特集 —— 放射光高圧力科学 30 年 ——

放射光を用いた液体・アモルファスの
高圧力下の研究Review of High Pressure Research of Liquids and
Amorphous Using Synchrotron Radiation

辻 和彦

Kazuhiko TSUJI

High pressure research of liquids and amorphous using synchrotron radiation is reviewed. From the systematic research of various liquids, the difference of pressure-induced structural change between liquids and solids has been observed. The phase transitions between meta-stable phases are also reviewed from the experiments under low temperatures and high pressures.

[liquid, amorphization, synchrotron radiation, structure, low temperature, x-ray diffraction, high pressure, phase transition]

1. はじめに

2012 年 4 月に箱根で開かれたシンポジウム「放射光高圧科学 30 年」での講演を基に執筆してほしいとの編集委員からの依頼により、本稿を書くことになった。できるだけ易しく解説することに努めているが、すでに他に書いたものとの重複や、個人的な歴史の記述が含まれることをお断りしておく。日本の放射光高圧科学の初期から関わり、自分の研究のほとんどを占めていることを振り返ってみて、改めて良い時代を過ごせたことに喜びを感じ、この間多くの人々に多大な協力を頂いたことを深く感謝している。

2. 研究テーマ

私の研究の歴史は、京大物理の長谷田・遠藤研に始まる。4 年生のときに、低温磁性の研究をされていた長谷田泰一郎先生と、高温液体金属の研究をされていた遠藤裕久先生が共同して作られた研究室に配属された。どうみても共通点が見えにくい両先生

の研究を繋いでいたのは、微粒子の物性の研究であった。長谷田先生は、低次元磁性体の研究をされていたが、2 次元、1 次元と進んで、0 次元の微粒子に到達された。この少し前には、R. Kubo の微粒子の理論が発表されていた[1]。粒子数の少ない金属微粒子では、電子が 1 個移動するのに大きなエネルギーが必要となり、特異な物性が表われることが予測されていた。一方、遠藤先生は、金属の表面はバルク結晶とはちがって乱れた状態になりやすく、微粒子になれば表面にある原子の割合が極めて大きくなるので、金属微粒子の物性は液体金属に通じるはずであるとして、金属微粒子を調べようとされていた。このように、一見違う分野に見えても、サイエンスとして繋がることを驚きとともに知ったことは、この後の研究分野の選択に大いに参考となった。とくに、高圧力や放射光の世界では、異なる分野の研究者が一堂に会することが多く、違う分野を見るときに、このような考え方が役立つことが多かった。

長谷田先生には、「人のやらない研究」をすることの大切さを教えていただいた。多くの人が競争して研究する流行の研究よりも、他の人のできない研

究のほうが大事だと強調され、自らも実践されていた。このことは私が放射光・高圧力・液体アモルファスの研究をするようになったときに、大きな影響があったように思える。

長谷田グループの先輩には天谷喜一さんが、遠藤グループの先輩には田村剛三郎さんがおられた。当時は大学紛争の最中で、研究以外に夜遅くまで議論を続けていることも多かった。このときにお手伝いした長谷田グループの γ - γ 振動角相関の低温実験と放射線実験[2]や、遠藤グループの陽電子消滅角相関の放射線実験[3]は、後の放射光実験への壁を低くした。

この後、遠藤グループで液体金属の実験をするようになった。液体の実験では、得られる情報が方向についての平均をしたものであることが多く、単結晶では方向依存性の実験で多くの情報が得られるのとは比べてかなり不利である。このため、研究を進めるためには、多くの種類の物性実験が必要となるので、遠藤グループでは全国的共同利用設備の利用がさかんに行われた。京大原子炉、東大物性研、名大プラズマ研究所、東北大金研大洗施設などで多くの

実験を行った。このときの経験は、後の放射光実験に大いに役立った。陽電子角度相関実験[3]や高温高圧力下の超臨界流体実験[4]の装置の製作にかかわったことも貴重な体験であった。

