

指導教官：湊崎 員弘 教授

博士論文

マルチアンビルプレスを用いて 10 GPa を
超える圧力発生と高温下で X 線回折その場
観察実験が可能な高圧セルの作製

愛媛大学大学院理工学研究科数理物質科学専攻

博士後期課程

成田 博貴

2023 年 02 月 13 日提出

目次

第 1 章	序論	3
1.1	背景	3
1.2	従来の研究	4
1.2.1	ヨウ化錫の非晶質多形	4
1.2.2	超高压発生の方法	13
1.3	研究目的	15
1.4	本論文の構成	15
第 2 章	10 GPa を超える圧力下で実験可能な高压セルの作製	17
2.1	序章	17
2.2	加圧方式	18
2.3	高压セルの設計	22
2.4	放射光実験に用いる高压セル	25
2.5	終章	29
第 3 章	10 GPa を超える圧力下で実験可能な高压セルの評価	31
3.1	序章	31
3.2	高压セルの評価	32
3.2.1	圧力較正	32
3.2.2	温度較正	36

3.3	ヨウ化錫の放射光実験	37
3.3.1	発生圧力	37
3.3.2	ヨウ化錫の X 線回折強度	40
3.4	終章	45
第 4 章	結論	46
付録 A	二相熱力学モデルによるエントロピー評価	48
A.1	方法	48
A.1.1	2PT モデルでの振動状態密度の表式	50
A.1.2	2PT モデルでのエントロピー重み関数の表式	50
A.1.3	液体「分率」	51
A.1.4	シミュレーション	52
A.2	結果	53
A.2.1	mLJ 系の状態密度	53
A.2.2	エントロピー	56
A.3	考察	62
付録 B	実験の準備とパーツの作製	69
付録 C	実験の失敗例	72
参考文献		75
謝辞		81

第 1 章

序論

1.1 背景

高温高压下での放射光実験は様々な分野で有効であり、実験室で高温高压環境を作り出し地球深部を探る地球科学や、高温高压下で引き起こる興味深い特異現象の解明に挑む物性物理学の分野がその例である。

高压発生的手法として、マルチアンビル (MA) 加圧方式がある [8]。MA 方式は、6 方向から立方体のガスケットを、もしくは 8 方向から正八面体のガスケットをアンビルと呼ばれる非常に硬いもので加圧することにより圧力を発生させる。MA 加圧方式は、静水圧性が良く、ガスケット内にサンプルを潤沢に封入できるため強度の高い回折線強度が得られるため、放射光実験と相性が良い。MA 方式で発生可能な圧力は、ガスケットに押し付けるアンビルの先端面の辺の長さ (Truncated Edge Length, TEL) で概ね決まる。よく用いられる TEL は 4 mm までであり、その発生圧力限界は 10 GPa 程度である。MA 方式で、10 GPa を超えた領域での高压実験は困難である。

数百 GPa もの高压領域にアクセスできるダイヤモンドアンビルセル (DAC) 加圧方式がある [7]。先端直径が数十 μm のダイヤモンドにより、サンプルを一軸方向に加圧する方式である。MA 方式よりも高い圧力を発生させられる一方、加圧の異方性やサンプルが微量であるため回折強度が弱いというデメリットがある。

10 ~ 15 GPa という圧力領域は、MA 方式にとっては高く、DAC 方式では低い圧力領域であり、実験が難しい絶妙な圧力領域である。この圧力領域での安定した放射光実験が可能となれば、高圧物理の分野の進展が期待される。

1.2 従来の研究

1.2.1 ヨウ化錫の非晶質多形

ヨウ化錫は室温常圧下で正四面体分子であり、空間群 $Pa\bar{3}$ に属する立方晶構造の分子性結晶 (CP-I) として存在する (図 1.1)。室温下におけるヨウ化錫固体は様々な構造変化を引き起こす (図 1.2)。加圧過程において、圧力 7.2 GPa における CP-I から別の結晶相 (CP-II) への構造転移 [2]、圧力 15 GPa における CP-II から非晶質状態 (Am-I) への構造変化 [1]、圧力 61 GPa における CP-II から面心立方構造 (CP-III) への構造変化が確認されている [2]。減圧過程では、圧力 3 GPa で Am-I から低密度の非晶質状態 (Am-II) へと不連続な密度変化を伴う構造変化を引き起こし、再度加圧すれば圧力 7 GPa で Am-II から Am-I へ変化する [2]。以下、加圧、または減圧によって引き起こされるヨウ化錫の構造変化について述べる。

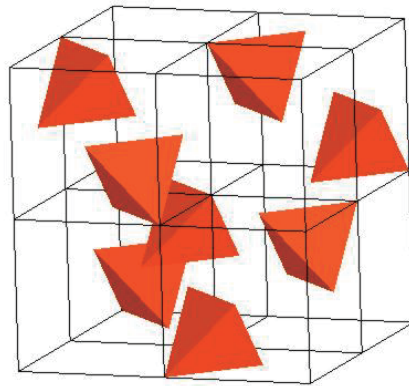


図 1.1: ヨウ化錫 CP-I ($Pa\bar{3}$) のユニットセル. CP-I は立方晶構造であり, 常温常圧での格子定数は $a = 12.273\text{\AA}$ である. ユニットセル内には 8 個の正四面体分子が存在しており, 2 分子ずつが底面を向かいあわせて対をなしている.

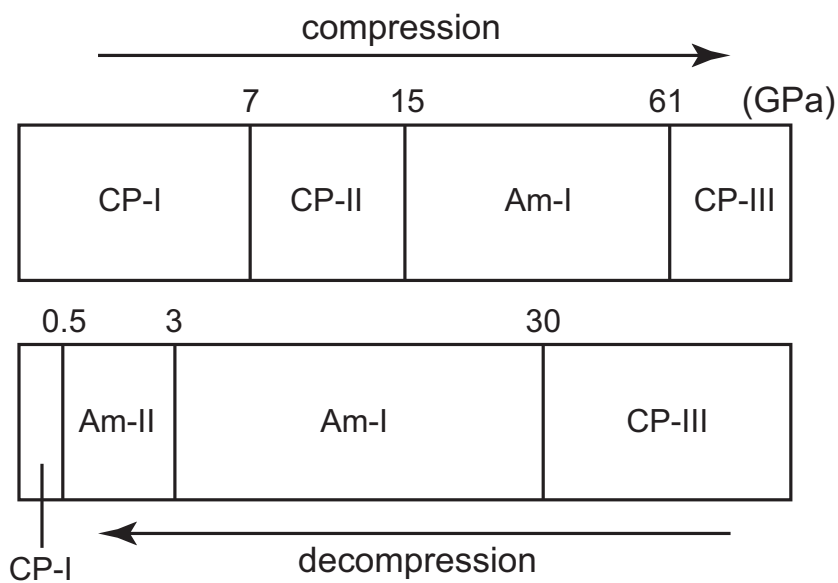


図 1.2: 室温下におけるヨウ化錫固体の様々な状態.

Riggleman と Drickamer [14] はヨウ化錫の電気抵抗が室温, 7 GPa で急激に減少することを見出した. さらに, 藤井ら [1] はヨウ化錫の電気抵抗を測定するのと同時に X 線

回折実験も行なっている。約 10 GPa 以上の圧力で非晶質状態特有のブロードなハローパターンを観測しており、さらに圧力を印加すれば約 33 GPa までに結晶の回折線が消えることを確認している。ヨウ化錫の金属化は非晶質化に伴うものと考えられていたが、浜谷ら [2] の放射光 X 線回折実験により圧力 7.2 GPa で CP-II が出現することを見出し、CP-II に相転移に伴いヨウ化錫は金属化することが明らかになった。CP-II は CP-I から一次転移して出現するため、CP-I と混ざって観測される。そのため、構造は未だ明らかになっていない。Liu ら [15] の第一原理計算から、CP-II の構造は錫周りにヨウ素が 6 配位している八面体のヨウ化錫分子が辺を共有しジグザグ状に繋がっている構造であると予想されている。

Wang と Ingalls [16] によって室温下で 22 GPa までの圧力領域におけるヨウ化錫固体の XAFS 測定がなされた。また、成田ら [17] により圧力 9 GPa, 温度 900 K までの広い領域での XAFS 測定が行なわれている。成田らが XAFS 実験から得た室温下におけるヨウ化錫分子内の Sn-I 距離, および錫原子まわりのヨウ素原子の配位数を図 1.3 に示す。[17] では XAFS 測定とともに X 線回折強度の測定も行なっており、XAFS から得た分子内 Sn-I 距離と X 線回折強度から得た格子定数から推定した分子内 Sn-I 距離とは大きな差があることが報告されている (図 1.3(a))。これは結晶の硬さと分子の硬さが大きく異なることを示唆している。成田らは結晶の体積弾性率と分子の弾性率を推定しており、結晶の体積弾性率は常圧下で 5 GPa, 圧力 7 GPa で 47 GPa であるのに対して、分子弾性率は常圧下で 157 GPa, 圧力 7 GPa で 203 GPa であり非常に硬いことを見出した。XAFS から推定した分子弾性率は水貝ら [18] の Raman 散乱実験から得られる全対称振動の振動数に矛盾しない値である。CP-I が安定して存在できる限界圧力 7.2 GPa を超えた圧力においても、錫周りのヨウ素は 4 配位でありヨウ化錫分子は正四面体型であることが確認されている (図 1.3(b))。正四面体型のヨウ化錫分子の形状を保ったまま、第一原理計算により計算されている CP-II の構造に矛盾しない CP-II の構造が考案されている (図 1.4) [17]。

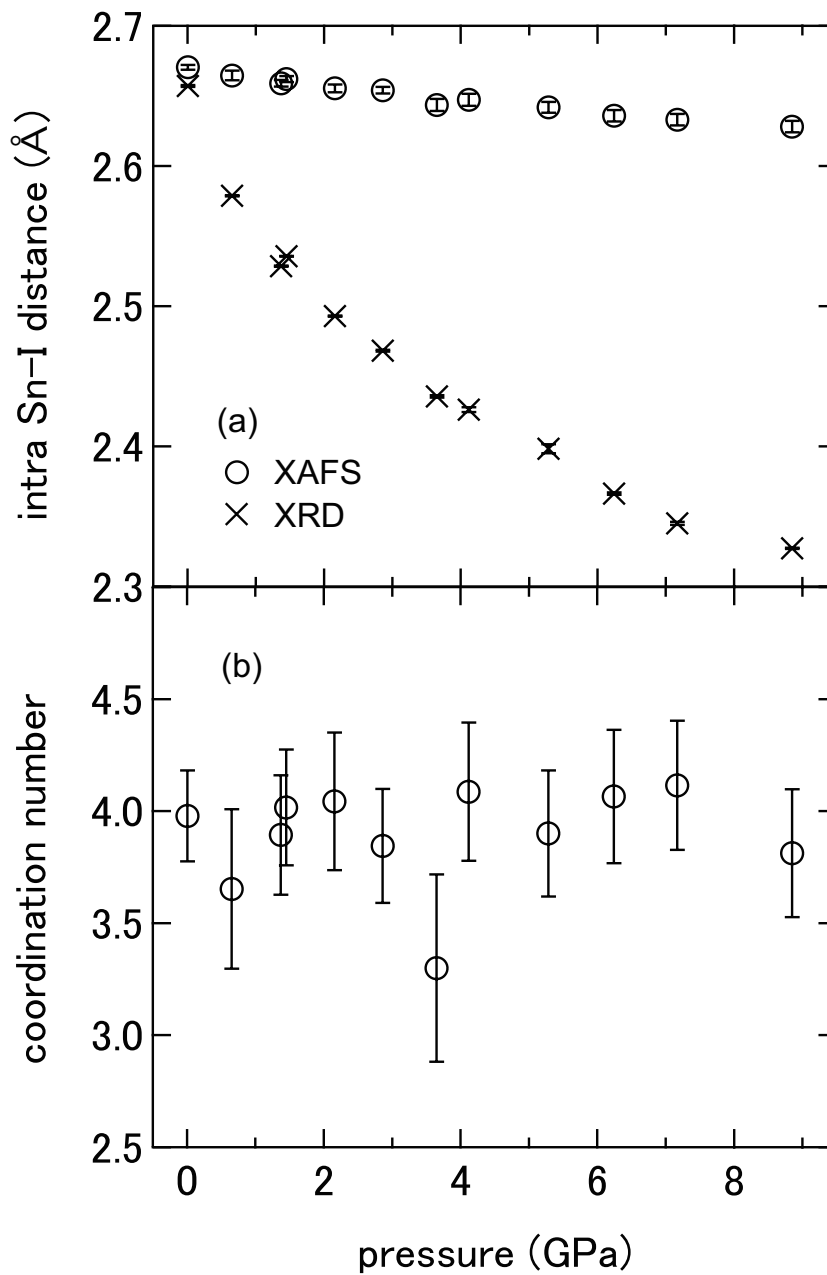


図 1.3: (a)XAFS と X 線回折強度から得た分子内 Sn-I 距離. XAFS から得たものを丸で, X 線回折強度から推定したものをバツ印で示した. (b)XAFS から得た錫原子周りのヨウ素原子の配位数.

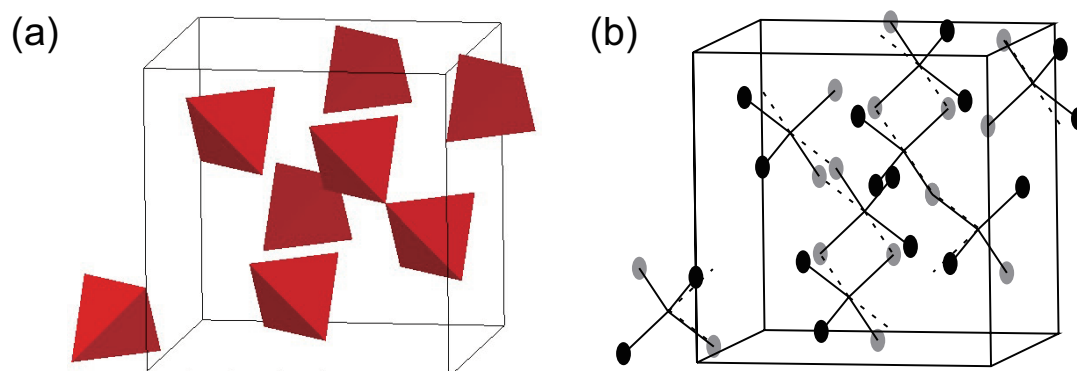


図 1.4: (a) 成田らが考案した CP-II の結晶構造. (b) 成田らが考案する CP-II 中の Sn-I 結合. 分子内 Sn-I を実線, 分子間 Sn-I を破線で描画している. 分子間 Sn-I 結合に関与していないヨウ素原子を黒色で, 関与しているものを灰色で示している.

浜谷ら [2] は放射光 X 線回折実験により圧力 15 GPa で CP-II-Am-I 構造変化を観測した. さらに圧力を印加することにより圧力 61 GPa でヨウ化錫分子は完全に乖離し, 錫原子とヨウ素原子が fcc 構造の原子位置にランダムに配置される CP-III へと構造転移することを報告している. 減圧過程の構造変化も観測されており, 減圧過程の圧力 30 GPa で CP-III から Am-I に構造変化すること, さらに減圧するとヨウ化錫は CP-I へ復元することが観測された. 減圧過程で CP-II を介さず圧力 3 GPa で Am-I から別の非晶質状態の Am-II へと構造変化することも明らかになった. その後, 大村ら [9] により X 線回折強度から得られる非晶質ヨウ化錫の構造因子と, その Fourier 変換から得られる還元動径分布関数が解析されている. 25 GPa 以上の Am-I の還元動径分布関数に分子内 I-I, および分子内 Sn-I のピークがないことから, 25 GPa 以上の Am-I で分子解離が起こることを見出した. さらに, 圧力 1.1 GPa における Am-II の還元動径分布関数には分子内 I-I, および分子内 Sn-I のピークが存在しており, Am-II が分子性の非晶質状態であることも確認された.

Grocholski ら [19] により室温から 583 K までの温度範囲でヨウ化錫の圧力誘起非晶質化が確認されている. 結晶状態から非晶質状態へと構造変化する温度と圧力を図 1.5 に示

す。温度 523 K における加圧過程では CP-II が出現した後、17~19 GPa の間の圧力で Am-I への構造変化が観測されている。同サンプルに対して加・減圧を繰り返し、5 回目の加圧過程では CP-II が出現することなく Am-I へと構造変化することが確認されている。この 5 回目の加圧過程における CP-I の X 線回折パターンには、ヨウ化錫が正四面体分子であれば出現しない 411, および 420 反射のピークが存在することが報告されている。この実験から CP-II を経由せず CP-I から直接 Am-I へと非晶質化する可能性が示された。

ヨウ化錫の多形は固体だけではなく液体にも存在する。ヨウ化錫の融解曲線は常圧から圧力に対して正勾配で、圧力 1.5 GPa になると屈曲することが確認されている [20]。これは圧力領域に応じて異なる構造の液相が存在することを示唆している。瀧崎ら [21] により異なる液相についての相図が計算された (図 1.5)。その後、異なる密度のヨウ化錫液相間の液-液一次転移が実際に観測され、一次転移に伴い、両液体間で 0.4 g/cc の密度変化が確認されている [3]。低圧液相は Liq-II, 高圧液相は Liq-I と呼ばれている。液-液転移の微視的過程は、ヨウ化ゲルマニウムの液体模型 [23] から再現した液体を用いて予想されている [25]。[25] では I_2 分子が金属化し始める分子間 I-I 距離である 3.6 Å [24] 以内に見出される分子間 I-I 対を「物理」結合状態とし、「物理」結合の浸透現象として液-液転移が引き起こると予想されている。

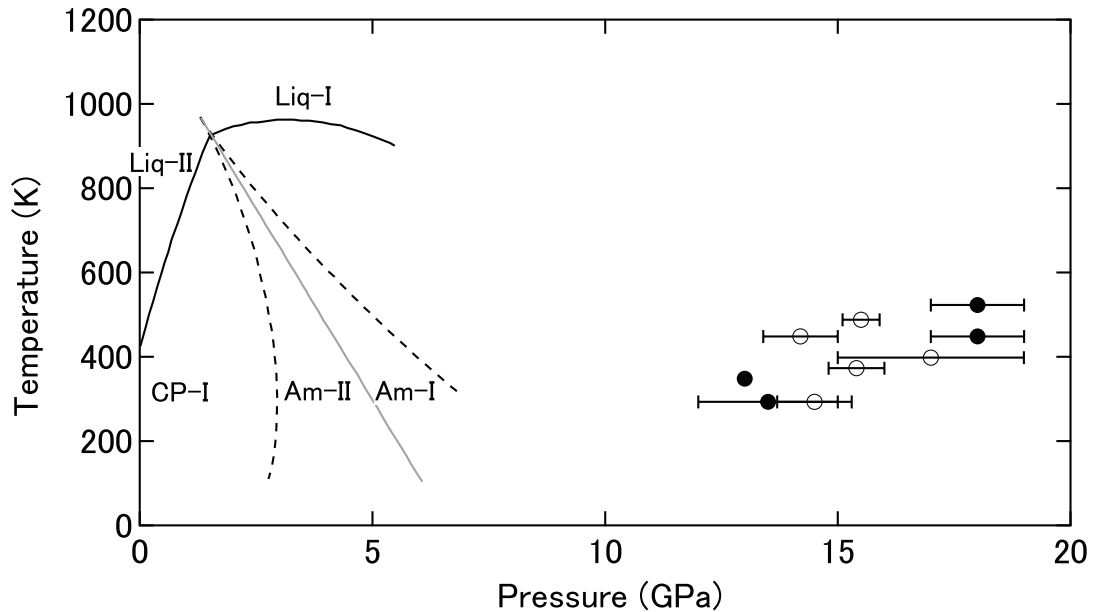


図 1.5: 瀧崎らによって求められているヨウ化錫の相図. [20] から得られている融解曲線 (黒実線). 擬正則二溶体模型 [26] から計算されている液-液臨界点から伸びる液-液境界線 (灰色実線) とスピノーダル線 (点線). スピノーダル線は室温下における Am-II と Am-I の存在限界圧力である 7 GPa と 3 GPa [2] を通る. Grocholski ら [19] が測定した非晶質化圧力 (黒丸: CP-II-Am-I 構造変化の場合, 白丸: CP-II が出現しなかった場合).

