特集 — 地球深部物性研究の新展開 —

マルチメガバルにおけるレーザー加熱実験

Ultrahigh Pressure and High Temperature Experiments using a Laser Heated Diamond Anvil Cell
in Multimegabar Pressures Region

桑山 靖弘

Yasuhiro KUWAYAMA

Achieving the extreme pressure and temperature conditions found in the Earth's inner core has been one of the major experimental challenges. In this article, recent development of ultrahigh-pressure and high-temperature techniques in multimegabar pressures region using a laser heated diamond anvil cell is described. Results from recent experiments about phase relations of silica and iron up to 300 GPa and 2000 K are reviewed.

[laser heated diamond anvil cell (LH-DAC), SPring-8, x-ray diffraction, 300 GPa, Earth's core]

1. はじめに

地球の中心は、鉄-ニッケル合金を主成分とした固体の内核と液体の外核から構成されている。内核および外核は超高压高温下にあり、その圧力と温度は地球の中心で 364 GPa・5000~8000 K に達すると考えられている。したがって、内核までを含めた全固体地球の物質科学を理解するために、地球の中心までの高压高温条件を実験室内に再現することは、高压地球科学におけるひとつの大きな目標である。

超高压高温条件の発生法には、マルチアンビル装置やダイヤモンドアンビルセルなどを用いた静的圧縮法と、衝撃圧縮による動的圧縮法がある。静的圧縮装置の中で最も高压を発生しうる装置はダイヤモンドアンビルセルであり、現在、室温ですでにこのダイヤモンドアンビルセルを用いて、地球中心圧力の発生が実現されている（超高压発生に関しては兵庫県立大の赤浜裕先生による解説[1]などが詳しい）。地球中心核の構成物質に関する研究では、1990年にカーネギー研究所の Mao らにより 300 GPa までの鉄の圧縮曲線が調べられており[2]、さらに、近年では、SPring-8の平尾等により地球中心圧力までの鉄およびニッケルの密度が測定されている[3]。しかしこれらの研究はすべて室温で行わ

れており、ダイヤモンドアンビルセルを用いた外核深部・外核-内核境界（ICB）・そして内核に相当するマルチメガバル領域（200 GPa 以上の圧力）での高温実験はほとんど報告されていない。

ダイヤモンドアンビルセルによる高压実験で用いられる加熱の手段にはレーザー加熱法、内熱法、外熱法などがある。Fig. 1 に各装置による現在発生可能な圧力温度領域を示す。代表的な超高压高温発生記録もプロットした。これまで最も高压で行われた高温実験は、Dubrovinsky et al.[4] によるものである。彼らは外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて 300 GPa・1350 K までの超高压高温実験を行っている。しかし、外熱法では試料を加熱する際ダイヤモンドアンビルごと加熱するため、これ以上の高温発生は不可能である。レーザー加熱法はより高温を発生することができる。しかし、200 GPa を超える超高压下でレーザー加熱を行うと、ダイヤモンドアンビルが破壊されてしまうことがよく知られている。そのため、1993年にマックスプランク研究所のBoehler[5]が片面からのレーザー加熱により達成した 200 GPa・3800 K と、2007年にDubrovinskyら[6]が両面からのレーザー加熱により達成した 225 GPa・3400 K が、これまで報告されているレーザー加熱法による最高圧力温度条件であった。また、内熱法

〒237-0061 神奈川県横浜須賀野市夏島町2番地15 独立行政法人 海洋研究開発機構 地球内部変動研究センター
Institute for Research on Earth Evolution, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2-15 Natsushima-Cho,
Yokosuka-city, Kanagawa 237-0061
Electronic address: kuwayamay@jamstec.go.jp

による高圧高温実験も 225 GPa が現在報告されている最高圧力である[6]。

一方、衝撃圧縮ではテラパスカルを超える超高压の発生が可能である。しかし、圧力と共に温度も上昇し、約 250 GPa 以上では鉄の融点を超えてしまう[7]。そのため、衝撃圧縮では固体核の物質科学を調べることはできない。(近年、高強度レーザーを用いた多段パルスによる衝撃圧縮を行うことにより、温度の上昇を抑える努力も進められている。こちらについては本特集の解説[8]をごらん頂きたい。)

