シンクロトロン放射光と 超高圧下のX線実験(第1回)

X-ray Diffraction Study Under High Pressure
Using Synchrotron Radiation

八木 健彦

Takahiko Yagi

X-ray diffraction studies under high pressure using synchrotron radiation at the Photon Factory are reviewed. In 1983, a system named "MAX80" was constructed, which consists of a cubic anvil type high pressure vessel combined with a 500-ton hydraulic ram and a positioning stage. High quality powder X-ray diffraction studies can be performed using this system in the pressure range up to 12 GPa and in the temperature range from 300 K to 1700 K. Various studies such as precise measurement of the equations of state, phase diagram, and the kinetics of the phase transformations have been carried out using this system.

1. はじめに

“物質を探る夢の光”と期待されたシンクロトロン放射光を使った高圧下のX線回折実験が、筑波の高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリーで開始されてから早くも10年近くが経った。それまでは全く夢でしかなかった、超高圧下の試料室内部を直接のぞき込むような、その場観察のX線実験が可能となり、物質の超高圧下のふるまいに対する新たな知見が多くもたらされた。その後の実験技術の発展は、さらにメガバールを越える極限の世界や、地球の下部マントルと同じ超高圧高温状態における、さまざまな物質のその場観察を可能にし、超高圧実験に新しい世界を切り拓きつつある。そして今、次世代の大型放射光実験施設の建設が西播磨で始まり、それに向けての新しい装置の建設計画が進みつつある。

この解説では2回に分けて、このような発展の歴史をふまえながら、フォトンファクトリーにおけるシンクロトロン放射光を用いた超高圧実験の概要を紹介し、さらに今後の展望を試みてみたい。これが、今後シンクロトロン放射光を使った高圧下のX線回折実験を志す人に、少しでも役に立てば幸いである。

なおフォトンファクトリーにおける超高圧実験はきわめて多岐に渡り、筆者ひとりでその全容を紹介することは到底不可能である。本文で紹介する実験はほとんど、筆者が直接かかわったものだけに限定されていることをご承知願いたい。フォトンファクトリーにお

ける超高圧研究全体をカバーするレビューとしては、次世代大型X線光源研究会極端条件サブグループ(代表世話人：浜谷望お茶の水女子大学助教授)が最近、多数の研究者の協力によりまとめた小冊子『高圧科学と次世代大型X線光源』がある。これにはフォトンファクトリーを使った高圧研究の発表論文リストや、次世代大型X線光源に対する高圧グループの取り組みなどもまとめられているので、興味のある方はあわせて参照していただければ幸いである。

2. 高圧X線実験の発展とMAX80の建設

高圧下の物質のふるまいを明らかにするためさまざまな物性測定が行われているが、X線回折実験は、相転移の検出や転移圧力の精密決定、高圧相の結晶構造の解明、状態方程式や転移速度の測定など、固体物理や惑星科学、物質科学などに不可欠の、最も基本となる情報を与えてくれる。試料に圧力を加えたままでX線回折実験を行おうという試みは、1950年代に始まった。しかし超高圧の発生には、試料を超硬合金など力学的強度の高い物質で囲んで圧縮する必要があり、一方X線回折実験のためには、X線の吸収が少ない軽元素からなる物質で、試料に出入りするX線の通路を確保する必要がある。この両者の要求を同時に満たすことは必ずしも容易ではなく、高圧下のX線回折実験で得られる情報の質は、常圧下のそれに比べると著しく劣っていた。初期には単結晶ダイヤモンドに

孔を明けて微小な円筒形高压容器とした装置など、種々の装置が工夫されたが、まとまった成果を生み出したものは、Bridgman アンビルやDrickamer アンビルなど対向アンビル装置をX線発生装置と組み合わせたものであった。その後、急激な発展を見せたダイヤモンドアンビル装置を用いて、1970年代には30 GPa 領域まで、室温での超高压実験技術が確立され、各種の元素など多様な物質の超高压下での相転移や状態方程式の研究が進展した[1]。

