特集 —— 複雑流体の圧力誘起構造転移 ——

電解質水溶液中の氷の低温圧力誘起非晶質転移

Pressure-Induced Amorphization of H₂O Ice in Aqueous Electrolyte Solutions

吉村 幸浩

Yukihiro YOSHIMURA

Recent Raman studies on the pressure-induced amorphization of ice in aqueous MX solutions ($M = \text{Li, K, Rb, Cs}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) are reviewed. We have investigated the change of *in situ* Raman spectra as functions of pressure and temperature to establish the phase transition behavior of the ice in aqueous electrolyte solutions. It is found that the ice phase in $\text{LiCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ transforms first to an amorphous phase at ca. 0.5 GPa and then to a low temperature ice VII'-like phase at ca. 3 GPa. The transition pressures are much lowered by addition of LiCl salt, as compared with the corresponding results in pure ice phase ($I_h \rightarrow$ high density amorphous ice (HDA) $\rightarrow$ VII'). On the other hand, the ice in other aqueous MX solutions, such as $\text{MX} = \text{KCl}$, transforms to a crystalline phase of ice VII' (the frozen-in disorder of ice VII) at ca. 0.8 GPa. Thus, the obtained results show differences depending on the salts dissolved in water; the salt to form a glassy state upon quick cooling at a normal pressure transforms to an amorphous phase on compression, and the salt solution to form a crystalline state on cooling transforms to a crystalline ice phase, such as ice VII'. [pressure-induced amorphization, ice, aqueous MX solution, *in situ* Raman spectroscopy, DAC]

1. はじめに

良く知られているように H₂O の相図は複雑で、現在までに準安定なものを含めて 15 種類以上もの異なる氷の相があることが報告されている[1-8]。最近のトピックスとして、氷 V と VI 相のそれぞれの秩序相として Salzmänn らが新たに氷 XIII, XIV 相を発見したことが挙げられる[8]。一方、超高温・超高圧領域における水については、水のイオン化が古くから論じられているが、Goncharov ら[9] はレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを使い、ラマン分光法による測定と MD シミュレーションの結果から、47 GPa, 1,000 K において superionic state の存在を示唆した。また、Kawamoto ら[7] は、温度 298 K から 573 K, 圧力 0.4 GPa から 1.3 GPa あたりで、水の水素結合の圧力応答性に不連続があることなどから、構造変化がおきている可能性を提案した。その後、これに関連したいわゆる two liquid の可能性について、いくつかの報告がなされている[10, 11]。

ところで、準安定氷については、Mishima ら[12] による常圧氷 I_h から高密度非晶質氷 (HDA) への

転移の発見により、H₂O の非晶質氷にはいわゆる低密度非晶質氷 (LDA) と合わせて少なくとも 2 種類存在することが知られている。加えて大変興味深い事実は、温度 120-140 K 付近において、LDA と HDA の間で圧力変化により可逆に相転移することである[13, 14]。これらの事実から、いわゆる (過冷却) 水の低温異常性を液体-液体相転移 (第二臨界点) 仮説から説明する試みもある[15, 16]。このように、H₂O の相図の探求は未だに active な研究領域の一つであると言えよう。

これまで述べてきたのは純粋な氷の研究例であるが、一方で最近では、環境エネルギー問題との関連や構造的な興味から、THF や Xe, メタンなどを氷の構造内に内包する、いわゆる包接水和 (化合物) にも注目がなされている。本誌でも既に特集号が組まれているのはご承知の通りであろう[17]。包接化合物中、水分子も氷同様に水素結合による 3 次元的なネットワーク構造を形成していると考えられる。我々が表題の研究を始めた motivation の一つは、これらの包接化合物のいくつかも、純粋な氷 I_h を低温で加圧すると HDA になると同様に、高密度の

〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20 防衛大学校 応用化学科

Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20 Yokosuka, Kanagawa 239-8686

