

## 分子結晶の格子振動と分子内振動

齋藤 一 弥\*

(昭和61年8月16日受理)

Thermodynamic Studies of Molecular Motions  
in *p*-Polyphenyl Crystals

Kazuya Saito

Recent thermodynamic studies of crystalline *p*-polyphenyls are described. The properties of the twist transitions of biphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl are discussed in relation to the internal flexibility. The crossover of the low temperature heat capacities of biphenyl and *p*-terphenyl is attributed to the greater twisting flexibility of biphenyl molecule on the basis of lattice dynamics calculations. The role of the incommensurability is discussed about the abnormally large heat capacities of biphenyl at low temperatures. The thermodynamic properties are also discussed of other related substances (4,4'-difluorobiphenyl, *p,p'*-biphenol, perfluorobiphenyl and perchlorobiphenyl).

## 1. はじめに

分子結晶では、一般にそれを構成する分子に並進自由度のみならず、配向の自由度が存在する。これが最も顕著に見られるのが柔粘性結晶<sup>1)</sup>と液晶<sup>2)</sup>であって、前者は配向秩序のみが、後者は並進秩序のみが“融解した”状態と考えることができる。しかし、結晶を構成する分子には構造があり内部自由度を持っているので、そのエネルギーが格子振動などのエネルギーと同程度である場合には、その間にカップリングが生じ<sup>3)</sup>固体物性に顕著な影響を与える可能性がある。エタンやビフェニルなど同じ原子集団が単結合で結ばれた分子のねじれは、他の分子内座標についての変形よりはるかに容易であり、しかもその慣性モーメントが分子全体のその軸まわりの慣性モーメントの1/4に達するため、最も顕著に影響をおよぼすと期待できる。本稿では以上のような観点からビフェニルおよびその関連物質をとりあげ、筆者らの研究を中心に紹介したい。

2. *p*-ポリフェニルの相転移

ビフェニルおよびその関連物質は、ねじれの自由度を持っており、その集合状態によって分子構造が変化することが知られている<sup>4)</sup>。気体、液体といった分子間相互作用が比較的弱い状態では、オルト位の原子間の反発と $\pi$ 電子系の共役のバランスで決まる分子内ポテンシャルのためにねじれた分子構造をとっている。Fig. 1はオルト原子間の距離がねじれ角とともにどのように変化するかを、オルト原子が水素、フッ素、塩素の場合について示している。近距離反発力は原子間距離の減少とともに急激に大きくなるので、実際にはフッ素や塩素がオルト位にある場合には結晶中でもそのファンデルワールス半径(Fig. 1中の破線)に見あった角度だけねじれた分子構造をとっている(Table 1)。オルト原子が水素の場合も気体中では約40°ねじれた構造をとっているが<sup>6)</sup>、結晶になると、ねじれた構造を保つものと平面構造と示すものに大別される。

ビフェニル、*p*-ターフェニル(ベンゼン環3つ)、*p*-クォーターフェニル(ベンゼン環4つ)はいずれも孤立分子ではねじれているが、室温の結晶中では平面構造をとる。これらの結晶が低温で相転移を起こし、その転移点以下では再び分子がたがいちがいにねじれることが、近年、報告されてきた<sup>7)</sup>(Table 2)。しかもビフェニルで

\* 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

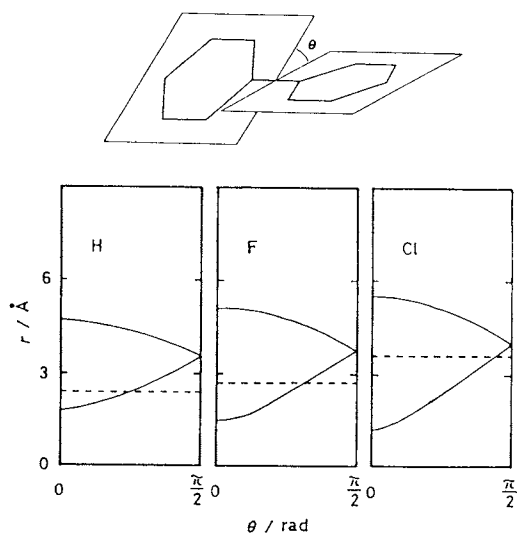


Fig. 1. Interatomic distances between ortho atoms as a function of the twisting angle. Broken lines show van der Waals radii of ortho atoms.

