課題番号　2013B　―　E07

放射光X線メスバウアー法による高圧下における核マントル境界と地球核中の鉄の価数とスピン状態の研究

Study on valence and spin states of iron in mantle minerals and core materials at high pressure using synchrotron X-ray Mossbauer spectroscopy

大谷栄治[1)]　濵田麻希[2)]　鈴木那奈美[1)]　鎌田誠司[1)]　三井隆也[3)]　増田亮[4)]

Eiji OHTANI　Maki HAMADA　Nanami SUZUKI　Seiji KAMADA　Takaya MITSUI　Ryo MASUDA

[1)]東北大学　[2)]金沢大学　[3)]（独）日本原子力研究開発機構　[4)]京都大学

（概要）

本研究は，地球深部条件下における鉄の挙動（スピン状態，価数変化，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マントル中の主要鉱物であるウスタイトおよび核物質である $Fe_{0.95}Si_{0.05}$ 合金の酸化数，スピン転移，配位数，磁気構造などを，ビームライン BL11XU の放射光核共鳴散乱装置を用いてメスバウアー分光分析を行った．測定試料はそれぞれ ^{57}Fe を添加した $^{57}Fe_{0.94}O$ 組成のウスタイトおよび $Fe_{0.95}Si_{0.05}$ 合金である．それぞれの試料を対称型ダイヤモンドアンビル高圧発生装置中にセットし，メスバウアースペクトルを 3−6 時間かけて測定した．ウスタイトは 88，110，133，155，169，195，202 GPa でメスバウアー測定を行い，その結果 88 GPa でも低スピンの Fe を示す非磁性のダブレットが出現しており，加圧とともに相対存在量が増加していることが明らかになった．また内部磁場は圧力の増加とともに減少し，195 GPa で消滅する．これは先行研究によって報告されていた magnetic collapse であると考えられる．したがって，HS から LS へ完全に移行は 169 から 195 GPa の範囲で起こると考えられる．また，核中には軽元素が含まれていると考えられており，Si は主要な候補の一つである．先行研究により，Fe－Si 系合金の温度と圧力に対する構造相転移については研究されているが，その磁性について研究例がなく地球型惑星核の議論が不十分であった．したがって，本研究では核中の主な候補である Si が鉄の磁性にどのような効果をもたらすのかを明らかにした．15.6 GPa では磁気分裂のスペクトルと同時に，非磁性を示すシングレットが現れ始め，更に加圧を行うと磁性が強磁性体から次第に常磁性体に変わる様子を観察することが出来た．そして 18.3 GPa では非磁性を示すシングレットのみとなった．このことから高圧下での FeSi 合金は純鉄よりも s 電子の電荷密度が大きいと考えられ，磁気分裂から求めた内部磁場の値が純鉄の値よりも小さくなることから，Si は磁場を弱める働きがあると考えられる．

キーワード：
ウスタイト，Fe-Si 合金，地球深部条件，エネルギー領域放射光メスバウアー分光

（1 行あける）

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。特にマントルを構成する鉱物であるフェロペリクレース(Mg,Fe)O およびウスタイト FeO、核物質である Fe-Si 合金、Fe_3S や Fe_3C を研究対象としている。具体的には、フェロペリクレース、ウスタイトにおいては、報告されているスピン転移圧力（～50 GPa）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。さらに最下部マントルに存在すると思われるウスタイト相は核の組成によっては核にも存在する可能性があり、核圧力条件である 135 GPa を超えるような圧力条件において、鉄イオンのスピン状態を解明することも重要である。

地球の化学組成において、鉄は非常に重要な成分である。鉄は主としてマントルにおいては、2 価または 3 価のイオンとしてケイ酸塩鉱物や酸化物、特にフェロペリクレース相に含まれている。下部マントルの高温高圧条件においては、下部マントルの主要構成鉱物であるフェロペリクレースやウスタイト相中の 3 価の

鉄イオンは、高スピン状態から低スピン状態への転移(スピン転移)を起こすことが明らかになりつつある。このような鉄を含む酸化物の高温高圧下でのスピン転移は、これらの鉱物の圧縮に影響を与え、地震波速度の異常の原因となる可能性が指摘されている。また、鉄のスピン状態の変化はマントル内部での鉄を含む鉱物間の元素の分配に大きな影響を与え、地球内部に化学組成の不均質をもたらすものと考えられている。またフェロペリクレースは、地球の核マントル境界付近において、核と反応し、組成がより鉄に富むのではないかとも考えられる。したがって、ペリクレース（MgO）―ウスタイト（FeO）固溶体の端成分であるウスタイトについてもスピン転移圧力を明らかにすることは重要である。以上のように放射光メスバウアー分光測定は、地球内部研究においても非常に重要な実験手段であり、信頼性の高い解析結果を出すことはマントルにおける物性の解明に不可欠である。本研究ではウスタイトの出発試料を用い、下部マントル圧力条件での鉄のスピン転移による影響の有無を調べることを目的としている。

