圧力誘起相転移と電子構造変化

Pressure-induced Phase Transitions and the Change in the Electronic Structures

竹村 謙一

TAKEMURA Kenichi

Pressure-induced phase transitions are described for the cases of iodine, cesium, and zinc. The relation between the structural change and the change in the electronic structure is discussed in terms of metallization, molecular dissociation, and electronic transitions.

[DAC, elements, molecular dissociation, electronic transition, iodine, cesium, zinc]

1. 高压力と元素

高压科学のパイオニアとされるブリッジマンは高压装置の開発とともに終生をかけて元素の相転移の研究に取り組んだ。元素はもっとも単純な物質群であるが、絶縁体から金属までおよそすべての種類の物質形態を含んでいる。常圧の元素については多くの実験的・理論的研究の蓄積があり、その物性は固体物理学によってよく解明されている。したがって元素に高压をかけた場合の物性変化は少なくとも常圧付近では理解しやすい。圧力は温度とちがって単純に原子間距離を変化させる。このことは物質の結合様式を調べる上で大きな長所となる。圧力は構造を変化させるための最適なパラメータといえるだろう。

一方において高压科学の真髄ともいえるのが超高压極限状態の探査である。常圧での概念が成立しなくなるような真の意味での極限状態では物質の構造や物性はどのようになっているのだろうか？超高压力下では日常の物理学で理解できないような異なる次元の現象が現れるだろうか？こうした問題意識は宇宙物理学や素粒子物理学、また非線形光学などと共通する。高压研究を行っている多くの人たちの夢は高压でのみ現れる現象を発見し、そこから新しい物理学を切り開くことではないだろうか？ちょうど低温物理学における超伝導の発見のように。残念ながら高压科学ではそれに匹敵するような大きな発見はまだなされていない。しかし超高压力の世界はあきらかに常圧の世界とは異なるものであり、そこに新しい物理があることは十分予

想される。超高压研究は宇宙探査に似ており、まだ誰も調べたことのない圧力領域に何かを求めて進んでいくようなものだ。

極限状態の研究を行う上でも元素は格好の場を提供する。元素は化合物にくらべ理論的取り扱いが単純であり、さらに同族元素との比較による予測もたてやすい。そうした理論的・経験的予測のもと、果たして予測が正しいか否かを確かめながら圧力領域を広げていくことにはスリルがある。実験家としてはもちろん予測と異なる事実が見つかった方がうれしい。低圧・高压いずれの領域においても元素の高压研究を通して我々は物理学の多くの側面を学ぶことができる。この小文では私がこれまでに扱ってきた元素の高压研究を紹介し、その現在における意味を考えなおしてみたい。

2. ヨウ素と分子性結晶

ヨウ素は圧力誘起分子解離が実験的に確認された最初の物質として名高い [1]。現在では同じハロゲン族の臭素をはじめ [2]、 SnI_4 その他多くの分子性結晶で圧力誘起分子解離が見いだされている [3]。圧力誘起分子解離は高压下の分子性結晶に普遍的な現象と考えられており、その中にはいずれ水素の分子解離も含まれることになるだろう。最近ではラマン散乱の実験から窒素の分子解離の兆候が 150 GPa で報告されている [4]。

分子性結晶の圧力下での構造と物性の変化は物質の結合様式が原子間距離によってどう変わるかを示すよい例である。Fig. 1 に分子から単原子金属への移り変わ

Fig. 1. Schematic change of energy levels to bands when atoms are brought together under pressure.

りを模式的に示す[5]。孤立原子は圧力下で原子間距離の減少とともに分子を形成し、さらに分子性固体を作る。多くの分子性固体は絶縁体または半導体だが、圧力とともに各分子が接近すると分子間の電荷移動がふえ、ギャップがゼロとなったところで分子性金属となる。さらに高圧で分子同士が接近すると、ついには分子間結合と分子内結合の区別がつかなくなり、分子が解離して単原子金属に変化する。これが圧力誘起分子解離である。分子解離にいたる過程では、分子の接近にともなう分子間結合の増大と分子内結合の相対的な弱화가分子内振動のソフト化として検知される[6]。またマキシマムエントロピー法を用いた電子密度分布の測定からも分子間の電子密度の増加が見えている[7]。ヨウ素の圧力による金属化と分子解離はX線回折[1, 8-9]・電気抵抗[10]・ラマン散乱[6]・光反射率[11]などから多面的にとらえられており、分子がどのように接近し、分子性を失い、解離するかの過程が明らかにされている[12]。その他、代表的な分子性結晶について金属化と分子解離の研究が進んでいる[13]。

