

反強磁性混晶 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性

浜崎 達一 坂本 進洋* 阿久根 忠博*
竹田 和義** 久保 英範***

(1994年9月17日受理)

1. 序

1.1 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ およびその混晶の結晶構造と磁性

遷移金属二塩化物二水塩 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶系はいずれも同じ単斜晶系である。空間群は $C2/m$, 格子定数もほぼ等しい⁽¹⁾⁽²⁾。4つの塩素イオンと2つの水分子が8体面をつくり, その中心に金属イオンが位置している。金属イオンと4つの塩素イオンが一つの面をつくり, この面の上下に対称的に水分子が配置している。この面は c 軸方向に延びて $\cdots\text{MCl}_2\text{-MCl}_2\cdots$ 型のチェーンをつくっている。チェーン間は水素結合で結び付いている。

いずれの化合物も反強磁性体で, ネール温度はそれぞれ 6.7 K, 22.3 K, 17.2 K である⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。チェーン内の相互作用が, Fe, Co 塩では強磁性的, Mn 塩が反強磁性的であるが, チェーン間の相互作用はいずれも反強磁性的である。

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のうち2種を混合すると全領域で固溶し, 混晶は様々な新しい磁気秩序状態を呈することが報告されている。 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系は勝又らにより調べられ, ある定まった x の範囲で $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン容易軸 (b 軸) ともまた $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン容易軸 (ac 面内で c 軸から約 32° 傾いた軸) と異なる中間の方向を全スピンの向きというオブリーク反強磁性相が見付けられた⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系と $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系は DeFotis らによって研究された。 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ は, 温度を下げていくと, まず反強磁性相への転移が起こる。次に反強磁性相からスピンの向きがランダムになるスピングラス相へ転移 (リエントラントスピングラス転移) することが報告されている。このリエントラントスピングラス転移はある特定の x の範囲で起こるのではなくすべての x の範囲に渡って起こる。 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系⁽¹²⁾ ではリエントラントスピングラス相や混合相が生じ, 複雑な相図になる。オブリーク反強磁性相は異方性の競合により, リエントラントスピングラス相は交換相互作用の競合により生じるとされている。

1.2 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は, 前述の $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同じ化学式を持ち, 結晶系は Mn, Fe, Co 塩と同じ単斜晶系に属する。しかし, 格子定数, 原子の配列の仕方が異なる⁽¹³⁾。室温では $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は空間群 $I2/m$ あるいは $C2/m$ で表される。4つの塩素イオンと2つの水分子が8面体を形成し, その中心に Ni イオンが位置するのは

*工学部電気工学科 **九州大学工学部応用理学 ***福岡工業大学電子工学科

Mn, Fe, Co 塩と同じであるが, $-\text{NiCl}_2-$ のチェーンは b 軸方向に伸び, 4 つの塩素イオンと Ni イオンが作る面は, 隣あった面と互いに $167^\circ 94'$ の角度をなして傾いている。空間群 $I2/m$ で表されるときは, 格子定数は $a_1=6.9093$, $b_1=6.8858$, $c_1=8.8298$, $\beta=92.246^\circ$ となる。C2/m で表すと $I2/m$ との間に $\mathbf{a}=\mathbf{a}_1+c_1$, $\mathbf{b}=\mathbf{b}_1$, $\mathbf{c}=\mathbf{a}_1$ なる関係があり, $a=11.432$, $b=6.8858$, $c=6.9093$, $\beta=129.44^\circ$ となる。温度を下げていくと 220 K で構造相転移を起こし⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾, 空間群は C2/c となり, c 軸方向の周期が倍になる⁽¹⁷⁾。

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の格子定数を空間群 C2/m の場合について表 1 にまとめておく。原子配列を図 1 に示す。Ni 塩と Mn, Fe, Co 塩

表 1 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の格子定数

	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(1)}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(1)}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(2)}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(13)}$
a (Å)	7.409	7.355	7.256	11.432
b (Å)	8.800	8.548	8.575	6.8858
c (Å)	3.691	3.637	3.554	6.9093
β (°)	98.67	98.18	97.55	129.44

