四配位共有結合性物質の液体の圧力誘起構造変化

Pressure-Induced Structural Changes in Liquids of Tetrahedrally Bonded Materials

服部 高典

Takanori HATTORI

We investigate pressure-induced structural changes in liquids of tetrahedrally bonded materials by synchrotron x-ray diffraction. The liquids show various structural changes, depending on their ionic characters in the chemical bonds. The liquids with a small ionic character, such as GaSb, InSb, and InAs, show continuous structural changes over a wide pressure region of about 20 GPa. In contrast, those with a large ionic character, such as CdTe and AgI, show drastic structural changes within a narrow pressure region of about 2 GPa. We discuss the effect of the ionicity on the pressure-induced structural changes in the liquids and compare the effect with that in the crystalline phases.

[liquid, tetrahedrally bonded materials, ionicity, pressure-induced structural change, synchrotron radiation.]

1. はじめに

1.1 液体の圧力誘起構造変化

液体の圧力誘起構造変化というと、「そもそも液体に構造などあるのか？」と不思議に思うかも知れない。液体を微視的に見ると、その原子配列は、時間的、空間的に変動しており、結晶に見られるような長距離秩序は存在しない。しかしながら、ある原子から周りの原子を見た場合、“一定の距離”の所に“一定の個数”の原子が存在するのが多く見られる。このように、液体状態においても、最近接原子間距離の数倍までの範囲では、原子の配列に秩序（短距離秩序）が見られる。我々は、これを液体の構造と呼ぶ。

教科書に載っている温度圧力相図をみると、結晶相には多くの高圧相が書かれている。一方、液体相の部分には、“Liquid”としか書かれていない。液体相においても、はっきりとした高圧安定相を定義できないとしても、高圧下においてその構造は変わるはずである。また、その構造変化は、液体の局所構造が原子間距離や角度相関に広い分布をもつことを反映して、結晶のものとは異なることが予想され、大変興味深い。本稿では、我々が最近行ってきた四配位共有結合性物質の液体の圧力誘起構造変化の研

究を紹介する。

1.2 四配位共有結合性物質

四配位共有結合性物質とは、 sp^3 共有結合を基にした四配位の局所構造を持つ物質であり、IVB 族元素、III-V 化合物、II-VI 化合物に多く見られる。IVB 族元素および III-V 化合物は、融解すると金属化し体積が小さくなる。このため、その融解曲線は負の傾きを持つことが知られている。しかしその局所構造は、液体金属にもかかわらず微視的に異方的であり、融解後も共有結合性の一部を残していると考えられている。また、その局所構造として、Si の高圧結晶相である β -tin 型構造（6 配位をもつ金属相）と似たものであることが知られている[1-3]。一方、II-VI 化合物は、融解後も半導体である。これらの物質はともに、融解後も共有結合性を持つという特徴を持っている。一般に、物質に圧力をかけると、電子密度の増加に伴い、化学結合がより金属結合的になる。これらの共有結合を持った液体も、圧力誘起の化学結合性の変化を通じて、液体の構造が大きく変化することが期待される。これまでの研究から、液体 Si は約 7~14 GPa の間で急激に構造が変化し[4]、液体 Ge は、広い圧力範囲にわたって構造が連続的に変化することが知られている[5, 6]。

〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 慶應義塾大学理工学部 物理学科

Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522

Electronic address: takanori@phys.keio.ac.jp

しかしながら、その構造変化の詳細、すなわちどのような構造へ、どのような圧力範囲で変化するかはよくわかっていない。これらを明らかにするためには、精密な液体の構造データを基に、構造モデルとの定量的な比較を行う必要がある。本研究の第一の目的は、これらの過程を通して、共有結合を持つ液体の圧力誘起構造変化を定量的に議論することである。

