

ロッシェル塩結晶におけるピエゾライン

酒 見 次 郎*

Jiro SAKAMI: Piezoelectric Lines in Rochelle Salt Crystal

1. ま え が き

Kojima 等は、AgI の沃素核の核四極共鳴吸収測定のプロセスにおいて明らかに核四極共鳴による吸収線とは異なる多くの共鳴線を発見し、更に、ZnS・水晶・ロッシェル塩等もまた同様の共鳴線を生ずることを見出した¹⁾。Livingston も、塩素核の核四極共鳴の実験において圧電性物質の中にはある条件の下で核四極共鳴線と見間違い易い piezoelectric line を生ずるものがあると報告している²⁾。このようにして見出された主として圧電性物質において数 MHz から数百 MHz の広い周波数範囲にわたって現われる正体不明の共鳴線を、ピエゾラインと呼んでいる。

Kojima 等は、更に水晶・ロッシェル塩の単結晶において強く鋭い等間隔に並んだピエゾラインの系列を見出し、その系列の一つが油の一滴を結晶表面のある特定の点に付着させることによって消えることや、結晶を二つに分割していくと常にその片方にだけこの共鳴線が現われることから、この鋭いピエゾラインを生じさせている共鳴振動は、結晶のある非常に狭い領域の中に起っていることを示した。また、共鳴振動のこの局所性、熱処理および放射線照射の結果、Transient noise の観察等から、このピエゾラインは、結晶の不完全性と密接な関係を持っていることを明らかにした^{1), 3)}。

筆者は、ピエゾラインの周波数の温度依存、ロッシェル塩における共鳴振動の局所性、共鳴点付近のエッチピットおよび分域構造、 γ 線照射効果等について研究してきた^{4)~6)}が、本論文では、上述の系列をなす鋭いピエゾラインについて、より精密な定量的結果が得られたので報告すると共に、その結果についての理論的考察を述べる。

2. 試料および実験方法

単結晶は、予めロッシェル塩の飽和水溶液から作った種をスパーサーを挟んで平行に積み重ねたガラス板の間に挿入し、これを結晶育成槽（ビーカー）の中に浸し、その育成槽を温度調節のできる恒温槽の中に入れ、キュリー点以上の温度、キュリー点を含む温度、キュリー点以下の温度の三温度領域において、冷却法によって作った。挿入する種の種類と置く方向とによ

* 島根大学教育学部物理学研究室

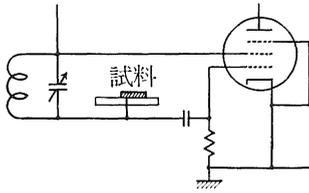


図1 試料の位置。試料は、LC回路に着けた細い棒状の電極を埋め込んだ絶縁板の上に置かれる。

ており⁷⁾、また圧電定数が極めて大きいので、空気間隙を一定に保つことと、電極の接触によって結晶内に応力の生ずることを避けるために、試料は図1のようにLC回路に着けた細い棒状の電極を埋め込んだ絶縁板の上に置かれた。試料をこの絶縁板の上で動かすと、試料のある特定の点が電極の真上に来たとき突然鋭い共鳴線が現われる。この点を共鳴点と呼ぶ。共鳴周波数の温度変化の測定では、試料を載せたこの絶縁板を試験管の中に封入し、その試験管を温度の変えられる水槽に浸した。

3. 実験結果

3.1 共鳴の領域

棒状電極を探針として、共鳴点付近における共鳴強度を測定した。

図2は、*a*板について、探針を共鳴点を通る*b*軸および*c*軸に沿って動かしたときの共鳴強度の変化の一例を示している。図によれば、探針が*b*軸に沿って共鳴点からおよそ0.8mm離れた点に来たとき、強度は共鳴点における強度の半分になる。同様に、*c*軸に沿っては0.4mm離れた点で半分になる。楕円は、強度が共鳴点における強度の半分になるような点の軌跡である。楕円の形や大きさは試料によっていくらか異なるが、何れの場合も共鳴は共鳴点を中心約2mmの小さな領域においてだけ起ることが明らかになった。