近年, ヨウ化錫の液体, および非晶質状態の構造は逆モンテカルロ (RMC) 法 [6] により詳細に解析されている [4, 5]. RMC 法とは実験で得られている構造因子を再現するような原子配置をモンテカルロ法から生成する手法である. RMC 法から得た原子配置を元に Liq-I, および Liq-II の構造解析がなされおり, ヨウ化錫の分子形状に着目すると Liq-I は正四面体 (T_d 型) が, Liq-II は一軸方向に潰れた四面体 (C_{3v} 型) が支配的であることが得られている. また, Liq-I, および Liq-II の構造因子の違いは分子形状因子から説明されている [4]. Am-I, および Am-II でもヨウ化錫液体と同様の解析が行なわれている. 構造因子の主ピークの位置から密度を推定する方法 [27] によって推定された密度を図 1.6 に示す. Am-I は 30 ~ 18 GPa の領域で分子が解離し, 14 ~ 3.3 GPa の領域で C_{3v} 型の分子が支配的であることが確認されている [5]. Am-II では全ての分子が T_d 型分子に

復元していることが報告されている。ヨウ化錫の非晶質状態，および液体の一連の分子変形を図 1.7 に示す。

低圧液相 Liq-II は常圧固相 CP-I が溶けた相であり，Am-II は Liq-II の準安定状態である。また，RMC 解析の相似性から Am-I は Liq-I の準安定状態と考えられる。しかし，Am-I と結晶構造の関係はわかっていない。加圧過程における圧力 15 GPa で出現する Am-I を加熱することにより Am-I の緩和先を明かにできる。このためには，圧力 15 GPa 付近において高い静水圧性が発生でき，且つ，試料周りの温度制御が可能な超高压実験を行なう必要がある。本研究では Am-I の加熱による緩和過程の放射光 X 線その場観察が可能な高压セルの作製し，圧力 15 GPa 付近までの加圧過程，その状態からの昇温，さらに昇温した状態からの減圧過程における放射光 X 線その場観察を行なう。

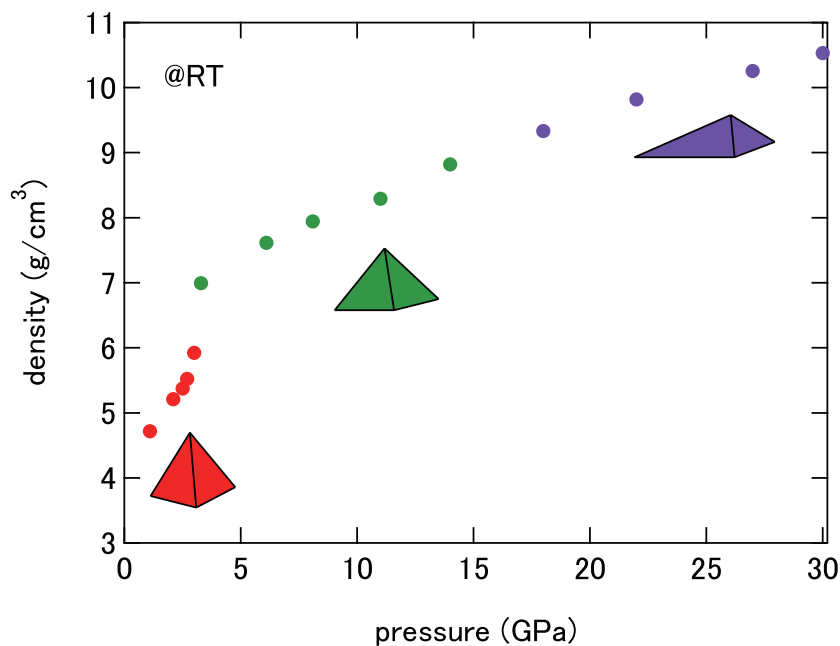


図 1.6: [27] の方法により推定した Am-II，および Am-I の密度。Am-II を赤色で，低圧 Am-I を緑色で，高圧 Am-I を紫色で描画している。それぞれの圧力領域における分子の特徴的な形を示した。Am-II は正四面体型分子，低圧 Am-I は一軸方向に潰れた形状の分子，高圧 Am-I は解離分子である。

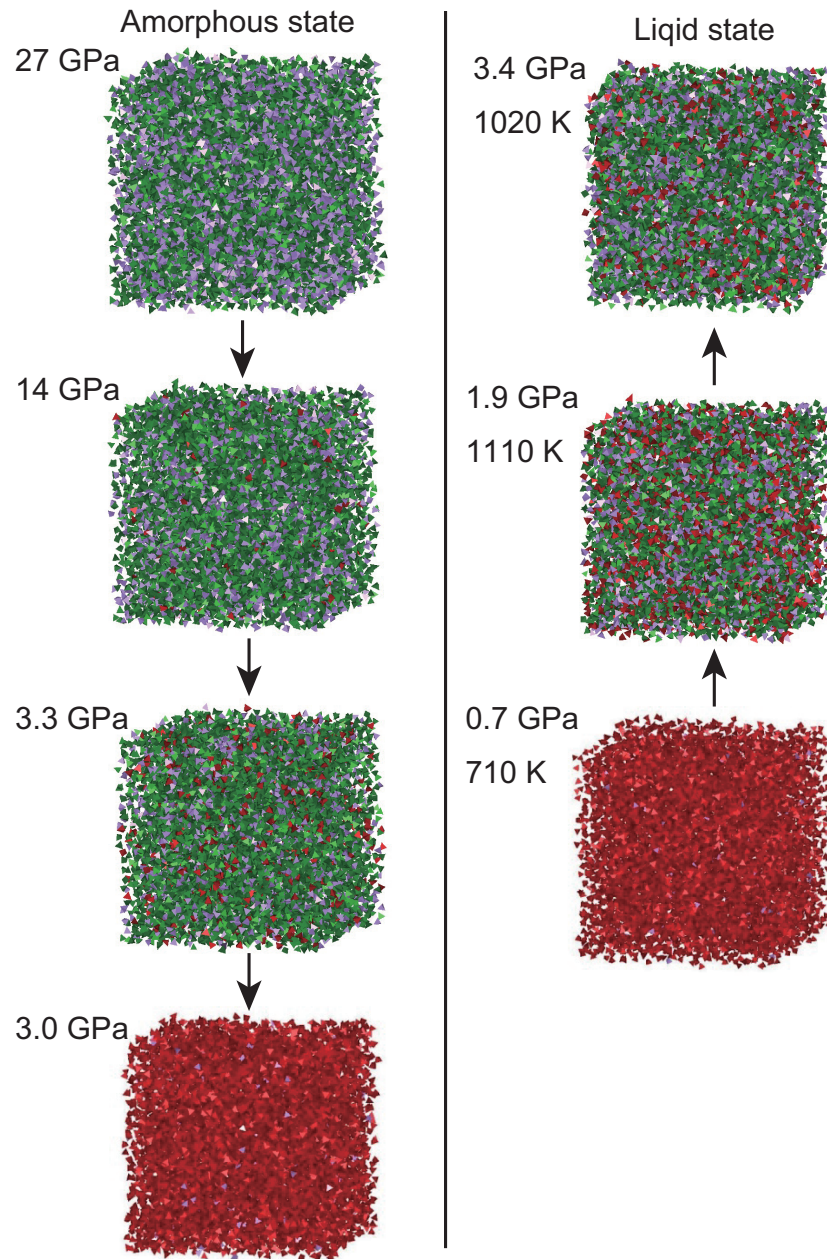


図 1.7: ヨウ化錫の非晶質状態（左），および液体（右）の一連の分子変形． T_d 型分子を赤色， C_{3v} 型分子を緑色，解離分子を紫色で描画している．

ヨウ化錫の非晶質多形を再現できるモデルが開発されれば，分子動力学シミュレーションからエントロピー評価が可能である．二相熱力学モデル [28] という分子動力学シミュレーションから液体のエントロピーを評価する方法がある．この手法は計算コストが比較

的少なく精度が良いエントロピー評価モデルとして知られている。模型の完成に先んじて、単純流体系を用いて二相熱力学モデルを精査し、改良に試みた。詳細は付録 A に記述した。

1.2.2 超高压発生の方法

超高压発生の方法は多岐に渡る。静的超高压の発生方法は、ピストンシリンダー方式、対向アンビル方式、ベルト方式、マルチアンビル (MA) 方式の 4 つに分類される [29]。対向アンビル方式は、上下の対向アンビル間のガスケットを圧縮することにより超高压を発生させる方式である。アンビル先端を小さくすることでより高い圧力を発生させられる。中でも、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 装置は対向アンビルにダイヤモンドを用いており、その先端面は直径にして 0.1 mm 程度であり非常に小さい。DAC 装置を用いれば 100 GPa 以上もの圧力を発生させることができ、放射光実験との組み合わせにより様々な物質の超高压下での物性が測定されている。MA 方式は、正四面体、立方体、正八面体等のガスケットを、その各面に垂直な方向からアンビルにより圧縮することにより超高压を発生する方法である。対向アンビル方式は 1 軸圧縮であるのに対して MA 方式は 3 軸圧縮であるため、生じる圧力勾配も小さく試料室内に等方的な圧力を発生させられる。発生する圧力の静水圧性は試料によるが、その物性を大きく変えることが知られている。また、MA 方式の設計上、ガスケットが大きいいため、対向アンビル方式よりも大容量の試料を封入でき、試料室をヒーターで囲うことにより、均一な高温環境が実現可能である。大容量試料、均一な圧力と温度環境が実現できるため、固体の状態方程式の決定など、精密さが必要とされる実験に用いられる。加圧により塑性変形した部分のガスケットのことを特にガスケットと呼ぶ場合が多い。この混同を防ぐために、以降、立方体等のガスケットのことを高压セルと呼ぶ。ガスケットと記述している場合、加圧により塑性変形した部分のことを指す。

1.2.1 で記述したヨウ化錫のエントロピー評価には MA 方式による超高压発生が必須で

ある。ここでは MA 方式について詳しく述べる。MA 方式の加圧装置にも種類があり、アンビルの駆動機構、およびアンビル群の構成数により分類される。ここでは特に DIA 型超高圧発生装置の駆動機構 [30] について述べる。DIA 型超高圧発生装置は、6 つのアンビル、スライディングブロック、ガイドブロックから成る。装置の駆動は、上または下のガイドブロックの鉛直方向への駆動である。上下のガイドブロックは、それぞれ 4 つのスライディングブロックの駆動面を 45 度の角度で精密にくり抜かれている。スライディングブロックは、上下のガイドブロックに挟まれることで駆動面を滑り、水平方向へ駆動する。ガイドブロックとスライディングブロックの間にはガラスエポキシ板やテフロンシートを貼り、スライディングブロックの駆動を平滑にするとともに電氣的に絶縁している。6 つのアンビルのうち、2 つのアンビルは上下それぞれのガイドブロックに、4 つのアンビルはスライディングブロックに取り付けられている。以上の設計構造により、立方体の高圧セルの各面に垂直な方向への正確な加圧が実現する。DIA 型超高圧発生装置は、実験室のみならず放射光施設でも用いられており、高温高圧下での放射光実験が可能である。高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (Photon Factory, PF) のビームライン NE5C に備えられている MAX80 や愛媛大学 GRC の MADONNA-II などが挙げられる。また本研究では用いないが、DIA 型超高圧発生装置のメイン油圧ラムによる駆動に加え、小型油圧ラムにより上下のアンビルも独立に駆動できるように開発された Deformation-DIA (D-DIA) 型超高圧発生装置 [31] という装置もある。メイン油圧ラムで対象に荷重をかけた状態からさらに小型ラムにより一軸圧縮が可能のため、D-DIA 型超高圧発生装置は超高圧変形実験に用いられる。

DIA 型超高圧発生装置では、立方体または正八面体の高圧セルを加圧することができる。立方体を加圧する場合、上記の 6 つのアンビルのみで加圧する一段押し (MA 6) [8] と、上記 6 つのアンビルからなる外側アンビル群と 6 つのアンビルからなる内側アンビル群で加圧する二段押し (MA 6-6) [10] がある。MA 6 の加圧精度は、ガイドブロック、またはスライディングブロックへのアンビルの取り付け方に大きく依存する。一方で、MA

6-6 の加圧精度は内側アンビル群により概ね決まる。MA 6-6 の内側アンビルは、外側アンビルに比べて小さい。また、内側アンビルが立方体の各面の中心を垂直に加圧できるように、内側アンビル群を固定するフレームと呼ばれる治具を用いるため、内側アンビル群の調整は外側アンビル群に比べて楽である。フレームは一般的に金属製のものが用いられる。フレームは電氣的に絶縁するためカプトンテープを側面に貼り付ける。また、高圧セルを中心位置に調整するために、アンビル間にテフロン片を挟んだり、フレームの四隅にバルサ片を貼り付ける工夫がなされる。これらの準備には慣れが必要であり、熟練していなければ長時間要する。フレームの絶縁工程や高圧セルのセンタリングの工程を短時間でこなせるプラスチック製のフレームも開発されている [32]。また、MA 6-6 は MA 6 に比べて発生圧力が高い。正八面体を加圧する場合、上記 6 つのアンビルからなる外側アンビル群と 8 つのアンビルからなる内側アンビル群による二段押し (MA 6-8) で加圧される。

MA 6-6, 6-8 のいずれも到達可能な圧力は内側アンビルの TEL とその材種で決まる。MA 6-8 は MA 6-6 に比べて到達可能な圧力が高く、より等方的な圧力を発生させられる。一方で、装置自体が大型であり、設置している施設が少なく汎用性に欠ける。

1.3 研究目的

15 GPa 付近におけるヨウ化錫の圧力誘起非晶質化、および昇温による構造緩和のその場観察が可能な高圧セルを作製することである。

1.4 本論文の構成

2 章では圧力発生方法の詳細を述べた。化学反応性の高い物質であるヨウ化錫に対して、15 GPa までの圧力発生が可能な高圧セルをデザインした。ヨウ化錫の化学反応性を考慮しつつ、1 気圧から 15 GPa の圧力範囲、室温から 600 K までの温度範囲での放射光実験を想定した高圧セルをデザインした。

3 章では、テルル化亜鉛 (ZnTe) を用いて、第 2 章で述べた既存の高圧セルの圧力較正

を行なった。圧力を加えることにより金属化するという性質 [13] がある ZnTe の電気抵抗値の負荷荷重依存性に着目し、高圧セル内部の圧力が 9.6, 12 GPa に到達するのに必要な荷重を測定した。既に得られている昇温用ヒーターの温度データ [12] から、15 GPa での昇温に必要な電力を見積もった。第2章でデザインしたヨウ化錫の高圧セルを用いて、実際に放射光実験を行なった。15 GPa 付近でのヨウ化錫の X 線回折実験および昇温による構造緩和に測定が可能であることを述べた。

4章では、以上の研究結果を総括して結論を述べた。

第 2 章

10 GPa を超える圧力下で実験可能な 高圧セルの作製

2.1 序章

本章では 15 GPa までの高圧領域での放射光その場観察実験を可能とする高圧セルの設計に関する詳細を述べる。

15 GPa における高圧実験は、MA 方式では圧力が高くブローアウトの危険性からあまり行なわれない。DAC 方式にとっては圧力が低すぎるため、ピンポイントに 15 GPa 付近での測定を狙うことが困難である。MA 方式と DAC 方式の双方で困難とされる 15 GPa 付近での安定した高圧実験が可能となれば、未知なる高圧物性の解明を手助けすることが期待される。

本章の構成は次の通りである。2.2 節では実験で用いる加圧方式について紹介し、TEL 3 mm アンビルを用いた実験での工夫を述べた。2.3 節では 15 GPa までの圧力領域での放射光実験が可能な高圧セルの設計に関する詳細を述べた。2.4 節では、TEL 3 mm アンビル用の高圧セルを実験のためにデザインした。以上の結果を 2.5 節にまとめた。

2.2 加圧方式

2.1 節で述べた通り，本研究では MA 加圧方式で高圧発生させる．特に，大きな 6 個の外側アンビルと小さな 6 個の内側アンビルにより，6 方向から加圧する MA 6-6 方式 [10] を採用した．外側アンビルのことを一段目アンビル，内側アンビルのことを二段目アンビルと呼ぶ．MA 6-6 方式で発生できる圧力は二段目アンビルの TEL で概ね決まる．MA 6-6 加圧方式の模式図を図 2.1 に示す．図に示したプレス機は下側のラムを上方向に突き上げる設計のものであり，天の一段目アンビルは固定されている．下側のラムを突き上げることで，天地の一段目アンビルの間隔は狭くなり，サイドの一段目アンビルは斜面を滑って水平方向に進行する．このように，一段目アンビルが二段目アンビルを押して，さらに二段目アンビルがサンプルを加圧するという仕組みになっている．

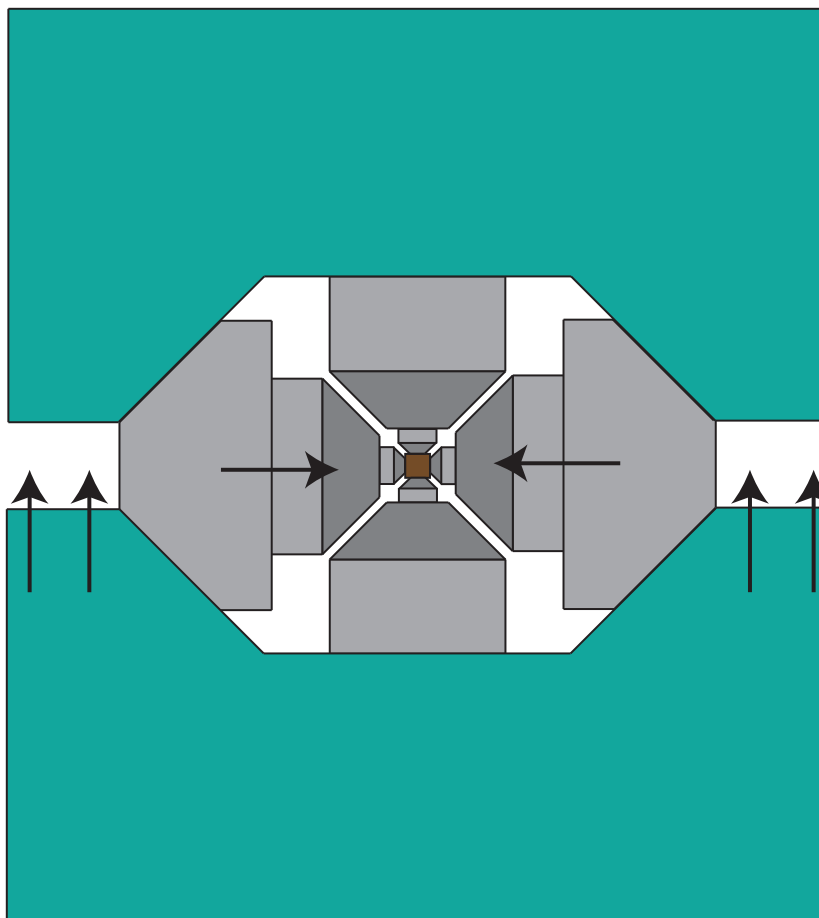


図 2.1: MA 6-6 加圧方式の模式図。高圧発生装置に対して真横からの視点で描画している。

一段目アンビルのみで加圧する方式は、一段目アンビルをプレス機に精密に取り付ける必要があり、このアライメントには長時間要する。これに比べて MA 6-6 方式は、二段目アンビルで加圧の精度が決まり、一段目アンビルのセッティングにそれほど時間を要さない。二段目アンビルは、ガイドフレームと呼ばれる立方体のアンビル固定用治具の各面にセットすることで、6 方向から均一に押せるように短時間で準備できる。ユーザーは二段目アンビル、ガイドフレーム、高圧セルを持参する必要がある。

MA 6-6 方式による加圧の様子を二段目アンビルと高圧セルに拡大したものを図 2.2 に示す。圧力をかけるほどアンビルギャップは狭くなり、高圧セルは (b) のように変形す

る。高圧セルが変形して形成される羽はガスケットと呼ぶ。ガスケットは内部の圧力を封止する役割を担う。不均一にアンビルが進行すれば、ガスケットは不均一に形成されブローアウトしてしまう。これを防ぐためにガスケットの形成には十分に時間をかける必要がある。また、加圧スピードを遅くしても一段目または二段目アンビルの取り付けが正確でなければガスケットは不均一に形成されてしまう。ガイドフレームの各面の四隅に同じ厚みのバルサ板を貼り付けることで、高圧セルが塑性変形し始める段階で二段目アンビル底面とガイドフレームとの距離は全て均一になり、二段目アンビルは機械的にアライメントされる。放射光実験では、アンビルギャップを通過し高圧セル内部のサンプルで散乱して下流側に抜けてきた X 線を検出する。ブローアウトが起きていない場合でも、散乱 X 線が検出できなくなれば実験失敗となってしまう。TEL 3 mm アンビルを用いる場合、高圧下でのアンビルギャップは非常に狭くなる。必要以上に高圧セルが組成変形してしまうのを防ぐために、プレガスケットというガスケットの代替となるパーツを事前に二段目アンビルに取り付ける場合もある。プレガスケットの詳細は次節に記述する。

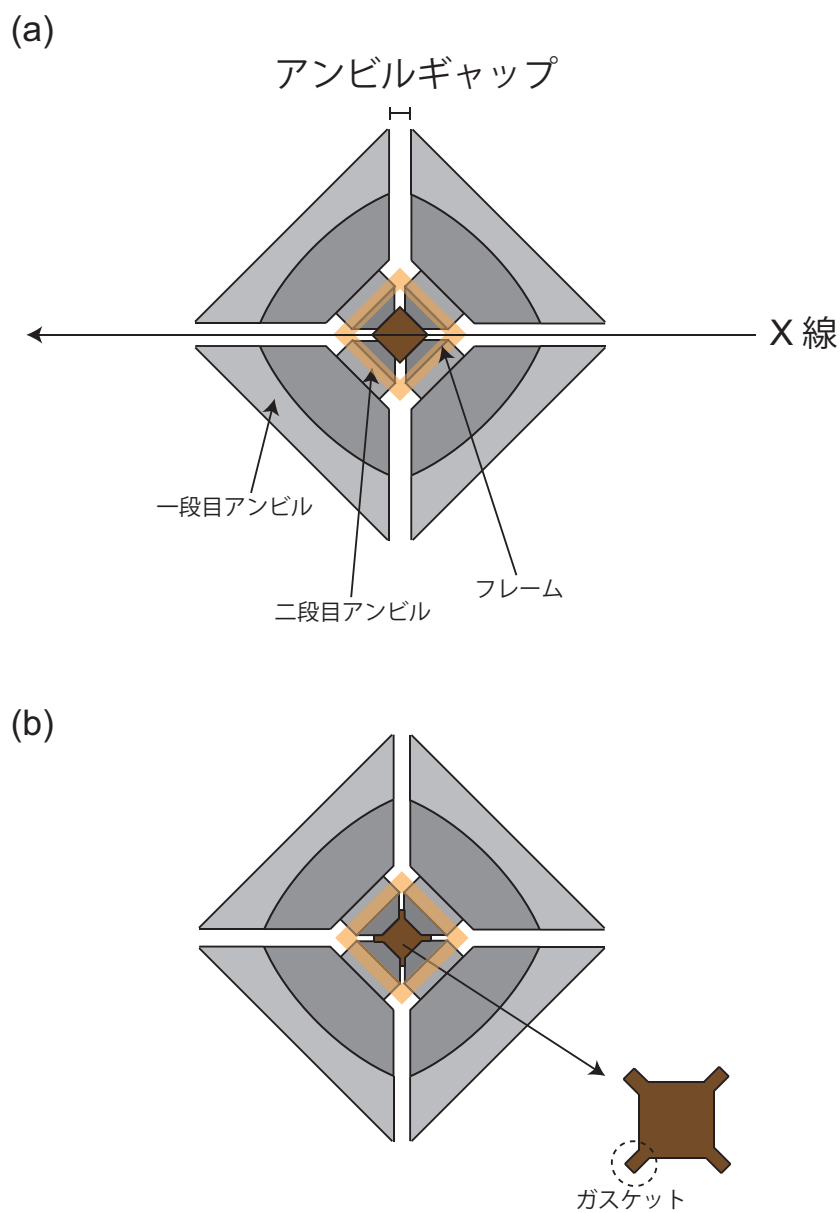


図 2.2: (a) 加圧前のアセンブリ。橙色で描画したフレームにより二段目アンビルは固定されている。高圧発生装置に対して真上からの視点で描画している。(b) 加圧後の様子。圧力媒体は二段目アンビルにより押されて塑性変形を起こし、羽状のガスケットを形成する。