Fig. 1 に、物性研の共同利用で行った液体アルカリ金属の X 線回折実験の測定セルと、測定例を示す[5]。ベリリウム窓をもった液圧装置であり、ベリリウムからの回折は比較的弱く、液体の第 1 ピーク付近にはほとんど強度をもたないので、良好な液体からの回折強度が測定できている。しかし最大圧力は 0.4 GPa と低く、また、X 線管球からの特性 X 線を用いており、回折角に限界があったため、測定できる散乱ベクトルの大きさ Q の範囲は狭かった。後の放射光実験では、使用できる X 線のエネルギーが高く、波長が短いので、大きな Q の範囲までの測定ができるようになり、散乱強度から求められる液体の構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換して得られる 2 体分布関数 $g(r)$ から実空間の原子配置の詳細な情報を得ることができるようになった。

3. 物性研箕村研

箕村茂先生のシリコンやゲルマニウム等の典型的半導体が高圧力下で金属化相転移を起こすことの発見[6]は、高圧物性での重要な業績であるが、アモルファスシリコンやアモルファスゲルマニウムが、結晶よりも低い圧力下で金属化転移を起こすことが K. Tamura らによって見出され[7]、さらに O. Shimomura らによって構造の研究が行われ[8]、田村剛三郎さんや下村理さんの学位論文となった。私は、液体アルカリ金属の X 線回折実験を物性研共同利用で行っていて、同時に行われていた田村さん達の実験をずっと横で見ている。後の、低温高圧力下でのアモルファス化の研究は、これらの研究の延長上にある。箕村研ではこれらの研究が刺激となって、この後アモルファスの研究が大きな割合を占めていた。私が下村さんの後任の助手として箕村研に加わったときに与えられた課題は、アモルファスの研究であり、高圧力実験だけでなく、太陽電池の研究にも加わった。これら一連のアモルファス物質の高圧物性の研究により、箕村先生はブリッジマン賞を受賞され、記念原稿は高圧力の科学と技術誌にも掲載されている[9]。

Fig. 1. Be window cell for x-ray diffraction measurements using oil pressure. An example of total diffraction patterns (liquid alkali metal + Be window) is also shown.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Fig. 2. Table of elements whose x-ray diffraction of liquid has been measured in element (solid line) and in compounds (dashed line).

4. 放射光実験開始

日本に放射光専用施設フォトンファクトリー (PF) が建設されることになり、多くの分野でサブグループが組織され、装置の建設が計画された。高圧力グループは一時出遅れたが、秋本先生を代表者として、下村さんを中心とするワーキンググループが活発に活動を開始した。私は低温担当として加わったが、これまでの放射線実験の経験もあり、高温高圧グループのお手伝いもした。放射光が使えるようになったときから、低温グループの装置の立ち上げを行った。低温でも圧力が自由に換えられるダイヤモンドアンビル装置 (DAC) が開発されていた [10] ので、これをクライオスタットに取り付けて低温高圧下エネルギー分散法 X 線回折実験を行った [11,12]。

高温高圧グループの放射光実験が一通り動き始めたところで、下村さんから、部品作りやサンプリングをしてあげるから、液体の高圧力下の実験をしたらと勧められ、液体 Se の実験を開始した [13]。これがこの後の、液体の系統的研究の出発点であった。その後、慶大に移った後は、研究室の中心の研究テーマとして多くの液体の研究を行った。測定した液体元素と、液体化合物を Fig. 2 に示す。多くの液体の測定を系統的に行うことにより、液体の局所構造の圧力変化は、結晶の圧力変化と異なるものが多く見出された。

5. 液体金属

固体の温度を上げていくと、融点で液体に相転移する。これは、液体の方が固体よりもエントロピーが大きいので、自由エネルギー中のエントロピー項が下がり、自由エネルギーの大小関係の逆転が起こ

液体ではエントロピー項も圧力項も重要

Fig. 3. Schematic temperature dependence of the free energy of liquid and solid.

Fig. 4. Schematic atomic position in solid and liquid.

	長距離 秩序	短距離 秩序
結晶	○	○
液体	×	○

Fig. 5. Long-range order and short-range order in solid and liquid.

