

## 4. 解 説

### 金属水素化物の応用物性

横浜国立大学工学部 山口 益 弘

"Applied Physical Properties of Metal Hydrides"

Masuhiko YAMAGUCHI

Faculty of Engineering, Yokohama National University,

156 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

To use metal hydrides for potential applications, we have reviewed their physical properties, such as the electronic structure, magnetic properties and the superconductivity.

The geometric model on the hydrogen site proposed by Westlake has been described.

#### 1. はじめに

水素貯蔵合金の実用化に向けての研究開発は今や成熟期に入っているといえよう。金属水素化物の分野では開発研究と基礎物性の研究とが互いに補い、刺激し合ってきた。すでに、本誌をはじめ<sup>1)</sup>多くの専門誌<sup>2)</sup>で応用面についての解説を取り挙げているので、本稿では物理的性質に焦点をあてて解説する。

合金（金属水素化合物も含む）が作る水素化物の最大水素吸収量や安定性はどのような要因で決定されるのであろうか。これまでに半経験的な方法が、Miedema<sup>3)</sup>らの逆安定の法則の他に幾つか提案されている。この中にwestlakeによる金属格子の空隙の大きさを判段基準とする幾何学的模型がある。極めて単純な方法であるが、第一近似としては有効であることを2節で述べる。

金属中に存在する水素の電子状態について、完全に水素原子は電子を放し、 $H^+$ 状態になるというプロトン・モデルと、逆に電子を余分に1個取り込み、 $H^-$ 状態になるというアニオン・モデルの両者が従来は考えられていた。水素吸収による電気抵抗・帯磁率・電子比熱の変化などが、その場に応じて都合のよい方のモデルによって説明されてきた。ところが、近年のSwitendickを開祖とする金属水素化物の電子構造の理論計算の結果によって、上記の2つのモデルはどちらも事実の一面だけを捕えていることに過ぎないことが判った。3節ではこの点を述べる。

金属・合金は水素を吸収すると、劇的に磁性を変えるものや、新たに超伝導性を示すものがある。金属水素化物は新材料になりえる可能性も秘めているといえよう。4・5節でこの分野の研究を紹介

介する。

## 2. Westlake モデル

金属格子中に水素が入ると、格子は膨張する。侵入水素原子1個当り、体積が  $2.9 \text{ \AA}^3$  程増加する  
 場合が多いことは良く知られている。

さて、水素原子は金属格子中の大きな空隙に安定して入るであろう。図1に多数の金属水素化物  
 について水素占有空隙のサイズを示してある。これを見ると水素は  $0.33 \sim 0.45 \text{ \AA}$  の半径をもつ空  
 隙に位置していることが判る。PdH<sub>0.6</sub> 中の t-位置では  $0.4 \text{ \AA}$  よりもかなり小さいが、O-位置で  
 $0.64 \text{ \AA}$  と非常に大きな値である。実際に PdH<sub>0.6</sub> 中では O-位置に水素が入って安定な水素化物  
 を作る。Westlake<sup>4)</sup> は、そこで「安定な水素化物では水素原子は  $0.4 \text{ \AA}$  以上の半径を有する空隙  
 に位置しなければならない」という要請を立てた。