2.3 高圧セルの設計

一般的に、MA 6-6 方式の高圧実験用セルは圧力をサンプルに伝える容器である圧媒体、電極となるエンドプラグ、加熱用のヒーター、温度計となる熱電対、圧力測定のための圧力標準物質、高圧セルの隙間を埋めるスペーサー、測定対象であるサンプルから成る。立方体の圧媒体の天から地に向かって穴をあけ、その穴にパーツを封入することにより高圧セルを作製する。

本研究では 10 GPa を超える圧力の発生が可能な TEL 3 mm の二段目アンビルを用いた。アンビルの材質は超硬合金であるタングステンカーバイド (WC) であり、富士ダイス製の TF05 という材種のものを採用した。TF05 は、とても硬く、圧力発生効率が良い。その反面、もろいという特性がある。

10 GPa を超える領域での高圧実験の問題点を挙げる。

- (1) TEL 3 mm の二段目アンビルへの過大な負荷
- (2) 加熱用ヒーターの選択
- (3) X 線透過性

(1) は高圧実験において避けては通れない問題である。MA 6-6 方式の高圧実験では 100 トンを超える高荷重を高圧セルに印加するため、超硬材質でできている二段目アンビルでさえも、荷重が集中する先端は塑性変形する。TEL が小さくなるほど二段目アンビル先端への負荷が大きいため、TEL 3 mm は一般的に用いられる TEL に比べて二段目アンビルへの負荷が大きい。高圧実験でよく用いられるボロン-エポキシ圧媒体は、圧力発生効率が良く、X 線透過性に優れるが、その硬さと粘りのため、摩擦により二段目アンビルへの負荷は大きくなる。したがって、ボロンエポキシ圧媒体は TEL=3 mm の二段目アンビルを用いる実験には向いていない。TEL 3 mm アンビルでの高圧実験では、Co 添加の MgO 焼結体 (Mg,Co)O を用いて作製した、一辺 5 mm の立方体状圧媒体を用い

る。(Mg,Co)O はボロンエポキシほど硬くないため (1) を軽減できる。また、MgO 圧媒体よりも圧力発生効率が良いことが知られている [11]。(Mg,Co)O 圧媒体を用いた TEL 3 mm アンビルでの実験で 100 トンを超える負荷を印加する場合、二段目アンビルの繰り返し使用の寿命を大きく縮めてしまうことに注意しなければならない。次に、高圧実験のヒーターでよく使われるグラファイトヒーターは、10 GPa を超える圧力領域では、ダイヤモンド化が促進される結果、ヒーターとして機能しなくなる問題が生じる。そこで (2) に関する検討が必要となる。広い圧力・温度領域での温度制御が可能なヒーターとして窒化ホウ素 (hBN) とホウ化チタン (TiB_2) のコンポジットが用いられる [12]。以後、hBN と TiB_2 のコンポジットヒーターのことを TiB_2 ヒーターと記述する。(3) は圧媒体として (Mg,Co)O を採用することにより生じる。(Mg,Co)O 圧媒体の [110] 方向に横穴をあけ、その横穴にボロン-エポキシのペレットを挿入して X 線の光路を確保することで (3) は解決した。横穴の直径を大きくすれば、より高角の X 線回折実験が可能になるが、ブローアウトの危険性が高くなる。その横穴の径は最大でも 1.8 mm とされている。以上の問題点に注意して考案された高圧セルを図 2.3 に示す。

TEL 3 mm アンビルで高圧実験を行なう場合、高圧領域で二段目アンビル間の隙間が非常に狭くなり、十分な X 線強度が確保できなくなる。これを防ぐために、事前にガスケットを二段目アンビルにつけて実験を行なう。事前に二段目アンビルに付けるガスケットはプレガスケットと呼ばれる。プレガスケットは X 線光路の確保以外にも高圧セル中心と光路とのずれを小さくする機能がある。また、高圧状態である高圧セルと 1 気圧である外圧との大きい圧力差をプレガスの摩擦により支え、圧力を封止する役割も担う。本研究では、焼結パイロフィライトのプレガスケットを用いた。また、接着には写真用セメダインを用いた。アンビル先端からのプレガスケットの取付け位置までの長さがアンビルストロークとなるため、AG の幅や圧力効率に影響を与える。したがって、取付け位置は十分に吟味する必要がある。プレガスケットの形状、および取付け位置を図 2.3 に示す。

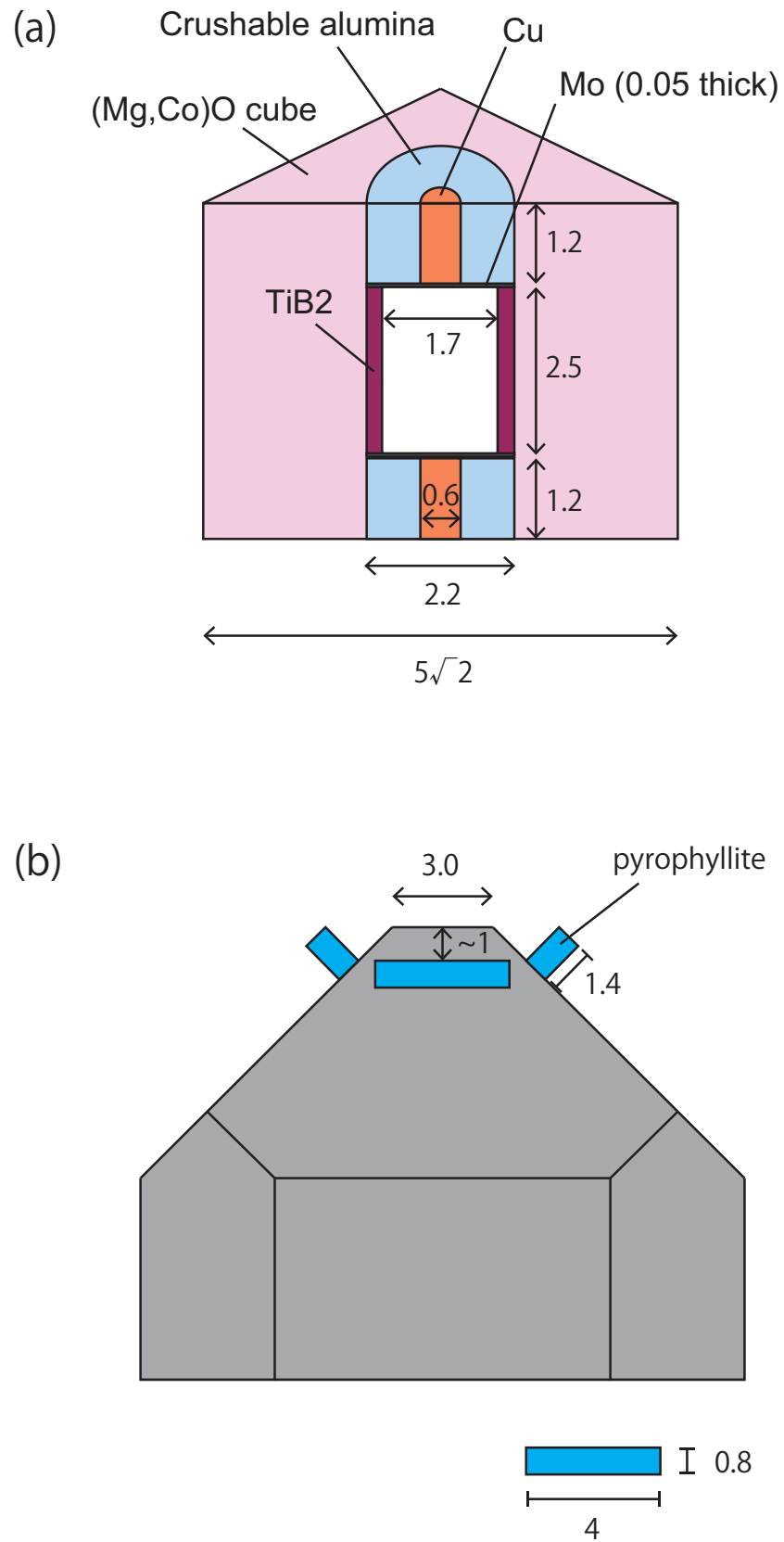


図 2.3: (a)MA 6-6 TEL 3 mm アンビル用の高圧セル。ヒーター内部は空白としている。

(b) プレガスケットの貼り付け位置，および寸法。

2.4 放射光実験に用いる高圧セル

本研究ではデザインされている TEL 3 mm アンビル用の高圧セルをヨウ化錫用に改良した。ヨウ化錫の化学的な反応性の高さ、高圧領域におけるヨウ化錫以外の物質の相転移、ブローアウトの危険性に注意しながら高圧セルをデザインする必要がある。15 GPa の圧力までのヨウ化錫の高圧実験の高圧セルを図 2.5 に示す。なお、電極用のエンドプラグおよび加熱用ヒーターは図 2.3 に示したものをを用いた。この加熱用パーツは愛媛大学 GRC の大内准教授により温度較正までなされており、15 GPa での昇温に必要な電力は調べられている [12]。以下、使用した各パーツについて説明する。用いたパーツの概形、および寸法の一覧表を表 2.1 にまとめた。各パーツの工作詳細は付録に記載する。

圧媒体

圧媒体には (Mg,Co)O を用いた。(Mg,Co)O 圧媒体はアイソメットカッターにより角材を一辺 5 mm の立方体に切り出し、精密ボール盤で天から地に向かって 2.2 mm ϕ の縦穴をあけ、更に側面对角方向に 1.8 mm ϕ の横穴をあけることで作製した。横穴にボロンエポキシのペレットを挿入し、X 線光路用の窓とした。エネルギー分散型 X 線回折実験では、入射 X 線に対して散乱角 2θ の方向の散乱 X 線を検出し、X 線回折強度をエネルギーの関数として得る。サンプル中心から横穴上部までの距離が 1.2 mm となるようにサンプルを配置することにより、 $2\theta \sim 18.7^\circ$ までの X 線散乱角で測定できるように設計している (図 2.4)。横穴直径を広げれば、より高い角度までの測定が可能であるが、ブローアウトを避けるためには横穴直径 1.8 mm ϕ が上限であると判断し、このデザインとなった。なお、高圧になるほど圧媒体やプレガスケットは潰れるため、実際の測定に用いることができる X 線散乱角は 15° までと見積られる。

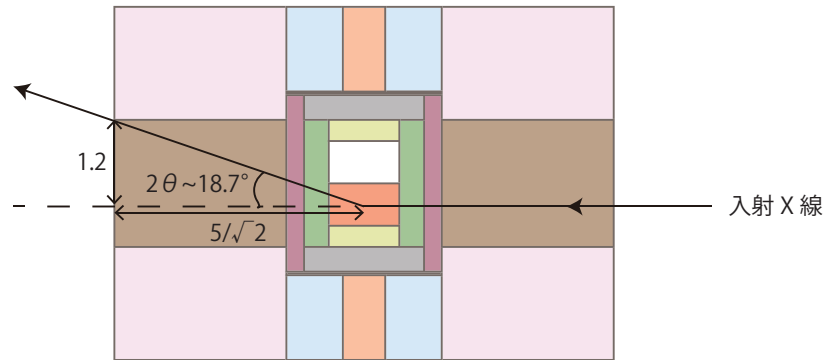


図 2.4: デザインした高圧セルでの X 線散乱角限界. 加圧前の高圧セルの寸法で計算している.

圧力標準物質

放射光を用いるその場観察実験において，塩化ナトリウム (NaCl) などの物質の格子定数を回折パターンから得て，その物質の状態方程式から圧力を推定する．圧力測定に用いられる物質は圧力標準物質と呼ばれる．圧力標準物質には，NaCl と六方晶窒化ホウ素 (hBN) を質量比 1:3 で混合し，1.0 mm ϕ ，厚み 0.6 mm に整形したペレットを用いた．NaCl を用いた圧力推定の際，Decker の状態方程式 [33] を用いた．ペレットにする前に，十分に粉末化しておくことが重要である．十分に粉末化しても，加熱に伴う NaCl の粒成長は起きる．これを防ぐために，hBN を添加している．本研究では 500 K 程度までの加熱しか想定していないが，1000 K を超える高温実験を行なう場合，NaCl が融解してしまう危険性がある．そのため，NaCl の融解曲線をまたぐ実験を行なう場合，MgO 等の融点の高い圧力標準物質を使用する必要がある．

サンプル

サンプルは 1.0 mm ϕ ，厚み 0.6 mm に整形したペレット状のヨウ化錫である．ヨウ化錫は化学的な反応性が高いため，ヨウ化錫と化学的に不活性な hBN で作製したサンプル容器に封入することで別の物質との接触を防ぐようにセルデザインしている．特に，圧媒

体である MgO とヨウ化錫は化学反応を起こすことが知られており、セルアセンブリの際も接触しないように注意する必要がある。ヨウ化錫のペレット作製は実験の直前に、アルゴンガス等の不活性ガスで満たされたバッグで行なう必要がある。サンプル容器には、外径 1.7 mm ϕ 、内径 1.0 mm ϕ 、高さ 1.8 mm の hBN を用いた。hBN 容器の内部と外部で圧力が異なるため、圧力標準物質も hBN 容器に入れる。サンプリングの際、上述した X 線光路の問題から、より高角の回折強度を測定するためにサンプルは圧力標準物質の下に入れた。

hBN 容器によりヨウ化錫の化学反応は防いでいる一方、hBN は 8.1 GPa を超えるとウルツ鉱型窒化ホウ素 (wBN) に構造変化して急激に硬くなってしまふ特性がある [34]。wBN となったサンプル容器は、その硬さから圧力を内部に伝えることができなくなってしまう。これを防ぐために、hBN 容器内の上下に熱分解窒化ホウ素 (pBN) を、さらに外側上下にアルミナを取り付けることで、ピストン系を作った。アルミナは 1.7 mm ϕ 、厚み 0.35 mm のものを、pBN は 1.0 mm ϕ 、厚み 0.3 mm のものを用いた。

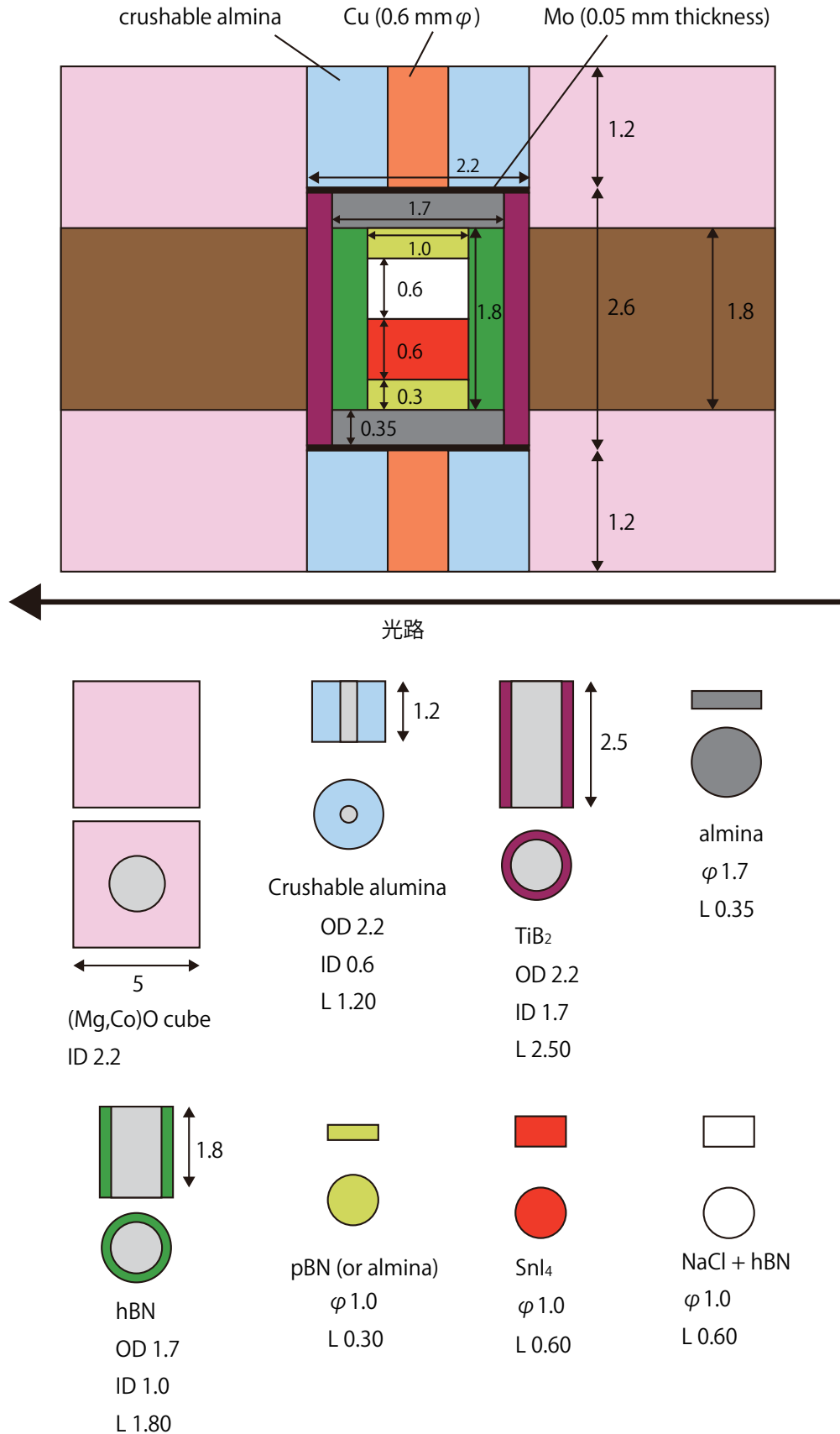


図 2.5: デザインしたヨウ化錫の放射光実験用の高圧セル。パーツの外径を OD, 内径を ID, 高さを L と表記している。

表 2.1: デザインした高圧セルで用いる各パーツの寸法の一覧. パーツの外径を OD, 内径を ID と表記している.

パーツ名	高さ (mm)	直径 (mm)
WC 二段目アンビル (TF05)	TEL 3 mm	
(Mg,Co)O 圧力媒体	5 mm 角	
プレガスケット (焼結パイロフィライト)	横 4.0, 縦 0.8, 高さ 1.4	
TiB ₂ ヒーター	2.50	2.2(OD), 1.7(ID)
Mo 箔	0.05	2.2
銅電極	1.20	0.6
Crushable Almina	1.2	2.2(OD), 0.6(ID)
アルミナ	0.35	1.7
hBN 容器	1.80	1.7(OD), 1.0(ID)
pBN	0.30	1.0
hBN+NaCl 圧力標準物質	0.60	1.0
SnI ₄	0.60	1.0

2.5 終章

MA 6-6 加圧方式は, 静水圧下での高圧実験が可能であるが 10 GPa を超える圧力領域での実験が困難である. TEL 3 mm アンビルを用いれば, 15 GPa までの圧力下での放射光実験を可能とする. しかし, TEL 3 mm アンビルを用いた高圧実験は, 高圧領域にアクセスできる反面, ブローアウトのリスクが高まる. 圧媒体に (Mg,Co)O を利用することで, アンビルへのダメージを抑えられる. 二段目アンビルにプレガスケットを貼り付けることで, 高圧セルが均一に組成変形するよう工夫されている. (Mg,Co)O 圧媒体は X

線透過性が悪い。放射光実験を行なう場合、高圧セル側面の対角線状に 1.8 mm ϕ 未満の横穴をあけて、X 線透過性が良く硬度のあるボロンエポキシのペレットを詰めることで X 線の窓を作製する。また、10 GPa を超える領域ではグラファイトをヒーターとして用いることはできない。ダイヤモンド化が促進される可能性があるからである。したがって、TEL 3 mm アンビル用の高圧セルでは、hBN と TiB₂ のコンポジットヒーターが用いられる。二段目アンビルは、タングステンカーバイドを加工して作られた TF05 という材種のものを用いた。

ヨウ化錫の高圧実験のために、TEL 3 mm アンビル用の高圧セルをデザインした。ヨウ化錫は化学的反応性が非常に高い。そのため、高圧セル内部ではヨウ化錫と反応しない hBN 容器で囲うことで反応を防いだ。hBN は 11 GPa を超える圧力で wBN へと構造転移してしまい、劇的に硬化してしまう。その結果、ヨウ化錫に圧力が伝わらなくなってしまったため、アルミナや pBN を用いたピストン系を導入することでこの問題を解決した。デザインした高圧セルを用いた実験の結果は第 3 章に記述する。

第 3 章

10 GPa を超える圧力下で実験可能な高圧セルの評価

3.1 序章

本章では、デザインした TEL 3 mm 用の高圧セルの評価を行なう。放射光実験施設で実験を行なう前に、目標圧力が発生することを確認する必要がある。高圧発生装置と放射光の両立は小規模の実験施設では困難であるため、放射光を用いることなく発生圧力を知る必要がある。圧力誘起金属化を引き起こす物質の電気抵抗を測定すれば、圧力と荷重の関係性が得られる。圧力により金属化するテルル化亜鉛 (ZnTe) を用いて、定点圧力の測定を行なった。負荷荷重と発生圧力の関係から、15 GPa が発生できることを確認する。

TEL 3 mm 用の高圧セルは、愛媛大学 GRC 大内准教授らにより圧力、温度の較正がなされている [35] [12]。圧力は、放射光を用いてカンラン石の格子定数から決定しており、30 GPa までの圧力範囲で測定されている。また、温度較正も 15 GPa の圧力の下でなされており、1300 K までの昇温データが得られている。広い範囲での圧力、温度較正結果を用いて、実際の物質での放射光実験を計画する。