1.3 圧力誘起構造変化に及ぼすイオン性の影響

III-V 化合物, II-VI 化合物などの異なる 2 種類の元素からなる物質は、その化学結合として、共有結合性に加えイオン結合性を持つ。その成分の割合は、2 種類の元素の組み合わせによって異なり、Phillips のイオン性の定義[7] で $f_i = 0$ から $f_i = 0.785$ の値を持っている。これらの物質は、これまでの結晶相における研究から、イオン性によって異なる圧力誘起構造シーケンスを示すことが知られている[8, 9] (Fig. 1)。すなわち、イオン性の小さな物質は、diamond/zincblende 構造 $\rightarrow$ β -tin 構造 $\rightarrow$ 稠密な構造 (bcc, fcc, hcp 構造等) と相転移し、イオン性の大きな物質は、zincblende 構造 $\rightarrow$ rocksalt 構造 $\rightarrow$ 斜方 *Cmcm* 構造 $\rightarrow$ CsCl 構造と相転移する。一方、液体相においても結晶相と似た局所構造が実現されることが予想されるため、その圧力誘起構造変化もイオン性の影響を受けることが期待される。本研究の第

二の目的は、その影響を調べ、結晶相における振る舞いとの違いを明らかにすることである。以上の目的を踏まえ、我々はイオン性の異なる 5 つの四配位共有結合性物質 (GaSb, InSb, InAs, CdTe, AgI) の液体の圧力誘起構造変化を約 20 GPa まで調べた。

2. 実験

実験は、マルチアンビル高圧発生装置を用いた X 線回折法により行った。測定は、放射光施設の高圧ビームライン (PF-AR の NE-5C, PF の BL14C2, SPring-8 の BL04B1, BL22XU) で行った。実験方法の詳細は論文 [10–12] 参照。

3. 液体の圧力誘起構造変化

実験を行った全ての物質において、加圧に伴う液体の構造変化が見られた。その変化は、それぞれの物質の持つイオン性に大きく依存し、それらは 2 つのグループに大別できることがわかった。以下に、各グループの圧力誘起構造変化の詳細を示す。

3.1 小さなイオン性をもつ液体の圧力誘起構造変化

3.1.1 $S(Q)$, $g(r)$ および配位数の圧力変化

比較的小さなイオン性 ($f_i < 0.36$) を持つ物質 (GaSb, InSb, InAs) は、対応する圧力は違うもののよく似た構造変化をすることがわかった。その代表例として、液体 GaSb の圧力誘起構造変化[12] を紹介する。実験から得られた液体 GaSb の構造因子 $S(Q)$ および二体分布関数 $g(r)$ の圧力変化を Fig. 2, 3 に示す。

$S(Q)$ の圧力変化を見ると、加圧に伴い第一ピークが高 Q 側にシフトし、高さが大きくなるのが見られる。第二、第三ピークにおいては、高さ位置ともに大きな変化は見られない。また、第一ピークの高波数側に位置する“局所構造の異方性”を反映したハンプ ($Q \sim 3.2 \text{ \AA}^{-1}$) は、加圧とともに小さくなる。液体が局所構造の変化を伴わずに、ただ単に様に収縮した場合、 $S(Q)$ は高 Q 側に様に拡大されるのみで、その形状は変わらないはずである。液体 GaSb における $S(Q)$ の形状の変化は、液体が様に収縮せず、加圧とともに局所構造が変化することを示している。

$g(r)$ の圧力変化からも同様のことが言える。 $g(r)$

Fig. 1. Ionicity dependence of the pressure-induced structural changes in the crystals of tetrahedrally bonded materials. Ionicity is based on Phillips scale[7]. The materials with the large average atomic number show crystal structures similar to those realized in the materials with smaller atomic numbers at lower pressures. Therefore, the vertical axis represents an average atomic number, as well as the pressure.

の第二、第三ピークは、加圧とともに低 r 側にシフトし、高さも大きくなる。一方、第一ピークの位置（最近接原子間距離に対応）は、体積収縮にも関わらずほとんど変わらない。また、第一ピークの高 r 側にあるハンプは、加圧に伴い小さくなっている。これらの結果は、液体の局所構造が加圧とともに変化することを支持している。

局所構造の変化を確かめるために、動径分布関数（ $= 4\pi^2\rho_0g(r)$, ρ_0 : 平均数密度）から計算した平均

Fig. 2. $S(Q)$ of liquid GaSb at high pressures[12].

Fig. 3. $g(r)$ of liquid GaSb at high pressures[12].