って相転移することによる (Fig. 3)。同じように加圧による相転移は、高圧力相の方が低圧力相よりも体積が小さいため、 pV 項の上昇が小さく、転移圧力で自由エネルギーの大小関係の逆転が起こることによる。高圧力下の液体では、エントロピー項も圧力項も重要となる。

液体には、結晶のような長周期構造はなく、不規則物質である (Fig. 4, 5)。しかし、密度は結晶の密度とほとんど同じであり、原子間の相互作用はほ

Fig. 6. Schematic pair potential between atoms in metals.

とほとんど同じである。Fig. 6に金属でのイオン間ポテンシャルの一例を示す。融点直下の結晶中での原子の振動が、最近接原子間距離の10%程度であることを考えると、固体と液体での隣接原子の位置の分布はほとんど同じであり、したがって、多くの液体では、その局所構造は、融点直下の結晶の局所構造と類似であると考えられていた。

しかし、液体の構造や物性の研究から、多くの物質で、その構造や圧力変化は結晶の場合と異なることが明らかになってきた。結晶では長周期性があるため、結晶のすべての場所で同じ局所構造をとる必要があるが、液体では各場所ごとに局所エネルギーが低い状態をとって、それぞれ異なった局所構造をとることができる。また、温度が高いために、ポテンシャルエネルギーが少し高くても、エントロピーを大きくできれば自由エネルギーを低くできるので、液体では複数の局所構造が共存しやすい。これらが、液体の局所構造が結晶とは異なる理由と考えられる。

金属では、原子はイオンと伝導電子とに分かれており、局所構造を決めるのは電子状態である。とくに、イオン間の相互作用は、主に価電子から作られる結合と、伝導電子による遮蔽効果とによって大きな影響を受けるが、これらは電子密度の変化に敏感であり、加圧による体積減少は、物質ごとに多彩な局所構造の圧力変化を示す。

原子間の種々の結合における電子の空間分布の模式図をFig. 7に示す。一番上は2つの孤立原子で、

Fig. 7. Schematic distribution of electrons between two atoms: Isolated two atoms, covalent bond, ionic bond and metallic bond.

電子はそれぞれの原子の周りに局在している。次は共有結合で、電子は2つの原子を結ぶ線分上に多く存在しており、1つの共有結合と隣の共有結合は、ある結合角をもち、原子間の相互作用は異方的になる。3つ目は、イオン性結合で、電子は陽イオンから陰イオンに移動しているが、原子間の相互作用は等方的である。4つ目は金属結合で、価電子は原子を離れ、伝導電子として金属全体に広がっている。原子間の相互作用は等方的である。

このような複数の結合が共存する系を加圧すると、原子間距離が減少し、原子の分布はより等方的なものに近づこうとする。共有結合系では、次第に金属結合に近づいていく。イオン結合系では、陽イオンと陰イオンの電子分布の差が小さくなり、金属結合に近づいていく。共有結合の半導体から金属への相転移や、イオン性結晶の絶縁体から金属への相転移が、加圧による結合の変化を反映した相転移の代表例である。

5.1 実験方法

液体のX線回折では、結晶の実験よりも多くの困難がある。試料の周りにある圧力媒体や試料容器からの回折や散乱によるバックグラウンドが試料からの回折強度と重なることが精密測定の障害であった。また、高温高圧力下では、試料と周りの物質との反応が起こりやすく、短時間での測定が不可欠となる。これらは放射光を用いることや、種々の技術開発によって解決されてきた[14–21]。Fig. 8に初期の実験での測定例を示す。シャープなスリット系の採用により、液体試料からの回折のみが測定され、

Fig. 8. An example of the diffraction pattern at several scattering angles. Only the diffraction from the sample is observed.

試料容器や圧力媒体からの回折はほとんど見られない。これは物質の X 線に対する吸収係数が小さくなる高エネルギー X 線を使うことによって実現された。

また、エネルギー分散法 X 線回折の他に、角度分散法 X 線回折[22,23]や、EXAFS [24,25]、密度[26,27]などの測定法の開発も行った。

5.2 一様収縮系

液体アルカリ金属では、液体の局所構造は、球対称ポテンシャルの粒子から成る単純液体の局所構造に近く、加圧によって、すべての構造が相似的に変化する一様収縮をする。

液体の局所構造を表わす量として 2 体分布関数 $g(r)$ がある。これは、原点に粒子があるとき、距離 r における微小体積 dr にある粒子数が、平均数密度を n_0 として、 $n_0 g(r) dr$ と表わされる。X 線回折強度の測定から得られる液体の構造因子 $S(Q)$ と $g(r)$ とは、互いにフーリエ変換で求められる。

Fig. 9. $S(Q)$ of liquid Rb under pressure.