以上のように、これまで地球中心部の圧力に相当する 225~365 GPa の超高压下で、高温実験を行うことは不可能であった。そのため地球最深部での物質の構造や性質などは、低圧での実験結果を外挿することにより推察されてきた。

そこで、筆者らは内核圧力での高温実験技術を確認し、超高压高温下での核の構成物質の構造や性質を直接明らかにすることを目標に、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルと SPring-8 の放射光を用いた超高压高温 X 線その場観察システムの開発を行ってきた。現在、300 GPa までの圧力においてレーザー加熱実験を行うことが可能である。本稿では、ダイヤモンドアンビルセルを用いたマルチメガバルにおけるレーザー加熱実験について紹介する。

Fig. 1. Pressure-temperature range of static high pressure experiments in a diamond anvil cell (DAC) and a multi anvil apparatus. LH-DAC; Laser-Heated Diamond Anvil Cell, EH-DAC; External Resistive Heated Diamond Anvil Cell, IH-DAC; Internal Resistive Heated Diamond Anvil Cell (not Induction Heating), KMA; Kawai-type multi-anvil apparatus. At room temperature, the pressure condition of the Earth's inner core has been already achieved [3] (closed circles).

2. マルチメガバルでのレーザー加熱実験をめざして

2.1 超高压発生

先に述べたように、室温ではすでにダイヤモンドアンビルセルを用いて地球の中心圧力である 365 GPa での超高压実験が行われており、ダイヤモンドアンビルの形状・アンビル先端径のサイズ・ダイヤモンド結晶の不純物状態・加圧軸の結晶方位などと、到達可能圧力の関係は詳細に調べられている[1]。通常 100 GPa を超える実験には、アンビル先端にテーパーをつけたベベルアンビルが用いられる[9]。Mao らはこのベベルアンビルを用いて 300 GPa までの室温実験を行っている[4]。しかし、解説[1]に記されているように、通常のベベルアンビルではアンビル先端径を小さくしても 220 GPa を越えたあたりから、荷重に対する圧力の発生効率が極端に低下する。この圧力発生効率の低下は、アンビル先端に二段階のテーパーをつけたダブルベベルアンビルを使用することにより改善することができる。実際、筆者の実験においても、先端径 80 μm のシングルベベルアンビルでは 200 GPa を越えたあたりから徐々に圧力が上がらなくなり、250 GPa を越えたところでアンビルが破壊してしまった。したがって、本研究では、240 GPa 程度までの実験では、先端径 80 μm または 90 μm のシングルベベルアンビルを使用し、それ以上の圧力をめざすときには先端径 50 μm または 60 μm のダブルベベルアンビルを使用した (Fig. 2a)。先端径 50 μm または 60 μm のダブルベベルアンビルを使用した場合、約 270 GPa 程度まではアンビルの破壊はほとんど見られず、また 280~290 GPa までは荷重に対する発生効率の低下もほとんど見られなかった。さらに高压では圧力の発生効率が次第に悪くなるが、アンビルの平行調整などが適切になされていれば 300 GPa までは到達することができる。アンビル先端径とベベル部の比は 1:2 から 1:4 まで試したが、レーザー加熱による高温発生の成功率と明確な関係は見られず、ある時は成功し、ある時は失敗した。これは、次で述べるように、アンビル間の平行調整などの技術的要因のほうが超高压における高温発生に大きく影響しているためと考えられる。

2.2 マルチメガバルにおけるレーザー加熱実験

マルチメガバル領域でのレーザー加熱実験にお

いて最も大きな問題は加熱中のアンビルの破壊である。これは、レーザー加熱によりアンビルを固定する台座やセル本体がわずかに膨張し、アンビルに不均等な力が加わるために引き起こされると思われる。したがって、筆者は加圧中および加熱中を通して、いかにしてアンビルの平行を保つかが超高压高温発生の鍵であると考えている。

