SPring-8 放射光と川井式高圧装置による最近の高圧研究

Recent High Pressure Research Using the Synchrotron Radiation
and Kawai-Type High Pressure Apparatus at SPring-8

舟越 賢一

Ken-ichi FUNAKOSHI

High pressure research system using the synchrotron radiation and the Kawai-type of high pressure apparatus was installed at BL04B1 beamline of SPring-8 in 1997. The BL04B1, named "High Pressure and High Temperature" beamline has been designed to conduct research on the structure and properties of materials under high pressure and high temperature. The developments of the beamline and experimental facilities during the eight years are summarized. In addition, recent researches using the newly developed techniques are also reviewed.

[SPring-8, synchrotron radiation, Kawai-type of high pressure apparatus, high pressure, high temperature]

1. はじめに

日本における放射光と高圧装置を組み合わせた X 線実験は、1982 年に高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 (Photon Factory, PF) において、世界に先駆けて設置された DIA 型高圧装置 MAX80 の登場から始まる[1]。当時、MAX80 を導入したことがどれだけ画期的なことだったかは、後の高圧研究の進展を見れば明らかであろう[2]。その後、MAX80 で培われた技術は 2 号機の MAX90[3] や、NSLS (アメリカ) の SAM85[4] などに引き継がれ、放射光を使った高圧研究が盛んに行われるようになった[5]。そのような中で、西播磨に建設された大型放射光施設 SPring-8 では、DIA 型の大型高圧装置 SPEED-1500 を主力とする BL04B1 と、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を主力とする BL10XU による高圧実験が 1997 年からスタートした。そして 8 年が経過した現在、高圧研究に利用できるビームラインの数は 6 本 (BL04B1, BL04B2, BL10XU, BL14B1, BL22XU, BL43IR) に拡大し、X 線回折だけでなく EXAFS や赤外分光などいろいろな手段を利用することが可能になっている。

筆者は、SPring-8 の建設時から BL04B1 のスタッフとして X 線実験に携わってきた。振り返ってみると、今は当然のように行われている実験でも、MAX80 の時代より受け継がれたものから、新しく導入されたものまで様々である。また、初期の文献[6-9]を見れば、現在は当たり前前のシステムが、当初の設計と大きく変化してきていることがお分かりいただけるであろう。本稿では、これまでの進展を整理し直す意味で、現段階における BL04B1 での X 線実験について紹介する。また、初期の文献には掲載されていない新しい手法を使った研究についても簡単に触れる。

2. SPring-8 における川井式高圧装置による高圧実験

2.1 川井式高圧装置 SPEED-1500

高温高圧ビームライン BL04B1 は、川井式高圧装置を用いた高温高圧研究、特に地球内部構造の解明を行うことを目的に設計されたビームラインで、偏向電磁石からの白色 X 線 (X 線エネルギー: 10~160 keV) を利用する。ビームラインは 3 つのステー

ジョンで構成され、光源に対して上流側から光学ハッチ、実験ハッチ 1、実験ハッチ 2 に分かれている。実験ハッチ 1 には、X 線回折計と川井式高圧装置 SPEED-1500 (SPRING-EIGHT ENERGY DISPERSIVE SYSTEM with a hydraulic ram of 1500 ton) が設置されている (Fig. 1)。装置の高さは 3 m、総重量は 20 ton で、放射光施設の中の高圧装置としては世界最大である。装置の上部に見えるのが油圧ラムで、4 本の柱で支えられた油圧ラムから垂直方向に最大で 1500 ton の荷重でガイドブロックが押し出される。装置の加圧方式は MAX80 と同じ DIA 型で、上部のガイドブロックの一軸加圧により、上下と水平方向に置かれた第一段アンビルが同期して中心部に向かって動く機構になっている [10]。この中心部には立方体アンビル (第二段アンビル) を 8 個配置し、川井式 (2 段加圧式) によって高圧を発生させる。外側の第一段アンビルには 50 mm 角マレージング鋼が付いており、通常は 26 mm 角の超硬アンビルを第二段アンビルに使用する。この組み合わせにより、30 GPa までの高圧下で実験を行うことができる。

2.2 エネルギー分散型 X 線回折測定

X 線測定を行うための光学系は、上流側から入射スリット、プレス系、回折系によって構成され、それぞれ独立に移動軸を持っている。これらの移動軸は、X 線位置に対して $1\mu\text{m}$ の精度で調整することができる。入射スリットは、10 mm 厚のタンタルブレードが水平垂直方向に 4 枚付いた 4 象限式になっており、入射 X 線を 0.05~10 mm 幅に調整される。Fig. 2 に X 線測定システムを示す。現在、BL04B1 で可能な測定は、エネルギー分散型 X 線回折と、

Fig. 1. Kawai-type of high pressure apparatus SPEED-1500 installed at BL04B1 experimental station.

