水素結合分子固体

Hydrogen Bonded Molecular Solid

青木 勝敏

Katsutoshi AOKI

Applying pressure to hydrogen bonds significantly alters the bonding nature and induces various kinds of phase transitions. They are order-disorder transition, displacive transition, and bond symmetrization, and have intensively been investigated for ice as a prototype of a hydrogen-bonded system. The phase diagram of dense ice recently established at pressures up to 100 GPa and temperatures down to 0 K have revealed new aspects of physics and chemistry relating to the quantum behavior of protons such as tunneling. The phase relations and their physical implications are reviewed in this article.

[hydrogen bonding, ice, proton tunneling, high pressure]

1. 少し長めの序論

分子が構成単位となって固体（結晶ならびに非晶質）を形作っているのが分子固体である。水素，メタン，ベンゼン，フラーレン，タンパク質など 2原子分子から多原子さらには巨大分子まで含めると分子種は無数にあり，分子固体もまた無数にある。ここでは，比較的小さな分子を想定して高压下における分子固体特有の現象を概観してみよう。

少し乱暴だが分子固体は個性がないと言える。分子は複数の原子が結合することによって安定化しているからである。化学結合状態からみれば多くの分子は閉殻電子配置をとっており，電氣的にも磁氣的にも興味深い振る舞いを示すことはない。例外として開殻電子構造を持つ，従って分子磁性をもつ酸素分子があげられる。固体酸素の金属化，超伝導，磁性が高压研究のトピックになっているのは分子の開殻電子構造に理由があるのである[1]。酸素はしかし例外であって，窒素や二酸化炭素などの多くの分子は先に述べたように閉殻電子構造をとることによって安定化するとともに個性を失っている。

数十万，数百GPaの高压下で高密度化された分子固体においては，分子間相互作用の著しい増大とそれに伴う化学結合状態，分子・結晶構造に変化が現れる。分子配列の変化を伴う構造相転移と分子重合などの

化学反応がその例である。分子解離は相転移としても化学反応としても捉えることができよう。構造変化が絶縁体－金属転移などの電子転移を伴うことも希ではないが，分子固体の高压研究の大半は電子転移を伴わない構造相転移に関わるものである。

分子固体の高压研究にはX線・中性子回折による構造，ラマン散乱・赤外吸収による振動状態，可視・紫外の吸収・反射による電子状態，電気抵抗・ホール効果などによる輸送現象，ブリュアン散乱による弾性など，多くの分光学的測定が駆使されている[2]。

放射光の出現と計算機科学の進展がこの20年の分子固体の高压研究を著しく加速したことを認識しておくべきであろう。前者は数百GPaの超高压下で軽元素分子固体の分子・結晶構造の精密決定を可能にし，後者はそれまで実験では困難であった転移機構の分子・原子レベルでの描像化を可能にした。放射光を利用した120 GPaにも及ぶ固体水素の結晶構造研究[3]と原子核の量子性を取り入れた第一原理経路積分分子動力学による水素分子配向構造の計算[4]が端的な例である。放射光を利用した実験と（回折の他にも吸収，非弾性散乱などX線を利用した，さらには赤外光を利用した振動スペクトル測定なども含めて），計算機科学との連携は今後の分子固体の高压研究にとって益々重要になって行くことは間違いない。

前置きが長くなってしまったが本稿では水素結合

分子固体，その典型である氷の高圧研究を紹介する。氷の高圧研究はBridgmanによる一世紀前の仕事の一つの起点となっている[5]。その後も多くの高圧研究が報告されており，氷は最も詳しく，最も多く研究されている物質の一つである。それにも拘わらずここ数年の高圧研究によって新たに興味深い課題が次から次へと見出されてきた。物質研での研究を中心に最近の研究成果を概観するとともに，むしろ今後の研究の方向性により重点をおいて解説したい。

水素結合結晶[6]，分子固体の高圧研究[7]は本誌で特集が組まれている。併せて読んでいただきたい。

2. 最近5年間の進展

2.1 水分子の化学結合と構造

水の凝縮状態（固体と液体）の構造は分子構造と化学結合状態から直ちに理解できる。水分子は化学式 H_2O （対称性は C_{2v} ）で与えられ，酸素原子に水素原子が2個共有結合している。酸素原子の外殻電子配置は $(2s)^2(2p)^4$ であるが，水分子では sp^3 混成軌道がより安定な電子配置となる。正四面体の頂点方向に向かう4本の等価な sp^3 混成軌道のうち，2本は水素原子との共有結合電子で，残りの2本は孤立電子対によって占有される（Fig. 1）。水素と酸素原子上では電荷

Fig. 1. Water molecule tetrahedrally bonded by Hydrogen bonding.