大きな試料室容積を持つマルチアンビル装置にX線回折装置を組み込んで、高温高压下でX線回折実験を行う試みも米国やフランスで始められたが、諸外国ではその後ダイヤモンドアンビルを用いた室温における高压X線回折実験が圧倒的に盛んになった。一方国内では、対向アンビルやマルチアンビルを用いた先駆的な試みがいくつかなされたが、物性研の箕村グループを中心として、ダイヤモンドアンビルとPSPCを組み合わせた室温高压下での新しいX線回折実験が始められていた。一方高温高压実験では、神戸製鋼の井上や、名古屋大学の三井グループによって、DIA装置と呼ばれる立方体押しアンビルを用いたX線実験が新しい領域を拓きつつあった。筆者らは1973年頃から物性研の秋本グループで、DIA-6型立方体押しアンビルと回転対陰極型強力X線発生装置を組み合わせ、実験技術の向上をはかりながら、さまざまな研究を行った。その結果、室温で20 GPaまでの圧力定点の確立[2]や、ケイ酸塩の10 GPa、1100 °C領域での相転移のその場観察[3]、斜方晶系など対称性の低い結晶の圧縮率の測定[4]、試料と圧力標準物質のストレス分布を考慮した精密な状態方程式の研究[5]、などに成功した。これらの実験では、圧力領域の広さこそダイヤモンドアンビルにかなわなかったものの、広い温度領域、高い静水圧性や回折パターンの質など、ダイヤモンドアンビル装置では得られない、きわめて特徴ある成果が生み出された。この時代の高压下のX線回折実験は、従来のそれに較べて飛躍的に進歩はしたものの、圧力媒体によるX線の吸収や高压装置によるX線光学系の制限などにより、常圧下のX線回折実験に較べると、測定に要する時間や回折パターンの質はまだかなり見劣りのするものであった。

このような状況を背景に、従来のX線源よりも数桁高い輝度と小さな発散を持つ、シンクロトロン放射光を利用できる放射光実験施設(フォトンファクトリー)の建設が具体化し、高压研究者の間でもこれを利用して高压下のX線実験を行おうという機運が高まった。無機材質研究所の下村理氏を中心としてワーキンググループが結成され、種々の検討を積み重ね、新

しい装置の基本設計が進められた。当初はさまざまな種類の高压装置が検討されたが、諸外国にない特徴を出すために、物性研をはじめ国内のいくつかの研究機関で成果をあげていたDIA型キュービックアンビル装置をプロトタイプにした高温高压装置の建設が決定された。これらの経緯は、1981年と1982年にワーキンググループで出した2つのパンフレット[6, 7]に詳しくまとめられている。高压装置の設計や、実験技術の確立には、全国の超高压研究者の力が結集され、放射光実験用の超高压X線回折実験装置が製作された。この装置は、MAX80という愛称をつけられ、1983年からフォトンファクトリーで実験が開始された。

3. MAX80の概要と実験技術

MAX80装置の全体図をFig.1に示した。本体は500トンの推力を持つ線巻型の油圧プレスと、DIA-10と呼ばれる神戸製鋼製の立方体押し超高压発生装置から構成されている。高压実験では、プレス荷重の変化と共に試料位置が変化するが、X線回折実験のためには、試料とX線ビームの位置を常に一定の状態に保つ必要がある。シンクロトロン放射光の位置は変えられないので、MAX80では総重量数トンの装置全体をミクロン精度で微動できる架台に取り付けてある。X線の照射中ではかなりの散乱X線がまわりに漏れるため、装置全体は完全にX線を遮蔽できる小部

Fig.1. Front view of MAX80 (around the press). 1: DIA10 type vessel, 2: 500-ton press, 3: goniometer, 4: press stand, 5: goniometer stand, 6: solid state detector.

