

# 目 次

まえがき .....	笛木 和雄... i
<b>1 序 論 .....</b>	大杉 治郎... 1
<b>2 静的超高压発生法 .....</b>	福長 健... 9
1 流体圧縮 .....	9
1.1 圧力シール技術 .....	10
2 固体圧縮 .....	12
2.1 ピストンシリnder型装置 .....	12
2.2 ベルト型装置 .....	14
2.3 ブリッジマンアンビル .....	15
2.4 多面体アンビル .....	18
3 圧力定点および圧力の測定 .....	21
4 ダイヤモンドアンビルによる 超高压発生 .....	22
4.1 ダイヤモンドアンビルの構造 .....	23
4.2 ダイヤモンドアンビルによる 圧力発生 .....	25
5 超高压発生技術の今後の課題 .....	27
文 献 .....	29
<b>3 動的高圧力 .....</b>	澤岡 昭, 近藤 建一, 藤原 修三, 日下部正夫... 31
1 動的圧縮と衝撃超高压 .....	31
2 動的超高压の発生 .....	34
2.1 爆薬を利用した方法 .....	34
2.1.1 制御爆発 .....	34
2.1.2 直接方法 .....	34
2.1.3 間接的方法 .....	35
2.1.4 超爆発の利用 .....	36
2.2 ガス銃を利用した方法 .....	36
2.2.1 一段式衝撃銃 .....	37
2.2.2 二段式軽ガス銃 .....	37
2.2.3 飛翔体速度測定 .....	38
2.2.4 測定室および回収室 .....	38
3 衝撃現象の計測 .....	39
3.1 光学的測定法 .....	39
3.2 電気的方法 .....	42
3.2.1 ピン接触子法 .....	42
3.2.2 磁場粒子速度測定法 .....	43
3.2.3 圧力測定法 .....	43
3.2.4 電気抵抗測定法 .....	44
3.2.5 その他の測定法 .....	44
文 献 .....	44
<b>4 超高压化学の基礎 .....</b>	森吉 孝, 佐々木宗夫, 大杉 治郎, 小野寺昭央, 原 公彦... 47
1 高圧力下の熱力学 .....	47
1.1 热力学関数 .....	47
1.2 部分モル体積 .....	50
1.3 フガシティー .....	51
1.4 活量係数 .....	52
2 高压化学平衡 .....	53

