マルチアンビル装置を用いた 高温高压 X 線その場観察実験における 圧力測定のエラー

Error Sources of Pressure Measurement in High-Pressure and High-Temperature
X-ray Diffraction Studies Using Multi-Anvil Apparatus

船守 展正

Nobumasa FUNAMORI

Accurate measurement of pressure is fundamental in high-pressure and high-temperature research. To make better measurements, it is important to identify error sources and their seriousness. Error sources in synchrotron X-ray-diffraction multi-anvil experiments, such as non-hydrostatic stresses, pressure effects on e.m.f. of thermocouples, uncertainties in pressure scales, etc. are reviewed.

[pressure measurement, error sources, synchrotron X-ray diffraction, multi-anvil apparatus, high-pressure and high-temperature conditions]

1. はじめに

高温高压実験において、マルチアンビル装置はダイヤモンドアンビル装置に比べ定量性の点で優れていると信じられてきた。しかし、近年、この優位性に疑問が唱えられるようになった。その発端は、地球マントルの主要構成鉱物であるフォルステライト Mg_2SiO_4 の高压相転移圧力に関して、定説に反した報告[1]がマルチアンビル装置を用いた研究により提出されたことにある。地震学的観測により、マントルは地下 670 km において弾性波速度や密度などの物性を大きく変化させることが知られている。地下 670 km は圧力 24 GPa に相当し、この圧力でスピネル構造の Mg_2SiO_4 がペロフスカイト構造の MgSiO_3 と岩塩構造の MgO に分解し、マントルの物性変化の原因となると考えるのが一般的である。これに対し、報告ではフォルステライトの転移圧力は 24 GPa よりも約 2 GPa 低いとしている。この不一致の問題は、圧力測定のエラーへの関心を喚起し、

日本高圧学会においても、『固体圧縮における超高压スケールの検討』ワーキンググループが設立されるに至っている。本稿では、放射光実験における圧力決定法として広く用いられている X 線その場観察法による圧力測定のエラーの要因を議論する。より正確な圧力測定とその信頼性の評価の一助になれば幸いである。

2. X 線その場観察法における圧力測定のエラー

X 線その場観察圧力測定法は、X 線回折により標準試料の格子体積を、熱電対により温度を計測し、標準試料の状態方程式を用いて圧力値を決定する方法である。本稿では圧力のエラーの要因を、体積測定のエラー、温度測定のエラー、状態方程式の不確定性の 3 種類に分類して議論する。

2.1 体積測定のエラー

標準試料の格子体積は、エネルギー分散型粉末 X 線

回折測定によりブラッグの式 $2d\sin\theta = \lambda$ より決定される。ここで、 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 λ は X 線波長である。エネルギー分散型実験では、回折角 2θ を固定した X 線光学系を用い、半導体 X 線検出器で計測した回折 X 線のエネルギー分布（波長分布）から格子面間隔を求める。格子体積は格子面間隔より直ちに決定される。以下、 d に直接影響を及ぼす非静水圧応力、 θ に影響を及ぼす X 線光学系の不安定性、 λ に影響を及ぼす X 線検出器のエネルギー較正の不安定性について考察する。

2.1.1 非静水圧応力

有限の強度をもった固体試料において非静水圧応力の発生は不可避である。ここでは、一軸応力[2-5]や不均質応力[6]などの典型的かつ単純化された非静水圧応力が体積測定へ与える影響を考察する。