屋内に納められており、実験中は立ち入ることができない。そこでこれらの微動機構や光学系の調整機構は、パルスモーターによる遠隔駆動が可能になっており、外部からコンピューターを通して駆動される。

油圧系は当初はハイゼのブルドン管ゲージを組み込んだ手動式のものであったが、その後理研機器のプランジャー型油圧ポンプを用い、油圧を電氣的に検出して制御する自動式のものに改良され、希望の荷重値を設定するだけで容易に制御できるようになった。また、加熱電源も交流や直流など実験内容によって使い分けることが可能で、いずれもハッチの外部から制御ができるようになっている。

Fig.2はX線光学系の概念図である。この装置では基本的に、白色のX線を試料に照射し、一定の角度に回折されてきたX線のエネルギースペクトルを測定する、エネルギー分散法を用いている。この方法は、回折スペクトル全体を短時間で同時に測定することが可能なほか、適切な光学系を設計することにより、圧力媒体の回折や散乱X線を取り除き高いSN比のデータをとることができる、などの特徴を持つ。しかし一方では、分解能が角度分散法ほど高くなく、回折強度の計算値との比較がかなり複雑になることなどの欠点もあり、最近は角度分散法を用いた研究も始められている。

Fig.2. Schematic diagram of the X-ray path through a sample in MAX80.

Fig.2に示したように、入射スリットで切り出された細いX線ビームは、圧力媒体を透過して試料に到達する。受光側には、試料の近くと検出器の直前の、計2カ所にスリットがある。これにより試料部で回折されたX線だけが検出器に到達し、それ以外の圧力媒体やヒーター材、試料容器などで回折されたX線は検出器には入らないようになっている。このようにして、超高压下にもかかわらず常圧下と同じような、試料のみのX線回折スペクトルを観測することが可能になる。従来の高压X線回折実験でも類似の光学系が用いられていたが、X線の強度が弱いためあまり細いビームにする事は困難で、またX線の発散が大きいため、試料以外からの回折X線も検出器に入ってしまう。シンクロトロン放射光を利用することにより、入射ビームを100 μm 以下にまで細くすること

が可能になり、回折スペクトルのSN比も飛躍的に向上した。

MAX80は、建設当初は恒常的な設置場所が確保できず、フォトンファクトリーの各種のビームラインをさまよったが、1988年以降はAccumulation Ring (AR)のAR-NE5のビームラインを使って実験が行われている。このリングは6.5 GeVで運転されており、通常約20 keVから100 keV程度の広いエネルギー領域でスペクトルを観察することができる。Fig.3に示したのは得られた回折スペクトルの一例で、超高压下にもかかわらず、常圧下と変わらない高いSN比を持ったスペクトルが、わずか数分の露出時間で得られるようになった。また入射および回折X線の発散角がきわめて小さいため、分解能はほとんど検出器(ピュアゲルマニウム半導体検出器)の分解能で決定され、回折線が蛍光X線のピークと区別がつかない

Fig.3. An example of the diffraction profile obtained at 6 GPa and 26 $^{\circ}\text{C}$. The sample is a mixture of sodium chloride and gold. Exposure time is 125 sec.

ほど細くなっている。これらの特徴は、MAX80から高压X線実験を経験しはじめた若い研究者にとっては当たり前のことようになってしまったが、従来のX線源を利用して実験を積み重ねてきた「古い」研究者にとってはまさに驚異であった。それまでの高压X線回折実験では、ひとつのパターンをとるのに数時間から数日の露出を必要としたが、MAX80では通常数分程度の露出で十分なため、データの収集と処理の速度を飛躍的に早める必要があった。このシステムの構築には無機材研の長島氏をはじめ、多くの研究者の膨大な労力がつき込まれ、コンピューターをフルに活用して、迅速にデータの収集や解析を行うシステムが完成した。そのため現在は、システムを熟知していれば2名程度の研究者で実験が行えるようになっている。

