高圧下における鉄合金メルトの物性

Physical Properties of Molten Iron Alloys at High Pressures

浦川 啓

寺崎 英紀*

Satoru URAKAWA

Hidenori TERASAKI

In order to understand the formation, evolution and dynamic processes of the molten core of the terrestrial planets, knowledge of the physical properties, such as viscosity and density, of the molten iron alloy is required. Recent progress in the high-pressure technology combined with synchrotron radiation allows us to measure such properties at high-temperature and high-pressure. In this article, recent advances in the high-pressure research of molten iron alloys are reviewed.

[core, viscosity, diffusion, density, radiography, synchrotron radiation]

1. はじめに

地球や火星のような地球型惑星の中心部は鉄合金からなるコアがあり、コアは珪酸塩からなるマントルに取り囲まれている。コアとマントルからなる惑星内部の成層構造は、その形成初期の大規模な溶解を伴う重力分化の結果であると考えられている。また、地球磁場は流体コア内の対流によって駆動されるダイナモにより説明される。このように、惑星のコアの形成過程とコアに関連する現象には鉄合金メルトが深く関わっている。粘性・密度・拡散・電気伝導などの鉄合金メルトの物性を高温高圧下で測定することは地球惑星科学の重要な課題である。本稿では鉄合金メルトの高圧物性に関する最近の研究を中心にレビューし、また我々の最新の研究を紹介する。

2. 鉄合金メルトの粘性

2.1 粘性係数測定

粘性は液体の基本的な物性のひとつであり、高圧下の測定も数多く行われている。地球惑星科学では主にマグマ物性の観点から研究が進められている。高圧下における珪酸塩マグマの粘性については鈴木のリビュ

ー[1]に詳しい解説がある。しかし、地球惑星科学的に重要な珪酸塩や鉄合金などのような高融点のメルトに対する粘性係数測定には技術上の制約があり、その研究は放射光と大容量マルチアンビルプレスが会おうまで容易に進展しなかった。

高圧下における高温メルトの粘性測定はストークスの法則を応用している。この方法では、メルト中を上昇または落下していく物体の上昇・落下速度（終端速度）から粘性係数を求める。終端速度をいかに正確に求めうるかで粘性係数の測定限界が決まる。落下（上昇）する物体が球の場合、終端速度 V_T と粘性係数 η の関係は次のようになる。

$$V_T = \frac{2(\rho_s - \rho_f)gr^2}{9\eta} \quad (1)$$

ここで、 ρ_f と ρ_s はそれぞれメルトと球の密度、 g は重力加速度、 r は球の半径である。高圧下における測定の場合は試料容積が限られているので、低粘性になるほど終端速度が速くなり測定が困難になる。本稿で取り上げる鉄合金系の粘性係数は 10^{-2} Pa·s のオーダーであり、高圧下における典型的な測定系 ($\rho_f = 6 \text{ Mg m}^{-3}$, $\rho_s = 20 \text{ Mg m}^{-3}$, $r = 50 \times 10^{-6} \text{ m}$, and $\eta = 0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) を考えたとき、終端速度は約 4 cm/s にも達する。ミリメートル

〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1 岡山大学理学部地球科学科

Department of Earth Sciences, Okayama University, 3-1-1 Tsushima Naka, Okayama 700-8530, Japan.

urakawa@cc.okayama-u.ac.jp

*〒305-8571 つくば市天王台 1-1-1 筑波大学地球科学研究科

Geoscience Institute, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8571, Japan.

