スピנקロスオーバー錯体の光誘起相転移と 新しい物質相の創成

太野垣 健*・田中 耕一郎**

*京都大学大学院理学研究科物理学第一教室 ☎ 606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

**科学技術振興事業団さがけ研究 21 「状態と変革」

(2002 年 8 月 13 日受理)

Photoinduced Phase Transition in a Spin-crossover Complex and Creation of a New Macroscopic Phase

Takeshi TAYAGAKI* and Koichiro TANAKA**

*Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502

**“Structure and Transformation,” Precursory Research for Embryonic Science and Technology,
Japan Science and Technology Corporation

(Received August 13, 2002)

We have investigated the photoinduced phase transition of spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ by Raman and infrared absorption spectroscopy and clarified that the symmetry breaking, which has not appeared in the thermal equilibrium state, takes place in the photoinduced phase. In order to clarify the origin of the symmetry breaking, the local structure around iron ion has also been studied in the photoinduced phase by x-ray absorption spectroscopy. In addition, we proposed a qualitative model to explain the appearance of a new-material phase, which has not been observed in the thermal equilibrium state but could be created by the photoinduced phase transition.

1. は じ め に

光を当てることによって物質の構造や性質が変わるという現象は、我々の生活の身近な所で利用されている。例えば、写真の感光現象は古くから良く知られた例である。これは光照射によって銀ハライド中に銀微粒子が形成される現象であり、その初期過程には格子欠陥生成が本質的な役割を果たしている。また、同じように光によって情報を記録する媒体として CD-R が最近用いられるようになっている。CD-R では、光を当てることによるアゾベンゼン誘導体などの分子の異性化反応が記録形成の初期過程である。このような欠陥生成や分子構造変化などの局所的構造変化においては、光励起された電子状態での原子の安定位置が基底状態の最安定位置とは異なるために、光励起後に原子移動が起こることが重要であ

ることがわかってきた¹⁾。

近年、光によって誘起された局所的構造変化がもとになり、巨視的に構造変化が増殖して物質相と呼べるような大きさに広がる現象や、光によって誘起された電子がスピン間の相互作用を増強することにより巨視的な磁化が誘起される現象が数多く報告されている。これらの現象は光照射強度や光照射時間に対して「閾値」や「孵化時間」など協力現象としての特徴をもつことから、固体物質中において光が誘起する協力的な秩序形成現象、「光誘起相転移」として包括されるようになってきている²⁻⁶⁾。一方、光誘起相転移は熱平衡状態から大きく外れた非平衡開放系の相転移現象として捉えることができる。このような非平衡開放系でどのような物質相が現れるかを理論的に予測することは大変難しい課題である。そもそも光誘起相転移で現れる「物質相」が熱平衡状態でも現れるような物質相と同じなのか？それとも熱平衡では見られない新しい物質相なのか？という基本的な疑

E-mail: kochan@scphys.kyoto-u.ac.jp

問すら明らかになっていなかった。

最近我々は、熱平衡状態では現れない物質相が光誘起相転移によって実現されることを実験的に示した⁷⁾。この結果は光誘起相において対称性の破れが起きていることを意味しており、光誘起相転移による新物質相創成の可能性を示唆している。本稿では、まず光誘起相転移に関するこれまでの理解について述べる。次に、光誘起相転移を示す代表的物質である鉄系スピントロニクス材料 [Fe(2-picolyamine)₃]Cl₂EtOH に関するラマン分光と赤外分光の実験結果を示し、対称性の破れが起きた新しい物質相が光誘起相転移によって出現することを示す。また、新しい物質相の構造解析に関する最近のX線吸収分光の実験結果について解説する。最後に、熱平衡状態では現れない新しい物質相が光誘起相転移によって出現する機構について簡単なモデルを提案する。

