

物質工学工業技術研究所 首席研究官

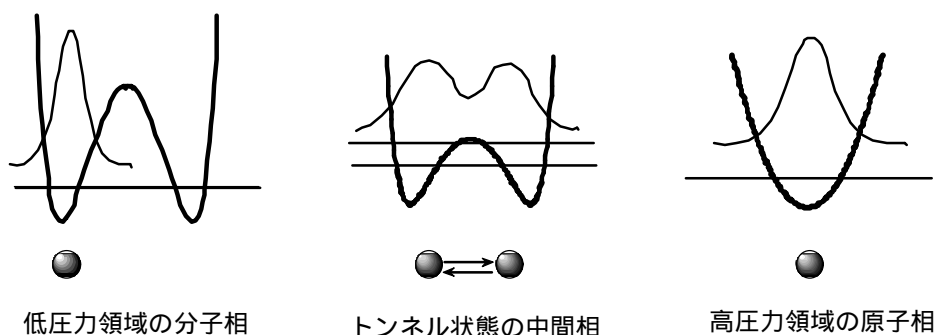
青木 勝敏

「超高圧下における水素結合の量子力学現象の創出と発現」

1. 研究実施の概要

水素結合は物質の構造と性質を決定している最も重要な化学結合である。ダイヤモンド構造を形成する小さな水分子から二重らせん構造で有名な DNA のような巨大分子まで水素結合が主要な役割を果たしている物質は無数に存在する。また、 KHPO_4 の反強誘電性 - 常誘電性転移で知られているように固体の巨視的性質の発現にも水素結合は主要な役割を果たしている。水素結合は分子間力でありながら指向性の強い結合であり、そのことが特異な構造や物性を発現する要因にもなっている。

柔軟性は指向性とともに入素結合を特徴づける性質である。水素結合距離 ($\text{X-H}\cdots\text{Y}$ の XY 原子間距離) は $0.22 \sim 0.32 \text{ nm}$ の広い分布をとることが知られている。結合距離の広い分布は結合の強さの分布を意味し、さらに結合を形成している水素原子 H (もしくは陽子 H^+) の運動も多様な状態をとることを意味する。水素結合軸に沿ってプロトンの安定点は二カ所 ($\text{X-H}\cdots\text{Y}$ と $\text{X}\cdots\text{H-Y}$) あることからポテンシャルエネルギーは二極小型で描かれる。極小間のプロトン移動は通常は熱励起によって引き起こされるが、十分小さい結合距離においてはトンネル運動によるプロトン移動が可能になる。

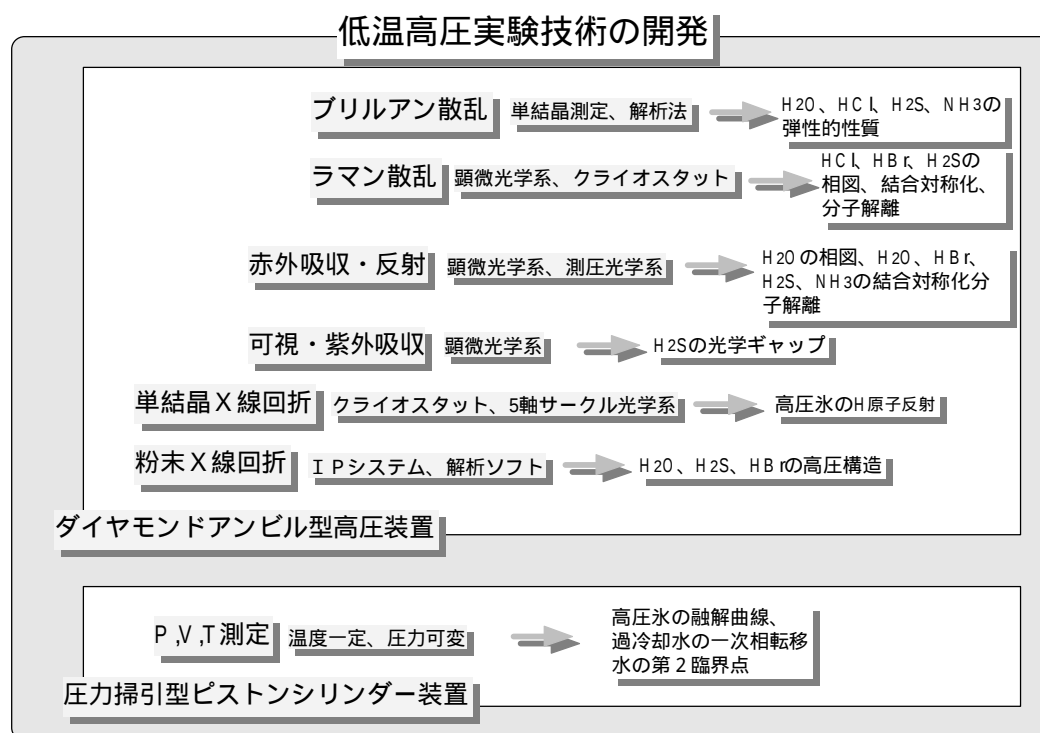


水素結合ポテンシャルの圧力変形モデル。加圧によって二極小から単一極小ポテンシャルに連続的に変わる。

加圧によって水素結合距離を制御し、その結果発現する相転移、化学反応の機構を解明することは水素結合の理解を深めることにつながる。先にも述べたように水素結合は、指向性、柔軟性、プロトン移動で特徴づけられ、特にプロトン移動は結合距離によって古典的な熱励起移動から量子論的なトンネル移動へと変わりうる。加圧による水素結合距離の連続的な変化と、それに伴う構造と現象の研究は水素結合理解する上で非常に効果的である。水素結合距離 $\sim 0.22 \text{ nm}$ ではポテンシャルは単一極小型になりプロトンは水素結合軸上の中点に位置するようになると予測され (X-H-Y)、従ってプロトン移動はもはや起こらなくなる。このプロトン中央化 (水素結合対称化) を実現するためには氷では数 10 万から 100 万気圧の超高压が必要であるとの理論予測が数 10 年前からなされてきた。

100 万気圧の超高压実験の対象に選んだ分子は水分子系 (H_2O 、 H_2S とその同位体)、ハロゲン化水素系 (HCl 、 HBr とその同位体)、その他アンモニア (NH_3)、カルボン酸 (HCOOH 、 CH_3COOH) などである。これらは分子構造が単純であり、測定された各種分光スペクトルから水素結合状態、分子・結晶構造に関する考察がより正確に行える。また、計算機シミュレーションにより高压現象の発現機構を解明をする上でも、分子構造の単純さは有利に働く。中でも氷は各水分子が正四面体の頂点位置にある 4 個の水分子全てと水素結合を形成しており、100 %水素結合系とみなせることから、水素結合の本質の理解を目標とした本研究においても重点的に研究された。

水素結合系分子固体および液体の低温高压研究は未知の分野である。数 10 年来の課題であった「氷の水素結合対称化」と「水の液相 - 液相転移」を中心課題に設定しつつ、対象を他の水素結合分子に拡張して、新しい現象の探索実験から開始した。そのための、種々の低温高压下の状態・構造測定技術を開発したが、赤外吸収反射、単結晶ブリルアン散乱、単結晶 X 線回折測定などは、いずれも世界に先駆けて開発された技術である。



実験と平行して、あるいは実験に先行して高压状態の理論研究を実施するなど、実験グループと理論グループとの緊密な協力体制の下に本研究は推進された。分光学的測定によって得られる高压状態・構造の情報は限られており、計算機シミュレーションによって創出された高压状態は、相転移や化学反応の原子・分子レベルでの機構解明に非常に有効であった。

	H ₂ O / D ₂ O	H ₂ S / D ₂ S	HCl / DCl	HBr	NH ₃
秩序-無秩序相転移	2-70 GPa, 0-270 K	0-11 GPa, 100-300 K	0-15 GPa, 100-300 K	0-15 GPa, 100-300 K	
水素結合対称化	60-70 GPa, 0-300 K		53-56 GPa, 300 K	39 GPa, 300 K	
プロトン脱離反応		↑ 28 GPa, 300 K	↓ 対称化圧, 300 K	↓ 対称化圧, 300 K	
振動状態の結合	フェルミ共鳴 0<P<対称化圧 ファノ干渉 対称化<P<原子相		フェルミ共鳴 0<P<対称化圧 ファノ干渉? 対称化<P<原子相	フェルミ共鳴 0<P<対称化圧	フェルミ共鳴 0<P<対称化圧
弾性的異方性	1-10 GPa, 300 K	1-10 GPa, 300 K	1-10 GPa, 300 K		1-10 GPa, 300 K
液相二状態と臨界点	50 MPa, 230 K				
理論研究（第一原理MD）	水素結合対称化 振動スペクトル プロトントンネル 状態（Parrinello）	秩序-無秩序転移 低温高压構造 振動スペクトル 電子状態		秩序-無秩序転移 振動スペクトル プロトン脱離反応 電子状態	