の偏りが見られ，水分子は永久双極子モーメント μ をもつことになる。このような水の化学結合と分子構造が隣接分子間の水素結合の形成とダイヤモンド構造に類似した三次元構造の形成を可能にしているの

ある。氷は混じりけなしの100%純水の水素結合系である。さらに，指向性は持つものの，水素結合距離と角度の柔軟性が結晶多形，非晶質多形，さらには液相での多形まで，温度圧力によって多様な構造を示す要因になっている。

2.2 高密度氷の相図と結晶構造

Fig. 2 に示すように氷の相図は2 GPa 以上の高圧領域では単純になる。室温で水を加圧すると 0.9 GPa でVI相へ固化し，2.1 GPaでVII相へと転移する。VII相は水分子の水素結合によって造られた二組のダイヤモンド格子が互いに入れ子になった複合格子構造を持つ[8]。VI-VII転移によって水素結合距離は伸びるが格子の複合化によって氷の密度は16%増加する。VII相では分子軸の配向が無秩序化しており回転無秩序相と呼ばれる。酸素原子は平均的には体心立方（bcc）格子を形成している。

Fig. 2. Phase diagram of dense ice.

VIII相はVII相の低温秩序相であり分子配向は同じ副格子の中では同一方向を，異なる副格子間では反対方向を向いた，反強誘電結晶として理解されている[8]。分子配向の秩序化に伴って酸素原子のbcc格子はわずかに正方晶構造に至る。VII-VIII転移は秩序-無秩序型転移であり，高温側では熱振動が双極子-双極子相互作用を上回り分子配向が乱されるのである。

X相は対称相とも呼ばれ，水素原子が酸素-酸素原子間の中心に位置した結晶構造をとる[9-12]。結晶の構成単位はもはや水分子ではなくなり酸素原子と水

素原子が取って代わる。従って、Ⅶ、Ⅷ相は分子相、Ⅹ相は原子相と呼ばれる。Ⅶ-Ⅹ転移、ならびにⅧ-Ⅹ転移はプロトンの変位によって記述されることから変位型転移と見なすことができる。

水に特徴的なのは分子相と原子相の間にプロトントンネリング状態が中間状態として存在することである[13,14]。小さな質量を持つプロトンは量子粒子として、すなわち波動性を持つ粒子として振る舞う。エネルギー障壁をすり抜けて移動するトンネリングは波動性の現れである。トンネリング状態からⅩ相へは結晶構造の対称性を保ったまま連続的に移行すると考えられることから両者の間に相の区別がなく、Ⅹ相の特殊な状態として扱うべききものである。

高密度氷Ⅶ、Ⅷ、Ⅹ相の結晶構造は酸素原子が作るbcc格子を共通骨格として持ちながら、プロトン位置によってその違いを認識することができるのである。

加圧による水素結合ポテンシャルの変形とそれに伴うプロトン分布の変化を模式的に描いたのがFig. 3である。通常の水ではプロトンは極小の一方を占有している（図上段左）。ポテンシャルはここでは対称に描かれているが、結晶中では二つの極小は等価ではなく、プロトンの局在によって一方がより安定化されて、非対称に歪んでいると考えられている。中央のエネルギー障壁があるレベルまで下がると、トンネリングによってプロトンは二つの極小点で等しい確率で存在するようになる（図上段中央）。すなわち水素結合が対称化されたことになる。さらに高压側では単一極小にポテンシャルが変形し、プロトンは中央に位置する

ようになる（図上段右）。このようなポテンシャルの変形は水分子の永久双極子モーメントの消失を伴うことも注意して欲しい（図下段）。

以下、結合対称化転移、秩序-無秩序型転移、変位型転移についてより詳しく説明する。

2.3 結合対称化転移

対称化転移は水素結合ポテンシャルの二極小型から単一極小型への移行を伴う。二つの極小点の間にはエネルギー障壁が存在するが加圧による水分子の接近、すなわち、水素結合距離の減少に伴ってエネルギー障壁は次第に低くなり、転移の近傍でプロトンのトンネリングが促進されるのである。従って転移機構を理解する上で転移温度と圧力の関係、転移への同位体効果、ice ruleの有効性、についての情報を実験で得ることが重要になる。