2. 光誘起相転移—これまでの理解と新しい可能性—

多重安定性を持つ物質を考えよう。すなわち真の基底状態 G (絶対零度において最も安定な状態) と、異なった構造を示すが原子配置としては準安定な状態 M を有する場合を考える (Fig. 1)⁸⁾。相転移現象はこの多重安定性に起因しており、温度や圧力などのパラメータを変えることによって基底状態 G から準安定状態 M に原子配置が変わる現象である。相転移点近傍においては、 M のような原子配置を含む準安定相 (Fig. 2 のパラメータ秩序が $\phi(B)$ である状態) が存在している。しかし基底状態の物質相 (Fig. 2 の秩序パラメータが $\phi(A)$ である状態) とはエネルギー障壁 ΔE によって隔てられているために、そのような準安定相は何らかのゆらぎがないと生じない。熱的相転移では、「熱ゆらぎ」によって物質相間のスイッチングが起き、秩序パラメータが

Fig. 1 Schematic diagram of the photo-excited structural change.

$\phi(A)$ から $\phi(B)$ へまたはその逆へ転移する。

一方、光励起によって生じた長寿命の電子励起状態を一種の「ゆらぎ」とみると、光誘起相転移はその「ゆらぎ」によってマクロな準安定秩序 $\phi(B)$ が形成される現象として位置づけられる。このような光誘起相転移には、物質によらず共通した特徴的な振る舞いが見られる。(1) フォトン当たりの転移効率が1よりも大きい、(2) ある一定強度以上の光励起でないと相転移が起こらない (閾値特性)、(3) 光照射直後には転移が開始せず、潜伏時間を経た後に急激に転移が進行する (孵化時間の存在) といった特徴である。このような非線形特性から、光誘起相転移現象では光励起による「ゆらぎ」の間の相互作用が重要であると考えられている。しかし、この「ゆらぎ」を如何に理論的に扱うかをはじめとして、一般論に関してはほとんど議論されていないのが現状であり、光誘起相転移研究全体の流れとしては個別の事例を実験的・理論的に積み上げていく段階にある。

これまで光誘起相は熱的相転移によって現れる物質相 (以下、熱誘起相と呼ぶ。) と同じ物質相であると考えられていた。これは、光誘起相転移を示す物質で、光誘起相と熱平衡状態の物質相のマクロな物性 (磁性、電子構造) に顕著な違いが現れてこなかったことが主な理由である。そのため光誘起相転移現象は、熱的相転移によって現れる準安定状態との間を光励起状態を介して遷移させる光スイッチング現象として理解されていた。しかし、通常の熱的相転移が数十 K の温度に相当する数 meV 程度のエネルギーゆらぎで誘起されることにに対し、光誘起構造相転移は 1 eV (温度に換算すると約 1 万度) の光子の吸収によって非平衡励起状態が作り出され、電子励起状態に関与した原子移動からなる選択的なゆらぎによ

Fig. 2 Schematic diagram of the photoinduced phase transition.

って誘起される。このことから、光誘起相転移は通常の熱平衡相とは全く異なった新しい物質相を誘起する可能性を秘めている。

もう一つ指摘すべき点は、試料が有限温度にあることによる「熱ゆらぎ」の存在である。光誘起相転移自身は光によってつくられた励起状態を「ゆらぎ」として相転移がドライブされるために、温度によって特徴付けられる「熱ゆらぎ」は光誘起相自身の安定性や光誘起相の秩序を決定する要因として重要となる。仮に、高温で熱的相転移によって現れる相と低温で光誘起相転移により現れる相が同じ準安定状態に帰属しているものとする。さらにこの準安定状態はスピンや軌道などの自由度が縮退した状態であり、縮退を解くような小さな相互作用が存在する場合を考える。熱的相転移が起こるような温度域では、「熱ゆらぎ」によってその相互作用は表に現れてこない。一方、低温で準安定相を実現する光誘起相転移においては、「熱ゆらぎ」が小さいため、縮退を解く相互作用により対称性の破れた準安定状態の出現する可能性がある。以下で述べる結果はまさにこのような機構が働いた事例であり、光誘起相転移における対称性の破れを観測した初めての例であると考えられる。

3. スピנקロスオーバー錯体

本稿で紹介する鉄系スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ (以下、鉄ピコリルアミン錯体と呼ぶ) は、光誘起相転移を示す典型的な物質である⁶⁾。鉄ピコリルアミン錯体は、2価鉄の周囲に3つのピコリルアミン分子の6つの窒素原子が正八面体配位した物質である。Fig. 3に示すように鉄と窒素の原子間距離によって、鉄の3d軌道の配位子場分裂が決まる。分裂が小さい場合は $S=2$ の高スピン状態をとり、大きい場合は

Fig. 3 Spin crossover transition between high-spin state and low-spin state.