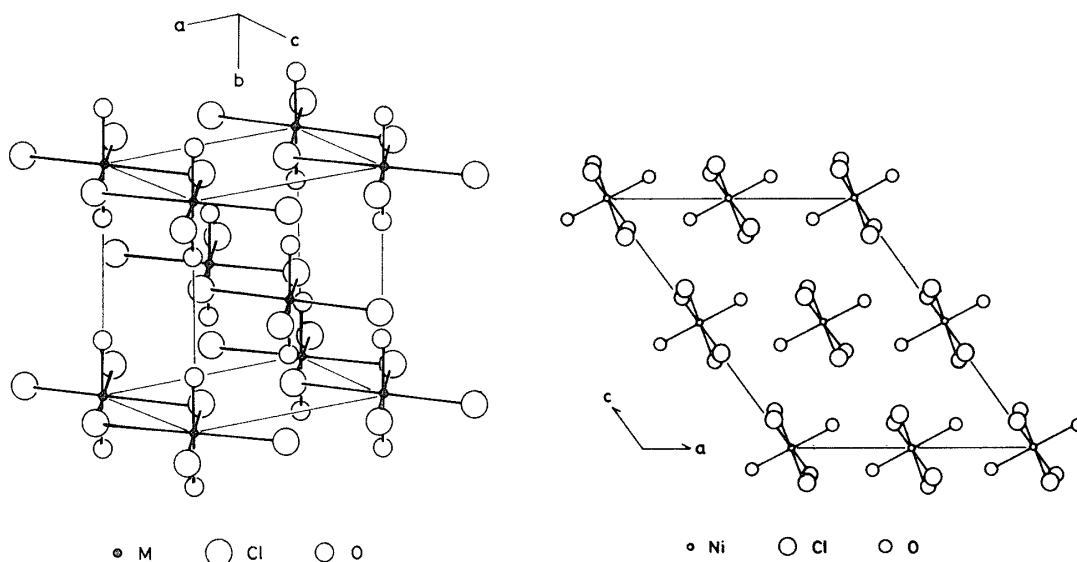


図 1 (a) $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) の結晶構造。 $-\text{MCl}_2-$ のチェーンは c 軸方向に伸びている。(b) $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造。ac 面に投影した図。 $-\text{NiCl}_2-$ のチェーンは紙面に垂直方向に伸びている。

の結晶構造は 4 つの塩素と 2 つの水分子がつくる 8 面体が基本となることは同じであるが, 配列の仕方が異なる。

1.3 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気構造

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 7.2 K で反強磁性相に転移し, さらに 6.3 K でスピンの向きが変わり, 異なった反強磁性配列をとる⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾。7.2 K と 6.3 K の間の相の磁気構造は良く分かっていない。6.3 K 以下では, チェーン方向 (b 軸) および a 軸方向には強磁性的に整列しており, ab 面間ではスピンの向きが反平行になっている。前述したように $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はチェーン方向 (c 軸) には強磁性的に整列, 最近接チェーン間は反平行に整列している。Ni 塩と Co 塩では, いずれもチェーン方向の相互作用が強磁性的である。最近接チェーン間は Co 塩が反強磁性的であるのに対し, Ni 塩は強磁性的である。これらの磁気構造を図 2 に示す。

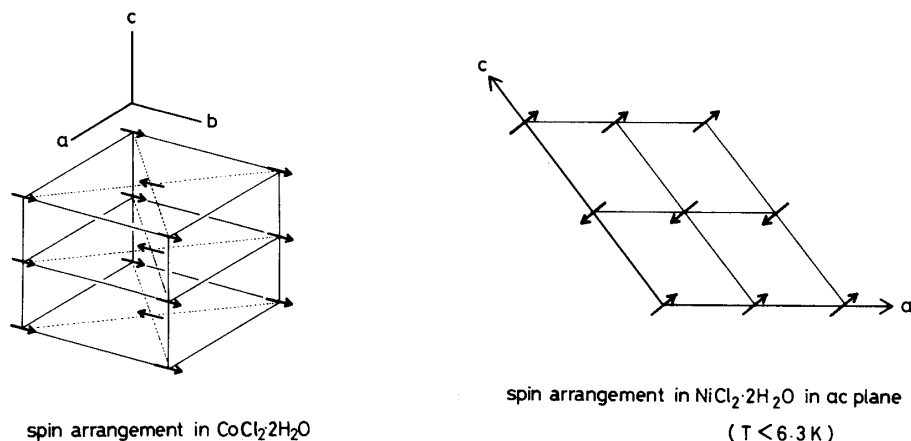


図 2 (a) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造。 (b) 6.3K以下での $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のスピン構造。