Electronic address: muki@nda.ac.jp

非晶質状態になるという報告である[18-21]。いま一つは、Johari[22]による、氷 I_h から HDA への転移圧力が、氷結晶の粒径サイズを (mm size から μm size へと) 減少させると最大 0.2 GPa 程度低くなるという報告に注目した。Johari は、圧力誘起非晶質化は、加圧によって結晶の粒界で発生する弾性的な不安定性によるものであると述べている。

このような背景にもとづき、我々は低温条件下での準安定氷を含めた氷の相の詳細について、まだまだ調べる余地があると考えた。筆者は、非常に単純な発想からであるが、電解質水溶液を凍らせてできた氷も同様に、加圧により非晶質状態になる可能性が高いと考えた。通常、常圧下で電解質水溶液を冷却して凍らせると固溶体は形成せず、水素結合しやすい部分の水のみが結晶を形成し、塩を含む部分の水は氷とならずに分離することが知られている。ただし、電解質によってバルクの氷のいわゆる三次元的なネットワーク構造はある程度破壊、あるいは乱されていると考えられるので、もし HDA などの非晶質相に転移するのであれば、純粋の氷 I_h から HDA に転移する場合の転移圧力よりもかなり低い圧力で起きるのではないかと予想した。さらに、塩の種類を換えることにより、得られる結果も異なるのではないかと考えた。

先に、このテーマでの研究の端緒については本誌で紹介したが[23]、その後の進展がいくつかあり電解質水溶液中の氷の圧力誘起相転移として、ある程度結果としてまとまった形として報告できるようになった。今回「複雑流体の圧力誘起構造転移」特集号に執筆する機会を得たことから、本稿では、このような観点から行われた筆者らの最近の研究結果を紹介させて頂く。

2. 実験と結果

2.1 実験方法

その場高圧ラマンスペクトルは、顕微レーザーラマン分光光度計を用い、アルゴンイオンレーザー (514.5 nm, 350 mW) を励起光源として後方散乱法で測定した。圧力発生装置として、(株)協和製作所製のダイヤモンドアンビルセル (SR-DAC-KYO3-3d) を使用した。実際に行った p - T パスとしては、まず試料を封入した DAC を、一気圧下で液体窒素を満たした冷却容器 (株)協和製作所製) に直接浸すことにより試料を結晶化させた。その後、冷却容器中で

ほぼ液体窒素温度に保ったまま目的の圧力まで加圧しながら、その場ラマンスペクトル測定を行った。圧力測定は、DAC 中に試料とともに入れたルビー片の R_1 蛍光線のシフト[24] から決定した。本実験での冷却速度は約 150 K/min であった。この冷却速度では、全ての試料溶液はガラス形成せずに結晶化した。温度変化の測定は、容器中の液体窒素が蒸発した後、約 2~3 K/min の割合でゆっくりと昇温させながら行った。試料の温度は、ガasket に直接取り付けられた熱電対によってモニターした。

試料溶液として、ハロゲン化アルカリ塩 (MX; M = Li, K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I; (株)和光純薬工業製) を、脱イオン化後蒸留した水に、濃度が $\text{MX} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ となるように溶かして調整した。

2.2 電解質水溶液中の氷の高圧相転移現象

2.2.1 ハロゲン化リチウム塩水溶液中の氷[25, 26]

Fig. 1 に、塩化リチウム水溶液中の氷を 77 K で加圧した時の O-H 伸縮振動ラマンスペクトルの変化を示す。一気圧でのスペクトルは純粋な氷のスペクトルと一致する。Fig. 1 から、氷に特徴的な

Fig. 1. *In situ* Raman OH stretching spectral changes of the amorphous phase for $\text{LiCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solution as a function of pressure at 77 K.