実際の放射光実験をヨウ化錫を用いて行なう。ヨウ化錫を用いてデザインした高圧セルを評価した。ヨウ化錫は 15 GPa で圧力誘起非晶質化を引き起こす。MA 加圧方式で発生

させた 15 GPa の圧力下での構造測定はなされておらず、この圧力下での昇温による構造緩和もまた測定されていない。したがって、TEL 3 mm 用の高圧セルがヨウ化錫の放射光実験に適用できれば、ヨウ化錫のみならず他物質の高圧物性の測定は進展することが期待される。

本章の構成は次の通りである。3.2 節では ZeTe を用いて得た TEL 3 mm 二段目アンビルの高圧実験での負荷荷重と発生圧力の校生式について記述した。また、既に行なわれている圧力、温度較正を元に、実際の高圧実験を計画した。3.3 節では第 2 章でデザインした高圧セルを用いて実際に行なった放射光実験の結果を述べた。

3.2 高圧セルの評価

3.2.1 圧力較正

5 mm の立方体の (Mg,Co)O 圧媒体を、TEL 3 mm のアンビルで加圧することで 15 GPa の圧力が発生することを確認する検証実験を行なった。検証実験は、ZnTe が圧力誘起金属化を引き起こす性質を利用して行なうことができる。ZnTe の電気抵抗は、6, 9.6, 12 GPa の圧力で異常を示す [13]。この性質を用いれば、放射光がない実験室でもこの 3 点の圧力を発生させられる荷重を、ZnTe の電気抵抗を測定することで調べられる。TEL 3 mm アンビルを用いた高圧実験では、100 トンを超える荷重をかけると二段目アンビルに大きなダメージが入る。100 トンを超える実験を 3 回行なえば、二段目アンビルは破砕することが経験的に知られている。硫化亜鉛 (ZnS) を用いれば、同様の実験で 16 GPa の発生に必要な負荷荷重を調べられるが [36]、二段目アンビルの寿命を考慮して ZnTe を用いた。

検証実験に用いた高圧セルを図 3.1 に示す。検証実験は愛媛大学 GRC 保有のプレス機である MADONNA II で行なった。得られた ZnTe の電気抵抗の圧力依存性を図 3.2 に示す。50.4 トンで 9.6 GPa が、84.2 トンで 12 GPa が発生していることが読み取れる。

6 GPa での電気抵抗異常は読み取りにくく、本研究の定点圧力測定では用いていない。

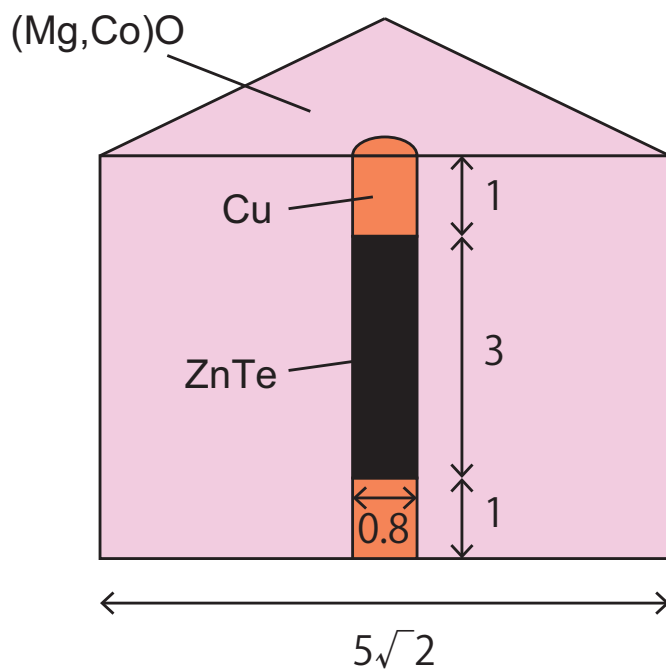


図 3.1: 検証実験に用いた高圧セル。

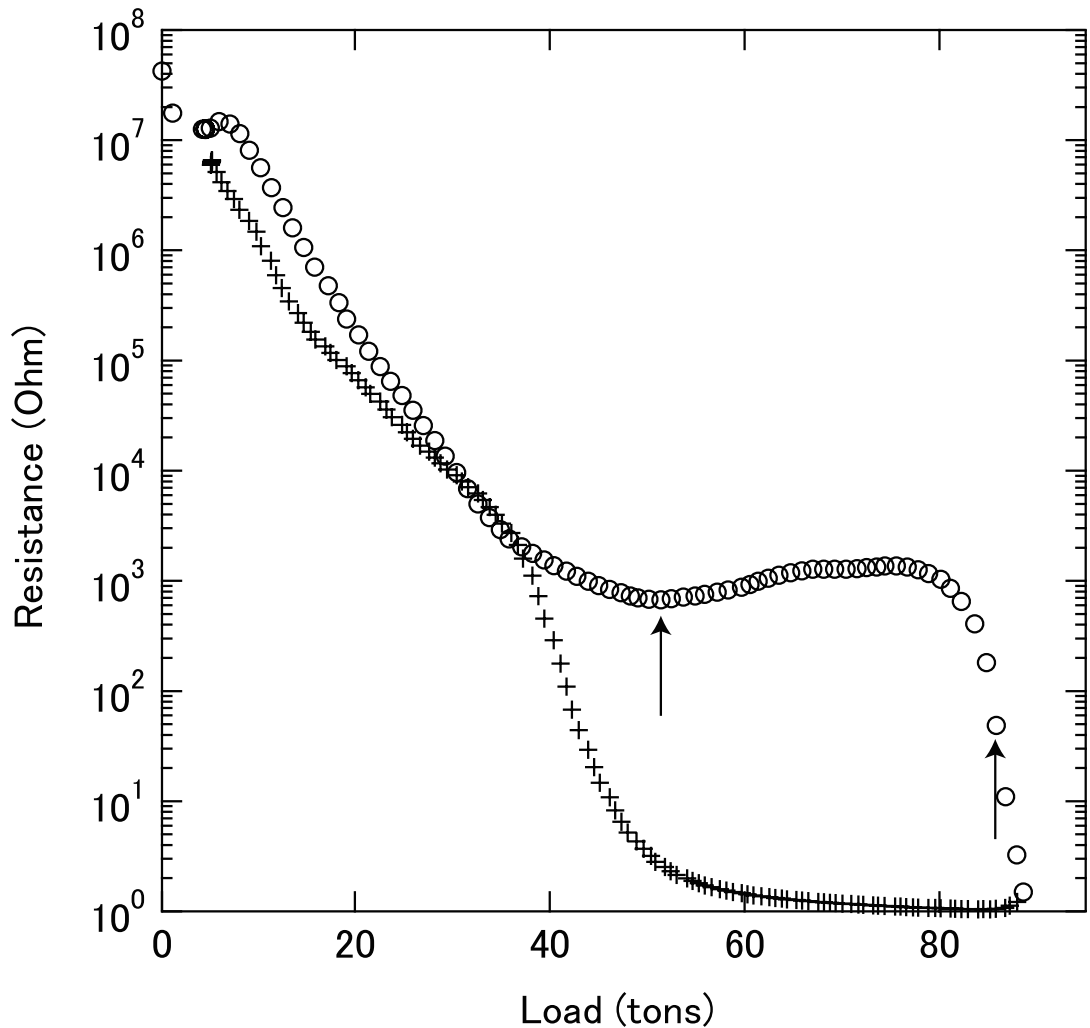


図 3.2: 加圧過程（丸）および減圧過程（十字）における ZnTe の電気抵抗の荷重依存性。挿入図は加圧過程で異常を示す点を拡大したものである。電気抵抗異常が起きた荷重を矢印で示している。

検証実験で測定した 2 点の定点圧力と、加圧していない状態 (0 tons, 0 GPa) の計 3 点の定点圧力を図 3.3 に示す。より高荷重の領域での圧力較正は、愛媛大学 GRC の大内准教授により SPring-8 のビームライン BL04B1 で行なわれている [35]。圧力値は、カンラン石の高温高圧下での X 線回折測定から格子定数を決定し、カンラン石の状態方程式から計算されている。大内准教授によって測定された結果は図 3.3 に重ねて描いた。ZnTe を用いた圧力測定で 100 トン未満の荷重で 12 GPa の圧力が発生すること、および大内准

教授によるカンラン石を用いた圧力測定の結果から 150 トンまでに 15 GPa の圧力に到達すると判断した。

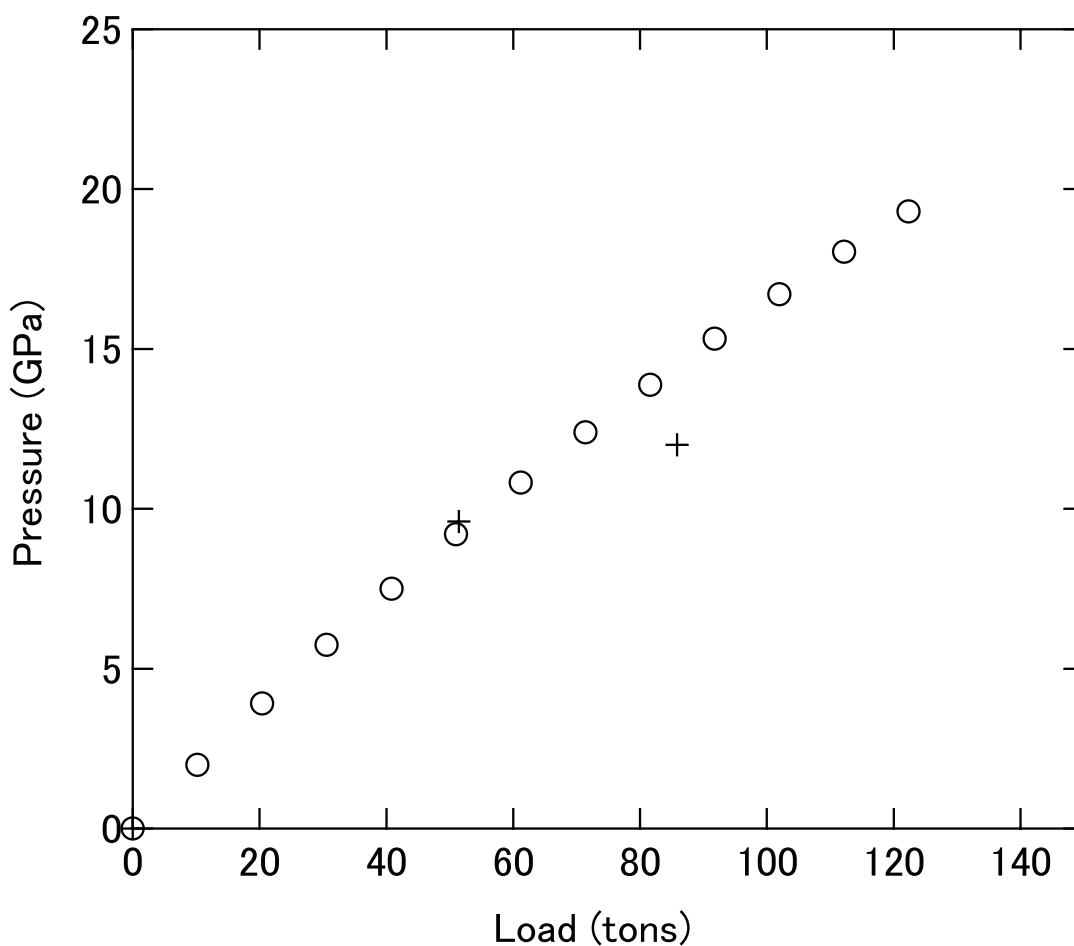


図 3.3: TEL 3 mm アンビル用高圧セルの圧力較正図. ZnTe を用いた実験で得た結果を十字で, 大内により得られた結果 [35] を丸で描画した.

3.2.2 温度較正

TEL 3 mm アンビル用の高圧セルの加熱実験は愛媛大学 GRC の大内准教授らにより行なわれおり，15 GPa における温度 T (K)–電力 W (W) の較正はなされている．較正に用いられている高圧セルのデザインは [12] を参照されたい．[12] では，3 回のランで T – W 関係が測定されており，そのうちラン名 M2290 の T – W 関係を読み取り，一次関数にフィットすることで次の較正式を得た (図 3.4)．

$$T \text{ (K)} = \begin{cases} 3.5631W + 296.69 & (0 \leq W < 62.2) \\ 4.644W + 229.42 & (62.2 \leq W \leq 235). \end{cases}$$

なお，グラフからデータを読み取るにあたり，WebPlotDigitizer というウェブサイトのサービスを利用した．フィッティングには WaveMetrics 社の Igor Pro を利用した．500 K までの昇温に約 54 W の電力が必要である．大内准教授によって行なわれた 3 回のラン [12] での統計的なばらつき，およびヒーター内の温度勾配を考慮して，室温から 500 K の温度範囲において ± 20 K 程度の誤差があると見積った．

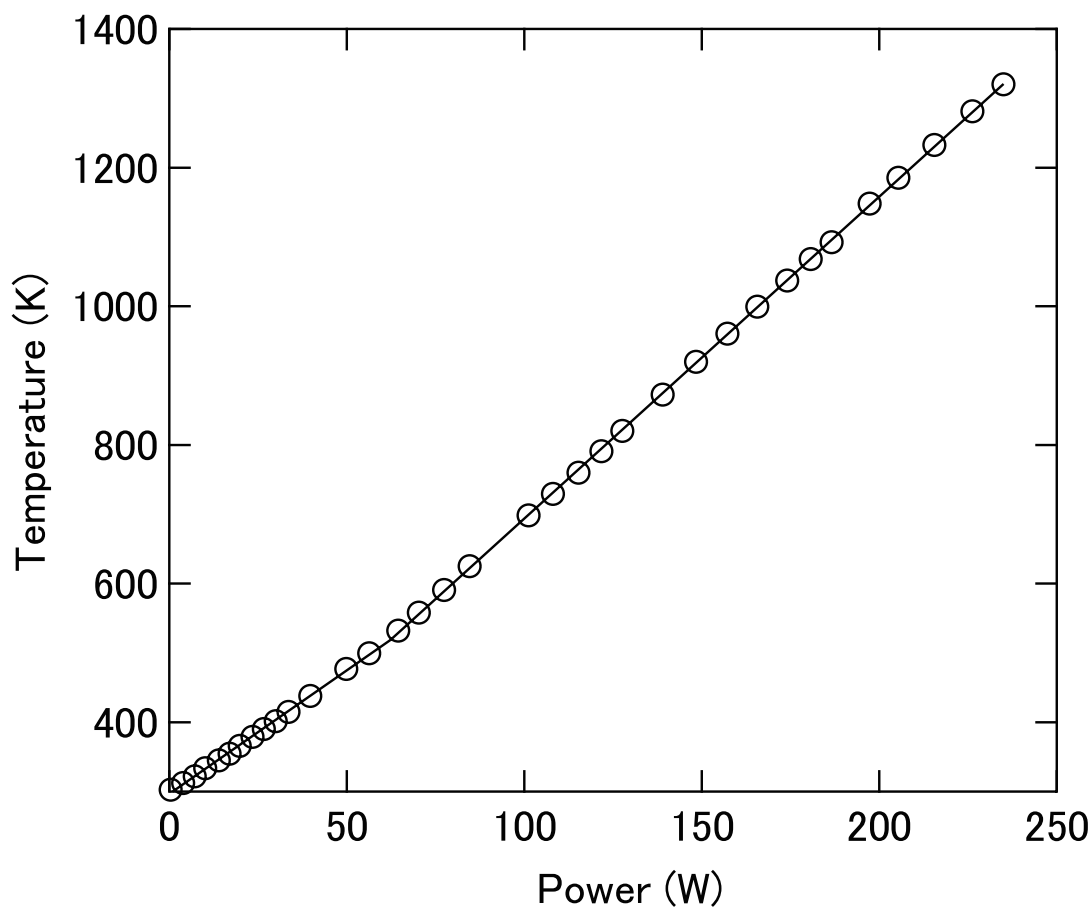


図 3.4: TEL 3 mm 用の高圧セルの温度較正図. [12] で測定されたデータを読み取ったものを丸で, フィッティング得られた一次関数を実線で示した.

3.3 ヨウ化錫の放射光実験

3.3.1 発生圧力

本研究でデザインした高圧セルは, ラン名 Am04, Am05 で使用した. 放射光施設である KEK PF-AR のビームライン NE5C で行なった高圧実験の発生圧力を図 3.5 に示す. 負荷荷重が 60 トンを越えた領域では発生圧力の効率が下がることがわかる. これはプレガスケットが潰れきってしまうことが原因と考えられる. 加圧過程には圧媒体やプレガスケットが変形しながら圧力が発生する過程と, この変形がほとんどない過程がある. ある

負荷荷重を超えて加圧すると完全に後者の過程に遷移するため、結果として圧力発生効率が落ちてしまう。150 トン負荷した状態で圧力標準物質から圧力を推定したところ、試料室内部の圧力は 15 GPa に到達していなかった。ブローアウトのリスクが高い 170 トンまで荷重をかけることで 14.4 GPa の圧力まで到達した。その状態から 500 K 付近まで昇温を行なったところ、試料室内部の圧力は 15 GPa に到達していた。一般的に、昇温により試料室内の圧力は減少するが、本実験では 500 K まで昇温することにより圧力誤差を越えて 0.6 GPa も圧力が増加した。これは、図 2.5 の pBN の効果である。pBN は、500 K で軟化しピストンとしての機能が上昇することが報告されている。pBN を試料容器である hBN の上下に配置したことにより、室温から 500 K までの昇温によって、有意に 0.6 GPa もの圧力が増加した。

減圧過程における荷重-発生圧力の関係は加圧過程と異なる。これは高圧セルの変形に不可逆性があることに起因する。減圧過程での構造変化も重要な情報になり得るため、減圧過程での荷重-発生圧力の関係も精査した。2 回の実験とも同様の経路で減圧が行なわれることが確認された。40 トン未満の荷重、圧力 10 GPa 未満の領域で圧力は急激に減少することがわかった。そのため、減圧過程における 10 GPa 未満での測定は十分に注意する必要がある。

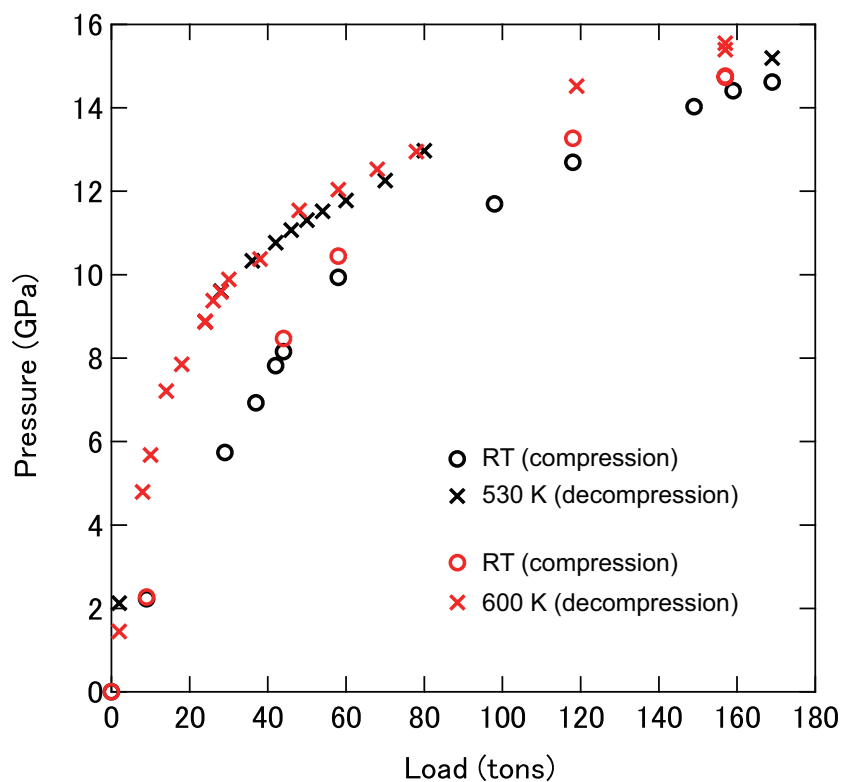


図 3.5: デザインした高圧セルの発生圧力. ラン名 Am04 での測定結果は黒色で, Am05 は赤色で描画している. なお, 加圧過程は丸で, 減圧過程はバツ印で描画している.

3.3.2 ヨウ化錫の X 線回折強度

ヨウ化錫の X 線回折強度測定を行なった。測定点を図 3.6 に示す。測定した時期が異なるため、ラン毎に 2θ 校正值も異なっている。したがって、結果は各ラン、測定温度に分けて描画している。 2θ 校正值と測定温度は各図の上部に記載した。図 3.7, 3.8 に Am04 の結果を、図 3.9, 3.10 に Am05 の結果の結果を示す。

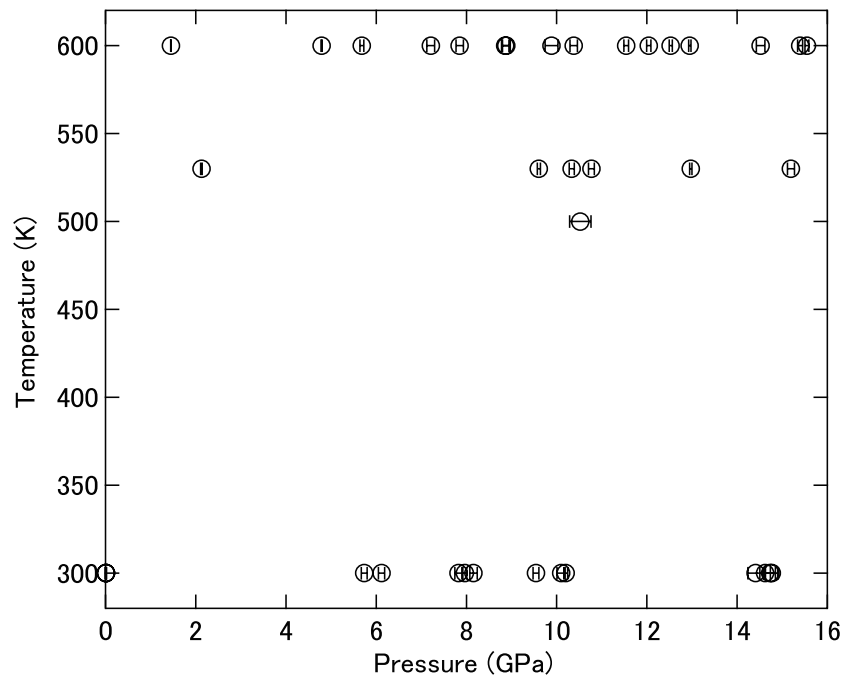


図 3.6: ヨウ化錫の X 線回折強度を測定した温度, 圧力.

