

ブリルアン散乱による高圧力下の単純分子固体の弾性的性質の研究[†]

清水 宏 晏* 久 米 徹 二** 佐々木 重 雄**

High-Pressure Elastic Properties of Simple Molecular Solids
Studied by Brillouin Scattering

by

Hiroyasu SHIMIZU*, Tetsuji KUME** and Shigeo SASAKI**

High-pressure Brillouin scattering studies are described by presenting a total system for determinations of direction-dependent acoustic velocities, refractive index, adiabatic elastic constants, adiabatic bulk modulus, and elastic anisotropy in a simple molecular solid grown in a diamond-anvil cell. The detailed method is presented for an orientationally disordered phase III ($1.0 \leq P \leq 3.5$ GPa) of a molecular solid NH_3 at 300K. This phase III shows either the molecular rotation or the hydrogen bond. Typical values of three elastic constants are $C_{11} = 21.1$, $C_{12} = 17.1$, and $C_{44} = 8.1$ GPa at $P = 2.56$ GPa. The elastic anisotropy, $A = 4.05$ at 2.56 GPa, is almost constant against pressure for fcc crystalline NH_3 . These properties are compared with those of solids CH_4 , Kr, H_2S , HCl, and CO_2 , by concerning with the effects of the molecular rotation and the hydrogen bond under compression.

Key words: Brillouin scattering, Elastic property, Molecular solid, High pressure, Elastic constant, Acoustic velocity

1 緒 言

材料物性研究における圧力効果は、温度変化と同様に重要な実験方法である。圧力発生装置は、大型のプレスから超小型のダイヤモンドを用いたものまで種々工夫されている。最近、比較的容易に 50 GPa (= 50 万気圧) の超高圧力が発生でき、手の平にのる超小型のダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) が各種の高圧物性測定実験に普及して来た。DAC の詳細については後に述べるが、その基本的原理は、2 つのダイヤモンドを対向させ、その間に穴をあけたガスケットをはさんで上下から力を加えて、ダイヤモンド加圧面 (キュレット) の微小面積の利点を生かして超高圧力を発生するものである。したがって、ガスケットにあけた直径 0.2~0.3 mm の小さな孔が測定試料室になり、微小なサンプルにしか適用できないという弱点もある。

この DAC による超高圧力発生下で微細なレーザ光をプローブとした光散乱実験は¹⁾、極限材料物性研究の手法として最適である：ラマン散乱；分子や格子の振動状態がわかる、ブリルアン散乱；音速や弾性定数、そして屈折率がわかる。

この報告では、単純な分子性固体 (H_2O のような氷で代表される) を対象とし、その研究の特徴や意義、そしていかに DAC を用いた超高圧力下の材料光物性実験が行われるかを、特にレーザ・ブリルアン散乱では分子性固体の弾性的性質が決定されるプロセスを NH_3 固体

III 相 ($1.0 \leq P \leq 3.5$ GPa) について詳しく言及し、単純分子性固体それぞれの特性を圧縮下の分子の回転と水素結合の存在を考慮して考察する。

2 高圧力下の単純分子固体

単純分子性物質として、まず硫化水素 (H_2S) をとり上げ、高圧力下でのふるまいについて説明する。Fig. 1 は H_2S の圧力-温度相図を示し、^{2)~4)} 圧力と温度の変化に対して H_2S のとりうる安定な状態、すなわち液体と固体の各相 (I~VII 相) を表わしてある。 H_2S は H_2O と類似の分子であるが固体の状態では、氷 (H_2O) の示すよく知られた 10 相を超える豊富な圧力-温度相図^{1), 5)} とは全く異なるものである。^{2), 4)}

H_2S は常圧下で温度を下げていくと約 188 K で液体→固体 I 相へ転移する。また、常温下で圧力を印加していくと約 0.47 GPa で同様に液体→固体 I 相の転移を示す。この固体 I 相は約 8 GPa まで安定であり、Table I と Fig. 2 (a) に示すように、水素結合 ($\text{S} \cdots \text{H-S}$) と H_2S 分子の回転 (プラスチック相) を同時に共有する。⁶⁾

Table I でタイプ (1) と称するこの分類に属するものとして、 H_2S 以外にアンモニア (NH_3) の固体 III 相と塩化水素 (HCl) の固体 I 相を挙げてある。氷 (H_2O) は水素結合を有するが分子回転は示さない (タイプ (2))。メタン (CH_4) の固体 I 相は、Fig. 2 (b) に見られるように、 CH_4 分子が面心立方 (fcc) 格子点上に存在し水素結合はしていないが、各分子は自由に回転している (タ

[†] 原稿受理 平成 9 年 12 月 1 日 Received Dec. 1, 1997

* 正 会 員 岐阜大学工学部電気電子工学科 〒501-1193 岐阜市柳戸, Dept. of Electronics, Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-1193
科学技術振興事業団 (CREST) 〒332-0012 川口市本町, CREST, Japan Sci. and Tech. Corp., Honmachi, Kawaguchi, 332-0012

