

科学と芸術の共存 準結晶

蔡 安邦

固体物質の構造には、秩序をもつて原子が並んだ結晶構造と、無秩序に原子が並んだアモルファス（無定形）構造の三つしかないと長い間思われていたが、固体物質にはもう一つの構造があることがわかつってきた。それが「準結晶」構造である。

はじめに

タイトルカットの写真は決して花見のときに撮影したものではない。これは金属の準結晶の電子顕微鏡写真である。自然界では五回対称性を示すものは多くあるが、結晶の世界では五回対称性をもつ構造は絶対にあり得ないというのが少し前までの「常識」だった。準結晶の発見はこの「常識」を打碎いて、物質科学の地図を塗り替えた。物質を構造で分類すると、準結晶、結晶、そしてアモルファスの3種類となり、準結晶の重みがうかがえる。しかし、準結晶が、多くの合金で安定に存在し、半導体として使われているSiやGeと同じように大きくて高い品質の「単準結晶」を育成できることは意外と知られていない。この物質の化学分野の研究者はいないため、準結晶を知っている化学研究者は少ないのでないかと思われる。

そこで、ここでは準結晶という新しい物質を比較的くだけた形で紹介することを試みる。さらに勉強したい方は文献1を参照することを薦める。

結晶と準結晶

準結晶を語る前に、まず結晶の定義を思い出そう。パターン（図形）で記述する場合、結晶は、ある一つの単位の平行移動によって平面を埋め尽くすことができる。たとえば、三角形、四角形および六角形のいずれかの単位一つを、繰返して並べることによって平面を隙間なく埋めることができる。これらの単位の頂点を原子で置き換えて三次元へ拡張すれば、結晶の構造になる。この原子を置いた単位を単位胞といふ。結晶は1種類の

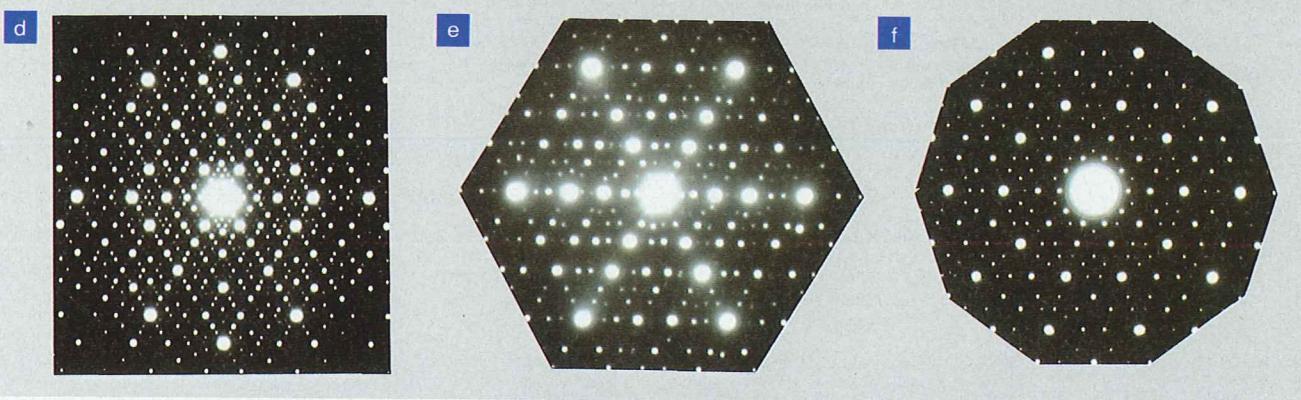
単位胞を積み木を重ねたように作り上げられているので、どこ の単位胞も同じはずである。さらに結晶には並進秩序と配向秩序が存在し、単位胞のサイズ、形状、そして単位胞上の原子配置が決まれば、固体中のあらゆる原子の位置を知ることができる。われわれが教科書で習ったブレッグの法則によると、回折斑点は周期的に配列した原子面同士によるX線や電子線の干渉効果によって作り出される（図1a,b,c）。したがって、結晶は“一つの単位”，“周期性”そして“回折斑点”をもつことで、アモルファスと区別される。

一方、図1d,e,fに示す回折パターンは準結晶のもので、これも、回折斑点によって構成されているが、結晶とは二つの明瞭な違いが見られる。すでに述べたように、周期的に積み上げられる単位胞の形状の規制によって、結晶の回折パターンには、二回、三回、四回および五回対称性だけが許されるが、図1fの回折パターンは五回（十回）対称性をもっている。もう一つ、結晶の回折パターンにおいて回折斑点は等間隔に並んでおり、この間隔は結晶の周期性を反映するほか、結晶の単位胞の大きさを表す。しかし、図1d,e,fの三つの回折パターンは、いずれの回折斑点も等間隔ではなく、中心から動径方向に向かって、 τ という無理数の比で広がっていく。ここで、 τ は黄金比（ $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ ）であり、正五角形の対角線と辺の長さの比でもある。一つの回折斑点は一つの原子面に対応するので、準結晶内では原子面が等間隔に配列していないことを意味している。これは結晶の規則に反しており、結晶の定義には収まらないので、“準結晶（quasicrystal）”と名づけられた。準結晶を電子顕微鏡中で

