

# 鉄のスピン状態と高圧地球科学

東京大学物性研究所

八木健彦

## はじめに

超高压高温下のX線回折実験技術は、レーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置の発展に伴ってここ10年ほどの間に長足の進歩を遂げ、今や地球の核に相当する圧力温度条件下での実験すら可能になってきた。それらの実験技術を用いて、多くのケイ酸塩鉱物に関する実験が行われ、それらの鉱物が地球深部で持つであろう結晶構造やその状態方程式が明らかにされてきた。これらの情報は、地震波の解析から得られる情報と比較され、地球深部の解明に大きな役割を果たしてきた。しかし、今後さらに研究を発展させるためには、地球深部物質の結晶構造だけでなく、その電子状態に関する情報も合わせて得ることが必要になる。本稿では、高圧地球科学という観点から見た、X線発光スペクトル測定に基づく鉄のスピン状態に関する研究の必要性と、最近発表されているいくつかの研究例、今後の研究方向、等について考えてみたい。

## 地球深部を構成する物質とスピン状態

地球を構成する主な元素の種類は意外に少なく、Mg、Fe、Si、Oの4元素でその95%以上を占める。従って第ゼロ近似では、マントルはMg-Si-O系にFeが少し固溶したケイ酸塩、そしてコアは金属鉄からできていると考えることができる。ケイ酸塩中に固溶した鉄は、酸素分圧等に応じてさまざまな酸化状態をとり、さらに配位子場の影響でd軌道のエネルギー順位が分裂するため、圧力や温度に応じて高スピンや低スピン状態をとる。これら鉄の酸化状態やスピン状態は、鉱物の電気伝導度だけでなく、その密度や粘弾性的性質、元素分配などに大きな影響を及ぼし、マントルの生成や構造の解明に重要な役割を果たすと考えられているが、主として実験技術上の困難から、まだごく限られた研究が行われているに過ぎない。

今までこれらケイ酸塩中の鉄の酸化状態やスピン状態を明らかにする有力な手段として使われてきたのは、主にメスバウアースペクトルの測定である。しかしさまざまな技術的制約や解析の困難さから、それだけで必要とされる情報が得られるわけではない。そこでここ数年、シンクロトロン放射光を用いて超高压下のX線発光スペクトルの測定が行われるようになり、多くの新たな知見が得られるようになってきた。

## 超高压下のX線発光スペクトルの測定

ダイヤモンドアンビルを用いることによって、100GPa以上の超高压が比較的容易に発生可能になってきたが、通常ジオメトリーでは約4mmの厚さのダイヤモンドをX線が透過しなければいけないため、10keV程度以下のX線を測定することは難しかった。しかし最近には図1に示したように、非金属材料やベリリウムを使ってX線に対して透明なガスケットも開発され、試料から発散される低エネルギーの蛍光X線を、ダイヤモンドを通さずに検出器に導いて測定することが可能になってきた。しかし100GPa領域では試料が直径50 $\mu$ m厚さ10 $\mu$ m程度のサイズしかなく、しかもガスケット等による吸収も多くなるので、このような極微小試料から発せられるX線をいかに効率よく測定するかが重要にな

る。図2は、 $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ に関してLin et al.が最近発表した<sup>2)</sup>高压下のFe-K $\beta$ 線の発光スペクトルの測定例である。このような測定には、通常1パターン6時間程度の測定時間が必要とされるようである。彼らは図2に明らかなように、54GPaまでの圧力でははっきりと存在した低エネルギー側のサテライトピークが67GPa以上では消失することから、この間で2価の鉄のスピンの状態が、高スピンから低スピンに変化したと結論している。さらにX線回折実験と組み合わせ、スピン状態の変化が格子体積や圧縮率にも大きな変化を及ぼしていると議論している。

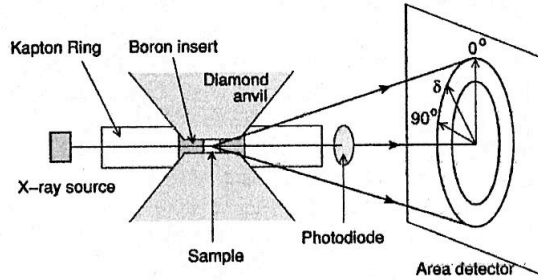


図1. X線に対して透明なガスケットを使った回折実験の例 (Ref.1)

### 今後の研究方向

すでにここ数年の間に最も主要な下部マントル鉱物である $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ や $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ に関しては室温超高压下での実験が行われ<sup>3,4)</sup>、さまざまな議論が展開されている。しかしそれらはいずれも室温の測定のみであり、温度がどのように影響を及ぼすのかは全く分かっていない。またFeOに関しては衝撃波実験といくつかの静的圧縮実験の間には今のところ解釈不能な食い違いが存在しているが、これはスピン状態を明らかにすることによって、理解が進むのではないかと考えられている。このように地球科学的観点から見た場合、まださまざまな研究の展開が期待されている。高温高压下の測定を行うためにも、また多様な試料に関する測定を行うためにも、今後まずは測定時間を大幅に短縮する実験技術の開発が重要となろう。

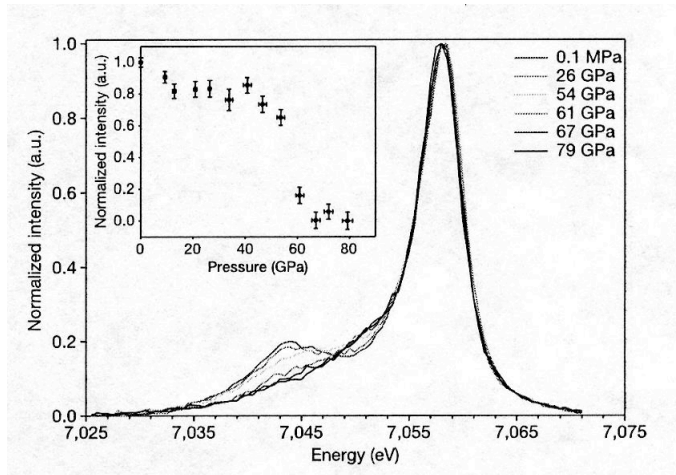


図2.  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})\text{O}$ のFe-K $\beta$ 線発光スペクトルの圧力変化 (Ref.2)

1. Merkel and Yagi, *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 046109 (2005)
2. Lin et al., *Nature*, **436**, 377 (2005)
3. Badro et al., *Science*, **300**, 789 (2003)
4. Li et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14027 (2004)