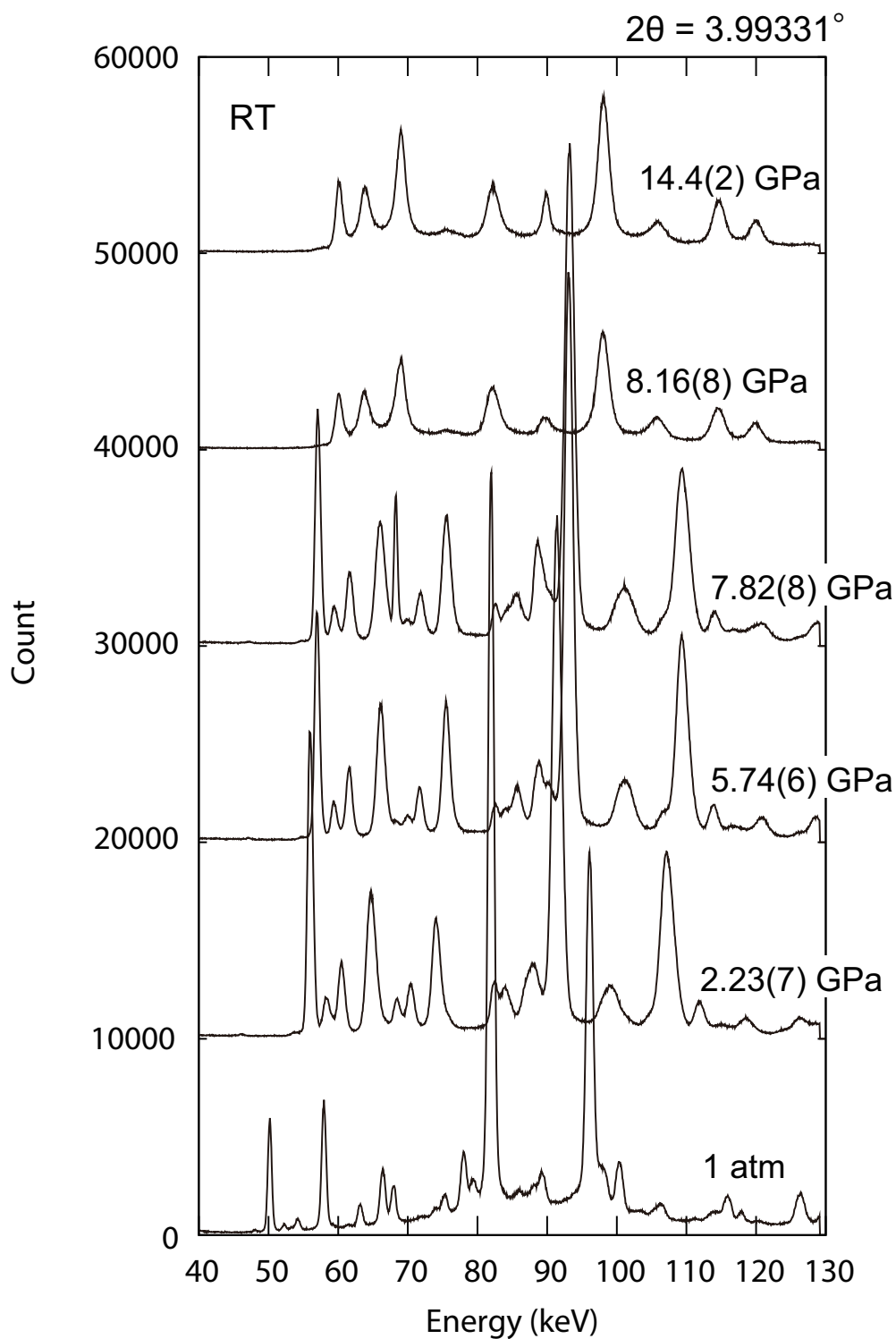


図 3.7: Am04 で測定した室温での加圧過程におけるヨウ化錫の回折強度. 各圧力毎に 10000 カウントずらして描画した. 2θ 校正値は $2\theta = 3.99331^\circ$ である.

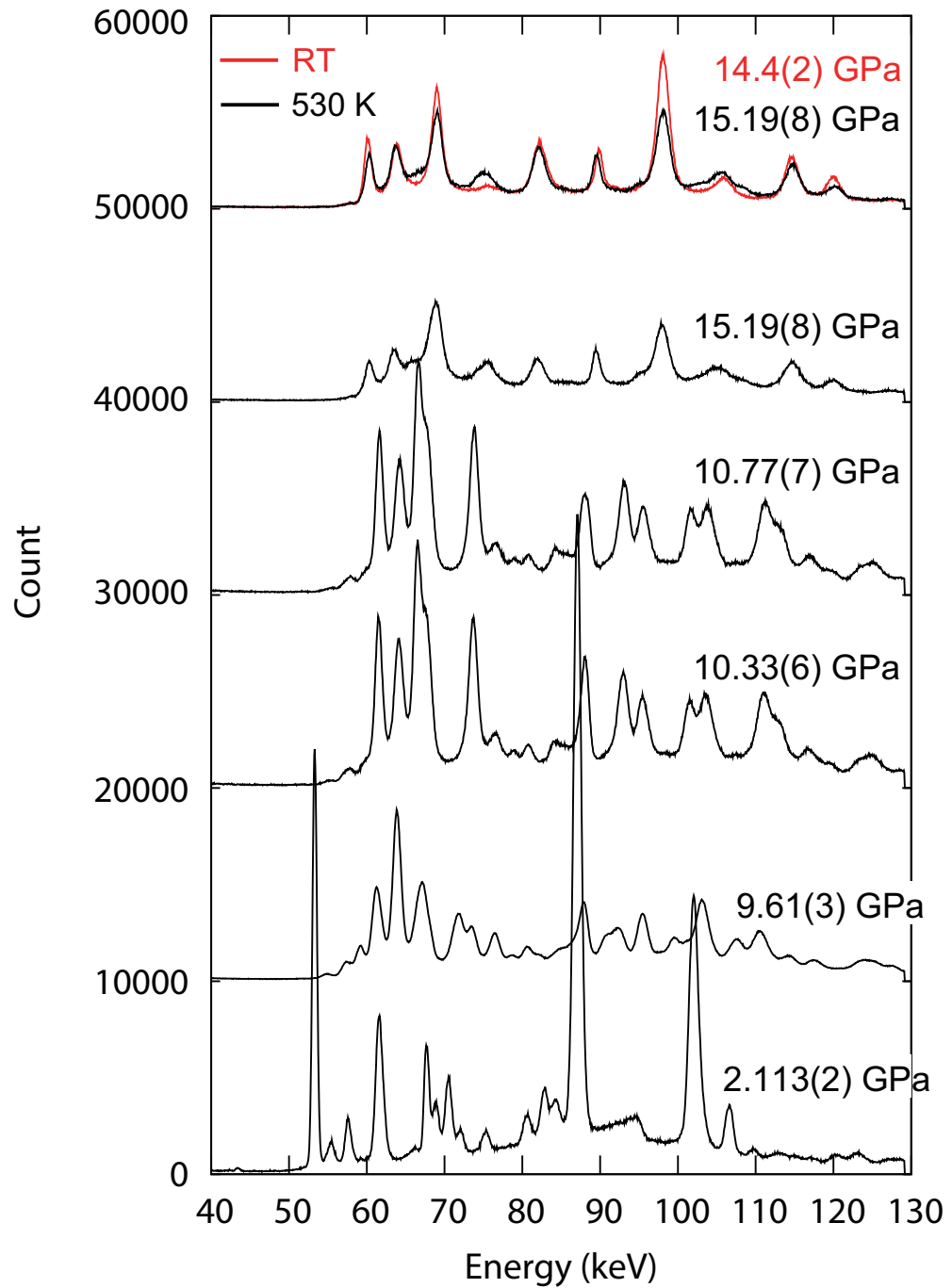


図 3.8: Am04 で測定した 530 K での減圧過程におけるヨウ化錫の回折強度。各圧力毎に 10000 カウントずらして描画した。昇温を開始した状態と終了した状態を比較するため、530 K のパターンは黒実線で、室温でのパターンは赤実線描画している。

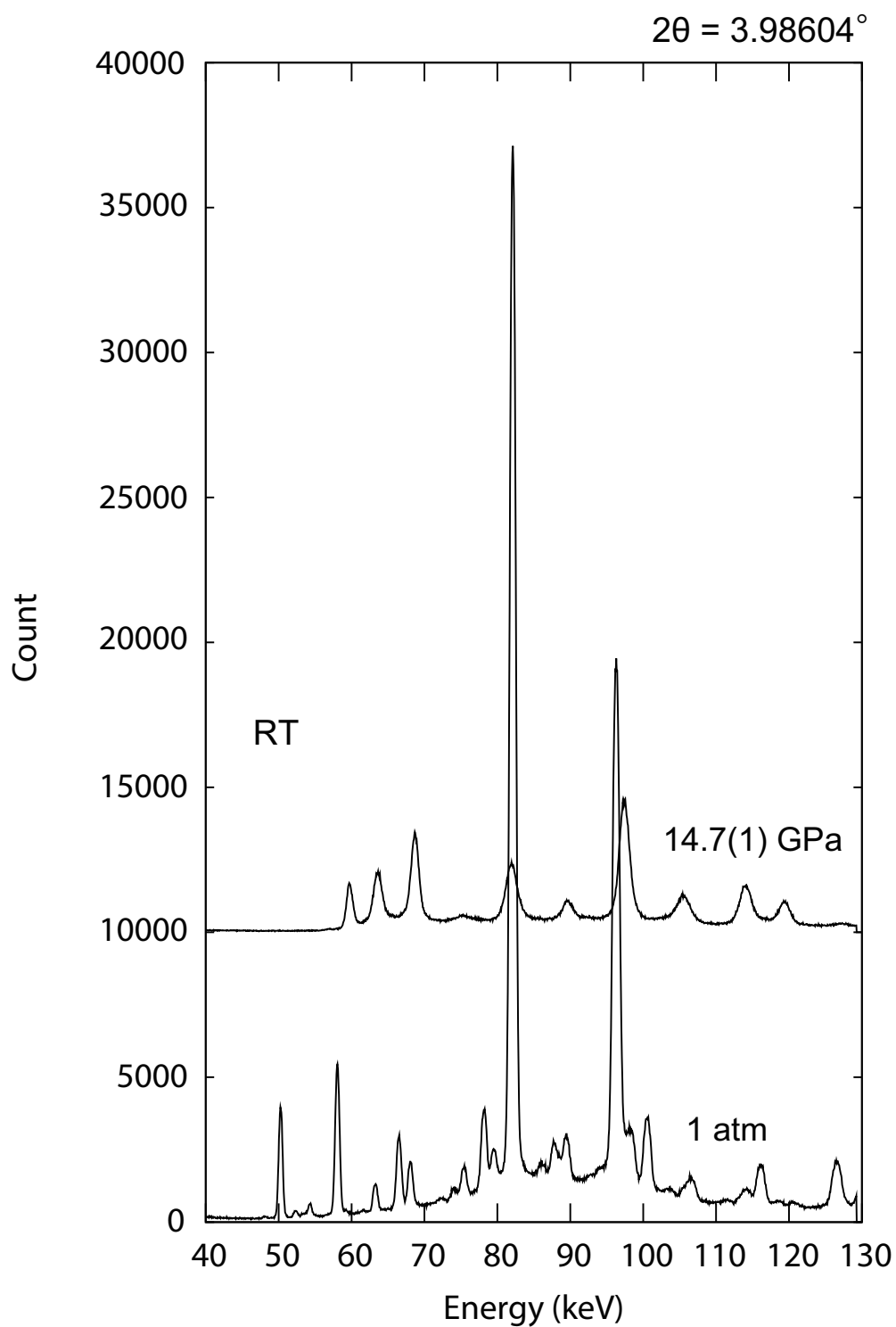


図 3.9: Am05 で測定した室温での加圧過程におけるヨウ化錫の回折強度。各圧力毎に 10000 カウントずらして描画した。 2θ 校正値は $2\theta = 3.98604^\circ$ である。

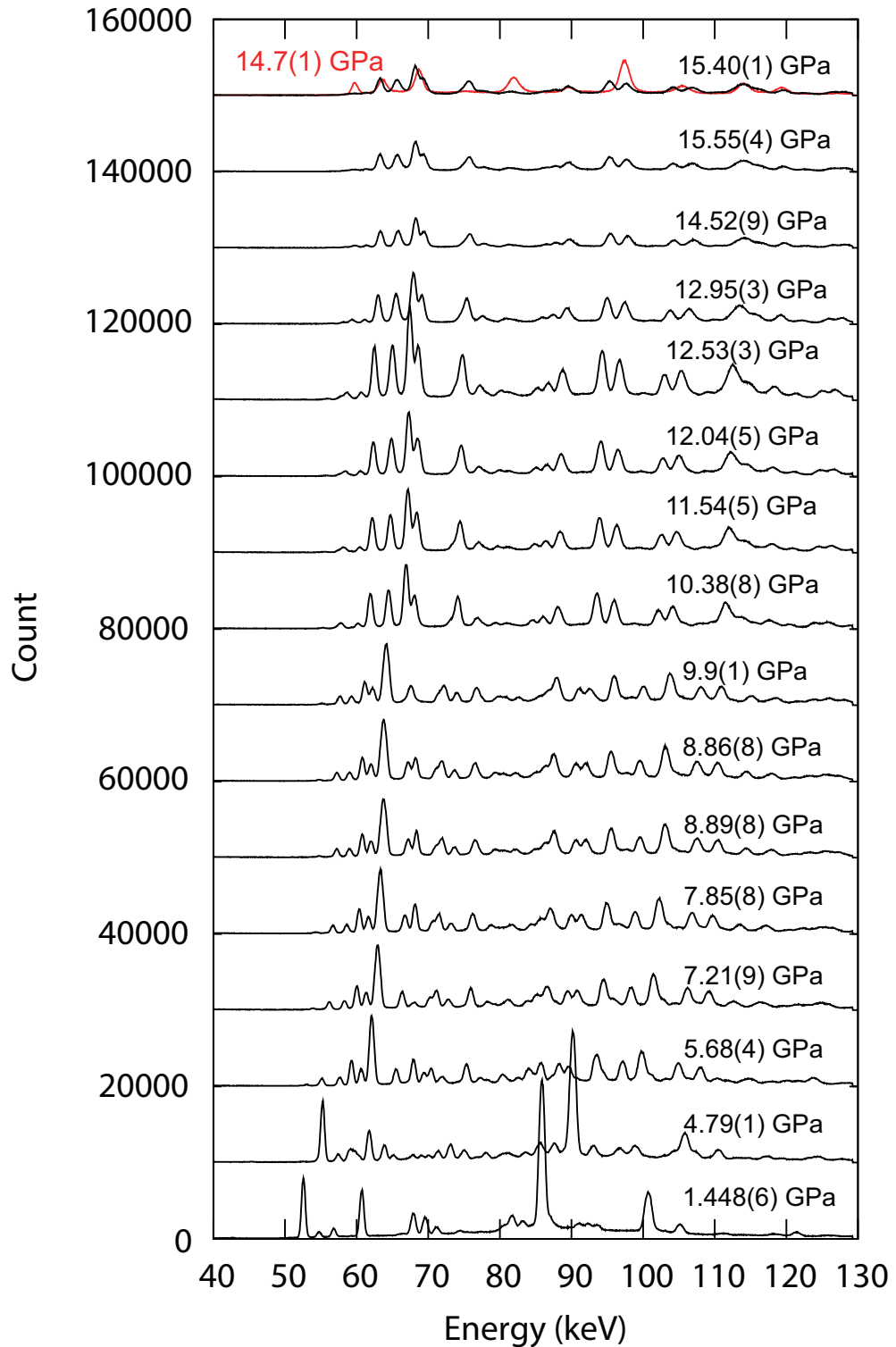


図 3.10: Am05 で測定した 600 K での減圧過程におけるヨウ化錫の回折強度. 各圧力毎に 10000 カウントずらして描画した. 昇温を開始した状態と終了した状態を比較するため, 600 K のパターンは黒実線で, 室温でのパターンは赤実線描画している.

図 3.8 と図 3.10 から、室温下 15 GPa におけるヨウ化錫は 530 ~ 600 K の間の温度で緩和することがわかる。600 K で新たに出現した状態は 600 K を保持したままの減圧過程で 10.4 GPa まで存在している。また、減圧に伴い、そのピークは鋭くなっている。圧力 9.9 GPa で回折パターンは大きく変化し、圧力 5.7 GPa まで同様の回折パターンを保つ。さらに減圧することで 4.8 GPa から 1.4 GPa にかけて CP-I に復元することが観測できた。

3.4 終章

ZnTe の圧力により金属化する性質を用いて、TEL 3 mm アンビル用にデザインされている高圧セルの発生圧力を測定した。ZnTe は加圧過程の 6, 9.6, 12 GPa で電気抵抗異常を引き起こす。愛媛大学 GRC に備えられている高圧発生装置 MADONNA II で加圧を行ない、ZnTe の電気抵抗を測定した。その結果、50.4 トンで 9.6 GPa, 84.2 トンで 12 GPa の圧力が発生することが得られた。さらに高圧領域での圧力較正は大内らによりなされており、これらの情報から安全に実験できる荷重限界である 150 トンまでに 15 GPa の圧力が発生すると判断した。また、15 GPa における昇温についても較正されており、500 K までの昇温を行なう場合、およそ 54 W の電力が必要である。熱電対を用いない場合、室温から 500 K の温度範囲において、 ± 20 K 程度の誤差を見込んで実験を行なう必要がある。

第 2 章でデザインしたヨウ化錫のための高圧セルを用いて放射光実験を行なった。室温下では、170 トンの荷重を負荷することにより、14.4 GPa の圧力が発生した。およそ 600 K までの昇温により、圧力は 15 GPa に到達した。600 K に保持したままで 1 GPa までの減圧過程においてブローアウトすることなく実験が行なえた。

第 4 章

結論

ヨウ化錫のポリアモルフィズムの解明には非晶質状態の熱力学的安定性を評価することが必要である。非晶質状態の熱力学量を推定するには動径分布関数は不可欠である。非晶質状態の動径分布関数は放射光実験から得られる静的構造因子から逆モンテカルロ法を用いて抽出できる。15 GPa で引き起こる圧力誘起非晶質化、および昇温による非晶質状態からの構造緩和を実験的に捉えることで、15 GPa 付近での非晶質状態と結晶構造の関係を明かにできる。本研究は室温下のヨウ化錫が圧力誘起非晶質化を引き起こす 15GPa 付近での安定した放射光実験を実現することを目的としたものである。まず、マルチアンビルプレスを用いて 15GPa の圧力を発生させられることを予備実験により確認した。ヨウ化錫を用いた放射光実験が可能な高压セルをデザインした。次に、実際にデザインした高压セルを用いてヨウ化錫の高压下放射光実験を行ない、室温下 15GPa 付近及びその圧力での昇温過程、さらに昇温した状態での減圧過程での X 線回折測定が可能であることを示した。

6-6 方式のマルチアンビルプレスを用いた 15GPa を超える圧力発生技術は地球科学の分野で確立されている。MgO で作製した一辺が 5 mm の立方体の中に ZnTe を封入した高压セルに荷重を加え、各荷重での ZnTe の電気抵抗値を測定することで、ZnTe の金属転移が誘起される荷重が得られた。予めわかっている転移圧力により、負荷荷重に対する

発生圧力の校正式を得た。この結果を元に、狙った圧力を発生させるために必要な荷重を計算する校正式を得た。この校正式は、安全に実験を行える荷重領域で 15 GPa の圧力発生が可能であることを示すと共に、実験中の加圧過程における発生圧力の大きな目安となり、ヨウ化錫の高圧実験に有用である。

15 GPa 付近の領域までのヨウ化錫の高圧実験を実現するために、次に挙げるいくつかの問題に注意して専用的高圧セルをデザインした。まず、ヨウ化錫の化学的な反応性の高さである。ヨウ化錫と金属との反応は勿論だが、圧媒体である MgO とも化学反応を起こしてしまう。そのため、ヨウ化錫と化学的に不活性な窒化ホウ素でヨウ化錫を完全に覆うように高圧セルを設計する必要がある。次に、15 GPa 付近でのヨウ化錫以外の物質の相転移である。高圧下では窒化ホウ素が相転移して急激に硬くなるため、ヨウ化錫に圧力が十分に伝わらない。これを防ぐために、pBN を用いてピストンを設計した。また、従来のヒーターであるグラファイトも高圧下ではダイヤモンド化してしまうため、ヒーターとして hBN と TiB₂ のコンポジットヒーターを用いた。最後に、圧媒体である MgO の X 線吸収である。MgO による X 線の吸収が起こらないように、ビーム光路に沿って圧媒体に穴をあけ、X 線透過性が良くて硬いボロン-エポキシペレットを挿入した。以上の工夫により、15 GPa 付近の圧力領域でのヨウ化錫の高圧実験を可能とした。

デザインした高圧セルでヨウ化錫の高圧下放射光実験を行なった。室温下で 15 GPa まで加圧を行ない、X 線回折強度の測定に成功した。室温下 15 GPa 付近でのヨウ化錫の X 線回折強度を、静水圧性が良い状態で、かつ高強度の測定したのは本研究が初である。さらに、その状態から加熱を行ない、ヨウ化錫の構造緩和を確認した。さらに昇温した状態で 15 GPa から 1 気圧までの減圧過程のその場観察まで行ない、CP-I まで復元することが確認された。

本研究で確立した 15 GPa 付近の高圧領域でのヨウ化錫の高圧実験手法は、ヨウ化錫のポリアモルフィズムの解明に繋がるのみならず、他物質の高圧物性の理解にも貢献することが期待される。

付録 A

二相熱力学モデルによるエントロピー評価

二相熱力学 (2PT) モデル [28] とは, 計算対象となる液体の振動状態密度を気体的成分と固体的成分から成ると仮定し, その状態密度を元に様々な物理量を計算する熱力学量計算モデルである.

