C₆₀-C₇₀ 二元系における CO₂ の吸蔵の安定性

高橋 裕 山崎 健*

三重大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 3 (2003), pp. 116-121
© 2003 The Japan Institute of Metals

Storage Stability of CO₂ in C₆₀-C₇₀ Binary System

Yutaka Takahashi and Ken Yamazaki*

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514-8507

CO₂ was absorbed into C₆₀-C₇₀ binary solids at room temperature using a commercially available autoclave. The solids were then immersed in liquid CO₂ for 24 h at a gas pressure of 5 to 6 MPa, and the degree of CO₂ storage was evaluated by infrared (IR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). CO₂ was detected in pure C₆₀ by IR measurement, and the stoichiometry was estimated to be C₆₀(CO₂)_{0.34} based on the increase in the lattice parameter. Although no trace of CO₂ storage was detected for pure C₇₀, the addition of C₇₀ to C₆₀ at a mole fraction of up to 0.16 did not appreciably degrade the storage capacity of CO₂ from that in pure C₆₀. The stability of CO₂ trapped in solid fullerenes is explained in terms of geometrical considerations based on hard-sphere packing at octahedral sites.

(Received September 2, 2002; Accepted January 27, 2003)

Keywords: fullerene, carbon dioxide, autoclave, interstitial, octahedral site, stability, van der Waals bonding, hard-sphere contact

1. 緒 言

フラーレンは極性を持たない分子であり、その結晶においては格子間位置に無極性の気体分子を捕捉する性質を持つ (Ar や Kr などの単原子分子, H₂ や O₂ などの 2 原子分子, CH₄ などの多原子分子)¹⁾. CO₂ においては C と O の化学結合が O=C=O と対称であるため極性がなく, HIP 処理 (350 ~ 500°C, 約 170 MPa, 60 h) により C₆₀ 結晶中に吸蔵されることが実験的に確認されている²⁾.

気体分子とフラーレン分子は van der Waals 力により結合する. 後に詳しく述べるように, CO₂ の場合においては C₆₀ 結晶中での充填の程度が非常に良いため安定であり, もっとも穏やかな処理条件でも吸蔵が可能であることが予想される. そこで本研究においては, 液体 CO₂ に浸すことにより室温状態で C₆₀ 結晶中に CO₂ を吸収させることを試みた. さらに, 同様の処理を施した C₇₀ 結晶および (C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x の結果と比較し, 充填の幾何学の観点から CO₂ の吸蔵の安定性を考察した.

2. 実 験 方 法

2.1 C₆₀-C₇₀ 粉末の作製

原料粉末の粒径が小さいほど CO₂ の吸収が容易になると考えられる. このため, 溶液から瞬時に晶出させる方法で

C₆₀-C₇₀ 粉末を作製した.

(1) 0.5 g の C₆₀ (純度 99.98% 以上, Term 社) もしくは 0.35 g の C₇₀ (99% 以上) を秤量する. 約 50 mL のトルエンを加え, スターラーを用いて数時間の攪拌を行う. 吸引濾過により未溶解の粉末を分離する. この粉末に再びトルエンを加え, 攪拌し, 分離する操作を繰り返して全部を溶解させる. 最後にトルエンを溶液に足して, それぞれ 1.0 g/L, 0.7 g/L の濃度とする.

(2) これら 2 つの溶液を混合し, C₆₀ と C₇₀ のモル比 [C₆₀] : [C₇₀] = (1-x) : x を x=0~0.16, x=1 に調整する.

(3) 1 L のアセトンにスターラーで攪拌し, その中に約 0.1 L の混合液を滴下漏斗により徐々に垂す. フラーレンはトルエンに対して数 g/L の溶解度を持つが, アセトンに対しては不溶である³⁾. このため, 滴下を行うとトルエンが直ちにアセトン中に広がり, 過飽和となったフラーレンが微細に析出する.

(4) 吸引濾過により析出粉を分離する. 粉末中に残存する溶剤や水分を取り除くため, 10⁻² Pa 程度の真空中において 300°C で 1 時間の熱処理を施す.

Fig. 1 に作製された粉末の透過電子顕微鏡像を示す. 粒径は数 μm 以下であり, 微細粉であることがわかる.

