

特異な相転移現象と熱測定

阿 竹 徹*

(昭和61年5月2日受理)

Novel Types of Phase Transitions and Calorimetry

Tooru Atake

1. はじめに

材料科学の基礎は、物質の凝集機構の解明にある。これにはX線や中性子線などの回折法による直接的な構造の研究ばかりでなく、赤外・ラマンスペクトル、磁気共鳴、超音波吸収など動的な側面をマイクロにとらえる数多くの分光学的研究および熱測定をはじめとするマクロな物性の研究があり、どの分野においても最近の進歩には目ざましいものがある。物質を構成する原子や分子の性質から、それらの集合体としての材料物性を非経験的に導くことが目標である。

未知の物質の構造を予言し、種々の物性の絶対値を予測することは、現在の段階では不可能であるが、物質がある温度を境にして別の相に移る相転移現象は、凝集機構の解明に重要な手がかりを与えてくれる。その構成粒子である。孤立の原子や分子の属性の微少な差違が、集合体の物性としてきわめて drastic に現れてくるからである。たとえば CCl_4 や $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ には固相転移があり、融点下的高温相は柔軟性結晶¹⁾であるが、中心原子をCから同族原子であるSiに換えた SiCl_4 および $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ^{1,2)}では固相転移は現れない。液晶相³⁾の出現についても同様であり、一見影響が小さいと思われる置換基を取り換えるだけで、全く異なった相関係を示すことが知られている⁴⁾。このような相転移挙動を正確に把握することの重要性は、機能性材料の物性制御ならびに特性評価において顕著である。実際、酸素センサー⁵⁾として用いられる安定化ジルコニアでは、イットリアあるいはカルシアなどをドーピングして相転移による破壊を防いでいるし、チ

タン酸バリウムに代表される強誘電体材料における逐次相転移現象の重要性は言うまでもない。

相転移を協同現象として統一的に取り扱う理論の発展も著しいが⁶⁾、他方個々の物質についてのかかなり詳しいモデルに基づいた計算も数多く試みられており、分光学的実験についてはかなり良い一致も見られる。一方熱測定によるデータはすべてのエネルギーが関与するため、理論的に完全に説明することが困難である。たとえば相転移近傍の異常熱容量をみても、理論はそれを完全に再現できていない。これは熱測定のデータが、我々が現在解析できる水準以上に豊富な内容を秘めていることによる。分光学的実験が、現象の一断面を切り取るいわばカミソリのようなものだとするならば、熱測定は大きなオノのような鈍刀の切れ味とも言える。

本稿では以上のような観点から、筆者らが手がけてきた研究を中心に2, 3の例について紹介する。いずれも特異な相転移現象であり、注意深い熱測定によって初めて観測できるものであるが、相転移現象の本質の解明への糸口が存在するものと考えられる。

2. ヘキサメチルベンゼンのⅡ-Ⅲ相転移

ヘキサメチルベンゼンは、典型的な分子結晶であり、古くから数多くの研究がある。分子構造がシンプルで対称性が高いにもかかわらず、融点(438 K)の下で現れる2つの相転移の挙動は複雑である。383 KのⅠ相(ortho-rhombic) - Ⅱ相(triclinic)転移の機構については、未知の部分が多い⁷⁾。またⅠ相(383-438 K)では、体積が405 Kで極大となった後、融点に向かって減少し、融解で急激に膨張する⁷⁻⁹⁾。

ここで紹介するⅡ-Ⅲ相転移(115.5 K)では、単結晶がこわれるためⅢ相の詳しい構造を調べるのが困難である^{10, 11)}。この温度領域における分子運動については、光学的測定¹¹⁻¹⁴⁾やNMR¹⁵⁻¹⁷⁾をはじめ多くの研究¹⁸⁻²⁰⁾

* 東京工業大学工業材料研究所：横浜市緑区長津田町4259 〒227

Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227

があり、たとえばⅡ相では分子の6回軸まわりの再配向運動が起きていること、Ⅲ相ではメチル基の内部回転が始まっており、その活性化エネルギーが約 $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることなどがわかっている。不思議なことは、この転移では格子モードの振動数がジャンプするなど、一次相転移の特徴が指摘されているにもかかわらず、 λ 型の二次相転移と言われてきたことである。これは1965年に Frankosky と Aston²¹⁾が、熱容量測定によりこれを二次相転移であると報告したことによる。分子結晶の代表的な物質でこのような矛盾は珍しいので、筆者らは精度を上げて熱容量測定を行った。