結晶の電子線回折パターン



準結晶の電子線回折パターン

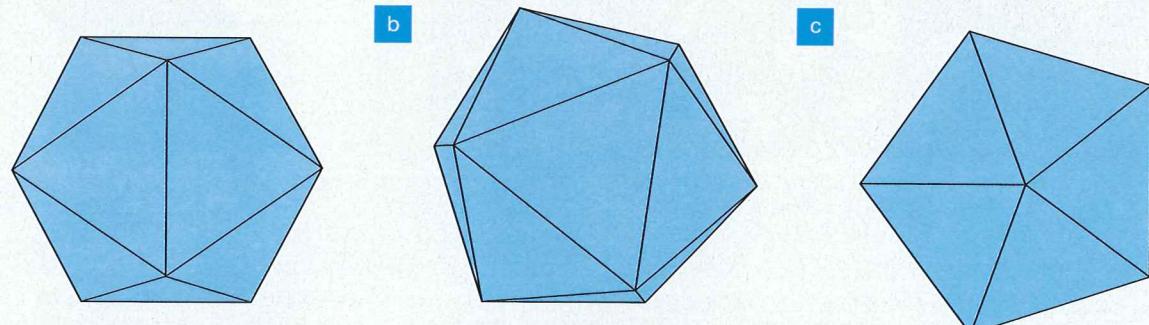


二回対称軸 (d), 三回対称軸 (e) と五回対称軸 (f) から撮影したもので、それぞれ図2の a, b と c に 対応する。五回対称軸からパターンは十回対称のように見えるのは、図2cの二十面体のように上下の 二つ五角形同士が 180 度回転したためである。準結晶の回折パターンでは、中心から最近接の回折斑点までの距離を 1 とすると、中心から 2 番目に近い回折斑点までの距離の比は τ となる。 τ は黄金比 ($\tau = (\sqrt{5}+1)/2 \approx 1.618$) である。

図1 結晶の電子線回折パターン (a, b, c) と準結晶の回折パターン (d, e, f)

いろいろな方位から調べると、図2に示す3種類のパターンが一定の角度で交互に現れ、全体として正二十面体対称性をもつことが明らかとなった。正二十面体は20個の正三角形から構成され、6本の五回対称軸、10本の三回対称軸と15本の二回対称軸をもっている。

いったい準結晶はどのような構造をしているのであろうか？準結晶発見の数年前に、周期性のないパターンは数学者 Roger Penrose によって考え出された(図3)。このパターンは“ペンローズ図形”と呼ばれ、二つの単位からなること、周期性がないこと、および部分的に五回対称性をもつことといった特徴が



一般に n 回対称とは、正 n 角形のように n 分の 1 回転でもとの位置に戻る性質をいう。図1の d, e, f の回折パターンは、それぞれこの図の a, b, c に対応する。

図2 二回対称軸 (a), 三回対称軸 (b) および五回対称軸 (c) から見た正二十面体

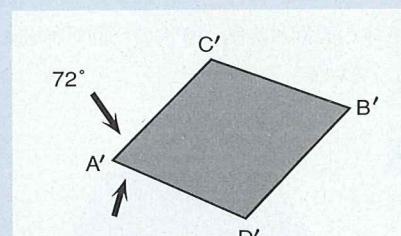
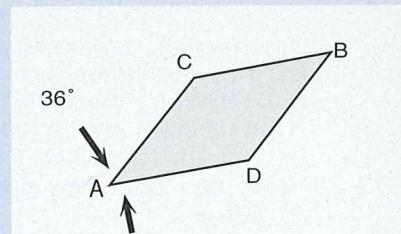
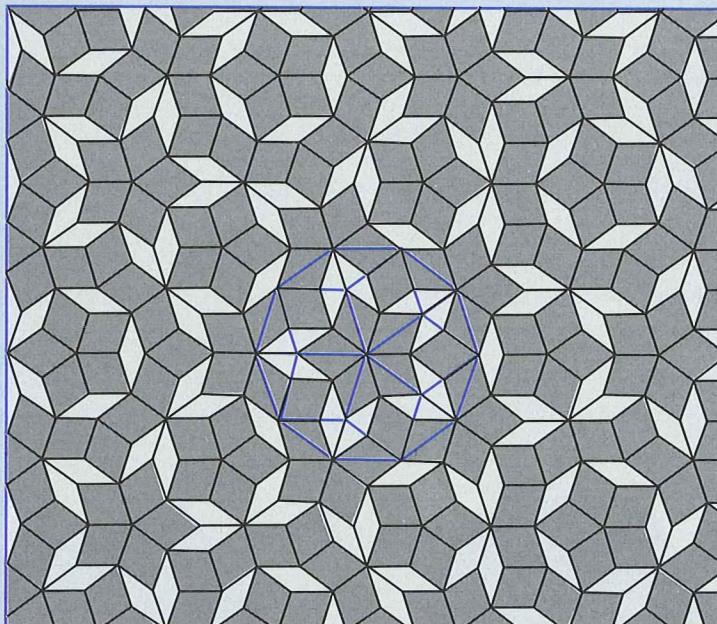
ある。このパターンに1辺の長さに近い波長をもつ光を当てると、図1fに似通ったパターンが得られ、五回対称性と非周期性の斑点配列といった準結晶にみられる特徴が現れる。また、多くの理論計算やシミュレーションによって、ペンローズ图形は準結晶構造の骨格となることが一般的に認められてきた。現在では、準結晶の構造について、どこにどういう原子が配置しているかについてはわからないが、基本的にペンローズ图形に原子を配置した構造モデルが提案されている。