$S=0$ の低スピン状態をとる。2つのスピン状態間の転移がスピנקロスオーバー転移である。鉄ピコリルアミン錯体は低スピン状態が基底状態であり、高スピン状態が準安定状態であるような多重安定性を持つ。Fig. 4の黒丸は、鉄ピコリルアミン錯体の磁気感受率から求めた高スピン状態の割合の温度変化を示す。高温相では常磁性(高スピン状態)を示し、転移点 122 K, 114 K の2段階転移を経て低温相では反磁性(低スピン状態)を示す。この熱的スピנקロスオーバー転移は、2つの状態間の体積変化に起因する化学的圧力を共同的相互作用とした1次相転移である⁹⁾。

反磁性相において鉄の d-d 遷移を光励起することによって、Fig. 4の白丸に示すように約 40 K 以下では常磁性相が出現する。この光誘起現象は、LIESST(light induced excited spin state trapping)として多くのスピנקロスオーバー錯体系で知られている。それに加えて、鉄ピコリルアミン錯体の LIESST は孵化時間、閾値特性を示すことから⁶⁾、協力現象を含む光誘起相転移であると考えられている。鉄ピコリルアミン錯体の光誘起相の吸収スペクトル、磁性は高温相に類似していることから、他の光誘起相転移物質系と同様に高温相と同じ物質相が出現したと考えられていた。また、低温相に光励起して得られる常磁性相の寿命は低温ほど長く、約 10 K では数時間と桁違いに長くなる。この特徴から、鉄ピコリルアミン錯体は光誘起状態の電子構造、格子構造の詳細な研究に適している。次節以降ではその特徴を生かした光誘起相のラマン分光、赤外分光、X線吸収分光などの結果につ

Fig. 4 Temperature dependence of the fraction of high-spin state estimated by magnetic susceptibility in the $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$. Solid circle: without irradiation. Open circle: under irradiation.

Fig. 5 Raman spectra of the $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ single crystal measured at (a) 300 K, (b) 70 K and (c) 30 K, corresponding to (a) high-temperature phase (HTP), (b) low-temperature phase (LTP) and (c) photoinduced phase (PIP).

いて述べる。

4. 光誘起相転移による新しいスピנקロスオーバー相の出現

最近、スピנקロスオーバー錯体におけるラマン散乱実験から光誘起相の格子構造が高温相とは異なることがわかった⁷⁾。Fig. 5 に (a) 300 K, (b) 70 K, (c) 30 K で測定した、単結晶試料のラマン散乱スペクトルを示す。測定に用いた光は低温相での鉄の d-d 遷移の励起に相当するため、40 K 以下では同時に光誘起相転移を引き起こす。したがって、Fig. 5 は (a) 高温相, (b) 低温相, (c) 光誘起相に対応する。ピコリルアミン分子のラマン散乱スペクトルとの比較から、高温相、低温相の 500 cm^{-1} 以上の信号の多くは、ピコリルアミン分子内振動モードであると同定できる。300 K から熱的相転移点 (120 K) を経て、70 K まで変化させてもスペクトルは大きく変化しない。また高温相と低温相で振動モードの強度が異なるのは、熱的相転移による電子状態の変化を反映した共鳴効果の違いによる。励起光が低温相では鉄の d-d 遷移に共鳴しているため、低温相で増強されている振動構造は鉄の周りの局所構造と強く結合した振動である。30 K では試料は低スピン状態の赤色から高スピン状態の黄色へと変化し、ラマンスペクトルは劇的に変化する。一旦 70 K まで昇温すると赤色に復活し、ラマンスペクトルも元に戻る。再び 30 K 以下に降温するとスペクトルも再び変化し、可逆な変化であることもわかった。光誘起相には数多くの低温相では見られなかった振動モード

Fig. 6 (a) Raman spectrum and (b) infrared absorption spectrum of the $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ in PIP.