さらに鉄は核の主要構成元素であり、Fe-Si 合金、Fe_3S や Fe_3C は核条件である 200GPa でも安定に存在する。先行研究により、とくに Fe_3S や Fe_3C は構造転移を伴わない磁性転移が報告されており、圧縮挙動への影響が示唆されている。また、鉄中に Si が含有する場合、鉄と同様な構造転移を示すが、その磁性について研究例がない。Si が鉄の磁性にどのような効果をもたらすのかを明らかにすることは核の物性を明らかにする上で重要である。

２．方法

メスバウアー分光法を用いて，100 GPa 以上の圧力領域で地球内部物質の鉄の価数やスピン状態といった電子状態を探るためには，100 ミクロン以下の微小試料から信号を取得する必要があり，単色化された強力な光源が不可欠である．また，スペクトルの分裂幅の小さい地球内部物質の研究を行うには，これまで放射光を利用したメスバウアー分光測定法として一般に用いられてきたスペクトルを時間の関数として測定する方法ではなく，エネルギー関数として測定するメスバウアー吸収測定法が求められる．これらの要求を満たす設備として，集光光学系により集光された入射光を核ブラッグモノクロメータにより超単色化でき，核モノクロメータのドップラー・エネルギー変調によるエネルギースキャンが可能な BL11XU のシステムが不可欠である．

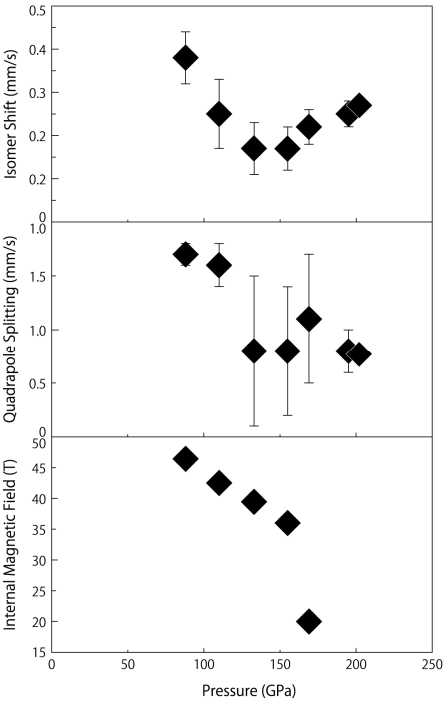
^{57}Fe 核共鳴エネルギー(14.4 keV)に合わせたアンジュレーター放射光を，超高分解能モノクロメータによりエネルギー幅数 meV 程度に分光した後，核ブラックモノクロメータに入射する．速度トランスデューサーを利用して核ブラックモノクロメータを振動させ，超単色 X 線ビームにドップラーエネルギー変調を加える．定位置出射させた超単色 X 線をダイヤモンドアンビルセル中の超高圧試料に入射させ，散乱フォトンを NaI シンチレーションカウンターで計測する．マルチチャンネルアナライザーを用いて，カウントされた散乱フォトンをドップラー速度と同期させて積算し，メスバウアーエネルギー吸収スペクトルを取得する．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．

高圧発生には、対称型ダイヤモンドアンビルセルを使用した．
ダイヤモンドの先端キュレットサイズは目標圧力に応じて 100，75μm のものを使用した。^{57}FeO は事前に合成し、出発物質を KCl 粉末で層状に挟み、加圧をしながら測定を行った．
また、核の模擬物質として 33%分だけ ^{57}Fe に富んだ Fe-2.8wt%Si を合成し、厚さ 15μm 程度まで研磨し KCl を圧力媒体としてダイヤモンドアンビルセルに封入した．

３．結果及び考察

＜ウスタイト＞

88, 110, 133, 155, 169, 195, 202 GPa でメスバウアー測定を行なった。120 GPa 以上でのメスバウアー測定を行っている先行研究はないため，169 GPa 以上でのメスバウアースペクトルの報告は本研究が初めてである．88 から 133 GPa までは 6 本の磁気分裂スペクトルと 1 本の非磁性のダブレットが得られた．圧力が上昇するに従いダブレットが顕著になり，磁気分裂のスペクトルが弱くなるのが観察できる．195 GPa 以上になると非磁性のダブレットのみになることが分かった．それぞれのピークの半値幅はかなりブロードであるが，磁気分裂スペクトルやダブレットが複数あるモデルでの解析は成功しなかった． Pasternak et al. (1997)は，120GPa でかなり顕著なダブレットと弱い磁気分裂から構成されるスペクトルを報告しており，本研究の結果と整合的である．