準結晶発見の物語

最初の準結晶は急冷凝固させたAl-Mn合金で、Dan Shechtmanによって透過型電子顕微鏡内で発見された(文献2)。急冷凝固法は、1秒間当たりにすると100万度という冷却速度で試料を冷却して凝固させる方法である。最初の準結晶はこのような極限の状態で作り出された。Shechtmanは、金属粉末の研究をしていたイスラエルの研究者であり、サバティカルを機会に米国標準局(National Bureau of Standard, NBS)現National Institute of Standard and Technology, NIST)で電子顕微鏡を用いた金属粉末の研究を行うため、1981年に渡米した。滞在中、NBSでは急冷凝固を研究するグループがあったため、

Al合金の急冷凝固を研究する機会を得た。実用の観点から、ShechtmanはAl-Feが材料として期待できそうなので、急冷凝固のAl-Fe合金を研究していた。Al-Fe二元合金には Al_6Fe という準安定相が存在する。一方、Al-Mnの二元合金には同じ構造で安定な Al_3Mn が存在する。両者の結晶構造を比較するために、一連の急冷凝固させたAl-Mn合金を作製した。Mn量の増加とともに試料が次第に脆くなり、実用性から遠ざかっていった。しかし、電子顕微鏡でAlが25wt%のAl-Mn合金の急冷試料を調べていた際、まったく予期できない奇妙な現象、すなわち、五回対称の回折パターンを発見した。

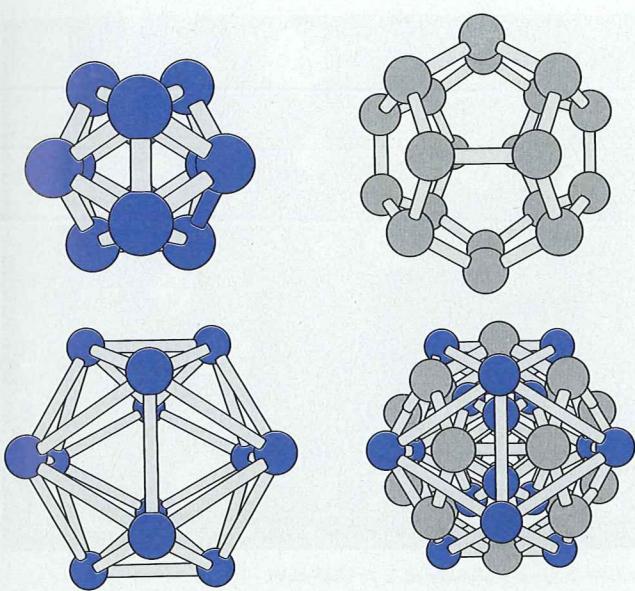
結晶学では十回対称性は許されないことはすでに説明した。なぜこのような十回対称の回折パターンが現れるのだろうか?これをどう解釈すればよいかなどの疑問を抱えて、Shechtmanは四方八方の研究者に解答を求めた。返ってくる答えは、“わからない”あるいは“それは結晶の欠陥(双晶)にすぎない”というものばかりであった。しかし、実験を重ねるにつれ、十回対称パターンが双晶に起因するものではなく、新しい構造に由来するものとShechtmanは確信した。認めてもらえないまま、Shechtmanはイスラエルに帰国したが、この研究を続けた。1984年夏、Shechtmanは結果をまとめて*J. Appl. Phys.*に投稿した



$$\begin{aligned}\tau &= (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.618 \\ \tau + 1 &= \tau^2 \quad \tau - 1 = 1/\tau\end{aligned}$$

2種に色分けした菱形を一定の規則に沿って貼りあわせていくとペンローズ图形を作り上げることができる。ペンローズ图形に周期性がなく、五角形単位が存在することに注目しよう。また、もとの图形を色の太線のようにつなげていくと、まったく同形でひと回り大きい菱形ができる。これをペンローズ图形の自己相似性といふ。