実施した研究項目の概要一覧表

温度 - 圧力状態図

低温高压の未踏領域での相図の作成は本研究を進める上での基盤となることから、室温～10 K、0～100 GPaまでの温度圧力領域で対象分子の相図を決定した。氷（H₂O、D₂O）では分子相の高密度相、氷_Ⅱ、Ⅲと原子相の対称化相、氷X相の三相間の相境界が決定された。硫化水素（H₂S）は氷と同様低温高压下で複雑な相転移を示すことが見出され、分子配向の秩序・無秩序相、さらには結晶中で分子がらせん状に配列したポリマー相への転移を観測し、その相境界をP-T面上で決定した。ハロゲン化水素（HCl、HBr）においても分子配向の無秩序相→一部無秩序相→秩序相への逐次相転移の観測とその境界を決定した。さらに、H₂S、HCl、HBrではプロトンの脱離反応が観測され、反応機構が実験と理論研究から明らかにされた。

水素結合対称化転移

H₂O氷では約 60 GPaで対称化転移が観測された。転移圧力が小さな温度依存性と大きな同位体効果を示すことから、プロトントンネリングが転移機構を支配していることが明らかにされた。H₂Sでは結合対称化に至る前に分子間にS-S結合が形成（らせんポリマーの形成）され、加圧によるS-S結合の強化が分子解離反応を引き起こすことが見出された。ハロゲン化水素系（HCl、HBr）においても同様に水素結合対称化転移とその同位体効果が観測された。結合対称化によって結晶中でのプロトン移動が容易になり、分子解離反応が誘起されることが見出された。

水の液相 - 液相転移

、 、 相などの種々の氷微結晶を用いて、それぞれの氷結晶相の融解曲線を低温高圧領域で決定し、この曲線を用いて低温高圧下の水のギブス・エネルギーを推定した。その結果、150 K以下の低温領域で観測される非晶質 - 非晶質一次転移とより高温領域で起こると予測されている過冷却液体の液相 - 液相一次転移が連続的につながること、その臨界点が 230 K、50 MPa 付近に存在することが示された。仮説「水の 2 状態間の一次相転移とその臨界点の存在」を支持する初めての実験結果である。密度、粘性等の温度、圧力に対する連続変化が液体の特徴として従来広く理解されていたが、液相においても一次転移が存在することを示した実験として世界的に注目された成果である。

分子・格子振動状態の結合

水素結合対称化転移が観測された氷 (H_2O) とハロゲン化水素 (HCl 、 HBr) ではプロトン伸縮振動モードの振動数低下 (ソフト化) が観測され、ソフト化の過程で他の振動モードとの結合が観測された。この現象はフェルミ共鳴として知られている離散的エネルギー準位をもつ振動状態間の混合として理解されている。一方、対称化転移後の氷ではファノ干渉と呼ばれる離散的エネルギー準位と連続的エネルギー準位間の結合が観測された。トンネリングによるプロトンの無秩序状態に関連して発現した現象と推測され、トンネリング状態を理解する上での新しい現象として今後の研究の進展が待たれる。

水素結合状態は巨視的な弾性特性にも反映される。分子の回転と $\langle 110 \rangle$ TA フォノンとのカップリングの強さを表す弾性的異方性を、 H_2O を始めとする水素結合系分子固体 (立方晶構造) に関して系統的に測定し、その圧力依存性から水素結合の強さを現象論的に考察することができた。水素結合を理解する新しいアプローチである。

計算機シミュレーションによる高圧現象の解明

計算機シミュレーションによる機構解明研究は、ハロゲン化水素の秩序 - 無秩序転移、水素結合対称化転移ならびに分子解離反応、硫化水素の秩序 - 無秩序転移と S-S 結合によるポリマー形成である。いずれも第一原理分子動力学法を用いて、結晶構造、振動状態、電子状態を圧力の関数として計算したもので、実験結果を解釈する上で、さらに転移・反応機構を解明する上で大きな寄与をした。さらに、陽子が付着した水素分子クラスターイオン (H_{2n+1}^+) の安定構造と量子効果、超臨界水における水分子クラスターに関するシミュレーション計算も行い水素結合系の反応を含む計算科学手法を開発した。

なお、氷の水素結合対称化転移、それに伴う振動状態のシミュレーションはマックスプランク固体研究所 (ドイツ) の Parrinello グループが、また、水の液相 - 液相転移ならびに第 2 臨界転移に関してはボストン大学 (アメリカ) の Stanley グループの理論研究グループと密接な協力関係の下に研究を進めた。

研究分担は下記の通りである。研究の進捗状況に合わせてサブグループが一致、集中して研究を実施したことを強調しておきたい。

- (1)水素結合対称化転移を中心とした相転移、化学反応研究

物質工学工業技術研究所

- (2)相図の作成と相転移、弾性的性質の研究

岐阜大学工学部工学部

- (3)水の液相 - 液相転移と過冷却水の構造研究

無機材質研究所

- (4)水素結合固体の高圧状態と相転移、化学反応機構の理論研究

産業技術融合領域研究所

2 . 主な研究成果

(1)論文発表

原著論文

1. M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, "Pressure-induced molecular dissociation and metallization in hydrogen-bonded H₂S solid", Phys. Rev. Lett., 79, 1082-1085(1997).
2. H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, "Structures of H₂S: Phases I' and IV under high pressure", Phys. Rev. B, 57, 2651-2654(1998).
3. H. Fujihisa, K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, "Structural Study of Solid Hydrogen Sulfide under High Pressure", Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 790-792(1998).
4. M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, "Phase Study of NH₃ to 100 GPa by Infrared Absorption", Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 796-798(1998).
5. H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, "Infrared Spectra of D₂O Ice under Pressure", Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 1135-1137(1998).
- 6 . 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏
放射光粉末回折の最前線、KEK proceedings 97_22, 70 (1998).
7. H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki
Structural Study of Solid H₂S under High Pressure
Proc. of 5th NIRIM International Symposium on Advanced Materials '98, p.173 (1998).
8. K. Aoki, E. Katoh, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, "Hydrogen-bond Symmetrization and Molecular Dissociation in Hydrogen Halids", Physica B, 265, 83-86(1999).
9. E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Raman and Infrared Study of Phase Transitions in Solid HBr under Pressure", Phys. Rev. B, 59, 11244-11250 (1999).
10. M. Song, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, "Infrared Absorption Study of Fermi Resonance and Hydrogen-Bond Symmetrization of Ice up to 141 GPa", Phys. Rev. B, 60, 12644-12650(1999).
11. E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Raman Study of Phase Transition and Hydrogen Bond Symmetrization in DCl at High Pressure", Phys. Rev. B, 61, 119-124 (2000).
12. Eriko. Katoh, M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Infrared spectroscopic study of H₂O-D₂O mixed ice up to 100 GPa", Phys. Rev. B, 62, 2976-2979 (2000).
13. Mami Sakashita, H. Fujihisa, H. Yamawaki, K. Aoki, "Molecular Dissociation in Deuterium Sulfide under High Pressure: Infrared and Raman Study", J. Phys. Chem. A, 104, 8838-8842 (2000).
14. M. Song, Eriko Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "IR study of low-temperature ice VIII and the phase diagram of dense ice", Phys. Rev. Lett. (submitted).
15. H. Yamawaki, S. Hayata, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, "High-Pressure Structures of Formic and Acetic Acids", Science and Technology of High Pressure, 125-128 (2000).
16. H. Hirai, T. Kondo, M. Hasegawa, T. Yagi, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki, Y. Yamamoto, T. Komai, K. Nagashima, "Structural Changes of Methane Hydrate under High Pressure at Room Temperature", Science and Technology of High Pressure, 129-132 (2000).
17. M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, "S-S Bond Formation in Solid D₂S", Science and Technology of High Pressure, 384-387 (2000).
18. Eriko Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki, "Hydrogen-Bond Symmetrization of Solid Hydrogen Chloride", Science and Technology of High Pressure, 414-417 (2000).
19. H. Shimizu, N. Nakashima, S. Sasaki, "High-pressure Brillouin scattering and elastic properties of liquid and solid methane" Phys. Rev. B, 53, 111 (1996).
20. H. Shimizu, T. Nabetani, T. Nishiba, S. Sasaki, "High-pressure elastic properties of the VI and VII phase of ice in dense H₂O and D₂O" Phys. Rev. B, 53, 6107 (1996).
21. S. Sasaki, N. Nakashima, H. Shimizu, "High-pressure Brillouin study on the orientationally disordered phase of methane"