1.4 本研究の目的

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とは結晶的にも磁気的にも異なる構造をもつ。4つの塩素と2つの水分子がつくる8面体が結晶の基本的な構造になっているという点では似通っている。しかし、結晶配列や磁気的相互作用は異なるので、これらを混合した系では相互作用が複雑に入り交じることが期待でき、その結果としてどのような磁気秩序状態を生じるのか興味もたれる。本論文では $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ との混晶を作成し、SQUIDで測定した磁化をもとにして磁性を論じる。

2. 実験

2.1 試料の作成

試料は市販されている一級試薬 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の適量を蒸留水に溶かし、約80°Cに保った定温乾燥器の中に置き、水をゆっくり蒸発させて作った。試料の濃度の均一化を図るために、仕込み総量の約半量が析出したのを見計らって試料を取り出した。Co rich 側では大きな単結晶が得られるが、Ni 濃度が増すにつれてできる結晶の大きさは小さくなった。Ni rich 側では小さな針状結晶しか得られなかった。80°Cの水溶液からは2水の $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ しか析出しないが、温度が58°Cから49°Cの間では4水の $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が、温度が49°C以下になると6水の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が析出してくる⁽¹⁶⁾。4水は析出する温度範囲が狭いこともあって析出しにくい、6水の析出は数分で起こるので、水溶液の中から直接試料を取り出すようなときは注意が必要である。われわれは水溶液から直接試料を取り出したときは、80°Cでしばらく乾燥させたのち室温にもってきた。しかしそれでもわずかな6水の混入は避けられなかった。

作成した試料中の Ni 濃度は ICP を使って求めた。仕込んだ Ni と析出した Ni 濃度の関係を図3に示す。Co rich 側では析出した試料の Ni 濃度は仕込み量よりも少なく、 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ には Ni は混入しにくいと

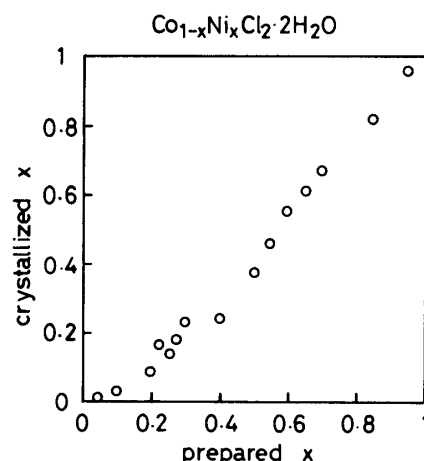


図 3 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混晶の Ni 濃度の仕込量と析出量の関係。

思われる。Ni 濃度が増えると析出試料の Ni 濃度と仕込み濃度はほぼ等しくなってくる。

2.2 X線解析

CoCl₂・2H₂O と NiCl₂・2H₂O は結晶系は同じとはいえ格子定数、原子配列が異なるので、混晶がうまくできているか確認するために試料を粉末にして X 線回折パターンをとった。図 4 に回折パターンを示す。Co_{0.76}Ni_{0.24}Cl₂・2H₂O の回折パターンは pure CoCl₂・2H₂O と同じパターンになっている。いくつかの指数付けできないピークも見られるが、図の最上部に示した 6 水塩 CoCl₂・6H₂O の回折パターンと重ねてみると、ピーク的位置が一致することから、試料に 6 水が多少含まれているために生じたピークと考えられる。図の最下部に示した pure NiCl₂・2H₂O のパターンと比較してみれば分かるように、指数付けできないピークは固溶できずに析出した NiCl₂・2H₂O によって生じたピークではない。混晶の Ni 濃度が 0.24 よりも濃いと X 線パターンは pure NiCl₂・2H₂O のパターンと同一になり、構造が変化する。Ni 濃度が 0.24 近傍で結晶構造が変わるが、CoCl₂・2H₂O と NiCl₂・2H₂O の回折パターンが同時に観測されることはないことから、CoCl₂・2H₂O と NiCl₂・2H₂O は全領域に渡って固溶していることが確認された。