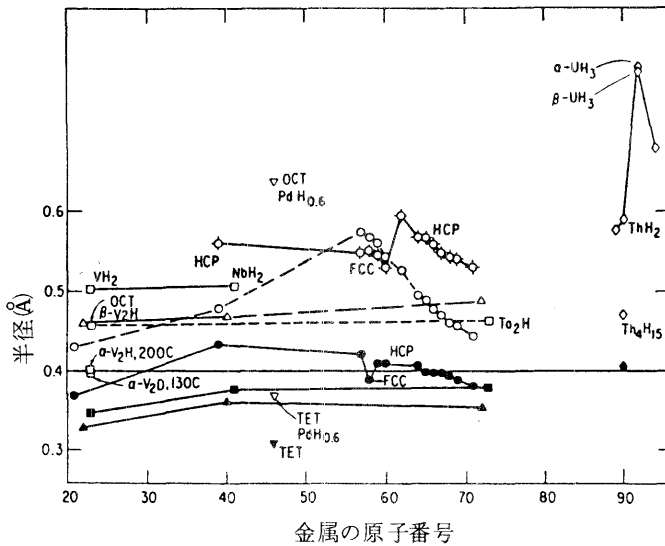


図1. 金属水素化物中の金属格子空隙の半径<sup>4)</sup>

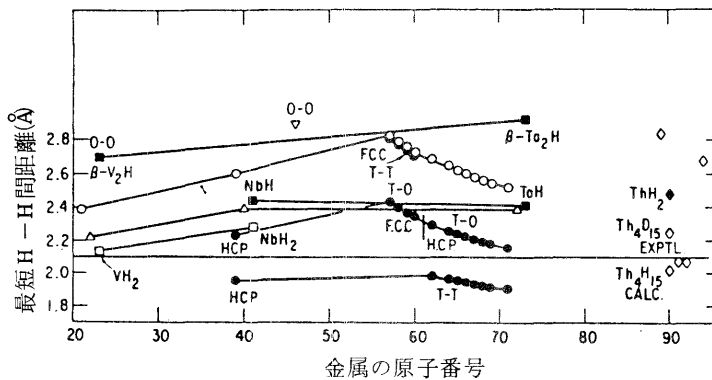


図2. 金属水素化物中のH-H間の距離<sup>4)</sup>

水素-水素原子はある程度の距離以内には近づけないという理論上の指摘がある。<sup>5)</sup> 事実、少数の例外はあるが、図2に示すように水素原子同士は2.1 Å以上離れている。Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub> 中では水素間距離は2.02 Å と算出されているが、中性子線回折による実測では2.25 Å と求められている。この場合、空隙の中心からややずれた位置に水素原子は居るのである。幾何学的要請の第2は、「水素原子は互いに2.1 Å以上離れなければならない」というものである。

ここでLaNi<sub>5</sub>水素化物に対する幾何学的考察の実例を紹介する。<sup>6)</sup> LaNi<sub>5</sub>D<sub>6.5</sub> は六方晶で空間群P6/mmmに属する。格子定数は $a = 5.399 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.290 \text{ \AA}$ である。La, Niの原子半径をそれぞれ1.877 Å, 1.246 Å として空隙サイズを計算する。この結晶には5種類の金属格子空隙があって、その半径は(a)3 f位置 (La<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>, 2個のLaと4個のNiで囲まれている空隙の意味) 0.313 Å, (b)4 h位置 (La<sub>4</sub>) 0.393 Å, (c)1 2 O位置 (LaNi<sub>3</sub>) 0.433 Å, (d)1 2 n位置 (LaNi<sub>3</sub>) 0.448 Å, (e)6 m位置 (LaNi<sub>3</sub>) 0.555 Å である。従って水素原子は最大径を有する6 m位置に最初入り易い。しかし、6 m-6 m位置間の距離は第1, 第2, 第3近接でそれぞれ1.146 Å, 1.985 Å, 2.292 Å であるので、6個の6 m位置の内、2.1 Å以上離れている2ヶ所だけが水素原子によって占められる。次に、1 2 n位置が候補となるが、前と同様の考察によって3個の水素しか入り得ない。さらに、1.5個の水素が1 2 O位置に入る。まとめると6 m位置に2個, 1 2 n位置に3個, 1 2 O位置に1.5個で、計6.5個である。中性子線回折の結果<sup>7)</sup> によれば6 m位置に1.91個, 1 2 n + 3 f位置に2.78個, 1 2 O位置に1.29個, 4 h位置に0.52個である。予想値と実測値に多少の違いはあるが、原子の化学的性質を一切考慮に入れていない幾何学的方法でこれだけの一致をみたのは驚くべきことである。幾何学的考察は複雑な結晶構造を有する金属間化合物(例えばGd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>型は単位胞に54個の原子を持つ)において、水素占有位置を推定する場合に有効であろう。

### 3. 金属水素化物の電子構造

結晶中で電子は一連のエネルギーを有しており、エネルギー・バンド(帯)というものを構成している。金属Pdのバンド構造を図3(a)に示す。<sup>8)</sup> 横軸は電子のエネルギー、縦軸は状態密度(単位格子, 単位エネルギー当りの収容電子数)である。エネルギーの低い方から電子は順に詰まっていく。全電子を収容したときの電子エネルギーの最大値がフェルミ準位( $E_F$ )である。 $E_F$ 以上のエネルギーを持つ電子は存在しない。Pd金属では $E_F$ はdバンド(主にd状態により構成されているのでこのように呼ぶ)の頂上近くのピークに位置している。帯磁率は $E_F$ 位置の状態密度にほぼ比例しているので、Pd金属の帯磁率は大きい。

