受賞記念解説 —— 高圧力学会賞 ——

DAC 基盤技術の開発と元素の構造相転移の研究および状態方程式の決定

Development of Basic Technologies for the DAC, Study of Structural Phase Transitions of the Elements, and Determination of Equation of States

竹村 謙一

TAKEMURA Kenichi

Development of DAC and related basic technologies are described, including a high-pressure gas-loading apparatus. Pressure-induced phase transitions and structural change of the elements under high pressure are reviewed, focusing on the molecular dissociation of iodine and electronic topological transition in zinc. Importance of hydrostaticity for the determination of accurate equation of states is discussed.

[DAC, elements, phase transition, equation of state, hydrostaticity]

1. はじめに

どのような研究分野でも、実験技術の進歩と知識の集積が著しいほど過去の研究は見直され、時には否定される運命にある。私の短い研究生活もまさしく過去の自分の研究の見直しの連続であった。今振り返った時、いかに当時の理解と認識が甘かったかを思い知る。他人の研究に批判を加えることは容易である。しかし自分自身の研究は擁護したくなるものだ。その誘惑に負けず、自分がやってきた仕事を見直すことは、今後の研究の発展にとって有益であるに違いない。最新の研究も未来には批判の対象となる。私の研究遍歴を述べながら、高圧研究の進歩の一端を紹介したい。本解説は 11 年前に記した「圧力誘起相転移と電子構造変化」[1]の続編にあたる。

2. DAC 基盤技術の開発

2.1 ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は高圧発生装置として揺るぎない地位を確立し、多くの研究分

野で使われている。日本で DAC が使われるようになったのは 1970 年代のことだ。当時、東京大学物性研究所の超高压部門におられた箕村茂先生がアメリカで DAC を購入して持ち帰った。この DAC はロチェスター大学の W.A. Bassett らが開発した Bassett-Takahashi 型と呼ばれるもので、それを見本に国内での製作が始まった[1]。箕村研究室に入ったばかりの私に手渡されたのがこのデッドコピーの DAC である。しかしこのセルは手でさわってもわかるくらいピストンとシリンダーのすりあわせが悪かった。アンビルは直交する二つの半円筒形の受皿に取り付けてあり、その傾きを調整して平行度を合わせるのだが、調整のたびにセルを分解せねばならず、とてもやりづらかった。下村理・青木勝敏・浅海勝征各氏のアドバイスを受けて、使いやすく、高い圧力が発生できるように改良を加えたものが Ken-ichi 号と名付けられた DAC で (Fig. 1 左) [2], これが現在、国内でよく使われている「角形 DAC」または「50 角 DAC」(Fig. 1 右) の原型となっている。Ken-ichi 号は物性研工作室の名人と言われた辻清雄さんの作品である。ポイントは、(1)セルを分解することなく顕微鏡下でアンビルの調整ができる

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 独立行政法人物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット 超高压グループ
High-pressure group, Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki,
Tsukuba, Ibaraki 305-0044
Electronic address: takemura.kenichi@nims.go.jp

Fig. 1. Two types of DAC; “Ken-ichi go” (left) and “Kaku-gata DAC” (right).

こと、(2)ピストンとシリンダーのクリアランスをミクロンオーダーにおさえ、高圧下でもアンビルのアラインメントが変化しないようにすること、(3)ピストンの下部にベアリングを入れて、高荷重下でもグランドナットをスムーズに回転できること、である。(1)を実現するために、上蓋につけた4本の押しネジと2本の引きネジで上部受け皿の傾きを調整できるようにした。(2)については、ピストンを長くするのが一番、という辻さんの意見によって、Ken-ichi号は全長108 mm、すりあわせ部分の長さが55 mmというたいへん細長いDACとなった。その後ピストンとシリンダーの加工精度が向上し、現在では全長・すりあわせともに約1/2の長さのDACが標準になっている (Fig. 1 右)。また上部受け皿も半球型に改良され、3本の調整ネジで平行度を合わせられるようになった。

DACは、穴のあいたガスケットに試料を入れて2つのダイヤモンドアンビルではさみ、荷重をくわえて加圧するという単純な機構を持っている。そのため世界中の研究者によって多くの種類のDACが開発されてきた。高圧下でアンビルの平行度とセンタリングを保つというDACの基本原理を守り、これからも独創的な発想のDACが生まれていってほしい。

2.2 高圧ガス充填装置

DAC実験では圧力媒体が大切な役目を果たす。静水圧性の悪い条件で得られたデータは単に精度が悪いだけではない。系統的なずれを生じたり、応力

Fig. 2. (Color online) Gas-loading apparatus at NIMS. Photograph of the system (left) and a cut-away drawing of the high-pressure vessel (right) [4].