図3 ペンローズ图形とそれを構成する2種類の菱型



準結晶の中に存在する二十面体原子クラスターの各層の構成。青色は Al あるいは Cu 原子で、灰色は Li 原子である。

図 4 準結晶に存在する原子クラスターの一例

が、“投稿した論文はまるでテニスボールのように相手側から跳ね返ってきた”。すなわち、即座に論文は拒否された。論文の内容はその雑誌にふさわしくなく、物理学者にとって魅力はない」と編集者は思つたらしい。しかし、Shechtmanは諦めずにまわりの研究者を説得して、再度論文をまとめて *Physical Review Letters* に投稿したところ受理された。論文が掲載されると、たちまち、世界中に注目され、大きなセンセーションを巻き起こした。すぐに、この五回対称の回折パターンを示す物質は“準結晶”と名づけられた。とはいっても、必ずしもすべての研究者が準結晶の存在を信じたわけではなかった。その中には、2度ノーベル賞を受賞した有名な化学者である Linus Pauling もいた。彼は生前、準結晶に対して一貫して否定的な見方をしていた。準結晶を単位胞の大きな結晶として考えたようである。“われわれは多くのことで、たとえばビタミン C の重要性について見解が一致したが、準結晶について同意したことはなかった”と Shechtman は述べている。こういうこともあって、実際に準結晶が固体物理の世界で市民権を得たのは 1990 年代に入ってからのことであった。新物質の確立や新しい概念の提案がいかに難しいかをうかがわせる一方、Shechtman の不撓不屈の精神には感心するばかりである。

準結晶の構造

最初発見された準結晶は正二十面体対称性をもつ三次元的な準結晶である。その後、正八角形、正十角形、正十二角形などの二次元の準結晶が発見されたが、研究するのに充分な量と質をもった準結晶が得られたのは、五回対称性をもつ正十角形準

材料科学の教科書

無機機能材料

河本邦仁 編

A5 判 2 色刷 272 ページ 定価 3150 円

工学部・理工学部の化学、マテリアルサイエンス系などの学部上級から大学院の教科書および企業関係者の参考書。無機物質がもつ機能の基本的な原理や機能を付与する方法を実際の材料(製品)と結び付けながら、読者が実感をもって理解できるように解説。新規物質・材料も積極的に取上げられている。

有機機能材料

荒木孝二・明石満・高原淳・工藤一秋 著

A5 判 2 色刷 254 ページ 定価 3045 円

有機機能材料に関する基礎事項とその応用について、最近の動向をふまえながら、わかりやすく解説した学部上級および大学院向け教科書。

材料科学 基礎と応用

戒能俊邦・菅野了次 著

A5 判 2 色刷 362 ページ 定価 4620 円

構造と機能という視点で、無機・有機材料の電気的・磁気的・工学的・力学的性質を統一的に解説。大学理学部・工学部 3, 4 年生向教科書。材料にかかわる企業の研究開発スタッフにも好適。