一方、PdHでは(図3(b)),  $E_F$ はdバンドの頂上よりもエネルギーの高い方に位置し、小さな状態密度を与えている。特徴的なことは、 $E_F$ よりもはるかに下に新たなバンドが出現していることである。これはPd原子の4d状態とH原子の1s状態から形成される結合バンドであり、ここ

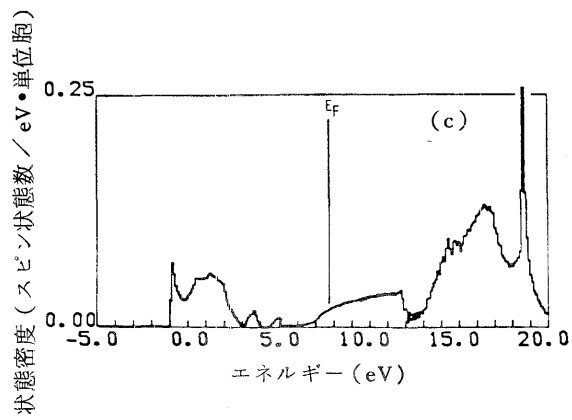
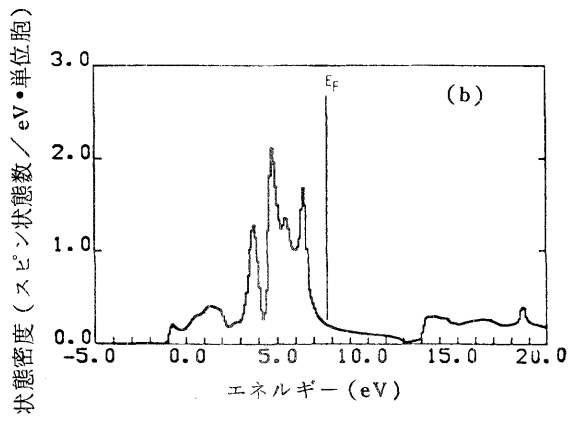
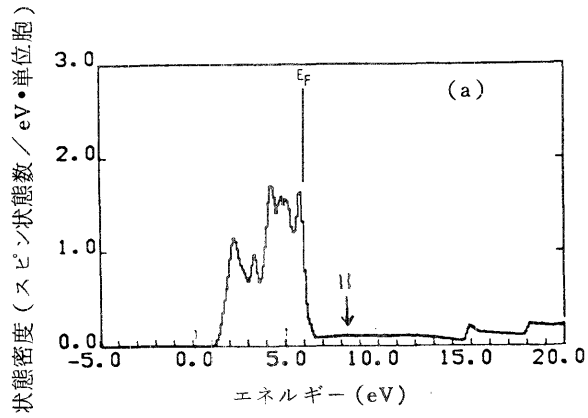


図3. (a) Pdの状態密度, (b) PdHの状態密度  
(c) PdHの水素原子位置でのS状態の状態密度<sup>8)</sup>

には2個の電子を收容することができる。ところがPd金属の $E_F$ があったピークまでの全電子收容数はPdHでも10個であってほとんど変化がない。Hが持ち込んだ電子1個分はピークより上の部分を占めることになり、結局 $E_F$ は状態密度の小さい所に落ちる。このことが、元のPd金属のバンドの形を変えずに水素からの電子1個を付け加えるというプロトン・モデル（このモデルによれば $E_F$ は図3(a)の11位置に来る）がいかに成り立っているように見せている。PdH<sub>0.6</sub>の小さい帯磁率は一見プロトン・モデルでも説明がつくのである。しかし、実際には結合バンドの形成により水素の周囲にも電子は存在している（図3(c)）。つまり、単純なプロトン・モデルとかアニオン・モデルとかいうのは意味がないといえよう。

希土類金属Ceは水素吸収により電気抵抗が高くなり、CeH<sub>2.8</sub>以上では半導体になる。また、これにつれて磁気転移点も低下していく。つまり、水素化によって伝導電子の濃度が減少することを示している。図4(a), (b)に、Fujimori<sup>9)</sup>によるCeH<sub>2</sub>, CeH<sub>3</sub>のバンド構造の計算結果を示す。CeH<sub>2</sub>では2本のピークを持つ価電子バンドが低エネルギー側に出現している。これもCe 5d状態とHの1s状態により形成されているものであり、（実際にはHの1s状態の寄与が大半である）4個の電子を收容できる。CaとH<sub>2</sub>の外殻電子(5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>) + (1s<sup>1</sup>) × 2のうち4個はこのバンドに収まり、残りの一個が伝導バンドに入る。したがって電気伝導はまだ金属的である。