状態の急激な変化にともなう偽の「異常」を示すことがある。そのようなデータを信じて実験結果の解釈を誤った例は数多い。こうした危険性を回避するためには、流体圧力媒体を使った静水圧環境を実現することが何よりも必要となる。しかし、たとえば室温実験では、約12 GPa以上の圧力でほとんどの物質が固体となるために、厳密な意味の静水圧環境は作ることができない。そこで、やわらかい固体圧力媒体を使い、少しでも静水圧環境に近づく努力が必要となる。その代表的な固体圧力媒体がヘリウムである。ヘリウムは単一物質としては最高の圧力(室温12 GPa)まで流体状態を保ち、固化後もたいへんやわらかいために擬似静水圧環境を保持する。もちろんヘリウムといえども高圧力になるほど固さが増すので、擬似静水圧環境にも限界があるが、これについては第4章で詳しく議論する。

ヘリウムのようなガス圧力媒体をDACに封入するためには、低温で液化して封入するか、室温でガスを圧縮し、高密度流体として封入するかの二つの方法がある。われわれはヘリウム以外のガスや混合ガスも扱えるなど、応用の幅が広い後者を選択した。高圧ガス充填装置は、技術的なむずかしさもあることながら、法令(高圧ガス保安法)の規制をクリアすることに多くの時間を費やした[3]。こうして設置した物質・材料研究機構の高圧ガス充填装置 (Fig. 2) [4]は多くの外部ユーザーに使われており、特に国内唯一のDAC用水素充填装置として水素や水素化物の高圧研究に欠かせない存在となっている。

3. 元素の構造相転移の研究

3.1 元素の高圧研究の歴史

高圧力研究のパイオニアである P.W. Bridgman は、圧力発生装置の開発とともに、生涯にわたって元素の圧縮率と相転移の研究に取り組んだ。彼の仕事は *Collected Experimental Papers* 全 7 巻[5]にまとめられているが、たとえばその中に納められている文献[6]などは、元素の高圧力研究の出発点として長く世に残るものであろう。物質の基本となる元素が高圧下でどのように変化するのかには、多くの人が興味を抱いてきた。高圧下では、絶縁体-金属転移や超伝導の出現など、物理学で扱う代表的な現象が起きる。結晶構造はこれらの現象を理解するための基礎となる。また元素の温度-圧力相図、高圧下の結晶構造、そして状態方程式は、基本的なデータベースとして自然科学全般にはかりしれない寄与をする。

このような意識のもとに、私は元素に焦点を絞って高圧下の構造研究を行ってきた。折しも 1980-1990 年代は DAC の発生圧力が飛躍的に伸びた時代で、まだ誰も調べたことのない圧力領域で望むままに新しいデータを取ることができた。さらに放射光の出現によって超高圧領域まで X 線回折実験を行うことが可能となった。技術発展が重なったこの年代は、DAC による構造研究の一つの黄金時代であったのかもしれない。私が元素の高圧研究を選じたのは間違いとは思わないが、対象を元素に絞ることは、その他多くの物質に目をつぶることでもある。グラファイトインターカレーション化合物、フラーレン、カーボンナノチューブ、高温超伝導体など、時代の注目を受ける物質からは離れた距離にいた。元素の高圧研究は実用との関連も薄く、産業界とのつながりはなかった。現在の日本のような厳しい社会環境では、こうした地味な研究を続けることはむずかしいかもしれない。時代背景によって研究は影響される。しかし元素の高圧研究が重要であることには変わりない。

私がやり残した仕事は、元素の高圧データベースの構築である。有名な *Binary Alloy Phase Diagrams* [7]や *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* [8]のように、元素の高圧データをまとめたデータベースを作れば、高圧以外の研究者にも広く利用してもらえるだろう。相図・結晶構造・状態方程式・文献をデータベース化する。

アップデートの必要性を考えるとデータベースはネット上に置くのが望ましい。投稿者は自分のデータをこのデータベースへ申請し、管理者とレフェリーがデータの吟味を行って信頼性の高いものであれば登録していく。引用をはっきりさせるためにもデータは論文に発表したものに限るのがよいだろう。このような仕組みができないものだろうか。