サイズの試料長しかとれない高圧セルの場合、これは非常に高速である。このことから、比較的粘性の高い珪酸塩メルトと異なり、鉄合金メルトの粘性測定には試料急冷法は用いることができず、その場観察によるしかない。

Secco 等は Fe-FeS 系メルト中を上昇する BN 球の速度を、メルトの電気伝導度変化から測定した[2, 3]。彼らの測定からは Fe-S 系メルト粘性係数は 2 - 5 GPa の圧力では $0.5 - 14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と導き出された (Fig. 1)。このデータから粘性の活性化体積と活性化エネルギーはそれぞれ、 $1.5 - 3.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ と $240 - 400 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。Secco 等の結果は粘性係数にして、1 気圧における鉄合金メルトより 2, 3 桁高い。しかも、活性化エネルギーに至っては一桁以上大きい。Secco 等はこの原因を Fe-S 系メルト中の硫黄が圧力下で重合するためであると考えた。しかし、X 線構造解析からは Fe-S メルト中に硫黄の重合の証拠は見つからなかった[4]。我々は Secco 等が正しく BN 球の終端速度を測定できていないのではないかと考えた。

放射光を用いた X 線ラジオグラフィが圧力下の高圧メルトの粘性係数測定に有効である [1, 5]。この方法では $10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘性係数の測定実績があり[6]、鉄合金メルトの粘性測定にも適用可能である。そこで浦川等は SPring-8 の BL04B1 で X 線ラジオグラフィによる Fe-S 系メルトの粘性係数測定を試みた [7]。この実験ステーションでは SPEED-1500 と呼ばれる 6-8 式 (KAWAI 型) マルチアンビル装置と、偏向電磁石からの白色 X 線が利用できる[8, 9]。実験に用いた測定系を Fig. 2 に示す。試料を透過した白色 X 線は下流の YAG 蛍光体で可視光変換され、そのイメージを CCD カメラで取り込むことにより圧力セル内の状態を時分割観

Fig.1. Arrhenius plot for viscosities of Fe-FeS melt. Filled circles show the viscosities of Fe-FeS melt from Urakawa et al. [7] and Terasaki et al. [10]. Open triangles, pluses and crosses are viscosities of Fe-FeS melts at 2, 3, 5 GPa, respectively, reported by Secco et al. [3]. Open squares are Fe melts at 1 atm [13, 22].

測できる。圧力セル内の透過像は構成物質の平均原子番号に応じた X 線吸収係数及び X 線の透過距離の差から得られる。この測定では圧力セルには軽元素からなるものを用い、鉄合金試料中を落下するマーカー球として白金などの重元素金属を用いた。Fe-FeS メルト中を落下する白金球を捉えた画像を Fig. 3 に示す。わずか 3 フレームで白金球はカプセルの底まで落下する。露出時間が 21-29 ms なので、0.1 s 以下で測定は終了する。このような短時間の測定で、はたして終端速度を

Fig. 2. Schematic of X-ray radiograph system applied for the high-pressure Stokes viscometry at BL04B1 of SPring-8.

測定しているのであろうか。終端速度の場合と同様のパラメーターを用いて見積もってみると、マーカー球が終端速度に達するのに要する時間は 10 ms であり、その移動距離は約 40 μm である。つまり、2, 3 フレームしかとれない X 線ラジオグラフィによる測定でも、終端速度の見積もりにほとんど影響がないことがわかる。X 線ラジオグラフィから求められた Fe-FeS 系メルトの粘性係数はその共融温度直上で $10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ のオーダーであった [7, 10]。この値は 1 気圧における純鉄メルトの粘性係数を低温側に外挿した値とほぼ等しい (Fig. 1)。やはり高圧下でも、Fe-FeS 系メルトの粘性は低かったのである。

Fig. 3. Image of Pt sphere falling through the Fe-S melt.

2.2 二段落球法による活性化エネルギーの見積もり

Dobson 等 [11] はシカゴの APS (Advanced Photon Source) において我々と同様の放射光ラジオグラフィ法を用いて、Fe-FeS 系メルトの圧力下における粘性係数測定を行った。彼らの求めた粘性係数は我々の結果とほぼ一致した。彼らは更に粘性の温度変化の測定も試み、活性化エネルギーとして FeS 組成で 255 kJ/mol, $\text{Fe}_{61}\text{S}_{39}$ 組成に対して 100 kJ/mol という値を得た。これは、Secco 等 [2, 3] の結果と調和的で活性化エネルギーとしては非常に大きな値であった。しかし、前項で示したように Fe-FeS 系メルトの粘性係数は非常に低いため、マーカー球は融点直上で直ちに落下を開始してしまう。従って、従来のセルではいかに速やかに昇温してもマーカー球の落下終端速度を正確に測定することはできない。また、温度場が急激に変化する鉄合金メルト中の熱対流の影響も無視できない。このため、いかに放射光 X 線ラジオグラフィといえども、鉄合金のような低粘性メルトの粘性係数の温度変化を見積もることに対しては非常に困難があった。