CCD カメラによるイメージングの 2 種類である。通常、エネルギー分散型 X 線回折の場合には 0.05~0.2 mm 幅、CCD イメージングの場合には 2~10 mm 幅の白色 X 線を使用する。水平ゴニオメーター上には、コリメーター (0.05 mm 幅)、自動受光スリット (0.05~10 mm 幅) が並び、試料からの回折 X 線はこれらを通して Ge 半導体検出器 (Ge-SSD, CANBERRA 製 GL0110P) で検出される。Ge-SSD は有効面積が 1 cm^2 、10 mm 厚の Ge 素子を使用し、およそ 160 keV までの高エネルギー X 線を検出することができる。Ge-SSD に入った光子は、マルチチャンネルアナライザー (MCA) によって 4096 等分のエネルギー信号に変換される。水平ゴニオメーターは、最大で $2\theta = 14^\circ$ まで可動で、ステップ幅を $1/10000^\circ$ 、再現精度を $1/1000^\circ$ で制御することができる。収集された X 線回折プロファイルは、専用の解析ソフト (EXPRESS) を使うことによって、ピークサーチ、バックグラウンド除去、ガウス関数による非線形最小二乗フィッティング処理され、回折線の指数付けや格子定数の決定がその場で行われる。EXPRESS のライブラリーの中には、NaCl, Au, MgO, Pt などの圧力標準の状態方程式が用意されており、実験に使用した圧力標準の体積変化から圧力値を算出できる。詳細については文献 [11] を参照されたい。EXPRESS は、web (<http://jaeriwww.spring8.or.jp/~bl04b1/>) 上に公開されており、誰でも自由にダウンロードして使用することができる。

一方、高圧セルを透過した X 線は、高感度 CCD カメラによって試料画像をリアルタイムで観察することができる。CCD カメラは、水平ゴニオメーター後方に設置されており、X 線回折測定のための試料位置探しに使用される。Fig. 3 に CCD カメラによって観察された高圧セルの例を示す。CCD カメラがなかった時代、高圧セル内の様子は回折パターンか

Fig. 2. Schematic drawing of the energy-dispersive X-ray diffraction measurement system with the Kawai-type high pressure vessel.

ら判断するしか方法がなく、経験と勘を頼りに試料位置を探し出すことは容易ではなかった。CCD カメラの導入によって、試料位置を探す時間が大幅に短縮されただけでなく、複雑な高圧セルを使った実験も可能になった。

2.3 CCD イメージング測定

SPEED-1500 には、前述の CCD カメラの他にイメージング実験用の CCD カメラシステムが設置されている。このシステムは、蛍光板、ミラー、フォーカス用レンズからなるビームモニターと CCD カメラによって構成され、粘性測定[12]の他に、高圧流体の相転移観察[13]などに利用されている。高圧セルを透過した X 線は、蛍光板によって可視化され、ミラーに映った像をさらにレンズで拡大して CCD カメラで観察する。蛍光板には、Ce をドープした YAG 単結晶 (150 μm 厚) を用いる。このビームモニターは、SPring-8 と浜松ホトニクスとの共同で開発されたもので、現在は SPring-8 の標準タイプとして多くのビームラインで利用されている。また、ビームモニターにはフィリップスマウントを付属し実験用途に合わせていろいろな種類の CCD カメラを取り付けることができる。Table 1 に BL04B1 で用意している CCD カメラのスペックを示す。これ