3.2 共鳴周波数

図3は、電極を一つの共鳴点に固定し、発振器の周波数を連続的に変えていくときに、共鳴強

って、(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1, 1, 0), (2, 1, 0)面を持った板状の結晶が得られる。(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)面を持った結晶はそれぞれ*a*板、*b*板、*c*板結晶と呼ばれているものである。用いられた試料は、このようにして作られた厚さが1~3mm、広さが約4×3cm²の板状結晶であった。

実験装置は、前回の研究^{4)~6)}に用いられたのと同じであるが、ロッシェル塩では試料面と電極との間の空気間隙が共鳴周波数に大きく影響することが知られ

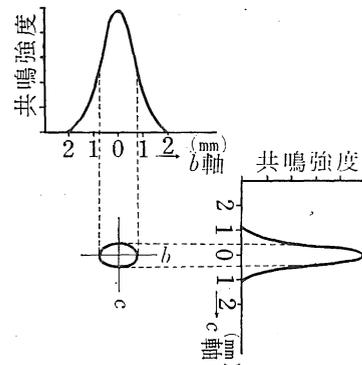


図2 共鳴の領域。共鳴の強度が共鳴点の半分になる点は、共鳴点から*b*軸上では0.8mm、*c*軸上では0.4mmの距離にある。

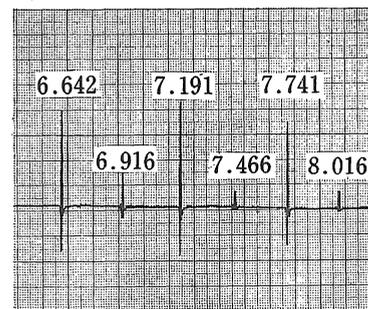


図3 鋭いピエゾラインの系列。共鳴周波数は、周波数間隔の整数倍になっている。

度がどのように変わるかを記録装置を用いて記録させたものである。これによれば、鋭いピエゾラインは等間隔に並んでいるばかりでなく、共鳴周波数間隔の整数倍になっていることが分かる。例えば、左端の 6.642 MHz は、周波数間隔 0.275 MHz の 24 倍になっている。

一つの共鳴点における共鳴周波数は、試料の縁を割りとることによって試料の形や大きさを変えても変化しなかったが、試料を水に浸すことによって厚みを薄くすると周波数は高い方へ移った。図 4 は、厚みと共鳴周波数の逆数との関係を示す。これは、共鳴周波数が厚みに反比例することを示している。

以上の二つの結果から、共鳴周波数を f 、厚みを d とすれば、

$$f = K \frac{p}{d} \tag{1}$$

ここで、 p は 1, 2, ……等の自然数、 K は比例定数である。

多くの試料について、その中の共鳴点に対する K の値を、 f 、 d の測定値を (1) 式に代入することによって求めた。 a 板の中にある共鳴点に対する K の値は 1.18 MHz・mm と 0.65 MHz・mm のどちらかであることが分った。 K の値が、1.18 MHz・mm、0.65 MHz・mm である共鳴点をそれぞれ A_1 点、 A_2 点と名づける。 b 板、 c 板の中にある共鳴点に対する K の値はそれぞれ 1.18 MHz・mm、0.65 MHz・mm だけで、これらの共鳴点をそれぞれ B 点、 C 点と名づける。(1, 1, 0) 板、(2, 1, 0) 板の中にある共鳴点に対する K の値はそれぞれ 0.96 MHz・mm、0.78 MHz・mm で、これらの共鳴点をそれぞれ AB_1 点、 AB_2 点と名づけることにする。

3.3 共鳴点の分布

どの試料にもこのような共鳴点が存在するわけではなく、むしろ共鳴点を持たない試料の方が多い。一つの a 板に A_1 点が二つ以上ある場合には、それらは c 軸に沿って並ぶ傾向があり、また A_2 点は b 軸に沿って並ぶ傾向のあることが認められた。 A_1 点、 A_2 点が共に同一の a 板中に存在することもしばしばある。共鳴点