一軸応力 ($\sigma_1, \sigma_1, \sigma_3$) は、典型的には、ブリッジマン型やドリッカマー型などの対向アンビル装置内で発生する。ここで、 σ_3 は加圧軸の方向である。応力場を仮定すれば、試料の格子歪とその格子歪に相当する圧力値を計算することができる。格子歪は、常圧における格子面間隔を d_0 として、 $(d_0-d)/d_0$ で定義される。今、差応力 $\sigma_3-\sigma_1 = 0.1$ GPa が Au 試料中に発生したと仮定しよう。計算される格子歪はミラー指数 hkl に依存し、平均値（歪の静水圧成分）からのズレの最も大きい(200)面では、 σ_3 方向の歪は 1.4 GPa に相当し、 σ_1 方向の歪は -0.7 GPa に相当する。計算において、応力の静水圧成分は 0 GPa を仮定した。差応力が与えられた時、計算される圧力値のズレは $K(hkl)/G(hkl)$ に比例する。ここで、 $K(hkl)$ と $G(hkl)$ は、 (hkl) 面に対して定義される仮想的な体積弾性率と剛性率である。立方晶である Au の場合、体積弾性率には指数依存性はないが、剛性率は $G(200)$ が最小、 $G(111)$ が最大となる。計算方法の詳細については文献[3]を参照して頂きたい。以前、筆者がドリッカマー型装置を用いて行った室温での Au の一軸加圧実験では、圧力 5 GPa で 0.4 GPa もの差応力が発生した。この時、(200)面の σ_3 方向の格子歪は 11.6 GPa に相当し、 σ_1 方向の格子歪は 2.2 GPa に相当する。また、興味深い現象として、減圧時には差応力の符号の逆転が観察された。一軸応力の問題は、対向アンビル装置を用いた実験に限定されるものではない。固体圧縮においては、多かれ少なかれ、装置のジオメトリーや試料構成に起因する応力の異方性が生じている。

不均質応力は、熱弾性的性質の異なるグレイン境界で、応力一様と歪一様の中間的な状態が生じることに

起因する。体積弾性率の異なる 2 種類の物質の混合物を加圧した場合、体積弾性率の大きい物質の格子歪から計算された圧力は、体積弾性率の小さい物質から計算された圧力に比べ大きくなることはよく知られている。文献[6]によれば、NaCl と MgO を 200 回折線の強度が等しくなるような割合で混合し、キュービックアンビル装置を用いて室温で加圧した実験で測定した MgO の格子歪は、静水圧加圧の場合に比べ、圧力 5 GPa において 0.2% 大きい。MgO の格子歪 0.2% は 1 GPa に相当する。不均質応力の場合にも、一軸応力の場合と同様に、減圧時には符号の逆転が観察される。不均質応力の発生は、混合物に限定されたものではない。例えば、立方晶以外の結晶は一般に体積弾性率に指数依存性があるので、指数の異なったグレインの境界では不均質応力が発生する。また、立方晶でも前述の一軸加圧のような場合には、剛性率の指数依存性から不均質応力が発生する。

物質の強度は温度とともに減少するのが一般的である。従って、多くの場合、十分高温では非静水圧応力は無視できるようになる。但し、非静水圧応力が無視できるようになる温度は、物質や圧力条件などによって異なる。注意すべきは、高温でアニールすれば非静水圧応力は開放されるであろうと楽観してしまうことである。例えば、高温でのアニールが十分であったとしても、混合物試料では、降温に伴って熱膨張率の違いに起因する不均質応力が発生する可能性がある。十分高温で応力一様状態であったとすると、降温後、熱膨張率の大きい物質の格子体積から計算された圧力は、熱膨張率の小さい物質から計算された圧力に比べ小さくなると考えられる。熱膨張率の違いに起因する不均質応力に関する詳細な研究報告を筆者は知らない。しかし、高温高压 X 線その場観察実験において、研究対象の物質と圧力標準物質の混合物を試料として用いることは多いので、この問題への取り組みは今後の重要課題である。

2.1.2 X 線光学系の不安定性

回折角 2θ の誤差は、ブラッグの式を介して格子体積測定に影響を及ぼす。最も重要なのは、半導体 X 線検出器冷却用の液体窒素の重量変化に伴う 2θ の変化である。国内の多くの装置において、液体窒素は約 10 時間ごとに補給されている。筆者が KEK の MAX80 装置で行った測定では、液体窒素補給の直前直後で格子体積は 0.1% 程度異なっていた。格子体積の 0.1% の変化は、Au の場合、圧力 20 GPa 温度 1500 K の条件下において

0.2 GPa に相当する。MAX80 装置では、回折角を規定するスリット系と X 線検出器が同一のゴニオアームに搭載されているため、液体窒素の重量変化が回折角に影響を与えてしまう。一方、新設された MAX-III 装置では、スリット系と X 線検出器が独立のゴニオアームに搭載されており、実際、液体窒素補給の直前直後で格子体積の有意な変化は観察されていない。