Fig. 2の相図に示したように対称化転移圧力は温度にほとんど依存しない[15,16]。高温無秩序相のⅦ相から対称化相への転移圧力は298 K- 60 GPa、一方、低温秩序相のⅧ相から対称化相への転移は60 K- 60 GPaで観測されている。室温～60 Kの温度範囲でもほぼ60 GPaで転移が観測されている。この転移は変位型転移であることから転移に伴うエントロピー変化は無いものと考えられる。熱力学関係式

$$dP/dT = \Delta(\partial S/\partial T)_P / \Delta(\partial V/\partial T)_P$$

において $(\partial S/\partial T)_P=0$ から $dP/dT=0$ が導かれるがこの傾向は実験結果と一致している。

同位体置換は転移圧力を大きく押し上げることが観測されている。重水の対称化転移圧力は298 K- 70 GPa、60 K- 72 GPaであり、軽水の転移圧と比較して～20%も高くなっている。これは重水素の質量が軽水素の2倍であることに起因している。重水素Dは軽水素Hと比べて小さなゼロ点エネルギーとトンネル確率を持つことから対称化転移圧が高くなるのである。KDP (KH₂PO₄) などの水素結合結晶ではプロトンの運動と相手の化学基 (KDPではPO₄) の運動が連動しており、水素結合の対称化に伴い化学基の構造歪みが発生する。そのため同位体効果がまちまちの大きさで現れる。水ではプロトンのカウンターパートは酸素原子であり内部構造の自由度を持たないため、同位体効果が直接現れることになる。観測された対称化転移圧力への同位体効果はこの転移がトンネリングによって

Fig. 3. Hydrogen bond potential and its deformation under pressure.

支配されていることを示す実験的証拠である。

2.4 秩序－無秩序型転移

2～60 GPaの圧力領域では温度降下とともに分子配向の無秩序相 (VII相) から秩序相 (VIII相) への転移が起こる (Fig. 4)。ごく最近まで、より高压側で起こる X 相への対称化転移が確立されていなかったため、VII－VIII相の転移温度は10～50 GPaの直線的な減少に引き続き、60 GPa, 0 Kに向かって急速に減少していると理解されていた[17]。Fig. 2 におけるVII－X相の境界はVII－VIII転移の延長と考えられていたのである。このVII－VIII相境界の振る舞いはDKDP (KD_2PO_4) で観測されている秩序－無秩序転移 (反強誘電－常誘電) 温度の圧力変化によく似ていたこともあって、旧相図のVII－VIII相境界は疑問をもたれずに受け入れられていたようである。

Fig. 4. Structural change at VII-VIII transition with ordering in molecular orientation.

DKDP (KDP) は相転移研究の典型的な物質でもあるので水との比較で少し詳しく触れておく。DKDPの転移に関しては誘電率の測定から転移温度とともにキュリー一定数の圧力変化も測定されており、転移機構がより精密に議論されている[18]。その詳細は省略するが、重要な結論は低压領域 ($P < 4$ GPa) では秩序－無秩序型であった転移機構が高压側 ($P > 4$ GPa) では変位型に移行していることである。対照的にKDPでは全圧力領域で (~ 2 GPa) で変位型であると結論されている。これら H_2O 氷とDKDPの転移温度－圧力の類似な関係から氷でも秩序－無秩序型から変位型へのクロスオーバーの可能性が指摘されていた。

対称化転移も含めた新しい相図ではこのようなクロスオーバーは起きておらず、 ~ 100 K以下の低温ではVIII相はVII相を経ずにX相へ直接転移することが示

されている。旧相図では絶対零度で無秩序相が存在することになり、熱力学第3法則「絶対零度の結晶エントロピーはゼロである」に抵触する状況になっていた。そのような奇妙さは新相図では解消されている。DKDPでの分子回転を伴う秩序－無秩序型転移から水素結合対称化を伴う変位型転移へのクロスオーバーはDの運動と PO_4 の運動が連動することによって疑似回転的分子構造歪みが生じることが原因として考えられている。先に述べたように氷では酸素原子がプロトンの相手であり、原子には構造歪みを内包する自由度がない。従って、DKDPで観測されよう分子歪みの転移機構への寄与がなく、転移機構のクロスオーバーも起こらない、そのように考えてもよからう。

