ヨウ化錫系に期待される第二臨界現象

愛媛大学大学院理工学研究科 瀧崎員弘

Kazuhiro FUCHIZAKI: Second Critical Phenomena Expected in Tin Tetraiodide

Thermodynamic anomaly of water is expected to be ascribable to the critical phenomena associated with the second (liquid-liquid) critical point, whose existence is, however, hardly proven directly. This is because the (hypothesized) point is thought to exist below the crystal homogeneous temperature, where no liquid bulk water can be probed. We have revealed that tin tetraiodide has quite a similar polyamorphic nature, but its second critical point is highly considered to lie in an accessible region.

1. はじめに

同じ重さの水なら、凍った場合、その体積が増えるということは日常の経験から馴染みの深い現象かもしれない。しかし、これは通常の物質では見られない、熱力学的にはきわめて異常な現象なのである。あるいは、その特異性のゆえ、水は生命や環境上の基本物質となり得たのかもしれない。

実は21世紀の現在に至っても水の熱力学異常性に対する明確な物理的説明が与えられているとは言えない。ところが、この十年間において、この異常性についての理解が急速に進展し、全貌が明らかになりつつある。そのヒントは定温圧縮率、定圧熱容量、および定圧熱膨張率のすべてが、あたかもマイナス45℃に向かって「発散」しているように見える振る舞いにあった。すなわち、この温度にあたかも「臨界点」(図1中のC'点)があるように振る舞うのである。この臨界点は、液相と気相の区別ができなくなる気-液相境界の端に位置する臨界点Cではなく、下で述べる密度を異にする二液相境界の端点のことであり、前者と区別するために第二臨界点と呼ばれる。したがって、第二臨界点について語る場合、同一成分から成る、密度の異なる二液相の存在が前提としている。しかし、この第二臨界点仮説の下では水の熱力学異常を簡潔に説明できるだけでなく、輸送係数異常も臨界揺らぎに帰着させることができる。また、前世期に見出された非晶質水の多形、¹⁾ 低密度非晶質水 (LDA) と高密度非晶質水 (HDA)、が第二臨界点から延びる(準安定)相境界 (F) で隔てられているということが極めて自然に説明できる。²⁾

しかしながら、このシナリオの最大の弱点は、水の臨界点が氷点 (T_H) 以下にあるため、仮説の根底にある臨界点の存在自体を顕に示すことができない点である。し

図1 水の準安定非晶質多形を含んだ状態図。

(Polyamorphic phase diagram of water.) L: 液相, LDL: 低密度水, HDL: 高密度水, LDA: 低密度非晶質水, HDA: 高密度非晶質水, T_H : 均一核生成温度, T_X : 自発結晶化温度, C': (仮想) 第二臨界点, F: (準安定) 相境界, C' から延びる破線: スピノーダル線. T_H と T_X の間の領域ではバルクの水を観察することができず、「人類未踏の地」と呼ばれる。氷 I_h と氷 III の融解曲線と、それらの相境界線も参考のため描いている (Y 型の実線)。氷 I_h の融解曲線が負勾配をもつことに注意されたい。図左上の C は気-液臨界点である。

たがって、LDA と HDA がそれぞれ融解したと考えられる低密度水 (LDL) と高密度水 (HDL) を直接観察することはできない。このため水をナノ領域に閉じ込めるなどして、その臨界点を水の安定領域に引き上げたり、安定領域にある水の輸送係数異常から逆に臨界点の「尻尾」を引き出すことも試みられている。³⁾ 一方、筆者らはヨウ

化錫系が水同様の不定形多形状態図を有することを明らかにしてきた。この結果、ヨウ化錫においては第二臨界領域に立ち入れる可能性がきわめて高い。本稿では、こうした経緯について述べてみたい。