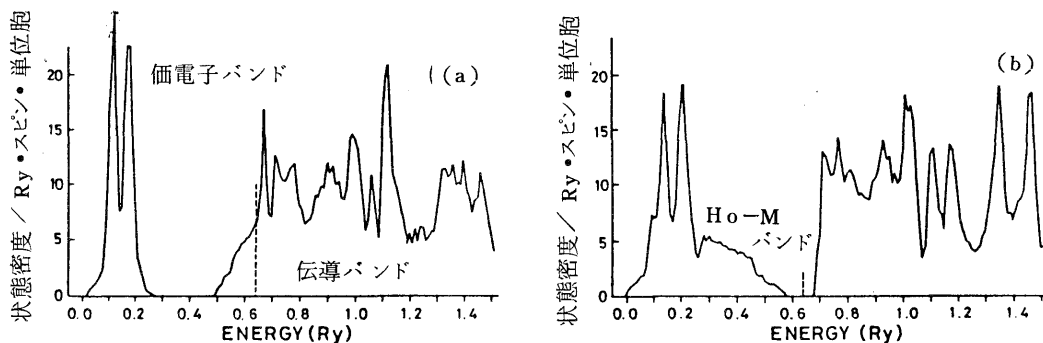


図4. CeH<sub>2</sub> (a)とCeH<sub>3</sub> (b)の状態密度<sup>9)</sup>

一方、CeH<sub>3</sub>では図4(b)のように第2の新しいバンド(H o-Mバンドと呼ぶ)が形成される。この中には2個の電子が收容できるので、先きほどの伝導バンドにあった電子1個と今度の水素の1s電子1個とが入る。結局、伝導バンドは空になり、 $E_F$ はエネルギー・ギャップの中間付近に位置する。電気伝導は半導性を呈することになる。これでCeの水素吸収による電気抵抗の変化が説明できた。他の金属Y<sup>10)</sup>, Sc<sup>10)</sup>, Ti<sup>11)</sup>, Ni<sup>12)</sup>などの水素化物のバンド構造も計算されている。

FeTi などの金属間化合物を母体にした水素化物のバンド構造の計算も最近実行され始めた。図 5 に、FeTi の 2 種の水素化物 FeTiH ( $\beta$  相) と FeTiH<sub>2</sub> ( $\gamma$  相) のバンド構造を示す。<sup>13)</sup> これらの場合も、 $E_F$  よりもはるか下方に新たな金属-水素結合バンドが形成されていることが分る。ここで、FeTiH<sub>2</sub> の結合バンドは FeTiH よりも 2 倍程電子収容能力が大きい。また、元の FeTi に比して、両水素化物では  $E_F$  位置での状態密度が 2 倍だけ大きくなっているが、このことは低温電子比熱の測定結果 (水素化物の方が比熱が大きい) とも合っている。なお、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>RuH<sub>6</sub> などのバンド構造の計算結果も発表されている。<sup>14)</sup>