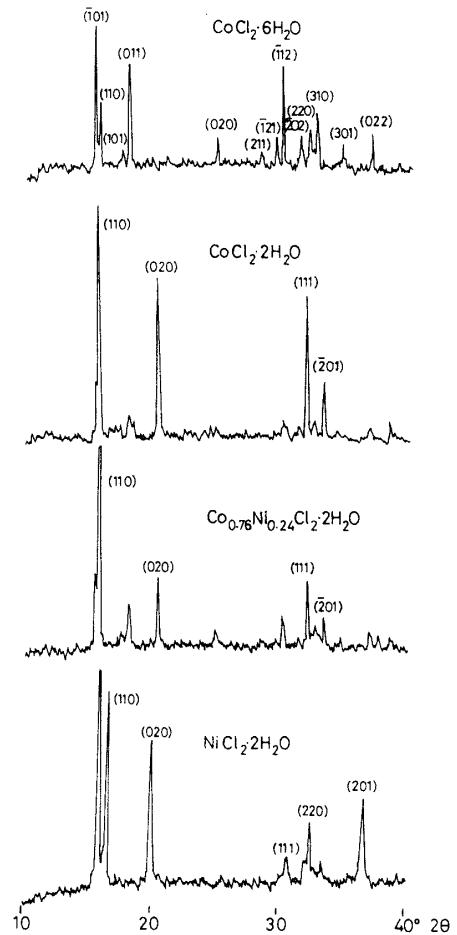


図 4 X線回折パターン（粉末試料）。

2.3 磁化の測定

混晶の磁化は SQUID 磁束計を使って 2 K から 100 K までの温度範囲で測定した。測定は 10 G という弱い磁場を印加して行った。試料を 2 K まで冷やした後、20 K までは 0.5 K きざみで温度をあげ、温度が一定になるのを見計らって磁化を測定した。20 K 以上では 3 K きざみで磁化を測定した。Co rich 側では比較的大きな単結晶が得られるので、磁化は単結晶を使って測った。単結晶は c 軸方向に長く伸びた柱状をしているために、主として c 軸方向の磁化を測定した。Ni 濃度が増してくると微結晶しか得られなくなるので、粉末にして磁化を測定した。以下、測定した磁化を印加した磁場で割った帯磁率 χ の結果を示す。

2.4 測定結果

図 5 に Co_{1-x}Ni_xCl₂・2H₂O の帯磁率の温度変化を示す。見やすいように温度範囲は 30 K まで、おのこの Ni 濃度の帯磁率は図中に示す値を加えてずらして描かれている。x = 0.24 以下の試料は単結晶を用いて測定し、c 軸方向の帯磁率を求めた。x = 0.31 以上の試料は粉末にして測定した。いくつかの試料で 3 K 付近に盛り上がりが見られるが、6 水塩の転移温度にほぼ一致することから、X 線解析でも見られる 6 水塩の混入によるものと思われる。x = 0.09 以下の試料では pure CoCl₂・2H₂O の転移温度に一致する約 17.5 K に小さ