2.5 変位型転移

変位型転移では転移に伴う格子歪を定量的に測定することが機構解明上必要となる。VIII相は正方晶、X相は立方相であることから格子歪みの目安である正方晶の結晶軸比 c/a の測定、さらに、水素結合上での中点からのプロトン位置の変位の大きさの測定が要求される。減圧によるX相からVIII相への逆転移を思い浮かべてみよう。プロトンの中点からの変位が水分子、従って、電気双極子モーメントを発生させ、双極子モーメント間の相互作用による分子軸の反強誘電的配向によって結晶格子が立方相から正方晶へと歪むと考えられる (Fig. 5)。

Fig. 5. Structural change at VIII-X transition with bond symmetrization.

水素結合軸上のプロトン位置の変位は理論計算によって求められている。Fig. 5下段にその結果の一例を模式的に示す。水素結合距離 R_{OO} の減少に伴うOH結合距離 R_{OH} の変化を示したものである。初期の R_{OO} 距離の減少に対して R_{OH} はほとんど一定で変化を示さない。 R_{OO} が250 pm まで減少すると R_{OH} は増加を示し始める。その後、 R_{OH} は急激な増加を示し結合対称化に至るのである。高压氷の R_{OH} の変化は一気圧下の水素結合物質群の構造データから経験的に得られた関係と異なるもので、氷結晶中では双極子モーメントがつくる結晶場の効果による説明もなされている。

粉末中性子回折実験によってⅦ相の結晶構造は20 GPaまで調べられている[19]。格子軸比 c/a は1.455 (2.4 GPa) から1.43 (60 GPa) まで減少し、立方相 ($c/a = \sqrt{2}$) へと連続的に接近していくことがわかっている。一方、 R_{OH} は 10 GPaまでに1%に満たないわずかな増加が観測されており、先に示した理論予測とも一致している(実験が先行して、そのあと実験結果を再現する理論計算が出た、というのが正しい)。

2.6 プロトントンネリング相

60 GPa近傍で起こる対称化転移直後のX相ではプロトントンネリングが顕在化する。水素結合ポテンシャルは依然として二極小型であり、中央にエネルギー障壁が残っているがプロトンはトンネリングで結合軸上を行き来し、両極小位置で等しい存在確率(バイモダル分布)を示すようになる。プロトン分布のバイモダル化とともに、この状態の特徴として注目すべき

は ice rule の破れであろう。ice rule が要請するところは①水素結合軸上にはプロトン1個が存在する、②酸素原子には2個のプロトンが結合する、の2点である。この規則により氷の秩序-無秩序転移の緩和が事実上凍結されていることも知られている。

トンネリング状態ではice ruleが破れてヒドロニウムイオン (H_3O^+) が部分的に形成される (Fig. 6)。ヒドロニウムイオン濃度の理論計算も報告されており、対称化転移点で不連続に増加し、転移後は約25%の濃度に達すると予測されている[20]。トンネリングによるイオン化は低温下ではもちろんのこと、300 Kの高温においても熱励起によるイオン化を上回ることも示されている。このようにヒドロニウムイオンが形成されるトンネリング相に対しては、明確な構造を持たずにブロードな吸収バンドを持つ赤外吸収スペクトルが観測されている[11]。ポテンシャルの著しい非調和性と中性水分子に加えてイオン (H_3O^+ と OH^-) がかなりの比率で形成されるため、多様なエネルギーをもつ振動状態が出現し、それに起因する吸収ピークがかさなったことによるものと理解される。

3. 今後の展開と期待

高压氷の相転移の特徴を理論と実験から解説してきた。これから得られる今後の研究の方向性は明らかで、それぞれの転移について述べる。

3.1 秩序-無秩序型転移

秩序-無秩序型転移では転移温度直上において、低温秩序相の構造揺ぎが出現する。近距離秩序の発生によるクラスターの形成である。クラスターの大きさを変換温度を横切って温度の関数として観測することによって秩序化の駆動力となる分子間相互作用の大きさを推定することができる。短距離秩序構造の空間的フーリエ成分の測定、すなわち臨界散乱の測定が重要になる。Ⅶ-Ⅶ転移は 2~60 GPaの広い圧力領域で、従って、著しく異なる水素結合状態にわたって観測されるのであるから、水素結合状態と転移機構の関連を明らかにする上で格好の対象となろう。

具体的には低温高压下における単結晶回折実験が必要であるが、世界的に見てもこのような複合場での単結晶回折測定、しかも臨界散乱測定の報告例はなく、

Fig. 6. Formation of hydronium ion and proton transfer in ice.

