

特集 —— 高圧カトピックス ——

熱電対起電力の圧力効果：マルチアンビル装置
と放射光を用いた実験的研究Pressure Effect on Thermocouple Electromotive Force:
Experimental Studies Using Multi-Anvil Apparatus and Synchrotron Radiation西原 遊^{1,*} 中田 輝¹ 松影 香子²
Yu NISHIHARA^{1,*} Hikaru NAKATA¹ Kyoko N. MATSUKAGE²肥後 祐司³ 丹下 慶範^{3,4}
Yuji HIGO³ Yoshinori TANGE^{3,4}

We developed a method to determine the absolute pressure effect on thermocouple electromotive force, based on a single wire method using Kawai-type multi-anvil apparatus. In this method, pressure conditions along the wires were evaluated based on in situ X-ray diffraction using synchrotron radiation. The pressure effect of the Seebeck coefficients for materials of type K, D, and R thermocouples were determined up to 16 GPa and 1173 K. The difference between the nominal and real temperatures was large especially for type R (-75 K at 13 GPa and 873 K). Recent technical developments enabled to conduct similar measurements above 20 GPa. The accurate evaluation of error in thermocouple nominal temperature would be highly important in many research fields including geophysics.

[*pressure effect, thermocouple, electromotive force, single wire method, Kawai-type multi-anvil apparatus, synchrotron radiation*]

1. はじめに

熱電対 (thermocouple, TC) は、ゼーベック効果によって発生する熱起電力 (thermoelectromotive force) を用いて温度を測定する温度計の一種である。熱電対による温度測定では通常、測定したい場所に化学組成が異なる2種の金属線の接点を配置し、両金属線の終端の間に発生する電位差 (= 起電力) を測定する。熱電対では、簡便に精密な温度測定が可能のため、固体圧力媒体を使用した高温高圧実験などにおける温度測定法として広く用いられている。一般的には、高圧セル内に接点を配置した熱電対による起電力を、1気圧下で較正された起電力-温度の関係を用いて温度に読み換え、圧力の効果は無視する場合が多い。しかしながら、起電力-温度の関係が圧力によって大きく変化しないという保証はなく、このような方法に基づいて決められた見かけの温度が真の温度と大きく異なっている可能性は否定できない。真の温度と大きく異なる場合、不正確な温度の値に基づいた議論は大きく誤ったものになっているかもしれない。そのため、熱電対の熱起電力 (以

¹ 〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター

Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577

² 〒409-0193 山梨県上野原市八ツ沢2525 帝京科学大学 自然環境学科/総合教育センター

Natural and Environmental Science, Teikyo University of Science, 2525 Yatsusawa, Uenohara, Yamanashi 409-0193

³ 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1 高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

⁴ 〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北1-1-1 住友電気工業株式会社 アドバンストマテリアル研究所

Advanced Materials Laboratory, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1 Koya-kita, Itami, Hyogo 664-0016

* Email: nishihara.yu.mc(at)ehime-u.ac.jp

※(at)は@に置き換えてください。

下「熱電対起電力」という)の圧力効果を明らかにすることが必要とされている。

熱電対起電力への圧力効果の実験的研究の多くは、単線法(例えば[1,2])と相対比較法(例えば[3-7])の2種類に分けられる。相対比較法では、高圧力下の同一の場所に接点を持つ2組の熱電対が示す見かけ温度を比較するが、見かけ温度と真の温度の差を決定できないという大きな欠点がある。一方の単線法では、非対称な温度・圧力経路を通るように配置した単一の金属線に生じる起電力を測定し、ここから見かけ温度と真の温度との関係を決定することができる。1970年に発表されたGetting and Kennedy [1]では、ピストンシリンダー装置を用いた単線法により、最高3.5 GPa, 1273 Kの条件下で、K型熱電対(chromel-alumel)などの圧力効果を決定したが、その後40年以上にわたって大きな進展がなく、それ以上の高温高圧下での圧力効果は未解明なまま残されてきた。

そのような状況の中で、我々は最近、熱電対起電力の圧力効果を決定するための新しい実験手法を開発した[8]。この手法では、川井型マルチアンビル装置を用いることにより従来の圧力を越える高圧力下で起電力測定を行い、同時に放射光X線を用いることにより熱電対線上の圧力経路の定量的測定を実現している。本稿では、この実験手法について解説するとともに、この手法に基づいて得られた3種類の熱電対に関する結果と、現在取り組んでいるより高圧力下での測定の試みについて紹介する。