試料部の構成は実験目的に応じてさまざまなものが

工夫されており、安定して高温発生が可能な、Fig. 4-a に示す円筒状のグラファイトヒーターを使った試料構成が一般に使われている。圧力媒体としては、無定型ホウ素にエポキシ樹脂を混ぜて固めたものが広く使われているが、高温にした場合エポキシ樹脂が分解して試料と反応することがあり、ヒーターに接する部分はホウ素を水ガラスで固めたものを使うこともある。実験によっては、液体状の試料を封じ込めたり、酸素や水素の雰囲気中で高圧実験をする必要があり、その目的に応じて、さまざまな試料容器や、酸素源、水素源などを入れた試料部の構成が工夫されている。ARリングを用いた実験では、きわめて高いエネルギーのX線を使うことができるので、試料容器として金や白金のカプセルなどX線の吸収が大きな物質でも利用可能になり、試料構成の自由度が飛躍的に増大した。

室温での精密な実験には、圧力の静水圧性を高めることが不可欠で、Fig. 4-b に示すようにテフロンやポリエチレンで作ったカプセル中に、試料と、静水圧力媒体となるメタノール-エタノール混合液などを封入して、それを立方体に成形した固体圧媒体中に埋め込んで圧縮する方法が用いられる。

圧力の測定は、NaClや金など、密度が温度と圧力の関数としてよく求められている標準物質[8]を試料室中に入れておき、その格子定数から圧力を計算する方法が用いられる。入射X線が細いので、試料と圧力標準物質は直接混合せず、X線の照射位置をずらして各々の回折パターンを別々に測定することができ、試料と標準物質の回折線の重なりを気にする必要がなくなった。このように、試料室内で直接圧力を測定する方法は、外部からかけた荷重から圧力を推定する方法に較べて、原理的にははるかに信頼度が高い。しかし、固体試料を直接加圧する場合には、応力の不均一により標準物質と試料が受けている圧力が等しくない場合もある。また試料や熱電対によるX線の吸収の影響など、X線回折技術上の問題により見かけ上の格子定数が変化することもあり、それなりの注意を払わないと荷重から推定するよりもかえって誤差の大きい圧力値を求めてしまうこともある。

温度の測定は、通常の高圧実験と同様に、熱電対を試料室内に挿入して測定することが多い。この場合も、試料室内の温度分布や、熱電対の化学反応による劣化、冷接点の温度の不確定さ、さらには熱起電力

Fig.4. An example of the sample assembly. 4-a(left); for high pressure and high-temperature experiments. 1: Boron + epoxy resin pressure transmitting medium, 2: Pyrophyllite end plug, 3: gold current ring, 4: molybdenum disk, 5: boron + epoxy resin sleeve, 6: boron nitride sample chamber, 7: graphite furnace, 8: ceramic insulation tube, and 9: Pt/Rh thermocouple. 4-b(right); for hydrostatic compression at room temperature.

の圧力変化など多くの問題が残されており、信頼できる温度測定を行うには、実験技術に細かな注意を払うと共に、今後さらにさまざまな研究を積み上げていく必要がある。熱電対を全く使わずに、異なる状態方程式を持った2つ以上の標準物質を試料室に入れ、その格子定数から温度と圧力を同時に求めることも試みられている[9]。Fig.5に示したように、シンクロトロン放射光を使った場合、格子定数は0.03~0.1%程度の精度で求められるので、条件が良ければこの方法で $\pm 20^\circ\text{C}$ 程度で温度を測定することが可能になる。しかし先に述べたように、異なる硬さの物質間で応力の不均一があると大きく異なった値を与える可能性があり、十分な注意が必要である。

4. MAX80を用いた高圧X線回折実験

1983年にMAX80が立ち上がってから、多くの研究者により、固体物理、惑星科学、物質科学など多様な分野の研究に関連したさまざまな実験が行われた。それらの全容は、最初に述べた小冊子中の論文リストを見ていただくことにして、ここではそれらの中から、今後新しく利