は、ねじれの周期がもとの格子の周期と整合せずインコメンシュレート相になる。これらの物質の相転移にはその分子内自由度が直接関与しており、静的には分子間相互作用と分子内ポテンシャルの競合、動的には格子振動と分子内自由度のカップリングの具体的な現れと考えることができる。

Fig. 2に筆者らの熱容量測定の結果<sup>8~10)</sup>を示す。ビフェニルの熱異常はこの図では見えないほど小さいので、異常熱容量を分離してFig. 3に示す<sup>8)</sup>。Fig. 3(a)は室温相であるI相から二方向にインコメンシュレートなII相<sup>11)</sup>への40.4 Kの相転移による熱異常で、ブロードで転移エントロピー(0.129 J・K<sup>-1</sup>・mol<sup>-1</sup>)もR ln 2 (~5.8 J・K<sup>-1</sup>・mol<sup>-1</sup>)よりはるかに小さい。この相転移にはソフトモードが見いだされており<sup>12)</sup>、変位型相転移である。熱異常の形と大きさはこのこととよく対応している。この場合のソフトモードは逆空間のB点(0, 1/2, 0)の近傍で音響モードとねじれ振動が強くカップルした分枝<sup>13,14)</sup>がソフト化するもので、Plakidaら<sup>13)</sup>は分子内モードであるねじれ振動がソフト化することからinternal soft

Table 1. Structures of biphenyl and related substances.

	space group	twisting angle / °
biphenyl (BP) <sup>5a)</sup>	P2 <sub>1</sub> /a	0
<i>p</i> -terphenyl <sup>5b)</sup>	P2 <sub>1</sub> /a	0
<i>p</i> -quaterphenyl <sup>5c)</sup>	P2 <sub>1</sub> /a	0
4,4'-difluoro-BP <sup>5d)</sup>	P2 <sub>1</sub> /a	0
4,4'-dichloro-BP <sup>5e)</sup>	P2 <sub>1</sub> /n	39, 42
4,4'-dibromo-BP <sup>5f)</sup>	P2 <sub>1</sub> /n	38, 42
4,4'-dimethyl-BP <sup>5g)</sup> ( <i>p,p'</i> -bitolyl)	P2 <sub>1</sub> /n	36, 40
4,4'-dinitro-BP <sup>5h)</sup>	Pc	33
4,4'-dihydroxy-BP <sup>5i)</sup> ( <i>p,p'</i> -biphenol)	P2 <sub>1</sub> /n	0
perfluoro-BP <sup>5j)</sup>	Fdd 2	59.6
perchloro-BP <sup>5k)</sup>	Pbcn	86.6
2,2',4,4',6,6'-BP <sup>5l)</sup>	C2/c	87.3

Table 2. Phase transitions of biphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl.

biphenyl	IC	IC	P2 <sub>1</sub> /a
	$q = \pm \frac{1}{2}(1 - \delta_b) \mathbf{b}^*$		
<i>p</i> -terphenyl	P $\bar{1}$		P2 <sub>1</sub> /a
	193.5 K		
<i>p</i> -quaterphenyl	P $\bar{1}$		P2 <sub>1</sub> /a
	233.0 K		

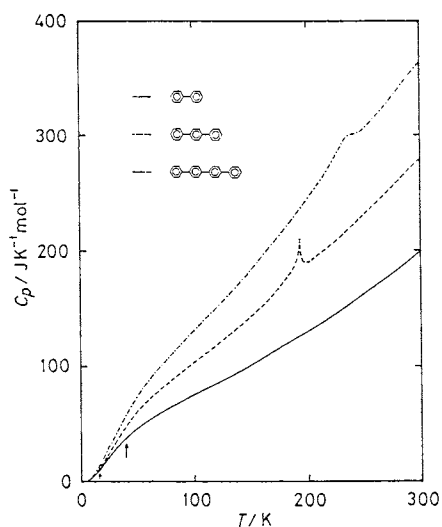


Fig. 2. Molar heat capacities of biphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl. The arrows indicate the location of the phase transitions of biphenyl.

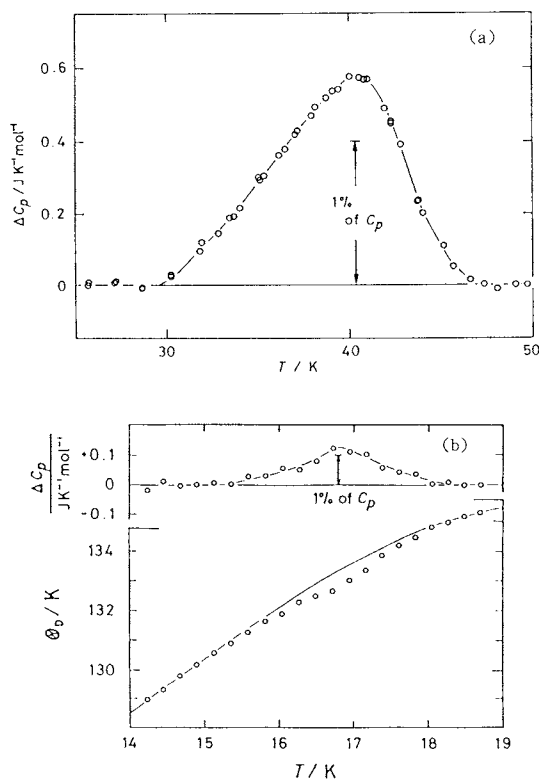


Fig. 3. Thermal anomalies due to the successive phase transitions of biphenyl. a) twist transition; b) partial lock-in transition.