** 岐阜大学工学部電気電子工学科 〒501-1193 岐阜市柳戸, Dept. of Electronics, Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-1193
科学技術振興事業団 (CREST) 〒332-0012 川口市本町, CREST, Japan Sci. and Tech. Corp., Honmachi, Kawaguchi, 332-0012

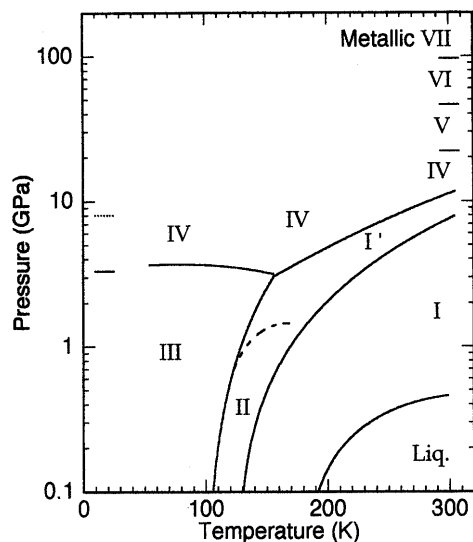


Fig. 1. Pressure-temperature phase diagram of H_2S , pressure in log scale vs. temperature. These phase boundaries were determined by Raman scattering^{2), 6)} and FT-IR^{3), 4)} measurements.

Table I. Classification of pressure-induced simple molecular-solids by hydrogen bond and molecular rotation.

Simple molecular solids	Hydrogen bond	Molecular rotation	Type
H_2S , NH_3 , HCl	○	○	(1)
H_2O	○	×	(2)
CH_4	×	○	(3)
Kr	×	×	(4)
CO_2	×	×	(4)

イブ (3)). クリプトン (Kr) は不活性ガスとして知られ、その固体相は Fig. 2 (c) に示すように、fcc 構造である。Kr は水素結合も分子回転も示さないで (タイプ (4)), CH_4 の閉殻的電子配置を考えると、 CH_4 の分子回転を除けば Kr と CH_4 は同類である。⁷⁾ 最後に、一般的分子固体の代表として (水素結合も分子回転もなし) CO_2 を挙げてある。

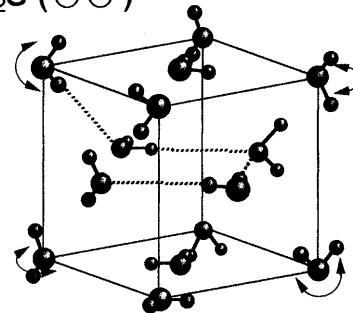
以上のように、常温常圧下で気体や液体である単純分子性物質は、圧力誘起の固体相において様々な性質を示すが、ここでは上述のように 4 つのタイプに分けて、ブリルアン散乱による弾性的性質の考察を行う。そして、これらに特有であり、かつ一般的にも重要な意味を持つ水素結合と分子回転の特性にも言及する。

3 実験方法

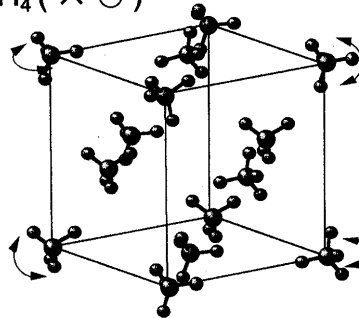
3・1 高圧力発生と単結晶成長

上述したように、Fig. 3 に示す DAC の原理により、ガスケットの直径 0.2~0.3mm の小さな孔 (Fig. 3 に顕微鏡下の眺めが示してある) に封入した試料に容易に高圧力を印加することが出来る。この試料の挿・封入は、 H_2O のような液体の場合は注射器で、また H_2S のよう

(a) H_2S (○○)



(b) CH_4 (×○)



(c) Kr (××)

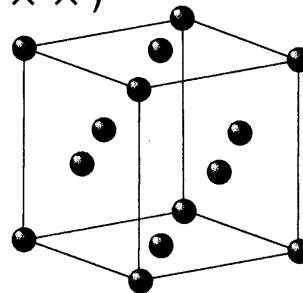


Fig. 2. Crystal structures of (a) H_2S (phase I), (b) CH_4 (phase I) and (c) Kr. The meanings of (oo), (×o)

に気体の場合は、DAC 自体を冷却して H_2S を吹き付け、固体の状態ですAMPLINGを行う。⁸⁾ 圧力を増減することにより、それぞれ液体→固体、固体→液体の相転移が室温において顕微鏡下で容易に観測できる。