らは実験用途に応じて使い分けられ、高速度タイプは落球法による粘性測定などに、高解像度タイプは相転移観察や試料長計測などに用いられる。

2.4 川井式高圧装置 SPEED-Mk.II

1990 年代に入ると、より高い圧力発生を目指して焼結ダイヤモンド (Sintered Diamond, SD) アンビルが使用されるようになった[13]。PF の MAX80 では、一辺 4.85 mm の SD アンビルによる実験が行われ、41 GPa までの圧力を記録した[14]。さらに MAX90 では、一辺 10 mm の SD アンビルを使って 32 GPa 以上の X 線実験に成功している[15]。SPEED-1500 では、設置当初から岡山大学地球物質科学研究センターの伊藤らによって、一辺 14 mm の大型 SD アンビルによる高圧発生技術の開発が精力的に行われ[16]、その後、入船らの愛媛大グループも加わって 40 GPa 以上の圧力での X 線実験に成功した[17, 18]。しかし、SD アンビルは超硬アンビルに比べて高い圧力発生が可能な一方で、弾性、および塑性変形量が小さいためか、加減圧時に頻繁にブローアウトを起こしてしまう問題があった。この大型 SD アンビルは非常に高価であるため (1 個約 30 万円!)、ブローアウトによってアンビルが破損してしまうのは大変な痛手である。そこで、より等方的に、かつ精細に制御が可能な高圧装置の導入のためのプロジェクトチームが結成され、製作費用をユーザー側 (平成 12 年度特定領域研究 (B)、代表者: 大谷栄治 (東北大理)、平成 13 年度特別推進研究、代表者: 高橋栄一 (東工大理)) と、日本原子力研究開発機構とが負担することにより、2002 年に新 DIA 型高圧装置 SPEED-Mk.II が完成した[19]。

SPEED-Mk.II は、SPEED-1500 と同様の最大荷重 1500 ton の川井式高圧装置で、BL04B1 の下流側実験ハッチ 2 に設置された (Fig. 4)。装置の外枠は、SPEED-1500 と同じく 4 本の支柱で支持されており、

Fig. 3. CCD images from the high pressure cell during the compressions.

Table 1. Specifications of CCD cameras for the imaging measurement at BL04B1.

CCD camera	C4880-80	C9300-124	ES301T
Company	Hamamatsu Photo. Co.	Hamamatsu Photo. Co.	Nippon Roper Co.
Type	High speed	High resolution	High speed
Effective number (pixel)	656(H) $\times$ 494(V)	4000(H) $\times$ 2642(V)	648(H) $\times$ 484(V)
Cell size (μm)	9.9 $\times$ 9.9	9 $\times$ 9	9 $\times$ 9
A/D converter (bit)	10	12	8
Frame rate (frame/sec)	30	5	125
Resolution ($\mu\text{m}/\text{pixel}$)	5	2	5

高さは2.8 m, 総重量は20 tonである。この装置の大きな特徴は, SPEED-1500ではガイドブロックと一体となっていた上下方向アンビルを支える支柱を分割し, ガイドブロックと独立に強度を変更できるようにした点である。支柱の材料強度(弾性変形量)を自由に変更できるようにしたことにより, 上下方向アンビルと横方向アンビル間の移動量の差を調整して, ほぼ等方的に加圧することが可能になった(Fig. 5)。また, 加減圧のための油圧システムも大きく変更し, 高圧装置としては初めてインバータポンプを採用した。このシステムでは, インバータポ

Fig. 4. The second Kawai-type of high pressure apparatus SPEED-Mk.II.

Fig. 5. Differences between the horizontal and vertical spaces formed by the SPEED-1500 and the SPEED-Mk.II[19].

ンプの回転数を変えることによって油の流量を制御できるので, これまでの電磁弁式ポンプに比べて高精度で加減圧を行うことができる。

一方, 装置本体は並進移動 ($y1, x, y2, z$), および回転 (ϕ_z) ステージ上にあり, すべて $1\mu\text{m}$ の精度で移動させることができる。SPEED-Mk.II のもう一つの大きな特徴は, 回転 (ϕ_z) ステージを往復運動させながら回折測定を行う揺動機構を装備したことである (Fig. 6)。この揺動機構は, $\phi_z = -7 \sim 13^\circ$ の範囲内を最大 $0.1^\circ/\text{sec}$ の速度で制御され, 試料の向きを変えながら回折パターンを収集することができる。このような揺動は, DAC の回折測定では既に実用化されているが, 20 ton を超える大型高圧装置に装備したのは世界で最初の試みである。