材料科学の基礎

M. A. White 著 / 稲葉 章 訳

A5 判 400 ページ 定価 4830 円

最先端の研究を材料にしながら、基本原理の理解に重点をおいた教科書。物質にかかわる科学の諸原理が理解できるよう工夫されている。

固体化学

田中勝久 著

A5 判 352 ページ 定価 3675 円

無機固体から有機固体までを取上げ、これらの複雑で多様な物質の性質の基礎となる理論や概念について、化学の立場から説明した教科書。

東京化学同人

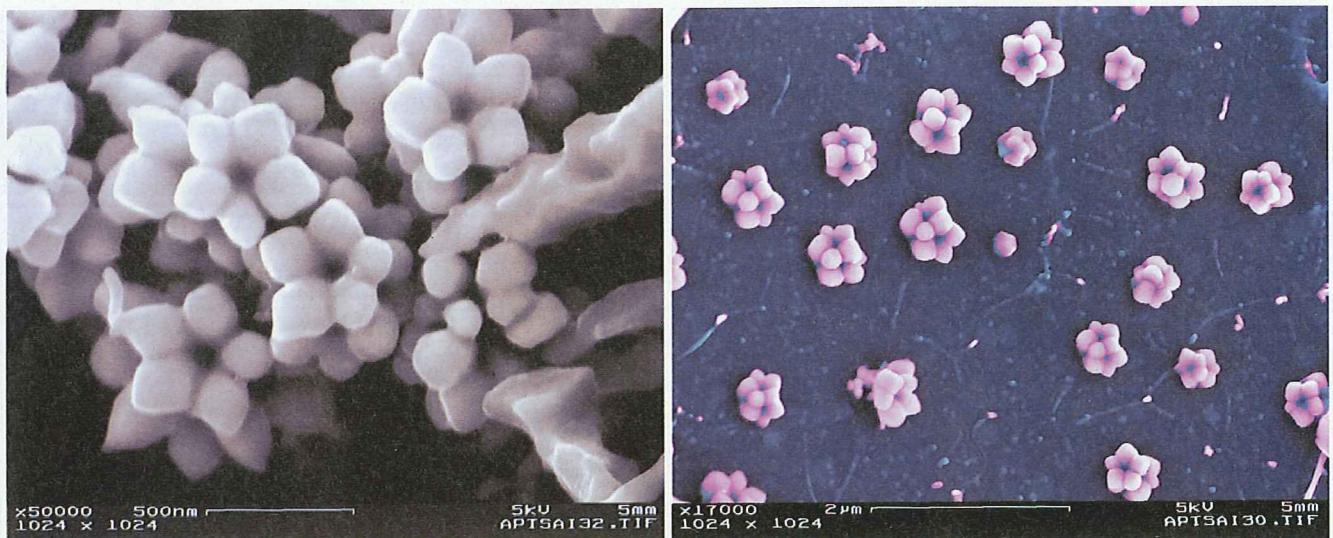


図5 急冷凝固法で作製されたアルミニウムマトリックスに析出した準結晶粒

結晶だけである。二次元準結晶では、ある面内では原子が準周期的に配列するが、その面の垂直方向には原子が周期的に並んでいる。準結晶は周期性をもたず、三次元では無限大の格子定数をもっているので、一般の結晶の構造解析手法は適用できない。たとえば、立方晶の指数付けに必要な基底ベクトルは(100) (010) (001) であるが、正二十面体準結晶の場合は、正二十面

体の中心から頂点に結ぶ6本のベクトル(100000) (010000) (001000) (000100) (000010) (000001)を基底ベクトルとする。つまり、準結晶格子が六次元空間の周期構造として記述され、六次元空間で構成する結晶構造の三次元断面構造である。想像しやすいため、三次元空間に積み重ねた立方格子に平面をもつて切るとする。切る角度によって、種々の二次元格子をもつ断

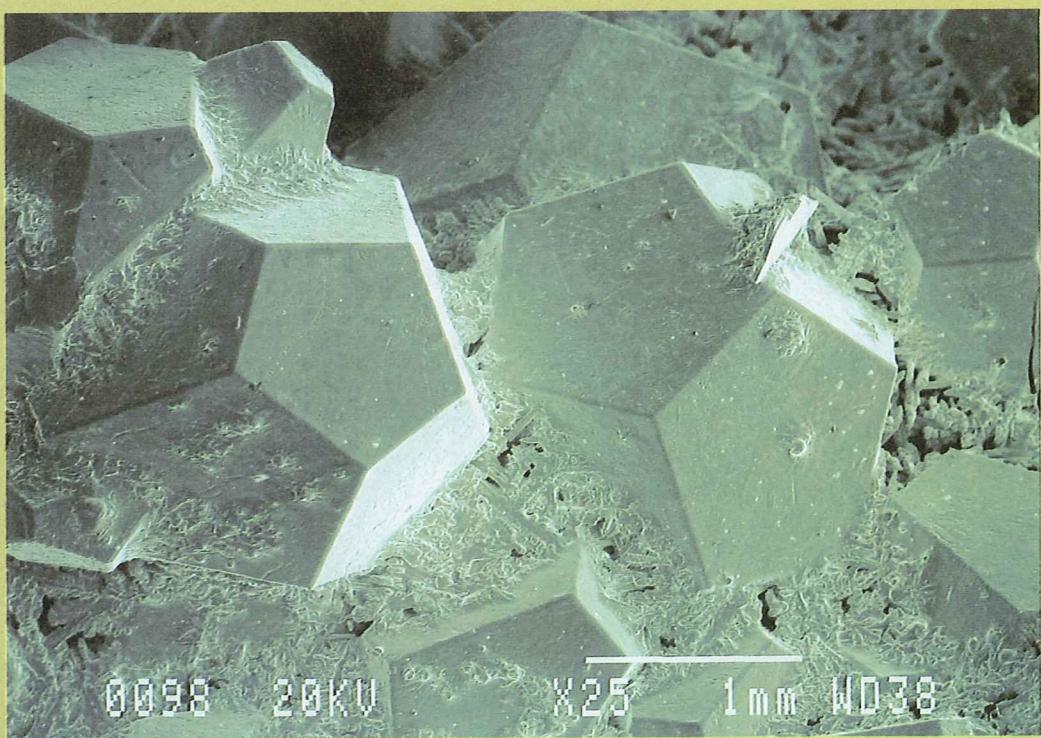
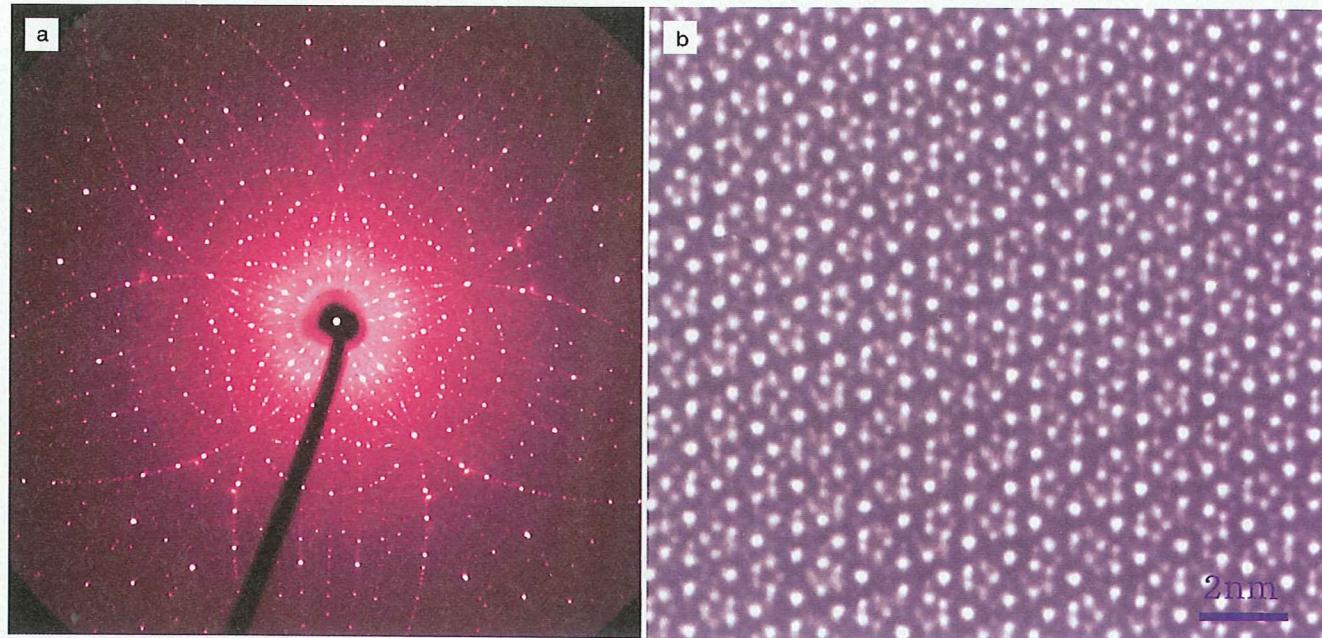


