

## トピックス

## ヘリウム圧力媒体の静水圧性

竹村 謙一

物質・材料研究機構 物質研究所\*

## Hydrostaticity of a helium-pressure medium

TAKEMURA Kenichi

*National Institute for Materials Science (NIMS),  
Advanced Materials Laboratory (AML)*

Hydrostaticity of a helium-pressure medium has been evaluated with powder x-ray diffraction techniques. The systematic deviation of interplanar spacings and broadening of diffraction peaks have been investigated for two cubic substances,  $\text{CeO}_2$  and the high-pressure rocksalt phase of  $\text{ZnO}$ . The He-pressure medium has been found to offer good hydrostaticity to at least 50 GPa at room temperature.

## 1. はじめに

低温実験や高温実験で温度を一定にすることが大切なように、高圧実験では圧力を一定にすることが重要である。さらにどの方向からも等しい力が試料に加わること、すなわち静水圧状態を作ることが望まれる。非静水圧下では試料が不均一に変形し、純粋な圧縮の効果を調べることがむずかしくなるからである。もちろん非静水圧状態も興味ある研究対象であり、現実の系との関連は非静水圧の方が多いかもしい。そもそも「圧力」という言葉を聞いたときに、多くの人はプレスでものを押しつぶす様子をイメージする。そのような非等方的な圧縮過程では試料の内部に複雑な応力場が発生しており、それを正確に記述することは困難を極める。また、たとえ応力場が正確に記述できたとしても、まったく同じ状態を再現し制御することはむずかしい。ましてや非静水圧的な応力場における物性変化を議論するには、応力場を記述するパラメータが多すぎる。非静水圧状態は基礎科学にとっては複雑すぎる系であると言えるだろう。

静水圧環境を実現するには気体や液体の中で試料を圧縮すればよい。そのために使われるのが圧力伝達媒体（圧力媒体）である。圧力媒体には化学的に不活性で試料と反応しないこと、高圧下の物性測定にじゃまにならないこと、の2点が求められる<sup>1)</sup>。この要求を満たす理想的な圧力媒

体がヘリウムである。ヘリウムは不活性で、広いエネルギー領域の電磁波に対し透明であり、原子散乱因子も小さい。ヘリウムを圧力媒体としたガス圧縮装置はもっとも精密な高圧実験装置として古くから使われている。しかしガス圧縮装置では材料強度に限界があり、約1.5 GPaが発生圧力の上限であった。一方、1980年前後にダイヤモンドアンビルセル (DAC) にガスを圧力媒体として封入する技術がフランスとアメリカで開発された<sup>2-4)</sup>。DACでは試料と圧力媒体を金属ガスケットの穴に閉じこめて加圧する (Fig. 1)。加圧されたガスケットは薄くなり、穴の体積が減って試料に圧力が加わる。やがてガスケットが強度限界に達すると流動が始まるが、二つのダイヤモンドにはさみこまれているためにある厚さで流動はおさまる。さらに高い圧力ではダイヤモンドが変形するためにガスケットは完全に中央部に押し込まれる。このようにしてDACでは超高圧領域までガス圧力媒体を使うことが可能になった。

ヘリウムは2.3気圧、5.1 Kに臨界点をもち、室温で加圧すると気体から流体状態をへて11.5 GPaでhcp構造の結晶となる<sup>2,5)</sup>。固体ヘリウム中では圧力はもはや完全な静水圧ではない。しかし固体ヘリウムはひじょうにやわらかいため固体状態でもほぼ均一で等方的な圧力（擬似静水圧）が保たれる。Bell & Maoはルビー蛍光法を使って

\* 物質・材料研究機構 物質研究所 〒305-0044 つくば市並木1-1  
TEL/FAX: 0298-58-5654 E-mail: TAKEMURA.Kenichi@nims.go.jp  
注) 2001年4月1日より所属名称変更 (旧: 無機材質研究所)

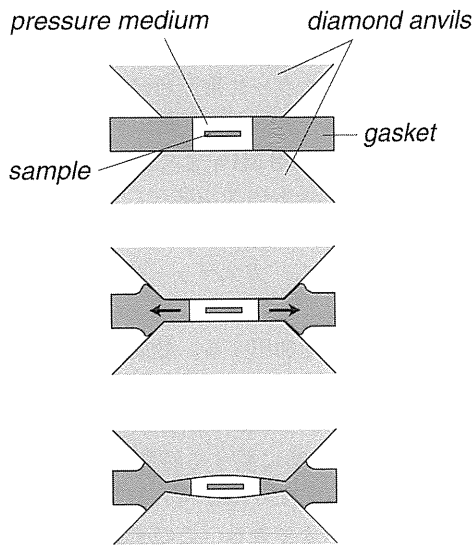


Figure 1. Deformation of a gasket and diamond anvils under pressure.