用する人の参考になりそうな、代表的な実験例について簡単に紹介したい。

4.1 精密な状態方程式の測定

MAX80を立ち上げて最初に行われた実験のひとつが、Fig.6に示した、システムの精度と圧力スケールの検証をするための精密な金の状態方程式の測定[9]であった。この実験を通して、精度の高い実験を行うために必要なノウハウが蓄積された。当時は、観測に使えるエネルギー領域が15-35 keV程度に限られていたが、その後より広いエネルギー領域を使って、多くの回折線を観測することが可能になり、より高い精度で観測が行われるようになった。Fig.7とFig.8は、各々高压下で合成されたMajorite(ガーネット構造を持つ輝石)の回折パターンと、得られた圧縮曲線で、固溶体の組成の違いによるわずかな圧縮率の変化を求めることができた[10]。このような精密な状態方程式は、物質の原子間に働く力を解明する手がかりになるだけでなく、地震波による地球内部構造との比較にも用いられる重要な情報である。状態方程式の決定には、

Fig.5. An example of the pressure and temperature measurement using two pressure markers [9]. When V/V_0 of Au and NaCl are 1.0000 ± 0.0010 and 0.9100 ± 0.0003 respectively, pressure and temperature are determined to be within a hatched area enclosed with two isovolumetric lines. V_0 denotes the volume of each marker at atmospheric pressure and 25 °C.

Fig.6. Isothermal compression curves of gold at 25 °C and 600 °C. Dotted lines are calculated isotherms by Jamieson *et al.* [8]. Error bar represents standard deviation of volume calculated from four diffraction lines of gold. Errors in pressure measurements are smaller than the size of circles.

Fig.7. An example of diffraction spectra of pyrope and sodium chloride obtained at 5.8 GPa and 600 °C [10]. Exposure time was 300 sec. Diffractions from sodium chloride and pyrope are indexed as "N(hkl)" and "(hkl)", respectively. Other peaks are either from materials around the sample or escape peaks.

X線以外にも超音波を使って弾性波の伝播速度を測定する方法などがあるが、シンクロトン放射光を用いることにより、わずか数ミリグラムの粉末試料があれば高い精度で状態方程式を求めることが可能になった。

4.2 相平衡図の作成

その場観察が可能で、温度と圧力が内部標準を使って正確に求められるという特徴を生かして、多くの物質の相平衡図の作成が行われた。その代表的な例が、Fig.9に示したリンの相図[11]で、各相の安定領域や、それぞれの結晶構造、および相転移にともなう密度変化の様子などが明らかにされた。一点の測定に要する時間はわずか数分であり、試料が化学的に変化しない限り、ひとつの試料で連続的に温度圧力条件を変化させることができるので、きわめて迅速に相平衡関係を明らかにすることができる。しかし時間の短縮以上に重要なのは、クエンチ不可能な相の状態を正確に明らかにでき

Fig.8. Isothermal compression curves of pyrope and En-Py solid solution at room temperature [10]. Length of cross represents error bar in each measurement. Solid lines are the best fit of Birch-Murnaghan equations for pyrope ($K_0=172$ GPa and $K'_0=1.6$) and En-Py solid solution ($K_0=165$ GPa and $K'_0=1.6$).

Fig.9. Phase diagram of Phosphorus[11].

ることであろう。その特徴を生かして、最近では高圧下でのみ生成する鉄の水素化物の相平衡関係なども研究され、興味深い知見が得られている。

4.3 相転移のその場観察

ひとつの測定に要する時間が著しく短縮されたことにより、種々の P - T 条件下における平衡状態の静的な観察だけでなく、時間分割により相転移の動的変化を観察することも可能になった。その一例として、Fig.10に示したようにグラファイトを高圧下で加熱していくと、触媒が溶けて炭化物が生成し、その後急にダイヤモンドの回折線が現れてくる様子が初めて直接観測され[12]、放射光の威力を多くの研究者に深く印象づけた。残念ながら、その後ダイヤモンド生成のその場観察の研究は続けられていないが、Fig.11に示した Fe_2SiO_4 の olivine-spinel 転移[13]のように、ケイ酸塩ではいくつかの研究が行われ、転移速度を考慮した信頼度の高い相転移境界の決定が行われた。また Fig.12に示したのは、 Ni_2SiO_4 の olivine-spinel 転移のカイネティクスを定量的に測定したもの[14]で、この結果を用いて相転移機構の解明などが行われている。この実験では、測定に20秒、データの転送に約10秒かかり、30数秒ごとに測定を繰り返すのが精いっぱいであったが、将来はこの時間ももっと大幅に短縮されるであろう。

Fig.10. *In situ* observation of the conversion from graphite to diamond[12].