これまでに測定された転移点近傍の熱容量を Fig.1 に示す。確かに熱異常は高温側に裾をひいた λ 型であるが、よく調べてみると1930年の Huffmanら²²⁾の測定では相転移温度は108 Kであり、Frankosky と Astonは116.48 Kと報告している。一方筆者らの最初の測定²³⁾では117.5 Kという値が得られた。転移エントロピーを比較すると、それぞれ 9.68 ²²⁾, 10.08 ²¹⁾, 8.3 ²³⁾ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。これらは、もはや温度目盛の違いや試料の純度によるとする考え²¹⁾では説明できないほど大きな違いである。実際、相転移におけるこのように大きな差違にもかかわらず、その前後の熱容量の値はむしろ三者でよく一致している。

そこで、この相転移についてもっと詳しく調べてみた²⁴⁾。その結果の一例をエンタルピーで Fig.2 に示す(この微分係数が熱容量である)。高温側(160 K以上)から試料を冷却し、ある温度で折り返して昇温方向で熱容

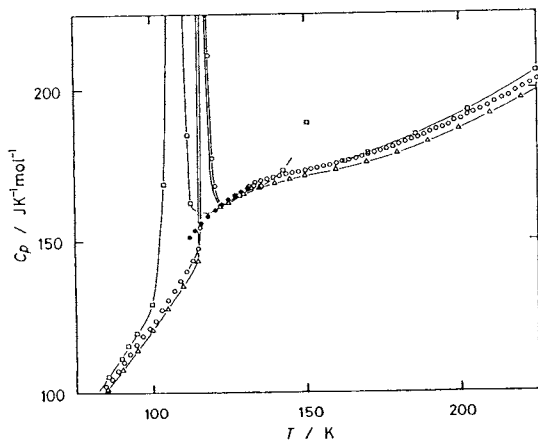


Fig. 1. Molar heat capacities of hexamethylbenzene in the transition region. $\circ, \bullet$, Atake et al.²³⁾ ($\circ$, the data of phases II and III; $\bullet$, the data of undercooled phase II); $\square$, Huffman et al.²²⁾; $\triangle$, Frankosky & Aston.²¹⁾

量を測定すると、相転移がその折り返し点(T_t)に依存することがわかった。折り返し温度と相転移温度(T_r)の関係を Fig.3 に示す。80 K以下に冷却すると(液体ヘリウム温度まで)、相転移温度は一定になり、このとき相転移エンタルピーも最大値($1.103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)をとる。一次相転移の特徴であるヒステリシス現象が非常に明瞭に現れているわけで、過去のデータの不一致は、試料をどこまで冷却してから(昇温方向で)測定したのかということに依ったことになる。もう一つの大きな特徴は、一次相転移にもかかわらず非常に広い温度範囲にわたってⅡ相とⅢ相が共存していることである。またこの相転移領域内では、熱平衡到達に要する時間が非常に長くなり、一つの測定点を得るのに数時間を要する。このような事

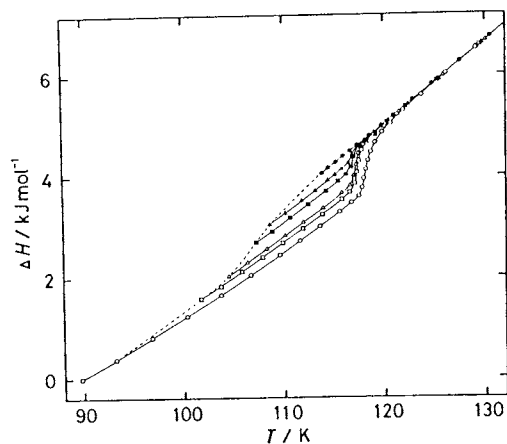


Fig. 2. Enthalpy of hexamethylbenzene measured in the heating direction. Each series of measurements is denoted by a different symbol: $\bullet$, $T_r = 113.9 \text{ K}$; $\blacktriangle$, $T_r = 108.6 \text{ K}$; $\blacksquare$, $T_r = 107.3 \text{ K}$; $\triangle$, $T_r = 104.5 \text{ K}$; $\square$, $T_r = 101.7 \text{ K}$; $\circ$, $T_r = 78.0 \text{ K}$.

