



Title	ガラス転移
Author(s)	小野寺, 昌二; Onodera, Masaji
Citation	北海道大學工学部研究報告, 54, 305-313
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40955
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_305-314.pdf



ガ ラ ス 転 移

小 野 寺 昌 二*

(昭和44年4月15日受理)

Glass Transition

Masaji ONODERA

(Received April 15, 1969)

Abstract

The thermodynamic properties of a glassy state were obtained from statistical mechanics by applying an asymptotic method which allows for a variation of volume with temperature. The glass temperature is defined as the point which maximizes the curvature of the curve of volume versus the temperature. The volume, the excess heat capacity, and entropy at the glass temperature were obtained and compared with experimental results. The present theoretical predictions were found to be in excellent agreement with the experimental results.

1. 緒 言

これまでガラス転移について多くの研究がなされ^{1)~8)}、相当の成果があげられているが、まだあいまいな点が多く残されている。ガラス転移を取り扱うには、それを緩和現象と見做す立場に立つ理論と、二次転移として取り扱う方法とが知られている。この両者の間には、絶えざる論争が繰り返えされている。けれども液体の空孔理論のような取り扱いを行ない、成功したものはまだ現われないように見える。よく知られているように、ガラス状態は液体の状態と同様であると考えられている。従って高分子と空孔との混り合いとして記述できる筈である。ここではその線に沿う理論の展開を試みる。

2. 状 態 和

n 個のセグメントから成る高分子 N_2 個と、 N_1 個の空孔から出来ている物理系を考える。明らかに全体の格子点の数は $N_1 + nN_2$ 個である。一つの格子点のまわりの最隣接点の数を z とし、1 個の高分子の最隣接点の数を qz とすれば、 n と q との間には次のような関係があることが知られている：

* 工業力学第二講座

$$z(n-q)/2 = n-1. \quad (1)$$

考えている系の中には、明らかに三種の対がある。即ち空孔—空孔、空孔—セグメント、セグメント—セグメント対である。位置のエネルギーは、最隣接点間の相互作用のみから由来すると考えれば、三種の対の数が知られる時、系の位置のエネルギーは決定される。

空孔—セグメント対の数を Xz とすれば、空孔—空孔対及びセグメント—セグメント対の数は、夫々 $z(N_1-X)/2$ 及び $z(qN_2-X)/2$ で与えられる。高分子のみの純粋な状態の位置のエネルギーを $-N_2X_2(0)$ とおく。ここで $X_2(0)$ は、相互作用しているすべてのセグメントが格子点上にきちんと位置している時、一つの高分子当りの相互作用エネルギーである。従って対当りのエネルギーは、 $-2X_2(0)/zq$ である。それ故混合状態の位置のエネルギーは

$$U = -(qN_2 - X) \frac{X_2(0)}{q} \quad (2)$$

で与えられる。空孔—セグメント対の数が Xz 個出来ている時の、縮退の数を $g(N_1, N_2, X)$ とすれば、漸近的方法⁹⁾によって

$$g(N_1, N_2, X) = \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1! N_2!} \left\{ \frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!} \right\}^{z/2} \cdot \left(\frac{4\pi\sigma^2}{z} \right)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{z(X-\bar{X})^2}{4\sigma^2} \right\} \left[1 + \sum_{i=3}^{\infty} \frac{C_i}{i!} H_i \left(\frac{X-\bar{X}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{1/2}} \right) \right] \quad (3)$$

を得る。ここで

$$\bar{X} = \frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2}, \quad (4a)$$

$$\sigma^2 = \left(\frac{N_1 q N_2}{N_1 + q N_2} \right)^2 \frac{1}{N_1 + q N_2 - 1}, \quad (4b)$$

σ_i は対称数、 H_i はエルミット多項式及び C_i は形式的に

$$C_i = \left[\left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1! N_2!} \left\{ \frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!} \right\}^{z/2} \right]^{-1} \int H_i \left(\frac{X-\bar{X}}{\left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{1/2}} \right) g(N_1, N_2, X) dX \quad (4c)$$

で与えられるものである。(2) と (3) を用いて状態和は

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X) \exp \left\{ \frac{(qN_2 - X) X_2(0)}{qkT} \right\} dX \quad (5)$$