3.2 圧力誘起分子解離

「分子を圧縮したらどうなるか？」という問いに対する答えが、17 族ハロゲンの圧力誘起分子解離であろう。アスタチンを除くハロゲン元素は二原子分子を作るが、常温常圧下ではフッ素と塩素が気体、臭素が液体であり、唯一ヨウ素だけが固体である。分子性結晶への圧力効果を調べる上でヨウ素は格好の研究対象であった。1960 年代に H.G. Drickamer らのグループはヨウ素について電気抵抗・光学吸収・X 線回折などの実験を行い、ヨウ素が圧力下で連続的に絶縁体-金属転移を示すことを明らかにした。彼らは最終的な金属状態の構造として二つのモデルを提案した。一つは分子性結晶を保ったまま金属化するモデル、もう一つは分子が解離して原子が結晶格子を組むモデルである (Fig. 3) [9]。この問題に当時物性研究所にいた下村理・藤井保彦・竹村謙一が取り組み、ヨウ素が分子性を保ったまま金属化すること、さらに金属化より少し高い圧力で分子解離することを見いだした[10,11]。圧力誘起分子解離を実験的に確認したのはこれが世界初である。ヨウ素の実験結果は、圧力の効果を明快に示す象徴的な例として多くの人に受け入れられた。金属化と分子解離は高圧下の分子性結晶に普遍的な現象と考えられるようになり、固体水素の金属化に対す

Fig. 3. Structure model for metallic iodine at high pressures after Ref. [9]. The arrangement of I_2 molecules in the ac plane at atmospheric pressure (left), molecular metallic model at 220 kbar (middle) and dissociated monatomic model at 220 kbar (right).

Fig. 4. (Color online) Structural change of iodine during molecular dissociation under high pressure.

るモデルにもなった。

この研究は 1970 年代後半から 1980 年代にかけて行われたものである。分子性結晶の高圧下のふるまいは解明されたかに見えた。しかし、当時のデータでは 20–30 GPa にわたって分子相と原子相が共存していた。これは試料室内部の圧力分布が著しいためと考えられたが、X 線回折パターンを二つの相の重ね合わせとして説明しきれなかったことも事実である。2000 年代に入り、ヘリウム圧力媒体を使った静水圧性の良い実験が可能になったのでヨウ素の高圧実験を再開した。その結果、二相共存と思っていた圧力には、もう一つ別の相が存在することが、しかもその相は非整合変調構造をとっていることが明らかになった[12–14]。非整合変調構造では原子位置が非周期に変動しているため、原子間距離はある範囲に連続的に分布する。この中間相は分子相から原子相への解離の中間状態に対応しているといえる。こうしてヨウ素の分子解離は、以前考えていたよりも複雑な段階を踏んで進むことがわかった。さらに X 線吸収スペクトル[15]やラマン散乱実験[16]などは、臭素やヨウ素の分子解離以前に分子相内でも相転移がある可能性を示唆しており、分子解離の全容はまだ完全に解明されたとは言えないのが現状である (Fig. 4)。

3.3 結晶構造と電子構造

元素の結晶構造には族ごとに系統性があり、高圧相転移にも類似性がある。同族元素のうち軽い元素は、高圧下で重い元素の構造に相転移することが多い。たとえば 14 族の Si と Ge は常圧下でダイヤモンド構造をもつが、高圧下では Ge の下に位置する Sn の結晶構造 (β -Sn 型) に転移する。同族元素は、原子として主量子数は異なるが、同じ最外殻電子配置をもつ。同族元素の固体も原子ほど単純ではないが類似の電子構造をもつ場合が多い。したがって、