技術開発を伴う挑戦的な課題である。我々のグループはX線透過率の高い B_4C 、Beをアンビル台座に使用した小型ダイヤモンドセルを作成し、低温高压単結晶回折実験の予備実験に取り組んでいる。

単結晶性をいかに高压まで保持できるかが試料調整上の最大の問題である。金属ガasketに作成する試料室の高さと直径を調整し、10 GPaまでの単結晶圧縮に成功している。Fig. 7は 2 GPa, $\sim 100^\circ\text{C}$ において融解を利用して作成した氷VII相(立方晶)単結晶を室温で8 GPaまで加压して測定したプリセッション写真である。ストリークを引いた強い反射点はダイヤモンドアンビルからの回折であり、氷から反射点は拡大して示してある。近々10 GPaまでの圧力領域でVII-VIII転移温度近傍で臨界反射の測定を試みる計画である。

Fig. 7. Precession photograph of single crystal ice VII at 8 GPa.

3.2 変位型転移

中性回折実験の限界20 GPaを超えてⅦからⅩ相への転移過程の精密構造測定を可能にするのは、放射光を利用したX線回折測定である。輝度の高いX線源を使うことにより正方晶格子の歪 c/a のみでなく、酸素さらにはプロトン位置の測定も不可能ではない。放射光(SPring-8)を利用した固体水素の粉末X線回折測定は50 GPaの超高压下で成功している[21]。

同様に放射光(PF)を利用した氷Ⅷ相の低温高压実験においても10 GPa以下の低压ではプロトンからの回折リングの観測に成功している[22]。Fig. 8は5 GPa - 30 Kでイメージングプレート上に記録された回折リングを一次元回折パターンに変換したものである。最強ピークの 0.4 %の相対強度を持つ水素原子か

らの反射 202がかろうじて、しかし明確に観測されている。このような現状を考えるとプロトン位置までも含めた変位型転移に伴う結晶構造変化の測定はかなりの現実性を帯びてくる。近い将来に達成できる可能性は高い。

Fig. 8. Powder diffraction pattern from ice VIII at 5 GPa and 30 K. A 202 weak peak attributed to mainly reflection from hydrogen atoms.

3.3 トンネリング状態

ice rule の破れによるヒドロニウムイオン増加の理論予測は、上記の 3.1や 3.2のような構造研究ではなく、プロトン移動(拡散)測定によるトンネリング相のキャラクタリゼーションの重要性を浮かび上がらせる。一気圧下での結晶中のプロトン拡散測定はもろんなされており、拡散速度や拡散に伴う活性化エネルギーも実験的に求められている。氷のトンネリング相は60 GPaで出現する。このような超高压下でプロトン拡散の測定は可能であろうか。一つの有力な測定法は赤外反射スペクトル測定である。 D_2O 氷の結晶表面に H_2O 氷の薄膜を作成し、結晶背面にHがたどり着く速さをOH伸縮振動吸収ピークで測定しようというものである。挑戦的な実験であるが従来の構造測定では得られないプロトンダイナミズムを観測することができるはずである[23]。

Fig. 9に14 GPa - 400 Kで D_2O 氷の背面で測定された赤外反射スペクトルの時間変化を示した。2400 cm^{-1} 付近のOD伸縮ピークの減少と、それに伴う3200 cm^{-1} 付近のOH伸縮ピークの増加が見られる。HとDの相互拡散によってHDO分子が形成された結果である。反

対側のH₂O氷の背面では対照的にOD伸縮ピークの増加とOH伸縮ピークの減少が観測されている。約200時間後には両背面のスペクトルは全く一致し、拡散によって均一な混合氷が作成されたことが確認された。ピーク強度の時間変化から拡散係数も求められている。

Fig. 9. Time dependent IR reflection spectra measured at the back-face of D₂O ice.