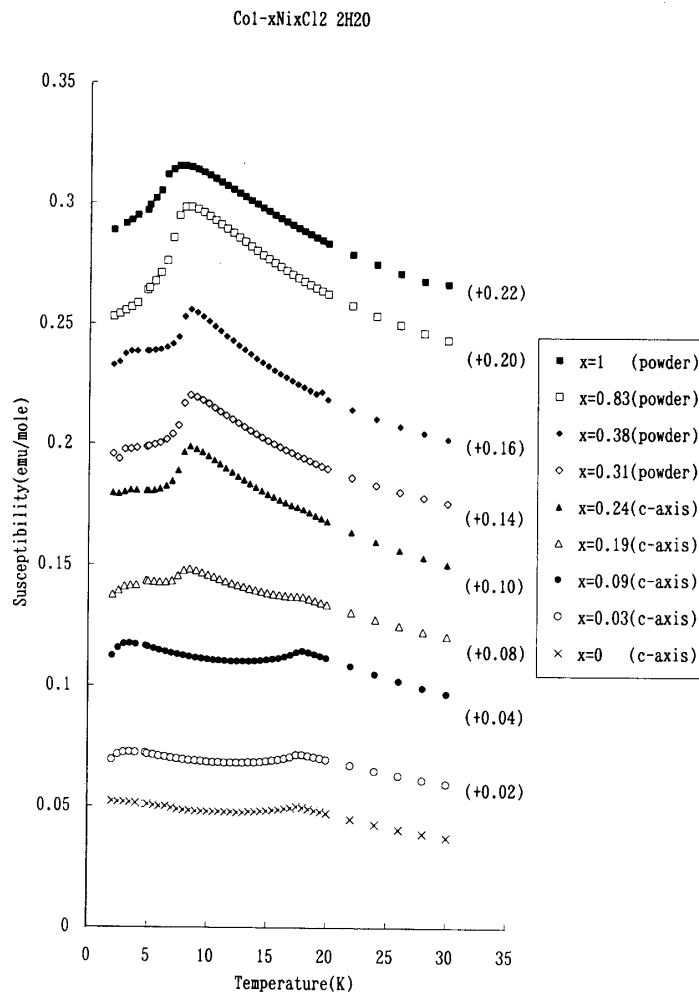


図5 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混晶の帯磁率の温度変化。見やすくするためにおののおの帯磁率に図中の括弧で示した値を加えている。

な帯磁率のピークが見られ、反強磁性相への転移が起こっている。 $x=0.19$ の試料になると約8.5Kに帯磁率のピークが現れる。17.5Kのピークも残っている。 $x=0.24$ になると17.5Kのピークはほとんどなくなり、8.5Kのピークが大きくはっきりしてくる。 $x=0.31$ 以上のNi濃度では8.5Kのピークしか見られない。

これらの反強磁性相への転移温度（ネール温度）のNi濃度依存をグラフにしたものが図6である。 $x=0.19$ 以下ではネール温度はほぼ一定の約8.5K、 $x=0.24$ 以上のNi濃度ではほぼ一定の約18Kになっている。図中の△印は、丸印で示したものに比べ帯磁率が小さなピークをつくる場所の温度をプロットしたものである。 $x=0.19$ から0.24にかけて帯磁率に2つのピークがみられる。これは試料のNi濃度がわずかながらばらついている（ x の値にして0.02から0.03）ことによるものと思われる。したがってNi濃度が20%位を境にしてネール温度が急激に変わると考えられる。