結晶構造と電子構造には強い相間があることが推測される。高圧下の構造変化を追うことで、電子構造の変化を調べることができるのではないかと。このような動機のもとに Cs の s-d 電子転移にともなう相転移と結晶構造変化を追いかけた。詳細は文献[1]に譲るが、Cs の電子構造変化に呼応するかのように、結晶構造も特異で方向性のあるものになっていく様子がとらえられた。しかし、その後、Li, Na, K, Rb など同じアルカリ金属の構造相転移と高圧相の結晶構造が調べられていくうちに、多くのアルカリ金属の高圧相には複雑な結晶構造が現れることが明らかになってきた。特に軽アルカリ金属 Li, Na には d 電子の寄与がないので、複雑な構造があらわれる原因は s-d 電子転移によっては説明できない。同様に、Cs-V と同じ結晶構造が Si-VI [17]、Ge-V [18] などにもあらわれることから、Cs-V 型構造は s-d 電子転移に固有のものではないことが結論される。さらにアルカリ土類金属の Ba-IV では、元素ではじめてホスト-ゲスト構造が見つかり[19]、類似のホスト-ゲスト構造が Na-V, K-III, Rb-IV などでも相次いで見つかった[20–22]。なぜ元素のような単純な物質にこれほど複雑な構造が現れるのか？ 結晶構造の物理的理解は混迷を深めている。固体の結合は多くの競合する原子間力のバランスで成り立っており、格子振動に対する動的な安定性もからんでくるので、単純には説明できないと考えるのが正しいのかもしれない。そうであっても、どうしてホスト-ゲスト構造のようなきわめて複雑な構造をとらねばならないのか、もっと簡単な構造ではだめなのか、深い理解はまだこれからである。

3.4 電子トポロジ転移

亜鉛は hcp 構造をとる金属元素であり、圧力下の構造相転移は知られていない。しかし過去の研究では格子定数に奇妙な変化が報告されていた[23]。

Fig. 5. Calculated band structure of zinc after Ref. [25]. The upper panel shows the band structure at atmospheric pressure ($V=102.5 \text{ Bohr}^3$), the lower panel at about 6 GPa ($V=95 \text{ Bohr}^3$).

これを確認し、さらに高い圧力まで結晶構造データを取得するために高圧粉末 X 線回折実験を行った。その結果、9 GPa 付近で hcp 構造の軸比 c/a の圧力変化に異常が現れた。同じ頃、亜鉛の低温高圧メスバウアー実験でも異常が報告されたために、私はこの格子異常を亜鉛の電子構造変化によるものと解釈して論文化した[24]。Fig. 5 に文献[25]による亜鉛のバンド構造変化を示す。高圧下では K 点のバンドがフェルミレベルより下がるため、ここに新しいフェルミ面が現れる[26]。外場によりフェルミ面が出現ないし消失してフェルミ面のトポロジーが変化する現象は、リフシッツにより理論的に研究され、リフシッツ転移または電子トポロジー転移と呼ばれている[27]。電子トポロジー転移が起きるとフェルミレベル近傍の状態密度が急に変わるので、熱力学量に変化が現れる。格子定数 a , c の圧縮率が電子トポロジー転移を境に変化するならば、軸比 c/a

にも異常が現れる。実際、これを支持する理論計算が続々と現れ、亜鉛は一躍有名になった。しかし、電子トポロジー転移によって影響を受けるはずの格子振動は、ラマン散乱[28]にも中性子非弾性散乱[29]にも異常が出なかった。さらにその後ヘリウム圧力媒体を使って高圧粉末 X 線回折実験を繰り返したところ、この異常は消滅した[30]。格子異常は、最初の実験で使ったメタノール+エタノール+水の混合圧力媒体（体積比 16 : 3 : 1）が、予想より低圧で固化したことに伴う一軸応力の発生が原因であったと考えられる[31]。また、その後行ったヘリウム圧力媒体による低温高圧実験でも格子異常は観測されなかった[32]。したがって少なくとも X 線的には、亜鉛の電子トポロジー転移は検出されない。一方、理論計算が指し示すように、亜鉛の電子トポロジー転移そのものは存在すると考えるべきだろう。そうだとすれば、電子トポロジー転移は、ごくわずかの影響しか結晶格子に及ぼさないのかもしれない。この問題に決着をつけるためには、X 線以外の方法を使って電子トポロジー転移を実験的に検出することが必要であろう。予想される微妙な変化を調べるためには静水圧性の確保が重要であることはいうまでもない。高圧下の電子構造を議論するための実験技術の高度化が求められている。