2.2 オートクレーブによる CO₂ の吸蔵処理

C₆₀-C₇₀ 粉末への CO₂ の吸蔵処理は液体 CO₂ に浸すことで行った. 室温における液体 CO₂ の平衡蒸気圧は 5~6 MPa である⁴⁾. このため高圧容器が必要であり, 日東高圧機卓上オートクレーブ START200 を使用した.

(1) Fig. 2 に本装置の概要を示す. 磁力によりモータの回

* 三重大学工学部学生, 現在: シナノケンシ株式会社 (Undergraduate Student, Mie University. Present address: Shinano Kenshi Co., Ltd.)

Fig. 1 TEM micrograph of C₆₀-C₇₀ powder. Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup for CO₂ absorption.

転力が容器内部に伝達できる構造であり、回転軸には直径 35 mm のテフロン製の試料ホルダーを取り付けた。約 80 mg の原料粉末の半分をこの試料ホルダーに詰め、残りは処理前の比較試料として残す。

(2) 容器を密閉後、全体を約 -20°C まで冷やし、CO₂(純度 99.90% 以上)のボンベと直結する。容器内部で液化が起こり、液体 CO₂ が封入される。

(3) ボンベを切り離し、容器の温度を室温 ($15\sim 22^{\circ}\text{C}$) まで復帰させる。試料ホルダーを 200 rpm 程度で回転させながら 24 時間の吸蔵処理を行う。

フラーレン結晶中への CO₂ の拡散定数は知られていない。このため 24 時間の処理で十分かどうかということは不明であるが、 $x=0$ の試料(純 C₆₀)において 144 時間の処理を行っても評価結果に有意な差は認められなかった。このため、24 時間で吸蔵は飽和に達していると考えられ、処理時間はすべての試料において 24 時間とした。

2.3 X 線回折測定

CO₂ を吸蔵したフラーレンは大気圧中に取り出されると、CO₂ を放出して徐々に分解する²⁾。このため、処理後の試料は可能な限り迅速(数時間以内)に測定評価した。

X 線回折(XDR)測定はリガク(Rotaflex(線源 Cu-K α 線))を用いて θ - 2θ 法で行い、回折ピークの角度から最小 2 乗法

により格子定数を求めた。両面粘着テープを用いて粉末をホルダーに固定し、回折角 $4\sim 35^{\circ}$ の範囲を 0.004° のステップ角で走査する。熱膨張による格子定数の変化を懸念し、空調により測定中の温度が 24°C で一定となるようにした。また、 2θ 軸のずれの補正は純 C₆₀ を用いて行った。

2.4 赤外分光測定

CO₂ は赤外領域に強い吸収を持ち、赤外分光(IR)測定により容易に検出される。日本分光(FT/IR-550)を用いて、KBr 錠剤法により CO₂ の吸蔵量を評価した。分解能は 4 cm^{-1} に設定した。

(1) 2 mg の試料粉末を秤量し、400 mg の KBr で希釈する。めのうの乳鉢中で混合後、重さ 200 mg の錠剤を作製した。錠剤中に空気を巻き込まないようにするため成形機の内부를ロータリーポンプで真空に引き、ダイスを 20 MPa の加圧力で押した状態で 8 分間保持した。

(2) CO₂ は大気中にも存在し、測定に際してはこれからの信号も重量する。このため、測定結果からこの信号を差し引く、いわゆるバックグラウンド補正が必要である。本実験においては、KBr のみのブランク試料を用いてまず測定を行った。CO₂ の吸収ピークがほぼ認められず、計算機内部での数値的な補正が適切になされている状態であることを確認した後、対象とする試料の測定を行った。

(3) 赤外吸収の強度は物質の濃度に比例すると仮定して、CO₂ の 2330 cm^{-1} と C₆₀ の 1182 cm^{-1} の吸収ピークの高さの比を取ることで相対的に CO₂ の吸蔵量を求めた。

3. 結 果

3.1 C₆₀ の IR 測定の結果

純 C₆₀ における IR 測定の結果を Fig. 3 に示す。

(1) 吸蔵処理前の試料(曲線 a)の 4 本の吸収ピークは C₆₀ に由来し、Krätschmer ら⁵⁾によって報告された値 $528, 577, 1183, 1429\text{ cm}^{-1}$ と良く一致する。一方、CO₂ の吸収は 650 cm^{-1} と 2350 cm^{-1} 付近に現われるはずであるが、ここに吸収ピークが認められないのはバックグラウンド補正が適切に行われているためである。