2. 熱電対起電力の圧力効果の決定法

2.1 原理

熱電対を用いた温度測定では、温度を計測したい場所に2つの金属線の接点を配置し、標準温度(室温または0°C)におかれた2つの金属線の終端の間に発生する起電力を測定する。この熱電対起電力(E_{TC})は以下の式で表される。

$$E_{TC} = E_+ - E_- \quad (1)$$

ここで E は起電力を表し、下付き文字のTC, +, -は、それぞれ、熱電対ペア、正極側の金属、負極側の金属を表す。それぞれの金属で発生する起電力は以下の式で表される。

$$E_{+(-)} = \int_{T_0}^{T_j} S_{+(-)}(P, T) dT \quad (2)$$

ここで S はゼーベック係数(圧力 P , 温度 T の関数として扱う), T_j は接点での温度, T_0 は標準温度を表す。ゼーベック係数(S)は、1 atm (P_0)におけるゼーベック係数の値(S°)とその圧力効果(ΔS_P)の和として以下のように表すことができる。

$$S(P, T) = S^\circ(P_0, T) + \Delta S_P(P, T) \quad (3)$$

式(2)と(3)を式(1)に代入し整理すると以下の関係が得られる。

$$E_{TC} = \int_{T_0}^{T_j} \{S_+^\circ(P_0, T) - S_-^\circ(P_0, T)\} dT + \int_{T_0}^{T_j} \Delta S_{P,+}(P, T) dT - \int_{T_0}^{T_j} \Delta S_{P,-}(P, T) dT \quad (4)$$

式(4)の右辺第一項は1 atmでの熱電対起電力であり、これは既によく確立しているので、熱電対起電力の圧力効果を定量的に決定するために必要なのは、 ΔS_P を決定することであることが分かる。

ゼーベック係数の圧力効果 ΔS_P は、単線法を用いて決定することができる[8]。単線法では、単一の金属線を非対称な温度・圧力経路に置いて、両端に発生する起電力を測定する。ここでいう非対称な温度・圧力経路とは、金属線の中心を最高温度とし両端に向かって温度が低下するが、その温度勾配をもつ部分が片側では高圧力下であり(経路1)、もう一方側では低圧力下にある(経路2)ような状況を言う(Fig. 1)。経路1側を正極とすると、金属両端での起電力 E_{sw} は、

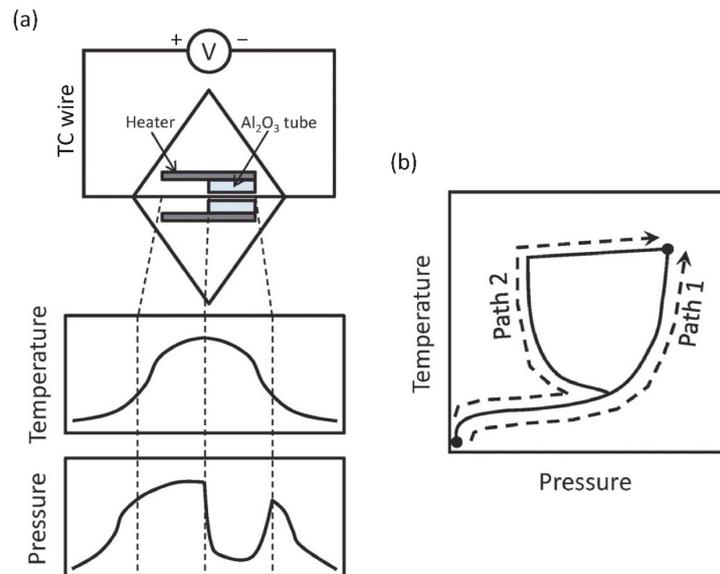


Fig. 1. Schematic illustrations of the single wire method in this study showing temperature and pressure distributions along single wire (a) as a function of position and (b) in P - T space. The electromotive force (EMF) of thermocouple single wire is measured by electrical circuit shown in top of (a). Reprinted and modified with permission from Ref. [8].

$$E_{\text{SW}} = E_1 - E_2 \quad (5)$$

と表される。ここで、下付き文字のSW, 1, 2は、それぞれ、単線 (single wire) , 経路1と2を表す。 $E_{1(2)}$ は式(2)と同様にゼーバック係数を温度で積分するかたちで表すことができ、そのゼーバック係数は、式(3)と同様に 1 atmの値と圧力効果の和で表せるから、整理すると以下の式が得られる。

$$E_{\text{SW}} = \int_{\text{path1}} \Delta S_P(P, T) dT - \int_{\text{path2}} \Delta S_P(P, T) dT \quad (6)$$