2.1.3 X 線検出器のエネルギー較正の不安定性

半導体 X 線検出器に入射した回折 X 線は、アナログ電圧信号としてプリアンプより出力され、アンプにて波形の増幅整形が行われる。増幅整形された信号は、マルチチャンネルアナライザーに送られ、アナログ・デジタル変換後、チャンネル数の割り当てが行われる。X 線エネルギーとチャンネル数の関係は、アンプにおける増幅率を変化させることで調整することができる。

チャンネル数のエネルギー較正は、エネルギー既知の特性 X 線を計測することで行われる。通常、Cu の $K\alpha$: 8.04 keV から Pb の $K\alpha_1$: 72.8 keV, $K\alpha_2$: 75.0 keV の間の複数の特性 X 線が使用される。従って、外挿の必要な 80 keV 以上のエネルギー較正には不確定性が大きい。しかし、このエネルギー較正の不確定性は、格子体積測定に大きな影響は与えない。なぜなら、格子面間隔既知の標準試料、例えば、常温常圧の Au の回折パターンを測定することで、チャンネル数を直接、格子面間隔に対応付けることが可能であるからである。

検出器システムの処理能力を超えた高フラックスの X 線が入射した場合、エネルギー較正に影響があるといわれる。高フラックスに対応するため、MAX-III 装置ではトランジスタリセット型プリアンプと変換時間 $<1.5 \mu\text{sec}$ の高速アナログ・デジタル変換器を採用して信号処理を行っている。従来型のプリアンプでは、入射フラックスが処理速度を超える場合には、出力電圧が飽和状態に達してしまい、有効な信号の出力が停止してしまう。これに対し、トランジスタリセット型では、電圧を強制的にゼロに戻すことで信号の出力を続けることが可能である。高速処理のためには、アンプにおける波形整形時定数を短くすることが有効である。現有アンプの時定数の最小値は $0.5 \mu\text{sec}$ である。アナログ・デジタル変換時間は時定数の 5 倍程度以下である必要があるため、変換時間 $<1.5 \mu\text{sec}$ は適当な処理速度である。X 線の入射が時間的に等間隔であるならば、このシステムは、 $1/(0.5\mu\text{sec} \times 5)$ すなわち 400 kcps 程度の処理能力がある計算になる。実際には、放射光がパルス X 線であるため、システムの実処理能力は 400 kcps

には遠く及ばない。時定数 $0.5 \mu\text{sec}$ の場合の実測では、100 kcps の X 線入射で不感時間が 65% (実処理 35 kcps) にも達したが、この時、エネルギー較正に有意な変化は観察されなかった。なお、パルスの性質は放射光の運転モードに依存するため、実処理能力も運転モードにより変化するものと考えられる。高速処理のために時定数を短くするとエネルギー分解能が低下するが、回折線の測定の場合にはあまり問題とならない程度である。分解能最優先の場合には、細く絞ったスリット系を使用することで回折角のトレランスと入射 X 線のフラックスを押さえ、時定数を 6-10 μsec 程度にして測定を行うとよい。ただし、エネルギー較正は時定数に依存するので注意を要する。

2.2 温度測定のエラー

温度は、試料室内に接点を持つ熱電対の熱起電力を測定することで決定される。熱起電力は、S を熱電能、dT を温度の微小変化として SdT の積分で表される。熱電能は圧力に依存するので、高圧実験に熱電対を使用する場合には、圧力の効果を補正する必要がある。熱電能の圧力依存性の測定を行った文献[7]によれば、例えば K 熱電対(Chromel-Almel)の場合、圧力補正を行っていない熱電対の読みは、圧力 5 GPa 温度 1500 K 領域で、真の温度より 30 K 程度高い。高圧実験では様々な種類の熱電対が使用される。文献[8]は、圧力 10 GPa 温度 1500 K において、K 熱電対の指示温度は、R 熱電対(Pt-Pt13%Rh) より 100 K 程度、W 熱電対(W5%Re-W26%Re)より 50 K 程度、いずれも高いと報告している。ただし、以下の議論から明らかなように、この相対比較の結果を直ちに他の実験に適用することはできない。

