

## 放射光メスバウアー法による高圧下における ケイ酸塩ガラスのスピンの状態と金属鉄合金の磁性の研究

Spin state of Fe in Silicate glass and magnetic property of Fe alloys  
under high pressure based on Synchrotron Mossbauer spectroscopy

大谷栄治<sup>1)</sup>, 鎌田誠司<sup>1)</sup>, 鈴木那奈美<sup>1)</sup>, 前田郁也<sup>1)</sup>, 三井隆也<sup>2)</sup>

Eiji OHTANI, Seiji KAMADA, Nanami Suzuki, Fumiya MAEDA, and Takaya MITSUI

<sup>1)</sup>東北大学, <sup>2)</sup>原子力機構

### (概要)

本研究においては、地球深部条件における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、磁性、サイト内分布、微細結晶構造変化）及び圧力変化に伴う相転移などを明らかにすることを目的としている。特にマントル中を沈み込む MORB や地球核物質である Fe-Si 合金、Fe<sub>3</sub>S を研究対象としている。これらの物質のメスバウアー分光法を用いた研究結果は、地球内部の酸化還元度合や核物質の物性を明らかにするうえで重要であるが、いまだに十分に研究されていない。したがって、MORB ガラスや核物質（Fe-Si 合金、Fe<sub>3</sub>S）について低圧から高圧への加圧実験を行い、圧力の変化にともなう鉄のスピン状態および内部磁場の変化を詳細に明らかにする。また、2 価の鉄イオンが構造中にどのように分布し、そのスピン状態が高圧下でどのように変化するのかを明らかにする。

### キーワード：

Fe-Si 合金, MORB ガラス, Fe<sub>3</sub>S, 地球深部条件下, 鉄, エネルギー領域放射光メスバウアー分光

### 1. 目的

本研究においては、地球深部条件における鉄の挙動（スピン状態、価数変化、磁性、サイト内分布、微細結晶構造変化）及び圧力変化に伴う相転移などを明らかにすることを目的としている。特にマントルにおけるマグマのモデルとしてのケイ酸塩ガラス、核物質である Fe-Si 合金、Fe<sub>3</sub>S を研究対象としている。具体的には、玄武岩組成のケイ酸塩ガラスにおいては、マントル全域をカバーする 130 GPa までのメスバウアー測定を行い、圧力の変化にともなうスピン状態の変化を詳細に明らかにする。特に最下部マントルに存在すると思われるケイ酸塩マグマのモデルとしての価数の異なる鉄イオンを含むガラスにおいて、高圧下での鉄イオンのスピン状態を解明することも重要である。さらに、Fe<sub>3</sub>S は、常圧下では磁性を持つが高圧力をかけることで磁性がなくなることが報告されているが、Fe-Si 合金については先行研究例が少なく、検証する必要がある。また Fe-Ni 合金においてトポロジカル転移が報告されており、Fe-Si 合金においても検証する必要がある。

### 2. 方法

BL11 においてメスバウアー分光法を用いて、ダイヤモンドアンビルセル内に封入した試料の吸収スペクトルを取得する。

<sup>57</sup>Fe 核共鳴エネルギー (14.4 keV) に合わせたアンジュレーター放射光を、超高分解能モノクロメータによりエネルギー幅数 meV 程度に分光した後、核ブラックモノクロメータに入射する。速度トランスデューサーを利用して核ブラックモノクロメータを振動させ、超単色 X 線ビームにドップラー・エネルギー変調を加える。定位置出射させた超単色 X 線をダイヤモンドアンビルセル中の超高圧試料に入射させ、散乱光子を NaI シンチレーションカウンターで計測する。マルチチャンネルアナライザーを用いて、カウントされた散乱光子をドップラー速度と同期させて積算し、メスバウアーエネルギー吸収スペクトルを取得する。高圧下でのスペクトル測定は、試料に圧力を印可しながら行っていく。これらのスペクトルを詳細に解析し、地球内部物質の鉄の電子配置に関する情報を得る。

- ①  $^{57}\text{Fe}$  に富化した Fe-Si 合金：核の模擬物質として 33%分だけ  $^{57}\text{Fe}$  に富んだ Fe-2.8wt%Si をアルゴン・水素ガス下で合成し、厚さ 15 $\mu\text{m}$  程度まで研磨した。そして He あるいは Ne を圧力媒体としてその出発試料をダイヤモンドアンビルセルに封入した。
- ②  $^{57}\text{Fe}$  に富化した MORB ガラス：MORB 組成の急冷ガラスを作成し、めのう乳鉢で粉末状の試料とした。圧力媒体を NaCl としてダイヤモンドアンビルセルに試料を封入し、測定を行う。
- ③  $^{57}\text{Fe}$  に富化させていない  $\text{Fe}_3\text{S}$ ：ダイヤモンドアンビルセルに封入した試料を高圧力下でアニールし、測定を行う。圧力媒体には KCl を用いた。