2. 圧力誘起非晶質化現象

結晶に圧力を印加すると一般的には高対称の構造に転移し得る。ところが、正四面体対称性 (T_d) をもつヨウ化錫分子からなるヨウ化錫結晶 (空間群 $Pa\bar{3}$, 図2) は十数 GPa の圧力印加で非晶質化を起こすことが見出されていた。⁴⁾ この謎に挑戦したことがヨウ化錫との出会いとなった。当初、この問題は正四面体が三次元空間を充填できない点に帰着できると考えていた (乱れた四面体分子配置は後に見出される低密度非晶質状態に相当する)。四面体分子は電気的に中性であるから四面体頂点位置にあるヨウ素間に van der Waals 相互作用をもつ作用点モデルを考え、分子動力学法による加圧「実験」を行ってみたところ、常温での圧縮特性をよく再現するものの、加圧とともに分子間距離を縮めつつ、 $\langle 111 \rangle$ 周りに分子対は回転し、充填率を高めるだけで、結晶状態は数十 GPa まできわめて安定であった。⁵⁾ ところで、圧力非晶質化現象を起こす物質の共通する性質として、この負勾配の融解曲線が指摘されていた。⁶⁾ 非晶質化を固体状態での融解と見なすと結晶融解に際して何らかの異常が現れることを期待した。同モデルの圧力下で加熱シミュレーションを行ってみたところ、予想に反して、加熱に対しても結晶相 (CP-I) は安定で、その融点は圧力とともに

単調に上昇した。⁷⁾ この実験での検証が、ヨウ化錫が水型多形状態を有するという議論につながることになる。

本論に入る前に、浜谷らによってダイヤモンドアンビルセルを用いて同時期に見出された重要な知見について述べておきたい。それは常温でのヨウ化錫の構造相転移シーケンス (図2) を明らかにしたことである。CP-I は 7 GPa で別の結晶相 (CP-II) に一次転移し、その後 15 GPa 付近で非晶質状態 (Am-I) を経由し、最終的に分子解離により 61 GPa でヨウ素の fcc 相 (CP-III) に転移する。⁸⁾ さらに重要なことは CP-III からの減圧過程で Am-I が 3 GPa で別の新たな非晶質状態 (Am-II) に遷移するを見出したことである。⁸⁾ Am-II の再加圧により、その安定限界が 7 GPa であることも見出した。⁸⁾ 最初に見出されていた Am-I は HDA であり、後で見出された Am-II が LDA である。水と同様、異なる密度の非晶質多形が見出されたわけである。

3. ヨウ化錫系のポリアモルフィズム

3.1 融解異常

マルチアンビル型プレス装置を用いた高压下での放射光 X 線その場観察実験によりヨウ化錫の融解を直接観測し、融解曲線を決定したところ、やはり、温度-圧力相図で正勾配となる曲線となった (図3)。しかるに、シミュレーション結果とは異なり、約 1.5 GPa で屈曲することがわかった。⁹⁾ それより高压側では融解曲線はほぼ

図2 (上) ヨウ化錫結晶相 (CP-I) の単位胞。 (The unit cell of CP-I at ambient conditions.) 常温・常圧での格子定数は 12.273 Å。 (下) 常温での CP-I の圧力誘起構造変化。 (The sequence of pressure-induced structural transitions observed at room temperature.)

図3 ヨウ化錫の状態図。 (Polyamorphic phase diagram of tin tetraiodide.) 結晶相 CP-I の融解曲線 (太実線, $\triangle$: 昇温過程で回折線を確認できた最高温度, $\blacktriangledown$: 融点) と二液相 ($\bullet$: 低压液相 Liq-II の観測点, $\bullet$: 高压液相 Liq-I の観測点)。擬二正則溶体模型から得られる第二臨界点 C' から延びる相境界 (淡直線) とスピノーダル線 (破線)。後者は低密度非晶質状態 Am-II と高密度非晶質状態 Am-I の存在限界 (それぞれ, $\square$ と $\blacksquare$) を通る。 (挿入図) 面対面の最近接分子間配向 (type-1) と頂点对面の分子間配向 (type-2)。編集部注: カラーの図はオンライン版を参照下さい。

フラットになる。これはすなわち、約 1.5 GPa 以上では融解前後で密度変化が小さく、屈曲点圧力より低圧側の液体とは異なる密度を有する液体の存在を示唆する。1.5 GPa より低圧側の液体を徐冷した場合、CP-I の有する Pa3 対称性をほぼ回復するのにに対し、高压側液体を徐冷した場合、同対称性では説明できない回折線が多く現れること⁹⁾からも高压液体の存在可能性が期待された。