非磁性ダブレットのアイソマーシフト（I.S.）は 88-133 GPa までの圧力上昇に伴い，0.38(6) -0.17 mm/s まで減少する．同じ圧力範囲での四極分裂（Q.S.）の値も減少している．これらの変化は鉄が高スピン（HS）から低スピン（LS）への転位によって起こる非磁性成分の相対存在量が増加しているために起こっていると考えられる（Pasternak et al., 1997)．155-202 GPa まで圧力が上がると，I.S.は 0.17(5)-0.27(2) mm/s に若干増加しているが，このような極めて低い値の I.S.を持つのは LS の鉄であることが分かっている．Q.S.の値は 1.7(1)-0.8(7) mm/s まで減少しているが，133-202 GPa まではほとんど変化がない．この圧力範囲で非磁性ダブレットの大きいエラーはおそらく周辺環境の異なる鉄原子が多く存在しているか，あるいはピークが強くオーバーラップしているため，また非磁性ダブレットと磁気分裂のブロードなピークは HS と LS の鉄原子がランダムに配置しているために起こると考えられる．Ozawa et al. (2011)は 120 GPa で inverse NiAs 構造から normal NiAs 構造へ相転位が起こることを報告している．133GPa でのスペクトルの形の変化や超微細構造パラメーターの変化はおそらくこの相転移に関係していると考えられる．88 から 169 GPa での内部磁場の値は 46.4 から 20 T まで減少し，195 GPa で消滅する．これらの値は Nasu(1994)によって報告された値と一致する．また内部磁場の減少および消滅は Cohen et al., (2012)によって報告された magnetic collapse であると解釈できる．したがって，HS から LS へ完全に転移するのは 169-195 GPa の間で起こると予測される．

＜FeSi＞

Fe-2.8wt%Si については、13.9, 15.6, 16.4, 18.3 GPa でメスバウアー測定を行った．13.9 GPa では 6 本の磁気分裂のスペクトルが得られたが、15.6 GPa では 6 本の磁気分裂のスペクトルと同時に、1 本の非磁性を示すスペクトルが表れ始めた．16.4 GPa では 6 本の磁気分裂のスペクトルが弱くなるかわりに 1 本のピークは強くなり、磁性が強磁性体から次第に常磁性体に変わる様子を観察することが出来た．そして、18.3 GPa では非磁性を示す 1 本のピークのみとなった．本実験の磁気相転移圧力は純鉄よりも高く、Si は磁気相転移圧力を高める効果があることが分かった． アイソマー・シフトは加圧とともに減少し，Pipkorn et al. (1964)にて示唆されている純鉄の値よりも小さくなり，15.6, 16.4 GPa では顕著なエネルギー変化をしている．アイソマー・シフトは原子核位置における軌道電子密度を反映しているため，高圧下での Fe-Si 合金は純鉄よりも s 電子の電荷密度が大きいと考えられる．また，磁気分裂から求めた内部磁場の値も Pipkorn et al. (1964)にて示唆されている純鉄の値よりも小さくなり，Si は磁場を弱める働きがあると考えられる．さらに，α-Fe においては本来対称性が良いため，その構造から四極子分裂は生じないとされている．しかしながら，Taylor et al. (1991)が報告したように，本研究では Fe-Si 合金においては四極子分裂が確認されている．これは Fe-Si 合金において金属結晶中の Fe 原子の位置が Si 原子によって置換されているが，Fe と Si の原子核半径は異なるため対称性に差が生じ四極子分裂として表れたのではないかと考えられる．しかし，結果自体のエラーバーも大きくエラーバーの値を考えるとほぼ 0 であるとも考えることができる．今回は Si 量が 2.8 wt.%，原子組成百分率で表わすと 5.3 at.%というとてもわずかな量であり，Fe が Si に置換される割合も全体の 5.3 %とすることができる．よって今回の結果からは結晶の非対称性については断定することができない．しかし，合金中の Si 量を増やした場合，その非対称性を四極子分裂として見る事は可能であると考えられる．

４．引用(参照)文献等

Pasternak et al. (1997) PRL, 79, 5046-5049.
Ozawa et al. (2011) Phys. Rev. B 84, 1.
Nasu (1994) Hyperfine Interact. 90, 59.
Pipkorn et al. (1964) J. Appl. Phys. 69(8).
Taylor et al. (1991) Phys. Rev. A 1604.