3. セシウムと電子転移

高圧下の結晶構造、特に高圧相の構造を理解するためには電子構造との関連を考えることが欠かせない。結晶構造の種類は原理的には無限であるが、その物質はなぜその中のひとつの構造をとるのであろうか？その構造がもっとも低い自由エネルギーをもつからという答えはもちろん正しいが、しかしそれは構造の要因を何も説明しないことに等しい。われわれが知りたいのは「なぜ」その構造があらわれるのかということなのだ。

こうした問題を考えるきっかけを与えてくれたのがセシウムであった。セシウムの伝導電子(価電子)は常圧では1原子あたり6sに1個だが、高圧ではそのすぐ上にある5d電子レベルが6sよりも相対的に下がってきて伝導電子は5dに移り変わる。これがs-d電子転移と呼ばれる現象である。伝導電子の性格の変化にともなって結晶構造も変化する。Fig. 2にセシウムの結晶構造変化をまとめた[14-17]。このうち、s-d電子転移の影響をもっとも色濃く表していると考えられるのが第4相である。この構造では原子は8配位をとる[14]。第2相のfccでは原子は12配位をしているから、セシウムは第2相から第4相へいく間に圧力の増加とともに配位数が減る(=すき間の多い構造になる)という奇妙なふるまいをすることになる。この相転移はしかしながらs-d電子転移によって伝導電子の性格が変化したと考えれば理解しやすい。セシウムの最近接原子間距離は第2相と第4相の間で大きく減少する(Fig. 3)。セシウムのs-d電子転移は4相が出現する4.5 GPa付近で急激に進行することがバンド計算で示されており[18]、4相の伝導電子は多くのd電子成分をもつと考えられる。d電子の波動関数はs電子にくらべると空間的ひろがり小さく、d電子が作る結合はs電子にくらべずっと短いことが理解される。充填率との関連でいえば、仮にセシウム原子を球と考えて最近接原子間距離の半分をセシウムの原子半径としよう。すると4相は1相や2相にくらべずっと小さな原子半径をもつことになり、たとえ充填率の低い構造をとっても十分に全体の体積変化をまかなうことができるわけである。2相-4相転移でセシウム原子そのものが縮むといってもよい。セシウム4型構造はダイヤモンド構造を正方晶に変形させることで得られる(Fig. 4)。ダイヤモンド構造は単位胞の軸の取り方を変えると軸比 $c/a = 1.414(\sqrt{2})$ の体心正方晶($Z=4$)にとることができる。c軸をのばし、原子がちょうど8配位をとるとセシウム4型構造となる[19]。またc軸を縮めて原子がちょうど6配位をとるところが β -Sn型構造である。

4相の次に現れる5相の構造は長い間決まらなかったが[20]、1998年にSchwarzらにより最終決定された[15]。セシウムには2つの原子位置があり、各々10配位と11配位をとる。したがってこの構造は12配位の最密充填構造よりわずかに低い充填率をもつ。セシウム4-5転移は充填率の増加として理解される。興味深いことにこのセシウム5型構造は同じアルカリ金属のルビジウム高圧相に見られるだけでなく[21]、シリコンとゲルマニウムの高圧相にもあらわれる[22-23]。

Fig. 2. Crystal structures of Cs under high pressure. CN indicates the coordination number. The structures are drawn to the same scale so that the approach of atoms under pressure is realized. For clarity, the size of the atoms is set smaller than the actual size of the Cs^+ ion.