modeと呼んでいる。彼らはself-consistent phononの手法によって理論的にこのモードのソフト化を導いている。Fig.3 (b)は一方向についてのインコメンシユレート性が消失するロックイン転移(16.8 K)によるもので、きわめて小さく、転移エントロピーにして40.4 Kの相転移の約1/10である。ブロードで高次相転移のようにも見えるが、一次相転移であると考えられている<sup>15)</sup>。

*p*-ターフェニル<sup>9)</sup>では193.5 Kにピークを持つ鋭い熱異常が見える。転移エントロピーは1.63 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>で  $R \ln 2$ には満たないもののピフェニルよりはるかに大きく、相転移が秩序・無秩序型であることと対応している。*p*-クォーターフェニル<sup>10)</sup>では233.0 Kに最大のある幅の広い熱異常が見られる。転移エントロピーは1.82 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>で *p*-ターフェニルと同程度であり、相転移は基本的に秩序・無秩序型である。*p*-ターフェニルと *p*-クォーターフェニルで室温相で観測されている平面の分子構造は、反対方向にねじれたものとの統計的平均と考えられる。

分子が大きくなるにつれて相転移点が上昇することは、分子の大きさとともに、ねじれの際に相互作用する原子対の数が分子間、分子内ともに増加し、またπ結合の共役を切断する節の数も増加することから理解できる。変位型から秩序・無秩序型への相転移の性質の移りかわりは、ねじれ運動のエネルギーと格子振動のエネルギーとの相対的な大きさによるので、ピフェニルのねじれ運動の節の数が1なのに対し、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルではそれぞれ2, 3であることを考えれば、やわらかいピフェニルのみが変位型の相転移を起こすことも理解できる。また、*p*-クォーターフェニルの熱異常がブロードなのは、この分子におけるねじれ運動をノーマルモードに分解したとき、分子の中心のみを節とするA<sub>u</sub>モード(Fig.4)がピフェニルのように小さな力の定数を持つと予想されることから定性的には理解できる。

結局、ピフェニルはねじれ振動がやわらかいためねじれが格子振動にとりこまれ、ソフトモードを伴った変

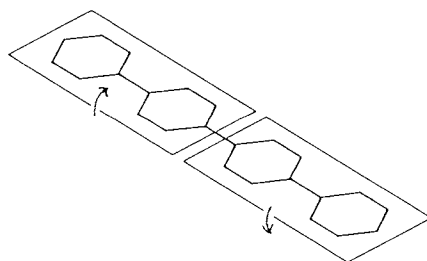


Fig. 4. A<sub>u</sub> twisting mode of *p*-quaterphenyl.

位型の相転移を低温で起こすのに対し、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルでは全体としてねじれがかいたために格子振動にとりこまれず、秩序・無秩序型の相転移を高温で起こすものと考えられる。しかも熱異常の形は分子の対称性を反映して、*p*-ターフェニルでは鋭いものに対し *p*-クォーターフェニルではブロードになっている<sup>10)</sup>。

以上のように *p*-ポリフェニルの相転移にはねじれに対する分子内ポテンシャルの影響が顕著に見られるが、適当な置換基を分子に導入すれば、分子間相互作用に大きな影響を与えることなく分子内ポテンシャルを変化させてその相転移におよぼす影響を調べることができると考えられる。このため、置換ビフェニルについて相転移の有無、さらに相転移を起こす場合にはその振る舞いを調べることは *p*-ポリフェニルの相転移現象の理解のために有益である。

4,4'-ジフルオロビフェニルと *p,p'*-ビフェノールは室温でビフェニルと同じ結晶構造を持つので (Table 1)、低温でねじれ転移を起こす可能性があると考えられる<sup>16)</sup>。これらではパラ位にのみ置換基が入っているので分子内ポテンシャルの変化はほとんど  $\pi$  電子系の共役の変化となる。フッ素あるいは水酸基による置換によって  $\pi$  電子の共役が強くなり、ビフェニルよりも低温で相転移を起こすと予想できる。4,4'-ジフルオロビフェニルについてヒュッケル法とバッキンガム型原子間ポテンシャルを用いてねじれに対する分子内ポテンシャルを見積ってみると (Fig. 5)、確かに平面構造が安定化している<sup>17)</sup>。*p,p'*-ビフェノールについても同様にして、非常によく似た分子内ポテンシャルが得られた<sup>18)</sup>。したがって、4,4'-ジフルオロビフェニルと *p,p'*-ビフェノールは、相転移についてはよく似た振る舞いをすると予想