2.1 反応平衡 .....	53	3.2 高圧力下の反応速度の測定と活性化体積の求めかた .....	62
2.1.1 気相反応 .....	54	3.2.1 "in situ" 混合法 .....	63
2.1.2 液相反応 .....	55	3.2.2 ストップド-フロウ法 .....	63
2.2 溶解平衡 .....	56	3.2.3 緩和法 .....	63
2.2.1 気体への固体の溶解 .....	56	3.2.4 活性化体積の求め方 .....	64
2.2.2 気体への液体の溶解 .....	56	3.3 高圧下の化学反応速度の最近の研究 .....	65
2.2.3 液体への気体の溶解 .....	57	3.3.1 プロトン移動反応 .....	65
2.2.4 液液間の相互溶解 .....	57	3.3.2 光化学反応 .....	65
2.2.5 液体への固体の溶解 .....	58	3.3.3 拡散律速反応 .....	66
3 高圧化学反応速度 .....	58	3.4 速度定数の高次微分量と定容活性パラメーター .....	67
3.1 活性化体積 .....	59	4 高圧現象 .....	68
3.1.1 構造因子, $\Delta V^\ddagger(\text{str})$ について .....	59	文 献 .....	81
3.1.2 溶媒因子, $\Delta V^\ddagger(\text{solv})$ について .....	60		
3.1.3 $\Delta V^\ddagger(\text{str})$ と $\Delta V^\ddagger(\text{solv})$ の分離 .....	61		
3.1.4 活性化体積と活性化エントロピー .....	62		
5 超高压下の流体物性 .....		蒔田 董, 藤下 薫, 森吉 孝, ... <sup>87</sup>	
1 物性測定 .....	87	柏木 弘, 松尾 成信, 中原 勝	
2 PVT 関係 .....	88		
2.1 PVT 関係の測定法 .....	88	5 光学物性 .....	103
2.2 気体の PVT 関係 .....	90	5.1 装置 .....	103
2.3 液体の PVT 関係 .....	91	5.2 振動数のシフト .....	104
3 相平衡 .....	92	5.3 高圧下の水 .....	104
3.1 相平衡と臨界点に対する熱力学的条件 .....	93	5.4 錯体 .....	105
3.2 気液平衡 .....	93	5.5 有機分子のコンホメーション .....	106
3.3 液液平衡 .....	94	5.6 水素結合 .....	107
3.4 気気平衡 .....	95	5.7 励起分子 .....	107
3.5 相平衡の連続性 .....	96	5.8 偏光 .....	107
3.6 高圧相平衡の計算 .....	97	5.9 屈折率 .....	107
4 輸送物性 .....	97	5.10 その他 .....	108
4.1 輸送物性の新しい測定法 .....	98	6 電気物性 .....	108
4.2 気体の粘性率と熱伝導率 .....	99	6.1 イオン伝導 .....	108
4.3 液体の粘性率と熱伝導率 .....	101	6.2 金属の(電子)電導 .....	110
6 超高压下の固体物性—構造と性質 .....		6.3 起電力 .....	110
1 状態方程式と高圧相転移 .....	119	6.4 誘電的性質 .....	110
1.1 圧縮曲線・高圧相転移・相図 .....	119	文 献 .....	111
1.2 状態方程式 .....	126		
1.2.1 現象論 .....	126		
2 高圧固体物性の諸問題 .....			
		1.2.2 熱力学的取扱い, 格子力学 .....	128
		1.2.3 擬ボテンシャルの方法 .....	132
		1.3 融解 .....	133
		2 高圧固体物性の諸問題 .....	134

2.1 単純金属の電気伝導 .....	134	2.7 <i>d</i> 電子を含む酸化物・硫化物の 金属転移 .....	146
2.2 半導体, 絶縁体 .....	136	2.8 磁気物性 .....	148
2.3 超伝導 .....	137	2.9 光物性 .....	150
2.4 金属水素の問題 .....	104	文 献 .....	151
2.5 誘電的性質 .....	141		
2.6 混合原子価の問題 .....	144		

## 7 超高圧下の有機化学反応と合成

原 公彦, 浅野 努, 世良 明, 小郷 良明...157

1 有機化学反応の平衡 .....	157	2.1.2 ホモリシスおよび関連反応.....	173
1.1 水溶液中のイオン化 .....	158	2.1.3 環状遷移状態を経る反応.....	176
1.1.1 カルボン酸のイオン化.....	159	2.1.4 その他の反応.....	178
1.1.2 フェノールのイオン化.....	160	2.1.5 有機合成への応用.....	179
1.1.3 アニリニウムイオンの解離.....	162	2.2 イオン反応 .....	182
1.2 非水溶液中のイオン化 .....	162	2.2.1 縮合反応.....	182
1.3 非イオン系の有機反応 .....	162	2.2.2 ソルボリシス.....	183
1.4 水素結合の生成 .....	165	2.2.3 求核置換反応.....	186
1.5 水溶液中のミセル形成 .....	165	2.2.4 脱離反応.....	187
1.6 接触イオン対と溶媒介入イオン対 の平衡 .....	166	2.2.5 親電子置換反応.....	188
1.7 電荷移動錯体の生成 .....	167	2.2.6 転位反応.....	188
1.8 励起二量体, 励起錯体の生成 .....	169	2.2.7 酸触媒反応.....	188
1.9 錯体イオンを含む平衡 .....	170	2.3 重合反応 .....	189
2 有機化学反応の速度 .....	171	2.3.1 全重合反応の活性化体積.....	189
2.1 非イオン反応 .....	172	2.3.2 連鎖移動反応.....	191
2.1.1 一重結合に関する回転.....	172	2.3.3 共重合反応.....	192
		2.3.4 重合素反応の圧力効果.....	193
		文 献 .....	196