Fig. 10. Nearest neighbor distance $r_1(P)/r_1(0)$ of liquid alkali metals as a function of mean atomic distance $(V/V_0)^{1/3}$. The solid line shows the value for the uniform contraction model.

$g(r)$ の第 1 ピーク位置は、最近接原子間距離を表わし、共有結合のときは結合長を与える。また、その面積から配位数が求められる。液体の局所構造が一様収縮するとき、 $g(r)$ は高さを変えずに、 r 方向に一様に収縮する。このとき $S(Q)$ も高さを変えずに、 Q 方向に一様に広がる。Fig. 9 に液体 Rb の $S(Q)$ の圧力変化を示す[28]。 $S(Q)$ はほぼ一様収

縮モデルと同じように変化する。Fig. 10 に示すように、液体アルカリ金属では、最近接原子間距離 r_1 が平均原子間距離と同じように収縮しており、一様収縮モデルに従っている。しかし、液体 Rb の高圧力域では $S(Q)$ の第 1 ピークの高さが高くなっており、液体の局所構造が、より密な構造に変化することが分かる。液体 Rb では、イオンの大きさが液体 Na や液体 K と比べて大きく、イオンの外側に広がる s-電子の収縮が起こりにくくなることによると考えられる。価電子の s-電子よりも少しエネルギーの高い d-電子をもつ Cs や Rb では、s-d 電子転移のために、液体の局所構造が結晶よりも低い圧力で変化し始める[28,29]。

5.3 液体14族元素の結晶と異なる系統的圧力変化

結晶では、周期表の上の元素を加圧していくと、その構造や物性は周期表の下のある元素のものに近づくことが多くの物質で知られている。14 族元素の Si, Ge, Sn の、ダイヤモンド構造から β -スズ構造への圧力誘起相転移では、上記の関係が満たされている。しかし、Si の高圧相である β -スズ構造から、次の高圧相（単純六方晶構造）への転移圧力は、Ge の転移圧力よりも低く、上記の関係が成り立たない。また、Sn の β -スズ構造の次の高圧相は単純六方晶構造ではなく、体心正方構造である。

液体では、液体 Si は、液体 Ge や液体 Sn とは異なった特有の局所構造の圧力変化が見出された[30]。一方、液体 Ge と液体 Sn は共通の局所構造の圧力変化をしていることがわかった (Fig. 11) [31,32]。

ほとんどの物質は融解によって体積が増加する。液体のエントロピーは通常固体のエントロピーよりも大きいので、熱力学のクラウジウス-クラペイロンの関係式から、融点は加圧とともに上昇することがわかる。しかし、Si, Ge, As, Sb などでは融解曲線は下降し、Rb, Cs, Se, Te などでは融解曲線に極大が現れる。

融点極大を説明するための液体の構造モデルに 2 種液体混合モデルがある[33,34]。このモデルでは、液体は 2 種類の性質をもった原子の混合物として考え、異種原子間の相互作用の大きさが平均の相互作用の大きさと異なることや、液体中での 2 種の原子の混合エントロピーを考えることで、融点極大を説明しようとするものである。Te と Cs について、2 種の原子が低圧相のものと高圧相のものと混合物として考えると融点極大が説明できることを示して

Fig. 11. $S(Q)$ of liquid Ge and liquid Sn at several pressures. Changes in the shape of $S(Q)$ are observed. This behavior indicates anisotropic contraction of the local structure of liquid.

Fig. 12. Schematic pressure dependence of the portion of the high-pressure component x for liquid (solid line) and for solid (dashed line).