次に帯磁率 χ の逆数を求め、温度変化を見たのが図7である。60Kを越えた温度範囲ではいずれもほぼ直線にのっており、Curie-Weiss則

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

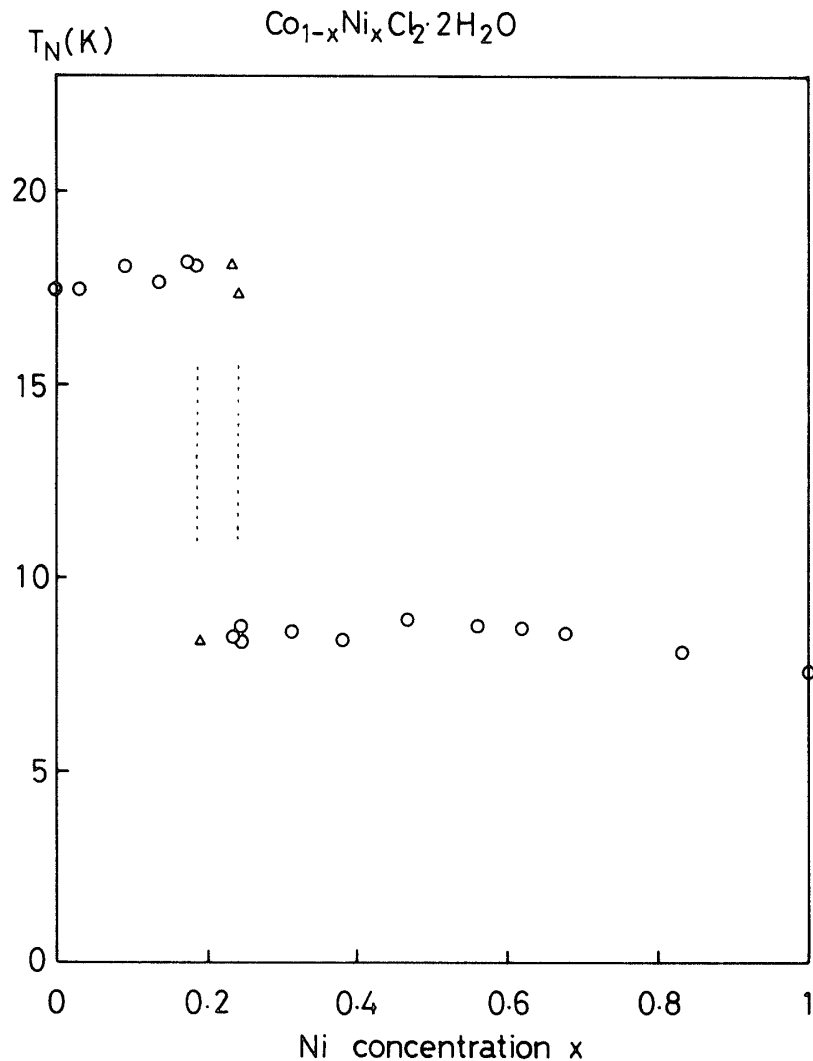


図6 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のネール温度の Ni 濃度依存。図中点線で示した領域は帯磁率のピークが2つ見られる Ni 濃度の範囲である。

を満たす。ここで C は Curie 定数, θ は常磁性 Curie 温度である。グラフの傾きと折片より C と θ を求め Ni 濃度依存を示したものが図8である。常磁性 Curie 温度は pure $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では負の値を取り, Ni を混入していくと上昇する。pure $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になると正の値を取る。常磁性 Curie 温度は Ni 濃度の増加とともに上昇し, ネール温度が急激に変化する $x=0.2$ 近傍でも急激には変化しない。Curie 定数は Ni 濃度の増加とともに減少し, これも $x=0.2$ 近傍で急激に変化しない。

3. 議 論

3.1 ネール温度

分子場近似の範囲では2種の磁気イオン a, b を混合した系のネール温度 T_N は

$$T_N = \frac{1}{2}[(1-x)T_a + xT_b] + \sqrt{\frac{1}{4}[(1-x)T_a + xT_b]^2 + x(1-x)(T_a^2 - T_aT_b)} \quad (2)$$

で与えられる。ここで x は b イオンの濃度,

$$T_a = \frac{2S_a(S_a+1)}{3k} |z_1 J_1^a - z_2 J_2^a|$$

は a イオンの, T_b は b イオンのネール温度である。 T_{ab} は

$$T_{ab} = \frac{2\sqrt{S_a(S_a+1)S_b(S_b+1)}}{3k} |z_1 J_1^{ab} - z_2 J_2^{ab}|$$

で定義される。 J_1 は 2 つの sublattice のうちの同一の sublattice の間, J_2 は隣り合った sublattice の間の交換相互作用である⁽¹⁹⁾。

a イオンを Co, b イオンを Ni とすると, $T_a = 17.2\text{K}$, $T_b = 7.2\text{K}$ となる。 T_{ab} に適当な値を選んで実験結果に fit させようとしても, T_N は Ni 濃度 x の滑らかな関数であるから $x = 0.2$ 近傍の急激なネール点の変化を説明することはできない。ネール温度の急激な変化は結晶構造が $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造から $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造に変化したことによるものと考えるのが自然であろう。 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造をとる領域と $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造をとる領域ではそれぞれネール温度は Ni 濃度によらずほぼ一定になっているが, $T_a = T_b = T_{ab}$ と