高圧実験における熱起電力の圧力補正の問題は複雑である。高圧装置全体を加熱してしまうような場合を考えてみよう。高圧セル内部には温度勾配が存在しないので、そこには熱起電力は生じない。高圧セル外部の常圧の部分で全ての温度降下が起ることになり、この場合、熱起電力への圧力の補正は行ってはならない。逆に、全ての温度降下が高圧セル内部の最高圧力部分で起るような場合を考えてみよう。この場合、熱起電力は最高圧力値で補正される必要がある。実際の高圧実験では、これらの両極端な場合の中間的な状態にあると考えられる。高圧セル内部に温度圧力勾配があるため、それに見合った補正を行わなければならない。実際に正しい補正を行うことは困難であり、熱起電力の圧力補正は行われないことが多い。

熱電対が化学的に変質してしまえば、熱起電力の値にも影響が生じる。例えば、文献[9]では、放射光実験において圧力媒体として広く用いられるアモルファスボロンと W 熱電対が温度 1500 K 程度で反応し、温度測定が不能になると報告している。一方、筆者の経験では、少なくとも熱電対の指示温度で 2000 K 程度までは、この反応は起らない[10]。従って、熱電対の変質が起る温度も高压セル内部の温度圧力分布に影響されていることになる。熱電対の指示温度よりも、反応に関わる部分の温度圧力条件が重要であるものと考えられる。幸いにして、熱電対の変質は、内部ヒーターへの投入電力と発生温度およびヒーター抵抗の関係を吟味することで見極められることが多い。従って、温度測定の誤差の要因から排除することができる。

熱起電力の圧力効果や熱電対の変質の他、高压セル内部の温度分布そのものも温度測定（従って圧力測定）の誤差の要因になる。実際の温度誤差を見積もることは困難なので、ここでは、圧力 20 GPa 温度 1500 K において 100 K の温度誤差があったと仮定してみよう。この温度誤差は Au の場合には、0.7 GPa に相当する。

2.3 状態方程式の不確定性

圧力標準試料としては、NaCl, MgO, Au, Pt などが使用される。ここでは、3 グループにより提案された Au の状態方程式の不確定性について考察する。3 つの状態方程式を提案者のイニシャルをとって JFM[11], H&J[12], AIY[13]としよう。最も古い JFM は、衝撃圧縮データ（ユゴニオ）と常圧における熱測定データに基づいて決定されている。ここでは、衝撃圧縮データの解析に広く用いられる $\gamma/V = \text{const}$ という仮定を行っている。ここで、 γ はグリユナイゼン定数、 V は体積である。H&J には、ダイヤモンドアンビル装置による静的圧縮のデータが反映されている。アルコール圧力媒体中で加圧された Au の格子体積を X 線回折法で測定し、ルビー蛍光法[14]により圧力を決定している。静的圧縮データに加え、衝撃圧縮データ、常圧における弾性定数測定、熱膨張測定、熱測定データも考慮して状態方程式が決定されている。AIY は、常圧における弾性定数測定、熱膨張測定、熱測定データから導かれた種々の熱力学パラメータ間の整合性が最もよくなるように決定されている。H&J および AIY では、 $\gamma/V = \text{const}$ の仮定は行われていない。AIY は、H&J の静的圧縮データと調和的である。

最も信頼性の高い状態方程式は、JFM, H&J, AIY の何れであろうか。JFM は、常圧における弾性定数測

定や熱膨張測定の結果が考慮されていない点が残念である。H&J は、静的圧縮データの信頼性が心配である。アルコール圧力媒体による静的圧縮データには一軸応力の影響があることが知られている[5]。また、圧力決定に使用したルビー蛍光法は、衝撃圧縮データを $\gamma/V = \text{const}$ の仮定のもとに解析した各種金属の室温での状態方程式に基づいて較正されている。従って、JFM の方法を否定するならば、ルビー蛍光法をも否定することになるかも知れない。もちろん、 $\gamma/V = \text{const}$ が成立しないことが Au の特殊性によるものであれば問題ない。さらに、ルビー蛍光法の較正自体にも非静水圧性の問題が含まれており、事態はかなり複雑である。一方、AIY は、衝撃圧縮データとの整合性の点では JFM や H&J に劣るものと思われる。また、H&J の静的圧縮データとの整合性がよいことも逆に心配である。以上の議論からは、どの状態方程式にも問題があることは明白である。