おり、液体の局所構造の特異な圧力変化を予言している。このモデルでの高圧相成分の割合 x の圧力変化を Fig. 12 に模式的に示す。 x の変化の割合は $x = 0.5$ で最大になり、ほとんどの場合その圧力は結晶の転移圧力よりも低い。

Fig. 13. Pressure dependence of the fraction of the high-pressure component and low-pressure component for liquid Sn from the two species model. This indicates the structure of the high-pressure phase is different from those of crystalline phase.

液体 Sn について、局所構造の圧力変化を 2 種液体混合モデルで解析した結果を Fig. 13 示す[32]。 x の値は常圧でもすでに 0.5 に近いが、加圧により増加し、3 GPa 付近で 0.5 に達し、これ以上の圧力では 20 GPa まで一定である。液体の局所構造は 3–20 GPa で一様収縮していることを示す。この領域は、Fig. 12 の $x=1$ に対応するものであり、結晶には現れない液体特有の構造であると考えられる。

液体 14 族元素や、平均構造が同じ III–V 化合物の液体の局所構造は、結晶の場合とは大きく異なって系統的に変化する。結晶の III–V 化合物や II–VI 化合物では、2 つの原子間の移動電子の割合を示すイオン性の大きさと、原子番号と圧力に対して、構造が系統的に変化することが知られている。たとえば、常圧では、イオン性が小さいときは、ダイヤモンド構造の位置を 13 族元素と 15 族元素が交互に占める ZnS 型構造になり、イオン性が大きいときは単純立方構造の位置を 13 族元素と 15 族元素が交互に占める NaCl 型構造になることが知られている。液体でも多くの III–V 化合物や II–VI 化合物で系統性が成り立つことが見出され、その境界でのイオン性の値は大きくなり、圧力は低くなることがわかった[35–37]。また、液体 Ge や液体 Sn と同様に、III–V 化合物の液体の高圧相の局所構造も、結晶にはない液体特有の構造であると考えられる。

5.4 液体15族元素の結晶と異なる系統的圧力変化

液体 15 族元素や、平均構造が同じ IV–VI 化合物では、液体の局所構造が結晶とは異なる液体特有の変化をすることがわかった[38–41]。結晶では、結

Fig. 14. Pressure dependence of the r_2/r_1 ratio of liquid IV–VI compounds. The values of NaCl and CsCl structures are also shown for reference.

合角をほとんど変えずに、結合長を変えるような構造変化が起こり、転移圧力に達すると、結合角が不連続に 90 度に変化して相転移することが知られている。さらに加圧すると、結合角を 90 度に保ったまま、結合長を小さくしていく。一方、液体では、結合長をほとんど変えずに、結合角が 90 度よりも大きい局所構造から、結合角を連続的に 90 度まで小さくしていき、さらに加圧すると、結合長をあまり変えずに、結合角が 90 度よりも小さくなって体積減少する (Fig. 14)。結晶では長周期構造の制約のために、結合角を変える構造変化はポテンシャルエネルギーの上昇が大きくなる。一方、液体では長周期構造の制約がなく、各場所で構造揺らぎが許されるため、結合角を変えて体積を小さくすることと、多くの状態をとってエントロピーを大きくすることによって、ポテンシャルエネルギーの上昇量以上に自由エネルギーを下げるができることによると考えられる。

5.5 液体–液体相転移

結晶では圧力誘起相転移により構造は不連続に変化するが、液体中では液体–液体の不連続な変化は

Fig. 15. $S(Q)$ of liquid CdTe at various pressures. Sudden changes in the shape of $S(Q)$ are observed.

Fig. 16. Pressure dependence of the peak position ratio of liquid CdTe. Sudden changes in the ratio are observed.

起こらないと考える人が多かった。しかし、Y. Katayama らによって液体 P で相転移が見出された [42]。液体 II-IV 化合物、液体 I-VII 化合物でも、変化の領域に幅はあるものの圧力誘起の急激な局所構造の変化が見出された。Fig. 15 に液体 CdTe の結果を示す [43,44]。加圧により $S(Q)$ の形が急激に変化していることが分かる。形の変化を比べるために、各ピーク位置の圧力変化を Fig. 16 に示す。液体の局所構造の急激な変化が 2 GPa 付近と 8 GPa 付近で起こっていることが分かる。これらは少し圧力幅をもって起こっているが、液体-液体相転移に近い構造変化が起こっていることを示しているものと思われる。

液体 Ge-Te 合金系では、常圧で負の熱膨張が見

Fig. 17. Pressure dependence of $g(r)$ of liquid $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$.