この関係から、様々な温度・圧力条件下で測定された一連の単線起電力 E_{SW} の値を適切に解析すれば、 ΔS_P を温度・圧力の関数として決定することができる。なお、このとき、 E_{SW} の測定時に金属線が経験している温度・圧力経路が正確にわかっている必要がある。熱電対を構成する2種の金属について ΔS_P を決定できれば、式(4)に基づいて熱電対起電力の圧力効果を決定できる。

2. 2 実験方法

実験では、川井型マルチアンビル装置を用いて、試料である金属線に対し高温高压をかける (Fig. 1)。マルチアンビル装置は、SPring-8, BL04B1に設置されているSPEED-1500, またはSPEED-MkIIを用いた。これまでに我々が報告した研究では[8-10], 稜長18 mmの八面体圧力媒体と切片長11 mmのアンビルを使用している。高压セル中では、円筒型ヒーターを水平に配置し、その中の絶縁体セラミックス中に金属線を通す。金属線の片側は30%程度の空隙率を持つ半焼結体MgO中を、反対側は緻密な焼結体の Al_2O_3 の穴の中を通す。セルを加圧することによって、MgO中の金属線には通常通り圧力がかかるのに対し、硬い Al_2O_3 に守られたその中の金属線には通常より大幅に低い圧力しかかからない。これによって、単一金属線に沿って2つの異なる圧力下の温度勾配を発生させることが出来る (非対称な温度・圧力経路)。この状況下で金属線の終端の間に発生している電圧を電圧計で測定する。その値が単線起電力 E_{SW} である。Fig. 2に E_{SW} の測定結果の一例を示す。この実験では、W3ReとW25Reの両方をセルに組み込み、1つの実験で2つの金属線の測定を行なった。セル中心温度 (T_c) が高いほど E_{SW} は高く、室温ではほぼゼロとなる。ほぼ同一の条件下にある2つの金属線のうち、W25Reの方が E_{SW} の値が高いことは、W25Reの方が ΔS_P の値が高いことを示している。なお、Fig. 2の $T_c = 1173$ Kで見られるように、一定条件下でも、保持開始当初は (圧力をはじめとする) 金属線周囲の条件が安定しな

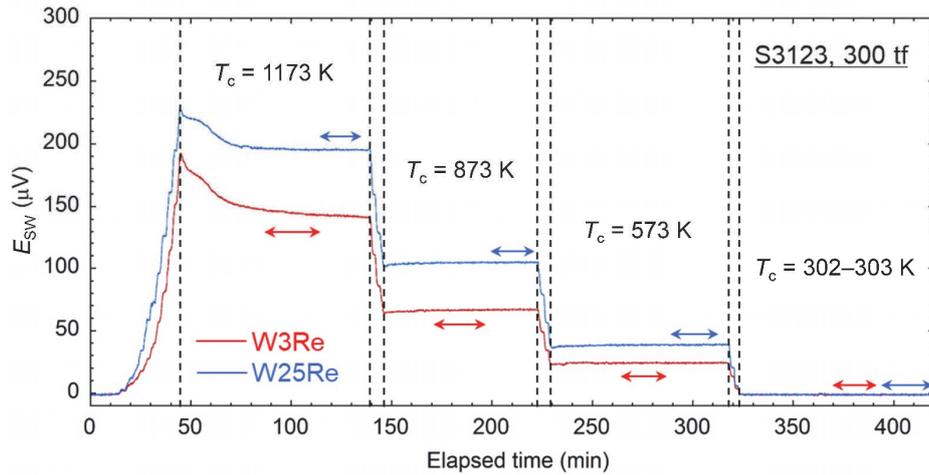


Fig. 2. Single wire EMF (E_{sw}) of W3Re and W25Re at a press load of 300 tf ($P \sim 6$ and ~ 2 GPa in MgO and Al_2O_3 sides, respectively) as a function of elapsed time. The red and blue lines indicate data for W3Re and W25Re, respectively. Arrows indicate the period during which a series of X-ray diffraction for each metal were carried out. Reprinted and modified with permission from Ref. [9]