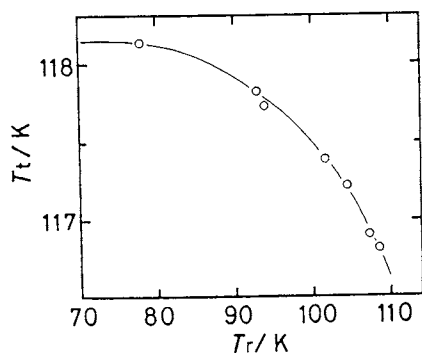


Fig. 3. Relationship between T_t (transition temperature) and T_r .

情から、過去の熱測定では明確に一次相転移としてとらえにくかったものと想像される。

それでは一体、真の熱力学的相転移点はどこにあるのだろうか。これを調べるため筆者らは、冷却方向でも作動する断熱型熱量計²⁰⁾を用いて逆方向で測定した。その結果、冷却方向でも同様のヒステリシス効果が観測された。この場合、高温側での折り返し温度に依存して、過冷却現象を示すが、160 K以上に昇温するとこの効果は一定になる (Fig. 2 の破線)。

昇温方向でも冷却方向でも、相転移温度と転移エンタルピーの値がその折り返し温度に依存することがわかったので、さらに相転移の途中で折り返す実験を行った。その一例を Fig. 4 に示す。これは最初 90 K まで冷却し、次に 118 K (相転移の途中) まで昇温したところで折り返して 108 K まで冷却してから、再度昇温方向で熱容量測定を行った結果である。試料内に熱履歴の異なる部分が存在することに対応して、熱異常が明瞭に分裂している。このような結果は、粉末試料中の各粒子がそれぞれ異なる相転移温度とそれに伴うヒステリシス効果を持つというモデルで説明できそうであるが、実はそうではない。2 度目の冷却を最初と同じ温度とし、十分アニールしてから測定してもやはり相転移は 2 段階で進行し、熱異常のピークは分裂するのである。またこれらの現象は、何度くり返しても完全に再現性がある。結局、この II-III 相転移現象は、各微結晶に割り当てられた核発生温度の分布というような単純なモデルでは説明できず、相転移領域内で共存する 2 相間の界面の性質および記憶されているひずみエネルギーの効果を考慮せねばならない。なおこの実験で、真の熱力学的相転移温度として 115.5 K、

過熱あるいは過冷却という不可逆過程による誤差を含まない真の転移エンタルピーとして $9.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を決定することができた。

以上の考察から、II-III 相転移による熱異常を分離することができる。すると残りの熱容量は、格子振動と分子内自由度による寄与である。これからメチル基の内部回転以外の Einstein モデルで近似できる分子内振動を差し引いた結果を Fig. 5 に示す。格子振動に Debye モデルを仮定すると、相転移近傍に明瞭なもり上がりを持つ約 $50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ もの大きな熱容量が残る (図の陰をつけた部分。非調和項および熱膨張による寄与を含むが、これは小さい)。この熱容量のもり上がりは Fig. 1 でも明瞭に認められる。これも先に述べた一次相転移の裾に重ね合わせて二次相転移と見誤った原因の一つとも考えられる。この熱容量は、6 個のメチル基が束縛回転から自由回転に移行することによって考えざるを得ない。分光学的研究から、メチル基の内部回転のポテンシャルは単純な 3 回あるいは 6 回のかたちではないことが示唆されているので、一つの可能性として Fig. 6 のようなポテンシャルが考えられる。このポテンシャルを用いると NMR などから得られている活性化エネルギーの値に矛盾することなく、大きな熱容量のもり上がりを説明することができた。この解釈が正しいことは、メチル基の水素を全部重水素に置き換えたものについてまったく同じ解析が成立することで確かめられている²⁶⁾。

ヘキサメチルベンゼンには、他にも不思議な実験事実がある。たとえば重水素化したとき、相転移のエントロピーが約 1.6 倍にもなる²⁶⁾。また 20 K 以下で熱平衡に到達する時間が異常に長くなり、10 K 以下では事実上平衡

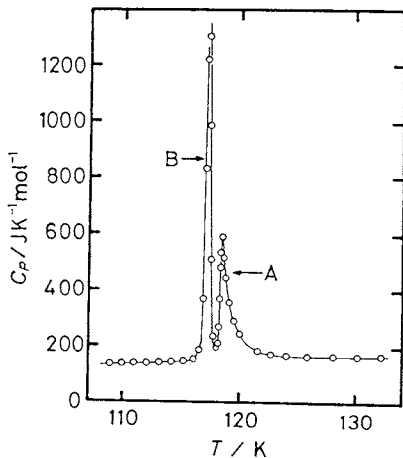


Fig. 4. Heat capacities of hexamethylbenzene showing two maxima. For experimental conditions see in the text.

