解説

液体リンの 1 次相転移

A First-Order Phase Transition in Liquid Phosphorus

片山芳則

Yoshinori KATAYAMA

In this article, a recent discovery of a liquid-liquid phase transition in phosphorus is reviewed. By an *in situ* X-ray diffraction method, we have observed an abrupt pressure-induced structural change between a low-pressure molecular liquid and a high-pressure polymeric liquid at about 1 GPa. Experimental results strongly support that it is a first-order transition between two thermodynamically stable liquid phases. This is the first *in-situ* observation of such a transition in a liquid of pure substance.

[phosphorus, liquid-liquid transition, diffraction, synchrotron radiation, pressure]

1. はじめに

液体の 1 次相転移という言葉は、多くの方にとってなじみがないかもしれない。本当にあるの？という疑問をもたれる方もいるだろう。我々は X 線回折その場観察実験から、リンが低圧分子性液体相と高圧重合液体相の間で可逆な転移を起こすという意外な事実を見いだした。その紹介の前に、分子性結晶と液体における圧力効果について簡単に解説する。

1.1 分子性結晶における圧力効果

分子性結晶では、原子が強い共有結合で結びついて分子を作り、それがファンデアワールス力などの弱い結合で凝集している。このような結晶に圧力を加えると、主として分子間の弱い結合の距離が縮み、分子内の強い結合の距離はそれほど変化しない。しかし、さらに圧力を加えると、分子間の相互作用が大きくなり、ついには多くの物質で、分子内の強い結合と分子間の弱い結合の間の区別がなくなるような構造変化が起こる。つまり、高圧下では分子性が消失する。たとえば、2 原子分子からなるヨウ素結晶を加圧すると、まず約 19 GPa で金属化が起き、それに引き続いて 21 GPa で分子解離が起きて分子内結合と分子間結合（のうちの一つ）の差がなくなる [1]。この分子解離は約 4% の体積変化を伴う一次の転移である。さらに加圧していくと、異方性が減少していき、43 GPa で、4 つの原子間距離が同じにな

り、最後には、55 GPa で面心立方相へと転移する。また、イオウは常温常圧では、環状の S_8 分子からなる分子性結晶だが、室温での加圧によって、まずアモルファス状態に、ついでは層状構造、さらにはひずんだ単純立方構造である β -Po 構造へと転移していく [2]。また、氷も水分子からなる分子性結晶であるが、各水分子は正四面体の頂点方向にある隣の水分子と水素結合をしている。この方向には、二つの酸素原子間に水素原子が存在する。加圧していくと、隣の水分子の水素原子と中心の酸素原子の距離が縮んでいき、ついには、氷 X 相で水素結合の対称化が起きる。この状態では、水素原子核はもともと分子を形成していた酸素と、水素結合で結びついていた隣の水分子の酸素とのちょうど中間に位置するようになり、分子という考え方が成り立たなくなってしまう [3]。ドライアイスでおなじみの二酸化炭素も CO_2 分子からなる分子性結晶だが、高温高圧では石英のようなネットワーク構造（正確には SiO_2 の高温相である *tridymite* 構造）へと転移することがレーザー加熱 DAC の実験で明らかにされた [4]。この場合も炭素原子は隣の炭素原子と酸素原子を共有することになり、分子という単位はもはや存在しない。この 3 次元ネットワーク化が起きた相は、分子性結晶相より体積が 10% 以上小さく、はるかに硬い。

以上のように、多くの分子性結晶で加圧により分子性がなくなる方向に構造相転移が起こるが、ヨウ素のように分子解離が起きた状態ですでに金属であ

る場合もあれば、二酸化炭素のように3次元ネットワーク構造に変化し絶縁体のままのものもあるなど、その具体的な高压相の物性と構造は物質によって多様である。

1.2 分子性液体における圧力効果

多くの分子性結晶を融解させると、分子性の液体になる。分子性液体も、強い結合で結ばれた原子からなる分子が弱い力で凝集したものである。このような液体に圧力を加えていくとどうなるだろうか？固体から類推すれば、やはり、分子性が消失する方向に構造変化が起これと予想される。たとえば高压下で体心立方や面心立方などの構造を持つ金属に転移するものは、液体でも等方的な液体金属になるだろう。このような液体は、単純な金属液体によく当てはまる剛体球モデルでよく記述できるだろう。また、結晶高压相でネットワーク化が起きるものならば、液体相でもネットワーク化が起き、粘性の高い、絶縁体あるいは半導体液体になるだろう。