4. 状態方程式の決定

4.1 圧力スケール

物質の状態方程式は高圧実験で得られる大切な情報だ。地味ながら基礎データとしての正確さが求められる。理論家は物質のエネルギーや電子構造を体積の関数として計算する。実験家は物性変化を圧力の関数として調べる。したがって理論と実験を比較するためには体積を圧力に（または圧力を体積に）焼き直す必要がある。この時、圧力の一次標準とされるのが NaCl, MgO, Au などの状態方程式だ。圧力標準物質の状態方程式を正確に決めることは、まさしく高圧屋がやるべき仕事である。中でも Au は、広い温度・圧力領域にわたって相転移がない、反応性が少ない、圧縮率が大い、X 線散乱因子が大い、などの特性を持ち、理想的な圧力標準物質といえる。しかし、これまで発表された Au の状態方程式には大きな食い違いがあった[33,34]。状態方程式は(1) X 線回折、(2)弾性波速度、(3)衝撃圧縮、(4)第一原理計算、などによって決められる。それぞ

れの方法には、前提条件や固有の実験誤差、圧力範囲の違いなどがあり、得られた結果にある程度の差が出るのは仕方がないが、X線回折で求めた値にさえ大きなばらつきがあるのは驚きである。圧力標準が確立されなければ、「誰の」状態方程式を使ったかによって圧力が変わってしまう。さらに、異なる圧力標準物質を使って決めた圧力が食い違っていると、圧力の不確かさはますますふえることになる。われわれはヘリウム圧力媒体を使った精度の高いX線回折実験からAuの状態方程式を求め、食い違いの原因を探ることにした。実験の詳細と結果については、文献[33,34]を参照してほしい。その過程で明らかになってきたことは、Auは非静水圧性にたいへん敏感であり、少しの差応力によって結晶格子がひずんでしまうという事実であった。Auを圧力標準物質としてX線回折実験を行った場合、格子ひずみ(面指数に依存した格子定数の系統的变化)に注意を払わなければ、間違った圧力を求めてしまう危険性がある。しかし、逆に考えれば、Auの格子ひずみを正しく解析することで試料室内の応力状態をチェックできる利点もある。その意味でAuは圧力標準と応力モニターの両方の役目を果たすと言える。

圧力スケールに対する意識の高まりの中で、さまざまな圧力標準物質の整合性を確かめる実験が行われている[35]。圧力標準物質の衝撃圧縮実験をやり直す動きもある[36]。多くの人たちの仕事の積み重ねによって、近い将来、揺るぎない圧力スケールの体系が完成することを願う。

4.2 静水圧と非静水圧

これまで述べてきたように、信頼できる高圧実験をめざす時には、圧力の質が問われる。均一な圧力を得るためには静水圧環境を実現することが必要だ。われわれはヘリウム圧力媒体を使うことでヨウ素の中間相を見だし、また亜鉛の格子異常が存在しないことを確認した。しかしヘリウム圧力媒体も固化後は圧力とともに非静水圧性を増す。金のように応力に敏感な試料では、試料室の変形に応じて有意な格子ひずみを生じることになる。しかし固体圧力媒体を使っても、工夫次第では静水圧環境に近づくことができる。文献[37]によれば固体圧力媒体には次の性質が求められる。

- (1) 剪断強さが小さく、圧力をより静水圧的に伝達できる

Fluid pressure medium

$$\sigma_A = \sigma_B = \sigma_C$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_p \end{pmatrix}$$

Solid pressure medium

$$\sigma_A \neq \sigma_B \neq \sigma_C$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{31} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Fig. 6. Stress tensor with fluid and solid pressure media. In the case of fluid pressure medium, stress tensor has single diagonal component σ_p , which defines pressure. The stress tensor is the same within the sample chamber. In the case of solid pressure medium, stress tensor consists of three diagonal components σ_{11} , σ_{22} and σ_{33} (principal stress), and three off-diagonal components σ_{12} , σ_{23} and σ_{31} (shear stress). The magnitude of each stress component is different in general, and they differ by position in the sample chamber.