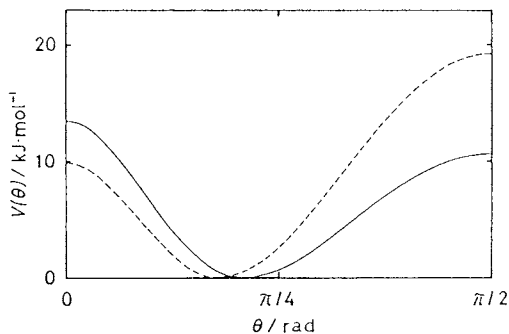


Fig. 5. Intramolecular potentials calculated with Hückel method and non-bonded interatomic potentials of Buckingham type for biphenyl (solid line) and 4,4'-difluorobiphenyl (broken line).

できる。

4,4'-ジフルオロビフェニルについての熱容量測定の結果<sup>16)</sup>を Fig. 6 に示す。相転移に対応する熱異常は見られない。熱運動が重要な温度領域には相転移がないことがわかったので、平面分子からなる結晶構造とねじれた分子からなる結晶構造について格子エネルギーを比較して、その安定性を検討してみた<sup>17)</sup>。平面分子ではビフェニルと同じ結晶構造 ( $P2_1/a$ ,  $Z=2$ )、ねじれた分子では他の 4,4'-ジハロゲノビフェニルと同じ結晶構造 ( $P2_1/n$ ,  $Z=8$ ) についてバッキンガム型原子間ポテンシャルを用いて格子エネルギーの最小値を求めた。格子エネルギーとしては、平面分子からなる結晶について  $-113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、ねじれた分子からなる結晶について  $-97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  が得られ、結局、分子内のねじれによるエネルギー差 (約  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) を考慮しても平面分子からなる結晶の方が約  $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  だけ安定であることがわかった。すなわち、4,4'-ジフルオロビフェニルではフッ素置換によって平面構造のエネルギーが相対的に低下した結果、相転移がなくなり 0K まで平面構造を保つようになったものと考えられる。*p,p'*-ビフェノールについても熱容量測定を行ったが熱異常は観測されず、4,4'-ジフルオロビフェニルと同様のことが起きているものと結論できる<sup>18)</sup>。

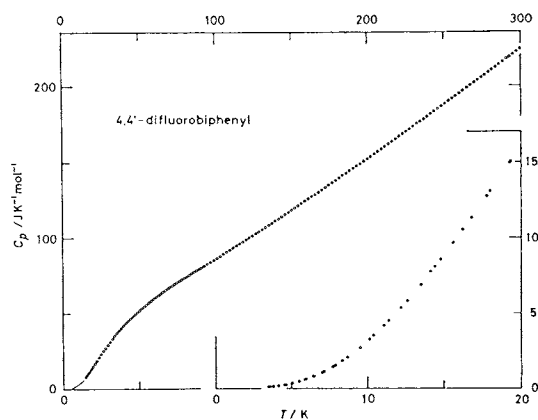


Fig. 6. Molar heat capacities of 4,4'-difluorobiphenyl.

### 3. 熱容量の逆転現象

ビフェニル、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルの低温における 6 自由度を仮定したデバイ温度を Fig. 7 に示す<sup>10)</sup>。ビフェニルの熱容量曲線は約 12K で *p*-ターフェニルの熱容量曲線と交叉し、約 6K では 2 倍の質量を持つ *p*-クォーターフェニルの熱容量曲線とも交叉している。低エネルギーの格子振動のみが励起されるこ

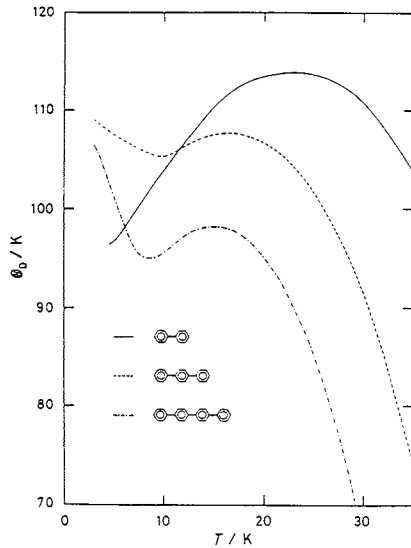


Fig. 7. Debye characteristic temperatures of biphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl, assuming 6 degrees of freedom per molecule.