## 8 超高圧下の無機化合物の合成

小泉 光恵, 木野村暢一, 久米 昭一,  
島田 昌彦, 上田 智, 金丸 文一 ... 203

1 無機物質の高圧合成 .....	203	2.2.1 FeO の合成 .....	209
2 超高圧下における無機化合物の 合成 .....	204	2.2.2 Cr <sup>4+</sup> を含む酸化物の合成 .....	209
2.1 相転移を伴う合成 .....	204	2.2.3 NaMn <sub>2</sub> O <sub>12</sub> の合成 .....	210
2.1.1 高圧力と配位数.....	204	2.2.4 パイライト型 MX <sub>2</sub> (X: S, Se, Te) の合成 .....	210
2.1.2 安定領域の拡大.....	205	2.2.5 リンを含む化合物の合成 .....	210
2.1.3 固溶体における相転移.....	206	2.2.6 β-W .....	211
2.1.4 相転移におよぼす圧力発生装置の 影響.....	207	3 超高圧下における鉱物合成, 相転移と地球科学 .....	211
2.1.5 電荷移動を伴う転移.....	207	3.1 地球内部における地震波の 伝播と圧力分布 .....	212
2.2 相転移を利用しない無機化合物の 合成 .....	209	3.2 温度分布 .....	213

3.3 地球内部の状態	214	6 高圧活性ガス下での無機化合物 の合成	228
3.3.1 地殻・上部マントル	214	6.1 高圧酸素の発生法	229
3.3.2 マントル転移層	214	6.1.1 過酸化物の熱分解	229
3.3.3 下部マントル	215	6.1.2 液体酸素の気化	229
3.3.4 核	217	6.1.3 酸素ガスの圧縮	229
3.4 わく星内部と高圧実験	217	6.2 ペロブスカイト型酸化物の合成	230
4 超高圧下における単結晶育成	218	6.3 ルチル型 $\text{CrO}_2$ の合成	229
4.1 高圧下における人工ダイヤモンド の単結晶育成	218	7 高圧下における非晶物質の反応	235
4.2 溶媒法による結晶成長	220	7.1 圧力と体積	235
4.3 水熱法による結晶成長	221	7.1.1 可逆的な体積変化	235
5 水熱反応による無機化合物の 合成	223	7.1.2 不可逆的な体積変化	235
5.1 水熱反応容器	224	7.1.3 $T_g$ 以上での体積変化	237
5.2 無機化合物の合成	225	7.2 結晶化	238
5.2.1 単結晶の水熱育成	225	7.3 電気的性質	239
5.2.2 含水結晶としてのゼオライトの 合成	226	7.4 ガラス転移温度	239
文 献		文 献	240
<b>10 超高圧を利用した材料開発</b>		若槻 雅男, 澤岡 昭, 島田 昌彦	245
1 高圧力科学の技術と材料開発	245	ホウ素の焼結体	262
2 超高圧合成を利用した材料開発	246	2.3.1 直接結合焼結体	262
2.1 ダイヤモンド	246	2.3.2 結合材を含む焼結体	263
2.1.1 溶媒法を用いる合成	246	2.4 超伝導体, その他の新物質	264
2.1.2 晶質の制御	249	2.5 衝撃合成	265
2.1.3 単結晶の育成	256	3 高圧焼結法	266
2.1.4 直接変換法による合成	256	3.1 はじめに	266
2.2 高密度相窒化ホウ素	258	3.2 加圧焼結法の分類	267
2.2.1 立方晶窒化ホウ素	258	3.3 通常のホットプレス装置	268
2.2.2 溶媒法による合成	259	3.4 高圧焼結法	269
2.2.3 直接変換による合成	260	3.5 ダイヤモンドおよび立方晶 BN の高圧焼結	271
2.2.4 アンモニウム塩を中心とする 新しい溶媒	261	3.6 熱間静水圧圧縮法	272
2.3 ダイヤモンドおよび立方晶窒化		文 献	276