

## 地球深部物質の高圧下でのhigh<sup>2</sup>lowスピンの転移と構造転移との関係

### Relation between high-low spin transition and structure transition of Earth's interiors under high pressure

山中 高光<sup>1\*</sup>, スベタラーナ カーラモヴァ<sup>1</sup>, ウェンディー マオ<sup>2</sup>,  
ヴィクター ストラスキン<sup>1</sup>, ホークァン マオ<sup>1</sup>, ラッセル ヘムリー<sup>1</sup>

Takamitsu Yamanaka<sup>1\*</sup>, Svetlana Kharlamova<sup>1</sup>, Wendy L. Mao<sup>2</sup>, Viktor Struzhkin<sup>1</sup>,  
Ho-Kwang Mao<sup>1</sup>, Russell J. Hemley<sup>1</sup>

<sup>1</sup>カーネギー 地球物理学研究所, <sup>2</sup>スタンフォード大学、地質、環境学部

<sup>1</sup>Carnegie Inst. Geophysical Laboratory, <sup>2</sup>Geology & Environm Sci. Stanford Univ

主要マントル物質はスピネル、ペロブスカイト、岩塩構造を持つ遷移元素金属元素を含む酸化物である。これらの物質は更にポストスピネルやポストペロブスカイトに転移、または分解をする。MgをFeに置換すると陽イオンサイトの体積変化を誘発する。X線回折実験や第一原理計算によって陽イオン秩序分布の変化や電子スピン状態が相の安定領域、状態方程式、弾性常数、電子スピン構造、電気伝導度などの物性や構造に変化を与える。

100GPaを超える高圧状態では、3d<sup>6</sup>電子のhigh-spin状態からlow spin状態に転移することによって、常温常圧状態のイオン半径に比較して10%減少する。八配位のVIII<sup>2+</sup>Fe<sup>2+</sup> (0.92 Å)イオン半径はVIII<sup>2+</sup>Mg<sup>2+</sup> (0.89 Å) より大きい。陽イオンサイトの平均の結合距離から大きなイオンのFe<sup>2+</sup>は大きな陽イオンサイトを、またMg<sup>2+</sup>は小さいサイトを占有することが想像される。

X線粉末回折実験はAPS, HPCATの16-IDBでその場観察で行った。粉末回折実験と、X線エミッション実験 (XES) と第一原理計算から鉄成分の多い(Mg0.6, Fe0.4)SiO<sub>3</sub>ポストペロブスカイトの新しい構造Pmcmを見いだした。Pmcmnの構造では大きなM1サイトは(Fe0.25, Mg0.75)、また小さいサイトのM2サイト(Fe0.55, Mg0.45)に陽イオン分布する。これは一つのMサイトしかないCmcmの空間群を持つCaIrO<sub>3</sub>の構造とは異なる。この精密構造回折では大きなFe<sup>2+</sup>イオンが小さなM2サイトに、Mg<sup>2+</sup>は大きなM1サイトを占有する結果を得た。この矛盾の解答はFeのイオンのスピン状態に起因する。M2サイトのFeがlow spin状態に有ることから説明される。

ダイヤモンドアンビルを用い、圧力100GPaで2000-3000Kでレーザー加熱をした後急冷した試料を常温常圧状態でのFeK $\beta$ エネルギー近傍のX線エミッション実験 (XES) を行った。試料からのFeK $\beta$ の散乱スペクトルをダイヤモンドアンビルによる吸収をさげガasketを通した(90度散乱)散乱光をSi(333)アナライザーを用い、Rowland-circle上の0.5eVの高分解能、検出器で収集した。高圧高温状態でのXESスペクトルはおよそ3/4のFe<sup>2+</sup>がlow spin(LS)状態に有り、残りはhigh spin(HS)状態になる。この結果は(Mg0.6, Fe0.4)SiO<sub>3</sub>ポストペロブスカイトのRietveld解析結果の70%のFe<sup>2+</sup>がM2サイトを占めている結果と良い一致している。XESは2サイトにあるFeイオンのHSとLSとのmixed spinで説明される。

高いFe成分に持つpost-perovskite (Mg0.6, Fe0.4)SiO<sub>3</sub>に見いだされ低shear velocityで高ポアソン比の研究は中心核と境界の地震波を説明することを目的に実験を行った。マントルでのペロブスカイトやポストペロブスカイトのスピン転移、MgとFeの陽イオン分布、秩序度を理解することはマントルダイナミクスを研究する上で重要である。

キーワード: X線エミッションスペクトル, high-lowスピン転移, 地球内部物質, 陽イオンサイズ効果,

高压多形構造転移,遷移元素酸化物

Keywords: X-ray emission spectra, hi-low spin transition, earth's inetrriors, ionic size effect, high-pressure structure transition, transition metal element oxides