$3,082\text{ cm}^{-1}$ 付近の鋭いピークが、加圧とともに低振動数側にシフトしていることが分かる。Whalleyら[27]によると、O-H伸縮振動バンドの振動数の低振動数側へのシフトは、水素結合の強化に対応するとされている。この図で注目すべきは、約500 MPaで氷 I_h で見られた最強線のピークは完全に消失し、完全に別の相に相転移していることである。この結果から、加圧に伴いまず水素結合間距離が縮み水素結合が強くなって行くが、おそらくあるところで氷の格子構造がそれ以上の圧力に耐えられなくなってつぶれるために相転移を起こすのではないかと考えられる。相転移後の相は、スペクトルの形状から判断して塩化リチウム水溶液の非晶質相であると思われる[25]。特筆すべきは、純粋の水の場合、77 Kでは約1~1.5 GPa程度加圧しないと非晶質化がおこらないが、塩化リチウム水溶液中の水では、転移圧力がほぼ半分の0.5 GPaになることである。

液体窒素温度で、純粋な水から転移したHDAをさらに加圧し続けていくと、約4.2 GPaで氷VII'相に転移することが報告されている[5]。塩化リチウム水溶液中の水の場合、約3.4 GPa程度加圧するとおそらく氷VII'相に転移することが図より見てとれる。この結果から、やはり氷VII'相に転移する圧力は、純粋な水の場合より(1 GPaも)低くなることが明らかとなった。

この現象を説明するために、以下のことを考えた。すなわち、リチウムイオンは強いstructure makerイオンに分類され[28]、水分子をイオン周りに強く引き付けているものと思われる。このためこの濃度では、水の基本的なtetrahedral構造は既にかなり壊されている[29]。それ故、水溶液中に形成される氷の基本構造はそれほど加圧に耐えることができない。さらに、高濃度では $\text{Li}^+\cdots(\text{OH}_2)\cdots\text{Cl}^-$ のようなsolvent-separated ion pairsが形成されやすく、このようなイオン対が核となり、核形成が加圧により促進されて非晶質相に転移したのではないかと考えている。しかしながら、氷結晶中の塩の正確な位置を特定することは今のところ難しく、推測の域を出ない。

ところで、この圧力誘起非晶質化した塩化リチウム水溶液の水の圧力を保ったまま、温度を上昇させていくとどうなるのであろうか？ 非晶質であるので、通常の水溶液ガラスのようにガラス転移温度以上でガラス転移を示し、過冷却液体に転ずるのだろうか？ もし転移がおこるのであれば、なんらかの

変化がラマンスペクトルとして現れるのではないかと予想して、測定を行ってみた。その結果をFig. 2に示す。

図から大変興味深いことが分かる。まず、140 K~165 Kあたりでスペクトルに大きな変化が見られ、約176 Kで結晶相のようなスペクトルが見れる。その後186 Kでスペクトルに変化が見られ、約200 Kではおそらくスペクトルのプロファイルから見て、塩化リチウム水溶液の結晶化した状態に対応するものと考えられるスペクトルが得られた。約229 K以上で典型的な液体のスペクトルの特徴を示すようになり、明らかに液体状態に転移している事が分かる。大変興味深い事に、約165 K及び約186 Kのスペクトルはバンドの半値幅やピーク振動数は別としても、そのスペクトルの特徴がこの約229 Kのスペクトルと一致している。

この一連の昇温過程でのスペクトル変化から判断して、圧力誘起非晶質相はおそらく約165 Kで“高密度過冷却液体”に転移し、約176 Kでこの相に対応した結晶相に転移しているのではないかと推測さ

Fig. 2. *In situ* Raman OH stretching spectral changes of the amorphous phase for $\text{LiCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solution as a function of temperature at ca. 700 MPa.