配位数 CN の圧力変化を Table 1 に示す。常圧付近においてその配位数は、共有結合を持った異方的な局所構造の存在を反映し、単純液体のもの（CN = 10~11[13]）と比べてずいぶん小さい。加圧に伴い、配位数は連続的に増大する。このことは、液体の局所構造が、配位数のより大きなものへと徐々に変わっていくことを示している。

3.1.2 局所構造の推定

液体 GaSb の局所構造を推定するために、実験から得られた $g(r)$ を、結晶構造を基に simulate した $g(r)$ と比較した。simulation において、液体の原子配置に揺らぎがあること及びその揺らぎの大きさが原子間距離に伴って増大することを考慮に入れ、結晶における原子間距離に分布を持たせ、その分布は遠い原子ほど大きくなるようにした（歪んだ結晶モデル）[12]。このとき液体の $g(r)$ は以下の式で表される。

$$g(r) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{(r-r_j)^2}{2\sigma_j^2}}$$

$$A_j = \frac{1}{4\pi\rho_0(r_j^2 + \sigma_j^2)}$$

$$\sigma_j = \left(\frac{r_j}{r_1}\right)^t \sigma_1$$
(1)

ここで、 N は原子数、 r_j は j 番目の原子までの距離、 σ_j は j 番目の原子に対する揺らぎ、 A_j は規格化因子、 t は短距離秩序の decay 因子である。四配位共有結合性物質においてこれまでに報告されている結晶構造（高压相の構造も含む）を基に $g(r)$ の simulation を行った。その結果、どの構造から simulate した $g(r)$ を用いても実験の $g(r)$ をうまく再現できなかった。そこで、モデルを2つの局所構造を混合したもの（二種混合モデル）に拡張した。このモデルは、高压下の融点極大現象を説明するために、その昔 Klement[14] によって提唱され、Rapoport[15] によって定式化された。二種混合は、Gibbs の自由エネルギーにおいて、二種類の局所構造を共存させることによる内部エネルギーの上昇を混合エントロピー項で補って余りあるときに実現する。この状態は特に液体のような、局所構造に柔軟性があり、かつ高温条件にある場合は実現しやすいと考えられる。このモデルに基づくと、2つの局所構造 A, B を持つ液体の $g(r)$ を以下のように表すことができる（詳細は文献[12] 参照）。

$$g(r) = (1-x)g_A(r) + xg_B(r)$$
(2)

ここで x は高圧局所構造 B の割合である。今回の simulation では、2つの局所構造の体積、原子間距離の分布に関する変数は共通とした。このとき、simulation における変数は全部で4つ (σ_i, r_i, t, x) となる。

実験で得られた $g(r)$ を前述のモデルで fit した結果の典型例を Fig. 4 に示す。2つの局所構造として β -tin 構造と bcc 構造を用いたときのみ良い一致が見られた。たった4つの変数で simulation したにも関わらず、各圧力点における $g(r)$ を、低 r 域から高 r 域まで、高い精度で再現することができた（残

Fig. 4. Typical results of the analysis of the experimental $g(r)$ by a set of a distorted crystalline model and a two species model. The fraction of the bcc-like local structure is represented by x .

Table 1. Average coordination number CN and the fraction of the denser form (x) determined by a set of models (see Sec. 3.1.2).

P (GPa)	average CN	x
1.7(1)	6.1(5)	0.08(1)
3.0(1)	6.4(5)	0.14(1)
3.6(1)	6.3(5)	0.15(1)
4.3(1)	6.9(5)	0.18(1)
4.7(1)	6.8(5)	0.23(1)
5.4(1)	6.6(5)	0.26(1)
5.5(1)	6.6(5)	0.27(1)
8.3(1)	7.9(5)	0.29(1)
10.1(1)	8.3(5)	0.34(1)
11.7(2)	9.0(5)	0.36(1)
16.7(3)	9.1(5)	0.40(1)
19.6(3)	10.0(5)	0.43(1)

差は5%以内)。高圧局所構造の割合 (Table 1) は、結晶の場合とは異なり、加圧に伴って“徐々に”上昇することがわかる。また、液体中では2つの局所構造が広い圧力範囲 ($\Delta P \sim 20$ GPa) にわたって“共存”していることがわかる。