Fig. 4. Sample assembly for two step falling sphere technique. Marker spheres are set at the top of Fe-FeS sample and in the upper silicate layer.

この問題に対する解決策として、寺崎は二段落球法を提案した。この方法では鉄合金試料上部に珪酸塩層を設け、その中にマーカー球を封入する (Fig. 4)。珪酸塩中のマーカー球は珪酸塩が融解した時点で下部の鉄合金メルト中に落下する。鉄合金よりも高融点の珪酸塩を用いることにより、鉄合金の融点より高温でも安定な温度場の中で落球実験を行うことができる。また、珪酸塩の種類を変えることにより、実験温度を変えることもできる。この二段落球法により粘性係数の温度変化は、従来のものより遙かに高精度に求まる。寺崎等 [10] は 1223 – 1923 K, 1.5 – 7 GPa の温度圧力条件で $\text{Fe}_{60}\text{S}_{40}$ メルトの粘性係数を測定し、活性化体積 (ΔV) と活性化エネルギー (Q_v) をそれぞれ $1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ と 30 kJ/mol と見積もった。この活性化エネルギーの値は、Poirier [12] によって導かれた金属メルトの粘性の活性化エネルギーに対する経験則 ($Q_v = 2.9RT_m$, ただし T_m は融解温度) から予測される値 (28 kJ/mol) と調和的である。このことから、Fe-FeS 系メルトの高圧下における粘性は Secco 等によって指摘されたような極端に大きな値ではなく、一般的な金属メルトと同様の特性を持つと考えられる。

2.3 鉄合金系メルトの粘性係数の組成依存性

大気圧下では純鉄に硫黄などの軽元素を加えた場合、粘性係数が変化することが知られている [13]。寺崎は圧力下における粘性係数への組成効果を Fe-FeS 系 [10] と Fe- Fe_3C 系 [14] に対して系統的に調べた。その結果、これらの二成分系メルトの粘性係数は共融組成付近で極小値をとり、端成分で極大値をとることが明らかに

Fig. 5. Compositional variation of viscosity in Fe-S system. Closed circles and open diamonds show the results of Terasaki et al. [10] (2.8 GPa, 1923 K) and Dobson et al. [11] (2.5 GPa, 1647-1825 K).

なった(Fig. 5)。

一般的に、二元系合金では共融組成で粘性係数が極小値をとる傾向にあり、また、化学量論組成で粘性係数が極大値をとることが多い[13]。これらの現象はメルトの構造の組成変化によって説明される。X線構造解析から純鉄メルトに硫黄を加えていくと最近接原子間距離が増加していくことがわかっている[15]。このとき硫黄は最密充填した鉄原子の隙間に入り込み空孔を広げると解釈される。このため硫黄を添加することにより粘性係数が下がると考えられる。硫黄や炭素はいずれも原子半径が鉄原子に対して小さいため鉄メルト中では侵入原子として振舞う。ところが同じ鉄と共融系をなす元素でも鉄原子と十分なサイズ差がない珪素などは、硫黄、炭素原子とは異なった構造への寄与が予想される。したがってこのような元素の粘性に対する影響も興味深いところである。