れる。約 186 K で再び“別の”過冷却液体相に転移し、約 200 K でこの過冷却液体相が結晶化する。つまり、この測定では 2 回（過冷却）液体相に転移する過程を捉える事ができたことになる。

これに関連して、塩化リチウム水溶液が約 100 MPa 以上の圧力下で、2 つのガラス転移温度を持つことについて既に知られている[30]。二重ガラス転移を持つことは冷却の過程で液体-液体不混合がおきる、つまり 2 つの異なる非晶質相が存在していることを意味する。ちなみに、最初に現れる液体相が salt-rich な過冷却相で、2 番目に現れる相が water-rich な相であると帰属されている。“はじめに”で述べたように、水の低温異常性を説明する為に水の液体-液体相転移仮説[15, 16]が提案されているが、筆者らは、この二重ガラス転移現象が高圧力下での過冷却水の液体-液体相転移となんらかのつながりがあるのではないかと考えている。色々な意味でガラス状態の塩化リチウム水溶液と HDA のスペクトルの類似性が指摘されており[31]、さらに水に電解質を添加する効果と水への圧力効果が同じ影響を与える[32]とされているからである。こういった、塩化リチウム水溶液と水との関連についての研究例がいくつか出てきている[33-35]。

Fig. 3 に示すように、アニオンの異なる臭化リチウム水溶液及びヨウ化リチウム水溶液においても、すべて加圧により非晶質化する事が分かった[36]。

Fig. 3. Raman OH stretching spectra of the amorphous phase for $\text{LiX} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solutions ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) at 77 K.

ただし、非晶質化する圧力は、塩化リチウム水溶液の場合が最も低く、臭化リチウム水溶液の場合が最も高いという結果を得た。また、スペクトルの形状から見て、もしかすると完全には非晶質化していないかも知れない。これは、それぞれの水溶液のガラス形成能に関係していると考えられる。つまり、この濃度では、一気圧下において急速に冷却 (e.g. 600 K/min) しても、臭化リチウム水溶液、ヨウ化リチウム水溶液の二つの水溶液はガラス化しない[37] ためではないかと思われる (加えて、この 3 つの水溶液中では臭化リチウム水溶液のガラス形成領域が一番狭い)。

2.2.2 塩化リチウム塩以外の水溶液中の水[38, 39]

では、カチオンの種類が異なるとどのような結果になるのだろうか？ Fig. 4 に、塩化カリウム水溶液中に形成される氷を、77 K で加圧していった場合の O-H 伸縮振動ラマンスペクトルの変化を示す。塩化リチウム水溶液の場合と同様に、最初 $3,082 \text{ cm}^{-1}$ 付近の鋭いピークは加圧とともに低振動数側にシフトし、その相対強度が小さくなっていく。

Fig. 4. *In situ* Raman OH stretching spectral changes of the ice in $\text{KCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solution as a function of pressure at 77 K.

注目すべきは、常圧で $3,200\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる小さなピークが、加圧とともに低波数側にシフトしながらその相対強度を次第に増すことである。このピークはおよそ 800 MPa で急激に成長し、氷 I_h で見られる低振動数側の最強線のピークは完全に消失して、 $3,090\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークを持つ別の相に転移している事が分かる。このスペクトルの形は HDA のような非晶質相とは全く異なり、明らかに結晶水のスペクトルであることが分かる。

では、この高圧相転移した相は何か？ ということになるが、先に述べたように、 77 K では Hemley ら[5] が、氷 I_h から圧力誘起により生成した HDA を加圧し続けていくと、約 4 GPa で突然氷 VII 相（彼らは、この温度・圧力領域では本来、氷 VIII 相が安定領域であるため、VII' 相と呼んでいる。氷 VIII は氷 VII に対して、プロトン位置に関して秩序相である。）に転移することを報告している。驚くべきことに、この氷 VII' と本研究で得られた氷のスペクトルを比較すると、ほぼ一致することが分かっ

た。

特筆すべきもう一つの点は、氷 I_h から HDA を經由せずにかかなり低い圧力（純粋水の場合と比べて $1/4$ 以下）で直接氷 VII' に転移するという事実である。これに関連して、Klotz らは[40]、氷 VI 相を 1.5 GPa で 95 K 以下に冷却しその温度を保ったまま加圧していくと、HDA を經由せずに “non-equilibrium transition” し、準安定氷 VII 相（おそらく氷 VII' 相）が 3.8 GPa で得られることを報告している。ただし、本研究での結果は、転移が本来現れるべき相をスキップして進む点で性質が異なる。