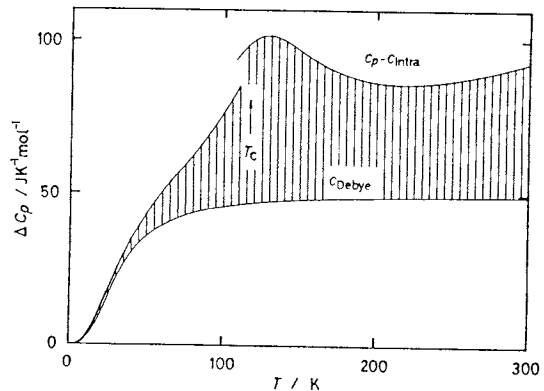


Fig. 5. Hump portion (shaded region) obtained by subtracting both the intramolecular vibrational heat capacity and the lattice heat capacity from the experimental heat capacity.

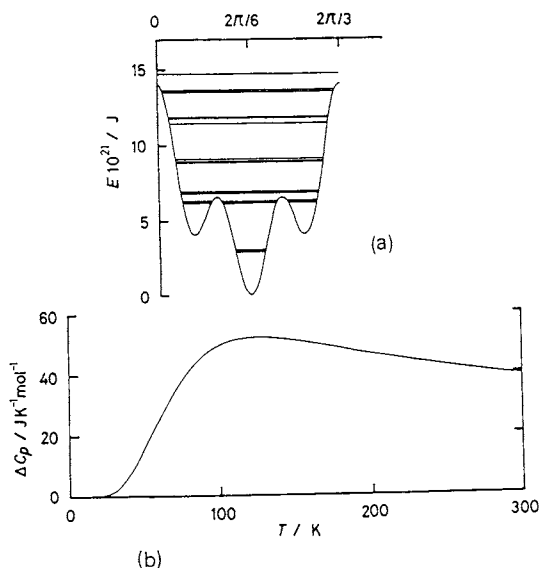


Fig. 6. (a) Effective potential energy curve for an isolated methyl group including ninefold term in the potential function. (b) heat capacity due to internal rotation of six methyl groups calculated for the effective potential shown above.

熱容量を測定することができない。その緩和の時定数の温度依存性から活性化エネルギーを見積ると、約 $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られる²⁷⁾。これは格子系とスピン系間のエネルギー移動によると考えられる。

ヘキサメチルベンゼンのメチル基を、van der Waals 半径のはほぼ等しい塩素で順次置換した一連の化合物では一層複雑な現象が現れるが²⁸⁾、詳しいことはまだわかっていない。

3. *p*-ポリフェニルにおける分子構造の変化を伴う相転移

ビフェニルをはじめとして、ベンゼン環をパラ位で順次連結した一連の物質では、ベンゼン環をつなぐ C—C 結合のまわりに回転の自由度がある。この分子内のねじれ角は、オルト位置にある原子同士の反発と π 電子系の共役という相反する効果の釣り合いによって決まり、気相、液相といった分子間相互作用の比較的小さい状態では、Fig. 7 に示すように交互にねじれた分子構造をとっている。ところが室温結晶相では、これらの分子は平面構造をとる。このような簡単な分子の間に働く力はおもに van der Waals 力であり、凝集しても分子構造は変わらないのが普通である。したがって今の場合、分子内のねじれが非常にやわらかい例である。

ところが最近、これらの物質には低温で“ねじれ転移”

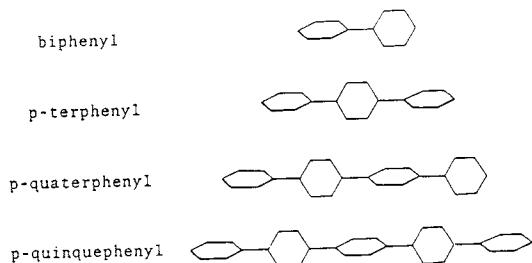


Fig. 7. Molecules of the first several members of a series of *p*-polyphenyls.