固体ヘリウム中の圧力分布を調べ、試料室内の圧力分布が 60 GPa でも 0.6% 以下であったと報告している<sup>6)</sup>。しかしこの報告以後、固体ヘリウムの擬似静水圧性を系統的に評価した報告はない。固体ヘリウム圧力媒体は、どれくらい高圧まで擬似静水圧性を保つのか。それはどのようにして評価できるのか。ここでは高圧粉末 X 線回折実験によって固体ヘリウム圧力媒体の擬似静水圧性を評価した結果を報告する<sup>7)</sup>。

## 2. 静水圧性の評価

静水圧とは、試料中のどの場所においても応力が等方的であり、試料全体にわたって応力が一定であることと定義できる。応力場における試料の変形とそれともなう X 線回折線の変化を **Fig. 2** に示す。ここでは  $z$  軸を加圧軸とし、試料に加わる  $x, y, z$  方向の応力をそれぞれ  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  とした。DAC では加圧軸に垂直な方向の応力はほぼ一定と考えられるので、 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  は近似的に等しい。静水圧下では試料内のどの場所でも  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  がすべて等しく、また空間的分布もない。したがって回折線は回折装置の分解能で決まる幅をもつ(a)。

非静水圧状態は 2 つに大別される。すなわち、試料中の各点での応力は等方的だが、試料全体として見れば分布を持っている場合(b)と、試料中の各点での応力は異方的だが、空間的には分布を持たない場合(c)である。後者は理想的な一軸圧縮状態である。非静水圧は(b)と(c)がいろいろな比率で混ざりあった状態と言えよう。(b)の場合には試料中の空間的応力分布によって回折線の幅がひろがる。しかしその平均位置はかわらない。一方、(c)の場合には非等方的な応力によって試料が変形する。この時、加圧軸に垂直な方位にある結晶面は静水圧の場合より縮み、

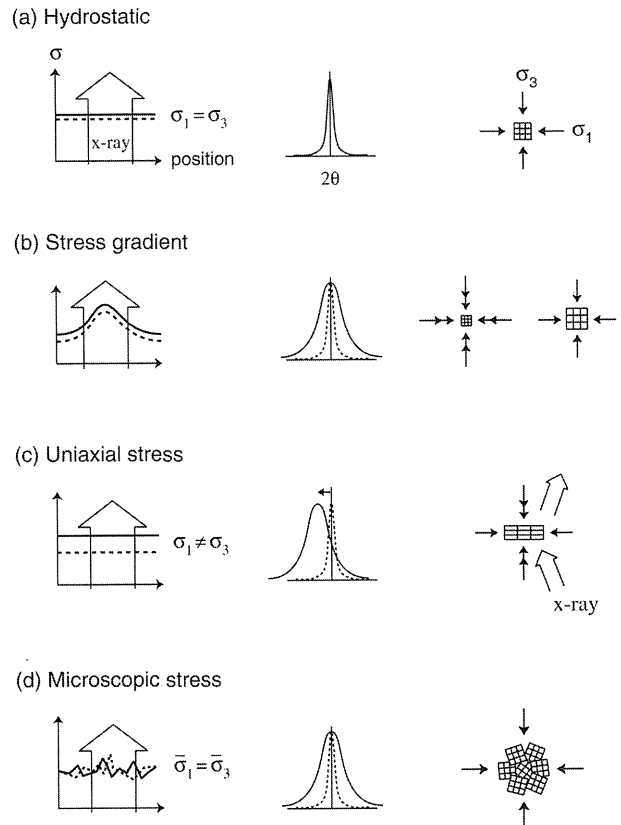


Figure 2. Stress states of a sample in the gasket hole of a DAC and corresponding change in the x-ray diffraction peak.

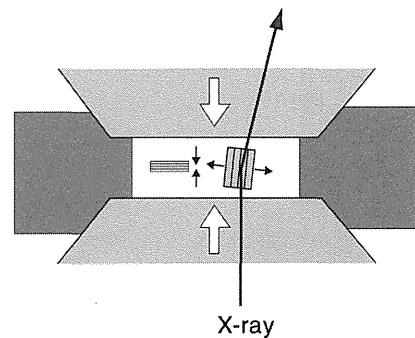


Figure 3. Deformation of a crystal lattice under uniaxial stress conditions shown in Fig. 2(c).

加圧軸に平行な面はポアソン効果によって逆に広がる<sup>8)</sup> (**Fig. 3**)。DAC による一般的な回折実験では入射 X 線ビームは加圧軸に平行だから、加圧軸にほぼ平行な面のみが回折にあずかる。したがって非静水圧下で測定した面間隔  $d$  値は静水圧の場合にくらべて常に変化する。ただしこれは加圧軸に平行な入射 X 線を使って見ているからであって、逆に加圧軸に垂直な入射 X 線を使えば非静水圧下で測定した面間隔  $d$  値は静水圧の場合より小さくなる。つまり入射 X 線方向が固定されている場合には、回折条件