### 3. 結果及び考察

#### ① $^{57}\text{Fe}$ に富化した Fe-Si 合金

圧力 25 GPa から 50 GPa まで常温のまま圧力を上昇させて測定を行った。セルは 3 つ用意し、測定は全 7 点行った。同じセルで測定した点が 5 点 (25.0, 30.2, 33.1, 38.7, 50.7 GPa) で、その他 1 点ずつ (39.2, 44.4 GPa) 各セルを用いて 1 回約 90 分間測定を行った。その結果非磁性を示す Singlet のみ観察され、圧力の上昇とともに CS がマイナス方向にシフトしていく様子を観察することができた。すべての結果を比べると 40 GPa 付近では若干 CS が大きくなったが、同一セルの run において 40 GPa 付近に転移を確認することはできなかった。そのため Glazyrin et al. (2013) で観察されたようなトポジカル転移が存在すると結論づけるには難しいといえる。今回転移がはっきりと観察できなかった原因としては出発試料である Fe-Si 合金が選択配向しているという点・加圧過程において試料がガスケットに付着してしまったという点という可能性が考えられる。今後は試料室が変形しないようガスケットの厚さに注意し実験を行いたいと考えている。

#### ② $^{57}\text{Fe}$ に富化した MORB ガラス

MORB ガラスでは、常圧において  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}=0.35$  であることがメスバウアースペクトルより見積もられた。この試料に対して、常圧から圧力 130 GPa まで常温のまま圧力を上昇させて測定を行った。圧力 7.9, 9.5, 24.2, 56, 75, 88, 121, 126, 130 GPa の 9 点において 1 回約 4 時間または 5 時間の測定を行った。得られたメスバウアースペクトルに対しては、HS の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  による 2 本の doublet を想定してフィッティングを試みた。QS については、特に  $\text{Fe}^{2+}$  における、40 GPa 以下程度の圧力範囲で上昇が大きく、それより高圧側では上昇が小さくなるという挙動は、Mao et al. (2014) で報告されているケイ酸塩ガラスでの変化と調和的であった。ピーク面積比より予想される  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  については、圧力上昇とともに 0.3 から 0.4 程度へと増加し、40-60 GPa 程度を頂点として減少するような傾向が読み取れ、最終的には 0.2 程度になった。圧力増加に伴って  $\text{Fe}^{2+}$  の割合が減少する傾向は Prescher et al. (2014) の NaFe ガラスに対する高圧実験でも観測されているが、常温下での圧縮において Fe の価数を変化させるような変化が起こっている可能性がある。別の可能性として、実際には  $\text{Fe}^{2+}$  の割合は変化しておらず、スピン状態の変化をフィットに反映させられていないためにこのような変化が見かけ上生じている可能性もある。重要な問題であるので、今後さらに原因の解明を行いたい。さらに上記の MORB ガラスでは、常圧下において  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}=0.35$  であることがメスバウアースペクトルより見積もられた。さらに、出発試料として  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を変化させた MORB ガラス試料 ( $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}=0.18$ ) についても高圧下でのメスバウアー測定を試みた。後者の試料については 18.4, 23.1, GPa の 2 点で測定を行った。他のビームラインにおける実験結果と併せて、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を変化させた試料においても、圧力上昇に伴うそれぞれの超微細パラメータの変化の傾向は変わらないことが分かった。

#### ③ $^{57}\text{Fe}$ に富化させていない $\text{Fe}_3\text{S}$

圧力 60 GPa まで上げた状態で試料をアニールし、測定を行った。またその後圧力を 47 GPa まで下げ測定を行った。今回測定した圧力条件下では非磁性を示すシングレットが観測された。 $\text{Fe}_3\text{S}$  は地球核条件では非磁性であると考えられるが、20 GPa といった低圧力下では磁性が報告されており、地球型惑星の核として磁性を持った  $\text{Fe}_3\text{S}$  の存在が考えられるため今後詳細に測定を行っていく。

### 4. 引用(参照)文献等

- Glazyrin et al. (2013) Phys. Rev. Lett., 110, 117206
- Mao et al. (2014) Am. Mineral., 99, 415-423
- Prescher et al. (2014) Earth Planet. Sci. Lett., 385, 130-136