(2) 処理後の試料(曲線 b)においても C₆₀ からの 4 本の吸収ピークが存在し、その波数は処理前と比べて変っていない。ところがさらにピーク 3' (652 cm^{-1}) とピーク 6' (2330 cm^{-1}) が新たに認められ、それぞれ CO₂ の変角振動および伸縮振動と同定される。したがって、この試料中には CO₂ が存在する。

気体状態の CO₂ における吸収の値 $668\text{ cm}^{-1}, 2349\text{ cm}^{-1}$ より少し低波数側に移動しているのは、周囲に隣接する C₆₀ 分子との van der Waals 相互作用に因る。一方、C₆₀(CO₂)_{0.62} における値 $651.7\text{ cm}^{-1}, 2330\text{ cm}^{-1}$ とは一致する²⁾。3.2 節に後述するようにこの試料の組成は C₆₀(CO₂)_{0.34} 程度であり、吸蔵による吸収ピークの波数移動量は CO₂ の吸蔵量に依存しないと考えられる。

Fig. 3 IR spectra for pure C_{60} (a) before and (b) after absorption of CO_2 .

Fig. 4 XRD patterns (Cu-K α radiation) for pure C_{60} (a) before and (b) after absorption of CO_2 .

3.2 C_{60} の XRD 測定の結果

純 C_{60} における XRD 測定の結果を Fig. 4 に示す。

(1) 結晶状態の C_{60} には安定相の fcc 構造と準安定相の hcp 構造の 2 つが存在し、吸蔵処理前の試料(曲線 a)においては fcc 相が主である。ただし、この試料中には高密度の積層欠陥や双晶が含まれるため hcp 型の積層もかなり含まれ、これの(110)面からの回折がピーク 1 として現われている。

fcc 相の回折ピークの角度から求められた格子定数は 1.415(9) nm であり、David ら⁶⁾が報告した値 1.4154 nm に一致する。

(2) 処理後の試料(曲線 b)においてもほぼ同じ位置に回折ピークが観測され、 CO_2 の吸蔵により結晶系は変化していない。fcc 構造のままであるが、格子定数は 1.419(2) nm となり、3~4 pm ほど膨張する。

4.1 節で詳しく議論するが、膨張は格子間位置に CO_2 分子

が潜り込んだためであると考えられる。これにより格子内部にひずみが生じ、曲線 b においては曲線 a よりピークの幅が広がる。また、(311)面の回折(ピーク 4 と 4')と比べて(111)面や(220)面の回折(ピーク 2 と 2', ピーク 3 と 3')の強度が減少していることは、吸蔵により結晶構造因子が変化していることに合致する(C_{70} 結晶の格子間位置に希ガスが捕捉された場合にも同様に(111)面や(220)面の回折強度は低下する⁷⁾)。

(3) $C_{60}(CO_2)_{0.83}$ の格子定数は 1.4246 nm であり²⁾、 CO_2 を含まない C_{60} 結晶で 1.4154 nm である⁶⁾。したがって、Vegard 則を仮定すると、本測定で得られた格子定数 1.419(2) nm における吸蔵量は $C_{60}(CO_2)_{0.34}$ と推定される。

3.3 C_{70} の測定結果

純 C_{70} の IR 測定の結果を Fig. 5 に示す。吸蔵処理後の試料(曲線 b)を処理前の試料(曲線 a)と比べると吸収ピークの波数は完全に一致し、 CO_2 の伸縮振動に相当する 2350 cm^{-1}

Fig. 5 IR spectra for pure C₇₀ (a) before and (b) after absorption of CO₂. Fig. 6 XRD patterns for pure C₇₀ (a) before and (b) after absorption of CO₂.

付近に吸収は見られない。

一方, XRD 測定の結果を Fig. 6 に示す. この試料中では hcp 相が主であるが, 吸蔵処理の前後で回折ピークの角度, 幅, 高さに有意な差は認められなかった.