ここで2つの局所構造として β -tin 構造と bcc 構造と述べたが、最近の液体 InSb の結果[16] から、高圧型局所構造として、bcc 構造というよりむしろ“ β -tin 構造と bcc 構造の1:1の混ぜ物”で表される単一の局所構造がより妥当であることがわかった。この構造の本性は良くわかっていないが、以下これを“1/2 β -tin + 1/2 bcc”構造と便宜上表現する。このとき、高圧局所構造の割合 (y) は、新しい高圧局所構造を導入する前の値 (x) に比べて2倍になる。

3.1.3 局所構造の温度圧力変化

Rapoport モデル[15]において、高圧局所構造の割合 y は温度・圧力と次の関係式で結びついている。

$$k_B T \ln \frac{y}{1-y} + (1-2y)\omega = \Delta\mu^0 \quad (3)$$

$$\Delta\mu^0 = \Delta\varepsilon^0 - T\Delta S^0 + P\Delta V^0$$

ここで、 ΔV^0 , $\Delta\varepsilon^0$, ΔS^0 は2つの局所構造の体積差、内部エネルギー差、エントロピー差であり、 ω は隣り合った局所構造において同種ペアを異種ペアで取り替えたときに上昇する内部エネルギーである。液体 GaSb の圧力誘起構造変化が Rapoport モデルで説明できるかどうかを確かめるために、解析によって得られた高圧局所構造の割合 (y) を上式で fit した (Fig. 5)。その結果、広い温度圧力にわたって、高圧局所構造の割合を再現することができた。この fitting によって得られたモデルの変数 ($\Delta V^0 = 4.3 \text{ \AA}^3/\text{atom}$, $\Delta\varepsilon^0 = 8.1 \times 10^{-21} \text{ J/atom}$, $\Delta S^0 = 4.2 \times 10^{-23} \text{ J/K per atom}$, $\omega = -3.5 \times 10^{-21} \text{ J/atom}$) を基に、高温高圧下における高圧局所構造の割合を推定した (Fig. 6)。これを見ると、相図上ではただ単に“Liquid”と書かれている液体相は、われわれの知らないところで密かに結晶性固体に見られるような構造変化をしていることがわかる。さらに、決定されたモデルの変数から、液-液臨界点の温度圧力値を推定できる[17]。その温度圧力は、(P_c , T_c) $\sim$ (3.1 GPa, -128 K) となり、融解曲線より下に位置することがわかる (T_c が負となるのでそもそも存在し得ない)。臨界点が融解曲線の上に顔を出したときに、液体-液体一次相転移は起こりうる。従って、液体 GaSb においては、(少なくとも今回考え

た低圧及び高圧局所構造間では) 液体-液体一次相転移は実現しないと考えられる。

3.2 大きなイオン性をもつ液体の構造変化

3.2.1 $S(Q)$, $g(r)$ および配位数の圧力変化

比較的大きなイオン性 ($f_i > 0.71$) を持つ物質 (CdTe, AgI) は, 小さなイオン性をもつ物質とは異なる振る舞いを示す。その代表例として, 液体 CdTe の圧力誘起構造変化[18, 19] を以下に示す。実験から得られた液体 CdTe の構造因子 $S(Q)$, 二体分布関数 $g(r)$ の圧力変化を Fig. 7, 8 に示す。

約 1.8 GPa までの加圧において, $S(Q)$ はその形を変えずに高 Q 側へ単調にシフトする。しかしながら, 約 3.0 GPa まで加圧すると $S(Q)$ の形が大きく変化し, $Q \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ のピークが消失し, $Q \sim 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ に新しくピークが出現する。さらに加圧す

ると, 新しい $S(Q)$ の形状のまま再び高 Q 側へ, 単調にシフトする。これらのことは, 1.8 GPa ~ 3.0 GPa の間で液体の構造が急激に変化することを示しており, その低圧側および高圧側で異なる 2 つの安定な液体構造があることを示している。

急激な構造変化は $g(r)$ の圧力依存性からも示される。すなわち, 約 1.8 GPa までは $g(r)$ の形状に顕著な変化は見られないが, 3.0 GPa まで加圧すると, 第二ピークが低 r 側にジャンプする。さらに高

Fig. 5. Results of the fitting of the fraction of the denser form by the Rapoport two species model[15].

Fig. 6. Pressure and temperature variation of the fraction of the denser local structure ($1/2 \beta$ -tin + $1/2$ bcc) in liquid GaSb.