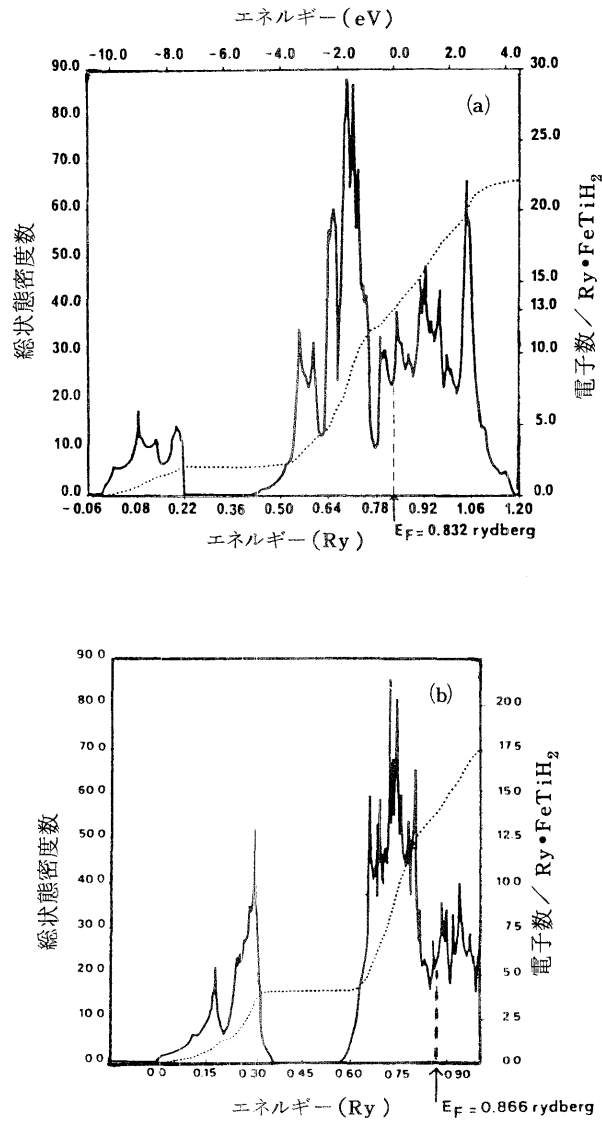


図 5. FeTiH(a), FeTiH<sub>2</sub> (b) の状態密度 <sup>13)</sup>

#### 4. 合金水素化物の磁性

合金は多量の水素吸蔵によって著しく膨張するため粉末化してしまう。このため分光学的測定は困難であり、また電気抵抗の測定データにも信頼できるものは数少ない。合金水素化物の物性を研究する手段として、この意味で、比熱・帯磁率・磁化・メスハウアー効果、NMRなど粉末試料でも実行できるものゝ方が有利である。水素吸蔵合金は遷移元素、希土類元素など磁性元素を含むものが大半なので、磁氣的性質を通して物性を調べることは特に有効といえる。<sup>15)</sup>

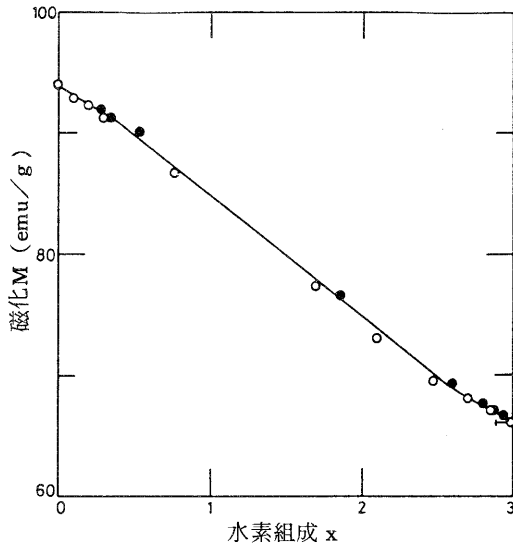


図6.  $\text{SmCo}_5\text{H}_x$  の磁化 (25°C) <sup>16)</sup>

$\text{SmCo}_5$ は強力な永久磁石材料として知られ、現に実用に供されている。この材料は $\text{SmCo}_5\text{H}_3$ の組成まで水素を吸収し、これに伴ない図6のように磁化が減少する。<sup>16)</sup>  $\text{SmCo}_5$ 中ではSmもCoも磁気モーメントを担っているが、Smの4f電子群は内殻にあって水素との結合には全く関与しない。Smの磁気モーメントは水素化によって変わらないから、 $\text{SmCo}_5\text{H}_3$ ではCoの磁気モーメントが小さくなったのである。水素吸収による金属・合金の諸物性の変化のなかでも磁性が最も劇的な変化を示すといえよう。これまでにFe, Co, Ni, Mnを含む金属間化合物の磁性に対する水素吸収の効果が調べられてきた。<sup>17,18)</sup> その結果は、以下に述べるように、種々様々である。

##### (i) $\text{LaNi}_5$ の水素化物

$\text{LaNi}_5$ ならびに $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ は常磁性体(外部からかけた磁界の方向にわずかに磁化Mが生ずる)である。帯磁率( $M/H$ )は $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ の方が小さい。これは水素化によってフェルミ準位における状態密度が小さくなることによると解釈されている。

ところが、水素吸収・放出サイクルを多数回繰り返すと、 $\text{LaNi}_5$ 粉末の帯磁率は著しく増大する。<sup>19)</sup> これは吸収・放出反応の反復により $\text{LaNi}_5$ の一部が分解し、Niの微粒子が析出して超常磁性(強磁性微粒子による常磁性)を呈するためである。同様な多数回吸放出サイクルによる帯磁率の増加