Fig. 3 に見られるように、液体と種結晶となる小さな固体 (単結晶) の共存状態から圧力を増加させることによりサンプルセル内いっばいに単結晶を成長させることができる。圧力を非常にゆっくり変化させると、まれに結晶面が見えて結晶軸方位を推定することができるが、ほとんどの場合は Fig. 3 に見られるように円状になり、結晶軸方位は顕微鏡観察では判定できない。また、同じ DAC を用いて単結晶成長を何度か行う場合、その成長の度に結晶軸方位は異なる。したがって、後述する結晶軸方位に強く依存するブリルアン散乱の測定には、我々が最近開発した分子固体の軸方向と音速のその場同時決定が重要となる。⁹⁾

発生した高圧力の大きさの評価は、Fig. 3 に見られるセル内に試料と共に封入したルビーの薄片を用いたルビー蛍光法¹⁰⁾ により行った。

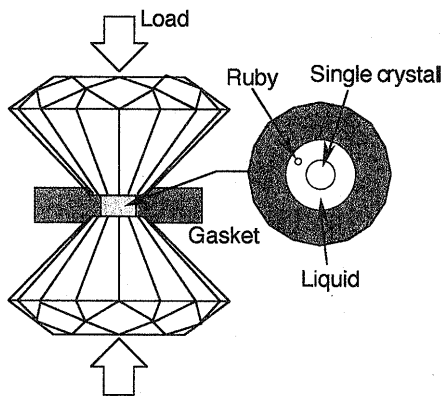


Fig. 3. Principle and structure of a diamond anvil cell (DAC), and a view of sample chamber under microscope. A single crystal can be grown from a seed crystal which coexists with the liquid.

3・2 ブリルアン散乱

高圧力下のブリルアン散乱は、Fig. 4 に示すように DAC 中の試料にレーザ光を入射し、熱的に励起された音響フォノンの関与する散乱光を、Fig. 5 のファブリー・ペロー干渉分光計によりブリルアン周波数シフトとして検出することにより音速の決定を可能にする。Fig. 4 (a) のように、DAC の負荷軸に対して対称的な 60° ($\theta_0 = 30^\circ$) および 90° ($\theta_0 = 45^\circ$) 散乱配置で測定されるブリルアン周波数シフト ($\Delta\nu$) より、それぞれ次式を用いて音速が計算される；¹¹⁾

$$\nu_{60^\circ} = \lambda_0 \cdot \Delta\nu_{60^\circ}, \quad (1)$$

$$\nu_{90^\circ} = \lambda_0 \cdot \Delta\nu_{90^\circ} / \sqrt{2}, \quad (2)$$

ここで、 λ_0 は入射レーザ光の波長であり、これらの式はサンプルの屈折率に依存しない。また、測定している音響フォノンの伝搬方向を表わす波数ベクトル q はダイヤモンドのキュレット面に平行である。さらに、Fig. 4 (b) に見られる 180° 散乱配置では、 q ベクトルはキュレット面に垂直であり、音速はサンプルの屈折率 (n) を含んで次式のように表わされる；¹¹⁾

$$\nu_{180^\circ} = \lambda_0 \cdot \Delta\nu_{180^\circ} / (2n), \quad (3)$$

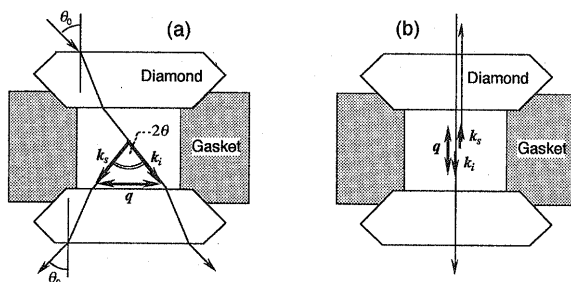


Fig. 4. Brillouin-scattering geometries of (a) symmetric 60° or 90° scattering with respect to a load axis of DAC and (b) 180° scattering. The wave vectors (q) of probed acoustic phonons are parallel and perpendicular to diamond culet faces, respectively.

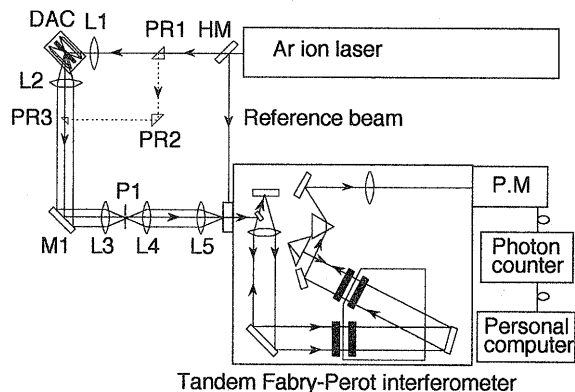


Fig. 5. Experimental set up for Brillouin scattering under high pressure with DAC. PR1, PR2 and PR3 are used for 180° scattering measurements.