- Physica B, 219+220, 380 (1996).
22. H. Nakayama, H. Yamaguchi, S. Sasaki, H. Shimizu,
“Pressure-temperature phase diagram of molecular crystal H₂S by Raman spectroscopy”
Physica B, 219+220, 523 (1996).
 23. H. Shimizu,
“Elastic properties of dense H₂O-ices studied by Brillouin spectroscopy”
Physica B, 219+220, 559 (1996).
 24. S. Endo, A. Honda, S. Sasaki, H. Shimizu, O. Shimomura, T. Kikegawa,
“High-pressure phase of solid hydrogen sulfide”
Phys. Rev. B, 54, 717 (1996).
 25. H. Shimizu, T. Ushida, S. Sasaki, M. Sakashita, H. Yamawaki, K. Aoki,
“High-pressure phase transitions of solid H₂S probed by Fourier- transform infrared spectroscopy”
Phys. Rev. B, 55, 5538 (1997).
 26. H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki,
“High-pressure elastic properties of liquid and solid krypton to 8 GPa”
Phys. Rev. B, 57, 230 (1998).
 27. S. Sasaki, F. Nakashima, H. Shimizu,
“High-pressure Brillouin Study of KH₂PO₄”
The Review of High Pressure Science and Technology, 7, 721 (1998).
 28. M. Daimon, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu,
“High-pressure Brillouin Study on Solid NH₃”
The Review of High Pressure Science and Technology, 7, 799 (1998).
 29. H. Shimizu,
“Elastic Properties of Water and Ice VI Studied by Brillouin Scattering”
The Review of High Pressure Science and Technology, 7, 1124 (1998).
 30. T. Kume, M. Daimon, S. Sasaki, H. Shimizu,
“High-pressure elastic properties of liquid and solid ammonia”
Phys. Rev. B, 57, 13347 (1998).
 31. T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, H. Shimizu,
“Phase study on solid hydrogen bromide by high-pressure and low-temperature Raman spectroscopy”
Phys. Rev. B, 58, 8149 (1998).
 32. S. Sasaki, F. Nakashima, H. Shimizu,
“Elastic properties of tetragonal KH₂PO₄ by high-pressure Brillouin spectroscopy”
Ferroelectrics, 217, 113 (1998).
 33. T. Kume, T. Tsuji, K. Kamabuchi, S. Sasaki, H. Shimizu,
“Raman and Brillouin study on solid HCl under high pressure and low temperature”
Ferroelectrics, 219, 101 (1998).
 34. S. Sasaki, K. Kamabuchi, T. Kume, H. Shimizu,
“High-Pressure Brillouin Study on Hydrogen Chloride up to 8 GPa”
Physica B, 263+264, 666 (1999).
 35. T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, H. Shimizu,
“Raman Study on Solid HBr under High-Pressure and Low Temperature”
Physica B, 263+264, 795 (1999).
 36. T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, H. Shimizu,
“Phase Study of Solid HBr by Raman spectroscopy”
Physica B, 265, 97 (1999).
 37. H. Shimizu, K. Kamabuchi, T. Kume, S. Sasaki,
“High-pressure elastic properties of the orientationally disordered and hydrogen-bonded phase of solid HCl”
Phys. Rev. B, 59, 11727 (1999).
 38. H. Shimizu, M. Kanazawa, T. Kume, S. Sasaki,
“High-pressure Brillouin study of solid HBr at pressure up to 7 GPa”
J. Chem. Phys., 111, 10617 (1999).
 39. T. Kume, M. Daimon, S. Sasaki, H. Shimizu,
“High-Pressure Brillouin Study on Deuterated Ammonia III”
J. Phys. Soc. Jpn., 69, 286 (2000).
 40. H. Shimizu,
“High-pressure Brillouin Spectroscopy and Elasticity of Simple Molecular Solids”
EOS, Transactions, AGU 2000 Spring Meeting, 81, S35 (2000).
 41. T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu,
“High Pressure Brillouin Study of Plastic Phases of HBr and HCl solids”
Science and Technology of High Pressure (Universities Press, India, 2000)
M. H. Manghnani, W. J. Nellis, and M. F. Nicol, Eds., 399 (2000).
 42. S. Sasaki, T. Nakashima, T. Niwa, T. Kume, H. Shimizu,
“Determination of Elasto-Optic Coefficients of Solid Hydrogen Sulfide by High Pressure Brillouin Spectroscopy”

- Science and Technology of High Pressure (Universities Press, India, 2000)
M. H. Manghnani, W. J. Nellis, and M. F. Nicol, Eds., 403 (2000).
43. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, S. Sasaki,
"High-Pressure Elastic Properties of Solid Argon to 70 GPa"
Phys. Rev. Lett. (印刷中)
 44. T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu,
"Raman Study of Solid Ammonia under High Pressures"
J. Raman Spectroscopy (印刷中)
 45. I. Stich, D. Marx, M. Parrinello and K. Terakura,
"Proton-Induced Plasticity in Hydrogen Clusters",
Phys. Rev. Lett. 78, 3669-3672 (1997).
 46. I. Stich, D. Marx, M. Parrinello and K. Terakura,
"Protonated hydrogen clusters",
J. Chem. Phys. 107, 9482-9492 (1997).
 47. I. Stich, J. D. Gale, K. Terakura and M. C. Payne,
"Dynamical observation of the catalytic activation of methanol in zeolites",
Chem. Phys. Lett. 283, 402-408 (1998).
 48. T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura and M. Parrinello,
"Pressure effects on hydrogen bonding in the disordered phase of solid HBr",
Phys. Rev. Lett. 81, 4416-4419 (1998).
 49. I. Stich, J. D. Gale, K. Terakura and M. C. Payne,
"Role of the zeolitic environment in catalytic activation of methanol",
J. Am. Chem. Soc. 121, 3292-3302 (1999).
 50. T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura and M. Parrinello,
"Pressure-induced structural and chemical changes of solid HBr",
J. Chem. Phys. 111, 1595-1607 (1999).
 51. T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura and M. Parrinello,
"Pressure-induced structural changes of HBr",
Physica B265, 101-104 (1999).
 52. R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello and K. Terakura,
"Static Structure and Dynamical Correlations in High Pressure H₂S",
Phys. Rev. Lett. 83, 2218-2221 (1999).
 53. T. Miyake, F. Aryasetiawan, H. Kino and K. Terakura,
"GW quasiparticle bandstructure of YH₃",
Phys. Rev. B61, 16491-16496 (2000).
 54. T. Ikeda, M. Sprik, K. Terakura and M. Parrinello,
"Hydrogen Elimination and Solid-State Reaction in Hydrogen-Bonded Systems under Pressure: The Case of HBr",
J. Phys. Chem. 104, 11801 (2000).
 55. R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello and K. Terakura,
"Ab initio Simulation of Phase Transitions and Dissociation of H₂S at High Pressure",
Phys. Rev. Lett. 85, 1254 (2000).
 56. M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew and M. Parrinello,
"Hydrogen Bonding and Dipole Moment of Water at Supercritical Conditions: A First-Principles Molecular Dynamics Study",
Phys. Rev. Lett. 85, 3245 (2000).
 57. M. Hytha, I. Stich, J. D. Gale, K. Terakura and M. C. Payne,
"Thermodynamics of Catalytic Formation of Dimethyl Ether from Methanol in Acidic Zeolites",
Chemie a European Journal, in press.
 58. M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew and M. Parrinello,
"Water at Supercritical Conditions: a First Principles Study",
submitted to J. Chem. Phys.
 59. T. Ikeda,
"Pressure-Induced Phase Transition of Hydrogen Sulfide at Low Temperature: Role of Hydrogen Bond and Short S-S Contact",
submitted to Phys. Rev. B.
 60. O. Mishima,
"Relationship between melting and amorphization of ice."
Nature, 384, 546 (1996).
 61. O. Mishima, H. E. Stanley,
"Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water."
Nature, 392, 164 (1998).
 62. O. Mishima, H. E. Stanley,
"The relationship between liquid, supercooled and glassy water."
Nature, 396, 329 (1998).
 63. H. Kanno, K. Tomikawa, O. Mishima,