Fig. 18. Phase boundary of liquid-liquid transition of liquid $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ on the P - T phase diagram.

られ [45]、昇温により、低密度液体から高密度液体への相転移が起こると考えられている。この相転移が加圧によってどのようになるかを調べた [46]。Fig. 17 に液体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の 2 体分布関数の圧力変化の測定例を示す。第 1 ピーク位置と第 2 ピーク位置の圧力変化は異なった方向に移動しており、結合角が変化していることが分かる。高温高圧力下での様々な経路での詳細な測定により、液体-液体相転移の起こる境界線を相図上で決定できた (Fig. 18)。

境界線は P - T 相図上で負の傾きをもっており、高密度相は低密度相よりも大きなエントロピーを持つことが分かる。これは共有結合でつながった鎖状構造が切れ、原子の運動の自由度が増したことによると考えられ、液体 Te が過冷却状態で起こす液体-液体相転移と類似であると思われる。

6. アモルファス化転移

アモルファスシリコンを加圧し、金属化させた後、減圧するとアモルファスに戻ることが見出されている[8]。転移圧力以下に減圧された高圧相は準安定状態であり、アモルファス相も準安定状態であるので、この転移は準安定相間の相転移である。このときは、自由エネルギーの極小値間の大小関係は重要でなく、むしろ相転移の際に超えるポテンシャル障壁の高さがどの相に転移するときに最も低いか、熱エネルギー（温度）がポテンシャル障壁を越えるのに十分であるかが重要である。Fig. 19 に 14 族元素の自由エネルギーと配位座標（結合角、結合長、2面角などの構造を表わすもの）の関係を模式的に示す。各極小位置でのエネルギーは異なった圧力変化をする。そこで、低温でも圧力が自由に変えることができるペローズ内蔵型 DAC [10-12] が低温ステーションで使えるので、温度圧力平面での種々の経路で転移の様相がどうなるかを調べた。その結果、低温では、結晶 Si や結晶 Ge で、凍結された高圧結晶相からアモルファス相へのアモルファス化相転移が起こることがわかった (Fig. 20) [47]。

Fig. 19. Schematic energy as a function of configuration such as bond angle, bond length and dihedral angle.

相転移の際には、結合角の変化が大きく、結合角を変えたときの復元力は、結合の共有結合性とイオン性で著しく変わるので、平均的に 14 族元素と同じ性質をもつ III-V 化合物、II-VI 化合物について系統的な測定を行った[48]。Fig. 21 に III-V 化合物の AlSb の結果を示す。 P - T 相図上での経路により、高圧力相を減圧・昇温したときに現れる相の構造が異なることが分かる。

種々のイオン性をもつ III-V 化合物、II-VI 化合物についての結果から、結合のイオン性の大きさによって、凍結された高圧結晶相から相転移する先の構造が系統的に変わることが分かった。イオン性が

Fig. 20. Path dependence of the structure of Ge and Si recovered from the quenched high-pressure phase at low temperatures and high pressures.

Fig. 21. Path dependence of the structure of AlSb recovered from the quenched high-pressure phase at several pressures and temperatures.

Fig. 22. Diffraction pattern of the recovered phase from the quenched high-pressure phase of III-V and II-VI compounds.