で与えられる。積分した後に

$$Q = \left\{ \frac{z(z-1)^{n-2}}{\sigma_i} \right\}^{N_2} \frac{(N_1+nN_2)!}{N_1! N_2!} \left\{ \frac{(N_1+qN_2)!}{(N_1+nN_2)!} \right\}^{z/2} \exp \left\{ \frac{N_2 X_2(0)}{kT} \right. \\ \left. - \frac{\bar{X} X_2(0)}{qkT} + \frac{\sigma^2 X_2^2(0)}{zq^2 k^2 T^2} \right\} \left[1 - \frac{C_3}{3!} \left(\frac{2\sigma^2}{z} \right)^{3/2} \frac{X_2^3(0)}{q^3 k^3 T^3} + \dots \right] \quad (6)$$

を得る。

若し理論を精密にするために自由体積¹⁰⁾を導入すれば、状態和(5)は次のように修正され

る。即ち

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} g(N_1, N_2, X) \exp\left\{\frac{(qN_2 - X)X_2(0)}{qkT}\right\} j_0^{N_2} \left(\frac{j_1}{j_0}\right)^X dX.$$

ここで j_1 及び j_0 は一般化された自由体積 $j(\omega)$ に、それぞれ $\omega=1$ 及び $\omega=0$ を代入したものである。また一般化された自由体積は、通常そうされているように ω の線型函数で近似されている：

$$\log j(\omega) = \omega \log j_1 + (1-\omega) \log j_0$$

更に j_1 及び j_0 は液体の空孔理論に於て、Rowlinson によって用いられたものと全く同じではない。高分子と空孔の混合物にふさわしく定義されていなければならない。自由体積を導入しても、この理論の本質的な性格は変わらない。

(6) から純粋状態のエネルギーを落として、混合の自由エネルギー：

$$\begin{aligned} \Delta F = kT \left(\frac{z}{2} - 1\right) \log \frac{(N_1 + nN_2)!}{(nN_2)!} \\ + kT \log N! - kT \frac{z}{2} \log \frac{(N_1 + qN_2)!}{(N_1 + nN_2)!} + \frac{\bar{X} X_2(0)}{q} - \frac{\sigma^2 X_2^2(0)}{zq^2 kT} \end{aligned} \quad (7)$$

を得る。ここでは $1/kT$ の二次までを残し、以下を省略した。

3. 体積—温度曲線

平衡状態にある空孔の数は、 $\partial \Delta F / \partial N_1 = 0$ から決定されるだろう。即ち

$$\begin{aligned} kT \log \frac{N}{N_1 + nN_2} - kT \frac{z}{2} \log \frac{N_1 + qN_2}{N_1 + nN_2} + \frac{X_2(0)}{q} \left(\frac{qN_2}{N_1 + qN_2}\right)^2 \\ - \frac{X_2^2(0)}{zq^2 kT} \cdot \frac{2(qN_2)^2(N_1 qN_1) - (N_1 qN_2)^2}{(N_1 + qN_2)^4} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

この式は、空孔の数を温度の函数として決定するものと解釈することができる。一方格子点当りの体積を v とすれば、系の全体積は

$$V = (N_1 + nN_2)v \quad (9)$$

と書かれる。(8) から温度の函数として求められた N_1 を (9) に代入すれば、体積と温度の関係が得られる筈である。しかしそうする代りに、逆に (9) を (8) に代入しよう。その時 $V_0 = nN_2v$, $x = V_0/V$, 及び $V - V_0 = N_1v$ を用いる。かくして

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha^2} \left[\log(1-x) - \frac{z}{2} \log \left\{ 1 - \frac{q}{n} x \right\} \right] + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\frac{q}{n} x}{1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) x} \right)^2 \\ - \frac{1}{z} \left(\frac{q}{n}\right)^2 \frac{2x^3 \left(\frac{q}{n}\right) (1-x) - x^2 (1-x)^2}{\left\{ 1 - \left(1 - \frac{q}{n}\right) x \right\}^4} = 0 \end{aligned} \quad (10 a)$$

を得る。ここで $\alpha = X_2(0)/qkT$ である。(10 a) を $1/\alpha$ について解けば、温度と x の関係が得られる。即ち

$$G = \left[\log(1-x) - \frac{z}{2} \log \left\{ 1 - \left(1 - \frac{q}{n} \right) x \right\} \right]$$

$$K = \left(\frac{\frac{q}{n} x}{1 - \left(1 - \frac{q}{n} \right) x} \right)^2$$

$$L = \frac{1}{z} \left(\frac{q}{n} \right)^2 \frac{2x^3 \left(\frac{q}{n} \right) (1-x) - x^2 (1-x)^2}{\left\{ 1 - \left(1 - \frac{q}{n} \right) x \right\}^4}$$