が現れており、錯体分子や結晶構造において何らかの対称性の破れが起きたと考えられる。

Fig. 6 (a) に光誘起相のラマン散乱スペクトルの拡大図を示した。低・高温相には見られず、光誘起相で出現・強度増大する振動モードを示してある。Fig. 6 (b) は 30 K において光照射を行い、スペクトル変化が完了した後に測定した赤外吸収スペクトルである。赤外吸収スペクトルの測定には、粉末鉄ピコリルアミン錯体を臭化カリウムに希釈しペレット状に成形した試料を用いた。Fig. 6 から、光誘起相で出現し強度が増大する振動モードは赤外活性モードに対応していることがわかる。また、強いラマン信号は、弱い赤外活性モードに対応し、信号強度は反相関的な関係となっている。これらの結果から、光誘起相で観測されたラマン信号は熱平衡状態(高温相、低温相)では赤外活性(ラマン禁制)であった振動モードに起因することがわかった。よって光誘起相は、熱平衡状態には見られなかった反転対称性の破れが起きた状態であると考えられる。

5. X 線吸収分光による光誘起相の局所構造解析

それでは、光誘起相転移によって得られた新しい物質相はどのような局所構造をしているのだろうか？鉄を中心とした窒素の八面体構造は、スピנקロスオーバー転移の機構に強く関与しており、光誘起相転移にも重要な役割を果たすと考えられる。そこで対称性の破れの起源を明らかにするために、鉄の周りの局所構造を X 線吸収分光によって調べた¹⁰⁾。

X 線吸収分光は、ある原子の内殻準位からの原子内電

子遷移（例えば、1s から 4p の吸収など）を用いた原子選択的な構造解析手法である。注目する原子からの散乱波とその周りの原子による 2 次散乱波が干渉することにより、X 線吸収スペクトルに振動構造が現れる。この特徴的な振動構造から、隣接する原子との距離、周りの原子の配置についての対称性などの構造を知ることができる¹¹⁾。

Fig. 7 に、蛍光 X 線検出法で測定した鉄の K 吸収端の EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) のフーリエ変換を示す。Fig. 7 は、鉄原子と周りに配置する原子との距離の分布を表す。Fig. 7 上図に 150 K と 5.1 K における原子間距離の分布関数を示す。それぞれ高温相、低温相に対応する。主要なピークは、最近接する窒素原子との距離を表しており、高温相は低温相より約 0.2 Å 長い。この伸張は、高温相は低温相より配位子場分裂が小さいことに対応している。Fig. 7 下図に、5.1 K における光照射下での分布関数を示す。これは光誘起相に対応する。比較のために高温相の結果を合わせて示した。光誘起相の鉄-窒素間距離は、ほぼ高温相と同じことがわかった。光誘起相の分布関数のピークは、高温相に比べて強くなっている。この違いは、光誘起相は低温 (5.1 K) で測定するので、熱振動による強度減衰（デバイワラー因子）が小さいと考えると理解できる。結論としては、光誘起相と高温相の鉄と窒素の原子間距離はよく似ているといえる。

Fig. 8 に鉄の K 吸収端の XANES (X-ray absorption near-edge structure) の測定結果を示す。Fig. 8 は、鉄の周りの局所構造の対称性を敏感に反映する。7.12 keV からはじまる吸収は、鉄の 1s から 4p への許容遷移に対応する。記号 A, B, C で示した特徴が、高温相と低温相の間で変化していることがわかる。これらの変化は、鉄と窒素の原子間距離の伸縮に起因する EXAFS 振動構造の伸縮に対応する。鉄と窒素の原子間距離が長くなっている高温相では、EXAFS 振動の周期がより短くなっている。また、吸収構造 P は、鉄の 1s から 3d への禁制遷移に対応し、鉄の周りの対称性に敏感である。高温相、低温相ともに、窒素は鉄に正八面体配位した構造をとることが X 線回折実験の結果から知られている¹²⁾。ピーク P に顕著な変化は見られないことから、鉄-窒素八面体構造の対称性が変わっていないことがわかる。また光誘起相においては、対称性に敏感なピーク P の構造も含めて高温相とよく似たスペクトルを示している。よって、光誘起相の八面体構造は対称性も含めて高温相に良く似た構造であることがわかった。このような X 線吸収分光の結果から、鉄の周りの局所構造に関しては、光誘起相は高温相に良く似た構造をしており対称性の破れが現れ

Fig. 7 Magnitude of Fourier transform of Fe K-edge EXAFS oscillation of the $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ measured at 150 K, 5.1 K and 5.1 K under irradiation, corresponding HTP, LTP and PIP.