ベベルアンビルやダブルベベルアンビルを用いた超高压実験では、アンビル先端が大きく変形し、キュレットから一段目のベベル部までが、ほとんどフラットになる。この時、ガスケットは非常に薄くなっており、アンビル間のギャップはおそらく $1\text{ }\mu\text{m}$ またはそれ以下になっていると思われる。加圧時、またはレーザー加熱時に保たれていたアンビル間の平行がわずかでもずれると、簡単にアンビルは割れてしまう。ダイヤモンドアンビルを通して試料にレーザーを照射すると、与えられたエネルギーは試料を加熱すると共に、アンビルやガスケットを通してアンビルを固定する台座やセル本体をも温め、セル本体や台座が膨張し、アンビルの破壊につながる。

筆者らは中心対称型のセルを使用している (Fig. 2b)。加熱時の熱膨張によりアンビルに不均等に力が加わることを防ぐため、アンビルはできるだけセルの中心に配置されるよう取り付けのべきである。アンビルを台座に取り付ける際は、CCD カメラ付の顕微鏡を用いて、モニター画面に拡大して位置を決めるとよい。また、アンビルを取り付ける台座の片方は半球状になっており、4本のねじによ

Fig. 2. (a) Diamond anvils. (b) Symmetric-type diamond anvil cell manufactured by Syntek Co., Ltd. (c) Parallelism of anvil surfaces is maintained using a half sphere rocker fixed by four adjust screws.

て平行を調整できる (Fig. 2c)。アンビルの平行調整はキュレットサイズが非常に小さいためニュート

(a) before sealing

(b) before heating

(c) on heating

Fig. 3. Optical micrographs of a sample in the diamond anvil cell (a) before sealing at ambient condition, (b) before heating at 270 GPa, and (c) on heating at 270 GPa and 2000 K.

ンリングを見ながらあわせる方法は使えない。したがってニュートンリングの内側の部分の色（影？）の変化を見ながら、調整している。また、4つのねじの締め付けも均等になるように注意している。アンビルの調整や加圧方法が不適切であると、レーザーを照射した際、試料が光りだすと同時にアンビルが割れることが多い。近年の、ダイヤモンドアンビルセルによる実験技術の進歩を考える上で、装置を製作する立場から書かれた解説[10]は、非常に興味深い。

さらに、セルの熱膨張を少しでも減らすため、必要最小限のレーザーパワーで加熱することも重要である。そのためには、少しでも大きなキュレットサイズを使い、試料室を大きくし、試料とアンビルの間だけでなく、試料とガスケットの間にも十分な量の断熱材を配置し加熱効率をよくする事が望ましい。Fig. 3 に加圧前、加熱前、加熱中の試料の様子を示す。

2.3 超高压高温下における X 線その場観察

超高压高温 X 線その場観察実験は、SPring-8 の BL10XU ビームラインにて行っている。レーザー加熱を行う場合、試料とアンビルの間に断熱材を配置する必要があるため、試料体積は室温実験の 1/3 しかない。そのため、試料からの回折線を測定するためには高輝度の X 線と高感度のディテクターが必要である。現在、BL10XU では X 線 CCD を用いて X 線回折を測定しており、厚さ $1\mu\text{m}$ 以下・直径 $10\sim 15\mu\text{m}$ の微小試料の相の同定も、わずか数秒で行うことができる。また、より高い分解能の X 線回折パターンを必要とする実験では、従来から使用されているイメージングプレート (IP) もあわせて使用している。

マルチメガバルにけるレーザー加熱実験では、セルやステージの熱膨張により試料の位置が絶えず動いてしまうことが大きな問題になる。 300 GPa をターゲットとした場合、試料室のサイズは直径 $20\mu\text{m}$ 程度しかないため、例えば $5\mu\text{m}$ も試料の位置が動くことと致命的であるが、実際、1 時間程度の加熱実験中に試料の位置は $10\mu\text{m}$ 以上動くことも非常によくある。したがって、加熱中に絶えず動いた試料の位置を戻しながら X 線が照射される位置に留めておく必要がある。通常、加熱中に試料が移動する方向は同じであるため、装置の“くせ”をよく把握しておくといよい。また、集光レンズやミラーな

どを保持するホルダーもレーザーの熱膨張などによって変形し、観察視野も動いてしまうことがあるので注意が必要である。

以上のような技術の改良と経験値の積み重ねによって、現在のところ $300\text{ GPa} \cdot 2000\text{ K}$ までの発生と試料の観察に成功している。次に、実際の実験結果を二つ紹介する。