とおけば、

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{-K}{2G} \pm \sqrt{\frac{K^2}{4G^2} + \frac{L}{G}} \quad (10 b)$$

下の負の符号をもつ解は、物理的事情を記述しないように見える。上の正の符号をもつ解について、

V/V_0 と $1/\alpha$ の関係が Fig. 1 に示されている。Fig. 2 に示す通り、 n を一定にして z を変化させた時は曲線は殆んど変わらない。 $z=6$ の時、 $n=500$ と $n=20000$ の曲線が同図に示されている。

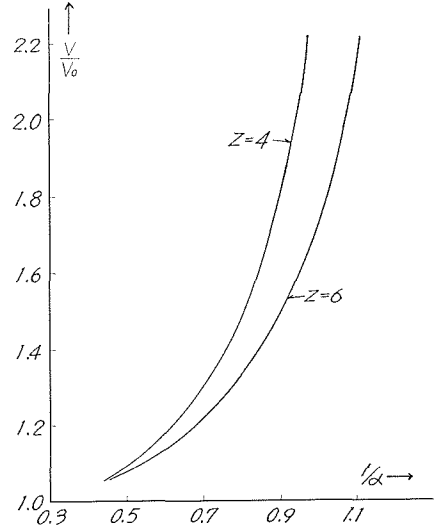


Fig. 1. The curves of $\frac{V}{V_0}$ against $\frac{1}{\alpha} = \frac{qkT}{x_2(0)}$ in the case $n=1000$.

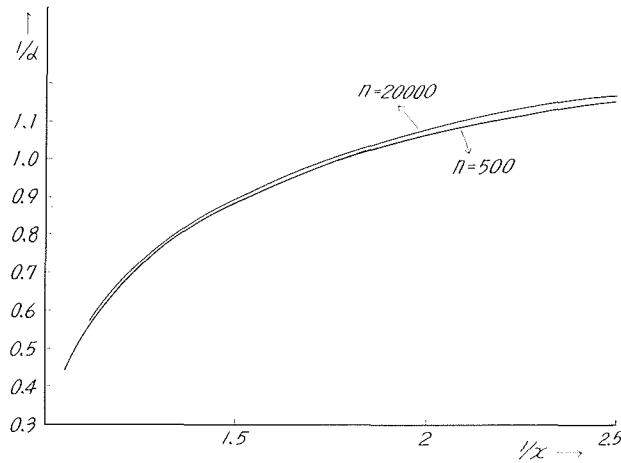


Fig. 2. The curves of $1/\alpha$ against $1/x$ in the case $z=6$.

4. ガラス温度

$V-T$ 曲線の曲率を最大ならしめる点をガラス温度と定義し、それを求めよう。(10 a) を x の三次の項まで展開し、 $1/n$ を無視すれば、

$$-\frac{1}{2} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) \left(1 - \frac{q}{n} \right) \right\} - \frac{1}{3} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) \left(1 - \frac{q}{n} \right)^2 \right\} x$$

$$+\alpha\left(\frac{q}{n}\right)^2\left\{1+2\left(1-\frac{q}{n}\right)x\right\}+\frac{\alpha^2}{z}\left(\frac{q}{n}\right)^2\left[1-\left\{4-6\left(1-\frac{q}{n}\right)\right\}x\right]=0 \quad (11)$$

を得る。簡単のために

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2}\left[1-\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(1-\frac{q}{n}\right)\right] \doteq \frac{1}{2}\left(\frac{q}{n}\right) = \frac{1}{2}\left(1-\frac{2}{z}\right) \\ b &= \frac{1}{3}\left[1-\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(1-\frac{q}{n}\right)^2\right] \doteq \frac{1}{3}\left(2-\frac{q}{n}\right)\frac{q}{n} = \frac{1}{3}\left(1+\frac{2}{z}\right)\left(1-\frac{2}{z}\right) \\ p &= \left(\frac{q}{n}\right)^2 = \left(1-\frac{2}{z}\right)^2 \\ s &= 2\left(1-\frac{q}{n}\right) = \frac{4}{z} \\ r &= 4-6\left(1-\frac{q}{n}\right) = 4-\frac{12}{z} \end{aligned}$$