小さい時は、アモルファス相に、イオン性が中間的な値のときは、低压結晶相の微結晶に、イオン性が大きい時は、低压結晶相に転移することが分かった。

Fig. 22 に測定例を示す。イオン性の小さな GaSb では、アモルファス相に転移するのに対し、イオン性が中間的な値の GaAs や InAs では微結晶相に、イオン性の大きな ZnSe では低压結晶相へ転移した。

結晶の回折ピークの幅は結晶粒子の大きさに反比例する。Fig. 23 に凍結された高圧力相を減圧・昇温したときに現れる相からの回折線の半値幅の逆数とイオン性との関係を示す。イオン性の小さい物質はアモルファスになり易く、イオン性の大きな物質は結晶になり易いことが分かる。共有結合では、結合角を平衡位置からずらすとエネルギーが急激に上昇するため、準安定相間の相転移のポテンシャル障壁が高く、高圧力相がより低圧力まで凍結され、高圧力相からアモルファス相への転移が起こり易い。これに対して、イオン結合はクーロン相互作用が等方的であるので、結合角の平衡位置からのずれが起こってもエネルギーがあまり上昇せず、ポテンシャル障壁が低い。したがって、高圧力相が低圧力まで

Fig. 23. The inverse of FWHM as a function of ionicity of group IV elements, III-V compounds and II-VI compounds.

凍結されにくく、アモルファス相ではなくより安定な結晶相への転移が起こってしまうと考えられる。

7. おわりに

液体の構造の圧力変化と、低温高圧力下でのアモルファス化の系統的研究により、「人のやらない研究」ができ、新しい研究分野を拓くことができたことは、誇りに思える。これらの研究を契機として、結晶の研究が中心であった物性物理学などの分野に、液体やアモルファスの研究が増えてきたことは喜ばしく、このことにいくらかの貢献ができたことはうれしい。しかし、これらは、高圧力の分野で多くの人たちが協力し合うという良き文化があったことによると思える。また、放射光の初期に、若手の自由なふるまいを温かく応援していただいた長老の先生方のご援助によるところが多いと思える。いつのまにか立場が変わって、自分たちが若い人たちを激励する立場になっていることを知り、我が国のこの分野の発展のために、次の世代、その次の世代の方々の活躍を期待している。

参考文献

- [1] R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn., **17**, 975 (1962).
- [2] M. Mekata, Y. Kano, M. Moriya, K. Tsuji, T. Haseda: J. Phys. Soc. Jpn., **41**, 1918 (1976).