Fig. 7. $S(Q)$ of liquid CdTe at high pressures[18].

Fig. 8. $g(r)$ of liquid CdTe at high pressures[18].

い圧力下では、 $g(r)$ の形状に変化は見られない。

局所構造の圧力変化を確かめるために、平均配位数の圧力変化を Fig. 9 に示す。約 1.8 GPa 以下では、配位数は一定であるが、約 3.0 GPa まで加圧すると、その値は、急激に上昇する。さらに加圧しても配位数は一定のままである。この結果から、液体 CdTe における急激な構造変化は、配位数の上昇を伴うものであることがわかる。液体 CdTe に見られるこれらの振る舞いは、構造変化の起こる圧力幅という点で、前述の液体 GaSb のものと大きく異なっている。また、このような狭い圧力範囲で急激な構造変化をする例は、他の液体と比べても大変珍しいものである。

3.2.2 局所構造の推定

低圧域および高圧域で見られた液体の局所構造を推定するために、それぞれの圧力域における $S(Q)$ を、これまで構造の調べられているランダム系物質の $S(Q)$ と比較した。結晶相において、CdTe は低圧下 ($P < \text{約 } 2.7 \text{ GPa}$) で zincblende 構造、高圧下 ($P > \text{約 } 3.6 \text{ GPa}$) で rocksalt 構造あるいはそれに関連した構造をとることが知られている[20] (Fig. 11)。このことから、低圧液体の局所構造は zincblende 構造に、高圧液体の局所構造は rocksalt 構造に似ていることが予想される。そこで、低圧液体の $S(Q)$ を zincblende 構造と同じ四配位ネットワーク構造をもっているアモルファス Si の $S(Q)$ [21]と、高圧液体の $S(Q)$ を液体 NaCl の $S(Q)$ [22]と比較した (Fig. 10)。

低圧液体の $S(Q)$ は、ピーク位置の比およびピーク高さの比が、アモルファス Si のものとよく一致

している（高さの絶対値は一致していないが、これは液体の方が原子の熱振動が激しいために、 $S(Q)$ の振幅がより大きく減衰するためである）。一方、高圧液体の $S(Q)$ も、液体 NaCl のものと良く一致していることがわかる。このことから、低圧液体は zincblende に似た局所構造を持ち、高圧液体は rocksalt に似た局所構造を持つことがわかる（液体 NaCl の局所構造が rocksalt 構造と似ているかどうかは、議論の余地がありますが）。また、1.8 GPa から 3.0 GPa の間で見られた急激な構造変化は、この両者の間の構造変化によるものであると思われる。

Fig. 10. Comparison of $S(Q)$ of liquid CdTe with those of amorphous Si[21] and liquid NaCl[22].

Fig. 9. Pressure dependence of the average coordination number CN in liquid CdTe[19].

Fig. 11. Phase diagram of CdTe[19]. The hypothetical phase boundary between two liquid forms is also shown.

3.2.3 結晶相における圧力誘起構造変化との比較

今回明らかとなった液体相における構造変化を、これまでにわかっている CdTe の相図上に示す (Fig. 11)。今回発見された液体 CdTe における急激な圧力誘起構造変化は、結晶相における zincblende—rocksalt 相境界の延長線に近いところで起こることがわかる。このことは、CdTe において、結晶、液体に関わらず“同じような圧力”で、“同じような構造変化”をすることを示している。一般の物質では、結晶相と液体相とで、異なる圧力において構造変化をするのが普通である。このような意味でも液体 CdTe における構造変化は、稀な例である。同じような変化は液体 AgI にも見られており [23], イオン性の大きな四配位共有結合性物質に一般的に起こるものと考えられる。

4. 液体の圧力誘起構造変化に及ぼすイオン性の影響

今回明らかとなった 5 種類の四配位共有結合性物質の液体における圧力誘起構造変化を、イオン性に対して示す (Fig. 12)。構造シーケンスはイオン性によって異なり、イオン性小さいもの ($f_i < 0.36$) は、 β -tin 的な局所構造 $\rightarrow$ “ $1/2 \beta$ -tin + $1/2$ bcc” 構造へと変化し、イオン性の大きなもの ($f_i > 0.71$) は zincblende 的な局所構造 $\rightarrow$ rocksalt 的な局所構造へと変化する。また、その構造変化の起こる