例えば、 90° と 180° 散乱配置を併用することにより、等方性物質（液体）に対しては、式 (2) と式 (3) より n が決定できる。

4 実験結果と考察

4・1 実験結果の解析方法

Every¹²⁾ は、最も単純な立方晶系に対するブリルアン方程式から、任意の方向の音速 (v_j) と弾性定数 (C_{11} , C_{12} , C_{44}) の関係を導出している。密度 (ρ) と v_j^2 の積、 ρv_j^2 は次式のように 6 つのパラメータの関数として表わされる：

$$\rho v_j^2 = f_j(C_{11}, C_{12}, C_{44}, q_x, q_y, q_z) \quad (4)$$

ここで j ($= 0, 1, 2$) はそれぞれ LA (縦音響), TA_1 (遅い横音響), TA_2 (速い横音響) モードを表わし、 q_x , q_y , q_z は結晶軸 x , y , z に関する音響フォノンの方向余弦である。これらを我々の DAC 高圧実験のシステムに適用するため、オイラー角 (θ , ϕ , χ) により実験室での座標系 (X , Y , Z) と成長した分子結晶の座標系 (x , y , z) を関係づけ、音速 v_j を次のように 6 つのパラメータとして表わすことができる：

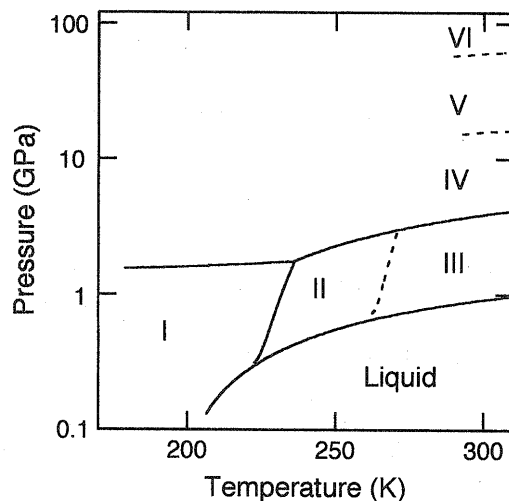


Fig. 6. Pressure-temperature phase diagram of NH₃. Phase III is an orientationally disordered fcc.¹³⁾

$$v_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \phi, \chi). \quad (5)$$

3つのオイラー角と3つの弾性定数をそれぞれの圧力下で決定するために、角度 ϕ_i の関数としての音速の計算値 $g_j(\phi_i)$ と実験で得られた v_{ji} との最小2乗法によるコンピュータ・フィッティングを行う：

$$J = \sum_{ij} [g_j(\phi_i) - v_{ji}]^2 \quad (j=0,1,2). \quad (6)$$

Fig. 4 (a) に見られる負荷軸を中心にDACを回転させることにより測定された3つの各モード ($j=0,1,2$) の音速の依存性に、理論計算値 $g_j(\phi_i)$ がフィットするまで、残りの5つのパラメータを系統的に変化させ、 J の最小値を探す。結果として、オイラー角 (θ, ϕ, χ)、すなわち単結晶の方位と任意の方向の音速が各圧力下で同時に決定できる。⁹⁾

4・2 分子固体アンモニア (NH₃)

固体アンモニアは水素結合をもつ分子性物質であり、その高圧力下における物性は分子科学や惑星科学の分野で注目されている。Fig. 6の圧力-温度相図¹³⁾からわかるように、室温では約1GPaの圧力印加で固体Ⅲ相が現れる。この相は面心立方 (fcc) 格子を形成し、それぞれの格子点に存在するNH₃分子が自由に回転する、いわゆるプラスチック相である。また、Table Iに見られるように固体NH₃のⅢ相はタイプ(1)に属し、水素結合と分子の回転が共存する。すなわち、瞬時に水素結合が形成され、そして水素結合が切れて分子回転をするというプロセスが繰り返される。

このNH₃固体Ⅲ相 ($1.0 \leq P \leq 3.5$ GPa) において、DACを用いた高圧ブリルアン散乱測定を行い、その弾性的性質 (音速、弾性定数) の決定方法を説明する。^{14), 15)} Fig. 7は60°散乱配置での固体NH₃の典型的なブリルアンスペクトルを示す ($P=2.56$ GPa)。1本のLAモードと2本のTA₁とTA₂モードがきれいに観測されている。ブリルアン周波数シフトは、スペクトルの中心にあるレイリー線からの各ピークのシフトで評価され、それらの値は周波数でGHzのオーダーである。

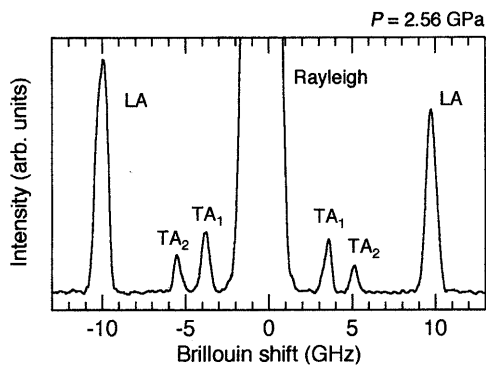


Fig. 7. Brillouin spectrum of solid NH₃ at $P=2.56$ GPa. LA (longitudinal mode), TA₁ (slow transverse mode) and TA₂ (fast transverse mode) are clearly observed.