を満たす特定の結晶子だけを見ていることに注意したい。面間隔  $d$  値の増加量は弾性定数と応力（偏差応力）および結晶面と応力のなす角度によって決まり、面指数によって異なる<sup>9)</sup>。立方晶系の結晶の場合、各指数の面間隔を常圧での値  $d_0$  で規格化すれば、 $d/d_0$  は静水圧下ではどの指数でも同じになるが、非静水圧下では指数に依存して異なる。したがって立方晶系の結晶を試料として各指数の  $d/d_0$  の圧力変化を調べれば圧力媒体の静水圧性を評価することができる。一方、回折線のブロードニングは非静水圧性以外のさまざまな要因、たとえば粒子サイズによっても引き起こされるので注意が必要である。

以上(a)-(c)のマクロな応力に加えて、粉末試料の場合には結晶粒子がさまざまな方位で接し合っていることによるミクロな応力が粒子間に働く<sup>10)</sup>。ミクロな応力は静水圧条件下でも存在する。粉末試料の構成粒子1個1個が完全な単結晶であり、それらがすべて互いに接触することなく圧力媒体の中に分散している場合に限り理想的な静水圧条件が達成される。Figure 2(d)に示すようにミクロな応力は回折ピークの広がりをもたらすことになる。

### 3. 高圧ガス充填装置

ヘリウムをDACに充填するには低温で液体Heを充填する方法もあるが、冷却時の沸騰によって試料がとばされやすいこと、冷却に時間がかかることなどの問題がある。ここでは室温でHeガスを加圧して充填する方法を紹介する。Figure 4に高圧ガス充填装置の中心部である高圧容器を示す<sup>11)</sup>。この高圧容器は直径80 mm、高さ70 mmの

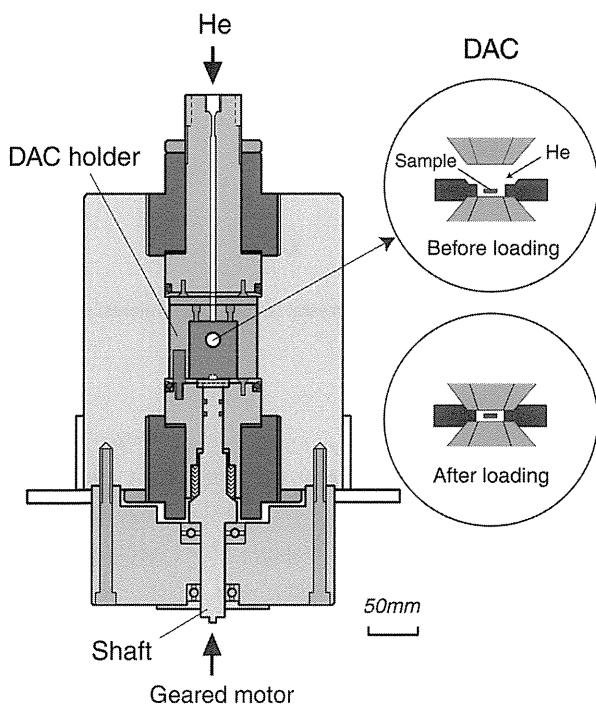


Figure 4. High-pressure vessel for gas-loading.

内部空間を持ち、さまざまなタイプのDACに対応できる。ヘリウム圧力媒体を封入するには、あらかじめ試料をセットしたDACをホルダーに取り付けて容器内に固定する。ヘリウムポンペのガスを2段式ダイヤフラムコンプレッサーによって最高198 MPaまで加圧して上部配管から容器に導く。ガスが容器内部を満たしたところで下部のシャフトを回転してDACのピストンを進ませ、ガスケット内に高圧ガスを封じる。ガスケットが完全にヘリウムをシールするようにさらにピストンを進ませて高圧容器中でDACを1 GPa程度まで加圧する。最後に容器内に残ったガスを放出して圧力を1気圧に戻し、DACを容器から取り出す。ヘリウムガスの昇圧に必要な時間は約20分、準備を含め一連の封入作業に要する時間は1時間程度である。現在、無機材研型の50 mm角DACのほか、メンブレン型DACなどに封入できる。この充填装置はヘリウムのほかに水素、窒素、ネオン、アルゴンおよび混合ガスを扱うことができ、ガス元素自体の高圧研究を行うこともめざしている。

ここで高圧ガスの法規制についてふれておきたい。現行の高圧ガス保安法は旧来の高圧ガス取締法にくらべ規制緩和がされているものの、ここに紹介したような100 MPa以上の高圧ガスを扱う装置はその規模に関わらず経済産業省の特別認可（特認）を受けることが必要である。このための書類手続きは、高圧容器や配管などに使用する材料の強度試験データとそれをもとにした強度計算書、圧力計・安全弁・減圧弁その他の認定書など膨大なものとなり、多くの手間と時間を必要とする。実際には書類作成を業者に委託するが、その費用は少なくない。また高圧ガス充填装置を使用するには高圧ガス製造保安責任者免状を有する人間が常に現場にいる必要があり、資格を持たない者だけで利用することは許されない。高圧ガス充填装置は毎年保安検査ないし定期自主検査を行うことが義務づけられており、そのための費用も大きなものとなる。こうした理由から充填装置を大学の一研究室で整備することはむずかしい。一方ヨーロッパやアメリカでは日本ほどには高圧ガスの規制がきびしくないために、ガス充填装置も各大学や研究所の内部的な安全基準のもとに設置されている。