2.4 メルトの圧力誘起構造変化と粘性係数

高圧下におけるX線構造解析から、金属鉄メルトの構造が δ - γ -liquid三重点(約5 GPa)付近で変化すると報告されている[16]。動径分布関数には一次相転移のようなはっきりとした変化は認められず、第2ピーク付近にわずかな変化がみられるだけである。この変化から金属鉄メルトの構造がbcc類似構造からfcc類似構造へ変化すると解釈されている[16]。X線回折からは構造変化は明瞭ではないが、粘性係数にはシャープな変化が認められている。寺崎等によると金属鉄メルトの粘性係数は5 GPaまでは単調に増加し、5 GPaで急激に減少し、その後は再び増加すると報告されてい

る[17]。圧縮に伴う粘性係数の増加は原子間距離の収縮の結果と考えられ、5 GPaにおける急激な変化は局所構造の変化を反映しているために起こると解釈されている。興味深いことに鉄の δ - γ -liquid三重点近傍ではメルトの電気抵抗[18]とメルトからの急冷結晶の粒径[19]にも急変が報告されている。これらの観測事実からも融点付近の金属鉄メルトの局所構造は融点直下の固相の構造を反映している可能性が示唆される。しかしながら、いずれも極めて難しい実験であり、報告されている構造変化と物性変化も微妙なものである。再現性の確認の意味も込めて追試が必要であろう。

2.5 コア条件における鉄合金の粘性係数の見積もり

ここに紹介した実験的研究は圧力にして高々10 GPaの条件で行われている。それに対して地球の溶融外核の圧力は核-マントル境界で135 GPa、内核-外核境界で330 GPaにも達する。実験データを地球のコアに適用するには実に10倍以上の外挿が必要である。このような外挿に耐えるという裏付けはないが、実験データを基にアレニウスの関係を使って外核条件における鉄合金の粘性係数を見積もる。外核組成として $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ を仮定した場合の、コアの粘性係数は核-マントル境界で0.6-1.5 Pa·s、内核-外核境界で18-200 Pa·sとなった[14] (Fig. 6)。これは一気圧における鉄合金メルトの粘性係数より2-4桁高い。これは寺崎の実験では活性化体積が原子体積の20%程度と、一般的な金属の2倍程度に見積もられていることが影響している。より正確な活性化体積の見積もりには実験の圧力レンジを広げるなどの工夫が必要であろう。

一方、地球の核条件のような超高圧下における鉄合金メルトの物性は第一原理計算MDから、おもにUCL

Fig. 6. The viscosity of the Earth's outer core derived from various methods.

のグループによって研究が進められている。Alfe 等は金属鉄メルトと Fe-FeS 系メルトの粘性係数を地球の外核の条件で、それぞれ $0.6\text{--}1.5 \times 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $1.3 \times 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と見積もった[20, 21]。彼らの結果によると鉄合金メルトの粘性は核の条件でも 1 気圧とほとんどかわらない。

地球の外核の粘性係数は地球物理学的観測から見積もられている (Fig. 6)。地震学、測地学、そして地球電磁気学的な様々な手法で観測された結果は 10^3 から $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ にばらつき、実に 15 桁にもわたる[22]。Fe-FeS 系メルトに対して、実験から見積もったの粘性係数と第一原理計算から求められた粘性係数は観測値の下限に近いことは注目に値する。

3. 鉄合金メルト中の元素拡散

惑星の磁場はその流体核中の対流によって駆動されていると考えられており、金属メルトの粘性はダイナモモデルにおいて決定的に重要なパラメーターである。また、地球の流体外核では内核の結晶成長によって組成対流が駆動されていることが予想されているため、元素拡散もきわめて興味深い物性のひとつである。