4. おわりに

本稿では氷の高圧研究の最近の進展と今後の展開を急ぎ概観した。強調したいことは高圧下で新しい状態を創り出すことが新しい研究を産み出すことにつながることである。2 GPa以上の高圧領域での相図の作成、その相図から引き出される相転移の物理的意味、機構解明に迫るための実験についての概要紹介は、このことを強く念頭において書いたつもりである。また、過去の実験成果の整理ではなく現在進行中の話題を紹介したのは読者諸氏に今後の研究の展望を持っていただきたいからである。水素結合系に限らず、分子固体の高圧下に現れる多様な状態に興味を持っていただき、一人でも多くの研究者が研究に参画（間接、直接を問わず）していただくきっかけになれば執筆者の喜びである。

5. おわりの後に

著者が分子固体の高圧研究に関わるようになったのは東京大学物性研究所の箕村研究室で大学院生として指導を受けていた時代に遡る。その頃、竹村謙一、下村理、藤井保彦らの各氏がヨウ素の金属転移過程のX線回折測定を進めており、著者はラマンスペクトル測定でお手伝いした。当時、シリコン、ゲルマニウム非晶質半導体の研究を看板にしていた箕村研究室でのことである。箕村先生の懐の深さを、そしてまた、個人の意志を尊重する態度を肌で感じたことが、その後の著者の研究への姿勢に大きな影響を与えたように思われる。そのことに深く感謝をしたい。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果の多くは戦略的基礎研究推進事業（科学技術振興事業団）の支援のもとに得られたものである。実験に取り組んだM. Song（現岡山大学固体地球研究センター）、加藤えり子、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、中山敦子の諸氏に感謝致します。

参考文献

- [1] 例えば、清水克哉：高圧力の科学と技術，**10**，194 (2000)。
- [2] 特集－DAC 技術入門－，高圧力の科学と技術，**8** 巻，1 号 (1998)，**9** 巻，4 号 (1999)。
- [3] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao, L. W. Finger : *Nature*, **383**, 702 (1996)。
- [4] H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, T. Miyake : *Nature*, **404**, 259 (2000)。
- [5] P. W. Bridgman : *Proceedings of the American Academy of Arts and Science* **47**, 441 (1912)。
- [6] 特集－水素結合－，高圧力の科学と技術，**10** 巻，1 号 (2000)。
- [7] 特集－分子性固体－，高圧力の科学と技術，**10** 巻，3 号 (2000)。
- [8] W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier, D. V. Bliss : *J. Chem. Phys.*, **81**, 3612 (1984)。
- [9] A.F. Goncharov, V. V. Struzhkin, M. S. Somayazulu,

- R. J. Hemley, H. K. Mao : *Science*, **273**, 218 (1996) .
- [10] K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa : *Phys. Rev. B*, **54**, 15673 (1996) .
- [11] M. Song, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki : *Phys. Rev. B*, **60**, 12644 (1999) .
- [12] P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Hanfland, D. Hausermann : *Nature*, **397**, 503 (1999) .
- [13] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello : *Nature*, **392**, 258 (1998) .
- [14] 徳永正晴 : *日本結晶学会誌*, **40**, 4 (1998) .
- [15] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, H. K. Mao, R. J. Hemley : *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1998 (1999) .
- [16] M. Song, Eriko Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki (in preparation) .
- [17] Ph. Pruzan : *J. Molecular Structure*, **322**, 279 (1994) .
- [18] 遠藤将一, 出口潔 : *高圧力の科学と技術*, **10**, 12 (2000) .
- [19] J. M. Besson, Ph. Pruzan, S. Klots, G. Hamel, B. Silvi, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, R. M. Wilson, S. Hull : *Phys. Rev. B*, **49**, 12540 (1994) .
- [20] K. S. Schweizer, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **80**, 1230 (1984) .
- [21] 川村春樹, 上村悦子, 梅本慎太郎, 吉井利博, 寺川和孝, 中野和高, 赤浜裕一, 竹村謙一, 下村理 : 第 41 回高圧討論会講演要旨集, p. 33 (2000) .
- [22] 山脇浩, 藤久裕司, 中山敦子, 坂下真実, 青木勝敏 : 第 41 回高圧討論会講演要旨集, p. 156 (2000) .
- [23] 加藤えり子, 山脇浩, 藤久裕司, 坂下真実, 青木勝敏 : 第 41 回高圧討論会講演要旨集, p. 39 (2000) .

[2000 年 11 月 30 日受理]