参考までに、圧力変化ではないが、常圧での温度変化で例外的に構造変化が観察される例として、イオウとセレン-テルル合金について触れる。イオウは前に述べたように環状の S_8 分子からなる結晶であり、115℃で融解する。融点直上では黄色を帯びた比較的粘性の低い液体だが、温度を159℃以上にするると粘性が急激に増加する。この変化は密度の飛びのき、二次の変化であるが、これに伴い、屈折率や密度、比熱なども異常を示す。この変化は、環状の S_8 分子が開裂し、それが連なって鎖状の高分子ができるためだと解釈されてきた。しかし、最近の精密な中性子実験による研究では、この転移直前と直後の構造の変化は小さいことが報告されている[5]。また、イオウと同族であるセレンとテルルの合金では、組成や温度を変えることで、鎖状高分子の構造変化を伴った半導体-金属転移が起こることが知られており、詳細な研究が行われている[6]。この変化では、200~300℃程度の範囲で、密度が温度とともに増加する負の熱膨張が観測されており、真の一次相転移とは言えないものの、一次的な転移であると言える。

この他の分子性液体でも、加圧によって構造変化が起これと期待されるが、これは、結晶固体で見られる密度変化を伴う一次の相転移として起こるだろうか？合金など混合系では、組成の異なる2種類の液体相に突然分かれることはありうる。しかし、これまでの一般的な考え方では、単一成分からなる液

体では、原子の速い運動によって構造や密度、エネルギーで区別できる相というもののはっきり定義できず、従って、一次相転移のような明確な転移はありえないだろう、液体の構造変化は温度や圧力とともに徐々に起きるだろう、というものだった。しかし、完全に連続的ではなく、イオウの場合のような二次の転移や、セレンとテルルの合金のように相図中のある程度の狭い温度圧力範囲で構造変化が起こる一次的な転移は十分期待される。さらには、液体でも真の一次相転移、すなわち、構造や密度の変化が圧力や温度変化によって突然起き、その境界線上で二つの相が共存するという現象が起こることを示唆する研究もでてきた。

たとえば、過冷却状態の水に液体-液体転移があるという提案が、シミュレーションによる研究や、構造、高压準安定相の融解曲線の測定などによってされている[7]。水には低密度アモルファス氷と高密度アモルファス氷という二つのアモルファス状態が存在し、その間で、一次的な転移が起きる。この二つの状態に対応するような構造が過冷却水にも存在し、その間で転移が起こるというのである。水は分子性液体だが、この転移では分子の形は変わらず、水素結合でできたネットワーク構造が変化すると考えられている。通常の水でこのような変化が見られないのは、臨界点、すなわち、その温度圧力以上では二つの相の間の変化が連続的になる点が過冷却領域にあり、融点以上では二つの相が区別できないからだという。このような二つの液体を考えると、水の数々の特異な性質を説明できるのではないかとされている。しかし、このような転移が予測されている温度まで水を過冷却する、あるいは、アモルファス氷を結晶化させずに昇温することは今のところ不可能であり、転移のその場観察はなされていない。分子性液体ではないが、炭素も液体-液体転移を起こすと言われている[8,9]。

また、高压下の液体ヨウ素で2段階の電気伝導度の急激な上昇が観測されている[10]。この変化に体積の収縮が伴うことが、Thermobar Analysis という方法によって検出されている。この変化が分子解離によるものかどうかを調べるため、高压下のEXAFS測定が行われた[11]。観測された液体中での結合長の急激な増加から、4.5 GPa の変化が分子解離によるものではないかとされたが、辻らのX線回折実験では、より高压でも2原子分子が存在していることが明確に示されており[12]、まだ液体中の分子解離は

実験的に証明されていない。この他にも多くの液体中で、電気伝導度の急激な変化が起こることが参考文献[10]に紹介されている。

このように、純粋な液体での圧力誘起一次相転移を示唆する研究はあるものの、そのような転移をその場観察した例はこれまでなく、その存在を疑問視する意見も根強い。我々は最近、リンにおいて、初めて急激な圧力誘起の液体構造変化をその場観察することに成功したので、以下に紹介する [13]。