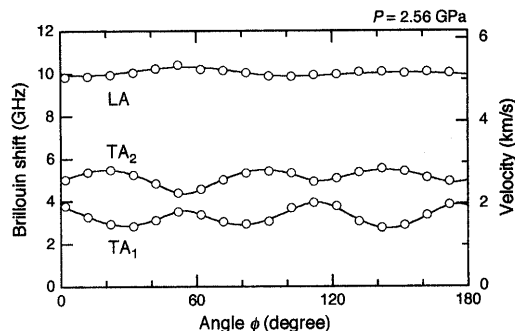


Fig. 8. Brillouin-shifts and sound velocities of LA, TA₁ and TA₂ modes as a function of angle ϕ at $P=2.56$ GPa in phase III of NH₃. Open circles show the experimental data and the solid lines represent theoretical best-fit curves.

測定したブリルアン周波数シフト (Δv_{60°) の角度 ϕ 依存性を Fig. 8の白丸で示す。Fig. 4 (a) のDACの負荷軸を中心に、約10°の間隔でオイラー角 ϕ を変化させてある。また、式(1)より音速が Fig. 8の右側縦軸のように計算できる。得られた音速の実験値にフィットするように、式(5)の C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ , θ , χ の5つをパラメータにして、式(6)の中の計算値 $g_j(\phi_i)$ を求める。すなわち、式(6)の J の最小値を系統的に探すことにより、Fig. 8の実線のようにたいへん良い一致が得られる。

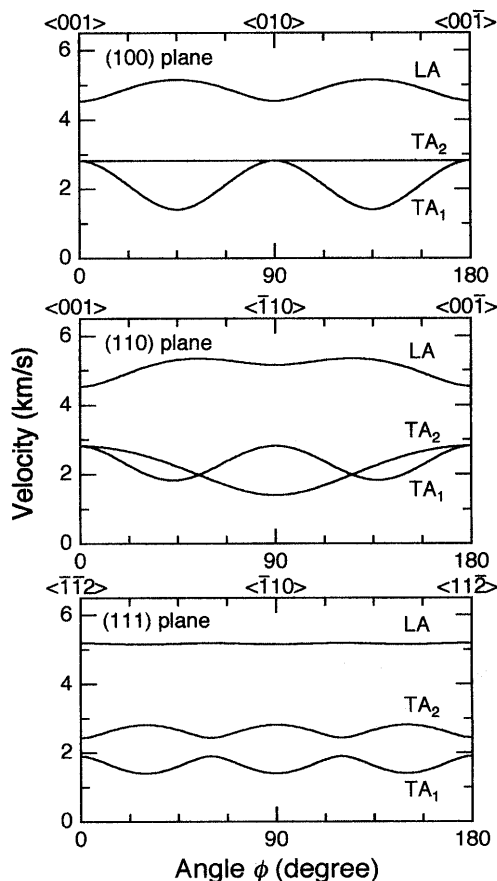


Fig. 9. Velocity mapping in typical planes for solid NH₃ at $P=2.56$ GPa and 300 K.

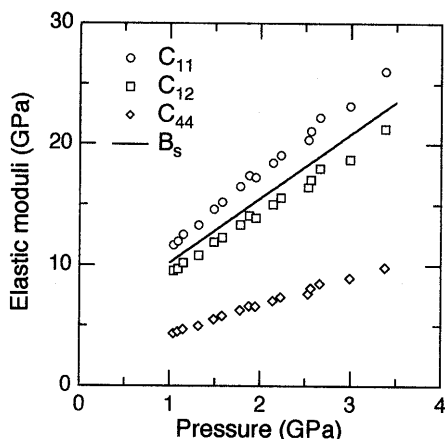


Fig. 10. Pressure dependence of elastic constants, C_{11} , C_{12} and C_{44} , and the adiabatic bulk modulus B_S $[=(C_{11} + 2C_{12})/3]$ for the solid NH_3 at 300K.