いため、 E_{sw} が変動することがある。このような時は、安定した E_{sw} の値を得るために一定時間待つ必要がある。

金属線が経験している温度・圧力経路は、放射光X線を使ったその場観察実験により決定する。あらかじめ、複数の熱電対を組み込んだセルを用いて実験を行ない、セル内の金属線上における温度分布を、様々な温度・圧力条件で決定しておく（ここでは熱電対起電力の圧力効果を考慮せずに温度を決定するが、これによる温度誤差は金属線上の温度分布範囲と比較して大幅に小さいため、その後の結果に大きな影響を与えない）。そして、SPring-8のマルチアンビル装置を用いて、単線起電力測定と同時に放射光X線による金属線の回折測定を行い、求められた格子体積と既知の状態方程式を用いて圧力を決定する。一定の荷重・温度条件下で、金属線に沿って10点以上の複数の位置で測定することにより、圧力分布を決定することが出来る。なお、現実には、試料と同一組成の金属の高温状態方程式は決定されていないことが多く、その場合は、W3Re、W25Reについては、Wのものを代用するなど、主成分元素単体金属の状態方程式を用いている。過去の単線法の研究（例えば[1,2]）で用いられた方法では、金属線に沿った圧力を直接測定することが出来なかったため、これらの方法は、低圧側の温度勾配が1 atm下にあり、高圧側の温度勾配が一定圧力下にあることが保証

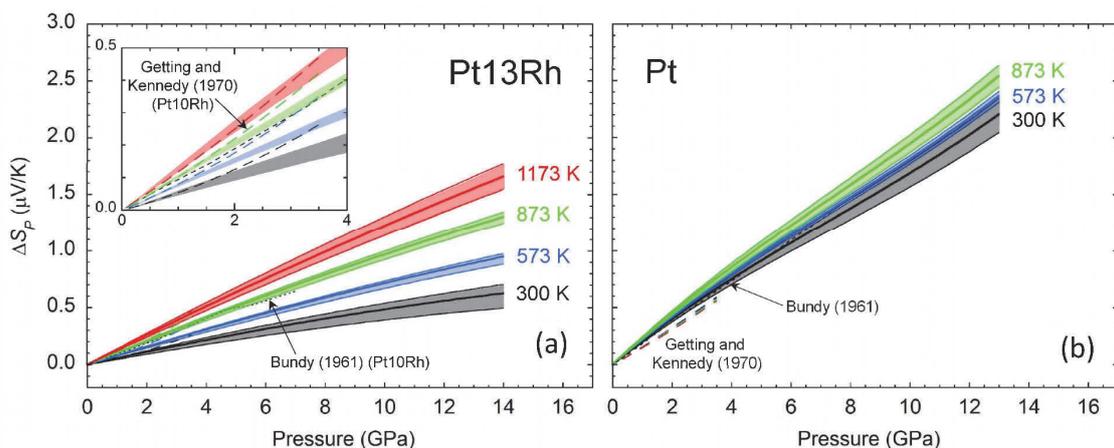


Fig. 3. Pressure effect for the Seebeck coefficient (ΔS_P) of (a) Pt13Rh and (b) Pt as a function of the pressure. The inset plot in (a) is a magnification of the low-pressure portion. The solid lines, dashed lines, and dotted lines indicate the results from Nishihara *et al.* [10], Getting and Kennedy [1], and Bundy [2], respectively. The width of each line for Ref. [10] indicates the 95 % confidence interval. The data of previous studies [1,2] in (a) are for Pt10Rh. The black, blue, green, and red lines represent $T = 300, 573, 873,$ and 1173 K, respectively (data from Ref. [2] is the average in the temperature range between room temperature and 100 K above that). Reprinted and modified with permission from Ref. [10].

される範囲でしか適用できなかった。それに対して、本手法では、放射光X線により各条件下でその都度圧力分布を測定できるおかげで、単線法の適用範囲が大幅に広がっている。