の温度領域では分子量が大きいほど熱容量も大きいはずであるから、ビフェニルでは並進および回転の自由度以外に“余分な”寄与があると考えなければならない。ビフェニルではねじれがやわらかく格子振動とのカップリングが生じソフトモードをともなった相転移を起こし、低温にいたるまでインコメンシュレート相のままである (Table 2) のに対して、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルではねじれがたく、その秩序・無秩序型相転移より低温でねじれた構造が実現していることなどを考えると、この“余分な”モードはビフェニルのねじれ振動と考えられる。そこで、このねじれの自由度をとり入れた格子振動の状態密度を計算し、逆転現象の解明を試みた<sup>19)</sup>。

計算では分子は剛体として扱い (ビフェニルではこの他にねじれの自由度のみ許した)、調和近似を用いた。分子間相互作用はバッキンガム型の原子間ポテンシャルの和で表した。結晶構造としてはビフェニルについては中性子線回折<sup>20)</sup>で得られている 22 K における平均構造を用いた。*p*-ターフェニルでは 110 K の結晶構造<sup>21)</sup>をもとに、格子定数は室温からの直線外挿により 22 K に補正した。計算結果を Fig. 8 と Fig. 9 に示す。剛体として扱ったビフェニルと *p*-ターフェニルでは熱容量値に逆転は起こらず、正常な質量効果が見られるのに対し、60 cm<sup>-1</sup> にみあうねじれ振動の力の定数をもつビフェニルでは 20 cm<sup>-1</sup> 以下の状態密度が大きく、約 12 K に熱

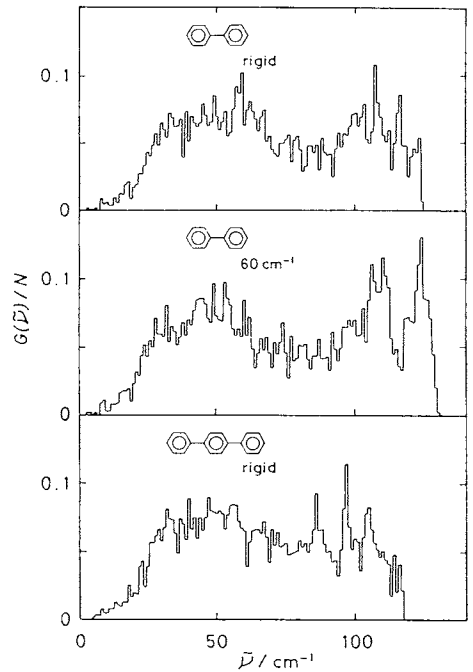


Fig. 8. Calculated vibrational spectra for biphenyl and *p*-terphenyl crystals.

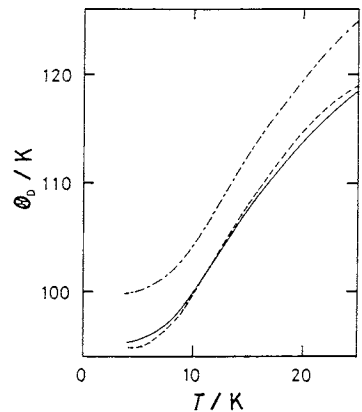


Fig. 9. Calculated Debye characteristic temperatures assuming 6 degrees of freedom per molecule; rigid *p*-terphenyl (solid line), rigid biphenyl (dot-dash line) and flexible biphenyl with a twisting force constant corresponding to 60 cm<sup>-1</sup> (broken line).

容量曲線の交叉が見られる。以上の結果から Fig. 7 の熱容量の逆転現象はビフェニルのねじれ運動が非常にやわらかく、格子振動と強くカップルして起きたものと結論できる。

もっと低温になるとビフェニルと *p*-ターフェニルの

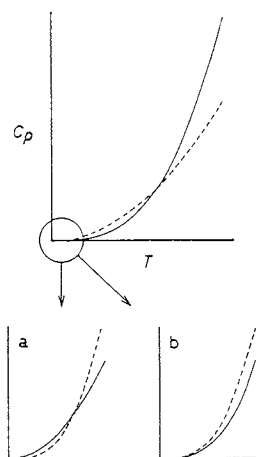


Fig. 10. Two possible behaviors of the heat capacities of biphenyl (broken line) and *p*-terphenyl (solid line) at lower temperatures.

