, **42**(1992), 614.
- (20) 森下政夫: 日本材料学会腐食防食部門委員会第176会例会資料, (1993), 47.
- (21) 持永純一: 溶融塩および高温化学, **35**(1992), No. 1, 47.
- (22) 江島辰彦: 冶金物理化学, 日本金属学会, 仙台, (1982), 161.
- (23) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, 松原武生, 町田一成訳: 固体物理の基礎(上・II)―固体のバンド理論―, 吉岡書店, 京都, (1990), 424.
- (24) J. Zarzycki: J. Phys. Radium, **19**(1958), 13A.
- (25) F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe and D. I. Page: J. Phys. C, **8**(1975), 3483.
- (26) H. Ohno and K. Furukawa: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **77**(1981), 1981.
- (27) M. Rover and M. P. Tosi: Structure and Dynamics of Molten Salts, Rep. Prog. Phys., **49**(1986), 1008, 1028.
- (28) F. L. Galeenar, J. C. Mikkelsen Jr. and A. C. Wright: J. Non-Crystalline Solids, **42**(1980), 23.
- (29) S. Biggin, M. Gay and J. E. Enderby: J. Phys. C: Solid States Phys., **14**(1981), 3129.
- (30) 中村哲朗: 溶融塩, **26**(1983), 18.
- (31) S. Biggin, M. Gay and J. E. Enderby: J. Phys. C: Solid States Phys., **17**(1984), 977.
- (32) Y. Takagi and T. Nakayama: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **81**(1985), 1901.