2. リンの液体—液体相転移

2.1 リンの構造

リンは V 族に属する元素で 3 個の p 電子を持つ。結晶リンは多くの同素体を持つことで知られている [14,15]。このうち白リンは正四面体型の P_4 分子からなる分子性結晶である。各原子は分子内の原子 3 つと共有結合している。従って、結合角は 60 度になる。これに対し、黒リンは原子が 3 配位の共有結合でつながった層が積み重なっている。赤リンは一般にアモルファスで、原子が共有結合でつながったネットワーク構造を持つと考えられている [16,17]。このうち常温常圧で最も安定なのは黒リンである。白リンが 12 kbar、200℃で黒リンになることは Bridgeman によって発見された [18]。白リンの密度が 1.83 gcm^{-3} 、黒リンの密度が 2.69 gcm^{-3} であるから、この変化には非常に大きな体積変化が伴う。赤リンは白リンを加熱して得られる。赤リンの密度は製法によって異なるが、 2.2 gcm^{-3} 程度である。

これらの同素体で融点も異なる。白リンは、44℃で融解するが、黒リンや赤リンの融点は 600℃程度である。白リンの融体は P_4 分子からなる分子性液体であることが知られている [19]。白リン融体を加熱すると、350℃以上では急激に重合化が起こり、固体の赤リンに変化してしまう。つまり、この温度と赤リンの融点である 600℃の間には液体が存在しない [15]。よって、赤リンや黒リンの融体が白リン融体と同じかどうか興味を持たれてきたが、これまで回折実験などによる構造研究はなかった。黒リンや赤リン融体の色、密度、固化の様子、蒸気圧などから、これらの融体は白リンの融体と同じだ、という議論がある一方 [15]、白リン融体と異なり、重合しているのではないか、という指摘も第一原理シミュレーションの研究からされている [20]。

黒リンの相図は X 線回折実験によって詳細に調べ

られており、常圧相から、約 4.5 GPa でヒ素型構造 (別の層状構造)、10 GPa で単純立方相になる [21]。最近の研究によって、この相が中間相を経て、137 GPa で単純六方相、262 GPa で体心立方相へと変化することが報告された [22]。融点の圧力変化も高温高压 X 線回折実験によって調べられ、約 1 GPa 付近で融点極大があることが報告されている [21,23]。報告されている融解曲線を Fig.1 に示す。通常の液体の融点は、圧力とともに単調に増加する。融解曲線が正の傾きを持つときは、クラウジウス—クラペイロンの関係式から、融解に際して体積が大きくなる (密度が減る) が、傾きが負の時は、融解に際して体積が小さくなる (密度が大きくなる)。よって、融点極大付近では、液体の密度が圧力とともに急激に増加しているはずであり、液体の大きな構造変化が期待される。融点極大を示す物質は限られているが、共通する点として、結晶固体に高压相の存在することが挙げられる。このことから、融点極大を説明するモデルとして、Two Species Model が提案されている [24]。このモデルでは、液体を固体の低压相的な構造と高压相的な構造を持った二つの成分からなると考え、その割合が融点極大付近で急激に変わると考える。

我々は、実験的な検証が行われていなかった黒リン融体の構造を調べると同時に、融点極大付近で液体リンの構造の変化が見られるかどうかを確かめるため、高温高压 X 線回折実験を行った [13]。

Fig.1 Phase diagram of black P [22] and experimental paths [13]. Circles (squares) are points where low-pressure liquid form (high-pressure liquid form) was observed.

2. 2 実験方法

高温高压 X 線回折実験は SPring-8 の原研材料科学ビームライン I (BL14B1) に設置されたキュービク型マルチアンビルプレス SMAP180 を用いて行った。液体からの回折は、ブロードで強度も弱い。このため、高温高压下における液体の回折実験は放射光の利用によって初めて現実的になった [25,26]。放射光を用いた高压下液体構造研究の発展に関しては参考文献[27]を参照して欲しい。また、実験を行ったビームラインに関しては参考文献[28]に詳しい。