- “Raman spectra of low- and high-density amorphous ices.”
Chem. Phys. Lett., 293, 412 (1998).
64. O. Mishima, H. E. Stanley,
“Metastable melting lines for H₂O and the liquid-liquid phase transition hypothesis.”
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 499, 443 (1998).
 65. M. Canpolat, F. W. Starr, A. Scala, M. R. Sadr-Lahijany, O. Mishima, S. Havlin, H. E. Stanley,
“Local structural heterogeneities in liquid water under pressure.”
Chem. Phys. Lett., 294, 9 (1998).
 66. O. Mishima, H. E. Stanley,
“Metastable melting lines of ice phases at low temperatures.”
Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 1103 (1998).
 67. H. E. Stanley, S. T. Harrington, O. Mishima, P. H. Poole, F. Sciortino,
“Cooperative molecular motions in water: the second critical point hypothesis.”
Rev. High Pressure Sci. Technol., 7, 1090 (1998).
 68. H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, M. Meyer, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr,
“The puzzling statistical physics of liquid water.”
Physica A, 257, 213 (1998).
 69. H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, S. Havlin, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr,
“The puzzle of liquid water: a very complex fluid.”
Physica D, 133, 453 (1999).
 70. Y. Suzuki, Y. Takasaki, Y. Tominaga, O. Mishima,
“Low-frequency Raman spectra of amorphous ices.”
Chem. Phys. Lett., 319, 81 (2000).
 71. H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr,
“Unsolved Mysteries of Water in its Liquid and Glassy Phases.”
J. Phys. Condens. Matter, 12, A403 (2000).
 72. H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, F. W. Starr,
“The puzzling behavior of water at very low temperature.”
Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1551 (2000).
 73. O. Mishima,
“Liquid-Liquid Critical Point in Heavy Water.”
Phys. Rev. Lett., 85, 334 (2000).
 74. Y. Suzuki, O. Mishima,
“Two distinct profiles of glassy dilute LiCl solution.”
Phys. Rev. Lett., 85, 1322 (2000).
 75. Y. Suzuki,
“Raman spectroscopic study of hyperquenched glassy water in the presence of different non-ionic solut.”
Chem. Phys. Lett., 335, 357 (2001).

解説・総説

1. 青木勝敏
「100万気圧の超高压下で対称氷をつくる」
日本結晶学会誌、39 巻、p248-253(1997).
2. 青木勝敏
「水素結合の量子力学現象の発見」
工業技術、38 巻、p1-10(1997)
3. 山脇浩、青木勝敏
「超高压下における分子性結晶の赤外分光」
Jasco Report, Vol.39, No.2, p1-5(1997)
5. 藤久祐司、青木勝敏
「高压粉末X線回折実験と強度解析」
高压力の科学と技術、8 巻、No.1、p4-9(1998)
6. 坂下真実、山脇浩、青木勝敏,
「高压下の赤外吸収測定」
高压力の科学と技術、8 巻、No.1、p33-40(1998)
7. 青木勝敏
「超高压下の氷の水素結合対称化」
日本物理学会誌、54 巻、No.4、p257-263(1999)
8. 青木勝敏
「DACを用いた光学測定の基本技術」
高压力の科学と技術、9 巻、No.4、p270-276(1999)
9. 藤久裕司
「IP式粉末X線回折像解析プログラム」
高压力の科学と技術、9巻、No.1、p.65-70(1999)

10. 藤久 裕司、山脇 浩、坂下 真実、青木 勝敏
「高圧力下における粉末X線構造解析」
物質工学工業技術研究所報告、Vol. 8、No. 3、p.123(2000)
11. 青木勝敏
「高圧科学研究の拠点カーネギー研究所を訪れて」
固体物理（印刷中）
12. 清水宏晏、佐々木重雄
「室温高圧氷の弾性的性質」
日本物理学会誌、52、111 (1997).
13. 佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「広開口角型ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた超高圧ブリュアン散乱測定法」
高圧力の科学と技術、8、17 (1998).
14. 清水宏晏、久米徹二、佐々木重雄
「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」
材料、47、1012 (1998).
15. 清水宏晏
「高圧力下の希ガス固体クリプトンの弾性定数 - 最新の実験結果と理論計算 - 」
固体物理、33、43 (1998).
16. 清水宏晏
「水素結合をもつ硫化水素固体の高圧相」
高圧力の科学と技術、10、18 (2000).
17. 清水宏晏、八木健彦
「Bassett 教授退官記念のシンポジウムとレーザー加熱 DAC ワークショップ」
高圧力の科学と技術、10、245 (2000).
18. 久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた超高圧力下の紫外可視吸収分光」
固体物理（印刷中）
19. 池田隆司、寺倉清之
「ハロゲン化水素の水素結合とその圧力依存性」
高圧力の科学と技術 10、26-32 (2000).

(2)口頭発表

- 招待、口頭講演（国内 121 件、海外 51 件）
（物質工学工業技術研究所、国内 44 件、海外 13 件）
1. 藤久裕司、青木勝敏、山脇浩、坂下真実
“Intensity analysis for high pressure powder diffraction using diamond anvil cells” International Union of Crystallography, XVII Congress and General Assembly
（シアトル、アメリカ）8月11日 (1996).
 2. 青木勝敏、坂下真実、山脇浩、藤久裕司
「高圧氷の水素結合対称化転移」
日本物理学会 1996 年秋の分科会（山口）10月2日 (1996).
 3. 藤久裕司、青木勝敏、山脇浩、坂下真実
「HgI₂ の電子密度分布解析と圧力誘起構造相転移」
日本物理学会 1996 年秋の分科会（山口）10月4日 (1996).
 4. 山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
「アセトニトリル高圧相の構造」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日 (1996).
 5. 坂下真実、山脇浩、藤久裕司、青木勝敏
「赤外吸収測定による氷の水素結合対称化の研究」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日 (1996).
 6. 青木勝敏、坂下真実、山脇浩、藤久裕司
「赤外吸収測定によるアンモニアの水素結合対称化の研究」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日 (1996).
 7. 藤久裕司、青木勝敏、山脇浩、坂下真実
「高圧力下における HgI₂ の電子密度分布」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日 (1996).
 8. 青木勝敏、藤久裕司、村上洋一、川田肇（1 高エネルギー物理学研究所） 「低温高圧単結晶実験計画(PF)」
第37回高圧討論会（仙台）11月19日 (1996).
 9. 藤久裕司、青木勝敏、山脇浩、坂下真実、中山敦子
「高圧力下における粉末X線回折実験と構造解析」
物質研フォーラム 37 計測解析研究センター第3回講演会（つくば）1月31日 (1997).
 10. 青木勝敏
「水素結合の量子力学現象の発見」
1996 年度つくば賞受賞記念講演会（つくば）2月18日 (1997).
 11. 青木勝敏
「100 GPa 高圧下の氷」

- 水素の科学：水素が創る構造と機能（つくば）3月14日（1997）.
12. 青木勝敏
“Molecular Dissociation in Hydrogen-Bonded Systems”
アドリアチコ研究会（トリエステ、イタリア）7月4日（1997）.
 13. 青木勝敏
“Isotope Effect on Hydrogen-Bond Symmetrization in Ice”
Workshop on Hydrogen Bonds at High Pressure（岐阜）8月25日（1997）.
 14. 藤久裕司、青木勝敏、山脇浩、坂下真実
“Structural Study of Solid Hydrogen Sulfide under High Pressure”
International conference on high pressure science and technology
（京都）8月26日（1997）.
 15. 山脇浩、坂下真実、藤久裕司、青木勝敏
“Infrared Spectra of D₂O Ice under Pressure”
AIRAPT-16（第16回高圧科学と技術に関する国際会議）（京都）8月28日（1997）.
 16. 青木勝敏、山脇浩、藤久裕司、坂下真実
「氷の水素結合対称化転移への同位体効果」
日本物理学会1997年秋の分科会（神戸）10月5日（1997）.
 17. 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏、清水宏晏1、佐々木重雄1（1岐阜大学工学部）
「H₂S 高圧相の結晶構造」
日本物理学会1997年秋の分科会（神戸）10月5日（1997）.
 18. 青木勝敏、山脇浩、坂下真実、藤久裕司
「超高圧下の状態測定」
平成9年度物質工学工業技術研究所研究発表会（つくば）10月24日（1997）.
 19. 青木勝敏
「水素結合の高圧研究」
平成9年度集中型移動研究室（札幌）11月28日（1997）.
 20. 青木勝敏
「振動分光法を用いた高圧下の氷の構造・状態測定」
第9回生物関連高圧研究会シンポジウム（京都）12月4日（1997）.
 21. 藤久裕司
「高圧粉末 X 線回折実験と電子密度分布解析」
粉末回折法討論会：放射光粉末回折の最前線（つくば）12月16日（1997）.
 22. 青木勝敏
「高圧氷の水素結合状態」
創剤フォーラム第4回シンポジウム（東京）1月30日（1998）.
 23. 青木勝敏
「高圧下の水素結合状態の研究」
水素結合が創る構造と機能の微視的研究の新展開（つくば）3月16日（1998）.
 24. 青木勝敏、加藤えり子1、松下能孝1、藤久裕司、坂下真実、山脇浩（1CREST）
「HBr の圧力誘起分子解離」
日本物理学会第53回年会（習志野）4月1日（1998）.
 25. 青木勝敏
“H-bond symmetrization in ice at very high pressures”
ゴードンリサーチコンファレンス - 水と溶液 - （ニューハンプシャー、アメリカ）
8月6日（1998）.
 26. 青木勝敏
“Hydrogen-bond symmetrization and molecular dissociation in hydrogen halides” 36回ヨーロッパ高圧会議
- 高圧下の分子ならびに低次元システム -
（カタニア、イタリア）9月7日（1998）.
 27. 青木勝敏
「氷の水素結合対称化」
日本物理学会1998秋の分科会（那覇）9月27日（1998）.
 28. 藤久裕司、坂下真実、加藤えり子、山脇浩、青木勝敏
「HCl 高圧相の結晶構造」
日本物理学会1998年秋の分科会（那覇）9月27日（1998）.
 29. 青木勝敏
「水素結合分子固体の振動状態階層構造の崩れ」
第39回高圧討論会（岐阜）11月12日（1998）.
 30. 藤久裕司、坂下真実、加藤えり子、山脇浩、青木勝敏
「固体 HCl の構造相転移」
第39回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
 31. 山脇浩、坂下真実、藤久裕司、青木勝敏
「高圧下における酢酸の水素結合状態」
第39回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
 32. 山脇浩、早田正史1、青木勝敏（1筑波大学連携大学院）
「高圧下でのギ酸の振動スペクトル」
第39回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.