3. シリカの超高压相平衡

シリカ (SiO_2) は、代表的な酸化物のひとつである。そのため、地球科学のみならず物質科学や理論計算の分野においても、古くから注目されてきた。Stishov and Popova[11] による 6 配位のルチル構造シリカ (Stishovite) の発見以来、そして Matsui ら[12] や Park ら[13] により立方晶シリカの存在が予言されて以来、実験・理論計算双方からシリカの高圧多形に関する数多くの研究が行われてきた (例えば実験に関しては[14, 15] など、理論計算に関しては[16-18] などがある)。理論計算や他のルチル構造を持つ AO_2 組成のモデル物質を用いた研究から、rutile 構造 $\rightarrow$ CaCl_2 構造 $\rightarrow$ α - PbO_2 構造 $\rightarrow$ pyrite 構造という相転移シーケンスが予想されていたが、これまでのシリカの高圧相に関する実験は、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いて行われた $151\text{ GPa} \cdot 2500\text{ K}$ が最高圧力であり、したがって実験により実証されていたのは α - PbO_2 構造相までであった[15]。そこで、筆者らはマルチメガバルでの高温実験の最初のターゲットとしてシリカの高圧相の探索を行った。

マルチメガバルでの高温発生技術の開発に当たって、シリカの高圧相の探索は以下の点において最適な実験課題であった。まず、理論計算により予測されていた α - PbO_2 構造から pyrite 構造への相転移圧力が 200 GPa 付近であり、また、少なくとも 160 GPa までの相平衡関係がよくわかっていた。さらに、前述したように、加熱と共に試料が移動するため高温下で試料を長時間同じ位置に留めておくにはテクニックを要する。温度クエンチできる物質は、高温下での X 線回折測定に加え、室温で長時間露光することにより、より詳しく構造を調べることができる。シリカの高圧相は、 CaCl_2 構造相や α - PbO_2 構造相と同様に温度クエンチできる事が期待された。

試料には α -石英またはアモルファスシリカの粉末に、レーザー吸収剤として白金黒を混ぜ、ハンド

プレスで板状にしたものを用いた。試料の上下および周囲（ガスケットとの隙間）には、断熱材として白金を混ぜていない α -石英またはアモルファスシリカのペレットを配置した。試料は加圧した後、SPring-8 BL10XU に設置された YLF レーザーにより加熱し、X 線回折パターンは X 線 CCD または IP により測定した。圧力は白金の格子体積[19] から決定し、また温度は試料の輻射から決定した[20]。

実験は、まず 80 μm のシングルベベルアンビルを用いて行った。しかし、理論計算[16–18]により予想されていた α - PbO_2 構造から pyrite 構造への相転移圧力を超えても、レーザー加熱により結晶化したのは α - PbO_2 構造相であった (Fig. 4a)。そこで、60 μm のダブルベベルアンビルを用いて実験を行った。加熱する前は、試料はすべてアモルファス化しており、レーザー吸収剤の白金とレニウムガスケット

からの回折線のみが観察された。283 GPa まで加圧してからレーザー加熱を行ったところ、271 GPa・1400 K に達したところで α - PbO_2 構造相とは異なる回折線が現れ、さらに 1800 K で加熱したところ、これらの回折線の強度が増加するのが観察された。これらの回折線は立方晶として指数をつけることができた。

より構造を詳しく調べるために温度クエンチをし、IP により長時間露光して得られた回折パターンが Fig. 4b である。また、2 次元イメージを Fig. 5 に示す。

立方晶シリカの構造の候補としてこれまで fluoroite 構造と pyrite 構造が考えられてきた。この二つ

Fig. 4. XRD patterns of SiO_2 [30] (a) Upper trace, before heating at 194 GPa and 300 K; lower trace, α - PbO_2 -type phase at 178 GPa and 300 K after heating for 1 hr at 194 GPa and 1800 K; (b) Observed (red crosses) and Rietveld-fitted pattern of pyrite-type silica at 271 GPa and 300 K after heating for 1 hr at 268–271 GPa and 1400–1800 K. A, α - PbO_2 -type silica; py, pyrite-type silica; Pt, platinum; Re, rhenium (gas-ket). Vertical bars indicate the calculated peak positions. The difference profile (bottom) is on the same scale.