アンビルには先端が 10 mm 角の WC 製を使用し、圧媒体には 13 mm 角のボロン:エポキシ混合物を焼き固めたものを使った。試料容器には BN を用いた。グラファイトのチューブヒーターで昇温し、温度は R 熱電対で測定した。熱電対が切れた場合には、同様の実験で得られたヒーター電力と温度との関係を用いて推測した。圧力マーカーとして NaCl を入れたが、実験の圧力領域では、黒リンと NaCl の融点はほとんど同じであり、高温では粒成長のため NaCl の回折線が見えなかった。よって、液体リン測定中は試料容器に用いた BN の回折線を用いて圧力を決めた [29]。温度の絶対値の誤差は $\pm 50^\circ\text{C}$ ほど、圧力は $\pm 0.1\text{ GPa}$ ほどである。出発物質は赤リンか黒リンを用いた。高压下では赤リンは融解前に黒リンに転移する。黒リンは赤浜氏より提供していただいた。

測定経路と測定点は Fig.1 に示した。一つの経路では固体で約 0.8 GPa まで加圧し、その後融解させ (A)、液体でさらに加圧、大きな変化が見られた点で測定 (C)、その後減圧して、再び元の構造に戻った点で測定 (D)。もう一つの経路では、約 1 GPa で融解させた液体を測定 (E) し、減圧して、急激な変化が起きた点で再び測定を行った (F)。さらに、約 1.4 GPa で融解させた液体も測定した (G)。

2. 3 実験結果と議論

得られた回折データから求めた構造因子 $S(Q)$ を Fig.2 に示す。融解極大より低い 0.77 GPa および 0.96 GPa での $S(Q)$ と、極大より高い 1.01 GPa と 1.38 GPa での $S(Q)$ は全く違った形をしている。つまり、液体リンには特徴的な二つの構造があることになる。注目すべきは、0.05 GPa の圧力の違いでこのように全く異なった構造が観測されることである。低压での $S(Q)$ は、白リンを融かして得られる分子性液体のものによく似ている [16]。約 $1.5\text{ \AA}^{-1}$ のところの顕著なピークは、 P_4 分子間の相関を表すものと考えられる。一方、高压での $S(Q)$ は赤リンや同族の液体ヒ素の

$S(Q)$ と共通点がある [19,30]。赤リンや液体ヒ素には共有結合でつながったネットワーク構造があると考えられているので、液体リンは、分子性液体から圧力で重合を起こし、ネットワーク構造へ変化していると考えられる。高压でも、約 $1.25\text{ \AA}^{-1}$ のところに、小さなブレイクがあるが、これは、低压の顕著なピークとは位置が異なるので、分子性液体が残っていることにはならないと考えられる。ここではこの二つの構造を低压液体相および高压液体相と呼ぶ。

以上に述べた分子性液体から重合液体相への変化は、 $S(Q)$ から導かれた動径分布関数 (RDF) から支持される。Fig.3 に、Fig.2 のデータから求めた RDF を示す。高压下の液体リンの密度が測定されていないため、とりあえず計算には、常圧の分子性液体の密度や、結晶相の圧力下での密度などを参考に、低压液体相に対し 2.0 gcm^{-3} 、高压液体相に対し 2.8 gcm^{-3} という値を用いた。よって、絶対値には不確かさがあるが、相対強度やピークの位置から有用な情報が得られる。低压での動径分布関数には、 $2.22\text{ \AA}$ に極大がある。これは、リンの共有結合長と一致する。しかし、それより遠距離ではブロードな極大があるだけである。すなわち、最近接原子以上の距離での相関は弱い。この結果はこの相が分子性液体であること、つまり、強い分子内結合と弱い分子間結合がある、ということをサポートしている。白リン融体が比較的低温で赤リンに変化することを考え

Fig.2. Structure factors $S(Q)$ of liquid P as a function of wave number Q at various pressures [13].