4.4 液体の構造解析

高圧下では、固体だけでなく液体の構造も大きく変化していると考えられるが、回折X線の強度が結晶に較べてはるかに弱いこと、試料容器からの回折線が解析のじゃまになることなどの理由により、実験的な検証はほとんどなされていなかった。慶応大の辻グル

ープは積極的にこの問題に取り組み、セレンなど液体金属の構造変化を明らかにすることに成功した[15]。これらの物質は、高圧下でも数百℃で融解するが、千数百度以上で生成する溶融ケイ酸塩についても先駆的な試みが北大の川村グループを中心に行われ[16]、Fig.13に示したように回折パターンを得ることができた。しかし溶融ケイ酸塩は、構造が複雑なためこの程度の精度のデータでは定量的解析には種々の問題点があり、明瞭な結果を得るまでには至っていない。しかし最近実験技術に種々の改良を加えて、再度意欲的な取り組みを始めており、面白い結果がでてくるものと期待されている。

Fig.11. *In situ* observation of the conversion from spinel to olivine[13]. OL and SP are the diffraction patterns from single phase olivine and spinel, respectively. Four spectra in between show a transition sequence from an olivine/spinel mixture into a single phase of olivine (from 1 to 4) which was observed at 5.1 GPa and 800°C. Exposure time for each diffraction was 200 sec.

Fig.13. Diffraction profiles of jadeite. When the glass specimen was heated at 3.6 GPa, it crystallized into jadeite at about 1000°C and then melted at about 1400°C. The sharp peak observed at 25°C and at 1400°C is the diffraction from the graphite capsule.

以上述べてきたのは、最初にもお断りしたように、MAX80を使った研究のごく一部に過ぎず、他にもさまざまな物質についての多様な研究が展開されている。また実験手法としても、回折実験だけでなく、Fig. 14に示したように試料室中を落下する微小な白金球の影を観察することにより、熔融ケイ酸塩の高压下の粘性や密度の変化を測定したり[17]、液体中に入れた白金球の吸収プロファイルの解析から液体の密度を測定するなど、興味深い試みも行われている。MAX80装置は建設後10年近くたち、その压力や温度の発生領域は、次号で紹介する他の装置にはかなわなくなりつつあるものの、高エネルギー研の亀卦川氏を中心とする多くの人の努力により、まだまだ第一線の装置として十分に使える状態にある。今後もこの装置を用いて、斬新なアイデアを生かした新しい研究が展開され

Fig.14. X-ray shadowgraphs of a platinum sphere sinking in molten albite at about 3 GPa. The time interval of each photograph is 20 sec. The radius of the platinum sphere is 90 μ m, and the horizontal shadow in the center is produced by the thermocouple outside of the capsule. A viscosity of 300 poise was obtained during this experiment.

RUBIE ET AL.: KINETICS OF THE Ni_2SiO_4 OLIVINE-SPINEL TRANSFORMATION

Fig.12. Transformation - time data calculated for the six kinetic experiments[14]. The vertical axis is the volume fraction of the transformed sample. The error bars show the standard deviations on these estimates.