様々な温度・圧力条件下で行った実験により得られた単線起電力と温度・圧力経路のデータを解析し、ゼーベック係数の圧力効果 ΔS_p を決定する(詳細は[8,10])。 ΔS_p の温度・圧力依存性を表現するような理論式は知られていないので、多項式を用いて ΔS_p を表す。多項式の中で使用する項を選択する際は、ベイズ情報量規準(BIC) [11] (または赤池情報量規準, AIC) を用いる。求められた ΔS_p の誤差は、ブートストラップ法(例えば[12])により評価する。こうして決定されたPt13RhとPtの ΔS_p をFig. 3に示す。いずれの金属も、常圧下では温度に依らず ΔS_p はゼロであるが、これは定義(式(3))から言って当然である。いずれの金属も、圧力とともに ΔS_p の値は単調に上昇するが、その上昇率は、Pt13Rhでは温度に大きく依存するのに対し、Ptではほとんど依存しない。また、決定された範囲では、 ΔS_p の値はPt13Rhの方がPtより小さい。このことは、Pt13Rhを正極、Ptを負極とするR型熱電対では、圧力効果によって熱電対起電力が低下し(式(4)参照)、これにより、高温高压下での見かけ温度が真の温度よりも低くなることを示している。なお、 ΔS_p の温度・圧力依存性は、負の圧力依存性を示すものもあるなど[2]、金属の種類によって大きく異なる。このため、熱電対の種類により、その圧力効果は大きく異なる(第3章)。

ここで紹介した、マルチアンビル装置と放射光X線を使った方法により決定された ΔS_p は、より低温または低圧力下での単線法による過去の研究の結果から換算した値と概ね一致している。Fig. 3aに示すとおり、我々のPt13Rhの結果は、室温付近での ΔS_p の圧力依存性においてBundy [2]のPt10Rhより小さいが、いっぽうでGetting and Kennedy [1]のPt10Rhとは温度・圧力依存性とも近い結果である。また、Ptに関しては、3つの研究の結果は、全て非常によく一致する(Fig. 3b)。このほか、chromelとalumelでも、過去の研究と比較して、大きな矛盾の無い結果が得られており[8]、この新たな手法が信頼できることを示している。

3. K型, D型, R型熱電対についての最高16 GPaまでの結果

上で紹介した手法を用いた実験により、熱電対起電力への圧力効果を、最高で圧力16 GPa, 温度1173 Kまで決定している。これまでに調べた熱電対は、K型, D型(W3Re-W25Re), R型(Pt13Rh-Pt)の3種類である。いずれの熱電対も、固体圧力媒体を使用した高温高压実験における温度測定に幅広く用いられているものである。Fig. 4に、それらの結果を、過去の研究の結果と併せて示す。横軸は圧力、縦軸はこれらの熱電対を使用したときの見かけ温度(T_{nom})と真の温度(T_{real})の差である。まず、K型熱電対については、Getting and Kennedy [1]による3.5 GPaまでの報告があり、900 K程度以下の温度では、圧力によって見かけ温度がほとんど変化しないことが知られていたが、我々の結果は、この傾向が圧力7 GPaまで維持されることを示した。それ以上の温度では、我々の方法での実験は行われていないが、K型熱電対は正の温度誤差($T_{nom} - T_{real}$)を

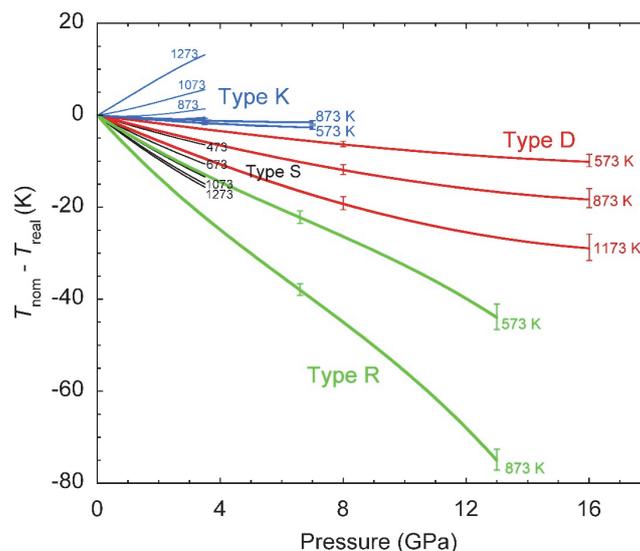


Fig. 4. Difference between the nominal temperature (T_{nom}) and real temperature (T_{real}) for various types of thermocouples under high pressure: the blue, red, green, and black colors indicate type K (chromel–alumel, [1,8]), type D (W3Re–W25Re, [9]), type R (Pt13Rh–Pt, [10]), and type S (Pt10Rh–Pt, [1]), respectively. Numbers attached to the lines are temperature. Reprinted and modified with permission from Ref. [10].