図6 液体状態からゆっくり冷却して成長させた Al-Pd-Re 準結晶（文献3より）



高分解能像では白い点は原子位置に対応する。実際の原子が準周期的に並んでいることと五角形の配置をしていることが見られる。

図7 Zn-Mg-Ho 単準結晶から撮影した透過X線ラウエ回折パターン(a)と高分解能電子顕微鏡像(b)(文献4,5による)

面が作れ、角度(勾配)が無理数の場合は二次元の準周期格子が形成される。したがって、準結晶の構造解析には高次元の断面法という複雑な方法をとらなければならない。そこで正二十面体準結晶の場合、組成および構造ともに準結晶に近い“近似結晶”(準-準結晶)から、準結晶の局所構造が導かれ、これとともに準結晶の構造が解明されている。このような近似結晶は、準結晶の構造を理解するうえで役立つ。

図4は近似結晶の一例であり、R-Al_{4.8}Li₃Cuという体心立方結晶に見られる原子クラスターの構成を示している。最も内側に12個の原子(Al, Cu)からなる正二十面体があり、その外側に20個の原子(Li)からなる正十二面体がきて、そしてさらに外側は再び12個の原子(Al, Cu)でひと回り大きい二十面体である。すべての層は正二十面体対称性をもつことに注目しよう。このようにしてできあがった原子クラスターは体心立方格子の頂点と体心位置に配置している。相図のうえでは、この近似結晶のすぐ隣にAl₅Li₃Cuの組成をもつ準結晶が存在する。組成がわずかしか違わないことから、1単位胞の範囲内では結晶と準結晶とで原子位置に大きな違いがないことが想像できる。したがって、近似結晶は準結晶の親類とみなせる。近似結晶に見られる正二十面体原子クラスターは準結晶にも存在し、結晶では周期的に、準結晶では準周期的に並んでいる。また、この原子クラスターは構成原子の種類によってその詰まり方が異なり、準結晶の多様性を示している。最近、原子クラスターの中心にまったく二十面体対称性をもたない四面体原子クラスター

が占めていることも報告され、注目されている。結晶と同じように、準結晶にもさまざまな構造と構成単位が存在する。

ナノメートルからセンチメートルまで

初期の準結晶は急速凝固法という強引な方法で作製された非平衡相である。非平衡な準結晶なので少し高温になると、結晶へ変態してしまう。また、準結晶が成長するのに充分な時間がないため、大きな結晶粒を得ることができず、そのサイズは約数十nmから数μmであった。図5は急速凝固法によって作られたAl-Mn合金を特殊な溶液中で電解研磨を施した後の電子顕微鏡写真である。マトリックスのアルミニウムが選択的に研磨され、梅や桜の花のように見える準結晶が現れている。拡大してみると一つの花は20枚の花弁から構成されることがわかる。この花弁は一つの準結晶粒に対応する。その粒径は数百nmである。準結晶が発見されてからしばらくの間、このような試料で研究してきた。