したがって, この試料中に CO₂ は存在しない. その理由としては, C₇₀ 結晶中に CO₂ が入らないのではなく, 吸蔵処理時には含まれていた CO₂ が大気中に取り出された際にすみやかに抜けたためと推測される(4.1 節に後述).

3.4 C₆₀ 結晶中への C₇₀ の添加が CO₂ の吸蔵に及ぼす影響

C₆₀ と C₇₀ は良く似た物理的・化学的性質を持つ. ところが CO₂ は C₆₀ 結晶に吸蔵されるが, C₇₀ 結晶にはされなかった. この相違の原因を考察するため, C₇₀ を添加した C₆₀ 結晶に吸蔵処理を行った.

(C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x において, IR 測定では $x=0\sim0.16$ のすべての試料で CO₂ の吸収ピークが観測され, 変角振動の波数は 651~652 cm⁻¹, 伸縮振動の波数は 2328~2330 cm⁻¹ の範囲であった. したがって, 4 cm⁻¹ の分解能の限度におい

Fig. 7 Dependence of CO₂ storage on C₇₀ mole fraction in (C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x estimated from peak heights in IR spectra.

て, CO₂ の吸収ピークの波数は C₇₀ の添加に影響されない.

Fig. 7 には, C₆₀ の 1182 cm⁻¹ の吸収ピークの高さで規格化した CO₂ の 2330 cm⁻¹ のピーク高さ(つまり相対的な

Fig. 8 Change in lattice parameter due to storage of CO_2 in $(\text{C}_{60})_{1-x}(\text{C}_{70})_x$.

CO_2 の吸蔵量)と x の関係を示す。結果がややばらついているのは錠剤の作製時に真空中に引いたために吸蔵された CO_2 の一部が抜けたためと考えられるが、概ねピーク高さは x に対して一定であり、 C_{70} の比率が高くなるにつれて CO_2 の吸蔵量が減少するといった傾向は見られない。

XRD 測定の結果も、同様に CO_2 の吸蔵量がほぼ一定であることを示唆する。Fig. 8 には $(\text{C}_{60})_{1-x}(\text{C}_{70})_x$ における吸蔵処理前後の格子定数を比較した。

(1) 図中の黒丸は吸蔵処理前の試料の結果を示す。 C_{70} 分子は C_{60} 分子より寸法が大きい。このため、 x の増加に伴って格子定数は増加する。一方、 $x \geq 0.12$ においてほぼ一定となるのは、 C_{60} - C_{70} が 2 相分離系であり⁸⁾、固溶限がおおよそ $x=0.12$ のためと考えられる。つまり、過剰の C_{70} は第 2 相として析出し、これ以上は C_{60} 結晶中に入らない。

(2) 処理後の試料の格子定数(図中の白丸)は処理前の試料のそれと比べて 3~4 pm ほど大きく、この程度はほとんど x に依らない。したがって、 $(\text{C}_{60})_{1-x}(\text{C}_{70})_x$ 中への CO_2 の吸蔵量は $x=0 \sim 0.16$ においてはほぼ同程度と考えられ、 C_{70} の添加は影響しない。

4. 考 察

4.1 フラーレン結晶中における CO_2 分子の立体配座

C_{60} は van der Waals 半径が 0.5004 nm の球形の分子であり、これが剛体球接触して最密充填構造を取ることで $a=1.4154$ nm の fcc 構造となる。この構造の格子間位置には良く知られているように 8 面体空隙と 4 面体空隙の 2 種類がある。

Gadd らは、 CO_2 を直線状の分子(C-O の結合長: 0.11615 nm, O の van der Waals 半径: 0.140 nm)と仮定し、 C_{60} 結晶の 8 面体空隙に CO_2 分子は入ることができるが、4 面体空隙にはできないことを議論した²⁾。実際、Fig. 9 において CO_2 分子を 8 面体空隙の中心に置き、分子軸を $[111]$ 方向に向けると空隙内に収まる。 CO_2 分子の O 原子と A, B, C に位置する C_{60} 分子の間隔は 7.2 pm である(なお、D とは 469 pm も離れているため、まったく接していない)。

わずかな隙間により、 $[111]$ 方向から 4.0° まではいずれに CO_2 の分子軸が傾いても C_{60} 分子とは接触しない。 $\{0\bar{1}1\}$ 晶

Fig. 9 Octahedral site of fullerenes having the fcc structure.