- (2) 体積圧縮率が十分小さい
- (3) 化学的・熱的に安定
- (4) 融点が高く、圧力の上昇に伴って融点が上昇する

このうち静水圧性に関係する項目は(1)と(2)で、固体ヘリウムは(1)を十分満たすが、(2)については最悪である。圧縮率の大きな固体を圧力媒体に使うと、試料室は大きく変形する。変形が完全に等方的であれば問題ないのだが、通常は異方的な変形が起きる。そのとき、媒体中の試料には差応力とずれ応力がかかってしまうのだ。そしてこの非静水圧成分(差応力とずれ応力)は、試料室の変形に応じて様々に変化する。つまり、同じ固体圧力媒体(たとえば固体ヘリウム)を使っても、高圧下で試料室(DACの場合、金属ガスケットの穴の形と大きさ)がどのように変化するかによって、非静水圧性は変わってくる。さらに非静水圧成分は試料室内部分布をもつのだ(Fig. 6)。この状況は、DAC以外の高圧装置でも、固体圧力媒体を使う限り同じである。このような非静水圧性のちがいが、固体圧力媒体を使って求めた状態方程式の食い違いの原因の一つではないだろうか。固体圧力媒体中には応力分布があるので、試料と圧力標準物質は異なる応力をうけているかもしれない。圧力標準物質を使って応力解析を行っても、それが試料に当てはまるとは限らない。実験結果はきわめて複雑な誤差要因を含んでいる。

繰り返しになるが、流体圧力媒体を使って静水圧を発生させている限り、試料室がどのように変形しようと、試料室のどこに試料があろうと、試料は同じ圧力を感じている[38]。こうした状況であれば、状態方程式は精度よく決定できるし、誰が測定しても再現性が得られるに違いない。しかし固体圧力媒体になったとたんに試料は複雑な応力場にさらされ、状態方程式の意味はあいまいとなって、再現性を出すこともむずかしくなってくる。

このような問題を回避するためには、試料をアニールして非静水圧成分を取り除くのが一つの方法である。高温で試料が反応や相転移を起こさない限りアニールは有力な手段だ。ただし、一般に物質の融点は圧力とともに増加するので、高圧力になるほど高い温度でアニールする必要がでてくる。超高圧領域でDACを加熱すると加熱後に圧力が大きく減少する場合もある。また固体ヘリウムは、加熱するとアンビル中に侵入してダイヤモンドを割れやすくなると言われる。アニールにはヘリウム以外の圧力媒体を使った方が賢明かもしれない。こうしたいくつかの問題はあるにせよ 100 GPa を超える超高圧領域で状態方程式を決めるには、アニーリングが必須の手段となってくるにちがいない。

一方、アニールを使わずに静水圧に近づける方法として、固体ヘリウムより圧縮率が小さく、かつ剪断強さも比較的小さな物質を圧力媒体に選ぶことが考えられる。その候補が Na や In などのやわらかい金属である[39]。中でも Na は超高圧力下で融点が室温付近まで下がってくるので剪断強さが減ると考えられ、静水圧性の観点からは有望な圧力媒体である[40,41]。しかし Na は反応性が高い。Au を Na 圧力媒体で加圧した実験では室温高圧下で Na-Au 金属間化合物が形成されてしまった[42]。In は反応性が低い、X 線の散乱能が大きいので回折実験にはじゃまになるだろう。

静水圧とは異なり、一軸圧やずれ応力を意図的に作り出して物質の応答を調べる研究がある。Fig. 7 にまとめたように、静水圧・一軸圧・ずれ応力など、いずれも応力成分の一部を制御して物質を変形させている。このうち静水圧は最も単純で、流体圧力媒体さえ使えば比較的楽に実現できる実験だ。それに対して、固体圧力媒体を使いながら一つ一つの応力成分を制御し、物質を狙い通りに変形させることは、静水圧実験よりはるかに高度な実験といえる。最近、マルチアンビル型装置の各アンビルに独立した駆動

Fig. 7. (Color online) Schematic illustration of typical deformation modes and corresponding stress tensor: (a) hydrostatic compression, (b) uniaxial compression, (c) shear deformation, and (d) nonhydrostatic compression.

機構をもたせ、異方的な圧縮を可能とした D-DIA 型装置[43]や、高圧をかけた状態でアンビルを回転してずれ応力を与える方法[44]など、積極的に応力を制御する試みが行われている。こうした方法でも、異方的に与えた外力がそのまま内部に伝わるわけではなく、固体圧力媒体を使う限り応力分布やずれ応力が発生して、試料は複雑な応力場におかれている。言い換えれば、固体圧縮は様々な圧縮様式が複雑に混ざり合った状態であり、その総和から個別の圧縮に対応した変化を引き出すことは一般的には困難である。意味のあるデータを導き出すには、内部に発生しているひずみと応力成分を、その空間分布まで含めて調べることがどうしても必要となる。応力成分の制御が可能となれば、静水圧・一軸圧・ずれ応力などの異なる圧縮（変形）を組み合わせる実験が考えられる。流体圧力媒体を使って静水圧をかけておき、媒体中の試料にさらに別の変形をくわえることができるであろう。国内でも低圧領域ではすでに多くの試みがなされている。これまでの高圧実験は暗黙のうちに「圧力」をパラメータとしてきた。そのためには静水圧環境を確保することが何よりも要求される。一方、応力を制御して非静水圧環境を自由に変えることも高圧科学の進むべき方向であり、