圧力幅を見ると、前者では、約 20 GPa と広いのに対し、後者では数 GPa とかなり狭い。

イオン性による構造のシーケンスの違いは、どの化学結合 (共有結合, イオン結合, 金属結合等) によって、構造が安定化されているかに因っている。すなわち、イオン性の大きな物質においては、2 種類の化学種を交互にならべることによって静電的に安定化される rocksalt 型局所構造をとっている。一方、イオン性の小さい物質については、静電的安定化というよりむしろ共有結合により安定化される β -tin や金属結合で安定化される bcc 構造をとっていると考えられる。

イオン性による転移幅の違いは、低圧および高圧局所構造が共存した時のエネルギー上昇 ω , および両局所構造間の体積差 ΔV^0 が深く関係していると考えられる。Rapoport モデルで示されるように、 ω/kT が大きいとき (つまり、原子の運動エネルギーに対して異種局所構造の共存に伴うエネルギー上昇が大きいとき)、液体は低圧および高圧局所構造に相分離する傾向を示す。また、たとえ相分離しなくとも、共存が実現する圧力域は、低圧構造と高圧構造の (仮想的) 相境界のごく近傍に限定される (つまり転移の圧力幅が狭い)。イオン性の異なる 2 つのグループの間で、 ω を比較すると、イオン性の小さな物質では、低圧および高圧局所構造が金属性を持っているため、異種局所構造が隣り合っても、その界面エネルギーは、それほど大きくないことが予想される。一方、イオン性の大きな物質では、両局所構造の原子間距離のミスマッチによって引き起こされる同種原子の接近が、静電エネルギーを上昇させるために、 ω が大きいことが予想される。また、 ΔV^0 について考えてみると ΔV^0 が大きい場合には (仮想的) 転移圧 P_t を越えて過加圧した場合の構造変化の駆動力、 $\int_{P_t}^P \Delta V^0 dP$ がより大きくなる。そのため僅かな加圧によっても、低圧構造と高圧構造の自由エネルギー関係を大きく変化させる。このとき、狭い圧力範囲で構造変化が完了する。結晶相における相転移時の体積変化から類推して、イオン性の小さな物質における構造変化 (β -tin $\rightarrow$ “ $1/2 \beta$ -tin + $1/2$ bcc”) では、その体積変化 $\Delta V/V$ は $\sim 1\%$ と比較的小さいと考えられる。一方、イオン性の大きな物質における構造変化 (zincblende $\rightarrow$ rocksalt) では $\Delta V/V$ は 15% 以上と大変大きいと考えられる。これら 2 つの要因 (ω と ΔV^0) のために、イオン性の大きな物質は狭い圧力範囲で構造変化をするものと推測される。

Fig. 12. Ionicity dependence of the pressure-induced structural changes in the liquids of tetrahedrally bonded materials. Ionicity is based on Phillips scale [7]. The vertical axis represents the average atomic number as well as the pressure because of the same reason mentioned in the caption of Fig. 1.

5. イオン性が与える影響の結晶相との比較

今回明らかとなった液体の圧力誘起構造変化のイオン性による影響 (Fig. 12) を、結晶相のもの (Fig. 1) と比べると、その構造シーケンスを左右する臨界イオン性 f_{crit} が大きく異なることがわかる。すなわち結晶相では、 $f_{\text{crit}} \sim 0.32$ であるのに対し、液体相においては、少なくとも f_{crit} は 0.357 以上である (最近の我々の液体 InP による結果から、 f_{crit} はさらに大きく $f_{\text{crit}} > 0.421$ であることがわかっている [24])。特に $f_i = 0.357$ を持つ InAs に関しては、その構造シーケンスの違いは顕著である。すなわち、結晶 InAs はイオン性物質に特徴的である zincblende 構造から rocksalt 構造への転移を示すのに対し、液体 InAs は、イオン性の小さな液体に特徴的である β -tin 型構造から “1/2 β -tin + 1/2 bcc” 構造への構造変化を示す [25]。液体の構造において、圧力誘起構造変化がイオン性に影響されにくい (より大きなイオン性を持つものでないとイオン性液体的な振る舞いを示さない) 理由として、原子配列が時間的、空間的に乱れている液体においては、rocksalt 構造の様な化学的短距離秩序が必然となる構造は、化学的短距離秩序がなくてもよい β -tin や bcc に比べ、原子の熱振動、拡散に伴う化学的短距離秩序の乱れ (同種イオンの接近) が起こった場合に、(自由エネルギーの内部エネルギー項の増大のために) エネルギー的に不安定になりやすいためであると考えられる。