ることを期待したい。

次号では、その後に建設されたMAX90装置と、焼結ダイヤモンドを用いた超高压高温実験、ダイヤモンドアンビルによるメガバール領域での実験などの紹介をして、今後の展望をまとめてみたい。

参考文献

- [1] W. A. Bassett and T. Takahashi: in *Advances in High-pressure research 4*, ed. R. H. Wentorf, Jr, Academic Press, 165-247, 1974 "X-ray diffraction studies up to 300 kbar"
- [2] T. Yagi, S. Akimoto: *J. Appl. Phys.*, **47**, 3350-3354(1976), "Pressure fixed points between 100 and 200 kbar based on the compression of NaCl"
- [3] T. Yagi, S. Akimoto: *Tectonophysics*, **35**, 259-270(1976), "Direct determination of coesite-stishovite transition by in-situ x-ray measurements"
- [4] T. Yagi, Y. Ida, Y. Sato: *Phys. Earth Planet. Interiors*, **10**, 348-354(1975), "Effect of hydrostatic pressure on the lattice parameters of Fe₂SiO₄ olivine up to 70 kbar"
- [5] Y. Sato, T. Yagi, Y. Ida, S. Akimoto: *High Temp. - High Pressures*, **7**, 315-323(1975), "Hysteresis in the pressure-volume relation and stress inhomogeneity in composite materi-
- [6] 高压X線実験グループ: 『放射光実験施設における超高压X線実験計画』, 1980年
- [7] PF超高压ワーキンググループ: 『高压下のX線研究—シンクロトン放射光の利用にむけて—』, 1981年
- [8] J. C. Jamieson, J. N. Fritz, M. H. Manghnani: in *High-Pressure Research in Geophysics*, ed. S. Akimoto, M. H. Manghnani, CAPJ/Reidel, 27-48, 1982, "Pressure measurement at high temperature in x-ray diffraction studies: Gold as a primary standard"
- [9] T. Yagi, O. Shimomura, S. Yamaoka, K. Takemura, S. Akimoto: in *Solid State Physics Under Pressure*, ed. S. Minomura, KTK Scientific Publishers/Reidel, 363-368, 1985, "Precise measurement of compressibility of gold at room and high temperatures"
- [10] T. Yagi, M. Akaogi, O. Shimomura, H. Tamai, S. Akimoto: in *High-Pressure Research in Mineral Physics*, ed. M. H. Manghnani, Y. Syono, TERRAPUB/AGU, 141-147, 1987, "High pressure and high temperature equations of state of majorite"
- [11] T. Kikegawa, H. Iwasaki, T. Fujimura, S. Endo, Y. Akahama, T. Akai, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto, I. Shirogami: *J. Appl. Cryst.*, **20**, 406-410(1987), "Synchrotron radiation study of phase transitions in phosphorus at high pressures and temperatures"
- [12] S. Yamaoka, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto: in *Solid State Physics Under Pressure*, ed. S. Minomura, KTK Scientific Publishers/Reidel, 369-374, 1985, "Direct observation of the conversion reaction from graphite to diamond"
- [13] T. Yagi, M. Akaogi, O. Shimomura, T. Suzuki, S. Akimoto: *J. Geophys. Res.*, **92**, 6207-6213(1987), "in situ observation of the olivine-spinel phase transformation in Fe₂SiO₄ using synchrotron radiation"
- [14] D. C. Rubie, Y. Tsuchida, T. Yagi, W. Utsunomiya, T. Kikegawa, O. Shimomura, A. Brearley: *J. Geophys. Res.*, **95**, 15829-15844(1990), "An in situ x-ray diffraction study of the kinetics of the Ni₂SiO₄ olivine-spinel transformation"
- [15] K. Tsuji, O. Shimomura, K. Tamura, H. Endo: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **156**, 495-499 (1988), "Structure of liquid Se under high-pressure"
- [16] T. Yagi, K. Kawamura, O. Shimomura, B. Okai, T. Suzuki, K. Tabata, S. Akimoto: in *Photon Factory Activity Report, National Laboratory for high energy physics, KEK, VI-22*, 1983/84, "Structure of the jadeite (NaAlSi₂O₆) melt at high pressure"
- [17] M. Kanzaki, K. Kurita, T. Fujii, T. Kato, O. Shimomura, S. Akimoto: in *High-Pressure Research in Mineral Physics*, ed. M. H. Manghnani, Y. Syono, TERRAPUB/AGU, 195-200, 1987, "A new technique to measure the viscosity and density of silicate melts at high pressure"

(1992年4月20日受理)