Fig. 5. Two-dimensional XRD image of pyrite-type silica at 271 GPa and 300 K. py, pyrite-type silica; Pt, platinum.

Fig. 6. Phase diagram of SiO_2 . Open circles and solid squares indicate the stabilities of α - PbO_2 -type and pyrite-type phases, respectively. Solid reversed triangles and open triangles show the previous experimental data[15] on the stabilities respectively of CaCl_2 -type and α - PbO_2 -type phases.

の構造は (211) 面などからの回折線の有無によって見分けることができるが、得られた X 線回折パターンにははっきりと (211) 面からの回折線を見ることができ、また各回折線の強度比も、新しい高压相が pyrite 構造であることを支持した。実験結果を Fig. 6 にまとめる。 α -PbO₂ 構造相と pyrite 構造相の相境界は 260 GPa 付近であることがわかる。

合成された pyrite 型シリカを常圧に回収することを試みたが、残念ながら (?) 約 100 GPa でアモルファス化してしまった。しかし、この実験によりマルチメガバールでもレーザー加熱による高温実験が可能であり、アモルファス相から結晶を合成することができることが立証された。

4. 鉄および鉄-ニッケル合金の相平衡

地球の内核は軽元素（候補としては H, C, O, Si, S などが考えられている）をわずかに含む固体の鉄-ニッケル合金でできている。したがって、内核の温度圧力条件における固体鉄、または鉄-ニッケル合金の結晶構造を決定することは、核の物質科学を議論するための第一歩となる。そのため、これまで鉄の相平衡に関する数多くの研究が行われてきた。Fig. 7 にこれまで提案されてきた鉄の相図を示す。常温常圧で安定な体心立方構造の鉄 (bcc 相) は高温で面心立方構造 (fcc) 相へ相転移し、また高压で六方最密構造 (hcp) 相へと相転移する。し

Fig. 7. Phase diagram of iron modified after Boehler[5]. At room temperature, hcp-iron is stable up to 365 GPa (closed circles)[2, 3]. The existence of new high pressures of iron with orthorhombic[23], bcc[7] and dhcp[4, 21] structures is still under debate.

かし、より高压での鉄の相平衡関係に関しては一致した見解が得られていない。例えば、Brown らは衝撃圧縮実験から 200 GPa・4000 K 付近に鉄の固相-固相間の相転移があると主張した[7]。また、静的圧縮実験においても、 β 相と呼ばれるいくつかの新しい鉄の高压相の存在が示唆されている[4, 21-23]。また、いくつかの理論計算は超高压高温で bcc 構造に相転移すると主張している[24-27]。最近、Dubrovinsky らは内熱およびレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いて鉄-ニッケル合金 (Fe-10% Ni) が 225 GPa・3400 K で bcc 構造に相転移するという実験結果を報告した。地震波観測では、内核の地震波速度異方性の存在や、異方性の不均質などが報告されており、これらの観測を解釈するためには内核物質の結晶構造を知る必要がある。また、内核は外核の液体金属が固化してできたと考えられているが、固化する際にどのような軽元素がどの程度内核に取り込まれるかは、核のダイナミクスや熱史を考える上で重要であり、そのためにも、内核の結晶構造は重要である。特に、外熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験[4]で報告された、300 GPa・1350 K での hcp 相から dhcp 相への相転移はもっとも内核に近い圧力温度条件で観測された相転移であり、検証される必要がある。そこで、筆者らは前述のレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いて鉄および鉄-ニッケル合金の超高压高温実験を行った。

実験は先端径 50 μ m と 60 μ m のダブルベベルアンビルを用いて行った。試料には 0~80 wt% Ni までの鉄-ニッケル合金をハンドプレスで板状にしたものを用い、試料の周りに断熱材（かつ圧媒体）として SiO₂ または MgO の板を配置した。