とも呼ぶべき相転移があり、その低温側では再びねじれた分子構造をとることがわかった。これは分子内力と分子間力および分子運動などの微妙な競合関係の現れであって、相転移現象の本質的な理解を深める上で恰好のモデル物質であると言える。そのため、急速に広範な研究が行われはじめている^{29, 30)}。

これらの物質における相転移が、熱容量測定でどのように現れるかについて、Fig. 8 に筆者らの測定結果を示す。*p*-ターフェニル^{31, 32)}および *p*-コーターフェニル³³⁾では、193.5 K と 233.0 K に明瞭な熱異常が見える。転移エントロピーは、それぞれ $1.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $1.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。ところがビフェニル^{34, 35)}については、矢印のところ (40.4 K、重水素化合物では 36.8 K) に相転移があるのだが、熱異常はこの図では見えないほど小さい (転移エントロピーは $0.129 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、重水素化合物では $0.128 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

このような熱異常の現れ方は、相転移の機構を反映している。ビフェニルの場合はソフトモードを伴う変位型の高次相転移であり、高温相では平面構造を中心にベンゼン環のねじれ振動の振幅が非常に大きい。相転移温度が低く、転移エントロピーの値が非常に小さいことは、このねじれが非常にやわらかいことを示しており、また格子振動とのカップリングが強いと考えられる。実際、この低温相はインコメンシュレート構造であることがわかっていて、インコメンシュレート相転移については本稿では紙面の都合上触れないが、広範な研究が進行中である^{29, 30)}。一方、*p*-ターフェニルと *p*-コーターフェニルは、秩序—無秩序型の相転移を起こす。したがって高温相では、反対方向にねじれたかたちとの平均として平面の分子構造をとっていると考えられる。ビフェニルにくらべて連結したベンゼン環の数が多いため、分子内のねじれがずっと堅くなっていることは相転移温度が高いことにも現れている。しかし転移エントロピーの値が $R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ よりかなり小さく、完全な秩序—無秩序型とは見なせない。