この時の 5 つのパラメータの値は次のようである；
 $C_{11}/\rho = 20.6$, $C_{12}/\rho = 16.7$, $C_{44}/\rho = 7.9 \text{ km}^2/\text{s}^2$, そして
 $\theta = 58.9^\circ$, $\chi = 54.8^\circ$. まず, オイラー角が決まったことにより, 立方晶 NH_3 の DAC 中の結晶軸方向が同定され, 音速 $v = (C_{ij}/\rho)^{1/2}$ とのその場同時決定をしたことになる.^{14), 15)}

いったん 6 つのパラメータが決まると, 音速は全ての方向に対して計算が可能となる.⁹⁾ Fig. 9 は $P = 2.56 \text{ GPa}$ での LA, TA_1 , TA_2 モードの音速の (100), (110), (111) 面内での角度依存性を示す. すなわち, NH_3 固体Ⅲ相での音速マッピングが得られたことになる. 各モードについて予期される典型的な音速の方位依存性のパターンが見られる.

上で得られた各圧力下の C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ と X 線回折により決定された ρ の圧力依存性¹⁶⁾ より, 3 つの弾性定数と断熱体積弾性率 $B_S = (C_{11} + 2C_{12})/3$ の値が Fig. 10 のように圧力の関数として求められる. それぞれの値は, 圧力の増加に対して, ほぼ直線的に増大する. 1988 年にパリ大学の Gauthier らは,¹⁶⁾ 我々と同様にブリルアン散乱により, NH_3 固体Ⅲ相の弾性定数を決定している. $P = 3 \text{ GPa}$ での彼らの値 $C_{11} = 23.0$, $C_{12} = 14.7$, $C_{44} = 10.9 \text{ GPa}$ に対して, 我々の値は $C_{11} = 23.2$, $C_{12} = 18.8$, $C_{44} = 8.9 \text{ GPa}$ であり, C_{12} と C_{44} については大きな相違が認められる. Gauthier らは, DAC 中の NH_3 単結晶の軸方位を同定することなしに, ランダムな方位の固体Ⅲ相の LA モードのみの音速を測定することにより, 3 つの弾性定数を推定・決定している.¹⁶⁾ 我々の結晶軸方位と音速をその場で同時に決定する新しい手法⁹⁾ が, 分子結晶の弾性的性質に関するより精度の高い情報を与えることは言うまでもないが, 最近我々が報告した⁷⁾ 不活性ガス Kr の圧力誘起固体相における弾性定数決定の状況とたいへん類似している; 1989 年に, 同じくパリ大学のグループが,¹⁷⁾ 固体 Kr の 3 つの弾性定数を上述の固体

NH_3 と同様の方法で決定しており, 彼らの値には大きな誤差が伴っていることが既に判明している.⁷⁾

4・3 弾性的異方性

fcc 構造をもつプラスチック (分子が回転する) 相において, 我々は弾性的異常を観測することがある. それは Fig. 11 に見られるように, $\langle 110 \rangle$ 方向に伝搬する 2 つの TA モードに対して, TA_1 モードの音速が TA_2 モードより非常に遅くなる (TA_1 モードがダンピングする) 現象である. この異常を表現するのに通常次のように定義される弾性的異方性 (A) が用いられる;

$$A = \left[\frac{v_{\text{TA}_2}}{v_{\text{TA}_1}} \right]^2 = \left[\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right]. \quad (7)$$

この A の値は, Fig. 9 の $\langle 110 \rangle$ 方向に対応する角度位置での TA_2 と TA_1 の音速の比の 2 乗に当り, 一般の分子性固体では, Fig. 12 の CO_2 のように約 2 の値を示す. 分子の回転を伴う典型的なプラスチック結晶である CH_4 は,¹⁸⁾ Fig. 12 に見られるように大きな A の値を示し圧力に対して増大する. この大きな弾性的異方性は分子の回転と並進運動のカップリング, すなわち分子の回転と $\langle 110 \rangle$ 方向に伝搬する TA_1 フォノンとの相互作用によることが理論的にも説明され,¹⁹⁾ Fig. 11 のように fcc 構造を示すプラスチック結晶に共通の特性である.

NH_3 固体Ⅲ相における A の圧力依存性を Fig. 12 に示す. Fig. 10 に見られるように, C_{12} が C_{11} に近いことから A は 4 前後の大きな値を示すが, ほとんど圧力に依存しない. このふるまいは, Table I のタイプ (3) に属する水素結合のない CH_4 の圧力依存性, すなわち, Fig. 12 に

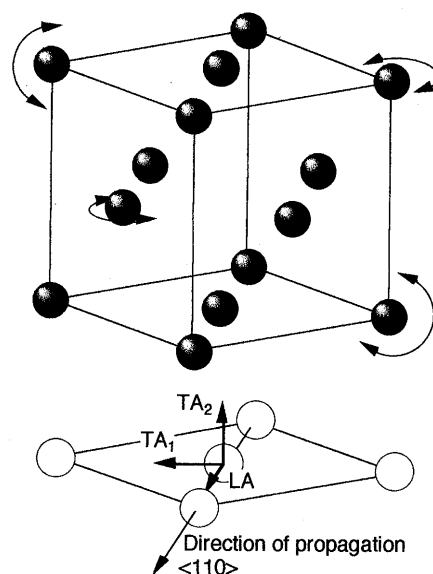


Fig. 11. Structure of fcc plastic phase and directions of propagation and polarization of the phonon concerned with elastic anisotropy. The velocities (v_{TA_1} and v_{TA_2}) of two TA modes propagating to $\langle 110 \rangle$ direction determine the elastic anisotropy $A = (v_{\text{TA}_2}/v_{\text{TA}_1})^2$.