Fig. 10 Direction of molecular axis in CO_2 suitable for occupying the octahedral site of C_{70} . Areas of CO_2 and C_{70} overlap (forbidden areas) are shaded.

帯大門に属する $\langle 0.4441 \ 0.6334 \ 0.6334 \rangle$ 方向を向いたとき、最大 8.9° まで $[111]$ 方向から外れる。しかし、重なりなしで $[111]$ 方向から他の $[\bar{1}11]$ 方向などに向きを変えることはできない。したがって、6 個の C_{60} 分子により $\langle 111 \rangle$ 方向にははっきりと拘束され、van der Waals 力で C_{60} 分子と結合していることが CO_2 の安定性をもたらしていると結論付けられる²⁾。

一方、 C_{70} はラグビーボール形の分子であるが、室温においては高速で回転しているため van der Waals 半径が 0.531 nm の球として扱える。実際、剛体球接触する最密充填構造の格子定数は hcp 相において $a=1.062$ nm, $c=1.734$ nm と計算され、実測値 $a=1.062$ nm, $c=1.731$ nm と一致し、fcc 相においても幾何学的計算値と実測値は 1.501 nm で一致する⁹⁾。

剛体球の最密充填において、hcp 構造にも fcc 構造と同一の 4 面体空隙および 8 面体空隙が存在する¹⁰⁾。以下では C_{70} の hcp 構造の 8 面体空隙に対する CO_2 分子の充填を比較するが、説明をわかりやすくするため、8 面体の座標方位は hcp による 4 指数表示でなく、Fig. 9 で行ったように直交座標系で表わす。

Fig. 10 において, 8 面体を構成する C₇₀ 分子と重なりを生じないような CO₂ の分子軸の方向をステレオ投影する. C₇₀ 分子の van der Waals 半径は C₆₀ 分子のそれより 6%ほど大きいので, 空隙の寸法もそれに比例して大きくなり, 当然ながら CO₂ 分子は空隙に収まる. しかし, 分子軸が[111]方向を向いた場合の C₇₀ 分子との隙間は 19.3 pm に増加し, [111]方向からいずれに 11.5°まで傾いても C₇₀ 分子とは接触しない. したがって, C₆₀ 結晶の場合と比べて, 6 個の C₇₀ 分子による拘束は緩やかとなる. しかも, <111>から< $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ >に到る {0 $\bar{1}\bar{1}$ } 晶帯大円上の任意の方向において C₇₀ 分子とは重ならない. このため, 立体障害を起こすことなく連続的に分子軸が<111>→<122>→<011>→< $\bar{1}\bar{2}\bar{2}$ >→< $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ >と向きを変えることができ, 4 つの<111>方向を巡ることで自由回転には近い状況となる. したがって, C₆₀ 結晶と同様に C₇₀ 結晶の 8 面体空隙に CO₂ 分子は入ることができるが, 充填が不十分であり, 安定性に欠けると考えられる.

4.2 C₆₀ 結晶中への C₇₀ の添加の効果

C₇₀ 結晶中に CO₂ が入らない理由としては, C₇₀ と CO₂ の分子間の相互作用が斥力的である可能性も考えられる. しかし, 3.4 節で述べた (C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x の実験結果より, 吸蔵の安定性はやはり幾何学的因子により支配されると推測される.

(1) C₇₀ と CO₂ が斥力的であるとすれば, C₇₀ の添加に伴って吸蔵量が減少するはずである. ところが Fig. 7 において, $x=0\sim0.16$ のモル分率でそのような傾向は見られない.

(2) 隣接する C₆₀ 分子の影響で CO₂ の赤外吸収のピークは低波数側に移動した(3.1 節). しかし (C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x において, C₆₀ を C₇₀ で置換していても波数の移動量は変らなかった(3.4 節). したがって, CO₂ に対する相互作用は C₆₀ 分子と C₇₀ 分子で同じ程度であると考えられる.

(3) C₇₀ の添加に伴って格子定数は $a=1.423$ nm まで増加するため, 8 面体空隙の寸法も比例して大きくなる. ところがその量はわずかであり, CO₂ 分子の充填にはほとんど影響しない.