それを実現するには応力成分の完璧な制御が求められると思う。

5. おわりに

私の研究遍歴に沿って、元素の構造相転移や状態方程式決定の問題点を見てきた。おそらく今一番求められているのは、圧力の「質」ではないだろうか。新しい結晶構造を決定して電子構造との関係を議論するためにも、そして正確な状態方程式を得るためにも、静水圧環境に代表されるようなきれいな圧力を作り出す努力が望まれる。X線回折を行う上で放射光施設の実験環境はすでに十分進歩し、熟成している。いかにきれいな試料を作り、いかにきれいに押すかが勝負ではなかろうか。それは実験者の技量にかかっているのだが、その「質」へのこだわりによって、得られるデータの意味が大きく変わってくるように感じている。私が研究を始めた1970年代、高圧科学はまだ黎明期だった。圧力発生と高圧下の測定技術開発に多くの時間を費やしながら超高圧力をめざしていた。その結果、いくつかの元素の高圧相転移を見つけ、高圧相の結晶構造を決め、状態方程式のデータを出していた。現在から見れば、その多くは未熟な仕事であるように思えてならない。最初に書いたように、過去の仕事は見直される運命にある。しかし、過去の礎があってはじめてそれを乗り越える仕事も生まれる。「科学はらせん状に進歩する」と言われる。ヨウ素との関わりのように、何年か後にまた同じテーマに戻って、新しい技術と新しい視点で実験をやり直すとき、きっと自然は新しい姿を現す。

謝 辞

紹介した研究は、多くの共同研究者の方々と行った仕事です。一人一人の皆さまに深く感謝します。なお昨年の第52回高圧討論会学会賞受賞記念講演で、謝辞とともにバックに流した音楽は、キャロル・キングの名作“*You've got a friend*”のスペイン語バージョンでした。歌っていたのはアルゼンチンの歌手マルセラ・モレーロ (Marcela Morelo) です (アルバム *Otro Plan* より)。

参考文献

- [1] 竹村謙一：高圧力の科学と技術，**11**, 37 (2001).
- [2] 竹村謙一，下村理，青木勝敏，浅海勝征，箕村茂，辻清雄：固体物理，**12**, 27 (1977).
- [3] 竹村謙一：放射光，**14**, 134 (2001).
- [4] K. Takemura, P.Ch. Sahu, Y. Kunii, Y. Toma: Rev. Sci. Instrum., **72**, 3873 (2001).
- [5] P.W. Bridgman: *Collected Experimental Papers* (Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964).
- [6] P.W. Bridgman: Phys. Rev., **48**, 893 (1935).
- [7] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, eds.: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.* (ASM International, Ohio, 1991).
- [8] P. Villars, L.D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd Ed.* (ASM International, Ohio, 1990).
- [9] R.W. Lynch, H.G. Drickamer: J. Chem. Phys., **45**, 1020 (1966).
- [10] O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda, Y. Yamada: Phys. Rev. B, **18**, 715 (1978).
- [11] K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii: Phys. Rev. Lett., **45**, 1881 (1980).
- [12] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, M. Onoda: Nature, **423**, 971 (2003).
- [13] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, M. Onoda: Z. Kristallogr., **219**, 749 (2004).
- [14] 竹村謙一，佐藤恭子，藤久裕司，小野田みづ子：放射光，**17**, 290 (2004).
- [15] A. San-Miguel, H. Libotte, M. Gauthier, G. Aquilanti, S. Pascarelli, J.-P. Gaspard: Phys. Rev. Lett., **99**, 015501 (2007).
- [16] T. Kume, T. Hiraoka, Y. Ohya, S. Sasaki, H. Shimizu: Phys. Rev. Lett., **94**, 065506 (2005).
- [17] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura: Phys. Rev. Lett., **82**, 1197 (1999).
- [18] K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, N.E. Christensen, D.L. Novikov, I. Loa: Phys. Rev. B, **62**, R10603 (2000).
- [19] R.J. Nemes, D.R. Allan, M.I. McMahon, S.A. Belmonte: Phys. Rev. Lett., **83**, 4081 (1999).
- [20] U. Schwarz: Z. Kristallogr., **219**, 376 (2004).
- [21] M.I. McMahon, R.J. Nemes: Chem. Soc. Rev., **35**, 943 (2006).
- [22] O. Degtyareva: High Press. Res., **30**, 343 (2010).
- [23] R.W. Lynch, H.G. Drickamer: J. Phys. Chem. Solids, **26**, 63 (1965).
- [24] K. Takemura: Phys. Rev. Lett., **75**, 1807 (1995).