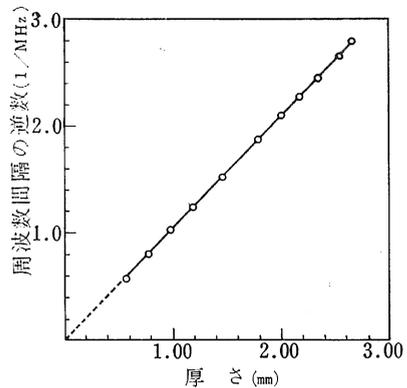


図 4 厚みと共鳴周波数との関係。共鳴周波数は、厚みに反比例している。

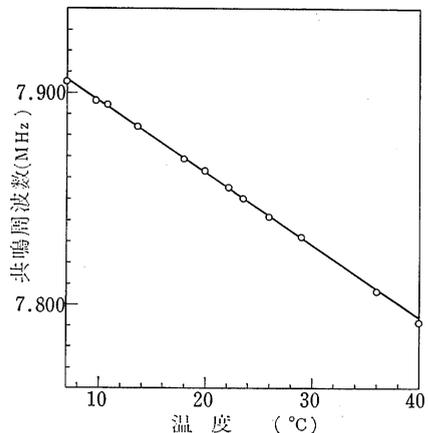


図 5 (a) A_1 点に対する共鳴周波数と温度との関係。キュリー点で異常を示さない。

は前述の三温度領域の何れで成長させた試料にも存在するが、その分布についてはこれ以上の規則性は見出されなかった。

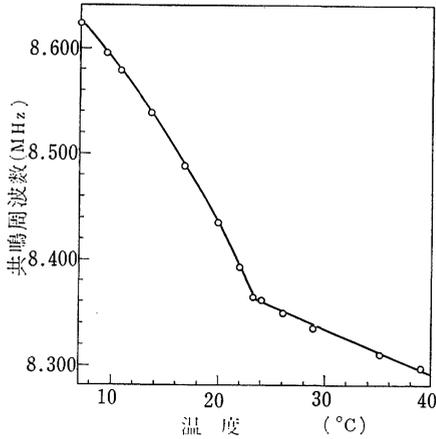


図5 (b) A_2 点に対する共鳴周波数と温度との関係。キュリー点で折れ曲っている。

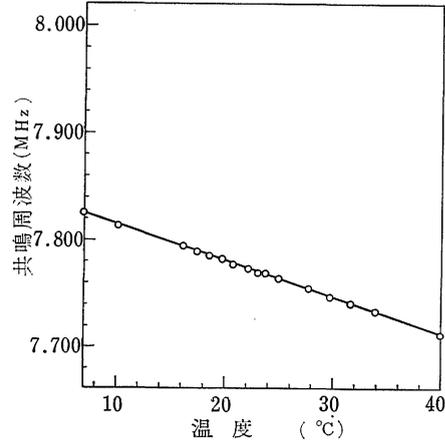


図5 (c) B 点に対する共鳴周波数と温度との関係。キュリー点で異常を示さない。

3.4 温度依存

上のキュリー点 (24°C) 付近で、共鳴周波数の温度依存が精密に測定された。図5(a)~(d)の曲線は、順に A_1 , A_2 , B , C 点に対するものである。 K の値が共に $1.18 \text{ MHz}\cdot\text{mm}$ である A_1 , B 点に対しては共に直線でキュリー点で何の異常も示さないが、 K の値が共に $0.65 \text{ MHz}\cdot\text{mm}$ である A_2 , C 点に対しては共にキュリー点で折れ曲っている。