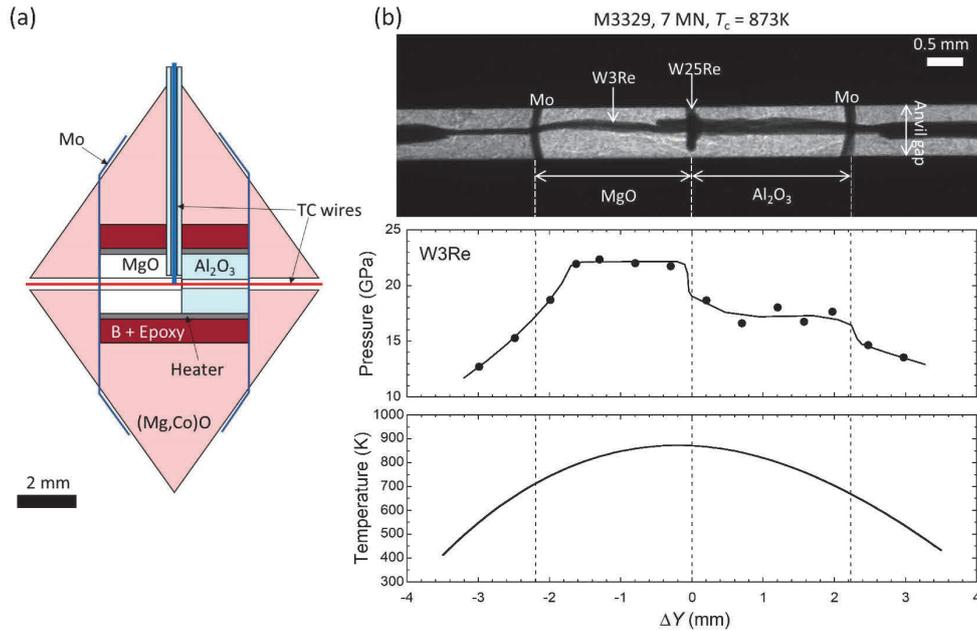


Fig. 5. (a) Schematic illustration of a cell assembly used for experiments at higher pressures: a cross-section perpendicular to incident X-rays. (b) X-ray radiograph, and pressure and temperature profiles along W3Re wire at press load of 7 MN and center temperature of 873 K. Wires are observed as shadows. Positive and negative values of position ΔY indicate the Al_2O_3 and MgO sides, respectively. Pressures of the single wire in Al_2O_3 are lower than those in MgO , while the temperature distribution is almost symmetric.

生じ、その値は3.5 GPa, 1273 Kにおいて+13 Kである。より高い圧力では、この温度誤差が拡大することが予想される。D型熱電対は負の温度誤差を示し、その値は、温度、圧力の両方に比例して大きくなる。測定された最高温度・圧力条件である16 GPa, 1173 Kでは、温度誤差は-29 Kに達する。R型熱電対は、同じく負の温度誤差を示し、調べられた熱電対の中で最も大きな温度誤差を持つ。その値は、13 GPa, 873 Kにおいて-75 Kにも及ぶ。R型と近い化学組成のS型熱電対 (Pt10Rh-Pt) については、Getting and Kennedy [1]によって3.5 GPaまで調べられたが、同一条件で比較すると、その温度誤差はR型よりも小さい (3.5 GPa, 873 KでR型は-22 K, S型は-13 K)。

高温高圧下では、調べられたいずれの熱電対も無視のできない温度誤差を持っている。また、全体的には温度・圧力が高いほど温度誤差が大きくなる。R型熱電対は、Pt13RhとPtの ΔS_p の振る舞いに差があることに加えて (Fig. 3), 熱電対起電力の値が小さいことが大きい温度誤差を与える原因となっている。逆に温度誤差がほとんどない理想的な熱電対が存在するとすれば、それはペアとなる2つの金属の ΔS_p が幅広い温度・圧力下で近い値を持ち、2つの金属間の ΔS_p の差に対して熱電対起電力の絶対値が大きいものであるはずだが、このようなペアを見付けるのは簡単ではないかもしれない。