高圧ガス保安法は元来天然ガス貯蔵施設や化学コンビナートなどの大規模施設のために作られたものであり、それを研究室規模の装置に適用するのはおかしいという意見がある。筆者も高圧ガス充填装置の認可手続きは簡素化されるべきだと思う。しかしどんなに小規模の装置であっても、高圧ガス製造施設は本来ガス爆発の危険を背負ったものであり、合理的な安全基準のもとに設計・使用されねばならないことも事実である。実験装置として備えるべき安全基準をどこに設定するか、実質的な議論を行って法規制を改善する必要があるのではないだろうか。無機材研の装置は1996年10月に国内で始めて高圧ガス充填装置として特別認可を受けた。いくつかの初期トラブルの後、現在は

順調に稼働しており、充填回数はすでに100回を越える。

#### 4. 高圧粉末 X 線回折実験

ヘリウムの静水圧性を評価するための標準試料として  $\text{CeO}_2$  と  $\text{ZnO}$  を使った実験を紹介する。これらはよく知られた NIST の粉末 X 線回折標準物質であり、格子定数や粒径のはっきりした粉末が入手できる。 $\text{CeO}_2$  は立方晶螢石型の構造をもち、室温では 31.5 GPa までこの構造が安定である<sup>12)</sup>。 $\text{ZnO}$  は常圧で六方晶ウルツ鉱型構造をとるが、約 8.5 GPa で相転移して立方晶 NaCl 型構造になる<sup>13)</sup>。われわれは NaCl 型高圧相についてヘリウム圧力媒体による解析を行った。

粉末試料を軽く押し固めて薄片を作り、適度な大きさの小片を切り出した。ヘリウムは圧縮率が大きいために加圧中にガスケット穴が大きく縮む。ガスケットの変形量は試料とヘリウム圧力媒体の比によって変わるが、試料が極端に少ない場合、穴の直径は最大 60% にまで減少する。このため試料サイズを十分小さくしておかないと、変形したガスケットによって押しつぶされたりアンビルで直接はさみこまれたりして、ヘリウム圧力媒体の正しい静水圧性がわからなくなってしまう。そこで最高圧力まで加圧して回収したガスケットの厚さを調べ、試料薄片をそれよりも薄くした。また切り出す試料の大きさをガスケット穴より十分小さくすることに注意した（実験条件の詳細は文献 7 参照）。圧力媒体にヘリウムを使った場合とアルコール混合液（メタノール：エタノール=4：1, ME と略記）を使った場合を比較してヘリウム圧力媒体の静水圧性を考察した。アルコール混合液はルビー蛍光法によって約 10 GPa まで静水圧性が保たれることが報告されている<sup>14)</sup>。高圧 X 線回折実験は PF BL-18C において 20 keV の単色光を使い、イメージングプレートを検出器として行った<sup>15)</sup>。圧力はルビー蛍光法によった。ヘリウム媒体には疑似静水圧スケール<sup>16)</sup>を、アルコール媒体には非静水圧スケール<sup>17)</sup>を使用した。

#### 5. 結果

Figure 5 にヘリウムとアルコール媒体での  $\text{CeO}_2$  の X 線回折パターンを比較する。アルコール媒体の場合には高圧での線幅の増加が著しい。Figure 6 に常圧の値で規格化した  $d$  値の圧力変化と回折線幅の変化を示す。ヘリウム媒体の場合には最高圧 17.4 GPa まで規格化  $d$  値は指数によらず同一の変化を示す。線幅も一定である。これに対しアルコール媒体では約 10 GPa から規格化  $d$  値の分裂と線幅の増加が見られ、非静水圧性の発生が明らかである。指数に依存した  $d/d_0$  の分裂と線幅の系統的な変化は  $\text{CeO}_2$  の弾性的異方性を示している。

Figure 7 に  $\text{ZnO}$  の  $d$  値の圧力変化と回折線幅の変化を示す。 $\text{ZnO}$  の高圧相はある条件の下で常圧に回収できる。図に示した  $d$  値は文献<sup>13)</sup>に報告されている格子定数をも

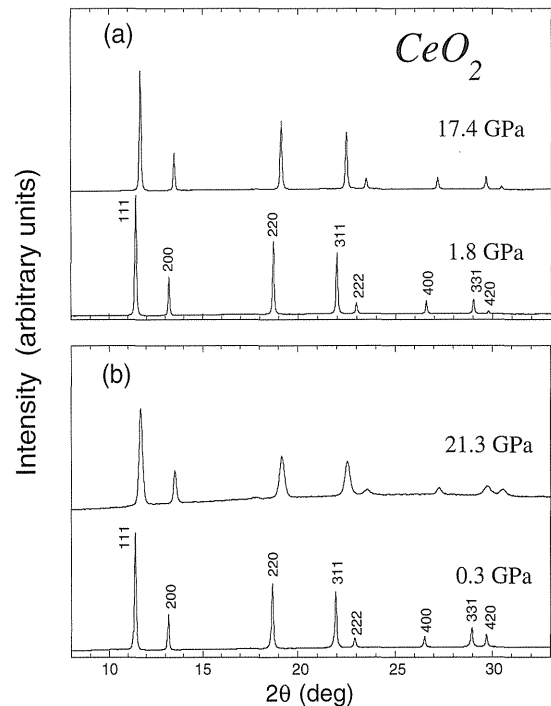


Figure 5. Powder x-ray diffraction patterns of  $\text{CeO}_2$  with (a) He- and (b) ME-pressure media.