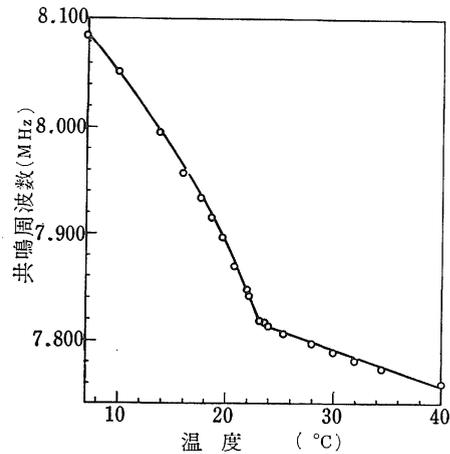


図5 (d) C 点に対する共鳴周波数と温度との関係。キュリー点で折れ曲っている。

4. 考察

(1) 3.1 で述べたように、共鳴は共鳴点を中心に約 2 mm の小さな領域に限られている。また 3.2 で述べたように、共鳴は試料の形や大きさに無関係である。これらのことは、この piezoelectric material は、結晶のある特定の小さな領域に局所化されている振動との共鳴によって生ずるものと考えられる。

(2) 3.2 によれば、共鳴周波数は試料の厚みに反比例している。このことは、piezoelectric material を生ずる振動が厚み振動 (厚み方向に互に反対向きに進む弾性波によってできる定常波) であることを強く暗示している。厚み振動では、厚み方向に z 軸をとれば

$$\text{変位} \propto \exp\left\{i\left(2\pi ft + 2\pi \frac{p}{2d} \xi\right)\right\} \quad (2)$$

従って、伝播速度 $v_{\xi} = 2df/p$ 。 a 板, b 板, c 板に対しては, $v_{\xi} = (c_{ij}/\rho)^{1/2}$ であるから

$$f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}} \quad (3)$$

(1) 式の K で表わせば

$$K = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c_{ij}}{\rho}} \quad (4)$$

Mason⁷⁾ によって, 30°C において得られた c_{ij} の値 $c_{55} = 3.04 \times 10^{10}$ dyn/cm², $c_{66} = 9.96 \times 10^{10}$ dyn/cm² およびそれらの値を得るときに用いられた $\rho = 1.775$ を(4)式に代入すると, それぞれ $K = 0.654$ MHz·mm, 1.184 MHz·mm となる。これらの値は, 3.2 で述べた A_1 点, B 点に対す K の値 1.18 MHz·mm と非常によく一致している。このことは, A_1 点では

$$P_z = d_{36} X_y \rightarrow X_y = c_{63} x_y \rightarrow v_x = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} \rightarrow f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}$$

によって表わされる厚みすべり振動が励振される, 即ち外部から与えられる振動電場の c 軸方向の成分によって b 軸方向の変位が励起され, それが横波となって a 軸方向に伝播するものと考えられる。同様に, A_2 点では

$$P_y = d_{25} Z_x \rightarrow Z_x = c_{55} z_x \rightarrow v_x = \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}} \rightarrow f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}},$$

B 点では

$$P_z = d_{36} X_y \rightarrow X_y = c_{66} x_y \rightarrow v_y = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} \rightarrow f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}},$$

C 点では

$$P_y = d_{25} Z_x \rightarrow Z_x = c_{55} z_x \rightarrow v_z = \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}} \rightarrow f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}}$$

によって表わされる厚みすべり振動が励振されるものと考えられる。

一般にロッセル塩振動子では, a 板, b 板, c 板の何れについても厚みすべり振動は励振不可能とされている⁸⁾。それは, 振動子を励振する場合二つの平行極板を厚み方向に垂直にして用いるため, 例えば a 板については電場の成分は E_x だけで, 従って厚みすべり振動に必要な P_y または P_z が生じ得ないからである。

ところが, Piezotransmission の場合は振動は局所的なもので電極は棒状のものをを用いているため, その局所的な部分には P_y , P_z が生じているものと考えられる。実際にこのことは, 帯状の電極を用いることによって確かめられた⁹⁾。 b 板, c 板についても同様である。従って, a 板, b 板, c 板では通常励振できないとされている厚みすべり振動が, この場合には, ある特定の小

領域において励振されているものと考えることができる。(1, 1, 0)板, (2, 1, 0)板に対しては, $v_s = (c_{55}\cos^2\phi + c_{44}\sin^2\phi)^{\frac{1}{2}}\rho^{-\frac{1}{2}}$ であるから

$$f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}\cos^2\phi + c_{44}\sin^2\phi}{\rho}} \quad (5)$$