A.1 方法

2PT モデルを用いたエントロピー計算について説明する. N 個の粒子から成る液体のエントロピーを, 振動状態密度 $\mathcal{D}(\nu)$ と振動数あたりのエントロピーの重み関数 $W(\nu)$ を用いて, 次のように評価することを考える.

$$S = k_{\text{B}} \int_0^{\infty} d\nu \mathcal{D}(\nu) W(\nu). \quad (\text{A.1})$$

$\mathcal{D}(\nu)$ は系の自己速度相関関数 $C(t)$ の Fourier 変換として次式で定義される.

$$\begin{aligned} C(t) &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\langle v_i(0)v_i(t) \rangle}{\langle v_i^2(0) \rangle} \\ &= \frac{m}{k_B T} \sum_{i=1}^{3N} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau v_i(t')v_i(t+t')dt', \\ \mathcal{D}(\nu) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} C(t)e^{-i2\pi\nu t} dt. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ここで, 振動数は $[0, \infty)$ で定義している. また, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を意味する. $\mathcal{D}(\nu)$ はシミュレーションから計算可能である. 一方で, 振動数あたりのエントロピーの重み関数 $W(\nu)$ は定式化困難な量である.

2PT モデルでは, N 個の粒子から成る流体を, Nf 個の剛体球と $N(1-f)$ 個の調和振動子とみなし, 次式からエントロピーを評価している.

$$S = k_B \int_0^\infty d\nu \mathcal{D}_g(\nu) W_g(\nu) + k_B \int_0^\infty d\nu \mathcal{D}_s(\nu) W_s(\nu). \quad (\text{A.3})$$

ここで, 添字の g,s はそれぞれ, 気体的, 固体的という意味である. また, f は N 粒子から成る液体の気体度合を表すパラメータであり, 液体分率と呼ぶ.

それぞれの量は次の式から計算される.

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_g(\nu) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} C_{\text{HS}}(t)e^{-i2\pi\nu t} dt, \\ W_g(\nu) &= \frac{1}{3} \frac{s_{\text{HS}}}{k_B}, \\ \mathcal{D}_s(\nu) &= \mathcal{D}(\nu) - \mathcal{D}_g(\nu), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$W_s(\nu) = \frac{\beta h \nu}{\exp(\beta h \nu) - 1} - \ln[1 - \exp(-\beta h \nu)]. \quad (\text{A.5})$$

ここで, $s_{\text{HS}}(t)$ は 1 粒子あたりの剛体球エントロピー, $C_{\text{HS}}(t)$ は $N_g = Nf$ 個の剛体球から成る剛体球系の自己速度相関関数である. さらに, 固体的成分の振動状態密度の零周波数成分は 0 であると仮定している.

$$\mathcal{D}_s(0) = 0.$$

A.1.1 2PT モデルでの振動状態密度の表式

気体的成分の状態密度 $\mathcal{D}_g(\nu)$ は, Nf 個の剛体球から成る剛体球系の自己速度相関関数

$$C_{\text{HS}}(t) = \sum_{i=1}^{3Nf} \exp(-\alpha t) = 3Nf \exp(-\alpha|t|)$$

の Fourier 変換から計算される. したがって, $\mathcal{D}_g(\nu)$ は次のようになる.

$$\mathcal{D}_g(\nu) = \frac{12Nf\alpha}{\alpha^2 + 4\pi^2\nu^2}. \quad (\text{A.6})$$

$\mathcal{D}_s(0) = 0$ より, $\mathcal{D}_g(0) = \mathcal{D}(0)$ であるので, 定数 α は $\alpha = \frac{12fN}{\mathcal{D}(0)}$ である. 以上のことから, Nf 粒子からなる剛体球系の自己速度相関関数は,

$$\mathcal{D}_g(\nu) = \frac{\mathcal{D}(0)}{1 + \left[\frac{\pi\mathcal{D}(0)}{6Nf}\nu \right]^2}$$

となる.

固体的成分の振動状態密度は, (A.4) 式から計算される. ここでは未定である液体分率 f については後述する.

A.1.2 2PT モデルでのエントロピー重み関数の表式

1 粒子あたりの剛体球エントロピーは, Carnahan-Starling の状態方程式 [37] の下で, 次式のように表せる [28].

$$s_{\text{HS}}(Nf, V, T) = k_{\text{B}} \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nf\Lambda^3} \right) + \frac{f\eta(3f\eta - 4)}{(1 - f\eta)^2} \right].$$

η は剛体球の充填率, Λ は de Broglie の熱波長である.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\pi Nd^3}{6V} \quad (d: \text{剛体球径}), \\ \Lambda &= \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

したがって, 気体的成分の振動数あたりのエントロピーの重み関数は,

$$W_g(\nu) = \frac{1}{3} \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nf\Lambda^3} \right) + \frac{f\eta(3f\eta - 4)}{(1 - f\eta)^2} \right]$$

となる。ここでは未定である η については後述する。

固体的成分の振動数あたりのエントロピーの重み関数は、(A.5) 式から計算される。

A.1.3 液体「分率」

液体分率 f は、密度、温度が (ρ, T) の対象系の拡散係数 $D(\rho, T)$ と、 $(f\rho, T)$ の剛体球系の拡散係数 $D^{\text{HS}}(f\rho, T; d)$ の比

$$f = \frac{D(\rho, T)}{D^{\text{HS}}(f\rho, T; d)} \quad (\text{A.8})$$

により定義される。この定義では剛体球径 d が未定であるため、 d を与えない限り f の計算は不可能である。

2PT モデルの立案者である Goddard らは、 $(f\rho, T)$ の剛体球系の拡散係数 $D^{\text{HS}}(f\rho, T)$ を、 (ρ, T) の希薄剛体球系の拡散係数 $D_0^{\text{HS}}(\rho, T)$ とみなすことにより、剛体球径 d を与えずして、エントロピー評価を実現している。この近似により、液体分率について次の表式が得られる。

$$f = \frac{D(\rho, T)}{D^{\text{HS}}(f\rho, T)} = \frac{D(\rho, T)}{D_0^{\text{HS}}(\rho, T)}. \quad (\text{A.9})$$

希薄剛体球系の拡散係数 $D_0^{\text{HS}}(\rho, T)$ は次式で表される [28].

$$D_0^{\text{HS}}(\rho, T) = \frac{3}{8} \frac{1}{\rho d^2} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.10})$$

また、希薄剛体球系と剛体球系の拡散係数の間で、以下の関係式

$$D^{\text{HS}}(\rho, T) = D_0^{\text{HS}}(\rho, T) \frac{4\eta}{Z(\eta) - 1} \quad (\text{A.11})$$

が成立する [28]. ここで、 $Z(\eta)$ は Carnahan-Starling の状態方程式から得られる剛体球系の圧縮率因子

$$Z(\eta) \equiv \frac{P(\eta)}{\rho k_{\text{B}} T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

である。(A.9),(A.10), および (A.11) 式より、次の f についての方程式

$$2\eta^3 f^3 - (\eta + 6\eta^2) f^2 + (2 + 6\eta) f - 2 = 0 \quad (\text{A.12})$$

が得られる。さらに、 f と η の間に次式が成立する。

$$f = \frac{2}{9} \frac{\mathcal{D}(0)}{N} \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \rho^{1/3} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \eta^{2/3} \equiv \Delta(T, \rho, m, \mathcal{D}(0)) \eta^{2/3}. \quad (\text{A.13})$$

(A.13) 式を用いて (A.12) 式から η を消去して、次の方程式が得られる。

$$2\Delta^{-9/2} f^{15/2} - 6\Delta^{-3} f^5 - \Delta^{-3/2} f^{7/2} + 6\Delta^{-3/2} f^{5/2} + 2f - 2 = 0. \quad (\text{A.14})$$

$\mathcal{D}(0)$ が計算できれば、剛体球径 d を与えることなく f が計算できることになる。

A.1.4 シミュレーション

NVT 一定の分子動力学 (MD) シミュレーションから $N = 2048$ の変形 Lennard-Jones(mLJ) 流体系 [38] を再現し、臨界温度直上での等温線上でエントロピーを計算した。mLJ 流体系とは、次のポテンシャルの下で構成される単純流体系である。

$$\phi_m(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + C_1 & (r \leq 2.3\sigma) \\ C_2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + C_3 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + C_4 \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 + C_5 & (2.3\sigma < r < 2.5\sigma) \\ 0 & (2.5\sigma \leq r). \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

ここで、 ϵ, σ はそれぞれ mLJ 系の特徴的なエネルギー、長さを表すパラメータである。また、パラメータ $\{C_i\} (i = 1, 2, \dots, 5)$ はそれぞれ、 $C_1 = 0.0163169237\epsilon, C_2 = 3136.5686\epsilon, C_3 = -68.069\epsilon, C_4 = -0.0833111261\epsilon, C_5 = 0.746882273\epsilon$ である [39]。

以下に、エントロピーの計算手続きを示す。

1. 温度 T 、密度 ρ を設定し、温度・体積一定の MD シミュレーションで平衡状態を発生させる。
2. $[0, \tau]$ の範囲で自己速度相関関数を得るために、時刻 2τ までシミュレーションを行ない、速度 $\{v_1(0), \dots, v_{3N}(2\tau)\}$ をメモリに保存する。
3. 手順 2 でメモリ上に保存した速度から (A.2) 式で定義される自己速度相関関数 $C(t)$ を計算する。
4. 自己速度相関関数 $C(t)$ を Fourier 変換して、状態密度 $\mathcal{D}(\nu)$ を得る。

5. 手順 4 で得た状態密度の零周波数成分 $\mathcal{D}(0)$ を用いて (A.14) 式から fluidicity f を求める.
6. $\mathcal{D}(0)$ と f を用いて (A.6) 式から $\mathcal{D}_g(\nu)$ を計算し, $\mathcal{D}(\nu)$ と $\mathcal{D}_g(\nu)$ の差から $\mathcal{D}_s(\nu)$ を求める.
7. $W_g(\nu)$, $W_s(\nu)$ を計算する.
8. (A.1) 式からエントロピー S を求める.

A.2 結果

前述したシミュレーション手続きに従って計算した 2PT モデルによるエントロピーを, 別の手法により計算したエントロピーと比較した. 比較には, 精密なエントロピーが計算できる λ 積分法 [40], 経験的状态方程式である変形 Benedict-Webb-Rubin(mBWR) 状態方程式 [41], オーソドックスな熱力学量計算法である熱力学積分の三つの手法を用いた.

A.2.1 mLJ 系の状態密度

計算して得られた状態密度を図 A.1~A.3 に示す.

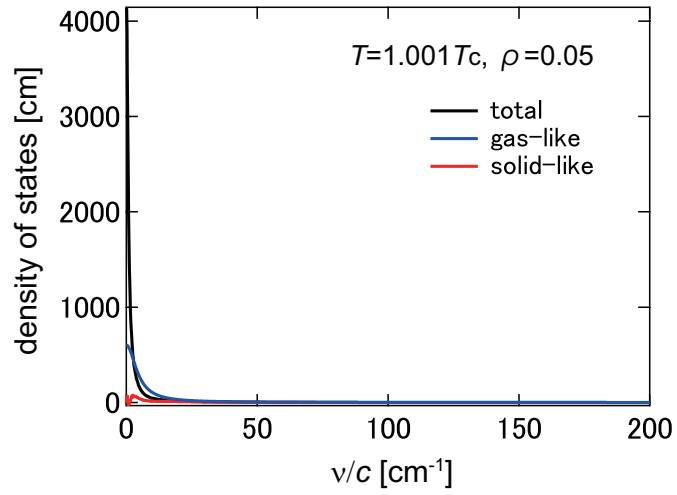


図 A.1: シミュレーションから得た低密度における状態密度.

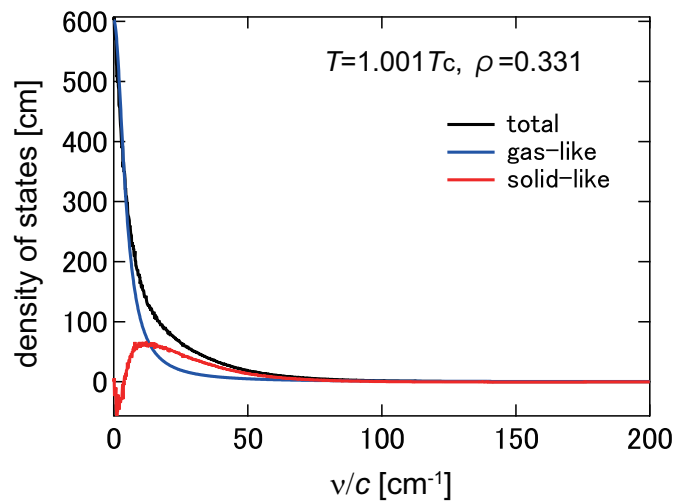


図 A.2: シミュレーションから得た臨界密度における状態密度.

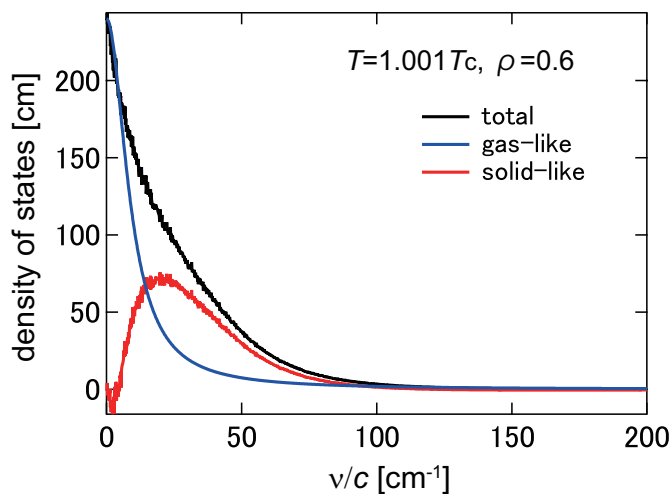


図 A.3: シミュレーションから得た高密度における状態密度.

得られた振動状態密度の下, (A.14) 式から液体分率を計算した. 結果を図 A.4 に示す.

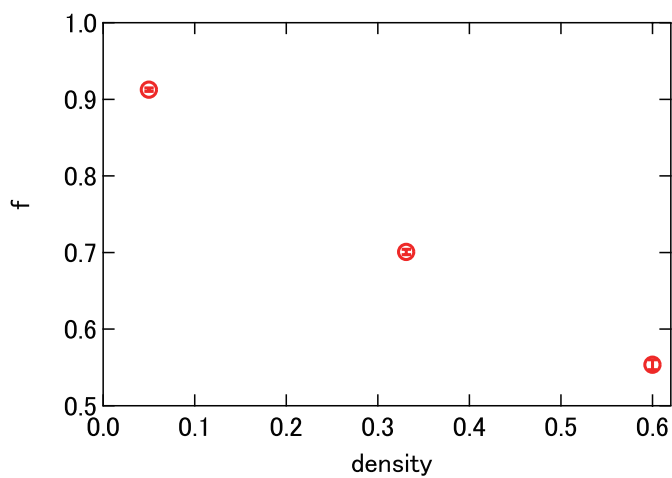


図 A.4: 液体分率の密度依存性.

初期条件の異なる同一系を 20 個準備し, 得られた 20 個の f の平均値を描画している. 誤差は, その標準偏差から計算した.

A.2.2 エントロピー

λ 積分法

λ 積分法とは、自由エネルギーを解析的に計算できる参照系と実際に計算したい系の自由エネルギーの差を数値的に計算する方法である。本研究で用いた mLJ 流体系に対する λ 積分法 [40] についての詳細をまとめた。

系のポテンシャルエネルギーをパラメータ λ の関数として、

$$\Phi_1(\lambda) = \lambda \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) + (1 - \lambda) \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \quad (\text{A.16})$$

と設定する。ここで、 ϕ_{ref} は参照系の粒子間相互作用であり、

$$\phi_{\text{ref}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon & (r \leq 2^{\frac{1}{6}}\sigma) \\ 0 & (r > 2^{\frac{1}{6}}\sigma) \end{cases}$$

で与えられる。λ = 1 で mLJ 系，λ = 0 で参照系になることがわかる。全相互作用が (A.16) 式で与えられる系の分配関数は、

$$Z(N, V, T; \lambda) = \int d^{3N}p \, d^{3N}r \exp \left[-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_1(\lambda) \right) \right]$$

と書ける。また、この系の自由エネルギーは、

$$F_1(N, T, V; \lambda) = -k_B T \ln Z(N, T, V; \lambda)$$

である。よって、mLJ 系と参照系の自由エネルギーの差は、

$$\begin{aligned} F_1(N, T, V; 1) - F_1(N, T, V; 0) &= -k_B T \int_0^1 d\lambda \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \\ &= -k_B T \int_0^1 d\lambda \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d^{3N}p \, d^{3N}r \left(\frac{\partial \Phi_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right) \frac{\exp \left[-\beta \left(\sum \frac{p_i^2}{2m} + \Phi_1(\lambda) \right) \right]}{Z} \\ &= \int_0^1 d\lambda \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right) \right\rangle_{N, V, T; \lambda} \end{aligned}$$

と計算できる． $\langle \dots \rangle_{N,V,T;\lambda}$ は，ある λ の下での定- NVT アンサンブルにおけるアンサンブル平均を表す．上式を単位粒子数あたりの自由エネルギーで書き直すと，

$$f_m(N, T, V) = f_{\text{ref}} + \frac{1}{N} \int_0^1 d\lambda \left\langle \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) - \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{N,V,T;\lambda}$$

となる．ここで， $f_m(N, T, V)$ および f_{ref} は，mLJ 流体系と参照系の単位粒子数あたりの自由エネルギーである．また， f_{ref} は理想気体の自由エネルギー f_{id} を用いて，

$$f_{\text{ref}}(N, T, V) = f_{\text{id}}(N, T, V) + \int_0^\rho d\rho \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho^2}$$

である． p_{ref} は密度 ρ における参照系における圧力を， p_{id} は理想気体の圧力を表す．以上を整理して，mLJ 系の単位粒子数あたりの自由エネルギーは，

$$f_m(N, T, V) = f_{\text{id}}(N, T, V) + \frac{1}{N} \int_0^1 d\lambda \left\langle \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) - \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{N,V,T;\lambda} + \int_0^\rho d\rho \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho^2} \quad (\text{A.17})$$

となる．したがって，上式の第二項および第三項の被積分関数を数値的に計算することで，mLJ 系の自由エネルギーが得られることになる．本研究では，(A.17) 式の第二項被積分関数を λ の 4 次関数，第三項被積分関数を λ の 3 次関数でフィッティングして得た多項式を積分することで，(A.17) 式の第二項および第三項を計算した．

実際に λ 積分法からエントロピーを得るためには，まず計算したい密度で複数個の温度で自由エネルギーを計算し，内挿することで自由エネルギーの等積線を温度の関数として得る．こうして得た等積線を温度で微分することでエントロピーが得られる．本研究では，得られた等積曲線を温度の二次関数でフィッティングした．

mBWR 状態方程式

変形 Benedict–Webb–Rubin 状態方程式 (mBWR EOS) [41] は，ある流体系の熱力学的な状態から 33 個のパラメータを決定して構成される現象論的な状態方程式である．mLJ 流体系については浅野ら [42] が決定している．mBWR EOS は，33 個のパラメータ $x_1, \dots, x_{32}, \gamma$ を用いて次式で与えられる．なお，以下で表記される物理量は全て無次

元化したものである.

$$\begin{aligned}
p^*(\rho^*, T^*; \{x_i\}, \gamma) = & \rho^* T^* + \rho^{*2}(x_1 T^* + x_2 T^{*1/2} + x_3 + x_4 T^{*-1} + x_5 T^{*-2}) \\
& + \rho^{*3}(x_6 T^* + x_7 + x_8 T^{*-1} + x_9 T^{*-2}) + \rho^{*4}(x_{10} T^* + x_{11} + x_{12} T^{*-1}) + \rho^{*5} x_{13} \\
& + \rho^{*6}(x_{14} T^{*-1} + x_{15} T^{*-2}) + \rho^{*7} x_{16} T^{*-1} + \rho^{*8}(x_{17} T^{*-1} + x_{18} T^{*-2}) + \rho^{*9} x_{19} \\
& + e^{-\gamma \rho^{*2}} [\rho^{*3}(x_{20} T^{*-2} + x_{21} T^{*-3}) + \rho^{*5}(x_{22} T^{*-2} + x_{23} T^{*-4}) \\
& + \rho^{*7}(x_{24} T^{*-2} + x_{25} T^{*-3}) + \rho^{*9}(x_{26} T^{*-2} + x_{27} T^{*-4}) \\
& + \rho^{*11}(x_{28} T^{*-2} + x_{29} T^{*-3}) + \rho^{*13}(x_{30} T^{*-2} + x_{31} T^{*-3} + x_{32} T^{*-4})] .
\end{aligned}$$

ここで, p^* は圧力を表す. また, 単位粒子数あたりの自由エネルギー $f^*(\rho^*, T^*; \{x_i\}, \gamma)$

は,

$$\begin{aligned}
f^*(\rho^*, T^*; \{x_i\}, \gamma) = & f_{\text{id}}^*(\rho^*, T^*) + \rho^*(x_1 T^* + x_2 T^{*1/2} + x_3 + x_4 T^{*-1} + x_5 T^{*-2}) \\
& + \frac{\rho^{*2}}{2}(x_6 T^* + x_7 + x_8 T^{*-1} + x_9 T^{*-2}) + \frac{\rho^{*3}}{3}(x_{10} T^* + x_{11} + x_{12} T^{*-1}) + \frac{\rho^{*4}}{4} x_{13} \\
& + \frac{\rho^{*5}}{5}(x_{14} T^{*-1} + x_{15} T^{*-2}) + \frac{\rho^{*6}}{6} x_{16} T^{*-1} + \frac{\rho^{*7}}{7}(x_{17} T^{*-1} + x_{18} T^{*-2}) + \frac{\rho^{*8}}{8} x_{19} \\
& + G_1(\rho^*; \gamma)(x_{20} T^{*-2} + x_{21} T^{*-3}) + G_2(\rho^*; \gamma)(x_{22} T^{*-2} + x_{23} T^{*-4}) \\
& + G_3(\rho^*; \gamma)(x_{24} T^{*-2} + x_{25} T^{*-3}) + G_4(\rho^*; \gamma)(x_{26} T^{*-2} + x_{27} T^{*-4}) \\
& + G_5(\rho^*; \gamma)(x_{28} T^{*-2} + x_{29} T^{*-3}) + G_6(\rho^*; \gamma)(x_{30} T^{*-2} + x_{31} T^{*-3} + x_{32} T^{*-4})
\end{aligned}$$

と表現される [43]. ただし, $f_{\text{id}}^*(\rho^*, T^*; \{x_i\}, \gamma)$ は単位粒子数あたりの理想気体の自由エネルギーである. ここで用いた密度に依存するパラメータ $\{G_i(\rho^*; \gamma)\}$ を表 A.1 に示す.