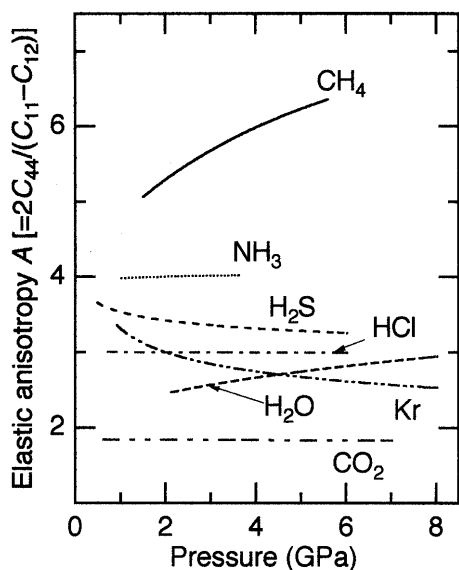


Fig. 12. Pressure dependence of elastic anisotropy [$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$] for pressure-induced crystalline CH_4 , NH_3 , H_2S , HCl , H_2O , Kr and CO_2 at room temperature.

示すように圧力の増加による A の増大 (圧縮による回転-並進運動のカップリングの増大) とは異なる。換言すれば, Fig. 13 のイメージのように, 圧縮による分子間距離の減少により水素結合の強さが増し, その結果として分子の回転が抑制される。Fig. 12 中の Kr は fcc 構造を示す不活性ガス固体であり, 分子回転も水素結合もないタイプ (4) に属し, CH_4 から分子回転を除いた状態と同類である。この Kr の A は圧力とともに減少する。⁷⁾ したがって, Table I のタイプ (1) に属する (分子回転と水素結合の共存) 分子結晶の A の圧力依存性は, 圧縮による回転-並進運動の相互作用の増大と水素結合の強化による分子回転の抑制 (減少) とのバランスで理解される。 NH_3 固体Ⅲ相では前者と後者がちょうどバランスして A が一定値を示し, H_2S 固体Ⅰ相では後者が支配的であるため A が圧力に対して減少する。さらに, HCl 固体Ⅰ相では, Fig. 12 に見られるように NH_3 や H_2S に較べて, 小さい値を示すことが最近の我々の実験により判明した。

Table I のタイプ (1) に属する NH_3 , H_2S , HCl 分子性固体は, それぞれ 3 次元, 2 次元, 1 次元的水素結合を示す。これらの $\text{H}-\text{N}\cdots\text{H}$, $\text{H}-\text{S}\cdots\text{H}$, $\text{H}-\text{Cl}\cdots\text{H}$ で表わされる分子内結合と水素結合の強さの状態を知るパラメータとして, $\text{H}-\text{N}$, $\text{H}-\text{S}$, $\text{H}-\text{Cl}$ の分子内対称伸縮振動 ν_1 の圧力依存性を挙げるができる: NH_3 ; $d\nu_1/dP = -6.1\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, H_2S ; $d\nu_1/dP = -10.1\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, HCl ; $d\nu_1/dP = -29\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。これらの負の値の大きさは, 加圧によるそれぞれの水素結合の強化の度合いを表わしている。したがって, HCl , H_2S , NH_3 の順に圧縮により水素結合が強化されやすく, 結果として

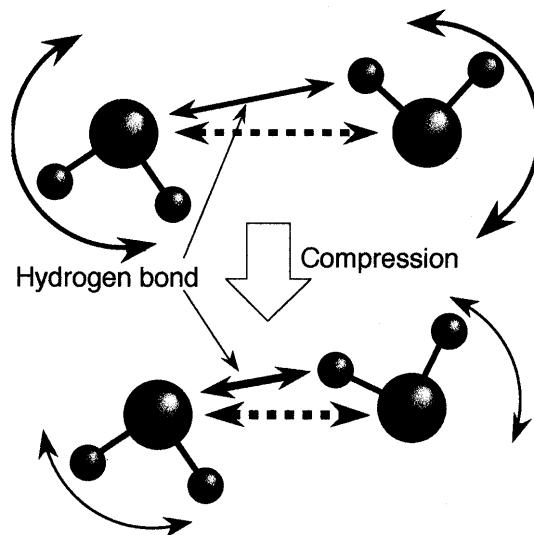


Fig. 13. Image of the suppression of molecular rotation due to hydrogen bond under compression.