とおけば、

$$y = \frac{1}{x} = \frac{\alpha^2 \frac{p}{z} r - \alpha p s + b}{\alpha^2 \frac{p}{z} + \alpha p - a} \quad (12)$$

$$= r + \frac{A}{\alpha - \alpha_1} + \frac{B}{\alpha - \alpha_2}, \quad (13)$$

を得る。ここで α_1 及び α_2 は、(12) の分母即ち $\alpha^2 \frac{p}{z} + \alpha p - a = 0$ の二根であり、次式：

$$\alpha_1 = -\frac{z}{2} + \frac{z}{2} \sqrt{1 + \frac{4a}{pz}} = -\frac{z}{2} + \frac{z}{2} \left(\frac{2a}{p}\right)^{1/2} \quad (14)$$

$$\doteq \frac{a}{p} \left(1 - \frac{a}{pz}\right), \quad (15)$$

$$\alpha_2 = -\frac{z}{2} - \frac{z}{2} \left(\frac{2a}{p}\right)^{1/2}, \quad (16)$$

で与えられ、また

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot \frac{z}{p} \cdot \left\{b + ar - \alpha_1 p(r+s)\right\} \\ &= \frac{1}{6} \left(\frac{q}{n}\right)^{-1/2} \left(1 + \frac{q}{n}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

及び

$$\begin{aligned} B &= -A - z(r+s) \\ &= -\frac{1}{6} \left(\frac{q}{n}\right)^{-1/2} \left(1 + \frac{q}{n}\right) - 4z \left(\frac{q}{n}\right), \end{aligned} \quad (18)$$

である。ここで A を計算する時、 α_1 には(15)を、 $\alpha_1 - \alpha_2$ には(14)及び(16)を用いた。(13)を α で微分すれば、

$$\frac{dy}{d\alpha} = -\frac{A}{(\alpha-\alpha_1)^2} - \frac{B}{(\alpha-\alpha_2)^2}, \quad (19)$$

$$\frac{d^2y}{d\alpha^2} = \frac{2A}{(\alpha-\alpha_1)^3} + \frac{2B}{(\alpha-\alpha_2)^3}, \quad (20)$$

及び

$$\frac{d^3y}{d\alpha^3} = -\frac{6A}{(\alpha-\alpha_1)^4} - \frac{6B}{(\alpha-\alpha_2)^4}, \quad (21)$$

を得る。曲率を最大にする条件：

$$\frac{d^3y}{d\alpha^3} \left[1 + \left(\frac{dy}{d\alpha} \right)^2 \right] = 3 \left(\frac{dy}{d\alpha} \right) \left(\frac{d^2y}{d\alpha^2} \right)^2, \quad (22)$$

に、(19), (20) 及び (21) を代入し、因数分解すれば

$$\left[\left(\frac{A}{(\alpha-\alpha_1)^3} + \frac{B}{(\alpha-\alpha_2)^3} \right)^2 - \frac{AB}{(\alpha-\alpha_1)^2(\alpha-\alpha_2)^2} \left\{ \frac{1}{\alpha-\alpha_1} - \frac{1}{\alpha-\alpha_2} \right\}^2 \right] \left\{ \frac{A}{(\alpha-\alpha_1)^2} + \frac{B}{(\alpha-\alpha_2)^2} \right\} = 0$$

を得る。四角な括弧の中は決して zero になることはないから、

$$\frac{A}{(\alpha-\alpha_1)^2} + \frac{B}{(\alpha-\alpha_2)^2} = 0 \quad (23)$$

を得る。

$$\lambda = \left[\frac{A}{z(r+s)+A} \right]^{1/2} = \left(\frac{\left(1+\frac{3}{z}\right)\left(2-\frac{2}{z}\right)}{24z + \left(1+\frac{3}{z}\right)\left(2-\frac{2}{z}\right)} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

とおき、(23) を解けば、

$$\frac{1}{\alpha_g} = \frac{1-\lambda}{\alpha_1 - \lambda\alpha_2}, \quad (25)$$

を得る。ここでガラス温度を示すために、添え字 g を用いた。(25) に (14) 及び (16) を代入すれば、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_g} &= \frac{1}{-\frac{z}{2} + \frac{z}{2} \left(\frac{2a}{p} \right)^{1/2} \frac{1+\lambda}{1-\lambda}}, \\ &= \left(1 - \frac{q}{n} \right) \frac{1}{(1+2\lambda) \left(1 + \frac{1}{z} \right) - 1}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$= \frac{2}{2\lambda z + 1}, \quad (27)$$

