

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540520

研究課題名(和文) 超高压高温 X 線回折実験に基づくフェロペリクレイス内の鉄イオンのスピン転移の解明

研究課題名(英文) Study of the spin transition in ferropericlae based on X-ray diffraction experiments at ultra-high pressures and high temperatures

研究代表者

松井 正典 (MATSUI, Masanori)

兵庫県立大学・生命理学研究科・名誉教授

研究者番号：90125097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000 円

研究成果の概要(和文)：放射光 X 線と超音波速度測定装置を組み合わせ、焼結ダイヤモンドアンビルを2段目アンビルに使用して、下部マントル中部領域の圧力条件で  $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}$  及び  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}$  フェロペリクレイスの弾性波速度測定を行った。実験は大型放射光施設 SPring-8 に設置の川井型高压発生装置を使用し圧力 50 GPa まで加圧した。 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}$  において圧力 40 GPa 以上で試料端面の超音波エコー強度に大きな変化が観測された。この変化は、約 40 GPa での音響インピーダンスコントラストの変化、即ち鉄イオンのスピン転移による弾性率変化を示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：The elastic wave velocities of  $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}$  and  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}$  ferropericlaes have been measured up to 50 GPa, by combining ultrasonic interferometry, in situ synchrotron X-ray diffraction, and X-ray radiographic techniques in a Kawai-type, multi-anvil, high-pressure apparatus and sintered diamond anvils. The sample was heated in a cylindrical  $\text{TiB}_2$  (+BN) tube, and experimental data were recorded after heating the sample to 1073 K under a fixed press load to minimize non-hydrostatic components due to local deviatoric stresses. The travel times were measured based on the reflections from the sintered diamond cube, the polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buffer rod, and the sample. An abrupt change in ultrasonic echo from the sample was observed at pressures higher than about 40 GPa in  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}$  ferropericlae, suggesting a result of high-spin to low-spin phase transition in the Fe ions.

研究分野：固体地球科学

キーワード：放射光実験 スピン転移 超音波測定 フェロペリクレイス 超高压高温 下部マントル

## 1. 研究開始当初の背景

地震波トモグラフィーやマンテル対流数値モデリングなどの詳細な解析に基づいて、下部マンテル全域にわたって、組成成層等の大規模及び中・小規模の地震波不均質構造の存在が報告されている。それらの不均質構造の成因の有力な候補としては、フェロペリクレイス（以下 Fp と呼ぶ）など下部マンテル構成物質中の鉄イオンのスピン転移とそれに伴う化学組成・鉱物組成の変化が指摘され、定性的に説明されているが、実際に下部マンテル内のどの領域（深さ）でスピン転移が起こるかどうか、また、スピン転位の際に密度、地震波速度はどの程度、及びどのように変化するかなどの定量的な詳細については全く未解決である。

さて Fp 中の 2 価鉄イオンにおいては、最近 X 線発光分光測定、メスバウアー測定等を用いて、室温下、下部マンテル内の圧力条件（40-60 GPa 付近）で高スピン（HS）状態から低スピン（LS）状態への転移が見出された（Badro et al., Science, 2003; Lin et al., Nature, 2005 など）。このスピン転移に際しては、圧力の増加とともに Fp の体積（密度）が HS と LS の混合スピン（mixed spin, MS）状態を経て不連続に減少するので、上述の下部マンテル内の地震波不均質構造と関連づけて大いに注目されている。

下部マンテル深部における鉄イオンのスピン状態を議論する際には、スピン転移への温度の効果を知らることが極めて重要である。Komabayashi et al. (Earth Planet. Sci. Lett., 2010) は、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル（LHDAC）を用いた、放射光高温高压 X 線回折により  $(\text{Mg}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}$  Fp 中の鉄イオンが、温度 1600-1900 K の範囲において、低压での HS 状態から、圧力増加とともに 63-96 GPa の MS 状態を経て LS 状態にスピン転移すること、及びその際に、室温におけると同様、体積が不連続に減少すると報告した。それに

全く反して、Ricolleau et al. (Geophys. Res. Lett., 2009) による、ペリドタイト [出発試料は  $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})\text{O}$  Fp を含む] についての LHDAC を用いた同様な X 線回折では、2000 K の高温下、圧力 35-112 GPa の範囲において、Fp における HS, MS, LS 状態間で、有意な体積変化は見出されなかった。故に、高温での Fp におけるスピン転移の体積への効果は未解決な重要問題である。