4. 20 GPaを超える高圧力下での試み

これまでの実験では、稜長18 mmの八面体圧力媒体と切片長11 mmのアンビルを用いており、このため圧力は最高16 GPaに限られていた。より高い圧力で熱電対起電力の圧力効果を決定するため、より小型のセルを用いた実験の技術開発を進めている。使用するのは稜長10 mmの圧力媒体と切片長5 mmのアンビルであり、これにより、20 GPaを超える圧力下での実験をすでに実現している。Fig. 5aに用いるセルの構成図を示す。基本的には従来のセルをスケールダウンしたものだが、試料は金属線1本のみとなっている。これは、放射光実験において、従来のセルより狭くなったアンビルギャップ越しに2本の金属線を重なりなく独立に観察することが難しいことに加え、2本の金属線間や金属線-アンビル間の電氣的短絡を回避することがこのサイズでは困難なためである。中心温度の測定は、水平に置かれた金属線の中心部分に、セル内に垂直に挿入されたもう1本の金属線との接点を持たせ、熱電対を形成して行う。Fig. 5bは、これを用いたW3Reについての実験におけるラジオグラフ像と圧力、温度分布である。アンビルギャップを通したX線回折測定により、水平方向の位置 (ΔY) 約6 mmの範囲にわたって試料中の圧力分布が決定されている。Fig. 5bの実験では、ヒーターとし

て、従来の低圧用セルと同じグラファイトを使用した。20 GPaを超える高圧力下では、グラファイトのダイヤモンド化反応がより低温から進行するので、実験可能な温度が900 K程度以下に限られてしまう。そのため、グラファイトに代えて、TiB₂+hBNをヒーターに用いた実験も行っており、これにより圧力24 GPaで1473 Kまでの高温の発生にも成功している。

20 GPaを超える圧力の発生だけでなく、同時に単線起電力の測定にも成功しているが、課題も残されている。我々の手法では、硬いAl₂O₃管中の金属線にかかる圧力が(MgO管などの)通常物質中の圧力より低いことで非対称な温度・圧力経路が形成され、これにより、単線起電力の発生を実現している。しかし、圧力と温度が高いほどAl₂O₃が容易に変形するため、その内部に低い圧力を維持できなくなってしまう。Fig. 5のデザインを用いて、20 GPa以上の圧力下で1200 K程度まで加熱すると、セル内のAl₂O₃側とMgO側における圧力はほぼ等しくなり、この実験手法の前提が成り立たなくなってしまう。このようなことから、20 GPaを超える圧力での信頼できる測定は900 K程度までにとどまっている。高温高圧下でも金属線中に低い圧力を保つことが出来るようにすることが、この手法による実験の温度・圧力範囲拡大を実現する鍵となるだろう。

5. おわりに

本稿で紹介した方法により、従来よりも飛躍的に高い圧力条件で熱電対起電力の圧力効果を決定できるようになったが、一方で、今後目指すべきことも色々と考えられる。まず、より高温高圧下での測定を実現するために、Al₂O₃に代えてより硬い物質を用いることが必要かもしれない。この部品は、穴の中の金属線を低い圧力に保つと同時にヒーターと金属線を電気的に絶縁する役割も担っていることから、絶縁体である必要があり、ダイヤモンドなどが候補物質として考えられる。また、実験における金属線上の圧力分布の評価に関連した検討事項として、使用する金属の状態方程式の組成依存性がある。多くの熱電対素材の合金では正確な高温状態方程式が分かっていないので、主成分元素単体金属の状態方程式で代用しているが、もし組成依存性が大きければ、熱電対起電力の圧力効果の見積もりに影響を与える。加えて、金属線の一部は実際には強い差応力下にあると想像されるが、そのことが圧力の決定や発生する起電力に与える影響は、今のところ無視されている。この点も検討が必要かもしれない。最後に、正確な温度計測のために最も重要な可能性があるのは、マルチアンビル装置などを使った通常の高圧実験における熱電対に沿った温度・圧力経路についてである。求められた熱電対起電力の圧力効果を一般の実験に適用して、その実験における温度誤差を評価する際には、厳密にはその実験における熱電対線に沿った温度・圧力分布が分かっている必要がある。上記では触れなかったが、Fig. 4に示した値は、熱電対線に沿った温度変化は全て最高圧力下で起こるものと仮定して計算されている。実際の実験では、熱電対が高圧セルの外に出てくる位置で温度は室温まで下がっていない場合があり得るので、温度誤差はFig. 4に示した値より小さいかもしれない。