33. 加藤えり子 1、藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏 (1 CREST)
「ハロゲン化水素固体の水素結合対称化」
第 39 回高圧討論会 (岐阜) 11 月 13 日 (1998).
34. 藤久裕司
“Structural study of HBr and HCl under high pressure”
IUCr-HP98 (イリノイ、アメリカ) 11 月 16 日 (1998).
35. 青木勝敏
「分子固体の超高压実験と計算機シミュレーション」
第 12 回分子シミュレーション討論会 (つくば) 12 月 10 日 (1998).
36. 青木勝敏
「光学測定技術」
ダイヤモンドアンビルを用いた高圧実験技術 - 基礎編 - (東京) 5 月 25 日 (1999).
37. 青木勝敏
“Phase transition with hydrogen-bond symmetrization in ice at low temperature and high pressure”
CECAM ワークショップ: 高圧物質物理の最前線 (リヨン、フランス) 7 月 13 日 (1999).
38. M. Song (CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
“Low Temperature and High Pressure Infra-red Absorption Measurements of Ice”
International conference on high pressure sci. and technol. (AIRAPT-17) (ハワイ、アメリカ) 7 月 27 日 (1999).
39. 坂下真実、山脇浩、藤久裕司、青木勝敏
“S-S Bond Formation in Solid D₂S”
International conference on high pressure sci. and technol. (AIRAPT-17) (ハワイ、アメリカ) 7 月 28 日 (1999).
40. 青木勝敏、M. Song (CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実
「低温氷 VIII 相の水素結合対称化転移」
日本物理学会 1999 秋の分科会 (盛岡) 9 月 27 日 (1999).
41. 藤久裕司、坂下真実、山脇浩、青木勝敏
「H₂S 高圧相の結晶構造 II」
日本物理学会 1999 秋の分科会 (盛岡) 9 月 27 日 (1999).
42. 藤久裕司、坂下真実、山脇浩、青木勝敏
「高圧力下における硫化水素の構造研究 II」
第 40 回高圧討論会 (福岡) 11 月 10 日 (1999).
43. 坂下真実、藤久裕司、山脇浩、青木勝敏
「硫化水素の分子解離と S-S 結合生成」
第 40 回高圧討論会 (福岡) 11 月 10 日 (1999).
44. 加藤えり子 (CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
「固体塩化水素の水素結合対称化」
第 40 回高圧討論会 (福岡) 11 月 12 日 (1999).
45. 加藤えり子 (CREST)、M. Song (CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
「H₂O/D₂O 混合氷の高圧赤外吸収スペクトル測定」
第 40 回高圧討論会 (福岡) 11 月 12 日 (1999).
46. 山脇浩、坂下真実、藤久裕司、中山敦子、青木勝敏
「氷 VIII 相の低温粉末 X 線回折」
第 40 回高圧討論会 (福岡) 11 月 12 日 (1999).
47. 青木勝敏
「100 万気圧下の氷 - 分子結晶から原子結晶へ -」
日本化学会第 78 春季年会 (東京) 3 月 29 日 (2000).
48. 山脇浩
「低温高圧氷の赤外及び X 線実験」
第 20 回極限構造物性 DAC サブグループミーティング (兵庫県佐用郡)
6 月 8 日 (2000).
49. 青木勝敏
“Proton Transfer in Dense Ices”
高圧科学に関するゴードン会議 (ニューハンプシャー、アメリカ) 6 月 26 日 (2000).
50. 青木勝敏
“High Pressure Ices : Atomic Phase and Prospective Proton Conductor”
カーネギー研究所セミナー (ワシントン、アメリカ) 7 月 2 日 (2000).
51. 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏
「H₂S 低温高圧相の結晶構造」
日本物理学会 第 55 回年次大会 (新潟) 9 月 24 日 (2000).
52. 青木勝敏
「プロトントンネリング相を含む高圧氷の相図」
分子構造総合討論会 (東京) 9 月 27 日 (2000).
53. 加藤えり子 1、宋茂双 1、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏 (1 CREST)
「氷 VII 相中でのプロトン移動」
第 41 回高圧討論会 (柏) 11 月 6 日 (2000).
54. 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏

- 「高圧力下における硫化水素の構造研究」
第41回高圧討論会（柏）11月6日（2000）.
55. 青木勝敏、加藤えり子 1、宋茂双 1、山脇浩、藤久裕司、坂下真実 （1 CREST）
“Proton Transfer in Dense Ice”
多重環境下における強相関電子系に関する国際シンポジウム（大阪）11月8日（2000）.
 56. 山脇浩
「氷の低温・高圧 X 線回折」
高圧物性セミナー（柏）3月9日（2001）.
 57. 青木勝敏、加藤えり子 1、山脇浩、藤久裕司、坂下真実 （1 CREST）
「高圧氷 相中のプロトン拡散」
日本物理学会第56回年次大会（東京）3月27日（2001）.

（岐阜大学工学部、国内 50 件、海外 15 件）

1. 清水宏晏、佐々木重雄
「プラスチック相をもつ分子性固体の高圧フォノン光散乱」
日本物理学会第51回年会（金沢大）3月31日（1996）.
2. 牛田敏弘、清水宏晏、佐々木重雄、坂下真実、山脇浩、青木勝敏
「分子固体 H_2S の超高圧 FT-IR スペクトル」
日本物理学会第51回年会（金沢大）3月31日（1996）.
3. 佐々木重雄、斎藤信忠、清水宏晏
「 CD_4 固体 I 相の超高圧ブリュアン散乱」
日本物理学会第51回年会（金沢大）3月31日（1996）.
4. 清水宏晏
「 H_2S の超高圧相転移」
中部・関西誘電体セミナー（名大工）6月29日（1996）.
5. 佐々木重雄、斎藤信忠、清水宏晏
「Kr の超高圧ブリュアン散乱」
日本物理学会 1996 年秋の分科会（山口大）10月4日（1996）.
6. 牛田敏弘、佐々木重雄、清水宏晏、坂下真実、山脇浩、青木勝敏
「 H_2S の超高圧 FT-IR スペクトル」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日（1996）.
7. 佐々木重雄、斎藤信忠、清水宏晏
「 CD_4 プラスチック相の超高圧ブリュアン散乱」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日（1996）.
8. 斎藤信忠、佐々木重雄、清水宏晏
「希ガス固体 Kr の超高圧ブリュアン散乱」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日（1996）.
9. 中島史宗、佐々木重雄、清水宏晏
「正方晶 KDP の超高圧ブリュアン散乱」
第37回高圧討論会（仙台）11月18日（1996）.
10. 中島史宗
「KDP 高圧相の超高圧ブリュアン散乱」
中部・関西誘電体セミナー（名工大）12月14日（1996）.
11. 清水宏晏
「水素結合をもつ単純分子固体の弾性的性質」
水素の科学：水素が造る構造と機能ワークショップ「水素結合」
（高エネルギー物理学研究所）3月15日（1997）.
12. 佐々木重雄、中島史宗、清水宏晏
「KDP の超高圧ブリュアン散乱」
日本物理学会第52回年会（名城大）3月28日（1997）.
13. H. Shimizu
“High-pressure Phase Studies of Hydrogen Sulfide”
超高圧下の水素結合に関する国際ワークショップ（岐阜）8月21日（1997）.
14. H. Shimizu
“High-pressure Brillouin Scattering of Simple Molecular Solids”
AIRAPT（同志社大）8月26日（1997）.
15. S. Sasaki, F. Nakashima, H. Shimizu
“High-pressure Brillouin Study of KH_2PO_4 ”
AIRAPT（同志社大）8月26日（1997）.
16. H. Shimizu
“Elastic Properties of Water and Ice VI Studied by Brillouin Scattering”
AIRAPT（同志社大）8月28日（1997）.
17. M. Daimon, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu
“High-pressure Brillouin Study on Solid NH_3 ”
AIRAPT（同志社大）8月29日（1997）.