SPEED-Mk.II の導入によって, SD アンビルによる高圧発生技術開発はさらに加速され, 伊藤らは最高 63 GPa までの圧力発生に成功した[20]。現在は岡山大学, 愛媛大学, 東北大学, 東工大学の4つのグループを中心に実験が行われており, 彼らが発信するデータは, 常に世界中から注目を集めているところである。このまま進行すれば, メガバール領域の到達は時間の問題かもしれない。

3. 最近の高圧研究

BL04B1 では, 地球科学に関連した研究テーマが多く, SPring-8 の最初の研究成果となったカンラン石のポストスピネル相転移の直接観察[21]をはじめ, 川井式高圧装置の特徴を活かした多くの研究成果が得られている[22, 23]。他にも地球内部物質を対象とした相境界の精密決定[24], マントル物質の状態方程式の決定[25], マントル物質の相転移カイネティクス[26], 高圧メルト/ガラスの構造解析[27], 高

Fig. 6. Press oscillation system of the SPEED-Mk.II around the z -axis rotation. The oscillation can be moved automatically from -7 to 13° during the X-ray diffraction measurement.

圧メルトの粘性測定[28], 人工ダイヤモンドなど新物質の高圧合成[29]などの研究も行われている。BL04B1において、これまで順調に研究成果を排出できたのは、MAX80で開発されたノウハウを継承・発展させてきたことが大きい。しかし最近、揺動機構をはじめとして、MAX80の時代になかった新しい実験技術の開発も行われ始めている。これらの技術は、BL04B1の白色X線を利用したユニークなもので、今後の発展が期待されるものである。以下ではその代表例として、揺動による高温高压X線回折、エネルギー分散法による角度分散測定(CAESAR法)、超高速ラジオグラフィについて紹介する。

3.1 揺動による高温高压X線回折

高温、あるいは高压条件下で、SSDなどの1次元スキャンの検出器を使った粉末X線回折測定を行うと、しばしば結晶粒の成長のために回折線の本数が見かけ上減少する。例えばNaClは30 GPa以上の高压になると、B1構造からB2構造へ転移することは昔から良く知られているが[30], 意外にも高温高压下の相境界は精密に決定されていない[31, 32]。これはNaClが容易に粒成長するため、

Fig. 7. An example of the change of X-ray diffraction patterns of NaCl with increasing and decreasing temperature at a constant ram load of 15 MN[33]: (a) at 24.4 GPa and 1100 K; (b) B1 to B2 transition (forward transition) at 24.5 GPa and 1150 K; (c) in the stability field of the B2 phase at 24.5 GPa and 1200 K; (d) B2 to B1 transition (backward transition) at 24.5 GPa and 1150 K.

回折線の検出が難しいためである。そこで、西山らは SPEED-Mk.II の揺動機構を使って、NaCl の高温高压 X 線回折測定を行った[33]。Fig. 7 に 24.5 GPa で温度を変化させたときの回折パターンの変化を示す。1100 K において B1 相だった回折線は、1150 K になると B2 相へと転移し始め、1200 K では完全に B2 相に変化する。ここで、1150 K まで降温すると、再び B1 相が現れ、50 K の範囲内で B1-B2 相転移が可逆的に観察された。これらはすべて $\phi_s = -4 \sim 7^\circ$ の範囲を揺動させながら得られた回折パターンで、揺動させなかった場合、回折線をほとんど観察することはできない。しかし、揺動を使って昇温・降温を繰り返すことにより、Fig. 8 のような NaCl についての相境界を高精度で得ることに成功した。これは世界で初めてプレス装置と揺動とを組み合わせた実験で、高温高压 X 線回折測定において、揺動が大変有効であることを示した。

3.2 エネルギー分散法による角度分散測定 (CAESAR 法)

一般にプレス装置を用いた X 線回折は、広範囲に渡って回折角 (2θ) をスキャンすることができないため、 2θ を固定したエネルギー分散法が用いられることが多い。ここで、 2θ を連続的に変化させてエネルギー分散測定を行うと、 d 値の範囲が異なっ

Fig. 8. The equilibrium phase boundary between B1 and B2 phases in NaCl[33]. Open and closed triangles represent P - T conditions where the B1 to B2 (forward) and B2 to B1 (backward) transitions were observed, respectively. Open and closed circles represent P - T conditions where single phases of B1 and B2 were observed, respectively. At P - T conditions of 20.1 GPa and 2100 K, liquid NaCl was observed (a solid square).