Fig. 8 Fe K-edge XANES spectra of $[\text{Fe}(\text{2-picolyamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ measured at 150 K, 5.1 K and 5.1 K under irradiation, corresponding HTP, LTP and PIP.

ていないことがわかった。では、ラマン散乱で観測された対称性の低下は何が担っているのだろうか？

6. 光誘起相転移による対称性の破れ—新しい物質相の出現—

実験事実をまとめると、鉄ピコリルアミン錯体の光誘起相は (1) 反転対称性の破れた構造をもつ、(2) 高温

相によく似た鉄と窒素の正八面体構造をもつ、ということになる。これらの実験事実は一見矛盾するようにも見えるが、以下のような構造変化のモデルを考えると理解できる。すなわち、低温度域での鉄と窒素の正八面体の膨張という熱平衡状態で起き得ない構造変化が、窒素原子を含むピコリルアミンの分子構造を変化させる相互作用として働くと考える。この時、分子構造変化を誘起する相互作用が低温であるために顕著に現れ、分子構造の変化が凍結されると考える。その結果として、分子構造変化に引き起こされた反転対称性の破れがラマン散乱スペクトルの劇的な変化として現れたと考えられる。

では、なぜ熱平衡状態で現れない物質相が光誘起相転移によって初めて現れるのであろうか？ 2節で述べたように、高温で現れる準安定相が縮退しており、光誘起相における対称性の破れが、新しい物質相の出現を理解する鍵になっていると考えている。以下においては、熱的相転移で重要な変形モード（スピנקロスオーバーモードと呼ぶ）に加えて、対称性の破れを引き起こすような新しい変形モード（縮退を解き、反転対称性を破るという意味から、擬ヤーンテラーモードと呼ぶ¹³⁾）を取り入れた簡単なモデルを考える。熱平衡状態において真の基底状態（低温相）として出現する低スピン相（LS）、熱誘起相（高温相）として現れる準安定相である高スピン相（HS）を考える。この高スピン相は、スピン・軌道・振動の自由度が縮退した状態である。これに加えて、高スピン相と同じ準安定相に帰属しているが、擬ヤーンテラーモードにより対称性の破れが起こったヤーンテラー相（JT）を考える。低スピン相の統計的エントロピーを S_{LS} （簡単のため0とする）とおく。また、高スピン相は、スピン・軌道・振動の自由度が縮退しているため有限な統計的エントロピー $S_{HS} (>0)$ を持つとする。それぞれの状態の自由エネルギー $F=E-ST$ の温度変化を描いたのが Fig. 9 である。低温では基底状態は低スピン相（C）であり、高スピン相（F）は励起状態となっている。温度 T を上げていくと自由エネルギー F_{HS} は減少して、 $T=T_{SC}$ で低スピン相の自由エネルギー F_{LS} よりも小さくなり、相転移が起きることがわかる。このような $C \rightarrow B \rightarrow A$ の過程が、熱ゆらぎに誘起された通常の熱的スピנקロスオーバー転移である。実際は、弾性的な相互作用によって、相転移は1次相転移的になるが本質的な部分は、エントロピー誘起の相転移であるという上の議論で尽きている。ところで、低温の高スピン相（F）においては有限の縮退度を解くような擬ヤーンテラーモードが生じ、低い内部エネルギーをもつヤーンテラー相（E）の生成が期待される。Fig. 10 (a) は低温極限における自由エネルギーの概念図である。スピנקロスオーバー

Fig. 9 Temperature dependence of the free energy of low-spin phase (LS), high-spin phase (HS) and Jahn-Teller phase (JT).