18. 森要之、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「低温・超高压ラマン散乱による CH_4 および CD_4 の温度・圧力相図」
分子構造総合討論会（名大）10月5日（1997）.
19. 辻智徳、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「低温・超高压ラマン散乱による HCl の圧力・温度相図」
分子構造総合討論会（名大）10月5日（1997）.
20. 大門将人、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「 NH_3 固体 III 相の超高压ブリュアン散乱」
分子構造総合討論会（名大）10月5日（1997）.
21. 釜淵幸司、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「 HCl 固体 I 相の超高压ブリュアン散乱」
分子構造総合討論会（名大）10月5日（1997）.
22. 佐々木重雄、釜淵幸司、久米徹二、清水宏晏
「 HCl 固体 I 相の超高压ブリュアン散乱」
日本物理学会 1997 年秋の分科会（神戸大）10月7日（1997）.
23. 久米徹二、大門将人、佐々木重雄、清水宏晏
「液体および固体 NH_3 の超高压ブリュアン散乱」
日本物理学会 1997 年秋の分科会（神戸大）10月8日（1997）.
24. 久米徹二
「超高压力下における HCl のラマン及びブリュアン散乱」
中部・関西誘電体セミナー（名大）1月10日（1998）.
25. S. Sasaki, F. Nakashima, H. Shimizu
"Elastic properties of tetragonal KH_2PO_4 by high-pressure Brillouin spectroscopy"
Sixth Japan-CIS/Baltic Symposium on Ferroelectricity（東理大）3月22日（1998）.
26. T. Kume, T. Tsuji, K. Kamabuchi, S. Sasaki, H. Shimizu
"Raman and Brillouin study on solid HCl under high pressure and low temperature"
Sixth Japan-CIS/Baltic Symposium on Ferroelectricity（東理大）3月24日（1998）.
27. 久米徹二、辻智徳、釜淵幸司、佐々木重雄、清水宏晏
「低温高圧力下における固体塩化水素の光散乱」
日本物理学会第 53 回年会（東邦大・日大生産工）3月30日（1998）.
28. S. Sasaki, K. Kamabuchi, T. Kume, and H. Shimizu
"High-Pressure Brillouin Study on Hydrogen Chloride up to 8 GPa"
Phonons 98（ランカスター）7月27日（1998）.
29. T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, and H. Shimizu
"Raman Study on Solid HBr under High-Pressure and Low Temperature"
Phonons 98（ランカスター）7月28日（1998）.
30. T. Kume, T. Tsuji, S. Sasaki, and H. Shimizu
"Phase Study of Solid HBr by Raman spectroscopy"
XXXVI EHPRG Meeting（イタリア）9月10日（1998）.
31. 佐々木重雄、金沢正秋、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による HBr 配向無秩序相の弾性的性質」
日本物理学会 1998 年秋の分科会（琉球大）9月27日（1998）.
32. 久米徹二、辻智徳、佐々木重雄、清水宏晏
「低温高圧下における固体臭化水素のラマン散乱」
日本物理学会 1998 年秋の分科会（琉球大）9月27日（1998）.
33. 久米徹二、辻智徳、佐々木重雄、清水宏晏
「固体 HCl , HBr の低温高圧ラマン散乱」
第 39 回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
34. 金沢正秋、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による HBr の弾性的性質」
第 39 回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
35. 丹羽俊明、中島努、倉田政宏、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による光弾性定数の決定法」
第 39 回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
36. 佐々木重雄、丹羽俊明、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による立方晶単結晶の光弾性係数その場決定法 - KCl への適用」
日本物理学会第 54 回年会（広島大）3月28日（1999）.
37. 久米徹二、金沢正秋、佐々木重雄、清水宏晏
「高圧力下における単純分子固体の弾性的性質」
日本物理学会第 54 回年会（広島大）3月30日（1999）.
38. T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu
"High Pressure Brillouin Study of Plastic Phases of HBr and HCl solids"
AIRAPT-17（ハワイ）7月27日（1999）.
39. S. Sasaki, T. Nakashima, T. Niwa, T. Kume, H. Shimizu
"Determination of Elasto-Optic Coefficients of Solid Hydrogen Sulfide by High Pressure Brillouin Spectroscopy"
AIRAPT-17（ハワイ）7月27日（1999）.

40. 佐々木重雄、丹羽俊明、中島努、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による硫化水素固体 I 相の光弾性係数測定」
日本物理学会 1999 年秋の分科会 (岩手) 9 月 27 日 (1999).
41. 久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「低温高压力下における固体 NH_3 のラマン散乱」
日本物理学会 1999 年秋の分科会 (岩手) 9 月 27 日 (1999).
42. 田代秀行、佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による固体 Ar の弾性的性質の決定」
第 40 回高压討論会 (福岡) 11 月 10 日 (1999).
43. 佐々木重雄、丹羽俊明、中島努、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による硫化水素固体 I 相の光弾性係数決定」
第 40 回高压討論会 (福岡) 11 月 10 日 (1999).
44. 久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「固体 NH_3 の低温高压ラマン散乱」
第 40 回高压討論会 (福岡) 11 月 12 日 (1999).
45. 荒谷貴洋、佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた二酸化炭素ハイドレート単結晶の作成」
第 40 回高压討論会 (福岡) 11 月 12 日 (1999).
46. 清水宏晏
「水、氷、ハイドレーターの不思議な高压物性」
第 17 回流体計測 / 第 14 回流体制御合同シンポジウム (岐阜) 12 月 3 日 (1999).
47. 佐々木重雄
「ダイヤモンド高压セルによる二酸化炭素ハイドレート単結晶の作成」
中部・関西誘電体セミナー (名大) 1 月 8 日 (2000).
48. 佐々木重雄、田代秀行、久米徹二、清水宏晏
「固体 Ar の超高压ブリュアン散乱」
日本物理学会 2000 年春の分科会 (大阪) 3 月 22 日 (2000).
49. 久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「低温高压力下における固体ヨウ化水素のラマン散乱」
日本物理学会 2000 年春の分科会 (大阪) 3 月 22 日 (2000).
50. H. Shimizu
“High-pressure Brillouin Spectroscopy and Elasticity of Simple Molecular Solids”
アメリカ地球物理学連合 (AGU, GS, MSA) 2000 春季大会 (ワシントン) 5 月 31 日 (2000).
51. 久米徹二
「超高压力下における固体 H_2S の可視吸収と共鳴ラマン散乱」
中部・関西誘電体セミナー (名工大) 7 月 8 日 (2000).
52. 清水宏晏
「超高压力下の光散乱スペクトロスコピー」
第 11 回つくば DAC ゼミ (計量研究所) 7 月 11 日 (2000).
53. Y. Fukaya, T. Kume, S. Sasaki, H. Shimizu
“Observation of Resonance Raman Effect due to pressure Induced Absorption Band of H_2S Solid IV”
第 17 回ラマン分光国際会議 (ICORS2000) (北京大学) 8 月 24 日 (2000).
54. H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki
“High-pressure Brillouin Study of Rare-gas Single Crystalline Argon (Ar) at pressures up to 4 GPa”
第 17 回ラマン分光国際会議 (ICORS2000) (北京大学) 8 月 25 日 (2000).
55. 佐々木重雄、田代秀行、久米徹二、清水宏晏
「固体 Ar の超高压ブリュアン散乱 II」
日本物理学会第 55 回年会 (新潟大) 9 月 24 日 (2000).
56. 久米徹二、深谷庸一、佐々木重雄、清水宏晏
「高压固体硫化水素の紫外可視吸収と共鳴ラマン散乱」
日本物理学会第 55 回年会 (新潟大) 9 月 24 日 (2000).
57. 田代秀行、佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「超高压ブリュアン散乱による固体 Ar の弾性的性質の研究 II」
第 41 回高压討論会 (柏) 11 月 6 日 (2000).
58. 熊崎達也、諏訪市貴、佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「高压ブリュアン散乱によるメタンハイドレーターの弾性的性質」
第 41 回高压討論会 (柏) 11 月 6 日 (2000).
59. 柳沢誠、村瀬茂隆、佐々木重雄、久米徹二、清水宏晏
「低温高压ブリュアン散乱測定装置の開発及び硫化水素固体 I 相への適用」
第 41 回高压討論会 (柏) 11 月 6 日 (2000).
60. 深谷庸一、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「超高压力下における固体 H_2S の紫外可視吸収及びラマン散乱」
第 41 回高压討論会 (柏) 11 月 6 日 (2000).
61. 岡田尚規、久米徹二、佐々木重雄、清水宏晏
「KDP の超高压ラマン散乱測定」
第 41 回高压討論会 (柏) 11 月 7 日 (2000).
62. T. Kume, Y. Fukaya, S. Sasaki, H. Shimizu