たエネルギー分散データが得られる。これらのデータを横軸に 2θ 、縦軸にマルチチャンネルアナライザー (MCA) のチャンネル数 (エネルギー値) をとって並べると、Fig. 9 のような 2 次元データになる[34]。これは、縦軸から見ると 2θ に対するエネルギー分散データであり、横軸から見るとエネルギー値に対する角度分散データである。すなわち、横軸の角度分散データをエネルギー値に対して足し合わせると、通常の数値分散測定において 2θ の刻み (ステップ幅) を小さくすると同様の高精度の角度分散データを得ることができる。この手法は、アメリカ・シカゴ大学の Y. Wang らによって開発された測定法 (Combined Angle- and Energy-dispersive Structural Analysis and Refinement, CAESAR) で、

Fig. 9. A two-dimensional plot of intensities collected on MgO+Au against MCA channel numbers and 2θ steps (step 0 corresponds to $2\theta = 3^\circ$, step size = 0.01°)[34].

Fig. 10. A binned spectra of 23 channels, centered at channel 2298 (90.6 keV), at 5 channel steps[35]. Inset shows two peaks between 3.72 and 3.96° . Solid circles are the data at channel 2298, whereas small dots are data from the neighboring 22 channels.

測定結果を見てから不必要なピーク (例えば Au の特性線など) を取り除いて足し合わせることができ、高品質の回折データを得ることができる。Fig. 10 に CAESAR 法によって得られた MgO と Au の混合粉末のパターンを示す[35]。 2θ を $3\sim 9^\circ$ まで 0.01° 刻みで 50 秒ずつ積算しながら行い、得られたデータから MCA の 4096 チャンネルのうち、前後の 23 チャンネル分 (> 80 keV) のデータを足し合わせた。その結果、エネルギー分散のみ (1 チャンネルデータ) のパターンに対して、1 チャンネルあたり、さらに 22 個分のデータが足し合わされた高精度の回折パターンとなり、Rietveld 解析も十分可能である。この CAESAR 法は、Y. Wang らを中心とするアメリカ・APS の高圧チームと Spring-8 との共同で開発を進めているプロジェクトで、白色 X 線の特徴を活用した新しい実験手法として発展が期待されている。

3.3 超高速ラジオグラフィ

2.3 で紹介したように、BL04B1 の CCD イメージングは、主としてラジオグラフィによる落球式粘性測定に利用されている。この測定法は、高精度の粘性を求めることが可能で、BL04B1 では 1998 年からマグマなどの粘性測定を開始した[36]。その後、Fe[37] や Fe-FeS[38] などの金属メルトについての測定も行われるようになったが、これらのように粘性率が低いメルトについての測定では、通常の画像収集速度では追いつけず、正確な粘性を求めることが

Fig. 11. Comparison of radiographic images of spheres sinking in $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ melts between the previous and the new system. Due to the restriction of the capturing time, only 3 images were captured in the previous system. On the other hand, the new system makes it possible to capture the images at intervals of $1/125$ second.

非常に難しい[39]。そこで、この問題を解決するために、超高速で画像収集が可能なラジオグラフィシステムが検討され、1) 露光時間が短くても十分な強度が得られるためのX線ビームモニターの開発、2) 超高速 CCD カメラ（日本ローパー製、ES301T）の導入、3) CCD カメラからの画像を高速でハードディスクに書き込むソフトウェアの整備を行った。この結果、1/125 秒で画像の取込み可能な世界最速システムが構築された[40]。Fig. 11 に $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ メルトについて、旧システムと新システムを比較した例を示す。同じ温度圧力条件において、旧システムでは2~3 コマの画像収集が限界であったが、新システムでは8 コマ以上の収集が可能である。また、新システムによって測定精度が向上しただけでなく、アンビルギャップが狭くなっても、球の落下速度を決定するのに十分なコマ数の画像を収集できるため、圧力領域もさらに拡大することが可能になった[41]。現在、粘性測定以外にも密度測定や、高温高压相転移過程を直接観察する試みがされており、超高速ラジオグラフィシステムの役割がますます重要になってきている。