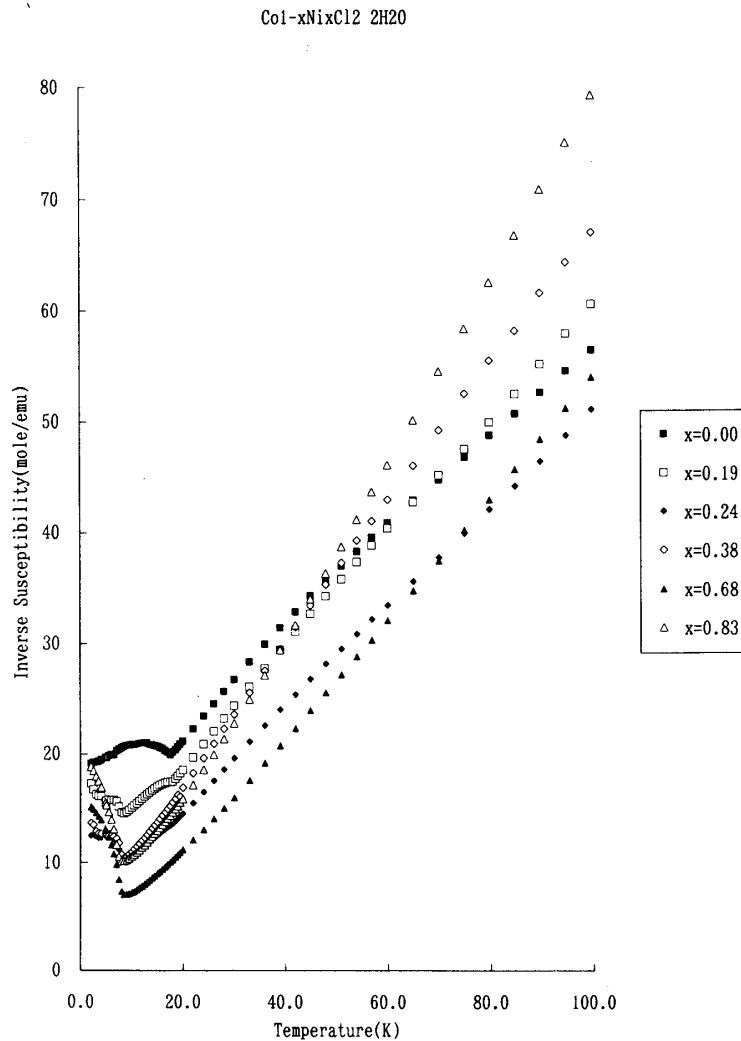


図7 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の帯磁率の逆数の温度変化。

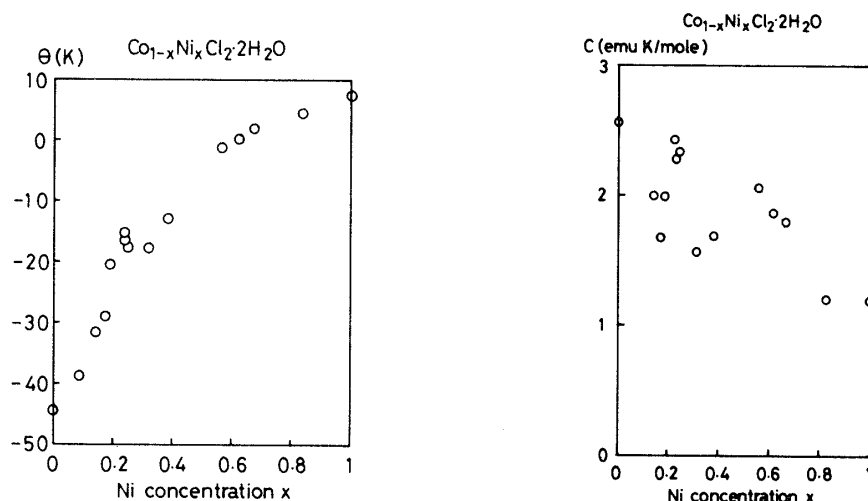


図8 (a) 常磁性 Curie 温度の Ni 濃度依存。 (b) Curie 定数の Ni 濃度依存。

しないかぎり分子場近似の範囲ではネール温度が Ni 濃度によらず一定になることを説明することができない。

Lam らは $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 系のネール温度を報告している⁽²⁰⁾。かれらの結果を見ると、 $x=0.2$ 近傍でネール温度が急激に変化しているように見える。結晶水の数 n は $x=0.29$ まで 6 水、 0.44 以上が 4 水になっており、6 水から 4 水へ変わることによる構造変化に伴ってネール温度が変化したとは断定できないが、4 水に変わってからはネール温度はほとんど変わらないことなどから、われわれの結果と同じ傾向になっている。