回転-並進運動の相互作用による A の高揚が Fig. 12 のように NH_3 , H_2S , HCl の順に実現していることが推測される。

Fig. 12 に見られる H_2O は bcc 系に属する固体Ⅵ相である。分子回転がないため, 初めから A の値は小さく, 圧力の増加に対して増大している。²⁰⁾ これは圧縮により分子間の水素結合がよりいっそう強くなることの結果としての弾性的異方性の増加であろう。また, Fig. 12 の高圧力領域で H_2O , HCl , H_2S の A の値が互いに徐々に近づいてくる様子は, 分子回転が衰え水素結合が主たる要因になりつつある事を反映している。

5 結 言

単純分子固体の高圧物性は, 単に物性物理学の分野のみでなく, 広く地球物理や惑星科学の領域にわたり興味を持たれている。そのことは, ここで扱った NH_3 , H_2S , H_2O , CH_4 等の単純分子が宇宙に存在する重要な物質であることから推察される。

これらの物質の高圧力下の弾性的性質を測定するための実験手段として, ダイヤモンド高圧セルの原理, その中で成長させる分子単結晶, そしてブリルアン散乱測定のためのファブリー・ペロー干渉分光計を含んだシステムについて詳述した。さらに, 我々が最近開発した実験結果の解析方法を述べ, いかにして分子単結晶の軸方位と弾性的性質 (音速, 弾性定数) が同時にその場で決定できるかを示した。

この報告での実験的研究の対象分子として, 最新の NH_3 固体Ⅲ相 (水素結合と分子回転が共存) を取り上げ, 全方向での音速, 3 つの弾性定数, 断熱体積弾性率, そして弾性的異方性の圧力依存性決定を詳述した。これらの結果を, 単純分子固体の 4 つのグループへの分類という観点 (水素結合, 分子回転の有無に視点を合わ

せ) から, 我々がこれまで研究して来た H_2S , HCl , H_2O , CH_4 , Kr 等の単純分子性固体の結果と比較・検討し, 単純分子固体における水素結合と分子回転がそれらの弾性的性質に及ぼす要因と効果について言及した。

参 考 文 献

- 1) 清水宏晏, 佐々木重雄, 日本物理学会誌, **52**, 111 (1997).
- 2) H. Shimizu, H. Yamaguchi, S. Sasaki, A. Honda, S. Endo and M. Kobayashi, Phys. Rev., B **51**, 9391 (1995).
- 3) H. Shimizu, T. Ushida, S. Sasaki, M. Sakashita, H. Yamawaki and K. Aoki, Phys. Rev., B **55**, 5538 (1997).
- 4) M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki and H. Shimizu, Phys. Rev. Lett., **79**, 1082 (1997).
- 5) K. Aoki, H. Yamawaki and M. Sakashita, Phys. Rev. Lett., **76**, 784 (1996).
- 6) H. Shimizu, Y. Nakamichi and S. Sasaki, J. Chem. Phys., **95**, 2036 (1991).
- 7) H. Shimizu, N. Saitoh and S. Sasaki, Phys. Rev., B **57**, 230 (1998).
- 8) H. Shimizu, "High Pressure Research on Solids", edited by M. Senoo *et al.*, p.1 (1995) Elseviers.
- 9) H. Shimizu and S. Sasaki, Science, **257**, 514 (1992).
- 10) F. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, Rev. Sci. Instrum., **44**, 1 (1973).
- 11) H. Shimizu, E.M. Brody, H. K. Mao and P. M. Bell, Phys. Rev. Lett., **47**, 128 (1981).
- 12) A. G. Every, Phys. Rev. Lett., **42**, 1065 (1979).
- 13) M. Gauthier, P. Pruzan, J. C. Cervin and J. M. Besson, Phys. Rev., B **37**, 2102 (1988).
- 14) M. Daimon, T. Kume, S. Sasaki and H. Shimizu, The Review of High Pressure Sci. and Tech., **7**, 799 (1998).
- 15) T. Kume, M. Daimon, S. Sasaki and H. Shimizu, Phys. Rev., B **57**, 13347 (1998).
- 16) M. Gauthier, Ph. Pruzan, J. C. Cervin and A. Polian, Solid State Commun., **68**, 149 (1988).
- 17) A. Polian, J. M. Besson, M. Grimsditch and W. A. Grosshans, Phys. Rev., B **39**, 1332 (1989).
- 18) H. Shimizu, N. Nakashima and S. Sasaki, Phys. Rev., B **53**, 111 (1996).
- 19) S. Wonneberger and A. Hüler, Z. Phys., B **66**, 191 (1987).
- 20) H. Shimizu, M. Ohnishi, S. Sasaki and Y. Ishibashi, Phys. Rev. Lett., **74**, 2820 (1995).