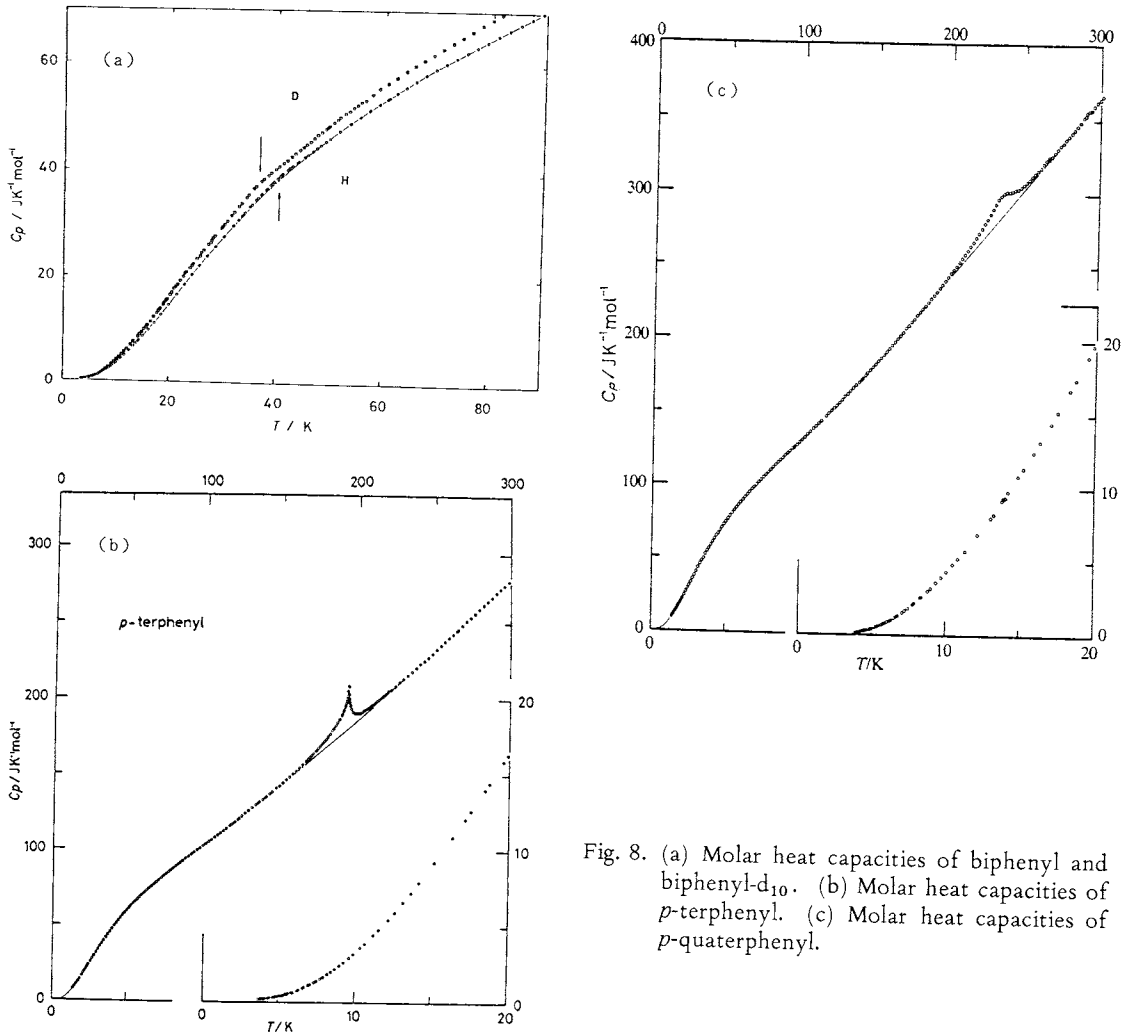


Fig. 8. (a) Molar heat capacities of biphenyl and biphenyl- d_{10} . (b) Molar heat capacities of p -terphenyl. (c) Molar heat capacities of p -quaterphenyl.

ここで p -ターフェニルでは熱異常のかたちが明瞭な λ 型であり、転移点近傍のふるまいがイジング的であることを示している。他方それよりさらにねじれが堅くなっているはずの p -コーターフェニルの場合、確かに相転移温度は高くなっているのに熱異常がブロードになっているのは何故であろうか。これは Fig. 9 に示すように、ねじれの運動様式とその堅さに注目すれば理解できる。平面分子の対称性 D_{2h} を考え、ねじれを基底として表現をつくり、既約表現に簡約すると図に示すようなモードが存在することが導かれる。 p -ターフェニルではどれも 2 つの結合のまわりの回転が関与するのに対し、 p -コーターフェニルでは 2 個のベンゼン環がそれぞれ組になって分子の中心を境にしてねじれるモードがあり、これは比較的やわらかいと考えられる。このように p -コーターフェニルでは、基本的に秩序—無秩序型の相転移

でありながら、ねじれのモードの種類が多く、やわらかいモードも存在するためにブロードな相転移現象を示すものと考えられる。

ビフェニルのねじれの異常性を他の物質と比較して Fig. 10 に示す。これは筆者らが熱容量を測定したものについて、6 自由度を仮定した Debye 温度を分子の質量効果を排除して比較したものである。実にビフェニルは、10 K 以下ではベンゼン環の連結をはずした分子—つまりベンゼン—よりも熱容量が大きい。これはもはやビフェニル分子のねじれが単にやわらかいとするだけでは説明できない。ビフェニルの異常性は、格子振動との強いカップリング、とりわけインコメンシュレート性にあると結論できる^{34~36}。ビフェニルおよびその関連物質における結晶中の分子運動と相転移現象については、さらに詳しい研究が進行中である^{36~38}。

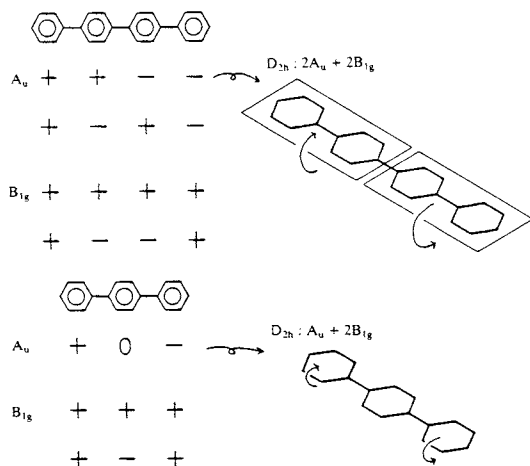


Fig. 9. Possible normal modes of twisting motion, assuming phenyl rings to be rigid and molecular symmetry to be of planar conformation (D_{2h}).