ると、なぜ、このような高温で分子性液体が安定なのかは不思議である。一方、高压液体相の RDF では、3.5Å 付近に明瞭な第 2 ピークが出現している。5 Å 付近にも第 3 ピークが見られる。これは、最近接原子以外の原子の間にも強い相関があることを示す。すなわち、共有結合でつながったネットワークができ、第 2、第 3 近接といった遠い距離の原子にも、共有結合をたどることによって到達できると考えられる。第 1 ピークの位置は 2.28 Å と少しのびているが、黒リン高压相である単純立方相の金属結合長 2.39 Å (10 GPa) よりは十分短く、共有結合が存在していると考えられる。このような動径分布関数の変化は、第一原理シミュレーションで分子性液体リンを加熱したときに起きた重合化で見られたものと非常によく一致する[20]。

この二つの相は、1 GPa 以下および以上で黒リンを融かすことによって得られる。それ以外にも、低压液体相を加圧、または高压液体相を減圧することによっても得られる。この変化の様子を示したのが Fig.4 である。これらは回折角 6° のエネルギー分散型 X 線回折パターンの生データである。(a)は低压液体相のパターンで、約 25 keV のピークは低压液体相の $S(Q)$ の第一ピークに対応している。ここから次第に圧力を上げていくと、突然このピークの強度が減少し始める(b)。数分後には、全く違った形のパターンに落ち着く(c)。わずか 0.02 GPa の圧力差で、

Fig.3. Radial distribution function derived from $S(Q)$ for liquid P[13].

このような大きなパターンの変化が起こっている。(d)から (f) は減圧での変化の様子である。減圧では逆方向の変化がほとんど同じ圧力で観測できる。さらに、興味深いのは、変化が起きている間に観測されたパターンが、変化の前のパターンと後のパターンの加重平均によって非常に良く再現されるということである。Fig. 4 の **average** と示されたパターンは変化前後のパターンを、変化途中の測定データを再現するように足しあわせたものであり、測定データとの間に差はほとんどない。これは、変化の途中で中間相が存在しないこと、すなわち、低压液体相と高压液体相が共存していることを示している。

Fig.4. X-ray diffraction patterns that show transformation from the low-pressure liquid form to the high-pressure liquid form and from the high-pressure liquid form to low-pressure liquid form[13]

以上に示された、液体リンにおける二つの特徴的な液体構造の存在、その間の可逆的かつシャープな変化、中間相の不在、という結果は、この変化が熱力学的に安定な液体の一次の相転移であることを強く支持する。その場観察によって、純粋な液体の急激な構造変化を観察した例はこれが初めてである。

さらに、X線回折法を用いた融点の精密測定によって、この転移が起こる圧力までは融点は温度とともにほぼ直線的に上がるのに、転移が起こってからはほとんど圧力変化をしないことが分かった[31]。融解曲線の傾きが不連続に変わることは、低压液体相と高压液体相で密度が異なることを示しており、これもこの転移が一次転移であることを支持している。転移に幅がないことを実験的に示すことは困難であるため、この転移が真の一次相転移であると断言することはできないが、それに近いことはこれらの実験結果から明らかだろう。

なぜ、リンでこのような転移が起きるのだろうか。シミュレーションによる研究では、この重合が、 P_4 分子の結合が切れてできる欠陥が仲介する連鎖反応である、とされている[20]。この連鎖反応を起こす決まった温度・圧力条件が存在するのは間違いない。また、前に紹介した Two Species Model では、二つの相が混ざりにくいほど転移が急激に起こるとされる[24]。固体から類推すると、二つの相には大きな密度や物性の差があると思われるが、それが原因かもしれない。可逆であるのは、共有結合の数が変わらないためエネルギーの差が少ないからかもしれない。また、これまでの予想では、液体-液体相転移を示す物質は、4面体的な構造など疎な構造を持つ物質と考えられてきた[32]。この予想と今回の発見は合致するが、多くの方は、低温の過冷却状態でしかこのような転移は起こらないだろう、と考えていたようである。また、分子性液体での転移も、ヨウ素などごくわずかな系しか研究されていなかった。液体だけでなく、ガラスやアモルファスを含めたランダム系の圧力誘起構造変化の研究は結晶にくらべると遅れている。今後の研究により意外な相転移や、新しい物性を持った物質が見つかるかもしれない。

3. まとめ

純粋な物質の液体-液体一次相転移と考えられる急激な構造の変化が、高温高压 X線回折実験によって、液体リンではじめてとらえられた。他にも多く

の分子性液体で圧力誘起構造変化が起こると考えられる。その変化の仕方の解明は、実験、理論両面からの研究が必要な重要な問題であると考えられる。

謝辞

この研究は、水谷剛、内海渉、下村理（原研）、山片正明、舟越賢一（高輝度光科学研究センター）の諸氏との共同研究である。また、液体の構造変化の研究に筆者を導いてくれた辻和彦氏（慶大理工）、リンについてご教示いただいた赤浜裕一氏（姫工大）、亀卦川卓美氏（物構研）に感謝する。