3.2 低圧液体と高压液体

そこで、屈曲点圧力より低圧側と高压側の液体構造の直接観察に挑んだ。この成功には克服しなければならない問題があった。前節で述べた融解実験では融解後の液体試料を保持する必要がなかったが、構造観察には液体を長時間安定に保持できる容器が必要となる。ヨウ化物はきわめて化学反応性に富む物質である。高温下でこの傾向は助長される。ヨウ化錫と化学反応を起こさず、X 線に対して透明で、かつ、高压実験に耐えられる試料容器として、試行錯誤の結果、ダイヤモンドにたどり着いた。まず常圧でのヨウ化錫液体の構造¹⁰⁾を明確にした上でダイヤモンド容器を用いた高压下での放射光 X 線その場観察から液体の局所構造変化の有無を探った。その際、試料圧力を正確に見積もるために、試料容器内をダイヤモンドディスクの可動ピストンで仕切り、その両側に試料と圧力マーカーである NaCl を配置する方法を確立した。¹¹⁾

低圧液相 (Liq-II) と高压液相 (Liq-I) の代表的構造因子 $S(k)$ と還元動径分布関数 $G(r)$ ¹²⁾ を図 4 に示した。1 気圧下では 2 節で述べた模型を融解させて得られる液体が実験で見出された構造因子¹⁰⁾をよく再現する。この模

型液体の最近接分子間配向の様子を調べたところ、充填度を上げる配向として知られている type-1 と type-2 の配向 (図 3 挿入図) がほぼ同じ割合で見出された。¹³⁾ type-1 配向は結晶状態での最近接分子間配向であるが、type-2 配向は融解によって初めて現れるものであることに注意されたい。構造因子の約 $2.7 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の成分は分子内相関を表す。実際、正四面体対称性を考慮した分子形状因子

$$S_{\text{intra}}(k) = 1 + \frac{8}{3} j_0(kr_{\text{Sn-I}}) + \frac{12}{5} j_0\left(\sqrt{\frac{8}{3}} kr_{\text{Sn-I}}\right) \quad (1)$$

でよく記述できる。ここで j_0 は零次の球 Bessel 関数である。 $k \geq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ 成分の式 (1) へフィット (点線) から分子内の Sn-I 距離 $r_{\text{Sn-I}} = 2.65 \text{ \AA}$ が得られる。 $S(k)$ の Fourier (逆) 変換が $G(r)$ となる。常圧の $G(r)$ は鋭い二本のピークで特徴付けられる。これらは分子内の Sn-I と I-I 相関を表し、前者のピーク位置は上で得られた $2.65 \text{ \AA}$ 、後者の位置は $4.33 \text{ \AA}$ となり (図 4b 縦破線)、それらの比は $\sqrt{\frac{8}{3}}$ に等しい。これは、分子の正四面体対称性を保証する。

0.4 GPa 下でも $S(k)$ の $k \geq 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ 成分は依然として式 (1) を満たしている (図 4a 中段)。対応する $G(r)$ はその位置が縦破線に一致する 2 本のピークをもつ。すなわち、この圧力下でも分子は健在で対称性 T_d を有したままであることがわかる。ところが $G(r)$ の第二ピーク幅が有意に広がっていることが見てとれる。この理由は分子動力学法シミュレーションを援用して理解できる。シミュレーションから得られる $G(r)$ を重ねて描いた (図 4b 中段)。これは部分還元動径分布を重ね合せたものである。Sn-Sn 間の部分動径分布の第一ピーク位置から最近