セシウム 5 相では s-d 電子転移が終了し、伝導電子は完全に d 電子の性格を持っていると考えられている。当初この特異な構造は d 電子結合に特有なものかと思われたが、伝導帯に d 電子をもたないシリコンとゲルマニウムにも同じ構造が見られることから、その解釈は成り立たない。むしろこれは 8 配位と 12 配位の中間にあらわれる高压特有の構造のひとつと考えたい。セシウム 5 型構造のもつ物理的・結晶学的意味の解明は今後の課題である。

セシウムは約 70 GPa で最密充填構造のひとつである dhcp 構造となり、この 6 相は 184 GPa まで安定である [17]。Fig. 2, 3 からわかるように 6 相の原子間距離は 1 相にくらべ半分近くまで減少しており、原子間（イオン間）の大きな反発力が予想される。この反発力が最密充填構造を安定化させていると考えられる。なお第 3 相は昔の報告によれば fcc とされているが [24] 最近の実験結果からはもっと複雑な構造である可能性が高い [15]。

以上、セシウムの s-d 電子転移と結晶構造の相関を述べたが、広義の電子転移はさまざまな電子構造の変化を指し示す語として使われる。たとえばランタン元素の f 電子の局在化・非局在化による原子価転移、さらに

次に述べる亜鉛のフェルミ面の消長にともなう電子トポロジー転移も電子転移の一種と言える。電子転移は多くの物質に起こりうる一般的な現象であることが理解されるだろう。

Fig. 3. Nearest interatomic distance of Cs under high pressure.

Fig. 4. Comparison of β -Sn, diamond, and Cs-IV structures. The figure shows the coordination of an atom in each structure.

4. 亜鉛の電子トポロジー転移

hcp 構造をもつ亜鉛は古くから異方性の高い金属として研究されてきた。高压研究もブリッジマンの時代から存在するが、はじめて物理的に興味深い研究を行ったのがドリッカーマーのグループであろう。彼らは亜鉛の電気抵抗と構造変化を調べ、7 GPa 付近で異常があらわれることを報告した [25]。彼らはこれを亜鉛のフェルミ面の形状が圧力によって変わる電子トポロジー転移（リフシツ転移）によるものと解釈した。その後しばらく亜鉛の高压研究は行われなかったが 1995 年に低温高压での亜鉛のメスbauer 実験が行われ、約 6.6 GPa で異常がでることが報告された [26]。さらに同時期に独立に行われた室温での粉末 X 線回折実験でも約 9.1 GPa に軸比 c/a の圧力変化に異常が見られ、メスbauer 実験との関連が指摘された [27]。

電子トポロジー転移は、温度や圧力などの変化によって新しいフェルミ面があらわれたり消滅したりするフェルミ面のトポロジーの変化であり、それにとともに熱力学諸量が異常を示すことがリフシツによって理論的に指摘されている [28]。メスbauer 実験と X 線回折実験に前後していくつかのバンド計算が行われ、10 GPa 近辺で亜鉛に電子トポロジー転移が起きることを示した [29–31]。また各圧力で全エネルギーを最小にする軸比が計算され、電子トポロジー転移に対応して異常が出ることが計算の上からも示された。

こうして亜鉛の電子トポロジー転移とそれともなう異常の出現は実験的にも理論的にも説明されたかに見えた [32]。しかし 1998 年に行われた非弾性中性子散乱による高压下の亜鉛のフォノン振動数の測定では電子トポロジー転移に敏感なはずの格子振動に何も異常が出なかった [33]。さらに 1999 年に著者は亜鉛の高压

X 線回折実験をヘリウムを圧力媒体とした静水圧性のよい条件で追試し、以前に報告した軸比の異常が静水圧下では消えることを見いだした [34]。軸比の異常は以前の実験で用いたアルコールと水の混合圧力媒体が固化したことによる非静水圧性の発生が原因と考えられる。ここにきて亜鉛の電子トポロジー転移にともなう異常の存在がにわかに疑問視されはじめた。

多くの理論計算が示すように亜鉛の電子トポロジー転移そのものの存在は確かであろう。問題はそれによって物理量にどの程度の異常がでるかにある。Fig. 5 に軸比 c/a の体積依存性の理論計算を実験と比較した。

Fig. 5. Volume-dependence of the c/a axial ratio of Zn. Experimental result (ref. 34) is compared with theoretical calculations (refs. 30, 31). Note that the calculations are done for $T = 0$ K, while the experimental result is for $T = 300$ K.