- [25] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen: Phys. Rev. B, **63**, 054103 (2001).
- [26] 高圧下の Zn のバンド構造は、 c/a 軸比の値にも大きく依存するために計算がむずかしい。特に K 点と L 点のバンドはフェルミレベルに非常に近接しており、これがフェルミレベルより下がって新しいフェルミ面が形成されるか(つまり電子トポロジー転移がどの場所で起きるか)については、文献により結果が異なる。
- [27] I.M. Lifshitz: Zh. Éksp. Teor. Fiz., **38**, 1569 (1960) [Sov. Phys. JETP, **11**, 1130 (1960)].
- [28] H. Olijnyk, A.P. Jephcoat, D.L. Novikov, N.E. Christensen: Phys. Rev. B, **62**, 5508 (2000).
- [29] S. Klotz, M. Braden, J.M. Besson: Phys. Rev. Lett., **81**, 1239 (1998).
- [30] K. Takemura: Phys. Rev. B, **60**, 6171 (1999).
- [31] この圧力媒体は、室温 14 GPa で固化すると報告されている[I. Fujishiro, G.J. Piermarini, S. Block, R.G. Munro: in *High Pressure in Research and Industry, Proceedings of the 8th AIRAPT Conference Uppsala*, ed. C.M. Backman, T. Johannisson, L. Tegner (ISBN, Sweden, 1982), Vol. II, p. 608.]. そのため最初の実験で観測した 9 GPa での異常は、圧力媒体の固化とは無関係であると考えていた。しかし固化圧力はメタノール、エタノール、水の混合比に大きく依存する。もしかすると最初の実験で使用した媒体の混合比が 16 : 3 : 1 からずれていたのかもしれない。アルコールは気化しやすいので、ガスケットに封入する間に混合比が変わってしまったことも考えられる。実際、同じ圧力媒体を使って行った Nb の高圧実験でも約 9 GPa で格子定数の圧力変化に異常が観測され[K. Takemura, A.K. Singh: Phys. Rev. B, **73**, 224119 (2006).], これが Zn の格子異常に疑問を持つきっかけとなった。
- [32] K. Takemura, H. Yamawaki, H. Fujihisa, T. Kikegawa: Phys. Rev. B, **65**, 132107 (2002).
- [33] K. Takemura, A. Dewaele: Phys. Rev. B, **78**, 104119 (2008).
- [34] 竹村謙一：高圧力の科学と技術, **20**, 230 (2010).
- [35] A. Dewaele, P. Loubeyre, M. Mezouar: Phys. Rev. B, **70**, 094112 (2004).
- [36] 真下茂：高圧力の科学と技術, **20**, 221 (2010).
- [37] 日本材料学会高圧力部門委員会編：高圧実験技術とその応用(丸善, 東京, 1969), 第2章, p. 66.
- [38] 流体圧力媒体でも、粘性が高くなると、圧力を変えてから平衡状態に落ち着くまでに長い時間がかかることに注意しなければならない。
- [39] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 10861 (2002).
- [40] M. Hanfland, I. Loa, K. Syassen: Phys. Rev. B, **65**, 184109 (2002).
- [41] E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R.J. Hemley, H-k. Mao: Phys. Rev. Lett., **94**, 185502 (2005).
- [42] K. Takemura, H. Fujihisa: Phys. Rev. B, **84**, 014117 (2011).
- [43] Y. Wang, W.B. Durham, I.C. Getting, D.J. Weidner: Rev. Sci. Instrum., **74**, 3002 (2003).
- [44] M.I. Eremets: *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1996) Chapter 5.
- [2012 年 3 月 9 日受付, 2012 年 3 月 13 日受理]
© 2012 日本高圧力学会