熱容量はどうなるだろうか。Fig. 10 (a) のようにある温度で再び逆転が起きるなら、上述の解釈はほぼ全面的に正しいと考えられる。一方、Fig. 10 (b) のように 0K までビフェニルの方が熱容量が大きいとすると、上述のような単純なねじれの自由度の寄与とは考えられない。いかにねじれがやわらかくてもその励起には有限のエネルギーが必要だからである。この場合には、熱容量の逆転現象について、何が寄与しているかのみならず、なぜ極低温まで寄与するか問われなければならない。実際に極低温まで熱容量の絶対値を正しく測ることは相当困難なので、筆者らは別の方法でこの問題を検討した<sup>16,17)</sup>。先の解釈が正しければビフェニルに似た物質ではビフェニル同様、大きな熱容量が観測されるはずであるから、ビフェニルに似ておりインコメンシュレート相にならない 4,4'-ジフルオロビフェニルとビフェニルの熱容量を比較すればこのことについて実験的な知見が得られると期待できる (*p,p'*-ビフェノールでもよさそうだが、この結晶には水素結合が存在するために格子がずっとかたく、比較ができない)。

ビフェニルと 4,4'-ジフルオロビフェニルの熱容量値の比較を Fig. 11 に示す<sup>17)</sup>。ビフェニルの方が分子量が小さいにもかかわらず大きな熱容量を示している。このことは、逆転現象には、単にねじれ振動が格子振動にとりこまれていただけでなく、ビフェニル結晶のインコメンシュレート性が重要な役割を果たしている可能性を示すものと考えられる。一つの可能性としては、インコメンシュレート構造に特有の素励起で、音響分枝の格子振動と同じようにエネルギー 0 からの分散関係を持つフェ

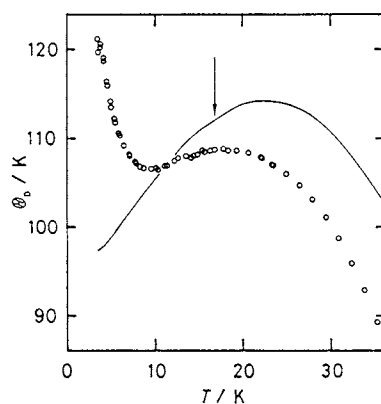


Fig. 11. Debye characteristic temperatures of biphenyl (solid line) and 4,4'-difluorobiphenyl (open circle), assuming 6 degrees of freedom per molecule. The arrow indicates the location of the partial lock-in transition of biphenyl.

ーズンによる熱容量への寄与<sup>23)</sup>があげられる。

#### 4. オルト置換ビフェニルの熱容量

ペルフルオロビフェニル (PFB) とペルクロロビフェニル (PCB) はいずれもビフェニルの水素原子をすべてハロゲン原子で置換した化合物で、結晶中でも置換原子のファンデルワールス半径にみあった角度だけねじれた構造をとっている (Table 1)。これらには相転移はないが、その熱容量の値から、分子内のねじれ振動についての知見を得ることができる<sup>23)</sup>。

これらについての低温での熱容量測定の結果<sup>23)</sup>を Fig. 12 に示す。ここではデバイ温度に分子量の平方根を乗じて質量効果を排除してある。スムーズに 0K まで外挿すると同じ値が得られるので、PFB と PCB では分子間の力の定数は等しいと考えてよいことがわかる。並進モードを 3 自由度のデバイ近似で差し引き、残りについてアインシュタイン近似が成り立つとすると、アインシュタイン温度に慣性モーメントの平方根を乗じることによって質量効果を補正することができる。このようにしても残る熱容量の差は分子内モードの寄与の差と考えられるが、PFB と PCB では低温ではこの分子内モードは、やはりねじれ振動と考えられる。この場合にこのような取り扱いができるのは、いずれもインコメンシュレート相にならず、ねじれモードの分散は比較的小さいと考えられるからである。慣性モーメントとして分子の慣性モーメントテンソルの主値の幾何平均を用いて PCB のデータを PFB に換算した後、PFB の実測値から差し引いたものが Fig. 13 である。14K 付近に極大を持つ正の

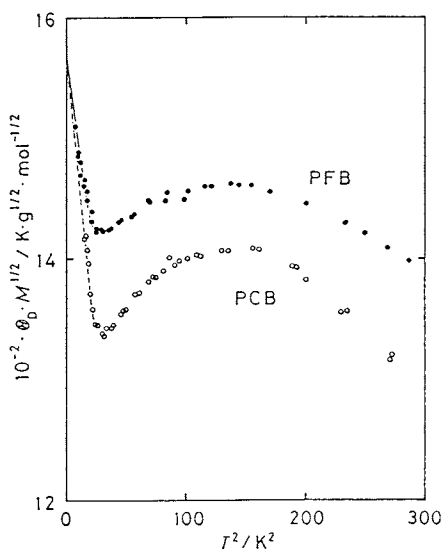


Fig. 12. Debye characteristic temperatures multiplied by the square root of the molar masses of perfluorobiphenyl (filled circle) and perchlorobiphenyl (open circle). Smooth extrapolation curves to  $T \rightarrow 0$  are also shown as solid and broken lines.