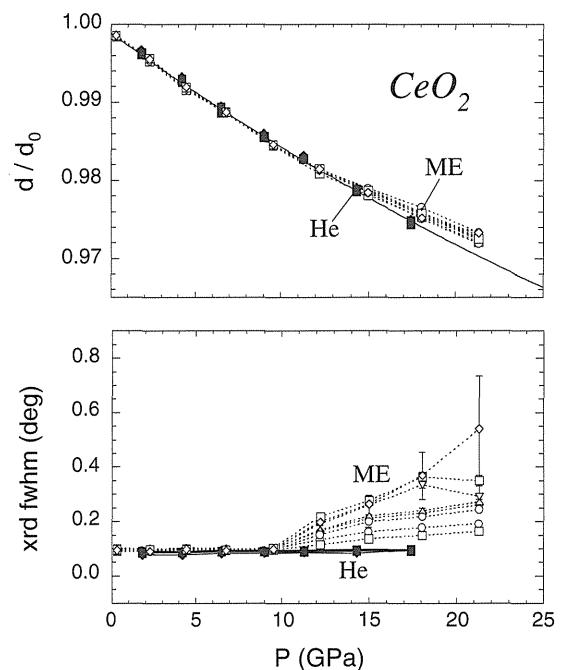


Figure 6. Variation of normalized  $d$  spacings and x-ray peak widths as a function of pressure. Symbols refer to different  $hkl$  reflections.

とにして規格化を行った。アルコール媒体の場合、約 14 GPa で指数に依存した  $d/d_0$  の分裂が始まっている。また  $d$  値はいずれもヘリウム媒体の場合より上にずれているこ

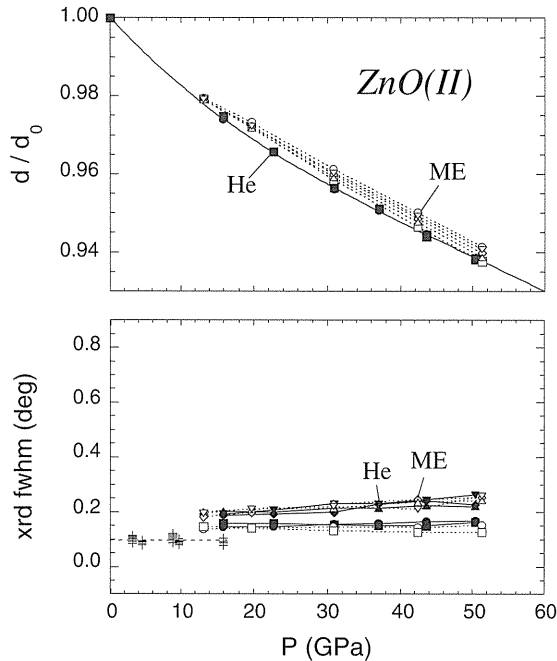


Figure 7. Variation of normalized  $d$  spacings and x-ray peak widths as a function of pressure. Crosses show the widths of the low-pressure wurtzite phases. Symbols refer to different  $hkl$  reflections.

ともわかる。ヘリウムの場合には最高圧力50.4 GPaでも実験誤差 $\pm 0.08\%$ 以内で規格化 $d$ 値の分裂は見られない。一方、線幅の変化にはアルコール媒体とヘリウムとで違いが見られない。ウルツ鉱型からNaCl型へ相転移すると線幅が増大する。これは相転移の際の体積変化によって粉末結晶がこわれ、粒界にミクロな応力が発生したためか、あるいは高圧相が微粒子となっているためと考えられる。回折線の幅は様々な要因で変化するため、それだけをもとに試料のおかれている応力環境を判断するのはむずかしい。規格化した $d$ 値からは非静水圧性（一軸応力）の発生がはっきりと見て取れる。