6. おわりに

本稿では、四配位共有結合性物質の液体の圧力誘起構造変化を紹介した。液体の圧力誘起構造変化は、その実験・解析上の困難や得られたデータの解釈の難しさから、長い間ベールに包まれてきた。最近の高温高圧発生技術の発展、第三世代放射光源の活用、および計算機の発達により、その姿が現在明かされつつある。液体に興味を持った若人もしくは結晶に飽きた (?) 先生方が、本稿をきっかけに液体物理 (Liquid state physics) の道に足を踏み入れてくだされば、筆者の存外の喜びである。

謝 辞

これらの内容は、慶應義塾大学物理学科辻研究室の辻和彦、木下智裕、村岡真輔らとの協同研究の成

果である。本稿に述べた一連の研究は、一人の力では、肉体的にも精神的にも到底不可能であり、多くの方々のご協力を賜りました。ご芳名を記して感謝の印とさせていただきます。

(敬称略) 守哲司, 高杉幸伸, 多賀尚仁, 阿部拓郎, 金原康浩, 下原進太郎, 鳴島崇, 田巻友子, 亀卦川卓美, 片山芳則, 稲村泰弘, 舟越賢一, 船守展正, および家族の皆。

参考文献

- [1] I. Stich, R. Car, M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **63**, 2240 (1989).
- [2] Y. Waseda, K. Suzuki: Z. f. Physik., B **20**, 339 (1975).
- [3] V. Petkov, S. Takeda, Y. Waseda, K. Sugiyama: J. Non-Cryst. Solids, **168**, 97 (1994).
- [4] N. Funamori, K. Tsuji: Phys. Rev. Lett., **88**, 255508 (2002).
- [5] 守哲司: 慶應義塾大学修士論文 (2001).
- [6] 辻和彦: 高圧力の科学と技術, **11**, 21 (2000).
- [7] J.C. Phillips: in *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York and London, 1973).
- [8] R.J. Nelmes, M.I. McMahon: Semicond. and Semimetals, **54**, 145 (1998).
- [9] A. Mujica, A. Rubio, A. Munro, R.J. Needs: Rev. Mod. Phys., **75**, 863 (2003).
- [10] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa: Rev. Sci. Instrum., **60**, 2425 (1989).
- [11] N. Funamori, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **65**, 14105 (2001).
- [12] T. Hattori, K. Tsuji, N. Taga, Y. Takasugi, T. Mori: Phys. Rev. B, **68**, 224106 (2003).
- [13] Y. Waseda: in *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [14] W. Klement (unpublished).
- [15] E. Rapoport: Phys. Rev. Lett., **19**, 345 (1967).
- [16] T. Hattori, K. Kinoshita, N. Taga, Y. Takasugi, T. Mori, K. Tsuji (submitted).
- [17] H. Tanaka: Phys. Rev. E, **62**, 6968 (2000).
- [18] T. Kinoshita, T. Hattori, T. Narushima, K. Tsuji (submitted).
- [19] 木下智裕: 慶應義塾大学修士論文 (2004).
- [20] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan: Phys. Rev. B, **51**, 15723 (1995).
- [21] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robertson, J. Wang, S.C. Moss: Phys. Rev. B, **60**, 13520 (1999).
- [22] H. Ohno, K. Furukawa: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **77**, 169 (1981).
- [23] 村岡真輔: 慶應義塾大学卒業論文 (2004).
- [24] 友政雅俊: 慶應義塾大学卒業論文 (2005).
- [25] T. Hattori, T. Kinoshita, T. Narushima, K. Tsuji: J. Phys. Condens. Matter, **16**, S997 (2004).

[2005年2月14日受理]

[2004年度日本高圧力学会奨励賞受賞を記念して依頼した原稿]