Fig. 5 は、Fig. 4 で圧力誘起相転移した塩化カリウム水溶液中の氷 VII' について、圧力を約 800 MPa に保ったまま温度を上昇させていった場合のスペクトル変化を示している。興味深い点は、得られた VII' 相が約 180 K 付近で氷 VI 相に転移することである。Hemley ら[5] により、この条件下では HDA を昇温させると氷 VI に転移することは知られているが、氷 VII' から氷 VI に直接転移するという報告例はこれまでにない。ちなみに、この温度・圧力領域の氷の平衡相図上では氷 VI が安定相であり、それと矛盾しない。その後さらなる昇温もにおいて、約 280 K 付近で液体相に転移していることが見て取れる。

Fig. 5. *In situ* Raman OH stretching spectral changes of the ice in $\text{KCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solution as a function of temperature at ca. 800 MPa .

Fig. 6. Comparison of the Raman OH stretching spectra of the ice in $\text{MCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solutions ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$) at 77 K .

では、塩化カリウム以外の、他のハロゲン化アルカリ塩水溶液の場合はどうなるのかであるが、一例として、塩化ルビジウム水溶液中の氷の結果を Fig. 6 に示した。塩化カリウム水溶液の場合と同様に、加圧によって氷 VII' に転移することが分かった。結局、一連の塩化アルカリ塩水溶液中の氷において、1 GPa 程度の加圧では、LiCl 水溶液中の氷だけが非晶質相に転移し、他の水溶液の場合は圧力による非晶質化はおこらず、高压氷 (VII' 相) に相転移することが分かった。

これらの結果から言えることは、常圧下でガラス形成しやすい塩の水溶液 (e.g. LiCl) を結晶化させて加圧すると非晶質相に転移し、ガラス形成せずに結晶化してしまう塩の水溶液 (e.g. KCl) を加圧すると、氷 VII' 相のような高压氷に転移する傾向があるということである。実際、ガラス形成しやすい塩化マグネシウム水溶液や塩化アルミニウム水溶液中の氷なども、加圧により非晶質相に転じた[41]。

“はじめに”でも述べたように、通常水と塩類は固相、すなわち水では固溶体をつくることはないので、氷の格子構造の中に塩が入ることはないと考えられる。それにもかかわらず、このような塩の違いにより得られる結果が異なるという事実は大変興味深い。

2.2.3 電解質水溶液中の氷の低温圧力誘起非晶質転移の原因について

さて、ここでこれまで得られた結果の原因について何か言わなければならないであろう。現時点では speculation にすぎないが、オリジナルな安定領域以外で転移が起きる理由として、次の3つのファクターが関係していると考えた。

すなわち、(1) 氷中の grain boundary あるいは grain junction 付近に位置すると考えられる溶質 (塩) が核となって、このような予想外の低い圧力で転移したのかも知れない。実際、ある種の organic compounds が高压氷の開始剤 (核) となり、通常の平衡相図上からずれたところで転移が生じることが報告されている[42]。

(2) 良く知られているように、バルクの氷の粒径サイズや結晶形は、氷を生成するときの冷却速度に大きく依存することから、冷却スピードも大きな要因の一つであると考えられる[43, 44]。実際に、例えば塩化カリウム水溶液をもっとゆっくりと冷却すると (e.g., 5 k/min), 得られる結果は純粋な氷

と同じような “normal” な転移挙動、つまり I_h -HDA-VII' の変化として、転移圧力も低くならずにおきる。この事実は、今述べたようなことを間接的ではあるが端的に支持しているものと思われる。

(3) Johari ら[22] が報告しているように、非晶質化の開始圧力は結晶の粒径サイズの減少とともに低くなる。grain boundary あるいは grain junction あたりに位置すると考えられる塩が、純粋な氷の時よりも小さな氷の粒子を形成するように働き、結晶の粒径サイズを減少させる。このため通常よりも低い圧力で転移を引き起こしたと考えられる。