4. おわりに

熱測定による相転移現象の研究例として、筆者らが手がけたものについて述べてきたが、この分野には未知の問題が数多く残されており、多大の可能性が秘められていると言える。

そこで最後に、一つの例としてスピネルにおける相転移について簡単に紹介しておこう。 AB_2O_4 と表されるスピネル構造³⁹⁾を持つ複合酸化物では、陽イオンの位置は2種類ある。A席は酸素原子によって4面体的に囲まれており、B席はA席の2倍あって6個の酸素原子によって8面体的に囲まれている。A席をA原子、B席をB原子が占めた状態が正スピネル構造である。逆スピネル構造というものもあって、この場合はA席をB原子の半分が占め、B席を残りのB原子とA原子が占める。現実の結晶では、これらの位置の占有は完全ではなく、同一組式であっても試料作製の温度の違いによって、中間の乱れた配置をとることが知られている。しかしこの2種類の席はもともと異なった環境にあり、たとえ陽イオンの配置が変化しても結晶の対称性は変化しない。したがって、もしこの配置に関して相転移が起るとすれば、それは isostructural (同型) 転移である。

Talanov と Bezrukov⁴⁰⁾は、この陽イオンの配置の問題を分子場近似で取り扱った。A席におけるA原子の占有率を λ とすると、自由エネルギーは次のように表される。

$$F = \theta \{ \omega \lambda - \lambda^2 / 2 + t [\lambda \ln \lambda + 2(1-\lambda) \ln(1-\lambda) + (1+\lambda) \ln(1+\lambda) - \lambda \ln \chi] \}, \quad (t = T / \theta).$$

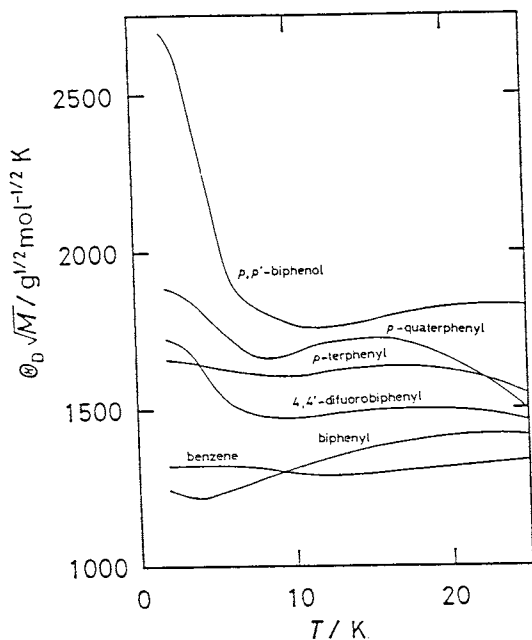


Fig. 10. Reduced Debye characteristic temperatures corresponding to the measured heat capacities, assuming $6N$ degrees of freedom.

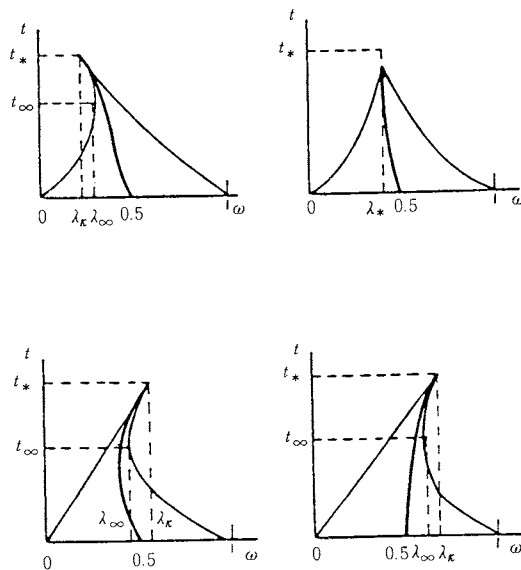


Fig. 11. Phase diagram on (ω, t) -plane. The phase equilibrium curve (thick line) and the curves of phase stability loss (thin line) are shown.

ここで θ , ω , χ は現象論的パラメーターである。この自由エネルギーを極小にする λ を求め、さらに安定相の領域を求めると、Fig. 11 のような相図が得られる。この図で尖った点は臨界点であって、その外側を通れば連続的に他の相に移ることができる。

現実にはそのような転移が起きているだろうか。彼らは Pokrovskii と Kozlovskii⁴¹⁾ のデータをあげて、 MgGa_2O_4 において 770 K 付近で相転移が起きていると指摘している。しかしこのような相転移においては、イオンの拡散が遅いために実際にはクエンチ状態となることが多い。したがってこのような研究には、平衡状態における真の熱力学的諸量が決定できる熱量測定の実験が本質的に重要な役割を果たすことが期待される。