少なくとも実験では計算ほどの大きな異常はみられない。最新の計算によれば計算精度（ブリルアンゾーン中の k 点のサンプリング数）をあげてゆくと異常がどんどん小さくなることが指摘されている [35]。一方、実験と計算の温度の違いも考慮する必要がある。計算が示す低温での異常も室温実験では熱振動のためにかき消されている可能性が残されている。現在ヘリウムを圧力媒体とした低温 X 線回折実験を継続中である。

5. 展望

私がこれまで行ってきた仕事は高压下での電子構造を結晶構造変化から考えるという視点に立っている。ヨウ素では金属化・分子解離という電子構造の変化が結晶構造変化とよく関連づけられており、話はわかりやすい。これは絶縁体 - 金属転移がそれだけ大きな電子構造の変化であることを物語るのであろう。一方セシウムや亜鉛の電子転移は金属状態中での電子構造変化であり、絶縁体 - 金属転移にくらべると結晶構造への反映はずっと小さい。さらにセシウムと亜鉛の電子転移を比較すると、セシウムでは伝導電子全体（フェルミ面近傍のバンド全体）が大きく変化するのに対し、亜鉛の電子トポロジ転移ではフェルミ面のごく一部が変化するだけなので、亜鉛の電子転移の結晶構造への反映はさらに小さなものとなるのであろう。

このように 3 つの仕事をまとめなおしてみると、結局今もっとも必要とされているのは高压下での電子構造の直接測定ではなかろうか。すなわち、エネルギー・バンド構造・フェルミ面・状態密度を実験的に知ることではないだろうか。これまでセシウムについては光反射スペクトルにあらわれるバンド間遷移からバンド構造の変化を考察した仕事 [36] やマキシマムエントロピー法による電子密度分布の測定 [37] などがあるが、電子構造そのものを実験的に直接検証した例はない。結晶構造と電子構造の相関を議論をする場合、現在のところわれわれはその構造に対して理論的に計算されたバンド構造をよりどころとする。バンド計算の精度と信頼性は十分にあがってきてはいるものの、本当にそれが正しいかをチェックするには、高压下のバンド構造を実験的に調べる必要があるであろう。それなくしては結晶構造と電子構造の相関の議論は空論に終わりがかねない。

電子構造を知るための有力な手段である光電子分光法は、試料を真空中におく必要があり残念ながら高压では使えない。しかしもっと古典的な方法、たとえば

ド・ハース - ファン・アルフェン効果の超高压実験への適用などがあらためて試されてもよいだろう。その他の光学的・電氣的・磁氣的・弾性的測定も重要な情報を与えるが、それらは電子構造の一部を示すに過ぎない。やはりバンド構造全体を知りたい。ひずみに敏感な電子構造を高压下で調べるにはこれまでにまして静水圧性の確保が重要となるであろう [38]。高压相の単結晶を作る技術も開発されねばならない。高压物理学は今そのような精密化の時期を迎えているように思う。

6. あとがき

私が物性研に修士課程の大学院生としてやってきたのは 1975 年のことだった。何か新しいことをやりたくて選んだ物性研だったが、物性については何も知らず、ただ超高压という得体の知れない分野をやっている先生がいるということを聞いてやってきたのだった。それが箕村先生との最初の出会であった。右も左もわからず、ましてや六本木の街に目をうばわれていた私には、当時の先生とのやりとりの記憶がほとんど残っていない。パイプの匂いと、きれいに整頓された所員室が印象的であった。

箕村研はアモルファス半導体への圧力効果を中心に研究を行っていた。助手の下村理氏、技官の浅海勝征氏、先輩の青木勝敏氏に手ほどきを受けながらおそるおそる高压実験を始めた私に最初に手渡されたのがダイヤモンドアンビルセルであった。この DAC は箕村先生がアメリカから買ってきたものをもとに日本で作ったものだった。実験試料にはアモルファス InAs, GaSb が与えられた。これらが高压下で金属化する時の構造を調べることが私の修士課程のテーマとなった。私はしかしアモルファスの世界に興味を見いだせずにはいた。X 線回折パターンの解析もすっきりとはいかず、そもそも常圧の構造さえ（当時は）はつきり理解されていないものを、さらに高压をかけて何がわかるのか、と悩んでいた。