(1) 式の K で表わせば

$$K = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c_{55}\cos^2\phi + c_{44}\sin^2\phi}{\rho}} \quad (6)$$

この式の ϕ に (1, 1, 0) 面, (2, 1, 0) 面の法線と a 軸とのなす角 $39^\circ 45'$, $22^\circ 35'$ を代入し, また Mason の得た値 $c_{44} = 12.52 \times 10^{10}$ dyn/cm² の等を代入するとそれぞれ $K = 0.986$ MHz·mm, 0.790 MHz·mm となる。これらの値は, AB_1 点, AB_2 点に対する K の値の 0.96 MHz·mm, 0.78 MHz·mm とよく一致している。従ってこの場合も, 厚みすべり振動に共鳴しているものと考えることができる。

表1は, $A_1, A_2, B, C, AB_1, AB_2$ 点に対して(3), (5)式から計算された値と, 30°C において測定された周波数との比較である。この両者は, 約2%以内でよく一致している。

以上のことから, このピエゾラインは結晶の局所的な厚みすべり振動との共鳴によるものと考えられる。

表1 共鳴周波数の, 測定値と厚みすべり振動の式から計算された値との比較。両者は, 約2%以内でよく一致している。

試料	共鳴点	厚さ d (mm)	測定周波数 f_m (MHz)	高調波 p	計算周波数 f_c (MHz)			$f_c - f_m$ f_c (%)
					$\frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}$	$\frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}}$	$\frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}\cos^2\phi + c_{44}\sin^2\phi}{\rho}}$	
A_1		2.76	7.262	17次	7.30			0.5
A_2		2.81	8.459	37"		8.61		1.7
B		2.50	9.403	20"	9.48			0.8
C		2.79	8.099	35"		8.21		1.3
AB_1		1.85	7.414	14"			7.45	0.5
AB_2		2.16	8.671	24"			8.77	1.1

(3) 3.1によれば, 共鳴は結晶のある特定の領域に限られ, また3.3によれば, 共鳴点の分布についての規則性は見出されていない。このことは, Kojima 等も指摘している^{1), 3)} ように, ピエゾラインが結晶の不完全性と密接に関係していることを強く暗示している。更に, 同一の a 板で同じ条件で励振するのに, A_1 点では b 軸方向に振動し, A_2 点では c 軸方向に振動するという振動姿態の違いは, これら二つの共鳴点付近の結晶構造に違いがあることによると考えざるを得ない。図6は, 共鳴点を持つ厚さ 0.44 mm の (2, 1, 0) 板のラング法による X線トポグラフである。矢印で指した斑点が, 共鳴点に対応している。これは, 共鳴点が結晶

の何らかの不完全性に対応していることを示していると思われる。

(4) 3.4 の共鳴周波数の温度変化を表わす曲線によれば、 K の値が共に $1.18 \text{ MHz}\cdot\text{mm}$ である A_1, B 点に対しては共に直線でキュリー点で何の異常も示さないが、 K の値が共に $0.64 \text{ MHz}\cdot\text{mm}$ である A_2, C 点に対する曲線はキュリー点で折れ曲っている。計算値と測定値のよい一致から、 A_1, B 点および A_2, C 点に対する共鳴周波数は 30°C においてそれぞれ

$$f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} \quad (7)$$

$$f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}} \quad (8)$$

で表わされると考えられる。従って、もし次の二つのことが確かめられれば、 A_2, C 点に対する共鳴周波数の温度変化を表わす曲線のキュリー点における異常は、弾性定数 c_{55} のキュリー点における異常に帰することができる。1) キュリー点以下の強電相でも、 f が(8)式で表わせる。2) d, ρ の温度による変化は、この曲線の異常に無関係である。

2) については、先ず a 板について考えると、 a, b, c 軸方向の線膨脹率をそれぞれ $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ とすれば、 m を質量として

$$f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}} = \frac{p}{2da} \sqrt{\frac{d_a \cdot d_b \cdot d_c \cdot c_{55}}{m}} = \frac{p}{2} \sqrt{\frac{c_{55}}{m} \frac{d_b'(1+\alpha_b t) d_c'(1+\alpha_c t)}{d_a'(1+\alpha_a t)}}$$