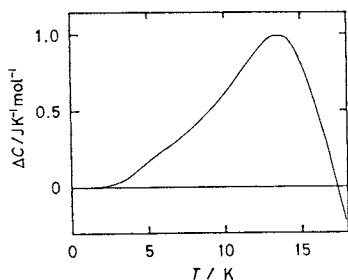


Fig. 13. Differences of heat capacities due to the twisting vibration. The twisting heat capacity of perchlorobiphenyl was subtracted from that of perfluorobiphenyl.

値が得られているが、これは PFB の方が相対的により大きい熱容量を持つこと、つまりねじれについては PFB の方が PCB よりもやわらかいことを示している。

### 5. おわりに

ビフェニルとその関連物質について分子内ねじれの自由度とその結晶の性質との関連について紹介してきた。ビフェニル関連物質ではねじれと格子振動のカップリングは上述のように顕著だが、同様の事情が考えうるエタン関連化合物ではこれほど顕著な現象はないようである。もちろん、分子内自由度が直接関与した相転移は少なく、エタンの間にアセチレンをわりこませた 2-ブチ

ン(ジメチルアセチレン)ではメチル基は(分子全体との区別はされていない)低温相では束縛回転、高温相では自由回転の状態にあるとされている<sup>24)</sup>、エタンの融点直下の柔粘性結晶相<sup>25)</sup>でも同様のことが考えられる。しかし、そうしたことはありながらも、エタンでは分子のねじれが格子とカップルして物性に顕著な影響をおよぼしている証拠は今のところないようである。今後の精密な実験が望まれるところであり、また理論的にも対称性に基づいた考察<sup>26)</sup>などが行われるようになって考えられるが、ここではビフェニルとエタンの重要な差違を指摘しておきたい。それはビフェニル分子が平板状なのに対してエタン分子は円柱状だということである。

Kitaidorodsky<sup>4)</sup>の言う“principle of closest packing”に従えば、ビフェニルは結晶化に際して平面構造を好む分子間力を受けるのに対して、もともとまるいエタンではその配向によらない分子間力を受ける。つまり、ビフェニルはいかにも配向や分子内のねじれと格子振動がカップルしそうな系であり、エタンはそうでない。このような事情からも、分子内振動と格子のカップリングという問題にあってはビフェニル関連物質はつきめ興味の対象と言えよう。ことに、分子内ポテンシャルがほとんど平らになると考えられるジフェニルアセチレン(トラン)やジフェニル水銀の結晶の低温での振る舞いは、ここで紹介した研究を補う意味でもきわめて興味深い。

本稿で紹介した研究は、筆者が大阪大学大学院理学研究科博士課程において千原秀昭教授の下で行ったものであり、記して感謝の意を表します。また本稿をまとめるにあたり有益な助言を頂きました東京工業大学工業材料研究所の齋藤安俊教授、阿竹徹助教授に感謝いたします。

### 文 献

- 1) J. N. Sherwood (ed.), “The Plastically Crystalline State”, John Wiley & Sons, Chichester (1979).
- 2) P. G. de Gennes, “The Physics of Liquid Crystals”, Clarendon Press, Oxford (1974).
- 3) G. S. Pawley and S. J. Cyvin, *J. Chem. Phys.* **52**, 4073 (1970); E. F. Sheka, E. L. Bokhenkov, B. Dorner, J. Kalus, G. A. Mackenzie, I. Natkaniec, G. S. Pawley, U. Schmelzer, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5893 (1984); A. M. Kosevic and V. P. Starik, *Sov. Phys. Solid State* **59**, 1329 (1984); J. Kalus, H. Gerlach, J. Schleifer, F. Wörlen, G. Voss, M. Godlewska, I. Natkaniec, N. Karl and M. Prager, *Phys. Status Solidi b* **134**, 53 (1986).
- 4) A. I. Kitaigorodsky, “Molecular Crystals and Molecules”, Academic Press, New York and London (1973).