- “UV-visible absorption band and Raman spectra of high pressure solid H₂S”
第4回日中高圧セミナー（京都）11月10日（2000）.
63. 清水宏晏
「メタンハイドレートの高圧物性」
日本高圧力技術協会・技術セミナー（都市センターホテル）2月22日（2001）.
 64. 佐々木重雄、熊崎達也、諏訪市貴、久米徹二、清水宏晏
「メタンハイドレートの高圧光散乱」
日本物理学会第56回年会（中央大学）3月29日（2001）.
 65. 久米徹二、深谷庸一、佐々木重雄、清水宏晏
「高圧固体硫化水素の紫外可視吸収Ⅱ」
日本物理学会第56回年会（中央大学）3月29日（2001）.
- （無機材質研究所、国内18件、海外17件）
1. O. Mishima
“Melting and amorphization”
Gordon Research Conference on Water and Aqueous solutions
(NH, USA) Aug. 5 (1996).
 2. O. Mishima
“Continuity between melting and amorphization of ice Ih revealed by compression of ice emulsions.”
International Symposium on the Physics and Chemistry of Ice
(Hanover, NH, USA) Aug. 30 (1996).
 3. 三島 修
「高圧下での氷Ⅰhの融解 - 非晶化曲線の測定」
1996年秋季物理学会（山口）10月2日（1996）.
 4. 三島 修
「氷Ⅰhの融解 - 非晶化曲線」
第7回高圧討論会（仙台）11月20日（1996）.
 5. O. Mishima
“Polyamorphism in H₂O”
Gordon Research Conference on Liquid (NH, USA) Aug. 3-8 (1997).
 6. O. Mishima and H. E. Stanley
“Metastable Melting Lines of Ice Phases at Low Temperatures”
Workshop on Hydrogen Bonds at High Pressure (Gifu) Aug. 21 (1997).
 7. O. Mishima and H. E. Stanley
“Metastable melting lines of ice phases at low temperatures”
Intl. Conf. High Pressure Sci. Tech.: AIRAPT (Kyoto) Aug. 26 (1997).
 8. H. E. Stanley, S. T. Harrington, O. Mishima, P. H. Poole, and F. Sciortino
“Cooperative molecular motions in water: the second critical point hypothesis”
Intl. Conf. High Pressure Sci. Tech.: AIRAPT (Kyoto) Aug. 26 (1997).
 9. O. Mishima and H. E. Stanley
“Metastable Melting Lines of Ice Phases at Low Temperatures”
1997 Fall Meeting of MRS (Boston, USA) Dec. 4 (1997).
 10. 三島 修
「高圧下におけるアモルファス氷の挙動」
低温生物工学会セミナー（東京）5月31日（1997）.
 11. O. Mishima
(Zero-ground lecture as a discussion leader)
Gordon Research Conference on Water (NH, USA) Aug. 2-7 (1998).
 12. O. Mishima
“Experimental Study of H₂O polymorphism at low temperatures”
1998 March Meeting of APS (L.A. USA) March 16-20 (1998).
 13. O. Mishima
“Amorphous H₂O under Pressure”
The Third China-Japan High Pressure Seminar (Chendu, China) April 7 (1998).
 14. O. Mishima
“Amorphous H₂O under pressure”
5th NIRIM Intl. Symp. Adv. Mater. (Tsukuba) March 3 (1998).
 15. 三島修、H.E. Stanley
「過冷却水のギブス・エネルギーと液体 - 液体相転移仮説」
第39回高圧討論会（岐阜）11月13日（1998）.
 16. 鈴木芳治、三島修、高崎祐美子、冨永靖徳
「低周波数ラマン分光法によるアモルファス氷の研究」
日本物理学会1998年「秋の分科会」（沖縄）9月25日（1998）.
 17. 鈴木芳治、三島修
「アモルファス氷の低周波数ラマン散乱」
北海道大学低温科学研究所「氷およびクラスレート水和物のコンピューターモデル構築に関する研究集

- 会」(札幌)12月19日(1998).
18. 三島修
「超高压水：水と非晶氷の関係：一つの水の見方」
第34回境界領域における電気化学セミナー (東京)11月13日 (1998).
 19. O. Mishima
“Experiments on water in the region below the homogeneous nucleation temperature”
International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17) (Honolulu, USA) July 26 (1999).
 20. H. E. Stanley, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr
“Models of water of relevance to the low temperature, high-pressure second critical point”
International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17) (Honolulu, USA) July 26 (1999).
 21. O. Mishima
“Transitions between liquid, crystal and amorphous forms of water”
American Crystallographic Association, 1999 Annual Meeting (Buffalo, NY, USA) May 24 (1999).
 22. O. Mishima
“Transitions between liquid, crystal and amorphous forms of water”
International Bunsen Discussion Meeting: Metastable Water (Nordkirchen (Westfalen), Germany) Sept. 24 (1999).
 23. O. Mishima
“Phase transitions and polyamorphism in water”
American Chemical Society Southeast Regional Meeting (SERMACS-99) (Knoxville, TN, USA) Oct. 20 (1999).
 24. H. E. Stanley, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala and F. W. Starr
“Unsolved mysteries of water in its liquid and glassy phases”
American Chemical Society Southeast Regional Meeting (SERMACS-99) (Knoxville, TN, USA) Oct. 20 (1999).
 25. 鈴木芳治、三島修
「低濃度LiCl水溶液ガラスの溶媒構造と水のポリアモルフィズム」
第22回溶液化学シンポジウム (東京)11月20日 (1999).
 26. 三島修
「水のポリアモルフィズム」
第22回溶液化学シンポジウム (東京)11月20日 (1999).
 27. 鈴木芳治、三島修、H.E. Stanley
「作成法の異なる3種類の低密度アモルファス氷のラマン散乱」
日本物理学会第53回年会(東広島)3月29日 (1999).
 28. 高崎祐美子、鈴木芳治、三島修、富永靖徳
「高密度及び低密度アモルファス氷の低振動数ラマン散乱」
日本物理学会第53回年会(東広島)3月29日 (1999).
 29. 三島修、鈴木芳治
「水の第2臨界点仮説とその水溶液系への展開」
北海道大学低温科学研究所「氷およびクラスレート水和物のコンピューターモデル構築に関する研究集会」(札幌)12月19日 (1999).
 30. 三島修
「氷の融解曲線と水の第二臨界点仮説」
研究会「水素の科学の最前線 - 複雑系」(つくば、KEK)12月9日 (1999).
 31. 鈴木 芳治、三島 修
「低濃度LiCl水溶液ガラスのラマンスペクトル」
日本物理学2000年「春の分科会」(吹田)3月22日 (2000).
 32. 三島修
「水と氷のポリアモルフィズム：実験的側面」
第12回 液体の化学夏の学校(神戸)7月27日 (2000).
 33. 鈴木芳治
「水のポリアモルフィズムとその水溶液系への応用」
青山学院大学物理学科コロキウム(東京)10月6日 (2000).
 34. 三島修、鈴木芳治
「高圧下の水のガラス化」
北海道大学低温科学研究所「氷およびクラスレート水和物の物性に関する研究集会」(札幌)12月22日 (2000).
 35. 鈴木芳治、三島修
「高圧下の水のガラス化」
日本物理学会第56回年会(八王子)3月29日 (2001).