熱電対は高温高圧実験における温度計として非常に広く使われているので、その温度誤差の影響は様々な分野の研究に及ぶ。中でも著者らが重要だと考えるのは、地球深部科学における660 km不連続面の問題についてである。地球マントルの深さ660 kmに存在する地震波速度不連続面は、マントルを構成するカンラン岩の主要鉱物の高圧多形であるリングウッドイトがブリッジマナイトとフェロペリクレースに分解するポストスピネル相転移 [(Mg,Fe)₂SiO₄ → (Mg,Fe)SiO₃ + (Mg,Fe)O] に起因すると考えられている。しかし、2000年前後に放射光を使った高温高圧その場観察実験によって決定されたマントル温度(深さ660 kmで約1900 K)におけるこの相転移の圧力は、660 kmに相当する23.4 GPaよりも大幅に低い21–22 GPa程度であり[13,14]、不連続面の成因の理解を揺るがす大きな問題となっていた。その後、この不一致は圧力スケールの改訂によって部分的に解消することが分かったものの、それでも1 GPa程度の不一致が残されていた。ポストスピネル相転移を決定した研究の一部では、D型熱電対を用いて温度を計測していたが、本稿で紹介した温度誤差を考慮に入れて再検討してみると、その圧力は、ほぼ深さ660 kmでの圧力と一致することが明らかになった[9]。このように、この件は一応の解決はみたものの、実は、D型熱電対の圧力効果は16 GPa、1173 Kまでしか直接決定されておらず、温度、圧力のいずれに関しても外挿が必要とされていた。より確実な結論を得るためにも、更なる高温高圧下での熱電対起電力の圧力効果の決定が重要である。近年では、焼結ダイヤモンドをアンビルに使用することで、マルチアンビル装置による100 GPa以上の圧力の発生も実現している[15]。将来的には、上記の技術的問題点などを解決した上で、100 GPaに及ぶような高圧での熱電対起電力の圧力効果の決定が望まれる。

謝 辞

本稿で紹介した研究は多くの方の協力に支えられて実施することが出来た。熱電対起電力の圧力効果について考えるきっかけになったのは、著者の一人である西原が学生時代に触れた高橋 栄一 氏と井口 智裕 氏の研究であった。出倉 春彦 氏、西 真之 氏には、研究構想段階で有益な議論をしていただいた。当時学生だった福家 一樹 氏は、研究初期の技術開発を進めてくれた。有本 岳史 氏、柿澤 翔 氏、土居 峻太 氏、高市 合流 氏、國本 健広 氏には、放射光実験でご協力いただいた。入船 徹男 氏、河野 義生 氏には、SPring-8課題の中で本研究の一部を実施させていただいた。日野 秀逸 氏、上木 賢太 氏には、データ解析に関してご協力いただいた。第4章で紹介した実験はSPring-8利用研究課題（ビームライン：BL04B1，課題番号：2020A0571, 2020A0619, 2020A2147, 2021A0069）で行われた。本研究の一部は科学研究費補助金，基盤研究（A）（19H00723）の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] I.C. Getting, G.C. Kennedy: *J. Appl. Phys.*, **41**, 4552 (1970).
- [2] F.P. Bundy: *J. Appl. Phys.*, **32**, 483 (1961).
- [3] R.E. Hanneman, H.M. Strong: *J. Appl. Phys.*, **36**, 523 (1965).
- [4] D.W. Williams, G.C. Kennedy: *J. Geophys. Res.*, **74**, 4359 (1969).
- [5] E. Takahashi, T. Shimazaki, Y. Tsuzaki, H. Yoshida: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342**, 105 (1993).
- [6] M.J. Walter, Y. Thibault, K. Wei, R.W. Luth: *Can. J. Phys.*, **73**, 273 (1995).
- [7] J. Li, C. Hadidiacos, H. Mao, Y. Fei: *High Press. Res.*, **23**, 389 (2003).
- [8] Y. Nishihara, K. Fuke, Y. Tange, Y. Higo: *High Press. Res.*, **36**, 121 (2016).
- [9] Y. Nishihara, S. Doi, S. Kakizawa, Y. Higo, Y. Tange: *Phys. Earth Planet. Int.*, **298**, 106348 (2020).
- [10] Y. Nishihara, S. Doi, H. Hino, Y. Higo, Y. Tange: *High Press. Res.*, **40**, 205 (2020).
- [11] G. Schwarz: *Ann. Stat.*, **6**, 461 (1978).
- [12] B. Efron, R. Tibshirani: *Stat. Sci.*, **1**, 54 (1986).
- [13] T. Irifune *et al.*: *Science*, **279**, 1698 (1998).
- [14] T. Katsura *et al.*: *Phys. Earth Planet. Int.*, **136**, 11 (2003).
- [15] D. Yamazaki, E. Ito: *High Press. Res.*, **40**, 3 (2020).

[2024年5月15日受付，2024年8月6日受理]

©2024 日本高圧力学会