MgO 断熱材を用いた純鉄に関する実験は 275 GPa・2000 K まで行った。圧力は MgO の格子体積より計算した[28]。レーザーにより試料を加熱すると、hcp 相の回折線はシャープになるが、それ以外のピークは現れなかった (Fig. 8a)。また SiO₂ 断熱材を用いた実験は 300 GPa・2000 K まで行った。圧力は hcp 鉄の格子体積[2, 4]から計算した。加熱前は、SiO₂ はアモルファス化しているため、試料と Re ガスケットの回折線のみが観察される。試料にレーザーを照射し加熱すると、試料と接している SiO₂ も一部高温になり、結晶化する。そのため加熱と共に pyrite 型シリカの回折線が現れるが、hcp 鉄・pyrite 型シリカ・ガスケット以外からの回折線

Fig. 8. Typical x-ray diffraction spectra of Fe and Fe-Ni alloys. Crosses, pyrite-type SiO_2 . Re, rhenium gasket.

は現れなかった (Fig. 8b)。また Fe-20 wt% Ni の実験も 270 GPa・2000 K まで行った。こちらもレニウムガasketと hcp 相以外の回折線は見られなかった (Fig. 8c)。一方、ニッケルの量を 35.7 wt% まで増やすと、295 GPa での加熱により fcc 相への相転移が観測された (Fig. 8d)。特に Dubrovinsky らが純鉄の実験において 300 GPa・1350 K で観察した dhcp 相の回折線の出現に注意しながら実験を行ったが、いずれの実験においても dhcp 相の存在を示す回折線は認められなかった。

現在、ニッケルの含有量をパラメータとした鉄-ニッケル合金の詳細な相平衡図を作成中であるが、以上のように、鉄および鉄-ニッケル合金は hcp 構造か fcc 構造をとり、300 GPa・1350 K での dhcp 構造への相転移は否定された。また、本実験の圧力・温度条件では bcc 相への相転移も観察されなかった。

本研究で得られた鉄-ニッケル合金の相平衡関係は、内核の物質科学を考える上での基礎となるが、今後、より高温を発生する技術を開発し、さらに軽元素の影響も調べる必要がある。

5. おわりに (現状と今後)

本稿で紹介した実験の多くは、約一年前までに行われたものであるが、その後も BL10XU 超高圧高温ビームラインは日々改良が続けられている。

筆者らが本格的に 200 GPa 以上での高温発生をめざした実験を始めた当初は、しばしば X 線の強度が足りず試料からの回折線がまったく見えないということがあったように記憶している。しかし、その後、X 線集光レンズの導入やモノクロ結晶の変更なども行われ、安定した、そして以前より高輝度かつ集光された X 線ビームを使用することができるようになった。その結果、アンビル先端径をさらに小さくすることにより圧力発生効率を上げたり、試料のサイズを小さくする代わりに断熱材を増やすことによって加熱効率を上げるなど、超高圧高温の発生に向けて様々な工夫をしやすくなっている。

ダイヤモンドアンビルセルを固定するステージも、バックラッシュのほとんどないものが追加され、試料の位置を 1 μm 以下の単位で自由に移動することが可能になった。その結果、経験に頼らなくても、加熱中に試料を適切な位置に保持し続けることが可能になった。さらに北海道大学の永井隆哉先生らによりダイヤモンドアンビルセルを保持するステージ

の水冷化がなされ、セル本体などの熱膨張による試料の移動そのものが小さくなった。またセル本体が高温になりにくくなったことにより、よりアンビルの破壊の可能性が減少したはずである。今後さらなる改良が進み、近い将来、地球の中心を実験室内で再現できる日が来ることを期待する。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、東京工業大学の廣瀬敬先生に大変お世話になりました。放射光実験において、高輝度光科学研究センターの大石泰生博士、海洋研究開発機構の佐多永吉博士に大変お世話になりました。株式会社シンテックの田中義孝氏には、装置の製作において無理な注文を数多く引き受けていただきました。鈴木敏弘博士、館野繁彦博士、中島陽一氏、新名良介氏には原稿に関して助言を頂きました。そのほか多くの方にサポートしていただきました。また本研究はSPring-8のBL10XU ビームラインのシステムを開発改良してきた多くの方々の尽力のおかげで行うことができました。これらの皆様に深く感謝いたします。最後に、本稿を執筆する機会を与えてくださった近藤忠先生に感謝いたします。筆者の研究は日本学術振興会特別研究員制度の補助の下、行われました。また、貴重なコメントを頂いた査読者の方に感謝いたします。