(産業技術融合領域研究所、国内9件、海外6件)

1. I. Stich (JRCAT-ATP), J. D. Gale (Imperial College), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. C. Payne (Cavendish Lab.)
 “Dynamics of Acid-base Catalysis of Methanol in Zeolites”
 International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysis and Related Materials (6th Iketani Conference) (東京) 11/26 (1996).
2. I. Stich (JRCAT-ATP), J. D. Gale (Imperial College), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. C. Payne (Cavendish Lab.)
 “Dynamics of Acid-base Catalysis of Methanol in Zeolites”
 8th International Workshop on Computational Condensed Matter Physics: Total Energy and Force Methods (Trieste/Italy) 1/10 (1997).
3. I. Stich (JRCAT-ATP), D. Marx (Max-Planck Inst.), M. Parrinello (Max-Planck Inst.) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 “Proton-Induced Plasticity in Hydrogen Clusters”
 日本物理学会 (名古屋) 3/30 (1997).
4. I. Stich (JRCAT-ATP) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 “Proton Dynamics in the Initial Processes of Methanol to Gasoline Conversion in Zeolites”
 Workshop on Hydrogen Bonds at High Pressure (岐阜) 8/21-23 (1997).
5. T. Ikeda (CREST), M. Sprik (CREST), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
 「HBr の圧力誘起構造相転移」
 日本物理学会第53回年会 (千葉) 3/31 – 4/2 (1998).
6. T. Ikeda (CREST), M. Sprik (CREST), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
 “Pressure-induced Structural Changes of HBr”
 XXXVI EHPRG Meeting on Molecular and Low Dimensional Systems under Pressure (Catania/Italy) 9/7-11 (1998).
7. T. Ikeda (CREST), M. Sprik (CREST), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
 「HBr の圧力誘起構造相転移 II」
 日本物理学会 1998 年秋の分科会 (沖縄) 9/25-28 (1998).
8. K. Terakura (NAIR, CREST)
 “Pressure-induced Structural Transition of HBr”
 Car-Parrinello Molecular Dynamics 99 (Munich/Germany) 1/18-22 (1999).
9. T. Ikeda (CREST), M. Sprik (Cambridge Univ.), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
 「HBr の圧力誘起構造相転移 III」
 日本物理学会第54回年会 (東広島) 3/28-31 (1999).
10. T. Miyake (CREST), F. Aryasetiawan (JRCAT-ATP) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 「GW 近似に基づいた YH₃ のバンド構造」
 日本物理学会第54回年会 (東広島) 3/28-31 (1999).
11. T. Ikeda (CREST), M. Sprik (Cambridge Univ.), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
 「HBr の圧力誘起構造相転移 IV」
 日本物理学会 1999 年秋の分科会 (盛岡) 9/24-27 (1999).
12. T. Miyake (JRCAT-ATP), F. Aryasetiawan (JRCAT-ATP), H. Kino (JSPS Fellow) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 “GW quasiparticle bandstructure of YH₃”
 APS March meeting 2000 (Minneapolis/USA) 3/20-24 (2000).
13. T. Ikeda (CREST) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 「H₂S の圧力誘起構造相転移」
 日本物理学会 2000 年春の分科会 (大阪) 3/22-25 (2000).
14. T. Ikeda (JRCAT-ATP) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 「高圧力下の氷における重水素置換効果」
 日本物理学会第55回年会 (新潟) 9/22-25 (2000).
15. T. Ikeda (JRCAT-ATP)
 Hydrogen Elimination and Solid-State Reaction in Hydrogen-Bonded Systems
 Computational Science Workshop 2001 (つくば) 3/11-13 (2001).

ポスター発表 (国内 8 件、海外 9 件)

1. I. Stich (JRCAT-ATP), D. Marx (Max-Planck Inst.), M. Parrinello (Max-Planck Inst.) and K. Terakura (NAIR, CREST)
 “Proton-Induced Plasticity in Hydrogen Clusters”
 8th International Workshop on Computational Condensed Matter Physics: Total Energy and Force Methods (Trieste/Italy) 1/10 (1997).
2. 坂下真実、山脇浩、藤久裕司、青木勝敏
 “Phase Study of NH₃ to 100 GPa by Infrared Absorption”
 高圧科学と技術に関する国際会議 (Joint AIRAPT-16 & HPCJ-38) (京都)
 8 月 26 日 (1997).

3. 藤久裕司
“Structural study of solid H₂S under high pressure”
Advanced Materials Research Utilizing Extreme Conditions (つくば) 3月3日 (1998).
4. 坂下真実、山脇浩、藤久裕司、青木勝敏
「高圧赤外吸収測定による硫化水素の分子解離の研究」
第39回高圧討論会(岐阜) 11月12日 (1998).
5. 加藤えりこ(CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
“Hydrogen-bond symmetrization of solid HCl and DCl”
International conference on high pressure sci. and technol. (AIRAPT-17)
(ハワイ、アメリカ) 7月27日(1999).
6. 山脇浩、早田正史(筑波大)、坂下真実、藤久裕司、青木勝敏
“High-pressure Structures of formic and acetic acids”
International conference on high pressure sci. and technol. (AIRAPT-17)
(ハワイ、アメリカ) 7月28日(1999).
7. 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、中山敦子、青木勝敏
「高圧力下における粉末X線回折技術」
平成11年度物質研究発表会(つくば) 10月22日(1999).
8. T. Ikeda (CREST), M. Sprik(Cambridge Univ.), K. Terakura (NAIR, CREST) and M. Parrinello (Max-Planck Inst.)
“Mechanism of Br₂ Formation in Solid HBr under Pressure”
2nd Korea-Japan Workshop on Electronic Structure Calculations, (Seoul/Korea) 11/1-3 (1999).
9. M. Song (CREST)、山脇浩、藤久裕司、坂下真実、青木勝敏
“Low Temperature and High Pressure Infra-red Absorption Measurements of Ice” 第40回高圧討論会(福岡) 11月11日(1999).
10. 鈴木 芳治
「低濃度LiCl水溶液ガラスのラマン散乱」
研究会「水素の科学の最前線 - 複雑系」(つくば、KEK) 12月9日 (1999).
11. 藤久裕司、山脇浩、坂下真実、青木勝敏
“New Crystal Structures of H₂S at High Pressure and Low Temperature” Crystallography at High Pressure and High Temperature using X-rays and Neutrons (兵庫県 佐用郡) 10月2日(2000).
12. 山脇浩、宋茂双1、坂下真実、藤久裕司、青木勝敏(1 CREST)
「低温高圧下での氷の状態図」
平成12年度物質研100周年記念研究発表会(つくば) 10月20日(2000).
13. 山脇浩、藤久裕司、中山 敦子1、坂下真実、青木勝敏
「氷 VIII 相のX線回折」
第41回高圧討論会(柏) 11月7日(2000).
14. K. Terakura(NAIR, CREST) and T. Ikeda(JRCAT-ATP)
“H₂S under Pressure: Phase IV and IV”
10th International Workshop on Computational Materials Science: Total Energy and Force Methods (Trieste/Italy) 1/11-13 (2001).
15. 山脇浩、藤久裕司、坂下真実、中山 敦子1、青木勝敏
“X-ray diffraction study of ice VIII at low temperature and high pressure”
第8回先端材料国際シンポジウム(つくば) 3月6日(2001).
16. O. Mishima
“Melting curves of D₂O ices and liquid-liquid critical point in heavy water”
ISAM2001 the 8th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM2001) (つくば) 3月6日 (2001).
17. Y. Suzuki and O. Mishima
“Two OH-vibrational modes of glassy dilute LiCl aqueous solution and polyamorphism in water”
ISAM2001 the 8th NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM2001) (つくば) 3月6日 (2001).

(3)受賞等 受賞

物質研グループ(青木、山脇、藤久、坂下)が第8回つくば賞(財団法人茨城県科学技術振興事業団)を受賞した(1997年2月18日)。受賞課題は「水素結合の量子力学現象の発見」。

新聞報道

NATURE (396, 329-335, 1998、392, 164-168, 1998) に発表された三島、Stanley 共著の論文が世界的に大きな反響を受けた。各国の科学雑誌、新聞、ラジオ等で研究の重要性が紹介された。

- ・ニューサイエンティスト誌、"Supercool water"、1998年8月1日号、第2145号、30頁。
- ・フィジックス・トゥデイ誌、Physics Update欄、1998年6月号、9頁。
- ・ネーチャー誌、"One substance, two liquids?"、news and views欄、1998年3月12日号、第392巻、127頁。
- ・ル・モンド(フランス) "L'apparente banalité de l'eau cache de stupéfiantes propriétés (水の見かけ上の平凡さが、混迷させる性質を隠す)"、1999年4月9日、
- ・全米ラジオ放送「金曜日サイエンス」(1998年3月20日)。

(4)その他の特筆事項

粉末パターン解析プログラム PIP の整備と普及

PIP プログラムは、IP (イメージングプレート) に記録された二次元の X 線回折パターンから精密な結晶構造を決定するデータ処理・解析プログラムである。各社の IP 読取装置のデータフォーマットに対応でき、さらに、多様な一元データ解析プログラムのデータフォーマットにも対応可能なように、高い汎用性を具備している。PIP プログラムは、高エネ研、SPring-8 の放射光施設を始めとして、多くの大学、研究機関にすでに配付されており (2 3 の大学ならびに研究機関) 高圧、低温を含む各種条件下の結晶構造研究に広く利用されている。