は  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\gamma$  相  $\text{LaCo}_5$  でも認められている。

## (2) Fe 系化合物

Fe 系化合物の一般的特徴は水素化によって Fe の磁気モーメント  $\mu_{\text{Fe}}$  が増大することである。強磁性体（外部磁界をかけなくとも自分自身で磁化している物質）の  $\text{ScFe}_2$  は水素吸収によって、同じく強磁性体の  $\text{ScFe}_2\text{H}_2$  を形成する。この際、 $\mu_{\text{Fe}}$  は  $1.4 \mu_{\text{B}}$  から  $2.2 \mu_{\text{B}}$  にまで増える。ここで、後者の値は金属鉄の場合と同じである。（なお、Fe から  $\text{FeH}_{0.6}$  への水素化では  $\mu_{\text{Fe}}$  の変化はない。）その他、 $\text{CeFe}_2$ ,  $\text{YFe}_2$ ,  $\text{Y}_6\text{Fe}_{23}$  などでも  $\mu_{\text{Fe}}$  は増大する。さらに、 $\text{Hf}_2\text{Fe}$  や  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$  は常磁性体であったものが強磁性体へと変化する。Wallace<sup>20)</sup> は  $\mu_{\text{Fe}}$  の増大の原因として、電子が 3d バンドから水素-金属結合バンドへ移動するためであるという説明をしている。

## (3) Mn 系化合物

水素化による Mn 系化合物の磁性の変化は千差万別である。 $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  と  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$  は見かけ上正反対の変化を示す。水素吸収により、 $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  は強磁性体から常磁性体へ、 $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$  は常磁性体から強磁性体へと変る。<sup>21)</sup> +3 価の Y と +4 価の Th の違いだけで、傾向が全く逆になるというのは興味深い。最近の詳しい研究により、 $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  はフェリ磁性体（異なる大きさの Mn モーメントが反平行に並び、差し引き強磁性体と同じように自発磁気モーメントを持つ）であり、これが水素化物  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}\text{H}_{25}$  では反強磁性体（同じ大きさの磁気モーメントが反平行に並び、正味の磁気モーメントを持たない。外部磁界に対しては一見常磁性体のようにふるまう）になることが判明しているが、现阶段では磁性変化の原因は明確にされていない。

$\text{YMn}_2$  は水素化の程度によって磁性が複雑に変化する。 $\text{YMn}_2$  は常磁性体であるが、水素化と共に強磁性体となり、さらに水素化すると常磁性体に戻る。<sup>17)</sup> Mn 系水素化物のこのような複雑な磁性は交換相互作用 J（Mn の磁気モーメントの向きを揃えようとする作用）の距離依存性に基づいて説明されている。つまり、Mn-Mn 間の J はその間の距離によって振動的に変化し、場合によっては負の値を取るときもある。（負の J は Mn モーメントを反平行に揃える。）水素吸収による格子の膨張が J を変化させると考えるのである。

一方、 $\text{ZrMn}_2$  では吸収水素濃度の小さい範囲で著しい磁性の変化が観測されている。<sup>22)</sup>

## (4) Co 系化合物

Co 系化合物では一般に Co の磁気モーメント  $\mu_{\text{Co}}$  は水素吸収により低下する（表 1）。Buschow<sup>23)</sup> によれば、水素吸収により交換相互作用 J が弱くなるために  $\mu_{\text{Co}}$  が小さくなるという説明を与えている。 $\mu_{\text{Co}}$  を決めている上向きスピンのサブバンドと下向きスピンのサブバンドの相対的分離が J の低下によって小さくなるためというわけである。

ところが事態はそれ程単純ではなさそうである。 $\text{YCo}_3$  や  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  では同一水素化物相（ $\beta$  相）内でもわずかな水素組成の変化で  $\mu_{\text{Co}}$  は急変する（図 7）。 $\text{YCo}_3\text{H}$  では  $\mu_{\text{Co}} \doteq 0$  であるのに対して、それよりも水素吸収量の多い  $\text{YCo}_3\text{H}_2$  では  $\mu_{\text{Co}} = 0.68 \mu_{\text{B}}$  である。<sup>24)</sup> 水素吸収により J