**Figure 8**にヘリウムおよびアルコール媒体を使った場合のZnO高圧相の圧力と体積の関係を示した。実験データをBirch-Murnaghan状態方程式でフィットして体積弾性率 $B_0$ とその圧力微分 $B'_0$ を求めた（フィッティングに際して常圧の比体積は1に固定した）。アルコール媒体を使った場合には、非静水圧性によって体積が見かけ上大きく測定されるために、 $B_0$ は実際より大きく、 $B'_0$ は小さくなる結果が得られる。ただしこれはDACの加圧軸と入射X線が平行なX線回折光学系に限った話であることに注意してほしい。また、ヘリウムとアルコール媒体とでは使用している圧力スケールがちがうので、圧力値に差が生じているのではないかと考える人もいるだろう。非静水圧ルビースケール<sup>17)</sup>はいくつかの非静水圧条件下でCu, Mo, Pd, Agの粉末X線回折実験を行い、ルビー蛍光線のシフトと比較して圧力スケールとしたものである。その意味で

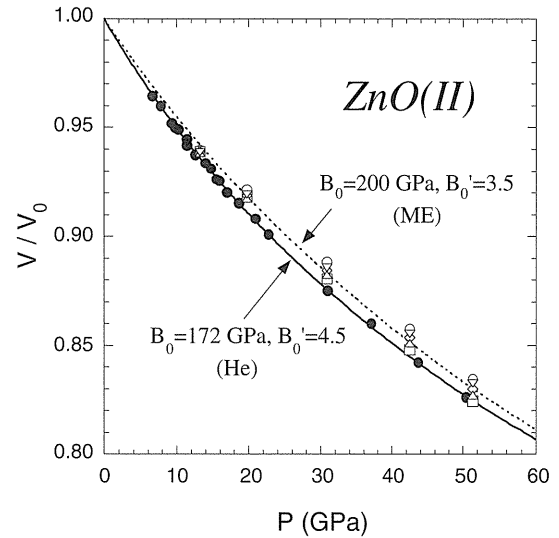


Figure 8. Comparison of the equation of state of the high-pressure rocksalt phase of ZnO taken with He- and ME-pressure media.

この圧力スケールは「平均的な」非静水圧状態に適用できるかもしれない。しかし非静水圧性は、ダイヤモンドアンビル、ガスケット、圧力媒体、および試料の種類やサイズによってさまざまに変わりうる。ひとつの非静水圧状態を再現することは困難であり、当然ながら非静水圧下の圧力は本質的に大きな誤差をとまう。そしてそれ以上に上記の体積の誤差が大きい。非静水圧下で測定された状態方程式は見直す必要がある。

## 6. Znの軸比の圧力変化

ヘリウム媒体を使った高圧実験の例として最後にZnの軸比の圧力変化の研究を紹介する。Znはhcp構造をとるが、軸比 $c/a$ が異例に大きく、通常のhcp金属とはかなり異なるバンド構造とフェルミ面をもつ<sup>18)</sup>。圧力下ではZnの軸比は減少し通常のhcp金属に近づいていく。その過程でフェルミ面の形状変化、いわゆる電子トポロジー転移が起きることが計算から指摘されている<sup>19)</sup>。Lifshitzは電子トポロジー転移にもなって熱力学諸量に異常がでることを理論的に示した<sup>20)</sup>。我々は高圧粉末X線回折実験によってZnの軸比の圧力変化を精密に調べ、電子トポロジー転移にもなる異常が出るかを検証した。**Figure 9**に軸比の圧力変化を示す。1995年の実験<sup>21)</sup>では圧力媒体にアルコールと水の混合液（体積比でメタノール：エタノール：水=16：3：1）を使用した。文献によればこの圧力媒体は約14 GPaまで静水圧性が保たれる<sup>22)</sup>。実験の結果9.5 GPaで軸比の圧力変化に異常が検出された。この圧力は報告されているアルコール-水混合液の静水圧限界よりずっと低いことから我々は軸比の異常を電子トポロジー転移によるものと解釈して報告した。さらに異常が軸比 $\sqrt{3}$ という特殊な値で起こることに注目した<sup>21,23,24)</sup>。し

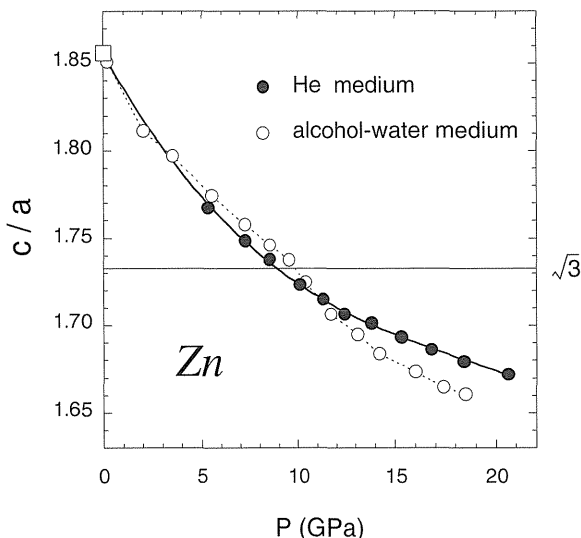


Figure 9. The  $c/a$  axial ratio of Zn as a function of pressure with different pressure media. The square indicates the value at atmospheric pressure from literature.