図 4 (a) 各表示状態での構造因子 (実線、縦方向に 1 ずつずらして表示)。(Normalized structure factor S plotted against wavenumber k at the condition indicated.) 常圧の構造因子は分子動力学シミュレーションから求めたもの (●付細線) と比較している。低圧液体構造は約 $2.7 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の成分を分子形状因子にフィット可能である (点線)。8 $\text{\AA}^{-1}$ 付近のピーク (▼) が高压液体では低波数側にシフトする。(b) 各表示状態での還元動径分布関数 (RRDF、縦方向に 1 ずつずらして表示)。有限波数窓による変換の影響が約 2 $\text{\AA}$ より小さい領域に現れる。(Reduced radial distribution function (RRDF) G , inverted from S , plotted against radial distance r .) 常圧での四面体分子内の Sn-I 間距離 (2.65 $\text{\AA}$) と I-I 間距離 (4.33 $\text{\AA}$) の位置を 2 本の縦破線で示す。分子動力学シミュレーションから得られる RRDF (0.4 GPa, 610 K) をもとに推測した最近接分子間の I-I 間隔を ▽ (type-1 配向の場合) と ▼ (type-2 配向の場合) で示す。

接分子間距離が推定できる。実験で得られる $G(r)$ との一致の良さから、この距離は実際の最近接分子間距離に近いはずである。そこで、最近接分子間がtype-1 およびtype-2 配向をとった場合の最近接分子間のI-I距離を、このSn-Sn距離をもとに推定し、それぞれ、▽および▼で示した。注目すべきはtype-2 配向をとった場合、分子内I-I距離以内に別の分子のIが近づける点である。すなわち、最も短距離の分子間I-I長3.83 Åが分子内I-I長より短くなる。 $G(r)$ の第二ピークの低 r 側の非対称な広がり、この分子間I-I相関からの寄与であると結論してよいであろう。

さて、3.4 GPa下では事態は一変する。 $S(k)$ の高波数成分の形状は低圧側のそれとは定性的に異なり(図4a上段)、もはや式(1)で表せない。対応する $G(r)$ (図4b上段)も低圧側での様相とは一変する。低 r 側で2本のピークはもつものの、その位置はもはや縦破線上にはない。分子内I-I間距離は4.33 Åよりは確実に縮み、加圧したにもかかわらず、分子内Sn-I間距離は常圧の長さより伸びている！この驚くべき事実は分子がもはや正四面体形状を有していないことを示している。さらに驚くべきことに、分子内I-I間に相当する長さ3.82 Åは0.4 GPa下でtype-2 配向した最近接分子のI-I間距離にきわめて近い。

ところで、 I_2 が金属化する際の最近接I-I間距離は3.10 Åである¹⁴⁾が、最初に伝導をもつのは前者に直交するI-I間で、その距離は3.6 Åである。¹⁴⁾ 高压結晶相CP-II(図2)の構造は解かれていないが、それに至る直前で最近接分子間I-I距離が3.6 Åになっていることから、CP-IIは金属相であると予想されている。⁸⁾ 3.4 GPa下での最近接I-I間長は、この長さ3.6 Åに近い。 $G(r)$ の第二ピーク幅は0.4 GPa下でのそれよりは狭く、このことから3.4 GPa下ではすでに分子内、分子間の区別がなく、単にI-I間距離の分布を表していると考えられる。つまり、3.4 GPa下では高分子化が起こっており、I-I間は金属結合に近い、単一の長さで特徴づけられると結論できそうである。こう考えると、固体内でのtype-1 配向が融解により容易に分子反転できてtype-2 配向になれる意義は大きい。反転が許されない固体では金属結合距離内にI同士を近づけるために7 GPa必要であるが、type-2であれば2 GPa未満でその距離内に近づけられるということである。

こうした一連の結果が得られた後、驚嘆すべきことがわかった。図4bで示した低圧・高压液体の $G(r)$ は、ほぼ定量的にAm-IIとAm-Iの $G(r)$ ¹⁵⁾に一致するのである！この事実から、それぞれの液相を低圧液相Liq-IIと高压液相Liq-Iと名付けた。Liq-IIとLiq-Iは、それぞれAm-IIとAm-Iが融解したものにはほかならない。これらの液体構造の差は、その局所構造の相違となって現れる。図4aに示した $S(k)$ からわかるとおり、Liq-IIの $S(k)$ で