となる。(26) は、明らかに分子量依存を示している。そして Fox, Flory の研究⁵⁾ にかかる

$$t_g = 100 - 1.7 \times 10^5 / \langle M \rangle_n, \quad (^\circ\text{C})$$

と比較されるべきものである。ここで t_g の単位は摂氏度である。

5. ガラス温度に於ける体積

ここでは V_g を求めよう。 V_g を求めるために、 α_g を (12) 或いは (13) に代入する時は、少し注意しなければならないことがある。(23) は (13) を α で微分し、(22) に代入することによって得られたが、この式は、 y の変動部分即ち $y-1$ に対して成り立つ関係式である。

だからそれから得られた α_g を (12) 或いは (13) に代入した時、 $y-1$ を得る筈である。従って (12) の右辺に 1 を加えておかなければならない。これに留意して (12) から

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)_g = 1 + \frac{qkT_g}{X_2(0)} \left(\frac{\alpha_g^2 \frac{p}{z} r - \alpha_g ps + b}{\alpha_g \frac{p}{z} + p - \frac{a}{\alpha_g}} \right) \quad (28)$$

を得る。右辺の括弧内の量をすべて z で表わせば、Flory⁵⁾ が実験によって得た式：

$$V_g = 0.943 + 2.4 \times 10^{-4} t_g,$$

と形式的に一致することがわかる。

6. 比 熱

(7) から内部エネルギーを導く時、直接 T で微分する部分と、 N_1 を通して T で微分する項と、二つあることに注意する。しかし N_1 を通して微分する項は消えて結局

$$\Delta U = \frac{\bar{X} X_2(0)}{q} - \frac{2\sigma^2 X_2^2(0)}{zq^2 kT}, \quad (29)$$

を得る。これを T で微分し、比熱を計算する時、直接 T で微分する項と、 y を通して T で微分して得られる項と、合計三項得られる。

先ず

$$\frac{qkT}{X_2(0)} = \frac{1}{\alpha} = \beta,$$

とおき、 \bar{X} 及び σ^2 を y で表わせば

$$\bar{X} = \frac{\frac{q}{n}(y-1)V_0}{\left[y - \left(1 - \frac{q}{n}\right)\right]v},$$

及び

$$\sigma^2 = \frac{V_0}{v} \frac{(y-1)^2 \left(\frac{q}{n}\right)^2}{\left[y - \left(1 - \frac{q}{n}\right)\right]^3},$$

を得る。(13) から

$$\frac{dy}{d\beta} = \frac{A\alpha^2}{(\alpha-\alpha_1)^2} + \frac{B\alpha^2}{(\alpha-\alpha_2)^2},$$

を得る。かくして

$$\begin{aligned} \Delta C_p = knN_2 \left(\frac{q}{n}\right)^2 \frac{dy}{d\beta} & \left\{ \frac{1}{\left\{y - \left(1 - \frac{q}{n}\right)\right\}^2} - \frac{2}{z} \alpha \frac{(y-1) \left(\frac{2q}{n} - y + 1\right)}{\left\{y - \left(1 - \frac{q}{n}\right)\right\}^4} \right\} \\ & + knN_2 \left(\frac{q}{n}\right)^2 \frac{2}{z} \alpha^2 \frac{(y-1)^2}{\left[y - \left(1 - \frac{q}{n}\right)\right]^3}, \end{aligned} \quad (30)$$

を得る。ここでも y は、その変動部分のみを表わすことに注意しなければならない。その時(30)から

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)_q = 1 + \left(1 - \frac{q}{n}\right) \quad (31)$$

の時比熱が最大になることが知られる。それは、丁度ガラス温度に相当することは、Fig. 1 から知られる。実験の結果^{1),3)}に於いても、ガラス温度のところで比熱の異常が現われる。

だが比熱の式には、近似計算が入っていないが、 α_q を求める時には、(11)を出発点としたから、かなりの誤差が入っているものと思われる。実際に(27)から α_q を計算すると、 $z=6$, $n=1000$ の場合 $1/\alpha_q=0.7788$ を得る。