表 A.1: 密度依存するパラメータ $G_i(\rho^*; \gamma)$.

i	G_i
G_1	$(1 - e^{-\gamma\rho^{*2}})/(2\gamma)$
G_2	$(2G_1 - e^{-\gamma\rho^{*2}}\rho^{*2})/(2\gamma)$
G_3	$(4G_2 - e^{-\gamma\rho^{*2}}\rho^{*4})/(2\gamma)$
G_4	$(6G_3 - e^{-\gamma\rho^{*2}}\rho^{*6})/(2\gamma)$
G_5	$(8G_4 - e^{-\gamma\rho^{*2}}\rho^{*8})/(2\gamma)$
G_6	$(10G_5 - e^{-\gamma\rho^{*2}}\rho^{*10})/(2\gamma)$

この自由エネルギーから、次式で表される単位粒子数あたりのエントロピー $s(\rho, T; \{x_i\}, \gamma)$ を得た.

$$\begin{aligned}
s^*(\rho^*, T^*; \{x_i\}, \gamma) = & s_{\text{id}}^*(\rho^*, T^*) - \rho^*(x_1 + \frac{1}{2}x_2T^{*-1/2} - x_4T^{*-2} - 2x_5T^{*-3}) \\
& - \frac{\rho^{*2}}{2}(x_6 - x_8T^{*-2} - 2x_9T^{*-3}) - \frac{\rho^{*3}}{3}(x_{10} - x_{12}T^{*-2}) \\
& - \frac{\rho^{*5}}{5}(-x_{14}T^{*-2} - 2x_{15}T^{*-3}) - \frac{\rho^{*6}}{6}(-x_{16}T^{*-2}) \\
& - \frac{\rho^{*7}}{7}(-x_{17}T^{*-2} - 2x_{18}T^{*-3}) - \frac{\rho^{*8}}{8}(-2x_{19}T^{*-3}) \\
& - G_1(\rho^*; \gamma)(-2x_{20}T^{*-3} - 3x_{21}T^{*-4}) \\
& - G_2(\rho^*; \gamma)(-2x_{22}T^{*-3} - 4x_{23}T^{*-5}) \\
& - G_3(\rho^*; \gamma)(-2x_{24}T^{*-3} - 3x_{25}T^{*-4}) \\
& - G_4(\rho^*; \gamma)(-2x_{26}T^{*-3} - 4x_{27}T^{*-5}) \\
& - G_5(\rho^*; \gamma)(-2x_{28}T^{*-3} - 3x_{29}T^{*-4}) \\
& - G_6(\rho^*; \gamma)(-2x_{30}T^{*-3} - 3x_{31}T^{*-4} - 4x_{32}T^{*-5}).
\end{aligned}$$

実際の計算には、浅野らが決定したパラメータセットを用いた (表 A.2).

表 A.2: mLJ 系 mBWR EOS のパラメータ [42].

i	x_i	i	x_i
1	0.8269(8)	17	157.5(1)
2	3.187(5)	18	-1625.7(7)
3	-7.684(9)	19	1059.3(9)
4	0.409(9)	20	-6053(4)
5	-0.900(3)	21	-18.71(5)
6	0.898(2)	22	-19399(2)
7	5.00(2)	23	40.44(1)
8	-18.85(9)	24	-27840(10)
9	6088(4)	25	-142.5(2)
10	0.44549(8)	26	-27140(30)
11	0.354(2)	27	-215.1(1)
12	-13.17(2)	28	-13370(20)
13	20.324(3)	29	989(1)
14	148.4(2)	30	-9170(30)
15	-1343.4(8)	31	-2457(3)
16	-328.2(3)	32	632.4(6)
		γ	3.2254235

熱力学積分

熱力学積分によるエントロピーの計算方法を述べる．等温線上での自由エネルギーは次のように積分表示できる．

$$F(N, V, T) = F(N, V_0, T) + N \int_{\rho_0 @ T}^{\rho} \frac{p}{\rho^2} d\rho.$$

(N, V, T) におけるエントロピーは，系の平均エネルギー $E(N, V, T)$ と自由エネルギー $F(N, V, T)$ を用いれば，

$$S(N, V, T) = \frac{F(N, V, T) + E(N, V, T)}{T}$$

である．以上より，等温線上で系のエントロピーは次のように積分表示できる．

$$S(N, V, T) = \frac{F(N, V_0, T)}{T} + \frac{N}{T} \int_{\rho_0 @ T}^{\rho} \frac{p}{\rho^2} d\rho + \frac{E(N, V, T)}{T}. \quad (\text{A.18})$$

熱力学積分でエントロピーを評価する場合，基準点となる (N, V_0, T) における正確な自由エネルギーの値が必要であるという欠点がある．本研究では，基準点の自由エネルギーとして λ 積分法による結果を用いた．圧力 p ，平均エネルギー E は MD から直接計算した．また，積分計算のために等温線上で $\Delta\rho = 0.02$ 刻みで計算を行なった．(A.18) 式の右辺第二項の被積分関数を密度についての 8 次多項式として積分を実行した．

比較

(A.1) 式から計算した 2PT モデルのエントロピーと，他三つの手法で計算した結果を次の図に示す．

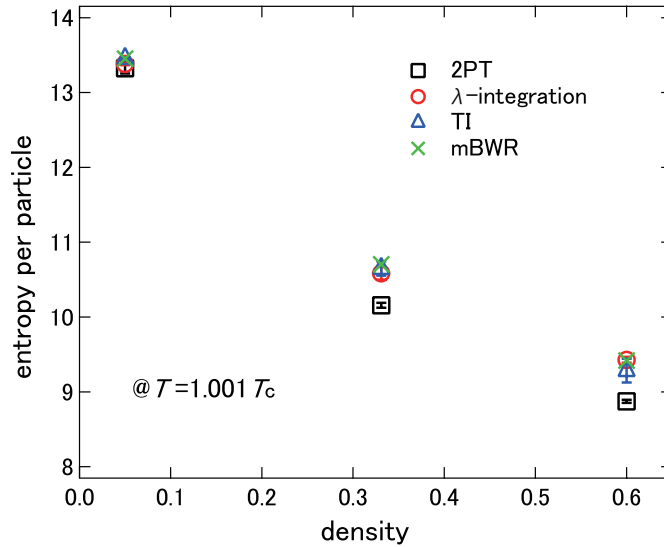


図 A.5: 2PT モデル (四角)、 λ 積分 (丸)、熱力学積分 (三角)、mBWR 状態方程式 (バツ印) からそれぞれ得た 1 粒子あたりのエントロピー。

高密度になるにつれて、2PT モデルのエントロピーは数値的に精密な λ 積分の結果から外れている。 $\rho = 0.6$ で、数 % の差が有意に生じている。

A.3 考察

2PT モデルのエントロピー値が精密値と有為に異なることを確認できた。誤差の範囲で精密値と有為に異なるエントロピーをヨウ化錫の議論に用いることはできない。そこで、2PT モデルの改良を試みた。液体分率の純粋な定義は (A.8) 式であり、この式を

$$D^{\text{HS}}(f\rho, T) = D_0^{\text{HS}}(\rho, T) \quad (\text{A.19})$$

という関係式を用いて、近似的に f について解いていることが原因であると考えた。定義式 (A.8) 式の通りに f を計算するには、剛体球径 d を与える必要がある。したがって、 f は d の関数 $f(d)$ となる。2PT モデルは、ある $d, f(d)$ に対してエントロピーの値が定まるため、近似を用いなければ本来エントロピーも剛体球径 d の関数となる。本節では、 (ρ, T) の対象系の数値的に精密なエントロピー値を再現するような正しい d, f を計算す

る。最終的には、システマチックに正しい d, f を求められるように近似式 (A.19) を修正することを目標とした。

f を定義式 (A.8) 式から計算する手続きを次に示す。

1. ある d を選び固定する。
2. 拡散係数 $D^{\text{HS}}(f\rho, T; d)$ を複数の f に対して計算し、 f の関数として

$$g(f) = \frac{D(\rho, T)}{D^{\text{HS}}(f\rho, T)} \quad (\text{A.20})$$

を得る。

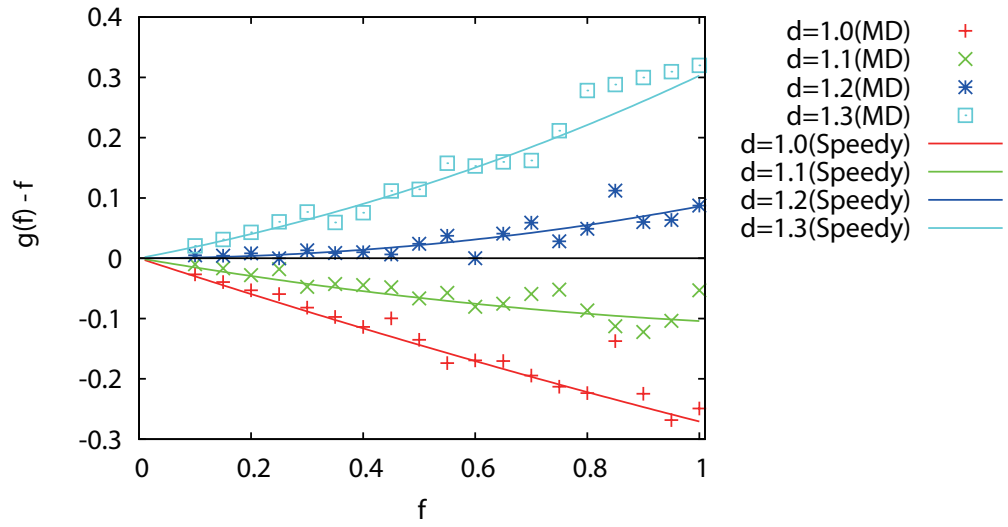
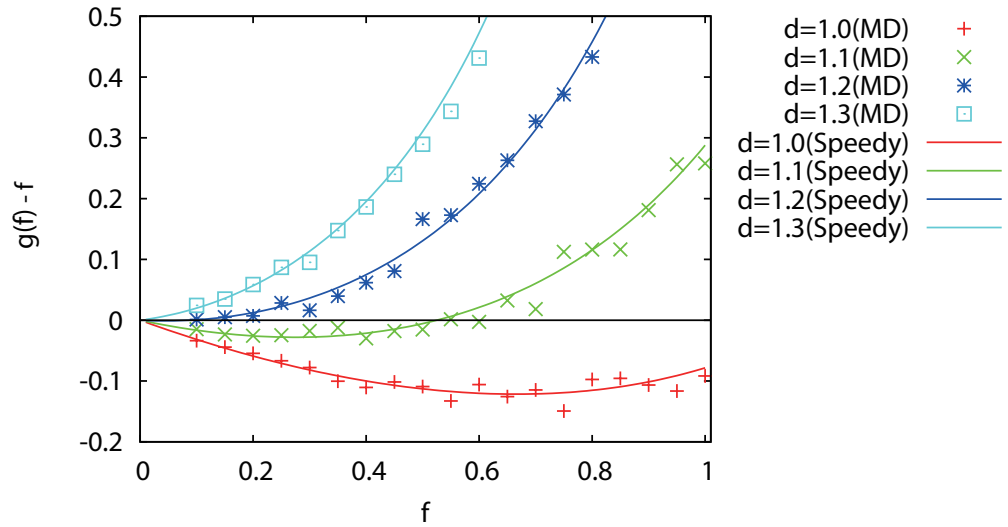
3. $f = g(f)$ を数値的に解いて、 $(d, f(d))$ を得る。
4. エントロピーを計算し、手続き 1 に戻る。
5. 手続き 1~3 を繰り返して、エントロピーを d (または f) の関数として得る。
6. 精密値と比較して数値計算的に正しい (d, f) を得る。

ここで、拡散係数 $D^{\text{HS}}(f\rho, T; d)$ の計算には、Speedy によって考案された剛体球系の拡散係数の経験的な表式 [44] を用いた。

$$D^{\text{HS}}(\rho; d) = D_0^{\text{HS}} \left[1 - \frac{n}{1.09} \right] [1 + n^2(0.4 - 0.83n^2)]. \quad (\text{A.21})$$

ここで D_0^{HS} は (A.10) 式の希薄剛体球系の拡散係数、 $n = \rho d^3$ である。

計算した $g(f) - f$ を次に示す。

図 A.6: 低密度 $\rho = 0.05$ の $g(f) - f$.図 A.7: mLJ 系の臨界密度 $\rho = 0.331$ の $g(f) - f$.

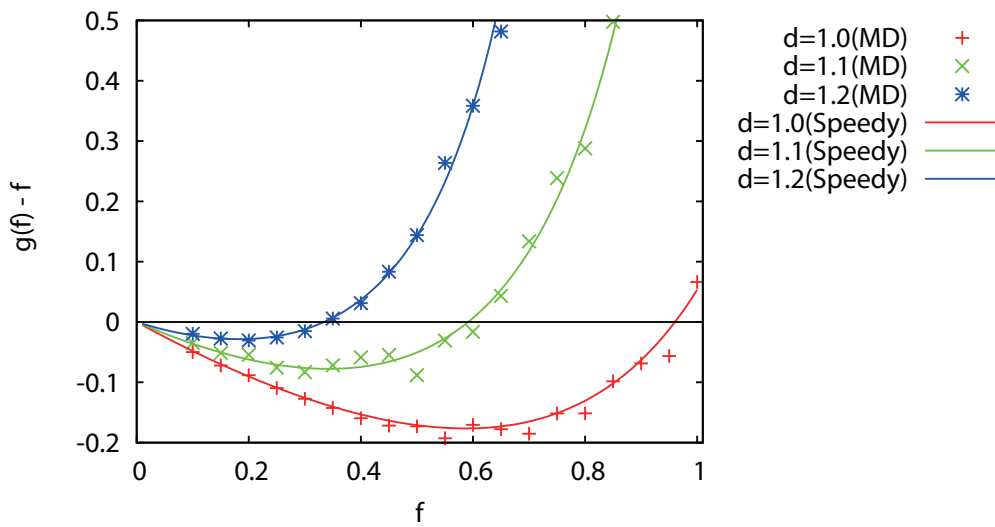


図 A.8: 高密度 $\rho = 0.6$ の $g(f) - f$.

Speedy の経験式をチェックするために、剛体球系の MD から直接得た値も同図上にプロットした。Speedy の経験式から得た $g(f) - f$ は、MD から得たの値を凡そ再現している。そのため、正しい d, f を求める際に Speedy の経験式を用いることとする。

Speedy の表式を用いて、ある d に対して $g(f) - f = 0$ を解くことで $f(d)$ を得た。結果を次に示す。

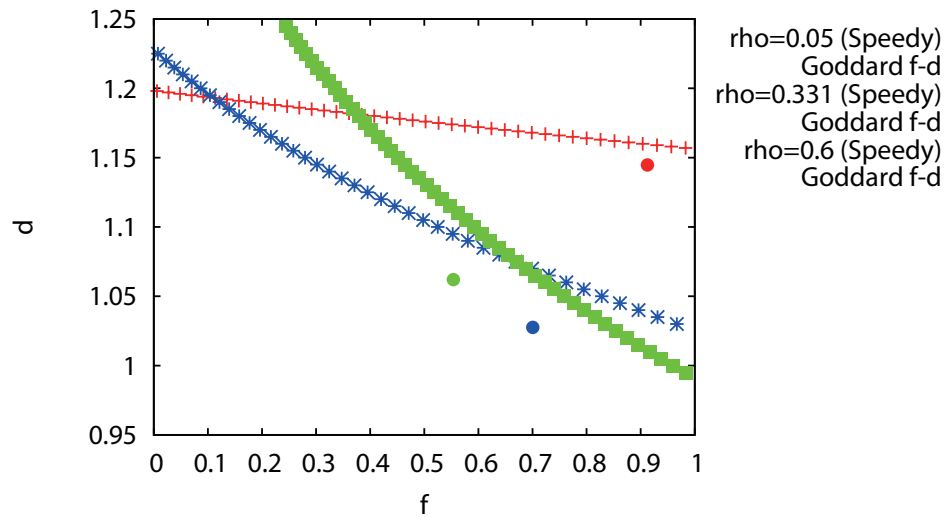


図 A.9: (A.8) 式を直接解いて得た $f-d$ 関係. 近似式 (A.19) を用いて計算した (f, d) を丸で描いた.

上記で得られた $d-f$ 関係を用いてエントロピー評価を行なった. 近似を用いる場合と異なるのは d, f の値のみであり, 評価方法自体は A.1 節に記述しているものである. 結果を次に示す.

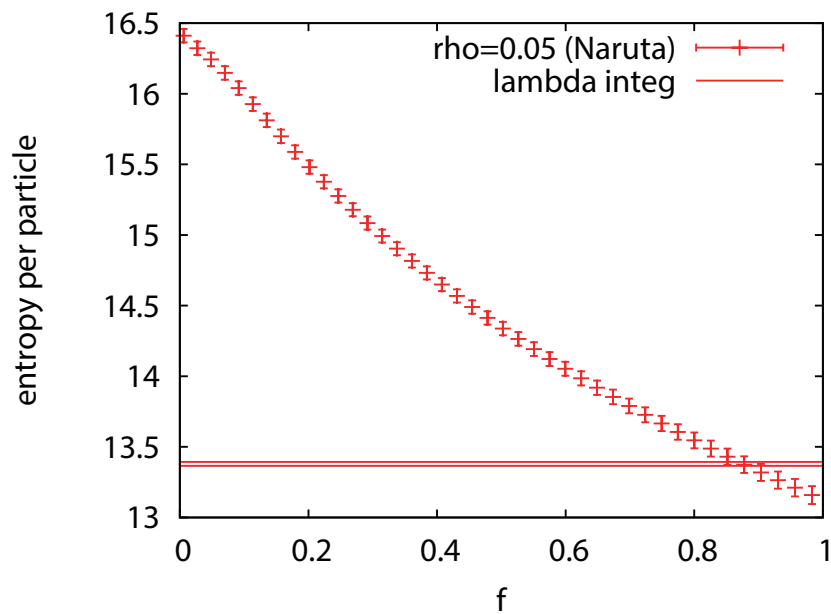


図 A.10: (A.8) 式を直接解いて得た $f(d)$ から計算したエントロピー (低密度 $\rho = 0.05$).

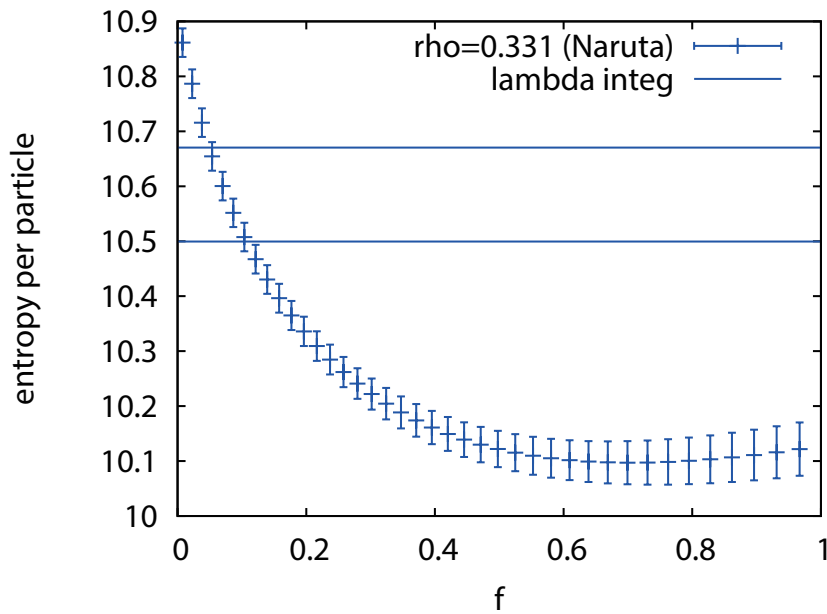


図 A.11: (A.8) 式を直接解いて得た $f(d)$ から計算したエントロピー（臨界密度 $\rho = 0.331$ ）.

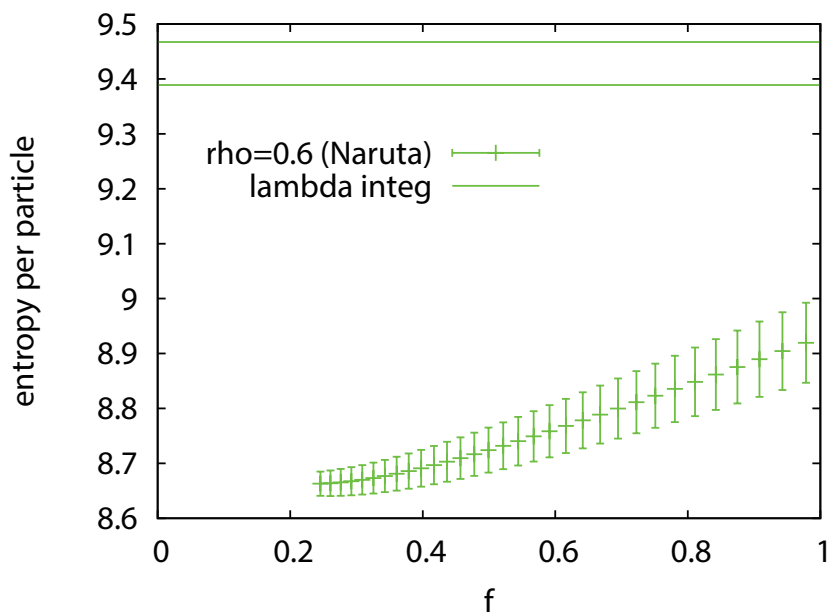


図 A.12: (A.8) 式を直接解いて得た $f(d)$ から計算したエントロピー（高密度 $\rho = 0.6$ ）.