8 Å⁻¹付近に現れるピークがLiq-Iでは低波数側にシフトしたように見える。加圧に反して「伸びる」ような局所変化は単純には説明できない。実空間での変化を明確にすることは今後の研究課題の1つである。これらの局所構造の特徴を基に融点直上の液体構造を調べたところ、融解曲線の屈曲点より低圧側でLiq-IIが、高压側でLiq-Iが観測された(図3)。本節で述べたことは局所構造を異にする液体が存在するということである。にもかかわらず、すでに液「相」と呼んでいる。この理由は3.4節で明らかにになる。

3.3 ヨウ化錫系のポリアモルフィズム

以上述べたことですでに「役者」は揃った。本節では、これらの相(状態)の熱力学関係について述べる。

これらの状態間の関係を最も自然に説明できるのは、やはり、第二臨界点シナリオではないかと考え、擬正則二溶体模型¹⁶⁾の構築を試みた。¹²⁾ この模型において重要なパラメータは二溶体の混合エネルギーとエントロピーの比である。ヨウ化錫に関しては熱力学的特性に関する情報がきわめて乏しい。逆に言えば、現段階ではわれわれが見出した各状態の存在領域に矛盾しない範囲で熱力学特性を自由に選択可能である。そこで、まずは温度-圧力相図内でLiq-II(Am-II)/Liq-I(Am-I)間境界線の傾きが負になるような比の値の範囲内で模型のパラメータ値の探索を始めた。模型に含まれるすべてのパラメータ値を決めるためにはさらに具体的な仮定が必要となる。そこで、融解曲線の屈曲点(930 K, 1.52 GPa)がCP-I/Liq-II/Liq-I相の三重点であると仮定した。この仮定の妥当性に関しては後に述べる。また、第二臨界点が正圧側に存在すると仮定し、その臨界圧力を0.5 GPaであると置いてみた。これらの仮定と2節で紹介したAm-IIとAm-Iの安定限界が、それぞれ、7 GPaと3 GPaであるという事実から模型に含まれるすべてのパラメータ値を決めることが可能となる。詳しくは文献12)を参照されたい。1120 Kが臨界点温度として得られた。このときの状態図が同文献内の図1である。

ところが、後の実験で上記仮定とは矛盾する重要な発見があった。Liq-II相内で昇温しながら構造を観察したところ、1.0 GPa, 950 Kと1.26 GPa, 1050 Kの点を結んだ経路上でLiq-Iを見出せなかった。¹⁷⁾ 先のパラメータ値を基にした状態図では、この経路はLiq-II/Liq-I境界を横切ることになってしまう。すなわち、第二臨界点が存在するとしたら、それはこの経路より高压側にならなければならない。そこで、臨界点圧力を1.3 GPaに再設定し、再計算した状態図¹⁶⁾が図3である。臨界点温度は970 Kである。¹⁷⁾

擬正則二溶体模型はLiq-IIとLiq-Iを、それぞれAm-IIとAm-Iの安定液相であると関係づける。それでは両非晶質状態の安定固相があるのであろうか？例えば、Am-IIとAm-Iに対する安定固相が、それぞれ、CP-IとCP-IIで

あると考えることもできるであろう。CP-IIの構造が未決定であることを良いことに、この線に沿って夢を膨らませることが可能である。固体が融解した場合、特に高密度下では、融解後も固体構造の特徴が局所的に残存すると考えるのは自然であろう。例えば、CP-I中の最近接分子対はLiq-IIのtype-1配向として残存する。こうした局所的分子配向状態に擬スピンをアサインすると配向秩序をPotts模型で記述できる。そうするとLiq-Iの安定固相では異なるタイプの擬スピンの秩序状態だと考えることができる。これら擬Pottsスピンの混晶系の(配向秩序の)融解はPatashinski-Son模型^{18),19)}を基に議論できる。Liq-IIとLiq-Iに対する安定結晶の配向状態数はまったく任意に、それぞれ、4(低対称)と48(高対称)にとり、擬正則溶体模型で仮定した三重点と臨界圧力を用いると臨界温度として970 Kが再び得られるのである！でき上がる状態図は図3に示した擬正則二溶体模型の結果とほとんど変わらない。計算の詳細を含め、文献17)を参照されたい。