1980年代の後半に入ってから、多くの安定な準結晶の発見により大きな単準結晶が作れるようになった。図6は液体状態から徐冷して作製したAl-Pd-Re準結晶の例である。図中の五角形十二面体は一つの単準結晶で、そのサイズは2mmにも達している(文献3)。図5も、よくよく見れば、一つ一つの花弁は五角形十二面体の変形であることがわかる。準結晶はサイズ、合金の種類を問わず、ほとんどが五角形十二面体の形をしている。一般的の結晶育成方法を用いた場合、数cmの単準結晶の試

料を作ることができる。大きな単準結晶が成長できることは、原子が長距離にわたって準周期的に配列していることが許されることと、準結晶が高い安定性を有することの二重の意味をもっている。ここで強調したいのは、準結晶には結晶と同じように、平衡相も非平衡相もあり、熱力学的に決して例外的な存在ではないことである。図7に単準結晶から撮った透過X線ラウエ回折写真と高分解能電子顕微鏡写真を示す。数多くの鋭い回折斑点は原子が高い秩序構造に配置していることを表している(文献4)。実際、高分解能電子顕微像では、原子面が非周期的に並んでいることが見える(文献5)。

周期表と準結晶

物質の凝縮機構は固体物理の最も基本な問題である。一新物質として見た場合、なぜ準結晶が安定に存在するのかは研究者にとって大きな関心事である。物理的計測手法を用いて準結晶の安定化機構が研究されてきたが、合金の構成元素によって分析法の適性が異なることと、その精度にばらつきがあるため、必ずしも明確な統一見解を得られているとはいえない。そこで、準結晶形成の普遍性から答えを見いだすのが最も単純明快である。

図8は、今まで知られている安定な準結晶が得られる元素を周期表にまとめたものである。合金系としてはAl合金、Zn合

金、Cd合金とに大きく分けられる。AlあるいはZn、Cdを主元素として、一定のグループの元素との組合せで準結晶が形成される。元素の組合せは決して無秩序ではないことは明白である。特に注目すべきことは、同族の元素は同じ準結晶を形成することである。たとえば、Al-Cu-TM(TMは遷移金属を表す)の場合、AlとCuの組成を一定にして、TMがFe、RuおよびOsのいずれでも準結晶が形成される。また、Al-Pd-TMにおいてもまったく同じことが見られる。同族にある遷移金属元素は、外殻電子が3d、4d、5dであるという違いはあるが、基本的に電子構造は同じであると考えられる。つまり、同じ電子構造をもつ元素が準結晶を形成することは、準結晶の安定化に電子構造がおもな役割を果たすことを意味している。準結晶を形成する合金の電子対原子比を計算したところ、いずれも1.75の値になっている。興味深いことに、Al₆₃Cu₂₅TM₁₂とAl₇₀Pd₂₀TM₁₀の二つのグループにおける組成の微妙な違いは、同じ電子対原子比を取りためである。希土類金属を含む準結晶の場合は、各希土類金属が必ずしも同族と見なせないが、希土類金属の外核電子を3とすれば、電子対原子比が2.1でまとめられる。準結晶の形成は電子構造に支配されることは間違いない。

準結晶に特有な性質

準結晶は結晶やアモルファス物質と異なる構造をもっている

		安定な 準結晶系																					
H 1	He 2													B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10				
Li 3	Be 4													A1 13	Si 14	P 15	S 16	C1 17	Ar 18				
Na 11	Mg 12	RE ₁₀ RE ₁₅													Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35.	Kr 36			
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30												
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54						
Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86						
Fr 87	Ra 88	** 89-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109															
RE ₁₀																							
* ランタノイド	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lr 71								
** アクチノイド	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103								

二つの元素だけでも安定な準結晶が形成することは注目すべきである。TMは遷移金属、REは希土類金属を表す。

図8 周期表と安定な準結晶の形成

から、当然、準周期性に由来する特異な性質が期待される。とりわけ、準結晶の特徴といえば、電気抵抗が大きいことと硬度が高いことがあげられる。特にAl合金系の準結晶の場合は際立った特徴を示している。