実際, $a=1.423$ nm の格子定数において, CO₂ が[111]方向を向いた際, CO₂ の O 原子とフラーレン分子の隙間は 8.3 pm と計算される. [111]方向から 4.6°まではいずれに傾いてもフラーレン分子とは接触せず, {0 $\bar{1}\bar{1}$ } 晶帯大円上に沿った場合に最大 10.5°まで[111]方向から外れることができる. これらを純 C₆₀ の場合の値 7.2 pm, 4.0°, 8.9°と比べると大きくは変わらない.

したがって幾何学的には, (C₆₀)_{1-x}(C₇₀)_x において $x=0\sim0.16$ では CO₂ の吸蔵量がほぼ同じと推測され, 実験結果を良く説明する.

5. 結 言

C₆₀-C₇₀ 二元系における CO₂ の吸蔵の安定性を調べた. 捕捉された CO₂ 分子とフラーレン分子の相互作用が主に van der Waals 力に因ると考え, 8 面体空隙に剛体球を充填する幾何学的観点からの考察を行った.

(1) Gadd らは HIP 処理により C₆₀(CO₂)_{0.83} を合成したが, 本研究においては室温で液体 CO₂ に浸すだけでも CO₂ が C₆₀ 結晶に吸蔵されることを見出した. 格子定数の増加量より組成は C₆₀(CO₂)_{0.34} と推定された.

CO₂ 分子は 8 面体空隙中において 6 個の C₆₀ 分子によりほぼしっかりと拘束され, 最密の充填がなされているので安定である. このため, 本実験のような穏やかな処理条件でも吸蔵が可能であったのだと考えられる.

(2) C₇₀ 結晶には CO₂ が吸蔵されている痕跡が認められなかった. CO₂ 分子は同様に C₇₀ 結晶の 8 面体空隙に収めることができるが, C₇₀ 分子からの拘束は弱く, ほぼ自由回転に近い状況となる. したがって, 格子間位置における CO₂ 分子は安定性に欠け, 容易に外界に抜け出てしまうことが推測される.

(3) C₆₀ 中に C₇₀ をモル分率が 0.16 となるまで加えた二元系結晶において, CO₂ の吸蔵量は一定であった. これは 8 面体空隙の寸法がほとんど変わっていないためであると考えられる.

本研究の一部は科学研究費補助金(課題番号 11750568)によることを付記し, 深謝いたします.

文 献

- 1) 総説として G. E. Gadd, P. J. Evans, S. Kennedy, M. James, M. Elcombe, D. Cassidy, S. Moricca, J. Holmes, N. Webb, A. Dixon and P. Prasad: *Fullerene Sci. Technol.* **7**(1999) 1043-1143.
- 2) G. E. Gadd, M. James, S. Moricca, D. Cassidy, P. J. Evans, B. Collins and R. S. Armstrong: *J. Phys. Chem. Solids* **59**(1998) 1383-1391.
- 3) R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra and D. C. Lorents: *J. Phys. Chem.* **97**(1993) 3379-3383.
- 4) Ed. by Chemical Society of Japan: *Kagaku Binran, Ohyo Kagaku (Handbook of Chemistry, Applied Chemistry)* (Maruzen, Tokyo, 1991) p. 300.
- 5) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Nature* **347**(1990) 354-358.
- 6) W. I. F. David, R. M. Ibberson and T. Matsuo: *Proc. Roy. Soc. London* **A442**(1993) 129-146.
- 7) G. E. Gadd, M. M. Elcombe, J. Dennis, S. Moricca, N. Webb, D. Cassidy and P. J. Evans: *J. Phys. Chem. Solids* **59**(1998) 937-944.
- 8) M. S. Baba, T. S. L. Narasimhan, R. Balasubramanian, N. Sivaraman and C. K. Mathews: *J. Phys. Chem.* **98**(1994) 1333-1340.
- 9) G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie, Y. W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanow, B. H. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr. and A. B. Smith III: *Science* **254**(1991) 1350-1353.
- 10) H. Abe: *Introduction to the Structure of Metals and Alloys*, (Corona Publ. Co., Ltd., Tokyo, 1980) p. 35.