我々はごく最近、 $(\text{Mg}_{0.83}, \text{Fe}_{0.17})\text{O}$  Fp について、マルチアンビルセルを用いた放射光高温高压 X 線回折実験データに基づいて、温度 300, 700, 及び 1100 K、の等温下において、圧力約 56 GPa までの T-P-V 関係を高精度で求めることに成功した（Matsui et al., Amer. Mineral., 2011）。その結果、300, 700, 1100 K の各温度において、圧力 0~50 GPa 付近までは Fp 中の鉄イオンは HS 状態としての単一の P-V 圧縮曲線で精度良く近似できるが、約 50 GPa の圧力領域で、体積が不連続に減少すること、及びこの減少の原因が、鉄イオンの HS から LS 状態へのスピン転移で矛盾なく説明できることを見出した。故に Fp が 300 K 以外的高温においても、等温条件下で、50 GPa 付近において、鉄イオンの HS-LS スピン転移に伴い体積が不連続に減少することを、実験的に明らかにすることに世界で初めて成功した。しかしながら、地球科学的に極めて重要な、スピン転移にともなう、P 及び S 弾性波速度変化（すなわち体積弾性率及び剛性率の変化）を求めることができなかった。故に次の大きなステップとして、超高压高温下における Fp の弾性波速度変化を精度よく求めるべく本研究を計画した。

## 2. 研究の目的

我々は最近、放射光 X 線回折、大型マルチアンビル型高压装置、超音波測定技術を組み合わせた高温高压下における弾性波速度精密測定技術を発展させ、その結果マンテル遷移層条件下（~20GPa）での P 及び S 弾性波速

度測定を世界に先駆けて可能にした。本研究ではこれまで超音波法での測定が不可能であった超高压（～60GPa；下部マントル中部を想定）、高温（1000～1500 K）条件での弾性波速度精密測定を試みるが、そのために、放射光マルチアンビル型高压装置による、焼結ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压発生手法を導入する。これら超音波測定と焼結ダイヤモンドアンビルセルを組み合わせることにより、世界で初めて、下部マントル中部の超高压（～60GPa）高温下における高精度な弾性波速度測定が可能になる。

本研究の目的は、放射光を用いた超高压高温その場 X 線回折と弾性波速度測定に基づいて、FeO 成分が異なった 2 種の Fp について、下部マントル上部から中部に至る温度圧力条件下における、(1)高スピン及び低スピン Fp のそれぞれについての温度 - 圧力 - 体積 - 弾性波速度関係、(2) スピン転移に伴う不連続な密度変化、体積弾性率及び剛性率のソフト化、及び、(3)スピン転移圧と混合スピン状態の圧力幅、及びそれらの温度・FeO 組成依存を高精度で求めることにある。研究の最終目標は、本研究で求められた Fp のスピン転移と高温高压状態方程式についてのデータを、Fp についての既存の熱弾性データと組み合わせることにより、下部マントル内地震波速度不均質構造の本質を詳細に解明することにある。本研究により求められたデータに基づく解析により、下部マントル全域における鉱物・化学組成の不均質、温度分布の詳細が明らかになる。

### 3．研究の方法

本研究で行う、超高压高温領域（圧力～60GPa、温度 1000 - 1500 K）での放射光による焼結ダイヤモンドアンビルセルを用いた弾性波速度測定実験は、従来研究例の全くない、現在まさに開発途上の極めて最先端かつ重要な分野と考えている。故に、超高压高温装置による超音波測定、放射光実験の技術開

発、焼結ダイヤモンドを用いた高压セルの更なる最適化が必須である。本実験においては、圧力媒体のサイズ・素材の最適化、ガスケットサイズの最適化、超音波伝達部材の選定や各種テストを行う。加えて、超高压下において、より安定した 1500 - 2000 K での高温発生を可能とするため、加熱用の内熱抵抗ヒーターの材質や形状、及びヒーター周辺の圧力セル構成を、より断熱性を高めるべく種々改良する。それらの技術開発を通して、下部マントル中部条件下での弾性波速度精密測定を試みる。

実験は BL04B1 に設置された SPEED-Mk2 を用いて、組成の異なった 2 種の Fp [(Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O と (Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)O] について行う。Fp は高温での粒成長が著しいので、より精度の良い X 線回折データを得るために、プレスを 0～5 度の範囲で揺動させながら測定を行うが、SPEED-Mk2 は大型プレスでこのような揺動機構を備えている世界唯一の装置である。なお、我々のこれまでの放射光実験をとおして、超高压下では、高压セルの微妙な変形、試料の僅かな移動などにより、試料からの超音波反射エコーの取得ができなくなる状況が十分考えられる。そのような場合を想定して、複数の高压セルを準備して実験に臨む。加圧および加熱は、焼結ダイヤモンドセルのブローアウトを極力さけるべく注意深く行う。

### 4．研究成果

放射光 X 線と超音波速度測定装置を組み合わせ、焼結ダイヤモンドアンビルを 2 段目アンビルに使用して、下部マントル中部領域の圧力条件下で Fp の弾性波速度測定を行った。試料 [(Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O 及び (Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)O の 2 種類] を予め高压プレスで焼結し、超音波加工機またはレーザー加工機で円筒形に加工した。Fp のスピン転移の観察のためには少なくとも 40GPa 以上の超高压を発生する必要があるた