表 1. Co系合金水素化物中のCo磁気モーメント

系	水素組成(x)	Co 磁気モーメント ( $\mu_B$ )
LaCo <sub>3</sub> Hx	0	1.5
	3.3	1.1
	4.3	0.3
La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> Hx	0	1.0
	5	0.6
YCo <sub>3</sub> Hx	0	1.55
	0.4	1.44
	2.8	1.25
GdCo <sub>3</sub> Hx	0	1.74
	0.4	1.69
	2.8	1.49

が低下して行くという考えだけでは説明がつかないことは明らかである。YCo<sub>3</sub>Hx系の $\mu_{Co}$ の変化はフェルミ準位での状態密度が水素吸収につれて増加することも考慮に入れなければならない。YCo<sub>3</sub>Hx系は典型的な遍歴電子型強磁性体(3dバンドの電子自体が交換相互作用と磁気モーメントを担い、上向きスピン・サブバンドと下向きスピン・サブバンドの分離で磁気モーメントの値が決まる)であり、Stonerによれば強磁性発現の条件は $J \cdot N(E_F) \geq 1$ である。ここで $J$ 、 $N(E_F)$ はそれぞれ交換相互作用とフェルミ準位での状態密度である。

YCo<sub>3</sub>Hでは、多少 $N(E_F)$ は増えるものの $J$ の低下によって強磁性は消失し、 $\mu_{Co} = 0$ となり、YCo<sub>3</sub>H<sub>2</sub>では一段と $N(E_F)$ が増えることによって再びStoner条件を満たし強磁性体( $\mu_{Co} = 0.68 \mu_B$ )となるものと考えられる。<sup>25)</sup>最近、Inoue<sup>26)</sup>らによりYCo<sub>3</sub>のバンド構造計算がなされ、得られた状態密度曲線は、dバンド内の電子数が減ることにつれて $E_F$ 位置での状態密度が増加することを示し、この考え方とは矛盾していない。

現時点では合金水素化物の磁性はFe系、Mn系、Co系とそれぞれの場合に応じて解釈されており、統一的な理解はなされていないと言えよう。

## 5. 金属水素化物の超伝導性

元々超伝導性を有する金属は水素吸収により多くの場合キュリー点 $T_c$ (温度を0度Kから上げるとき、超伝導状態が壊れる温度。 $T_c$ が高いほど望ましい材料)の低下を招く。ところがPdは非超伝導体であったものが、 $x = 0.75$ (PdHx)以上に水素化すると超伝導体になり、大いに興

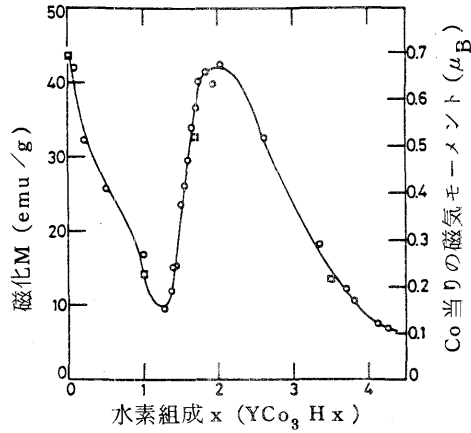


図7.  $YCo_3H_x$ 系の磁気モーメント<sup>24)</sup>

味を集めた。<sup>27)</sup> この際、重水素化物  $PdD_x$  の方が水素化物  $PdH_x$  よりも  $T_c$  が高い逆同位元素効果を示している。(通常は、Hg 金属の場合のように重い同位元素の方が低い  $T_c$  を持つ。)

$PdD_{0.98}$  の  $T_c$  は 11 K,  $PdH_{0.98}$  の  $T_c$  は 8 K である。水素吸収量が増えるにつれて、 $T_c$  が高くなる傾向がある。また Pd を合金化することによっても  $T_c$  を高くすることができる。Strizker は図8に示すように、 $Pd_{0.55}Cu_{0.45}$  なる組成の合金の水素化物 ( $H/M=0.7$ ) で  $T_c=16.6$  K という非常に高い材料を生み出した。<sup>28)</sup> この際、水素は加速イオンの状態で合金膜に注入するという方法を採用している。今の所、これ以上の高い  $T_c$  を持った合金水素化物超伝導体は見い出されていないが、今後の探索に期待したい。詳細は省略するが、Pd 水素化物の超導性発現には電子-フォノン結合のうち水素の光学振動による部分の寄与が関与している。これは従来の超導性の発現機構とはやや異なることが注目される。