本稿をまとめるにあたり、有意義な助言をいただいた東京工業大学工業材料研究所齋藤安俊教授ならびに齋藤一弥氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. N. Sherwood (ed.), "The Plastically Crystalline State", John Wiley & Sons, Chichester (1979).
- 2) T. Atake and H. Chihara, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 330 (1978).
- 3) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, London (1977).
- 4) K. Tsuji, Thesis for Dr. Sci., Osaka University (1979).
- 5) 齋藤安俊, 表面 **21**, 629 (1983).
- 6) "統計力学の進歩" (久保亮五教授還暦記念事業実行委員会編), 裳華房, 東京 (1981).
- 7) Yu. V. Mnyukh, N. A. Panfilova, N. N. Petrovskiy and N. S. Uchvatova, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 127 (1975).
- 8) H. Chihara and S. Seki, *Nature* (London) **162**, 773 (1948).
- 9) S. Seki and H. Chihara, *Sci. Papers Osaka Univ.* **1**, 1 (1949).
- 10) G. Celotti, F. Bertinelli and C. Stremmenos, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 582 (1975).
- 11) S. D. Woodruff and R. Kopelman, *J. Cryst. Mol. Struct.* **7**, 29 (1977).
- 12) P. N. Prasad, S. D. Woodruff and R. Kopelman, *Chem. Phys.* **1**, 173 (1973).
- 13) M. G. G. Dumas and M. F. Vovelle, *Spectrochim. Acta* **33A**, 169 (1977).
- 14) M. Maltese, S. N. Cesaro, M. Sbaraglia and M. Spoliti, *Spectrochim. Acta* **35A**, 1 (1979).
- 15) D. Suwelack, W. P. Rothwell and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **73**, 2559 (1980).
- 16) S. Takeda, G. Soda and H. Chihara, *Solid State Commun.* **36**, 445 (1980).
- 17) K. Morimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2404 (1981).
- 18) W. C. Hamilton, J. W. Edmonds, A. Tippe and J. J. Rush, *Discuss. Faraday Soc.* **48**, 192 (1969).
- 19) J. S. Bodenheimer, W. F. Sherman and G. R. Wilkinson, *J. Raman Spectros.* **7**, 49 (1978).
- 20) A. J. Pertsin, Yu. P. Ivanov and A. I. Kitai-gorodsky, *J. Phys. Chem.* **85**, 1546 (1981).
- 21) M. Frankosky and J. G. Aston, *J. Phys. Chem.* **69**, 3126 (1965).
- 22) H. M. Huffman, G. S. Parks and A. C. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1547 (1930).
- 23) T. Atake, H. Gyoten and H. Chihara, *J. Chem. Phys.* **76**, 5535 (1982).
- 24) Y. Yoshimoto, T. Fujiwara, T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.* 1347 (1985).
- 25) 好本芳和, 阿竹 徹, 千原秀昭, 熱測定 **9**, 57 (1982).
- 26) 藤原隆博, 阿竹 徹, 千原秀昭, 第 18 回熱測定討論会 2219 (1982).
- 27) T. Atake, T. Fujiwara and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 281 (1984).
- 28) H. Gyoten, Y. Yoshimoto, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Phys.* **77**, 5097 (1982).
- 29) H. Cailleau, J.-L. Baudour, J. Meinel, A. Dworkin, F. Moussa and C. M. E. Zeyen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **69**, 7 (1980).
- 30) H. Cailleau, "Incommensurate Phases in Dielectrics", 2. Materials (R. Blinc and A. P. Levanyuk, ed.), North-Holland, Amsterdam (1986), Chap. 12.
- 31) S. S. Chang, *J. Chem. Phys.* **79**, 6229 (1983).
- 32) 齋藤一弥, 阿竹 徹, 千原秀昭, 第 17 回熱測定討論会 2213 B (1981).
- 33) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 539 (1985).
- 34) T. Atake, K. Saito and H. Chihara, *Chem. Lett.* 493 (1983).
- 35) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.* 531 (1984).
- 36) K. Saito, H. Chihara, T. Atake and Y. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Supplement 24-2, 838 (1985).
- 37) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 407 (1986).
- 38) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, (unpublished).
- 39) 加藤誠軌, 植松敬三, "フェインセラミックスの結晶化学" (訳, "Structure and Properties of Inorganic Solids" by F. S. Galasso), アグネ技術センター, 東京 (1984).
- 40) V. M. Talanov and C. V. Bezrukov, *Solid State Commun.* **56**, 905 (1985).
- 41) B. I. Pokrovskii and V. F. Kozlovskii, *J. Neorg. Khimii* **24**, 544 (1979).