結局総合すると、常圧下で塩水溶液を急速冷却して氷を形成するとき、加圧によって転移する相、例えば氷 VII' に良く似た構造を持つ小さな “擬似構造体” のようなものができ、(もっとも、その存在割合は少ないであろうと予想されるが) それがいわば “nucleation sites” として働くのかも知れない。

3. 終わりに

“はじめに”で、本研究を始めたきっかけや動機を述べたが、予想していた以上の興味深い結果を得ることができた。もともとこれまで筆者は氷の研究を専門としてはいなかったが、主に低温・ガラス状態における溶液について研究を行ってきたので、本稿で紹介した研究への移行は自然な流れであったかと思っている。今回の内容のような電解質などを氷に dope する “不純物の氷” の科学の例として、水素原子の位置に関して無秩序である氷 I_h にごく少量の KOH を共存させることによって、秩序氷 XI への転移がおきる事が良く知られている[45]。また最近では、“はじめに”でも述べたように、Salzmann ら[8] が、DCI を少量 dope することにより氷 V, VI 相のそれぞれの秩序氷 XIII, XIV 相を形成することに成功した事を報告している。筆者らの研究のあとに続いて、包接化合物についてのいくつかの成果も報告されている[46, 47]。特筆すべきは、Klug ら[47] が、メタンハイドレートにおいて約 50 GPa 程度の加圧でいわゆる水素結合の対称化がおきる事を示したことであろう。これは、純粋な氷、例えば氷 VIII 相を加圧して転移するときの 1/3 以下の低い圧力で転移していることになる。

これらの不純物の氷の科学は、例えば、氷河水のいわゆる water filled vein などにも塩が存在し、そのことが凝固点などの物性に影響をあたえているこ

とや、天体においては、惑星などの主構造体が色々な塩を含んだ氷でできていることから非常に重要であると考えられる[48]。実際、今回発見したような現象が、どこかの outer planets の表面で存在しているかも知れないと考ええると楽しい。このような、まさに複雑成分系の流体や氷の高圧研究は、こういった分野を含めた色々な意味で我々の理解を深めることになる。

謝 辞

本稿で紹介した研究を進めるにあたり、元防衛大学校 菅野等教授、米国ワシントンカーネギー研究所 R.J. Hemley 博士及び Ho-kwang Mao 博士には多くの有益なご助言を頂きました。