λ 積分値の上下限を実線で描いた．高密度では λ 積分の結果を満足する解が得られな

かった。また、mLJ系の臨界密度では λ 積分値を再現する f が0.1程度であり、非常に固体的な成分が多いことになる。近似式(A.19)を用いて計算した f に注目すると、近似を用いた計算結果の方が寧ろ λ 積分の結果に近い。既存の2PTモデルを修正することはできなかった。

付録 B

実験の準備とパーツの作製

(Mg,Co)O 圧力媒体

5 mm 角立方体の (Mg,Co)O 圧力媒体を作製する。(Mg,Co)O 角材を適切な大きさに切り出して、MDX 等の自動パーツ加工機で厚さ 5.0 mm の板に加工する。その後、パイロフィライトに (Mg,Co)O 板材を接着する。接着にはクリスタルボンドを用いる。接着後、直角回転治具にサンプルを固定する。直角回転治具をアイソメットカッターに固定し、5 mm 幅で切断する。その後治具を直角に回転させて、さらに 5 mm 幅で切断する。この際、切断後に整形すると精度が落ちるため、切断の段階で誤差を ± 0.05 mm 以内に収める必要がある。

パイロフィライトプレガスケット

横幅 4.0 mm, 縦幅 0.8 mm, 高さ 1.4 mm のパイロフィライトプレガスケットを作製する。パイロフィライトプレガスケットの作製は、MDX 等の自動パーツ加工機で行なう。まず、土台となるパイロブロックを MDX に固定し、面出しを行なう。面出ししている間に、電気炉にパイロフィライトを入れ、700 C° まで昇温し 30 分保持する。その後、30 C° まで冷却することで焼結パイロフィライトを作製する。その後、焼結パイロフィライトをパイロブロックに貼り付け、高さ 1.40 mm に加工し、横幅 4.0 mm, 縦幅 0.8 mm に加工する。一度に大量のパイロフィライトガスケットが得られる。加工後はアセトンに漬

け込み土台との接着を剥す。使用する際は、各寸法を測り、精度の良いものを用いる。

TiB₂ ヒーター

外径 2.2 mm, 内径 1.7 mm, 高さ 2.5 mm の TiB₂ ヒーターを作製する。TiB₂ ヒーターの作製は旋盤で行なう。まず、旋盤で外径 3.2 mm まで切削し、その後、φ1.7 の超硬ドリルを旋盤に固定し、穴をあける。穴をあけた後、再び旋盤で外径が 2.2 mm になるまで削る。その後、デザインカッターで切り落とし、厚み整形治具で高さ 2.5 mm に整形する。一気に外径の切削をしないのは、穴をあける工程での TiB₂ の破損を防ぐためである。TiB₂ は非常に硬いため、切削により刃物が摩耗してしまうため、切削後は刃物を研ぐことに注意する。

hBN 容器

外径 1.7 mm, 内径 1.0 mm, 高さ 1.8 mm の hBN 容器を作製する。hBN 容器の作製は旋盤で行なう。まず、旋盤で外径 2.2 mm まで切削し、その後、φ1.0 の超硬ドリルを旋盤に固定し、穴をあける。穴をあけた後、再び旋盤で外径が 1.7 mm になるまで削る。その後、デザインカッターで切り落とし、厚み整形治具で高さ 1.8 mm に整形する。一気に外径 1.7 mm まで切削しないのは、穴をあける工程での hBN の破損を防ぐためである。

Mo ディスク

厚さ 0.05 mm, 直径 2.2 mm の Mo ディスクを作製する。Mo 箔は厚さ 0.05 mm の Mo 板材をレーザー加工機で切断して作製する。切断はプレパラート上で行なうため、予めプレパラートに収まるように板材をカットしておく。制御用コンピュータで、直径 2.2 mm の円状に切断するプログラムを読み込む。切断前にレーザーが通る軌道を確認しながら、レーザーが Mo 板材からはみ出さないようにレーザー加工機に Mo 板材を設置する。レーザー加工を開始する。この際、一往復で切断できないため、切断に必要な往復回数を予めプログラムしておく必要がある。

圧力マーカ

厚さ 0.6 mm, 直径 1.0 mm の hBN+NaCl 圧力マーカを作製する。hBN 粉末と NaCl 粉末をそれぞれ別の乳鉢に入れて乳棒で入念に粉末化する。その後、質量比 3:1 で混合し再び乳鉢に入れ粉末化する。混合を終えた後、適切な量を直径 1 mm 用のペレット作製治具に入れて、プレス機により加工成形する。その後、厚み整形治具で 0.6 mm に整形する。

アルミナディスク

厚さ 0.35 mm, 直径 1.7 mm のアルミナディスクを作製する。直径 1.7 mm のアルミナ円柱材をアイソメットカッターで切断することにより作製する。この際、アルミナ切断部分をパイロフィライトに固定し、アルミナ円柱材をアイソメットカッターのチャックに固定する。切断は hBN ディスクと同様、刃物の厚みを考慮して行なうことに注意する。0.35 mm よりも厚く切断してしまった場合は厚み整形する。アルミナは非常に硬いため、切断後の厚み整形には非常に時間がかかる。

PBN ディスク

厚さ 0.3 mm, 直径 1.0 mm の PBN ディスクを作製する。PBN は非常に硬いため、MDX 等の自動パーツ加工機での工作は推奨されない。PBN ディスクは超音波加工機により作製する。PBN 板材をパイロフィライト板に固定した後、超音波加工機のステージに両面テープで固定する。切断用のホーンをステージに当たらない程度に取り付ける。出力 40 % で試運転し、最適な周波数を手動で探す。その後、発振させたホーンをビーカー中の水に付けて洗浄し、発振を止める。XY 方向を決めて、Z 方向はホーンとサンプルの間を 1 mm 未満まで近づける。ホーンとサンプル間に研磨材を盛り、切断を始める。研磨材は #640 と #320 を 1:1 で混合したものを用いる。切断後、厚み整形用の治具で厚さ 0.3 mm まで削って完成である。

付録 C

実験の失敗例

この付録では、TEL=3 mm アンビル用高圧セルの失敗例を紹介する。図 C.1 にデザインしたセルの失敗例を示す。このセルを用いて PF-AR のビームライン NE5C にて放射光実験を行なった。測定した圧力を図 C.2 に示す。失敗した実験のラン名は Am03、成功したラン名は Am04, Am05 である。Am03 では、60 トンを超えた荷重で圧力 10 GPa 以上の圧力が発生しなくなっている。この原因として、高圧領域での hBN-wBN 構造転移が考えられる。hBN で圧力マーカーやサンプルを囲むようにデザインすれば、wBN になった途端に圧力が伝達されなくなってしまう。この現象による影響を受けないようにデザインしなければならない。

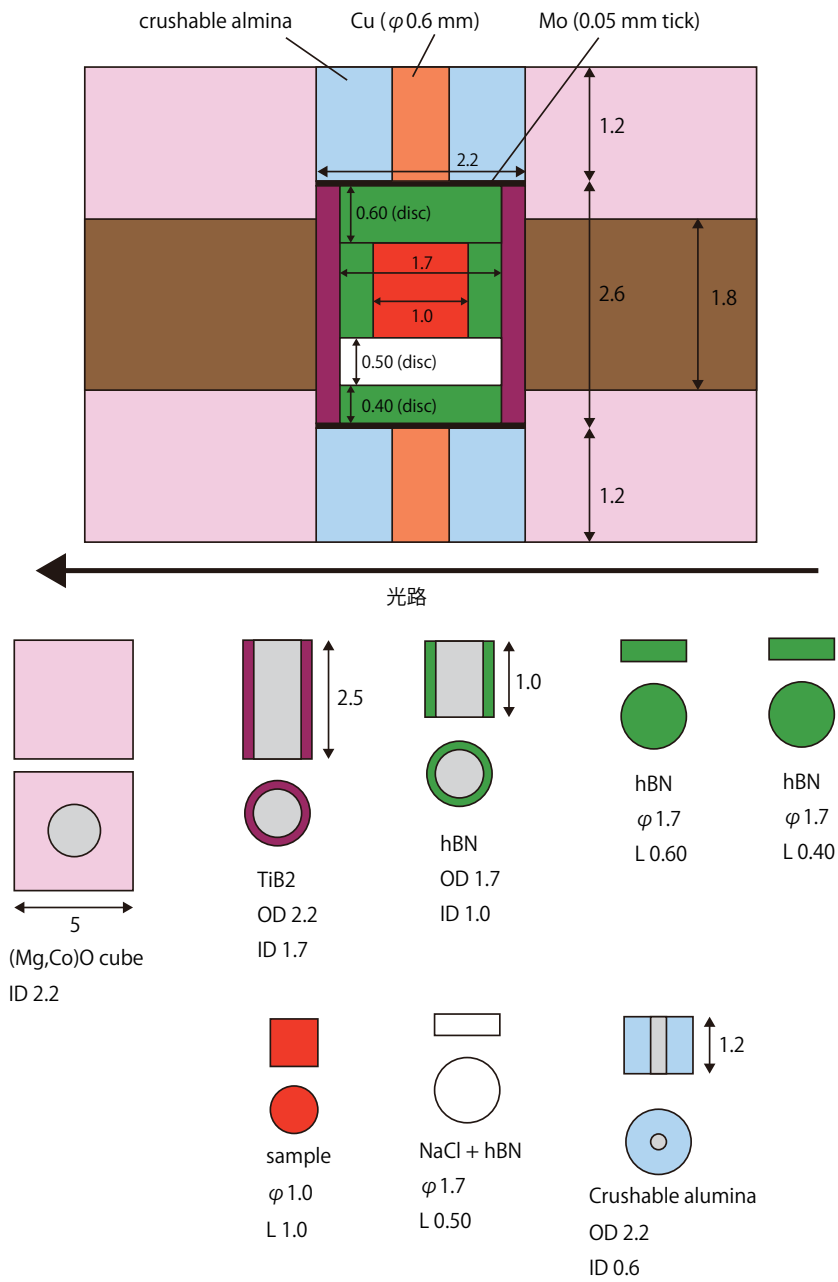


図 C.1: TEL=3 mm アンビル用の高圧セルの失敗例。

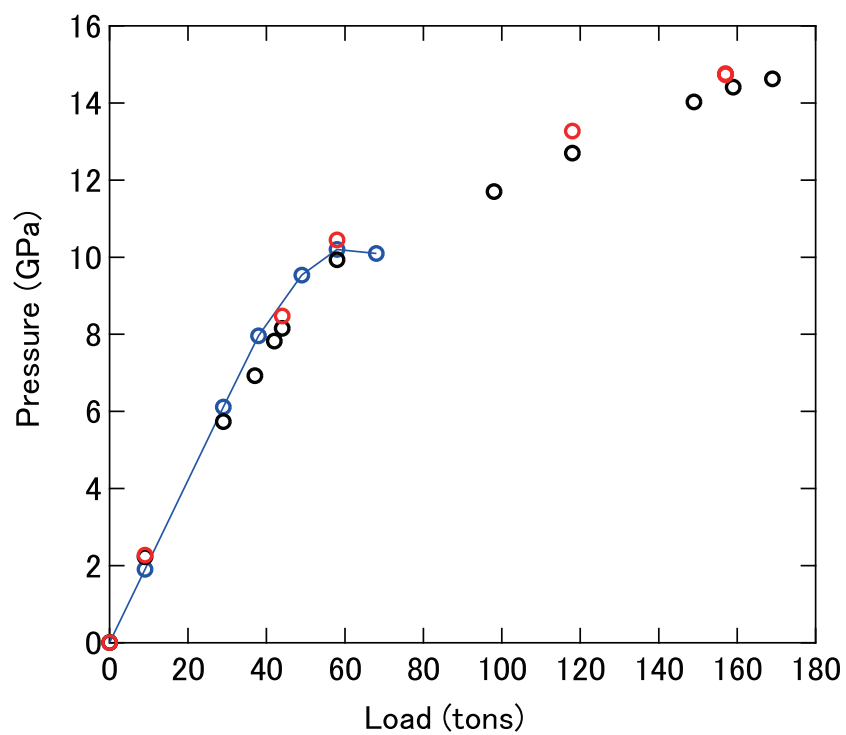


図 C.2: 失敗例のセルを用いたラン Am03 における発生圧力（青丸）。加圧に成功したラン Am04（黒丸）、Am05（赤丸）では、hBN-wBN 構造転移を考慮した高圧セルを使用している。加圧過程で測定した圧力のみを描画している。

参考文献

- [1] Y. Fujii, M. Kowaka, and A. Onodera. The pressure-induced metallic amorphous state of SnI_4 . I. A novel crystal-to-amorphous transition studied by X-ray scattering. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 18, No. 4, pp. 789, 1985.
- [2] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, and Y. Ohishi. Amorphization and molecular dissociation of SnI_4 at high pressure. *Physical Review Letters*, Vol.79, pp. 4597, 1997.
- [3] K. Fuchizaki, H. Hamaya, and Y. Katayama. Characteristic densities of low- and high-pressure liquid SnI_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, pp. 033003, 2013.
- [4] K. Fuchizaki, T. Sakagami, and H. Iwayama. Pressure-induced local symmetry breaking upon liquid–liquid transition of GeI_4 and SnI_4 . *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 150, pp. 114501, 2019.
- [5] K. Fuchizaki, A. Ohmura, H. Naruta, and T. Nishioka. The microscopic transition process from high-density to low-density amorphous state of SnI_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 33, No. 36, pp. 365401, 2021.
- [6] R. L. McGreevy. Reverse Monte Carlo modelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, No. 46, pp. R877, 2001.
- [7] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹. 高圧技術ハンドブック, pp. 16–19, 丸善, 東京, Japan, 2007.

- [8] [7], pp. 10–15.
- [9] A. Ohmura, K. Sato, N. Hamaya, M. Isshiki, and Y. Ohishi. Structure of pressure-induced amorphous form of SnI₄ at high pressure. *Physical Review B*, Vol. 80, pp. 054201, 2009.
- [10] N. Nishiyama, Y. Wang, T. Sanehira, T. Irifune, and M. L. Rivers. Development of the Multi-anvil Assembly 6-6 for DIA and D-DIA type high-pressure apparatuses. *High Pressure Research*, Vol. 28, pp. 307, 2008.
- [11] T. Kawazoe, N. Nishiyama, Y. Nishihara, and T. Irifune. Pressure generation to 25 GPa using a cubic anvil apparatus with a multi-anvil 6-6 assembly. *High Pressure Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 167, 2010.
- [12] T. Ohuchi. Grain-size-sensitive creep of olivine induced by oxidation of olivine in the Earth's deep upper mantle: Implications for weakening of the subduction interface. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Vol. 326, pp. 106865, 2022.
- [13] K. Kusaba, L. Galois, Y. Wang, M. T. Vaughan, and D. J. Weidner. *pure and applied geophysics*, Vol. 141, pp. 643, 1993.
- [14] B. M. Riggelman, and H. G. Drickamer. Approach to the Metallic State as Obtained from Optical and Electrical Measurements. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 38, pp. 2721, 1963.
- [15] H. Liu, J. S. Tse, M. Y. Hu, W. Bi, J. Zhao, E. E. Alp, M. Pasternak, R. D. Taylor, and J. C. Lashley. Mechanisms for pressure-induced crystal-crystal transition, amorphization, and devitrification of SnI₄. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 143, pp. 164508, 2015.
- [16] F. Wang, and R. Ingalls. XAFS STUDY of PRESSURE INDUCED AMORPHIZATION. *High Pressure Science and Technology*, ed. W. A. Trzeciakowski,

-
- World Sci. Publ., Singapore, pp. 289, 1996.
- [17] H. Naruta, K. Fuchizaki, D. Wakabayashi, A. Suzuki, and H. Saitoh. Do SnI₄ molecules deform on heating and pressurization in the low-pressure crystalline phase?. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 32, pp. 055401, 2019.
- [18] S. Sugai. The pressure-induced metallic amorphous state of SnI₄. II. Lattice vibrations at the crystal-to-amorphous phase transition studied by Raman scattering. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 18, pp. 799, 1985.
- [19] B. Grocholski, S. Speziale, and R. Jeanloz. Equation of state, phase stability, and amorphization of SnI₄ at high pressure and temperature. *Physical Review B*, Vol. 81, pp. 094101, 2010.
- [20] K. Fuchizaki, Y. Fujii, Y. Ohishi, A. Ohmura, N. Hamaya, Y. Katayama, and T. Okada. Determination of low-pressure crystalline–liquid phase boundary of SnI₄. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 120, pp. 11196, 2004.
- [21] K. Fuchizaki, T. Hase, A. Yamada, N. Hamaya, Y. Katayama, and K. Funakoshi. Polyamorphism in tin tetraiodide. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, pp. 121101, 2009.
- [22] K. Fuchizaki, H. Nishimura, T. Hase, and H. Saitoh. Pressure-induced structural change in liquid GeI₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 30, pp. 045401, 2018.
- [23] K. Fuchizaki, and Y. Asano. Melting Behavior of a Model Molecular Crystalline GeI₄. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 84, pp. 064601, 2015.
- [24] K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa, and M. Onoda. Structural phase transitions in iodine under high pressure. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Vol. 219, pp. 749, 2004.
- [25] K. Fuchizaki, H. Naruta, and T. Sakagami. A polymerization scenario of the

- liquid-liquid transition of GeI_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 31, pp. 225101, 2019.
- [26] E. G. Ponyatovsky. A thermodynamic approach to $T - -P$ phase diagrams of substances in liquid and amorphous states. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, pp. 6123, 2003.
- [27] T. Sakagami, K. Fuchizaki, and K. Ohara. A new approach for estimating the density of liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 28, pp. 395101, 2016.
- [28] S.-T. Lin, M. Blanco, and W. A. Goddard. The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 119, No. 22, pp. 11792, 2003.
- [29] 箕村茂. 実験物理学講座 18 超高压, p. 3, 共立出版, 東京, Japan, 1988.
- [30] 本河光博, 藤井保彦. 丸善実験物理学講座 12 実験環境技術, pp. 174-185, 丸善, 東京, Japan, 2000.
- [31] Y. Wang, W. B. Durham, I. C. Getting, and D. J. Weidner. The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, pp. 3002, 2003.
- [32] K. Fuchizaki, T. Wada, H. Naruta, A. Suzuki, and K. Irino. A unique multi-anvil 6-6 assembly for a cubic-type multianvil apparatus. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 92, pp. 025117, 2021.
- [33] D. L. Decker. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics*. *The Journal of Applied Physics*, Vol. 42, pp. 3239, 1971.
- [34] C. Ji, V. I. Levitas, H. Zhu, J. Chaudhuri, A. Marathe, and Y. Ma. Shear-induced phase transition of nanocrystalline hexagonal boron nitride to wurtzitic structure

at room temperature and lower pressure. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES*, Vol. 109, pp. 19108, 2012.

- [35] 大内智博. 未公表データ.
- [36] T. Yagi and S. Akimoto. Pressure fixed points between 100 and 200 kbar based on the compression of NaCl. *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, pp. 3350, 1976.
- [37] J.-P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids with Applications to Soft Matter*, 4th ed. Academic Press, USA, 2013.
- [38] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. I. bulk properties. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 10, pp. 5095, 1983.
- [39] Y. Asano and K. Fuchizaki. Phase diagram of the modified Lennard-Jones system. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, pp. 174502, 2012
- [40] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 54, No. 12, pp. 5237, 1971.
- [41] R. T. Jacobsen and R. B. Stewart. Thermodynamic properties of nitrogen including liquid and vapor phases from 63 K to 2000 K with pressures to 10,000 bar. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 2, No. 4, pp. 757, 1973.
- [42] Y. Asano and K. Fuchizaki. Modified-Benedict-Webb Rubin Equation of State for the Modified Lennard-Jones Fluid. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 83, No. 3, pp. 034601, 2014.
- [43] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, Vol.78, pp 591, 1993.
- [44] R. J. Speedy, F. X. Prielmeier, T. Vardag, E. W. Lang, and H. D. Lüdemann.

Diffusion in simple fluids. *Molecular Physics*, Vol. 66, No. 3, pp. 577-590, 1989.

謝辞

本研究の遂行および博士論文の執筆に関して、愛媛大学大学院理工学研究科の瀧崎員弘教授から学部3年から博士後期課程3年までの7年間で多くの指導を賜りました。研究遂行に必要な超硬アンビルやパーツ材料の備え、数値計算を行なう環境を整えて頂いた事で、本論文の執筆に至ることができました。ここで謹んで御礼申し上げます。愛媛大学理工学研究科の大内智博准教授からは、15 GPa 発生可能な高圧セルのデザインからパーツの作製方法まで多くの指導を頂きました。本研究を遂行するにあたり非常に大きな助けとなりました。ここに深く御礼申し上げます。愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの新名亨ラボマネージャーには、高圧発生装置 MADONNA-II の利用や実験パーツの作製について協力していただきました。ここに感謝の意を表します。東北大学大学院理工学研究科の鈴木昭夫准教授には、放射光施設での実験に関する指導や実験についての助言を頂きました。この場で感謝いたします。

愛媛大学大学院物性理論研究室の西岡拓也氏、同研究室卒業生の渡邊佳氏、中村克巳氏からは非常に大きな活力をいただきました。研究に関する活発な議論ができたおかげで、本論文を執筆することができました。深く御礼申し上げます。最後に、筆者の研究活動を影から支えてくださった家族に感謝の意を表します。

本研究の実験には、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの DIA 型超高圧発生装置 MADONNA-II, ならびに高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリーのビームライン NE5C を使用させていただきました。