4. おわりに

BL04B1 で川井式高压装置による実験が始まってから、これまで予想以上の成果があげられてきた。そこにはもちろん、加速器技術や測定装置の進歩もあるが、これまで培われてきた高压X線技術と、ユーザーのアイデアが上手く融合してきたことによるものが大きい。今後も BL04B1 から新しい手法や研究が開発・発展し、そしてさらに10年後には、本稿で紹介されていない別の手法や研究内容が付け加わっていることであろう。スタッフの一人として、そこに少しでも貢献できることを願っている。

謝 辞

本稿を執筆するに際し、ご協力を頂いた桂智男助教授（岡山大地球物質科学研究センター）に深く謝意を表します。また、BL04B1 の立ち上げ時から大変お世話になった内海渉博士（日本原子力研究開発機構）、ソフトウェアの整備にご協力頂いている金子洋氏（日本原子力研究開発機構）、実験環境の整備にご協力頂いている入船徹男教授（愛媛大地球ダイナミクス研究センター）、大谷栄治教授（東北大）、

高橋栄一教授（東工大）、野澤暁史博士（高輝度光科学研究センター）に深く感謝します。最後に、本稿を執筆する機会を与えて頂いた佐々木重雄編集委員長、草場啓治編集副委員長にお礼申し上げます。

参考文献

- [1] O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, T. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki, S. Akimoto: in *Solid State Physics under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices*, ed. S. Minomura (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1985), p. 351.
- [2] 下村理: 高压力の科学と技術, **15**, 100 (2005).
- [3] O. Shimomura, W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Kikegawa, T. Nagashima: in *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, eds. Y. Syono, M.H. Manghnani (AGU, Washington, D.C., 1992), p. 3.
- [4] D.J. Weidner, M.T. Vaughan, J. Ko, Y. Wang, X. Liu, A. Yeganeh-Haeri, R.E. Pacalo, Y. Zhao: in *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, eds. Y. Syono, M.H. Manghnani (AGU, Washington, D.C., 1992), p. 13.
- [5] 下村理: 高压力の科学と技術, **14**, 320 (2004).
- [6] W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi, O. Shimomura: *Rev. High Press. Sci. Tech.*, **7**, 1484 (1998).
- [7] 舟越賢一, 内海渉: 鉱物学雑誌, **27**, 5 (1998).
- [8] 内海渉, 舟越賢一, 浦川啓, 入船徹男, 田村剛三郎, 乾雅祝, 辻和彦, 下村理: 日本放射光学会誌, **12**, 17 (1999).
- [9] 浦川啓: 高压力の科学と技術, **9**, 71 (1999).
- [10] 草場啓治: 高压力の科学と技術, **14**, 305 (2005).
- [11] 金子洋, 舟越賢一, 桂智男, 内海渉: 高压力の科学と技術, **15**, 9 (2005).
- [12] K. Funakoshi, M. Kanzaki, A. Yasuda, A. Suzuki, H. Terasaki, S. Yamashita: *Science and Technology of High Pressure*, **2**, 1023 (2001).
- [13] K. Mibe, M. Kanzaki, T. Kawamoto, K. Matsukage, Y. Fei, S. Ono: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 5189 (2004).
- [14] E. Ohtani, N. Kagawa, O. Shimomura, M. Togaya, K. Suito, A. Onodera, H. Sawamoto, A. Yoneda, S. Tanaka, E. Ito, A. Matsumuro, T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instr.*, **60**, 922 (1989).
- [15] N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida: *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 953 (1996).
- [16] 伊藤英司: 高压力の科学と技術, **12**, 104 (2002).
- [17] T. Irifune, H. Naka, T. Sanehira, T. Inoue, K. Funakoshi: *Phys. Chem. Mineral.*, **29**, 645 (2002).
- [18] A. Kubo, E. Ito, T. Katsura, T. Shinmei, H. Yamada, O. Nishikawa, M. Song, K. Funakoshi:

- Geophys. Res. Lett., **30**, 1126 (2003).
- [19] T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, N. Nishiyama, Y. Tange, Y. Sueda, T. Kubo, W. Utsumi: Phys. Earth Planet. Inter., **143-144**, 497 (2004).
- [20] E. Ito, T. Katsura, Y. Aizawa, K. Kawabe, S. Yokoshi, A. Kubo, A. Nozawa, K. Funakoshi: in *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*, eds. J. Chen, Y. Wang, T.S. Duffy, G. Shen, L.F. Dobrzhinetskaya (Elsevier Academic Press, 2005), p. 451.
- [21] 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).
- [22] 浦川啓, 大高理, 舟越賢一, 内海渉: 日本結晶学会誌, **42**, 24 (2000).
- [23] 舟越賢一, 内海渉, 大高理, 入船徹男, 井上徹, 伊藤英司, 桂智男, 久保敦, 廣瀬敬, 安東淳一, 鈴木昭夫, 久保友明, 寺崎英紀: 岩石鉱物科学, **30**, 102 (2001).
- [24] T. Katsura, H. Yamada, T. Shinmei, A. Kubo, S. Ono, M. Kanzaki, A. Yoneda, M.J. Walter, E. Ito, S. Urakawa, K. Funakoshi, W. Utsumi: Phys. Earth Planet. Inter., **136**, 11 (2003).
- [25] Y. Nishihara, E. Takahashi, K. N. Matsukage, T. Iguchi, K. Nakayama, K. Funakoshi: Phys. Earth Planet. Inter., **143-144**, 33 (2004).
- [26] T. Kubo, E. Ohtani, K. Funakoshi: Am. Mineral., **89**, 285 (2004).
- [27] Y. Inamura, Y. Katayama, W. Utsumi, K. Funakoshi: Phys. Rev. Lett., **93**, 015501 (2004).
- [28] K. Funakoshi, A. Suzuki, H. Terasaki: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 11343 (2002).
- [29] W. Utsumi, T. Okada, T. Taniguchi, K. Funakoshi, T. Kikegawa, N. Hamaya, O. Shimomura: J. Phys.: Condens. Matter, **16**, S1707 (2004).
- [30] W.A. Bassett, T. Takahashi, H.-K. Mao, J.S. Weaver: J. Appl. Phys., **39**, 319 (1968).
- [31] X. Li, R. Jeanloz: Phys. Rev. B, **36**, 474 (1987).
- [32] R. Boehler, M. Ross, D.B. Boercker: Phys. Rev. Lett., **78**, 4589 (1997).
- [33] N. Nishiyama, T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, T. Kubo, Y. Tange, Y. Sueda, S. Yokoshi: Phys. Rev. B, **68**, 134109 (2003).
- [34] Y. Wang, T. Uchida, R. VonDreele, M.L. Rivers, N. Nishiyama, K. Funakoshi, A. Nozawa, H. Kaneko: J. Appl. Cryst., **37**, 947 (2004).
- [35] Y. Wang, T. Uchida, N. Nishiyama, R. VonDreele, A. Nozawa, K. Funakoshi, H. Kaneko: in *Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications*, eds. J. Chen, Y. Wang, T.S. Duffy, G. Shen, L.F. Dobrzhinetskaya (Elsevier Academic Press, 2005), p. 339.
- [36] A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki, T. Kubo: Phys. Chem. Miner., **29**, 159 (2002).
- [37] H. Terasaki, T. Kato, S. Urakawa, K. Funakoshi, K. Sato, A. Suzuki, T. Okada: Geophys. Res. Lett., **29**, 1227 (2002).
- [38] S. Urakawa, H. Terasaki, K. Funakoshi, T. Kato, A. Suzuki: Am. Mineral., **86**, 578 (2001).
- [39] H. Terasaki, T. Kato, S. Urakawa, K. Funakoshi, A. Suzuki, T. Okada, M. Maeda, J. Sato, T. Kubo, S. Kasai: Earth Planet. Sci. Lett., **190**, 93 (2001).
- [40] 舟越賢一: 2002 年度 SPring-8 年報, p. 61 (2003).
- [41] K. Funakoshi, H. Terasaki: Eos. Trans. AGU, **83**, F1456 (2002).

[2005 年 11 月 21 日受理]