従って、 $\Delta f = \frac{1}{2} \cdot f(-\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c) \Delta t$ 。 $\Delta t = 1^\circ$ とし、 $\alpha_a = 5.99 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha_b = 3.81 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha_c = 4.48 \times 10^{-5}$ ¹⁰⁾ を入れると、 $\Delta f = 1.15 \times 10^{-5} f$ となり、これは測定誤差の範囲に入る。 α_a はキュリー点で異常な変化をすることが認められているが、その大きさは上の結果を修正せねばならない程のものではない。更に、同一の a 板上にある共鳴点に対して、 A_1 点では直線であり、 A_2 点ではキュリー点で折れ曲がるという異なる実験結果は、これを同じ結晶の膨脹に因ると考えることはできない。従って、 d, ρ の温度による変化は、 A_2, C 点に対する曲線のキュリー点における異常には無関係である。

1) については、先ず b 板上の共鳴点 B について考える。 30°C では(7)式で表わされるので、piezotrans を生ずる波は、 b 軸方向に伝播する変位が a 軸方向の横波であると考えられる。ここで、 b 軸方向に伝播するこの波は、キュリー点以下の強電相になってもやはり変位方向は、図7のように a 軸方向であると仮定する。強電相になると、 c 軸の b 軸に対する角が約 $2'$ 直角からずれるが、 a 軸の b 軸に対する角は図のように変わらず直角であるから、この仮

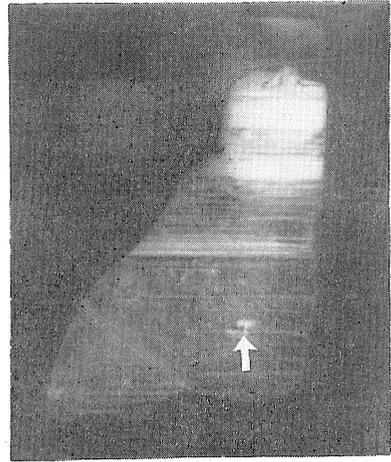


図6 (2, 1, 0) 板の X 線トポグラフ。
 $M_0 K_{a1}$, $\theta \approx 12.7^\circ$ 。矢印の先の班点
が共鳴点に対応している。

定は自然であると思われる。従って、この波は次の式で表わされる。

$$\xi = \xi_0 \exp\{i(ky - \omega t)\} \quad (9)$$

一般に単斜晶系での弾性定数テンソルは、 a 軸を 2 回対称軸にとれば

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & 0 & 0 \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & c_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{56} & c_{66} \end{array}$$

従って、

$$\begin{aligned} X_x &= c_{11} x_x + c_{12} y_y + c_{13} z_z + c_{14} y_z \\ X_y &= c_{56} z_x + c_{66} x_y \\ X_z &= c_{55} z_x + c_{56} x_y \end{aligned} \quad (10)$$

運動方程式は

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}$$

(10)式をこの式に入れると

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= c_{11} \frac{\partial x_x}{\partial x} + c_{12} \frac{\partial y_y}{\partial x} + c_{13} \frac{\partial z_z}{\partial x} + c_{14} \frac{\partial y_z}{\partial x} \\ &\quad + c_{56} \frac{\partial z_x}{\partial y} + c_{66} \frac{\partial x_y}{\partial y} + c_{55} \frac{\partial z_x}{\partial z} + c_{56} \frac{\partial x_y}{\partial z} \end{aligned} \quad (11)$$

$x_x = \partial \xi / \partial x$, $y_z = \partial \eta / \partial z + \partial \zeta / \partial y$, $z_x = \partial \zeta / \partial x + \partial \xi / \partial z$, $x_y = \partial \xi / \partial y + \partial \eta / \partial x$ 等で、(9)式を(11)式に入れると $\partial^2 \xi / \partial y^2$ の項の外は 0 になるので

$$\rho \omega^2 \xi = c_{66} k^2 \xi$$

$$\therefore v = \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}} \quad \text{よって、} \quad f = \frac{v}{2d} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho}}$$