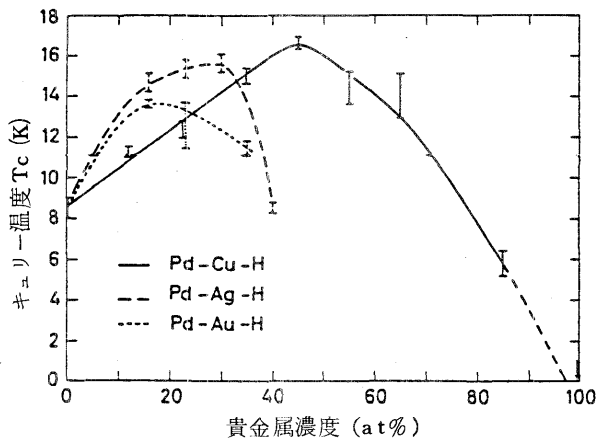


図8. Pd-(Cu, Ag, Au)-H系の超伝導キュリー温度<sup>28)</sup>

おわりに

本稿で述べたように金属は水素を吸収することによって電子の性質つまり、バンド構造・電気伝導性・磁性・超電導性を大きく変える。金属からみて水素は最も簡単な不純物元素であり、しかも多量に取り込むことができる。それによって各種の物性が修整されたり、新しい特性が出現したりすることを本稿では解説した。

### 参 考 文 献

- 1) 佐々木靖男, 水素エネルギーシステム, 10(1985)4.
- 2) 例えば大角靖男, ソーダと塩素, 36(1985)49, 107, 141 ; 37(1986)133.
- 3) H.H.Van Mal, K.H.J. Buschow and A.R.Miedema, J. Less-Common Met., 35(1974)65.
- 4) D.G.Westlake, J. Less-Common Met., 90(1983)251.
- 5) A.C.Switendick., Z. Phys. Chem. N. F., 117(1979)89.
- 6) D.G.Westlake, J. Less-Common Met., 91(1983)275.
- 7) A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J.C. Achard, P. Germi and F. Tasset, J. Less-Common Met., 74(1980)1.
- 8) A.C.Switendick, Hydrogen in Metals ed. G.Alefeld and J.Völkl, (Springer-Verlag, Berlin 1978) Vol. 1, P.101.
- 9) A. Fujimori, F.Minami and N.Tsuda, Phys. Rev., B 22(1980)3573.
- 10) D.J. Peterman, B.N.Harmon, J.Marchiando and J.H.Weaver, Phys. Rev., B 19(1979)4867.
- 11) A. Fujimori and N. Tsuda, Solid State Commun., 41(1982)491.
- 12) A.C.Switendick, Bericht. Bunsen-Gesell. 76(1972)535.
- 13) M.Gupta, J. Less-Common Met., 88(1982)221.
- 14) M.Gupta, J. Less-Common Met., 103(1984)325, 389.
- 15) 山口益弘・太田時男, 応用物理 54(1985)448.
- 16) M.Yamaguchi, T.Ohta and Y.Osumi, J. Mag. Mater., 35(1983)114.
- 17) K.H.J. Buschow and R.C. Sherwood, J. Appl. Phys., 49(1978)1480.
- 18) W.E.Wallace, S.K.Malik, T. Takeshita, S.G. Sanker and D.M.Gualtieri,

- J. Appl. Phys., 49(1978)1486.
- 19) H.C. Siegmann L. Schlapbach, and C.R. Brundie, Phys. Rev. Lett., 40(1978)72.
  - 20) W.E. Wallace, J. Less-Common Met., 88(1982)141.
  - 21) S.K. Malik, T. Takeshita and W.E. Wallace, Solid State Commun., 23(1977)599.
  - 22) 藤井博信・岡本哲彦, 日本物理学会誌 39(1984)657.
  - 23) K.H.J. Buschow, P.C.P. Bouten and A.R. Miedema, Rep. Prog. Phys., 45(1982)937.
  - 24) M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta, T. Katayama and T. Goto, J. Less-Common Met., 106(1985)165.
  - 25) M. Yamaguchi, T. Ohta, T. Goto, T. Sakakibara and T. Katayama, J. Less-Common Met. (投稿中)
  - 26) J. Inoue and M. Shimizu, J. Phys. F 15(1985)1511.
  - 27) B. Strizker and W. Buckel, Z. Physik, 257(1972)1.
  - 28) B. Strizker, Z. Physik, 268(1974)261.