圧力 20 GPa 温度 1500 K 領域において、格子体積を与えた場合に計算される圧力値は、H&J は AIY より 0.5 GPa 大きく、JFM は H&J よりさらに 1.2 GPa 大きい。NaCl や MgO など、他の圧力標準試料の状態方程式との整合性については、JFM に比べ H&J と AIY がよい。しかし、他の圧力標準試料の状態方程式にも Au の場合と同様に様々な問題が存在するので、必ずしも JFM が良くないとは言い切れない。信頼性の高い圧力スケールの確立は今後の重要課題である。

2.4 その他の誤差要因

ここまでは、実験装置が正常に機能している場合にも不可避な誤差の要因について述べてきた。しかし実際の測定では、人的ミスや装置の故障により正常な測定が行われない場合もある。X 線検出器システムの故障により、本来 1 本である回折線が 2 本に分離して、ダブレットとして観察された経験もある。装置の故障を事前に予測することはできないが、故障により回折線が分離したのを見て、相転移が観察されたなどと結論してしまうことは絶対に避けなければならない。一方、人的ミスによるものは、予備知識と注意力があれば、多くの場合回避することができる。例えば、最近、X 線検出器システムのアンプの増幅率調整用ダイヤルがロックされていないのをよく見かける。誤ってダイヤルに触れれば、エネルギー較正が変化してしまう。スリットがホルダーに正しく収まっていないこともある。これは X 線光学系に影響する可能性がある。数年前には、回折 X 線が検出器に正しく導かれていないこ

とが、しばしば問題になった。高分解能タイプの検出器では、半導体素子の大きさは直径 6 mm 程度であり、その中央部付近に回折 X 線を入射させなければならない。当然ではあるが、装置を熟知することなく高度な測定を行うことは不可能であることを強調しておきたい。

3. 圧力測定誤差の実験結果への影響

圧力測定の誤差が相転移圧力決定に与える影響について考えてみよう。単純化のため、実験が十分な高温で行われたと仮定すれば、非静水圧応力の寄与、従って体積測定の誤差は無視できる。この場合、温度測定の誤差と状態方程式の不確定性からの寄与を考えればよいことになる。Au を圧力標準試料として用いたとすると、前述の通り、真の条件が圧力 20 GPa 温度 1500 K の場合に、温度を 1600(1400) K と測定すると圧力は 20.7(19.3) GPa と計算される。もし、相境界の傾きが 100K/0.7GPa であれば、圧力 20.7(19.3) GPa 温度 1600(1400) K の条件も真の相境界上に位置するので、温度測定の誤差は相境界の決定に影響を与えない。文献[15]では、温度測定の誤差が相境界の決定に大きな影響を与えない実例が示されている。それでは、冒頭に述べたフォーステライトの相転移の場合には、どの程度の温度誤差があれば、転移圧力を 2 GPa 低く見積もることになるのであろうか。報告されている相境界の傾き-100K/0.3GPa が正しいと仮定すれば、温度を 200 K 低く見積もってしまったと考えれば、2 GPa の違いを説明できる。なお、この報告では、AIY の状態方程式が用いられているが、これを JFM に変更すれば、それだけで 2 GPa の違いを説明できる。

次に、状態方程式測定への影響を考えてみよう。筆者自身、かつて、ペロフスカイト構造の MgSiO_3 に対する状態方程式の測定を行った経験がある[10]。ここでも、十分な高温を仮定して非静水圧応力の寄与は無視しよう。温度測定の誤差は、研究対象の物質と圧力標準物質の状態方程式が大きく異ならない限り、状態方程式の測定に大きな影響を与えない。一方、圧力標準物質の状態方程式の不確定性の影響は直接的に受けてしまう。状態方程式の決定に関わる誤差の議論の詳細については、文献[10]を参照して頂きたい。