3.2 常磁性 Curie 温度と Curie 定数

高温帯磁率は

$$\chi = \frac{(1-x)C_a + xC_b}{T + [(1-x)\theta_a + x\theta_b]} \quad (3)$$

で与えられる。 θ_a , θ_b はそれぞれ a イオン, b イオンの常磁性 Curie 温度, C_a , C_b は同じく a イオン, b イオンの Curie 定数である。混晶の常磁性 Curie 温度 θ , Curie 定数 C は b イオン濃度 x の一次関数になる。実験結果では常磁性 Curie 温度は Ni 濃度とともに滑らかに増加しているが、やや上に凸の増加の仕方である。Curie 定数はばらつきが大きい、Ni 濃度の増加とともに直線的に減少していると見なせる。常磁性 Curie 温度の Ni 濃度依存がやや直線からずれるが、この混晶の高温帯磁率は分子場近似でほぼ説明できる。

4. 結 論

$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混晶を Ni 濃度の全領域に渡って作ることが出来た。この混晶は結晶構造が Ni 濃度が 20% 近傍で $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造から $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造に転移する。この構造相転移を境にしてネール温度が急激に変化する。それぞれの構造ではネール温度は Ni 濃度が増加してもほとんど変わらない。このネール温度が一定になるのは簡単な分子場近似では説明できない。

謝 辞

本研究は九州産業大学の共同研究補助金の補助を受けました。

九州産業大学総合機器センターの古賀啓子さん，鮫島ゆかりさんには X 線解析装置，ICP 装置の使い方を教えていただきました。感謝します。

参 考 文 献

- (1) B. Morosin and E. J. Graeber: *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 898.
- (2) B. Morosin and E. J. Graeber: *Acta Cryst.* **16** (1963) 1176.
- (3) R. D. Spence and K. V. S. Rama Rao: *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2740.
- (4) J. N. McElearney, S. Merchant and R. L. Carlin: *Inorg. Chem.* **12** (1973) 906.
- (5) A. Narath: *Phys. Rev.* **139** (1965) A1221.
- (6) A. Narath: *Phys. Rev.* **136** (1964) A766.
- (7) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako: *Phys. Rev.* **B19** (1979) 2700.
- (8) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako: *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979) 1467.
- (9) K. Katsumata, M. Kobayashi and H. Yoshizawa: *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 960.
- (10) G. C. DeFotis and D. S. Mantus: *J. Mag. Mag. Mat.* **54-57** (1986) 79.
- (11) G. C. DeFotis, D. S. Mantus, E. M. McGhee, K. R. Echols and R. S. Wiese: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11486.
- (12) G. C. DeFotis, C. P. Pohl, S. A. Pugh and E. Sinn: *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 2079.
- (13) B. Morosin: *Acta Cryst.* **23** (1967) 630.
- (14) L. G. Polgar, A. Herwijer and W. J. M. de Jonge: *Phys. Rev.* **B5** (1972) 1957.
- (15) A. L. M. Bongaarts, B. Van Laar, A. C. Botterman and W. J. M. de Jonge: *Phys. Lett.* **41A** (1972) 411.
- (16) K. R. Juraitis, J. B. Domiciano and W. Sano: *Phys. Rev.* **B42** (1990) 2586.
- (17) C. H. Swüste, A. C. Botterman, J. Millenaar and W. J. M. de Jonge: *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 5021.
- (18) K. Waizumi, H. Masuda, H. Ohotaki, K. Tsukamoto and I. Sunagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 3426.
- (19) G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, M. Butler and V. Jaccarino: *Phys. Rev.* **178** (1969) 178.
- (20) N. T. Lam and H. Forstat: *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** (1979) 481.