ゆえに、強電相でも同じ結果が得られる。前述の仮定の正当性は、 B 点の場合に図 5 (c) の曲線がキュリー点で何の異常も示さないことによっても立証されていると思われる。

c 板上の共鳴点 C についても、 b 軸と c 軸を交換するだけで B 点と同様に考えることができるので、 c 軸方向に伝播する変位が a 軸方向の波は

$$\xi = \xi_0 \exp\{i(kz - \omega t)\} \quad (12)$$

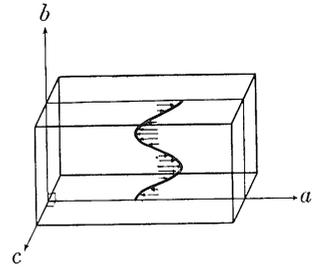


図 7 強電相における共鳴点 B での変位。

(12)式を(11)式に代入して

$$\rho\omega^2\xi = c_{55}k^2\xi$$

$$\therefore f = \frac{p}{2d} \sqrt{\frac{c_{55}}{\rho}}$$

ゆえに、強電相でも(8)式で表わせることが分かる。更に、 a 板の A_1, A_2 点についても同様に、強電相でもそれぞれ(7), (8)式で表わされることが分かる。

以上のようにして、1), 2)が確かめられたので、 c_{66} はキュリー点で何の異常も示さないが、 c_{55} はその温度に対する変化率がキュリー点で不連続に変ると考えられる。

5. 結 論

等間隔に並んだ鋭いピエゾラインは、その周波数の解析および共鳴領域の測定から、周波数が $\frac{1}{2}(p/d)(c_{55}/\rho)^{\frac{1}{2}}$, $\frac{1}{2}(p/d)(c_{66}/\rho)^{\frac{1}{2}}$, $\frac{1}{2}(p/d)(c_{55}\cos^2\phi + c_{44}\sin^2\phi)^{\frac{1}{2}}\rho^{-\frac{1}{2}}$ で与えられる結晶の局所的な厚みすべり振動によるものであることが明らかになった。共鳴点の分布の不規則性、同一の結晶における異なる共鳴点での振動姿態の違いおよびX線トポグラフの結果は、このピエゾラインが結晶の不完全性と密接な関係を持っていることを強く示している。

ピエゾライン周波数の測定によって、ロッシェル塩の弾性定数 c_{66} は上のキュリー点において異常を示さないが、 c_{55} はその温度に対する変化率がこのキュリー点で不連続に変ることが分かった。

6. あとがき

X線トポグラフによって、共鳴点が結晶の何らかの欠陥に対応しているらしいことが明らかになったが、それがどのような不完全性に対応しているかは、まだ分かっていない。今後、このことについて研究を進めたい。

この研究を御指導頂いた東京教育大学の小島昌治教授に深く感謝の意を表わします。

参 考 文 献

- 1) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa and A. Shimauchi : *Phy. Rev.* **92**, 1571, 1953
- 2) R. Livingston : *Ann. New York Acad. Sci.* **55**, 800, 1952
- 3) S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa, A. Shimauchi and N. Matsumiya : *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 265, 1955
- 4) J. Sakami : *Mem. Fac. Educ. Shimane Univ. (Nat. Sci.)* **3**, 74, 1970
- 5) J. Sakami : *Mem. Fac. Educ. Shimane Univ. (Nat. Sci.)* **4**, 1, 1970
- 6) J. Sakami : *Mem. Fac. Educ. Shimane Univ. (Nat. Sci.)* **5**, 9, 1971
- 7) W. P. Mason : *Phys. Rev.* **55**, 775, 1939
- 8) 高木昇 : *電気通信学会雑誌* **27**, 199, 1943
- 9) 酒見次郎 : *日本物理学会第28回年会予稿集* 2—61, 1973
- 10) J. Valasek : *Phys. Rev.* **20**, 639, 1922