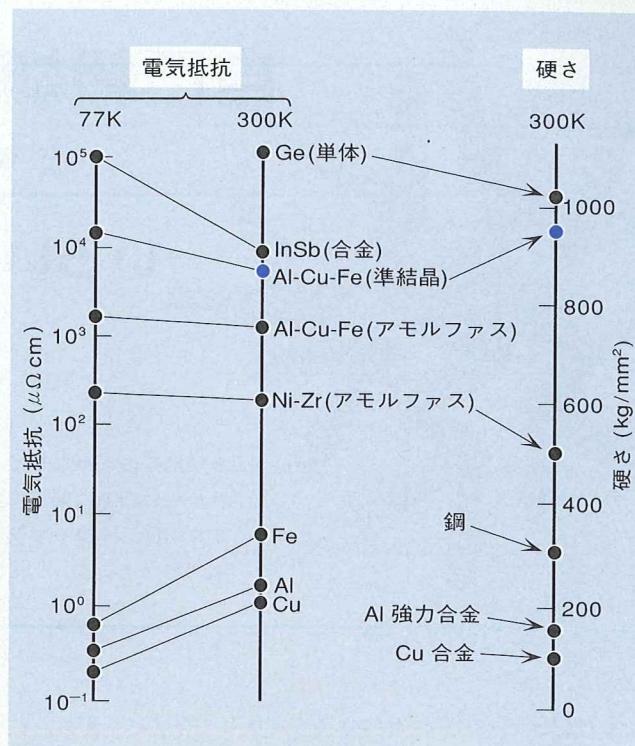
一般に金属や合金は優れた電気伝導体として知られており、その電気抵抗率はたいてい数 $\mu\Omega \text{ cm}$ のオーダーとなっている。通常の合金では、かなり高濃度の合金でも $100 \mu\Omega \text{ cm}$ に達するものはきわめて少ない。極端に乱れた構造をもつアモルファス合金せいぜい数百 $\mu\Omega \text{ cm}$ にすぎない。一方、準結晶の電気抵抗率の値は $1000 \sim 10000 \mu\Omega \text{ cm}$ となり、金属として極端に高い値である。また、一般の金属では結晶格子の熱振動は高温ほど激しくなるので、電気抵抗はほぼ温度に比例して大きくなる。しかし、準結晶の電気抵抗は金属とは逆に低温ほど高くなる。このような電気抵抗の温度依存性はすべての準結晶において共通している。しかし、電気抵抗率の値は合金系によって大きく異なり、Al合金系では数千 $\mu\Omega \text{ cm}$ に達しており、Zn合金系とCd合金系では数百 $\mu\Omega \text{ cm}$ となっている。準周期的構造以上に、元素間の結合状態の電気抵抗への寄与が大きいよう思う。同じ合金系において、電気抵抗率は準結晶、アモルファス、結晶の順に小さくなっていく。準周期的構造が電気抵抗を高くし、その温度依存性を負にすることは確かである。このような性質は準結晶の安定性を支配する電子構造と深く関連すると考えられているが、統一的な見解は必ずしも得られていない。

結晶は外力を受けた場合、原子列がある特定な格子面を移動すること（すべり運動）によって変形が生じる。このような原子列が原子面を移動しても、格子の周期性のために結晶は壊れることなく、との状態のままでいられる。準結晶は周期的構造でないために、原子列がすべり運動をするとその部分の格子が壊れてしまう。つまり、格子を壊すほどの大きな力が作用しないと動けないことになる。したがって、準結晶はきわめて変形しにくい物質である。そのため、硬さを測定すると、Al合金系の準結晶は、ジュラルミンなどの実用合金の材料よりも硬く、鉄合金のアモルファス材料や共有結合結晶のシリコンなどと同程度の硬さを示す。

このほか、セラミックスと同レベルの低熱伝導率、およびテフロン（ポリテトラフルオロエチレン）に匹敵する小さい摩擦係数が準結晶の特徴として見いだされており、実用に向けて研究が進められている。最近、メタノールの水蒸気改質反応において、Al-Cu-Fe準結晶は共沈法で作製されたCu-Zn-Al三元触媒と同等の触媒活性を示すことが見いだされており、注目されている。合金は安価で製造プロセスが簡単なので、触媒への応用は、その実現が期待される分野である（文献6）。

おわりに

幸か不幸か、準結晶は発見されて間もなく、高温超伝導体や



Al, Cu と Fe 元素いずれも電気抵抗が低く高温ほど大きくなるが、3 元素で合成された準結晶の電気抵抗の値は4 枠も大きくなり、その温度依存性が逆になる。準結晶は一般の金属よりもはるかに硬く、共有結合の半導体と同レベルになる。

図 9 準結晶の特有な性質である電気抵抗が大きいことと硬度が高いことを示す一例

常温核融合の騒ぎが起きて表舞台に出ることはなかった。そのおかげで、準結晶研究は地道に進められてきた。いまのところ派手な物性は見つかっていないが、新しい物質として着実に確固たる地位を得ている。準結晶の発見過程と同じように、準結晶の発展は地味で多難である。準結晶が発見される前に、すでに Shechtman と同じ試料を作った多くの研究者がいたが、脆弱で使い物にならないことから詳しく調べなかつたと聞いている。実用のことだけを気にしていたら、準結晶は決して発見されることはなかつただろう。役に立たない研究が、ためになることもよくある、と考えさせられる。

参考文献

1. 竹内 伸，“準結晶”，産業図書（1992）。
2. D. Shechtman ほか, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951(1984)。
3. J. Q. Guo ほか, *Philo. Mag. Lett.*, **80**, 495(2000)。
4. T. J. Sato ほか, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **37**, L 663(1998)。
5. E. Abe and A. P. Tsai, *J. Electron Microscopy*, **50**, 187 (2001)。
6. A. P. Tsai and M. Yoshimura, *J. Appl. Catal. A*, **214**, 237(2001)。