参考文献

- [1] P.W. Bridgman: J. Chem. Phys., **5**, 964 (1937).
- [2] B. Kamb: Trans. Am. Crystallorg. Assoc., **5**, 61 (1969).
- [3] P.V. Hobbs: *Ice Physics* (Clarendon, Oxford, 1974).
- [4] E. Whalley: in *The Hydrogen Bond*, eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (North-Holland, Amsterdam, 1976) chap. 29, pp. 1425-1470.
- [5] R.J. Hemley, L.C. Chen, H.K. Mao: Nature, **338**, 638 (1989).
- [6] C. Lobban, J.L. Finney, W.F. Kuhs: Nature, **391**, 268 (1998).
- [7] T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi: J. Chem. Phys., **120**, 5867 (2004).
- [8] C.G. Salzmann, P.G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, J.L. Finney: Science, **311**, 1758 (2006).
- [9] A.F. Goncharov, N. Goldman, L.E. Fried, J.C. Crowhurst, I-Feng W. Kuo, C.J. Mundy, J.M. Zauf: Phys. Rev. Lett., **94**, 125508 (2005).
- [10] F. Li, Q. Cui, Z. He, T. Cui, J. Zhang, Q. Zhou, G. Zou: J. Chem. Phys., **123**, 174511 (2005).
- [11] N.K. Alphonse, S.R. Dillon, R.C. Dougherty, D.K. Galligan, L.N. Howard: J. Phys. Chem. A, **110**, 7577 (2006).
- [12] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **310**, 393 (1984).
- [13] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley: Nature, **314**, 76 (1985).
- [14] O. Mishima: J. Chem. Phys., **100**, 5910 (1994).
- [15] O. Mishima, H.E. Stanley: Nature, **396**, 329 (1998).
- [16] 三島修: 高圧力の科学と技術, **3**, 134 (1994).
- [17] 特集-ガスハイドレート, 高圧力の科学と技術, **12**, 2 (2002).
- [18] R.G. Ross, P. Andersson: Can. J. Chem., **60**, 881 (1982).
- [19] Y.P. Hand, J.S. Tse, D.D. Klug, E. Whalley: J. Chem. Phys., **94**, 623 (1991).
- [20] G.P. Johari: Philos. Mag. B, **54**, 311 (1986).
- [21] S.R. Gough, D.W. Davidson: Can. J. Chem., **49**, 2691 (1971).
- [22] G.P. Johari: Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 1567 (2000).
- [23] 吉村幸浩: 高圧力の科学と技術, **13**, 141 (2003).
- [24] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman: J. Appl. Phys., **46**, 2774 (1975).
- [25] Y. Yoshimura, H. Kanno: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 10671 (2002).
- [26] Y. Yoshimura: Proc. 2nd Asian Conference on High Pressure Research, achpr-0471 (2005).
- [27] E. Whalley: Can. J. Phys. Chem., **55**, 3429 (1977).
- [28] W.-Y. Wen: *Water and Aqueous Solutions, Structure, Thermodynamic and Transport Processes*, ed. R.A. Horne (John Wiley, New York, 1972).
- [29] A.H. Narten, F. Vaslow, H.A. Levy: J. Chem. Phys., **58**, 5017 (1973).
- [30] H. Kanno: J. Phys. Chem., **91**, 1967 (1987).
- [31] H. Kanno, K. Tomikawa, O. Mishima: Chem. Phys. Lett., **293**, 412 (1998).
- [32] R. Leberman, A.K. Soper: Nature, **378**, 364 (1995).
- [33] O. Mishima: J. Chem. Phys., **123**, 154506 (2005).
- [34] R. Souda: J. Chem. Phys. B, **110**, 14787 (2006).
- [35] Y. Suzuki, O. Mishima: Phys. Rev. Lett., **85**, 1322 (2000).
- [36] Y. Yoshimura: manuscript (in preparation).
- [37] Y. Yoshimura, H. Kanno: J. Solution Chem., **24**, 633 (1995).
- [38] Y. Yoshimura, H.K. Mao, R.J. Hemley: Chem. Phys. Lett., **400**, 511 (2004).
- [39] Y. Yoshimura: in *Proc. 20th International Conference on High Pressure Sci. Tech.*, ed. E. Dinjus (in DD-ROM, Karlsruhe, 2005), WIC- O300.
- [40] S. Klotz, J.M. Besson, G. Hamel, R.J. Nemes, J.S. Loveday, W.G. Marshall: Nature, **398**, 681 (1999).
- [41] Y. Yoshimura: manuscript (in preparation).
- [42] L.F. Evans: J. Appl. Phys., **38**, 4930 (1967).
- [43] H.G. Volger, U. Heber: Biochim. Biophys. Acta, **412**, 335 (1975).
- [44] F. Franks: in *Water: A Comprehensive Treatise*, ed. F. Franks (Plenum, New York, 1982), vol. 7, chap. 3.
- [45] Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga: Nature, **299**, 810 (1982).
- [46] Y. Suzuki: Phys. Rev. B, **70**, 172108 (2004).
- [47] D.D. Klug, J.S. Tse, Z. Liu, H-K. Mao, R.J. Hemley: Proc. 20th International Conference on High Pressure Science and Technology, abstract book p. 135, WIC-O301 (2005).
- [48] J. Klinger: J. Phys. Chem., **87**, 209 (1983).

[2007年1月22日受理]
© 2007 日本高圧力学会