4. おわりに

SPRING-8 の建設により日本の高圧地球科学研究者の

多くが放射光利用実験を行うようになった。これと期を同じくしてマルチアンビル実験における圧力測定の問題点が指摘されるようになったのは皮肉なことである。従来の圧力定点法による圧力決定では、準安定相の関与する非平衡相転移[16]でさえ圧力較正に使用されている。非平衡の場合の転移圧は、実験の温度圧力経路や非静水圧応力の影響を受けやすい。筆者自身、ドリッカマー型装置を用いた圧力較正実験において、転移圧 23.0 GPa とされる GaP の金属化が、18.7 GPa とされる GaAs の金属化より低い荷重で起きるという“異常”を経験したことがある。圧力定点法と比較すれば X 線回折法は大分優れている。重要なのは、実験結果への誤差の影響を正しく評価することである。マルチアンビル装置における圧力測定の問題点の多くはダイヤモンドアンビル装置においても問題となる。温度分布の均一性などに優れるマルチアンビル装置のダイヤモンドアンビル装置に対する定量的面での優位性は現在も失われてはいない。

謝 辞

筆者は、第 42 回高圧討論会（神戸）における日本高圧力学会奨励賞受賞者として、本解説を寄稿する機会に恵まれました。本稿は、筆者の約 12 年間にわたる放射光マルチアンビル実験の経験に基づいて執筆されたものであります。KEK や SPring-8 での実験において御指導頂いた諸先生ならびに共同研究者の皆様に感謝致します。また、筆者がこれまでに携わってきた研究の内、本稿で触れられていないものについては、筆者自身あるいは共同研究者により執筆された解説文が、すでに『高圧力の科学と技術』に掲載されています[17-19]。それらの研究において御指導頂いた諸先生ならびに共同研究者の皆様に感謝致します。最後になりますが、本稿執筆の機会を与えて下さった編集委員、賞選考委員ならびに適切なコメントをお寄せ頂いた査読者の皆様、高圧力学会会員の皆様に感謝致します。

参考文献

- [1] T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, O. Ohtaka: Science, **279**, 1698 (1998).
- [2] N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida: J. Appl. Phys., **75**, 4327 (1994).
- [3] T. Uchida, N. Funamori, T. Yagi: J. Appl. Phys., **80**, 739 (1996).

- [4] N. Funamori, M. Funamori, R. Jeanloz, N. Hamaya: J. Appl. Phys., **82**, 142 (1997).
- [5] K. Takemura: J. Appl. Phys., **89**, 662 (2001).
- [6] Y. Sato, T. Yagi, Y. Ida, S. Akimoto: High Temp. High Pressures, **7**, 315 (1975).
- [7] I.C. Getting, G.C. Kennedy: J. Appl. Phys., **41**, 4552 (1970).
- [8] E. Takahashi, T. Shimazaki, Y. Tsuzaki, H. Yoshida: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **342**, 105 (1993).
- [9] T. Irifune, K. Kuroda, N. Nishiyama, T. Inoue, N. Funamori, T. Uchida, T. Yagi, W. Utsumi, N. Miyajima, K. Fujino, S. Urakawa, T. Kikegawa, O. Shimomura: in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature* (AGU, Washington, DC, 1998), pp. 1-8.
- [10] N. Funamori, T. Yagi, W. Utsumi, T. Kondo, T. Uchida, M. Funamori: J. Geophys. Res., **101**, 8257 (1996).
- [11] J.C. Jamieson, J.N. Fritz, M.H. Manghnani: in *High-Pressure Research in Geophysics* (CAPJ, Tokyo, 1982), pp. 27-48.
- [12] D.L. Heinz, R. Jeanloz: J. Appl. Phys., **55**, 885 (1984).
- [13] O.L. Anderson, D.G. Issak, S. Yamamoto: J. Appl. Phys., **65**, 1534 (1989).
- [14] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg: J. Appl. Phys., **49**, 3276 (1978).
- [15] K. Oguri, N. Funamori, T. Uchida, N. Miyajima, T. Yagi, K. Fujino: Phys. Earth Planet. Inter., **122**, 175 (2000).
- [16] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, D.R. Allan, S.A. Belmonte, T. Bovornratanaraks: Phys. Rev. Lett., **80**, 5564 (1998).
- [17] 船守展正: 高圧力の科学と技術, **3**, 49 (1994).
- [18] 宮島延吉, 藤野清志, 船守展正, 近藤忠, 八木健彦: 高圧力の科学と技術, **6**, 230 (1997).
- [19] 辻和彦: 高圧力の科学と技術, **11**, 21 (2001).

[2002年2月12日受理]

[2001年度日本高圧力学会奨励賞受賞を記念して依頼した原稿]