かし、その後ヘリウム圧力媒体が使えるようになり追試を行ったところ、この異常は見事に消失した<sup>25)</sup>。軸比の異常はまさしく非静水圧性の発生にともなう  $d$  値の増大そのものだったのである！ 以前の実験で使ったアルコール-水混合液がなぜ10 GPa以下で非静水圧となったのかはよくわからない。この圧力媒体はアルコールと水の混合比がわずかにずれただけで静水圧限界が大きく下がる<sup>22)</sup>。サンプリング中にアルコールがいくぶん蒸発し、ガスケット中に入った時のアルコールと水の比率が変わっていたのかもしれない。

Znの軸比の異常は、ある圧力で静水圧性が急に悪くなる場合それを試料の本質的な現象と見間違える危険性があることを示している。六方晶系のZnでは  $a$  軸と  $c$  軸の圧縮率がちがうため、規格化  $d$  値は指数によって異なる圧力変化を示す。このため立方晶系にくらべると非静水圧性があらわに検知されない。ヘリウムを使った実験を行って初めて異常の真の原因が明らかになった。しかしZnの話は実はまだ終わっていない。その後の多くの理論計算は電子トポロジー転移にともなうZnの軸比の異常が確かに存在することを示唆している<sup>26)</sup>。ただし計算はいずれも  $T=0$  K に対するものである。室温実験では軸比のわずかな異常が格子振動によってかき消されている可能性が残されている。現在ヘリウムを圧力媒体としたZnの低温高压粉末X線回折実験を継続している。

## 7. おわりに

われわれ高压実験者にとって静水圧性はさけられない問題であった。しかし静水圧性が悪くてもおおよその高压データはとれるし、せいぜいデータのばらつきと圧力の誤差

が大きくなるだけだろうとも思っていた。しかし、今回ヘリウムを圧力媒体としたきれいなデータをとるに及んで、このような漠然とした考えを捨てねばならないことに気がついた。すでに見たように非静水圧性は多くの問題をはらんでいる。そもそも「非静水圧状態」を正確に記述することは困難であり、試料の不均一な変形はさまざまな問題を引き起こす。面間隔のずれは格子定数の系統誤差となり、不正確な軸比や状態方程式を与える。非静水圧性による面間隔のずれは、構造未知の高压相の結晶構造を決めようとする場合にも致命的な問題となる。さらにX線回折に限らず、光学的測定や電気抵抗測定などでも非静水圧性による試料のひずみは、さまざまな形で測定値に影響を与えているはずだ。相転移圧力が非静水圧性に敏感なことはよく知られているが<sup>27)</sup>、非静水圧下では静水圧下と別の相が安定化されるケースもある<sup>28)</sup>。ヘリウムを使った最近の実験をぜひ参照してほしい<sup>28,29)</sup>。ヘリウム圧力媒体も固体状態では完全な静水圧ではない。今回実験に使った試料では少なくとも50 GPaまで静水圧性からのずれが見られなかったが、物質によってはもっと低圧で非静水圧性の影響が出ることも考えられる。またヘリウムも低温で加圧すると顕著な非静水圧性を示す<sup>30)</sup>。これは現在行っている低温高压X線回折実験 ( $T=30$  K) でも確認されている。ヘリウム媒体を高温でアニールすることを考える必要があるだろう。一方アメリカのカーネギー地球物理学研究所を中心としたグループは、ベリリウムガスケットを使い、DACの加圧軸に対して任意の角度でX線を入射させることで偏差応力と格子ひずみを調べる実験を行っている<sup>31,32)</sup>。これは積極的に非静水圧状態を作って試料の応答を調べる方法であり、回折条件を選ぶことで静水圧状態に対応するデータを得ることもできる。今後、静水圧実験と相補的な関係をもつだろう。高压粉末X線回折実験は放射光とイメージングプレートの普及によって驚異的な進歩を遂げた。高輝度放射光は超高压力下におかれた微量試料の回折実験を可能にし、イメージングプレートは微弱な回折X線の定量的な測定を可能にした。しかし、いかに高性能な回折システムを使おうとも超高压力下ではげいしい圧力分布におかれた試料は不鮮明な回折パターンしか与えない。回折線のブロードニングだけでなく非静水圧状態にある試料が多くの問題をかかえていることはくり返し述べた通りである。このような状況を克服し正確な高压構造研究を行っていく上で、ヘリウム圧力媒体はますます標準的な実験手法となっていくにちがいない。

## 謝辞

高压ガス充填装置の設計と製作にあたっては國井敬泰、当麻恭男の両氏にたいへんお世話になった。また高压容器の電動ギヤ機構は無機材研の増田安次氏の設計によるものである。高压ガス充填装置の立ち上げに際してはP. Ch. Sahu氏の協力を、PFでの高压X線回折実験では亀卦川