これに対して(12)から $y=1.446$ が得られる。一方(31)から $y=1.333$ が得られる。その誤差は10%である。

比熱の異常の現われるところを、ガラス温度と定義することもできるだろう。その時には、 $\frac{dy}{d\beta}$ の性質をもっと詳しくしらべておかなければならない。 $\alpha=\alpha_1$ の時 $\frac{dy}{d\beta}$ は無限大になるように見える。だが $z=6$, $n=1000$ の時 $\alpha_1=0.6733$ であり、Fig. 1 を見て明らかな通り、 α_1 の近傍には曲線が存在しない。従って α と α_1 とは一致することがない。それ故 $\frac{dy}{d\beta}$ に異常は現われない。かくして(31)を(10 a)或いは(11)に代入してガラス温度の、より正確な表現を得ることができる。

7. エントロピー

ここでは混合のエントロピーについて考察しよう。(7)から

$$\begin{aligned} \Delta S = k \left(\frac{z}{2} - 1\right) & \left\{ N_1 \log \frac{N_1}{N_1 + nN_2} + nN_2 \log \frac{nN_2}{N_1 + nN_2} \right\} \\ & - k \frac{z}{2} \left\{ N_1 \log \frac{N_1}{N_1 + qN_2} + qN_2 \log \frac{qN_2}{N_1 + qN_2} \right\} - k \frac{\phi^2(0)}{zq^2 k^2 T^2} \frac{(N_1 q N_2)^2}{(N_1 + qN_2)^3} \end{aligned}$$

を得る。 y で表わす時

$$\Delta S = k \left(\frac{z}{2} - 1\right) \left\{ nN_2(y-1) \log \frac{y-1}{y} + nN_2 \log \frac{1}{y} \right\}$$

$$\begin{aligned}
& -k \frac{z}{2} \left\{ (y-1) nN_2 \log \frac{y-1}{y-\left(1-\frac{q}{n}\right)} + \frac{q}{n} nN_2 \log \frac{\frac{q}{n}}{y-\left(1-\frac{q}{n}\right)} \right\} \\
& - \frac{k}{z} \alpha^2 \frac{(y-1)^2 \left(\frac{q}{n}\right)^2}{\left[y-\left(1-\frac{q}{n}\right)\right]^3} nN_2, \\
& = k \left(\frac{z}{2} - 1\right) \left\{ nN_2(y-1) \log \frac{y-1}{y} + nN_2 \log \frac{1}{y} \right\} \\
& - k \frac{z}{2} nN_2 \left[(y-1) \log (y-1) - \left\{ y - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \right\} \log \left\{ y - \left(1 - \frac{q}{n}\right) \right\} + \frac{q}{n} \log \frac{q}{n} \right] \\
& - \frac{k}{z} \alpha^2 \frac{(y-1)^2 \left(\frac{q}{n}\right)^2}{\left[y-\left(1-\frac{q}{n}\right)\right]^3} nN_2.
\end{aligned}$$

ここでも y の値は、実際の変動部分のみを表わすことに注意しなければならない。温度が降ってガラス温度に近づき、それに伴って q の値が $\left(1 - \frac{q}{n}\right)$ に近づくと、(32) の第三項がどんどん大きくなる。かくして混合のエントロピーは負になる。これは Kauzman¹¹⁾ の実験の結果に対応している。ガラス温度を越えて更に y が減少すると、急激に符号が変わり、エントロピーは正の大きな値を持つようになる。

参 考 文 献

- 1) Boyer R. F., Spencer R. S.: J. Appl. Phys. **15** (1944), 398.
- 2) Boyer R. F., Spencer R. S.: J. Appl. Phys. **16** (1945), 594.
- 3) Stull D. R.: J. Am. Chem. Soc. **59** (1937), 2726.
- 4) Buchdahl R., Nielsen L. E.: J. Appl. Phys. **21** (1950), 482.
- 5) Fox T. G., Flory P. J.: J. Appl. Phys. **21** (1950), 581.
- 6) Saito et al.: Solid State Physics **14** (1963), Academic Press. New York and London.
- 7) Gibbs J. H. et al.: J. Chem. Phys. **28** (1958), 373.
- 8) Okano K.: Theoret. Phys. Kyoto **10** (1959), 5.
- 9) Onodera M.: J. Phys. Soc. Japan **21** (1966), 1994.
- 10) Rowlinson J. S. et al.: J. Chem. Phys. **19** (1951), 1519.
- 11) Kauzman W.: Chem. Rev. **43** (1948), 219.