3.1 拡散実験

圧力下における金属メルト中の元素拡散の実験的研究も粘性同様に数 GPa までの比較的低い圧力で進められている。Dobson 等 [23, 24] は 6-8 式の KAWAI 型プレスを用い、拡散源の層を試料の端に仕込んだ Plane source 法で 5 GPa-1470 K までの高温高压下における拡散実験を行った。急冷回収試料の断面を化学分析して拡散プロファイルを求め、Fe-FeS メルト中の Fe と S の自己拡散係数と Co の拡散係数を見積もった。自己拡散の測定には ^{57}Fe と ^{34}S の同位体を用い、二次イオン質量分析計で同位体分析を試みている。また、Majewski と Walker は積極的に温度勾配をつけたセルを用いて、ソーレ効果から Fe-Ni-S-P メルト中の S の拡散係数を求めている[25]。いずれの場合も、求められた拡散係数は融点付近 (1300 K) の温度および 5 GPa までの圧力で $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであり、1 気圧における鉄合金メルト中の拡散係数[13]とほぼ同じである。Dobson [23]は更に実験温度を 1290 K から 1470 K 間で変化させることにより、 $\text{Fe}_{61}\text{S}_{39}$ 組成のメルトに対する拡散の活性化エネルギー (Q_D) を見積もった。その結果は $Q_D = 252 \text{ kJ/mol}$ となった。この値は彼が見積もった粘性流動の活性化エネルギー ($Q_V = 100 \text{ kJ/mol}$) と同様に金属メルト中の拡散の活性化エネルギーとしては

非常に大きい。Porier [12]の半経験則 ($Q_D = 3.6RT_m$) から見積もられる活性化エネルギーは 35 kJ/mol である。

Dobson 等[23, 24]の実験では拡散源を測定温度でメルト中に加える訳ではないので、拡散プロファイルは試料が経験した温度履歴を反映していることになるはずである。融点以下での固相拡散はともかくも、融点から測定温度まで昇温する間のメルト中の拡散は無視できない。この測定温度に達するまでの拡散の影響が温度変化の測定を非常に困難なものにしている。したがって粘性の場合と同様に、Dobson 等は融点直上では拡散係数をうまく見積もれているが、その温度効果については測定温度以外の温度場における拡散の影響も含まれているものと考えられる。

3.2 活性化エネルギーの再評価

単原子液体の拡散係数 D と粘性係数 η の間には次のような Stokes-Einstein の関係が知られている。

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi a D} \quad (2)$$

ここで a は原子サイズパラメータであり、通常最近接原子間距離で代用される。この関係が圧力下の Fe-FeS 二成分系メルトに対しても成立することが Dobson 等 [24]と Vočadlo 等[26]によって実験と第 1 原理計算 MD の両方から確かめられた。

Stokes-Einstein の関係を用いて、寺崎等[10]によって測定された粘性係数から Fe-FeS 系メルト中の拡散係

Fig. 7. Arrhenius plot for Fe diffusivities of Fe-S melt. Open squares and circles show the measured and calculated diffusivity, respectively, by Dobson et al [23, 24]. Closed circles are the diffusivities calculated from viscosities measured by Terasaki et al [10].

数を見積もってみよう。原子間距離は浦川等[15]の X 線回折実験から求めた最近接原子間距離を用いる。この仮定では Fe と S は区別できないので、平均の拡散係数ということになる。このようにして見積もった拡散係数を Fig. 7 に、Dobson 等のデータとともに示す。この図から我々の見積もりの方が傾きが小さく、活性化エネルギーが低いことが明確にわかる。我々の結果から見積もった Fe-FeS メルト中における元素拡散の活性化エネルギーは 58 kJ/mol となる。これは Porier[12] の半経験則からの予測値の約 2 倍ではあるが、金属メルト中の元素拡散としては妥当な値である。現状では、拡散の絶対値は別として、その活性化エネルギーを見積もるには、実験温度制御の問題から拡散の温度変化を測定するよりも、粘性係数から Stokes-Einstein の関係を用いて見積もった方が精度の高い結果を得られる。

4. 鉄合金メルトの密度

地球の核に相当する条件における鉄合金メルトの密度を求める方法といえば衝撃圧縮実験であろう。地球の溶融外核に 10 wt% の軽元素が含まれていることも地震学から求められた密度構造と衝撃圧縮データの比較から導かれた。衝撃圧縮実験から求められた金属鉄メルトの状態方程式として Anderson と Ahrens の報告がある[27]。彼らの状態方程式は地球の核の領域を十分カバーするものである。しかし、本論文では粘性・拡散と同様に静的圧縮実験による鉄合金メルトの密度に関してまとめてみたい。