卓美氏の協力を得ている。お世話になった皆さまに感謝する。本研究はPF 課題番号97G269と99G204のもとに行われた。

### 参考文献

- 1) W. F. Sherman and A. A. Stadtmuller: *Experimental Techniques in High-Pressure Research* (Wiley, Chichester, 1987), p. 128.
- 2) J. M. Besson and J. P. Pinceaux: *Science* **206**, 1073 (1979).
- 3) R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson and L. C. Schmidt: *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 891 (1980).
- 4) A. P. Jephcoat, H. K. Mao and P. M. Bell: in *Hydrothermal Experimental Techniques*, edited by G. C. Ulmer and H. L. Barnes (Wiley Interscience, New York, 1987), p. 469.
- 5) H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Wu, A. P. Jephcoat, L. W. Finger, C. S. Zha and W. A. Bassett: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2649 (1988).
- 6) P. M. Bell and H. K. Mao: *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **80**, 404 (1981).
- 7) Takemura Kenichi: *J. Appl. Phys.* **89**, 662 (2001).
- 8) A. K. Singh: *J. Appl. Phys.* **73**, 4278 (1993); T. Uchida, N. Funamori and T. Yagi: *J. Appl. Phys.* **80**, 739 (1996); A. K. Singh, C. Balasingh, H.-K. Mao, R. J. Hemley and J. Shu: *J. Appl. Phys.* **83**, 7567 (1998).
- 9) 一軸圧縮下における  $d$  値の増加量はさらに面内方向にも依存するため  $d$  値は分布を持ち、回折線はブロードニングを起こす。くわしくは N. Funamori, M. Funamori, R. Jeanloz and N. Hamaya: *J. Appl. Phys.* **82**, 142 (1997).
- 10) D. J. Weidner, Y. Wang and M. T. Vaughan: *Geophys. Res. Lett.* **21**, 753 (1994).
- 11) K. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii and Y. Toma: (unpublished).
- 12) S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman and G. P. Espinosa: *Phys. Rev. B* **38**, 7755 (1988).
- 13) C. H. Bates, W. B. White and R. Roy: *Science* **137**, 993 (1962).
- 14) G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett: *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- 15) O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishi, T. Kikegawa, Y. Amemiya and T. Matsushita: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 967 (1992).
- 16) H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell: *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- 17) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg: *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- 18) S. Daniuk, T. Jarlborg, G. Kontrym-Sznajd, J. Majsnerowski and H. Stachowiak: *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 8397 (1989).
- 19) S. Meenakshi, V. Vijayakumar, B. K. Godwal and S. K. Sikka: *Phys. Rev. B* **46**, 14359 (1992); L. Fast, R. Ahuja, L. Nordström, J. M. Wills, B. Johansson and O. Eriksson: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2301 (1997); D. L. Novikov, A. J. Freeman, N. E. Christensen, A. Svane and C. O. Rodriguez: *Phys. Rev. B* **56**, 7206 (1997).
- 20) I. M. Lifshitz: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38**, 1569 (1960) [*Sov. Phys. JETP* **11**, 1130 (1960)].
- 21) K. Takemura: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1807 (1995).
- 22) I. Fujishiro, G. J. Piermarini, S. Block and R. G. Munro: in *High Pressure in Research and Industry, Proceedings of the 8th AIRAPT Conference Uppsala*, edited by C. M. Backman, T. Johansson and L. Tegner (ISBN, Sweden, 1982) Vol. II, p. 608.
- 23) K. Takemura: *Phys. Rev. B* **56**, 5170 (1997).
- 24) 竹村謙一: *固体物理* **32**, 837 (1997).
- 25) K. Takemura: *Phys. Rev. B* **60**, 6171 (1999).
- 26) D. L. Novikov, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov, A. J. Freeman, N. E. Christensen, A. Svane and C. O. Rodriguez: *Phys. Rev. B* **59**, 4557 (1999); Zhiqiang Li and J. S. Tse: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5130 (2000); G. Steinle-Neumann, L. Stixrude and R. E. Cohen: *Phys. Rev. B* **63**, 054103 (2001); V. V. Kechin: *Phys. Rev. B* **63**, 045119 (2001).
- 27) N. von Bargen and R. Boehler: *High Press. Res.* **6**, 133 (1990).
- 28) A. R. Goñi, T. Zhou, U. Schwarz, R. K. Kremer and K. Syassen: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1079 (1996).
- 29) A. P. Jephcoat, L. W. Finger and D. E. Cox: *High Press. Res.* **8**, 667 (1992); P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R. J. Hemley, H. K. Mao and L. W. Finger: *Nature* **383**, 702 (1996); J. Thomasson, Y. Dumont, J.-C. Griveau and C. Ayache: *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1514 (1997); H. Olijnyk, A. P. Jephcoat, D. L. Novikov and N. E. Christensen: *Phys. Rev. B* **62**, 5508 (2000).
- 30) K. Reimann: *High Press. Res.* **15**, 73 (1996).
- 31) T. S. Duffy, G. Shen, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Ma, H.-K. Mao, R. J. Hemley and A. K. Singh: *Phys. Rev. B* **60**, 15063 (1999).
- 32) T. S. Duffy, G. Shen, J. Shu, H.-K. Mao, R. J. Hemley and A. K. Singh: *J. Appl. Phys.* **86**, 6729 (1999).