迷いをもちながら博士課程に進んだ私はすっかり六本木の住人となっていた。超高压部門の秋本研にいた浜谷望氏と夜の六本木をさまようのがこの頃の私であった。終電で家に帰り、11 時すぎに物性研に顔を出す日々が続く。その頃、下村氏の所によく現れたのが、星塾研究室の助手の藤井保彦氏であった。二人は高压下のヨウ素の構造変化を研究しようと相談されていたが、どのようなきっかけでその話が出てきたのだろうか

か。とにかく私も実験に加わることとなった。大阪大学まで出かけて最新の位置敏感型検出器を使ってヨウ素の X 線回折パターンを測定した。ひとつのパターンを取るのに 9-10 時間かけていたように思う。その時の最高圧力は 20 GPa で、ヨウ素は十分金属化しているはずであった。しかしながら回折パターンはそれまでと変わらず分子性結晶の様相を示した。すなわちヨウ素の金属化は分子性を保ったまま起こることが実証された。

物性研に戻ったわれわれはデータの解析と論文の執筆を始めた [39]。同時に高圧 X 線実験に対する位置敏感型検出器の有効性を知ったわれわれは、藤井氏の音頭のもとに物性研にもそのシステムを導入した [40]。私が高圧実験のおもしろさにひかれ始めたのはたぶんこの頃からであったろうと思う。新しい X 線回折システムの導入、やっと普及し始めたデータ取り込み用コンピュータ、結晶構造解析の奥深さ、解析プログラムの改良・・・当時は大型計算機へのデータ入力はカード式であり、カードパンチャーで入力行毎に 1 枚ずつカードを打ったものだった。X 線データは紙テープに打たれ、それを大型計算機に移す作業が続いた。データ解析の結果、結晶内の原子座標がすっきり決まった時には、それまでにない満足感が得られた。こうした経験は残念ながらアモルファスからは得られないものだった。明快な実験結果とそれをもとに進められる物理的議論に私はひかれ始めた。そしてヨウ素の実験をさらに高圧までのばしていく過程で新しい構造相転移が見つかった。高圧相の構造はすぐには決まらなかったの、まず粉末パターンの指数付けのプログラム作りから始めねばならなかった。プログラムの作成と改良にたぶん半年くらいかかったと思う [41]。そうして決められたヨウ素高圧相の構造は、明らかに単原子からなる結晶であった。ヨウ素の圧力誘起分子解離がこうして世界で初めて検証された。1979 年のことである。ヨウ素の実験はその後の私を方向づけた。以降の学問的経緯はすでにここで紹介した通りである。ふりかえてみると私は箕村先生のアモルファス研究に反発して元素への道を歩み始めたといえるかもしれない。しかし先生はそんな私をまったく自由にさせておいてくれた。今は感謝の念に耐えない。