め、2段目アンビルに細粒の焼結ダイヤモンドを用いた。アンビルのトランケーションサイズは1.5mmで、ヒーターにはTiB<sub>2</sub> (+BN)を使用した。また、バッファロードには -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用し、 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶格子体積変化と状態方程式を使用して圧力値の見積もりを行った。

実験は大型放射光施設 SPring-8 のBL04B1 に設置の川井型高圧発生装置 SPEED-Mk2 を使用した。超音波エコーの測定には BL04B1 設置の高感度超音波エコー測定システムを使用した。常温にて慎重に加圧を行い、高圧セル内の差応力を緩和させるために荷重 1MN、4MN、5MN にて約 800 まで加熱を行った。最高荷重 5MN・圧力 50 GPa まで加圧をした。X線回折パターンから、すべての圧力温度範囲で Fp 単相であることを確認した。超音波エコーは高圧セルが非常に小さいため、入力信号と超音波エコー信号の時間間隔が非常に短く、S/N が非常に悪い。ハイパスフィルターなどのデータ解析を行うことで、試料両端の超音波エコーを確認できた。弾性波速度の見積もりには至らなかったが、(Mg<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)O の試料において圧力 40 GPa 以上で試料端面の超音波エコー強度に大きな変化があり、約 40 GPa で音響インピーダンスコントラストの変化が推定される。このことは約 40 GPa で何らかの弾性率変化が存在することが示唆される。今後更なる研究によって、こうした弾性率変化とスピン転移の関係を明らかにする必要がある。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

1. Y. Shibasaki, H. Terasaki, E. Ohtani, R. Tateyama, K. Nishida, K. Funakoshi, Y. Higo, High-pressure and high-temperature phase diagram for Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>-H alloy, 査読有, Phys. Earth Planet. Inter. 228, 192-201. 2014. doi:10.1016/j.pepi. 2013. 12.013
2. E. Ito, D. Yamazaki, T. Yoshino, S. Shan, X. Guo, N. Tsujino, T. Kunimoto, Y.

Higo, K. Funakoshi, High pressure study of transition metal monoxides MnO and CoO: Structure and electrical resistance, 査読有, Phys. Earth Planet. Inter. 228, 170-175, 2014. doi:10.1016/j.pepi.2013.12.009

3. D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, N. Tsujino, A. Yoneda, X. GUo, F. Xu, Y. Higo, K. Funakoshi, Over 1 Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of (Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.08</sub>)SiO<sub>3</sub> perovskite and stishovite, 査読有, Phys. Earth Planet. Inter. 228, 262-267, 2014. doi:10.1016/j.pepi.2014. 01.013

4. M. Nishi, T. Irifune, J. Tsuchiya, Y. Tange, Y. Nishihara, K. Fujino, Y. Higo, Stability of hydrous silicate at high pressure and water transport to the deep lower mantle, 査読有, Nature Geoscience, 7, 224-227, 2014. doi:10.1038/ngeo2074

5. M. Matsui, T. Sato, N. Funamori, Crystal structures and stabilities of cristobalite-helium phases at high pressures, 査読有, 99, 184-189, 2014, American Mineralogist, doi: 10.2138/am.2014.4637.

6. Y. Zou, S. Greaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo, Unusual pressure effect on the shear modulus in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, 査読有, Journal of Physical Chemistry C, 117, 24518-24526, 2013, doi: 10.1021/jp404901a.

7. M. Matsui, Y. Higo, Y. Okamoto, T. Irifune, K. Funakoshi, Simultaneous sound velocity and density measurements of NaCl at high temperatures and high pressures: application as a primary pressure standard, 査読有, American Mineralogist, 97, 1670-1675, 2012, doi: 10.2138/am.2012.4136.

8. Y. Zou, T. Irifune, S. Greaux, M. L. Whitaker, T. Shinmei, H. Ohfuji, R. Negishi, Y. Higo, Elasticity and sound velocities of polycrystalline Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> garnet up to 20 GPa and 1700 K, 査読有, J. Appl. Phys., 112, 14910, 2012, doi: 10.1063/1.4736407.

9. D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, A. Yoneda, X. Guo, B. Zhang, W. Sun, A. Shimojuku, N. Tsujino, T. Kunimoto, Y. Higo, K. Funakoshi, P-V-T equation of state for ε-iron up to 80 GPa and 1900K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils, 査読有, Geophys. Res. Lett.39, L20308, 2012, doi: 10.1029/2012GL053540.

[学会発表](計 件)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

松井 正典 (MATSUI, Masanori)  
兵庫県立大学・生命理学研究科・名誉教授  
研究者番号：90125097

##### (2) 研究分担者

肥後 祐司 (HIGO, Yuji)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター・  
利用研究促進部門, 研究員  
研究者番号：10423435

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：