参考文献

- [1] 赤浜裕一: 高圧力の科学と技術, **16**, 137 (2006).
- [2] H.K. Mao, Y. Wu, L.C. Chen, J.F. Shu, A.P. Jephcoat: *J. Geophys. Res.*, **95**, 21737 (1990).
- [3] 平尾直久: 高圧力の科学と技術, **18**, 11 (2008).
- [4] L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, T. LeBehan: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1720 (2000).
- [5] R. Boehler: *Nature*, **363**, 534 (1993).
- [6] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, O. Narygina, I. Kantor, A. Kuznetsov, V.B. Prakapenka, L. Vitos, B. Johansson, A.S. Mikhaylushkin, I. Simak, I.A. Abrikosov: *Science*, **316**, 1880 (2007).
- [7] J.M. Brown, R.G. McQueen: *J. Geophys. Res.*, **91**, 7485 (1986).
- [8] 重森啓介: 高圧力の科学と技術, **18**, 55 (2008).
- [9] H.K. Mao, R.J. Hemley: in *Reviews in Mineralogy vol. 37 Ultrahigh-Pressure Mineralogy*, ed. R.J. Hemley (Washington, DC, 1998), Chap. 1, pp. 1-28.
- [10] 田中義孝: 高圧力の科学と技術, **17**, 238 (2007).
- [11] S.M. Stishov, S.V. Popova: *Geokhimiya*, **10**, 837 (1961).
- [12] Y. Matsui, M. Matsui: in *Structural and Magnetic Phase Transitions in Minerals, Advances in Physical Geochemistry Vol. 7* (Springer, New York, 1988), pp. 129-140.
- [13] K.T. Park, K. Terakura, Y. Matsui: *Nature*, **336**, 670 (1988).
- [14] D. Andrault, G. Fiquet, F. Guyot, M. Hanfland: *Science*, **282**, 720 (1998).
- [15] M. Murakami, K. Hirose, S. Ono, Y. Ohishi: *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1207 (2003).
- [16] B.B. Karki, M.C. Warren, L. Stixrude, G.J. Ackland, J. Crain: *Phys. Rev. B*, **55**, 3465 (1997).
- [17] D.M. Teter, R.J. Hemley, G. Kresse, J. Hafner: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2145 (1998).
- [18] A.R. Oganov, M.J. Gillan, G.D. Price: *Phys. Rev. B*, **71**, 064104 (2005).
- [19] N.C. Holmes, J.A. Moriarty, G.R. Gathers, W.J. Nellis: *J. Appl. Phys.*, **66**, 2962 (1989).
- [20] T. Watanuki, O. Shimomura, T. Yagi, T. Kondo, M. Isshiki: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 1289 (2001).
- [21] C.S. Yoo, J. Akella, A.J. Campbell, H.K. Mao, R.J. Hemley: *Science*, **270**, 1473-1475 (1995).
- [22] C.S. Yoo, P. Soderlind, J.A. Moriarty, A.J. Campbell: *Phys. Lett. A*, **214**, 65 (1996).
- [23] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Hausermann: *Science*, **278**, 831 (1997).
- [24] M. Matsui, O.L. Anderson: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **103**, 55 (1997).
- [25] M. Ross, D.A. Young, R. Crover: *J. Geophys. Res.*, **95**, 21713 (1990).
- [26] A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson: *Nature*, **424**, 1032 (2003).
- [27] L. Vocadlo, D. Alfe, M.J. Gillan, I.G. Wood, J.P. Brodholt, G.D. Price: *Nature*, **424**, 536 (2003).
- [28] S. Speziale, C.S. Zha, T.S. Duffy, R.J. Hemley, H.K. Mao: *J. Geophys. Res.*, **106**, 515 (2001).
- [29] S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi (in preparation).
- [30] Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi: *Science*, **309**, 923 (2005).

[2007年10月26日受理]
© 2008 日本高圧力学会