4.1 密度測定

静的圧縮実験による密度測定法としては X 線吸収による密度測定法と結晶の浮沈法がある。それぞれの実験法については片山[28]と鈴木[1]のレビューに詳しい解説があるので、ここでは鉄合金メルトへの応用に絞って紹介する。まず、X 線吸収法では Sanloup 等による Fe-FeS 系メルトに対する報告がある[29]。彼女等は ESRF で Paris-Edinburgh プレスを用いて約 6 GPa までの条件で実験を行い、2.5%の精度でメルトの密度を決定した。その結果、 $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ 組成のメルトに対して 6 GPa までの圧縮で約 11%の密度増加が認められた。

浮沈法による密度測定は Secco 等 [30] によって 6-8 式 KAWAI 型プレスで試料急冷法により行われている。浮沈法ではメルトと同等の密度をもち、メルトと反応しないマーカーを用いる必要がある。Secco 等 WC の芯を持つサファイヤ球を浮沈法実験のマーカーとして用いて密度を調節した。この方法で $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ 組成のメ

ルトに対して 15 GPa までの密度測定を行い 29%の密度増加を報告している。彼らの結果は Sanloup 等の X 線吸収実験の結果と調和的であり、その場観察実験に匹敵する精度を出している。

4.2 Fe-FeS 系メルトの体積弾性率

Sanloup 等は $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$, $\text{Fe}_{70}\text{S}_{30}$, $\text{Fe}_{61}\text{S}_{39}$ の三組成のメルトに対し等温圧縮実験を行い、密度データを Birch-Murnaghan の状態方程式により解析し 1650 K における等温体積弾性率 K_T を求めた[29]。 $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ メルトの K_T は、超音波法により測定された 1 気圧のほぼ同じ組成の断熱体積弾性率 (K_S) [31] と矛盾しない結果となっている。Fe-FeS 系メルトの等温体積弾性率は S 濃度の増加とともに急激に低下する (Fig. 8)。この結果は S 濃度が増え共融組成に近づくにつれ、メルトの構造に隙間が多くなり圧縮されやすくなっていると解釈でき、粘性係数の組成依存性や X 線構造解析の結果と調和的である。

Fig. 8. Isothermal bulk modulus K_T for molten Fe-FeS alloys at 1650 - 1850 K. Closed circles show K_T from the compression experiments. Open circles are K_T calculated from K_S measured at 1 atm [31, 32].

5. おわりに

本論文では地球惑星科学的に重要な鉄合金メルトの物性として粘性、拡散、そして密度に関する研究をレビューした。核の形成過程やダイナミクスを取り扱うには、これらに加えて電気伝導度や表面張力など重要な問題がある。しかし、これらの物性に関しては現時点ではまだ十分な研究が行われているとは言い難く、

今後の研究の進展に期待したい。また、本論文でわずかに触れたが、この分野の研究では第一原理計算などの計算機シミュレーションとのタイアップが重要である。実験の圧力条件と核の圧力とのギャップを埋めるだけでなく、UCLのグループが行なっているように実験と計算がお互いにフィードバックを掛け合いながら研究を進めることが必要であると考え。