- [3] K. Tsuji, H. Endo, Y. Kita, M. Ueda, Z. Morita: Inst. Phys. Conf. Ser., **30**, 367 (1977).
- [4] K. Tsuji, M. Yao, H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn., **42**, 1594 (1977).
- [5] K. Tsuji, H. Endo, S. Minomura: Philos. Mag., **31**, 441 (1975).
- [6] S. Minomura, H.G. Drickamer: J. Phys. Chem. Solids, **23**, 451 (1962).
- [7] K. Tamura, J. Fukushima, H. Endo, S. Minomura, O. Shimomura, K. Asaumi: Proc. 2nd Intern. Conf. Liquid Metals, Tokyo, 1972 (Taylor and Francis), p. 295.
- [8] O. Shimomura, S. Minomura, N. Sakai, K. Asaumi, K. Tamura, J. Fukushima, H. Endo: Philos. Mag., **29**, 547 (1974).
- [9] 箕村茂：高圧力の科学と技術, **1**, 2 (1992).
- [10] N. Sakai, T. Kajiwara, K. Tsuji, S. Minomura: Rev. Sci. Instrum., **53**, 499 (1982).
- [11] K. Tsuji: Solid State Physics under Pressure, ed. by S. Minomura (Reidel/KTK, 1985), p.375.
- [12] 辻和彦：放射光, **3**, 1 (1990).
- [13] K. Tsuji, O. Shimomura, K. Tamura, H. Endo: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **156**, 495 (1988).
- [14] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa: Rev. Sci. Instrum., **60**, 2425 (1989).
- [15] 辻和彦, 矢尾板憲一：固体物理, **24**, 1 (1989).
- [16] K. Tsuji: J. Non-Cryst. Solids, **117&118**, 27 (1990).
- [17] 辻和彦：高圧力の科学と技術, **1**, 305 (1992).
- [18] 辻和彦：固体物理, **29**, 335 (1994).
- [19] 辻和彦：高圧力の科学と技術, **11**, 21 (2000).
- [20] Y. Katayama, K. Tsuji: J. Phys. Condens. Matter, **15**, 6085 (2003).
- [21] 辻和彦：高圧力の科学と技術, **17**, 151 (2007).
- [22] 矢尾板憲一：高圧力の科学と技術, **4**, 55 (1995).
- [23] K. Yaoita, Y. Katayama, K. Tsuji, T. Kikegawa, O. Shimomura: Rev. Sci. Instrum., **68**, 2106 (1997).
- [24] Y. Katayama, K. Tsuji, H. Oyanagi, O. Shimomura: J. Non-Cryst. Solids, **232-234**, 93 (1998).
- [25] 片山芳則：高圧力の科学と技術, **4**, 42 (1995).
- [26] 片山芳則：高圧力の科学と技術, **6**, 216 (1997).
- [27] Y. Katayama, K. Tsuji, O. Shimomura, T. Kikegawa, M. Mezouar, D. Martinez-Garcia, J. M. Besson, D. Hausermann, M. Hanfland: J. Synchrotron Radiation, **5**, 1023 (1998).
- [28] Y. Morimoto, S. Kato, N. Toda, Y. Katayama, K. Tsuji, K. Yaoita, O. Shimomura: Rev. High Pressure Sci. Technol., **7**, 245 (1998).
- [29] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, T. Mitamura, T. Kikegawa, O. Shimomura, H. Endo: J. Non-Cryst. Solids, **117&118**, 72 (1990).
- [30] N. Funamori, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **65**, 014105 (2001).
- [31] K. Tsuji, T. Hattori, T. Mori, T. Kinoshita, T. Narushima, N. Funamori: J. Phys. Condens. Matter, **16**, S989 (2004).
- [32] T. Narushima, T. Hattori, T. Kinoshita, A. Hinzmann, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **76**, 104204 (2007).
- [33] E. Rapoport: J. Chem. Phys., **46**, 2891 (1967).
- [34] E. Rapoport: J. Chem. Phys., **48**, 1433 (1967).
- [35] T. Hattori, K. Tsuji, N. Taga, Y. Takasugi, T. Mori: Phys. Rev. B, **68**, 224106 (2003).
- [36] T. Hattori, T. Kinoshita, N. Taga, Y. Takasugi, T. Mori, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **72**, 064205 (2005).
- [37] T. Hattori, K. Tsuji, Y. Miyata, T. Sugahara, F. Shimojo: Phys. Rev. B, **76**, 144206 (2007).
- [38] 千葉文野, 辻和彦：高圧力の科学と技術, **18**, 335 (2008).
- [39] A. Chiba, M. Tomomasa, T. Hayakawa, S.M. Bennington, A.C. Hannon, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **80**, 060201(R) (2009).
- [40] A. Chiba, M. Tomomasa, T. Hayakawa, A. Hinzmann, R. Takahashi, J. Nakamura, T. Tsukatani, T. Kumazawa, K. Tsuji: J. Phys. Conf. Ser., **215**, 012077 (2010).
- [41] M. Tomomasa, T. Higaki, T. Hayakawa, A. Chiba, K. Tsuji: J. Phys. Conf. Ser., **121**, 022007 (2008).
- [42] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K. Funakoshi: Nature, **403**, 170 (2000).
- [43] T. Kinoshita, T. Hattori, T. Narushima, K. Tsuji: Phys. Rev. B, **72**, 060102R (2005).
- [44] T. Hattori, T. Kinoshita, T. Narushima, K. Tsuji, Y. Katayama: Phys. Rev. B, **73**, 054203 (2006).
- [45] Y. Tsuchiya: J. Phys. Soc. Japan, **60**, 227 (1991).
- [46] T. Tsukatani, A. Chiba, K. Tsuji: J. Phys. Conf. Ser., **215**, 012076 (2010).
- [47] M. Imai, T. Mitamura, K. Yaoita, K. Tsuji: High Pressure Research, **15**, 167 (1996).
- [48] Y. Mori, S. Kato, H. Mori, Y. Katayama, K. Tsuji: Rev. High Pressure Sci. Technol., **7**, 353 (1998).

[2012年7月11日受付, 2012年8月17日受理]

© 2012 日本高圧力学会