- 5) a, G. P. Charboneau and Y. Delugeard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1586 (1977); b, J. L. Baudour, H. Cailleau and W. B. Yelon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 1773 (1977); c, Y. Delugeard, J. Desuche and J. L. Baudour, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 702 (1976); d, T. K. Halstead, H. W. Spiess and U. Haebleren, *Mol. Phys.* **31**, 1569 (1976); e, C. P. Brock, M. S. Kuo and H. A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 981 (1978); f, P. Cronebusch, W. B. Gleason and D. Britton, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 839 (1976); g, G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli and M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 1741 (1969); h, E. B. Boonstra, *Acta Crystallogr.* **16**, 816 (1963); i, N. A. Akhmed, M. S. Farag and A. Amin, *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 738 (1971); j, W. B. Gleason and D. Britton, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 483 (1976); k, B. F. Pedersen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2931 (1975); l, P. Singh and J. D. McKinney, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 259 (1979).
- 6) O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **3**, 408 (1949); *ibid.* **4**, 926 (1950); O. Bastiansen and L. Smedvik, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1593 (1954).
- 7) H. Cailleau, J. L. Baudour, J. Meinnel, A. Dworkin, F. Moussa and C. M. E. Zeyen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **69**, 7 (1980); H. Cailleau, "Incommensurate Phases in Dielectrics", 2. Materials (R. Blinc and A. P. Levanyuk, eds.), North-Holland, Amsterdam (1986), Chap. 12.
- 8) T. Atake, K. Saito and H. Chihara, *Chem. Lett.*, 493 (1983); T. Atake and H. Chihara, *Solid State Commun.* **35**, 131 (1980); K. Saito, T. Atake and H. Chihara, submitted to *J. Chem. Thermodyn.*
- 9) 齋藤一弥, 阿竹 徹, 千原秀昭, 第 17 回熱測定討論会 2213B (1981); S. S. Chang, *J. Chem. Phys.* **79**, 6229 (1983).
- 10) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 539 (1985).
- 11) H. Cailleau, J. C. Messenger, F. Moussa, F. Bugaut, C. M. E. Zeyen and C. Vettier, *Ferroelectrics* **67**, 3 (1986).
- 12) P. S. Friedman, P. Kopelman and P. N. Prasad, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 15 (1974); A. Bree and M. Edelson, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 500 (1977); H. Cailleau, A. Girard, F. Moussa and C. M. E. Zeyen, *Solid State Commun.* **29**, 259 (1979); M. Wada, A. Sawada and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 737 (1981).
- 13) N. M. Plakida, A. V. Belushkin, I. Natkaniec and T. Wasiutyński, *Phys. Status Solidi b* **118**, 129 (1983).
- 14) E. Burgos, H. Bonadeo and E. D'Alessio, *J. Chem. Phys.* **65**, 2460 (1976); I. Natkaniec, A. V. Belushkin and T. Wasiutyński, *Phys. Status Solidi b* **105**, 413 (1981); H. Takeuchi, S. Suzuki, A. J. Dianoux and G. Allen, *Chem. Phys.* **55**, 153 (1981); H. Bonadeo and E. Burgos, *Acta Crystallogr. Sect. A* **38**, 29 (1982); A. V. Belushkin, I. Natkaniec, J. Wasicki and T. Zaleski, *Phys. Status Solidi b* **123**, K115.
- 15) A. Bree and M. Edelson, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 319 (1978); H. Cailleau, F. Moussa and J. Mons, *Solid State Commun.* **31**, 521 (1979); Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1255 (1981).
- 16) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 407 (1986).
- 17) K. Saito, H. Chihara, T. Atake and Y. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 838 (1985).
- 18) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Thermochim. Acta* in press.
- 19) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.*, 521 (1984).
- 20) H. Cailleau, J. L. Baudour and C. M. E. Zeyen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 426 (1979).
- 21) J. L. Baudour, Y. Delugeard and H. Cailleau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 150 (1976).
- 22) M. L. Boriack and A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **18**, 6454 (1978).
- 23) K. Saito, T. Atake and H. Chihara, *J. Chem. Thermodyn.* in press.
- 24) D. M. Yost, D. W. Osborne and C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3492 (1941); S. Albert and J. A. Ripmeester, *J. Chem. Phys.* **57**, 5336 (1972); F. L. Givens and W. D. McCormick, *J. Chem. Phys.* **66**, 5829 (1977); I. S. Butler and M. L. Newbury, *Spectrochim. Acta* **36A**, 453 (1980).
- 25) D. F. Eggers, Jr., *J. Phys. Chem.* **79**, 2116 (1975); G. C. Straty and R. Tsumura, *J. Chem. Phys.* **64**, 859 (1976); T. Atake and H. Chihara, *Chem. Lett.*, 683 (1976); F. Pavese, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 369 (1978); F. L. Givens and W. D. McCormick, *J. Chem. Phys.* **67**, 1150 (1977); G. J. H. van Ness and A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1947 (1978); A. W. M. Braam and A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2688 (1980); J. P. Amoureux, M. Foulon, M. Muller and M. Bee, *Acta Crystallogr. Sect. B* **42**, 78 (1986).
- 26) A. G. Zhilich, V. P. Smirnov and V. A. Kurdyukov, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 13 (1985); S. L. Chaplot, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 2055 (1985); A. A. Korolev and V. P. Smirnov, *Phys. Status Solidi b* **129**, 41 (1985).