まとめると、第二臨界点の存在を仮定すればヨウ化錫系の構造変化に関する知見は矛盾なく簡潔に理解でき、擬正則二溶体模型、Patashinski-Son模型、ともにほぼ同等な状態図を与えることができる。得られた状態図(図3)が水のそれ(図1)に酷似していることに注意されたい。ヨウ化錫系では第二臨界圧力値を仮定したが、この仮定が各状態の存在域を説明するために必須であったことを考慮すると、その位置推測は妥当である。その臨界域に現実的に足を踏み入れることが可能である点が水系との決定的な差である！

3.4 密度測定

前節では両液体の局所構造の変化に言及した。各液体を相と呼ぶには秩序変数である密度が異なる値で特徴づけられる必要がある。不定形である液体の密度測定は、とりわけ極限条件下において、決してトリヴィアルな問題ではない。われわれは単色放射光X線吸収測定

から両液体の密度を推定した。高压下での放射光X線その場吸収測定からの密度推定は完全に確立した方法ではなかったため、0.42 GPa下でCP-Iが融解する際の密度変化の測定を試み、4.65 g/ccから4.10 g/ccへのわずか0.55 g/ccの変化が有意に検出できることを明らかにした。²⁰⁾ CP-I内では同時に回折実験を行い、格子定数から求まる密度値と誤差範囲内で一致することを確認できた。

この技術を使って融解曲線屈曲点付近で屈曲点より低压側と高压側の液体密度測定を行った。本質的に重要な結果を抽出して図5にまとめた。圧力値と温度値には試料内の圧力勾配と温度勾配の誤差があり、本実験の場合、それぞれ、 ~ 0.05 GPaと ~ 30 Kと見積もっている。図5aとbの状況は融解曲線屈曲点のすぐ低压側と高压側を示していると考えていただきたい。屈曲点のすぐ低压側では融解に際して ~ 5.0 g/ccから ~ 4.6 g/ccの約0.4 g/ccのドロップが認められるのに対し、すぐ高压側では融解しても ~ 4.9 g/ccの密度値に変化が見られない(図(a), (b)において固相内での密度が若干不一致である理由については検討中である)。これらの密度変化は屈曲点の両側での融解曲線の傾きの変化とまったく矛盾しない。このことからLiq-IIはLiq-Iは転移点付近で0.4 g/ccくらい異なる相であると結論できる。Liq-IIがLDL、Liq-IがHDLである。

さて、Liq-IIとLiq-Iが不連続転移境界で隔たれていることを示す必要がある。すなわち、この境界をLiq-II側からまたいだ時、 ~ 0.4 g/ccの密度の跳びを観測しなければならない。これに関しては近々朗報を伝えられると考えている。

3.5 水型ポリアモルフィズム

前2節で述べたことからポリアモルフィズムに関してヨウ化錫が水と類似した特徴を備えていることを理解していただけたはずである。それでは、冒頭に述べた水のポリアモルフィズムを説明する第二臨界点シナリオ²⁾を

図5 融解時の密度の変化。(The variations in densities upon melting.) (a) 1.6 GPaで融解した場合、(b) 1.7 GPaで融解した場合。□：X線吸収実験からの推定、×：X線回折実験からの推定、破線：融点。

ヨウ化錫に対しても適用できるはずである。文献2)で用いられている模型のプロトタイプ模型を含まれるパラメータの値を変えて適用してみたところ、擬正則二溶体模型やPatashinski-Son模型の第二臨界点とほぼ同じ位置に第二臨界点が現れる。興味深いのは、さらに密度極大が臨界点より高温側に現れる点である。²¹⁾ 現在、実験にて検証を行っている。この存在が示されれば水との類似性がますます顕著になる。

3.6 液相間転移

液相間転移が起こるための条件として、しばしば融解曲線に極大が現れること²²⁾が取り沙汰される。偏晶型状態図に現れる液相線からのアナロジーによるものかもしれない。融解曲線が極大をもつことより、その傾きが不連続に変化する点を有することが本質的ではないかと筆者は考えている。そういう特異点の有無は、三重点を境界とする微分方程式の解として融解曲線が得られるか否かで判定できそうである。^{23),24)}