参考文献

- [1] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii : Phys. Rev. Lett. **45**, 1881 (1980).
- [2] Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura, O. Shimomura : Phys. Rev. Lett. **63**, 536 (1989).
- [3] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi : Phys. Rev. Lett. **79**, 4597 (1997).
- [4] A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, H-k. Mao, Z. Liu, R.J. Hemley : Phys. Rev. Lett. **85**, 1262 (2000).
- [5] W.A. Harrison : *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W.H. Freeman & Co., San Francisco, 1980), pp. 22-46.
- [6] Y. Hayashi, Y. Fujii, H. Fujihisa, K. Aoki, H. Yamawaki, O. Shimomura, K. Takemura : in *Recent Trends in High Pressure Research*, ed. by A.K. Singh, (Oxford & IBH Pub., New Delhi, 1992), pp. 119-121.
- [7] H. Fujihisa, Y. Fujii, M. Sakata, M. Takata, Y. Kubota, K. Takemura, O. Shimomura : in *Recent Trends in High Pressure Research*, ed. by A.K. Singh, (Oxford & IBH Pub., New Delhi, 1992), pp. 145-147.
- [8] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, J.D. Axe : Phys. Rev. B **26**, 998 (1982).
- [9] Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura : Phys. Rev. Lett. **58**, 796 (1987).
- [10] N. Sakai, K. Takemura, K. Tsuji : J. Phys. Soc. Japan **51**, 1811 (1982).
- [11] K. Syassen, K. Takemura, H. Tups, A. Otto : in *Physics of Solids under High Pressure*, ed. by J.S. Schilling and R.N. Shelton, (North-Holland, Amsterdam, 1981), pp. 125-129.
- [12] 藤井保彦, 竹村謙一, 下村理: 固体物理 **24**, 29 (1989).
- [13] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu : Phys. Rev. Lett. **79**, 1082 (1997).
- [14] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura : Phys. Rev. Lett. **49**, 1772 (1982).
- [15] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen : Phys. Rev. Lett. **81**, 2711 (1998).
- [16] K. Takemura, O. Shimomura, H. Fujihisa : Phys. Rev. Lett. **66**, 2014 (1991).
- [17] K. Takemura, N.E. Christensen, D.L. Novikov, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland : Phys. Rev. B **61**, 14399 (2000).
- [18] D. Glötzl, A.K. McMahan : Phys. Rev. B **20**, 3210 (1979).
- [19] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura : in *Physics of Solids under High Pressure*, ed. by J.S. Schilling and R.N. Shelton, (North-Holland, Amsterdam, 1981), pp. 131-135.
- [20] K. Takemura, K. Syassen : Phys. Rev. B **32**, 2213 (1985).
- [21] U. Schwarz, K. Syassen, A. Grzechnik, M. Hanfland : Solid State Commun. **112**, 319 (1999).
- [22] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura : Phys. Rev. Lett. **82**, 1197 (1999).
- [23] K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, N.E. Christensen, D.L. Novikov, I. Loa : Phys. Rev. B **62**, R10603 (2000).

- [24] H.T. Hall, L. Merrill, J.D. Barnett : Science **146**, 1297 (1964).
- [25] R.W. Lynch, H.G. Drickamer : J. Phys. Chem. Solids **26**, 63 (1965).
- [26] W. Potzel, M. Steiner, H. Karzel, W. Schiessl, M. Köfferlein, G.M. Kalvius, P. Blaha : Phys. Rev. Lett. **74**, 1139 (1995).
- [27] Takemura Kenichi : Phys. Rev. Lett. **75**, 1807 (1995).
- [28] I.M. Lifshitz : Zh. Eksp. Teor. Fiz. **38**, 1569 (1960) [Sov. Phys. JETP **11**, 1130 (1960).]
- [29] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, B.K. Godwal, S.K. Sikka : Phys. Rev. B **46**, 14359 (1992).
- [30] L. Fast, R. Ahuja, L. Nordström, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson : Phys. Rev. Lett. **79**, 2301 (1997).
- [31] D.L. Novikov, A.J. Freeman, N.E. Christensen, A. Svane, C.O. Rodriguez : Phys. Rev. B **56**, 7206 (1997).
- [32] 竹村謙一 : 固体物理 **32**, 837 (1997).
- [33] S. Klotz, M. Braden, J.M. Besson : Phys. Rev. Lett. **81**, 1239 (1998).
- [34] Takemura Kenichi : Phys. Rev. B **60**, 6171 (1999).
- [35] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen : Phys. Rev. B **63** (in print).
- [36] H. Tups, K. Takemura, K. Syassen : Phys. Rev. Lett. **49**, 1776 (1982).
- [37] Y. Ohishi (private communication).
- [38] Takemura Kenichi : J. Appl. Phys. **89**, 662 (2001).
- [39] O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda, Y. Yamada : Phys. Rev. B **18**, 715 (1978).
- [40] Y. Fujii, O. Shimomura, K. Takemura, S. Hoshino, S. Minomura : J. Appl. Cryst. **13**, 284 (1980).
- [41] K. Takemura : High Temp.-High Pressures **16**, 559 (1984).

[2000 年 11 月 29 日受理]