参考文献

- [1]藤井保彦：日本結晶学会誌 **30**, 185 (1988).
- [2]H. Luo, R. G. Greene, A. L. Ruoff: Phys. Rev. Lett. **71**, 2943 (1993).
- [3]青木勝敏：日本物理学会誌 **54**, 257 (1999).
- [4]C. S. Yoo, H. Cynn, F. Gygi, G. Galli, V. Iota, M. Nicol, S. Carlson, D. Häusermann, C. Mailhot: Phys. Rev. Lett. **83**, 5527 (1999).
- [5]R. Winter, C. Szornel, W.-C. Pilgrim, W. S. Howells, P. A. Egelstaff, T. Bodensteiner: J. Phys.: Condens. Matter **2**, 8427 (1990).
- [6]H. Endo, K. Tamura, M. Yao: Can. J. Phys. **65**, 266 (1987).
- [7]三島修：高圧力の科学と技術 **9**, 59 (1999).
- [8]M. Togaya: Phys. Rev. Lett. **79**, 2474 (1997).
- [9]J. N. Glosli, F. H. Ree: Phys. Rev. Lett. **82**, 4659 (1999).
- [10]V. V. Brazhkin, S. V. Popova, R. N. Voloshin: High Press. Res. **15**, 267 (1997).
- [11]U. Buontempo, A. Filipponi, D. Martinez-Garcia, P. Postorino, M. Mezouar, J. P. Itié: Phys. Rev. Lett. **80**, 1912 (1998).
- [12]K. Tsuji, et al.: to be published in the Proc. of AIRAPT-17 Conf.
- [13]Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, Y. Yamakata, K. Funakoshi: Nature **403**, 170 (2000).
- [14]J. Donohue: *The Structure of the Elements* (Wiley & Sons, New York, 1974).
- [15]D. R. Peck: in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* Vol. VIII, Supp. III, Phosphorus (Longman, London, 1971) p. 149.
- [16]S. R. Elliot, J. C. Dore, E. Marzaglia: J. de Physique, **C8**, 349 (1985).
- [17]D. Hohl & R. O. Jones: Phys. Rev. B **45**, 8995 (1992).

- [18]P. W. Bridgeman: J. Am. Chem. Soc. **36**, 1344 (1914).
- [19]J. H. Clarke, J. C. Dore, J. R. Granada, J. Reed, G. Walford: Mol. Phys. **42**, 861-874 (1981).
- [20]D. Hohl, R. O. Jones: Phys. Rev. B **50**, 17047 (1994).
- [21]T. Kikegawa, H. Iwasaki, T. Fujimura, S. Endo, Y. Akahama, T. Akai, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto, I. Shirogami: J. Appl. Cryst. **20**, 406 (1987).
- [22]Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. Le Bihan, D. Hausermann: Phys. Rev. B **61**, 3139 (2000).
- [23]Y. Akahama, W. Utsumi, S. Endo, T. Kikegawa, H. Iwasaki, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto: Phys. Lett. A **122**, 129 (1987).
- [24]E. Rapoport: J. Chem. Phys. **46**, 2891 (1967).
- [25]K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa: Rev. Sci. Instrum **60**, 2425 (1989).
- [26]K. Tsuji, J. Non-Cryst. Solids **117/118**, 27 (1990)
- [27]片山芳則: 放射光, **12** (1999) 375-383.
- [28]内海渉、片山芳則、水谷剛、下村理、山片正明、東正樹、齊藤高志: 日本結晶学会誌 **42**, 59 (2000).
- [29]Y. Zhao, R. B. von Dreele, D. J. Weidner, D. Schiferl: High Press. Res. **15**, 369 (1997).
- [30]R. Bellissent, C. Bergman, R. Ceolin, J. P. Gaspard: Phys. Rev. Lett. **59**, 661 (1987).
- [31]T. Mizutani, Y. Katayama, W. Utsumi, K. Funakoshi, M. Yamakata, O. Shimomura: to be published in proceedings of AIRAPT-17 conference(1999, Hawaii).
- [32]P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, P. F. McMillan: Science **275**, 322 (1997).

[2000年4月13日受理]