4. おわりに

ポリアモルフィズム研究に関してヨウ化錫が水の代替物質となり得ることを説いてきた。図1と図3を比べれば筆者の意図は一目瞭然であろう。これらの状態図構成に至った背景にある、第二臨界点仮説が複雑な状態間の関係を簡潔に整理してくれる。ヨウ化錫に見出された圧力誘起非晶質化現象は正に氷山の一角でしかなく、かくもリッチな物理が水面下に潜んでいたわけである。

謝 辞

ヨウ化錫に関する一連の高圧実験による研究はお茶の水女子大学の浜谷先生と行ってきたものである。理論屋の筆者が放射光を利用した高圧実験を行えたのは原子力機構の片山氏の手ほどきを受けたからである。

文 献

- 1) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley: *Nature* **314**, 76 (1985).
- 2) K. Stokely, M. G. Mazza, H. E. Stanley and G. Franzese: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 1301 (2010).
- 3) V. Holten, C. E. Bertrand, M. A. Anisimov and J. V. Sengers: *J.*

Chem. Phys. **136**, 094507 (2012).

- 4) Y. Fujii, M. Kowaka and A. Onodera: *J. Phys. C* **18**, 789 (1985).
- 5) K. Fuchizaki, M. Isobe, Y. Fujii, K. Sato and N. Hamaya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1575 (1997).
- 6) E. G. Ponyatovsky and O. I. Barkalov: *Mater. Sci. Rep.* **8**, 147 (1992).
- 7) K. Fuchizaki, S. Sugiyama and Y. Fujii: *J. Chem. Phys.* **112**, 10379 (2000).
- 8) N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii and Y. Ohishi: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4597 (1997).
- 9) K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi, A. Ohmura, N. Hamaya, Y. Katayama and T. Okada: *J. Chem. Phys.* **120**, 11192 (2004).
- 10) K. Fuchizaki, S. Kohara, Y. Ohishi and N. Hamaya: *J. Chem. Phys.* **127**, 064503 (2007).
- 11) K. Fuchizaki and N. Hamaya: *Phys. Rev. B* **84**, 144105 (2011).
- 12) K. Fuchizaki, T. Hase, A. Yamada, N. Hamaya, Y. Katayama and K. Funakoshi: *J. Chem. Phys.* **130**, 121101 (2009).
- 13) K. Fuchizaki, I. Nezbeda and Y. V. Kalyuzhnyi: unpublished work.
- 14) K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa and M. Onodera: *Z. Kristallog.* **219**, 749 (2004).
- 15) 浜谷 望: 高圧力の科学と技術 **15**, 120 (2005).
- 16) E. G. Ponyatovsky: *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6123 (2003).
- 17) K. Fuchizaki, N. hamaya, T. Hase and Y. Katayama: *J. Chem. Phys.* **135**, 091101 (2011).
- 18) A. C. Mitus and A. Z. Patashinski: *Phys. Lett. A* **87**, 79 (1982).
- 19) L. D. Son, G. M. Rusakov and N. N. Katkov: *Physica A* **324**, 634 (2003).
- 20) K. Fuchizaki, N. hamaya and Y. Katayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033003 (2013).
- 21) K. Fuchizaki: 出版予定.
- 22) E. Rapoport: *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
- 23) K. Fuchizaki: *J. Chem. Phys.* **139**, 244503 (2013).
- 24) K. Fuchizaki and K. Okamoto: *Phys. Lett. A*, in press.

プロフィール

刈崎員弘 Kazuhiro FUCHIZAKI
 愛媛大学大学院理工学研究科
 Department of Physics, Ehime University
 〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5
 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577,
 Japan
 e-mail: fuchizak@phys.sci.ehime-u.ac.jp
 最終学歴: 大阪大学大学院基礎工学研究科
 専門分野: 非平衡統計力学
 現在の研究テーマ: ポリアモルフィズム
 趣味: 誤解を恐れずにいえば、高圧実験