謝 辞

本論を執筆することを勧めていただいた赤荻正樹博士に深く謝意を表します。また、本稿に貴重なご意見をいただいた匿名の査読者の方にも記して感謝いたします。

参考文献

- [1] 鈴木昭夫: 高圧力の科学と技術, **9**, 11 (1999).
- [2] G.E. LeBlanc, R.A. Secco: *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 213-216 (1996).
- [3] R.A. Secco, G.E. LeBlanc, H. Yang, J.N. Seibel: in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, Geophysical Monograph 101 (American Geophysical Union, Washington, DC, 1998), pp. 495-505.
- [4] S. Urakawa, N. Igawa, K. Kusaba, H. Ohno, O. Shimomura: *Rev. High Pressure Sci. Tech.*, **7**, 286 (1998).
- [5] M. Kanzaki, K. Kurita, T. Fujii, T. Kato, O. Shimomura, S. Akimoto: in *High-Pressure Research in Mineral Physics* (American Geophysical Union, Washington DC, 1987), pp. 195-200.
- [6] D.P. Dobson, A.P. Jones, R. Rabe, T. Sekine, K. Kurita, T. Taniguchi, T. Kondo, T. Kato, O. Shimomura, S. Urakawa: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 207 (1996).
- [7] S. Urakawa, H. Terasaki, K. Funakoshi, T. Kato, A. Suzuki: *Am. Mineral.*, **86**, 578 (2001).
- [8] W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi, O. Shimomura: *Rev. High Pressure Sci. Tech.*, **7**, 1484 (1998).
- [9] 浦川啓, 大高理, 舟越賢一, 内海渉: 日本結晶学会誌, **42**, 24 (2001).
- [10] 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).
- [11] D.P. Dobson, W.A. Crichton, L. Vočadlo, A.P. Jones, Y. Wang, T. Uchida, M. Rivers, S. Sutton, J.P. Brodholt: *Am. Mineral.*, **85**, 1838 (2000).
- [12] J.P. Poirier: *Geophys. J.*, **92**, 99 (1988).
- [13] T. Iida, R.L. Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals* (Clarendon, Oxford, 1988).
- [14] H. Terasaki: Dr. Thesis, University of Tsukuba (2002).
- [15] S. Urakawa, H. Terasaki, O. Shimomura, H. Ohno, K. Funakoshi, T. Kikegawa: in preparation.
- [16] C. Sanloup, F. Guyot, P. Gillet, G. Fiquet, R.J. Hemley, M. Mezouar, I. Martinez: *Europhys. Lett.*, **52**, 151 (2000).
- [17] H. Terasaki, T. Kato, S. Urakawa, K. Funakoshi, K. Sato, A. Suzuki, T. Okada, submitted to *Geophys. Res. Lett.*
- [18] R.A. Secco, H.H. Schloessin: *J. Geophys. Res.*, **94**, 5887 (1989).
- [19] V.V. Brazhkin: *JETP Letters*, **68**, 502-507 (1998).
- [20] D. Alfè, M.J. Gillan: *Phys. Rev. B*, **58**, 8248 (1998).
- [21] D. Alfè, G. Kresse, M.J. Gillan: *Phys. Rev. B*, **61**, 132 (2000).
- [22] R.A. Secco: in *Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants* (American Geophysical Union, Washington DC, 1995), pp. 218-226.
- [23] D.P. Dobson: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **120**, 137 (2000).
- [24] D.P. Dobson, J.P. Brodholt, L. Vočadlo, W.A. Crichton: *Molecular Phys.*, **99**, 773 (2001).
- [25] E. Majewski, D. Walker: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 823 (1998).
- [26] L. Vočadlo, D. Alfè, G.D. Price, M.J. Gillan: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **120**, 145 (2000).
- [27] W.W. Anderson, T.J. Ahrens: *J. Geophys. Res.*, **99**, 4273 (1994).
- [28] 片山芳則: 高圧力の科学と技術, **6**, 209 (1997).
- [29] C. Sanloup, F. Guyot, P. Gillet, G. Fiquet, M. Mezouar, I. Martinez: *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 811 (2000).
- [30] R.A. Secco, M.D. Rutter, S.P. Balog, H. Liu, D.C. Rubie, T. Uchida, D. Frost, Y. Wang, M. Rivers, S.R. Sutton, in *Proceedings of AIRAPT-18*, in press.
- [31] P.M. Nasch, M.H. Manghnani, R.A. Secco: *Science*, **277**, 219 (1997).
- [32] P.M. Nasch, M.H. Manghnani: *J. Geophys. Res.*, **99**, 4285, (1994).

[2002年2月4日受理]