Fig. 10 Schematic free energy diagram. (a) Low-temperature limit. (b) High-temperature limit. Q 1: Spin-crossover mode. Q 2: Pseudo Jahn-Teller mode.

モードを $Q1$ 、擬ヤーンテラーモードを $Q2$ として自由エネルギー面を表している。我々が観測した光誘起相はこの対称性の破れたヤーンテラー相である。この物質相は縮退が解けているために、統計的エントロピーは減少

し $S_{IT} < S_{HS}$ となることが期待される。したがって、変形モードによる安定化エネルギー (Fig. 9 の F-E 間のエネルギー差) がそれほど大きくなければ、自由エネルギー F_{IT} は $T = T_{SC}$ よりも低温で F_{HS} と交差し ($T = T_{IT}$)、基底状態になることはない。したがって、この新しい物質相は熱平衡状態では現れないことになる。このように、基底状態では隠れていた対称性が励起状態で破れるというストーリーを考えることにより、対称性の破れた物質相が光励起で初めて現れたことも理解できる。

しかし、これまでの光誘起相転移において「隠れた対称性」の破れが実験に現れなかったのはなぜであろうか？それは、他の物質系の準安定相では、熱的相転移とは違う対称性の破れ (擬ヤーンテラーモード) が存在しなかったからである。よって「熱ゆらぎ」のない準安定相である光誘起相においても対称性の破れが現れていない。準安定相に隠れた対称性 (熱的相転移で破れない対称性) が存在したことが、鉄ピコリルアミン錯体の特別な点なのである。

7. まとめと今後の展望

鉄ピコリルアミン錯体において、熱平衡状態に現れない新しい物質相が光誘起相転移によって出現することがわかった。新しい物質相の出現は、縮退していた準安定相の「隠れた対称性」が破れることにより理解できる。光誘起相の完全な構造解析によって、対称性の破れの起源を明らかにすることが今後の課題である。

我々が提案したモデルによる新しい物質相の出現は、複数の相互作用が競合する物質系や外場の有無によって相転移の振る舞いが大きく変わる多重臨界点近傍において期待される。このような「熱ゆらぎ」と異なった光励起の特徴を生かすことにより、光誘起相転移を用いた新しい物質相創成という新しい手法に展開していく可能性を秘めている。

謝 辞

試料の作成についてご教授いただいた東京工業大学の腰原伸也教授と小川佳宏博士 (現: 産総研) に感謝いたします。議論していただいた物質構造研究所の那須奎一郎教授に感謝いたします。X 線吸収分光の実験は産総研の大柳宏之博士との共同研究です。この研究の一部は日本学術振興会科学研究費基盤研究 (B) の補助を受けて行われました。

文 献

- 1) 篠塚雄三, 吉田 博 (編): 固体物理特集号 電子励起による非平衡固体ダイナミクス (アグネ出版, 1993).
- 2) K. Nasu (ed.): "Relaxations of Excited States and Photo-induced Structural Phase Transitions" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997).
- 3) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mikami, G. Saito and T. Koda: Phys. Rev. B **42**, 6853 (1990).
- 4) S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura and T. Luty: J. Phys. Chem. B **103**, 2592 (1999).
- 5) K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **78**, 4257 (1997).
- 6) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano and H. Takagi: Phys. Rev. Lett. **84**, 3181 (2000).
- 7) T. Tayagaki and K. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **86**, 2886 (2001).
- 8) 篠塚雄三: 固体物理 **32**, 785 (1997).
- 9) S. Decurins, P. Gutlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering: Inorg. Chem. **24**, 2174 (1985).
- 10) H. Oyanagi, T. Tayagaki and K. Tanaka: J. of Nanoscience and Technology (in press).
- 11) 宇田川康夫 (編): "日本分光学会測定法シリーズ 26 X 線吸収微細構造" (学会出版センター, 1993).
- 12) M. Mikami, M. Konno and Y. Saito: Acta Cryst. B **36**, 275 (1980).
- 13) K.S. Song and R.T. Williams: "Self-Trapped Excitons" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992) p. 135.