



Title	γ -FeSiO ₄ のMossbauer効果
Author(s)	筒井, 康充; 那須, 三郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1983, 42, p. 5-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9659
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

γ - Fe_2SiO_4 の Mössbauer 効果

基礎工学部 筒井康充、那須三郎、水渡嘉一

小野寺昭史、藤田英一（豊中 4662, 4681）

(Mg, Fe) $_2\text{SiO}_4$ はカンラン石と呼ばれ、火山活動などで地球内部のマントル上部から噴き上がってきた鉱物として地上に存在し、マントル上部の主要構成物質の一つと考えられている。この物質の構造はオリビン型 (α) であるが、最近の超高压発生装置の進歩により高压下では変形スピネル型 (β) を経てスピネル型 (γ) に構造変化し、さらには分解することが実験的に明らかとなっている。マントルの中でも深さが増すに従い、この一連の変化が起こっていると考えられているが、地中深く豊富に存在するであろう β 、 γ 相はいん石中に β 相が見つかった以外は天然には発見されておらず、高温高压実験によって初めて準安定相として人間の手にのつたのである。こうして実験室でしか得られないこれらの高压相に対し、さまざまな物性が測定され地球マントル構造の詳細な議論が展開されてきた。

我々は ^{57}Fe Mössbauer 効果測定という手段を用いて、 Fe_2SiO_4 の高压相 (γ 相) を微視的に調べたので紹介したい。地球物理学的な興味としては、この γ 相内の Fe と Si の陽イオン分布の乱れの有無を直接検知することであり、もしこの陽イオン分布の乱れが顕著に存在するならば、そのことによって Fe_2SiO_4 系の圧力-温度相図の相境界線や弾性的性質に変化が起こる可能性があり、マントル構造や地震波の微細構造に関する議論へと発展する可能性を含んでいるものである。またこの物質の構造から予測される磁気的振舞はかなり複雑で、低温での磁気転移などを観測する必要がある。従ってヘリウム温度近傍までの Mössbauer 効果の測定が必要であった。

Mössbauer 効果測定用試料 (γ - Fe_2SiO_4) は正八面体加圧式高压装置を用いて高温高压合成した。この装置では同期的に進む 8 個のアンビルが、八面体の各面を同時に圧縮するため、静水圧性が高い。八面体に成型された固体の圧力媒体内には、円筒状のグラフアイトヒータを入れ、その中に常圧相 (α - Fe_2SiO_4) を詰め込んだ。ヒータの形に工夫をして、ヒータ内の温度勾配を少なくした。試料は急冷して回収した後、粉末 X 線回折によって相の同定を行った。合成条件は圧力はすべて 8 GPa (= 8 万気圧) で温度は 1000°C、1500°C、1800°C の 3 点である。

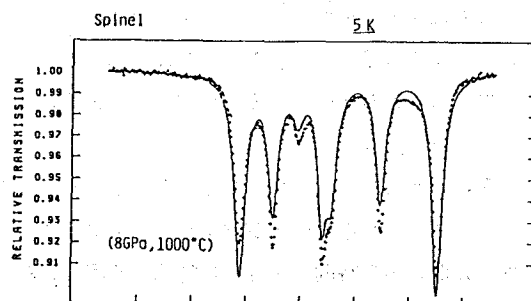
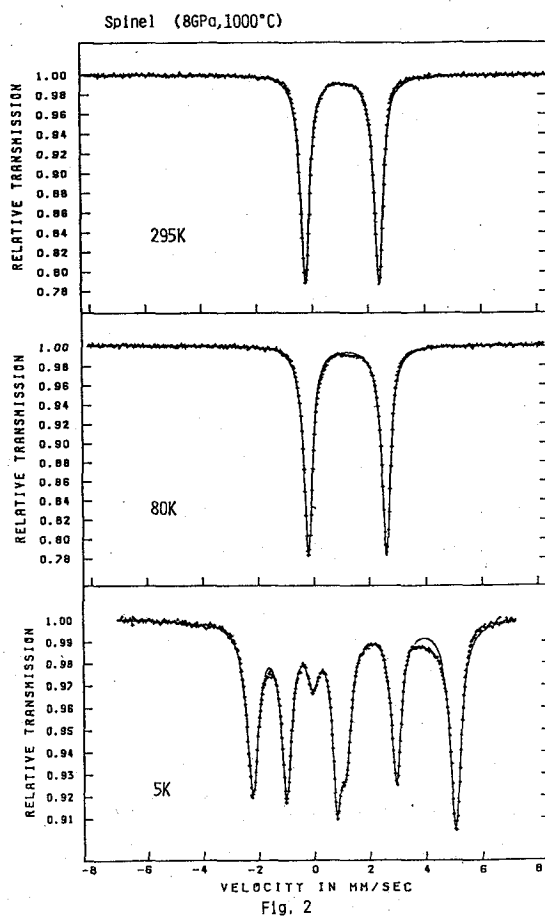
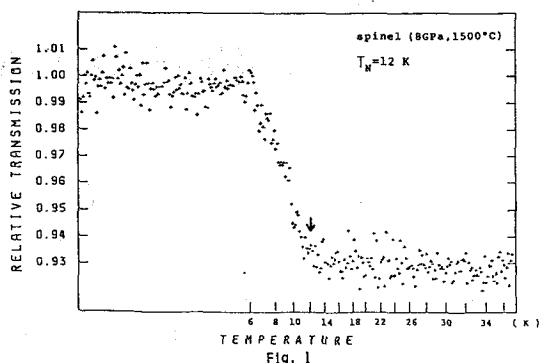
まず、Mössbauer 効果測定の手段として、サーマル、スキャン法を用いた。これは吸収体、線源、測定装置の配置を固定し、ドップラーエネルギーを与えないで共鳴吸収を観測するもので、吸収体

(または線源) の温度を sweep させて計数速度の温度変化を測定する方法である。スペクトルが大きく変化する温度では、この計数速度も急激な変化を示し、例えば外部磁場をかけずに磁気転移点を決定することが可能になる。今回、この方法によって γ - Fe_2SiO_4 の磁気転移点を 12 K と決定した。(Fig. 1)

次に、8 GPa、1000°C で合成した γ 相の 295 K、80 K、5 K におけるスペクトルを Fig. 2 に示す。低温での測定はクライオスタットに液体窒素及び液体ヘリウムを注入して試料を冷却して行ったが、測定時間がかなり長時間 (今回の試料、線源及び装置系で 24~48 時間) かかるため、液

体ヘリウムの残量をモニターして、折角ためたデータが無駄にならないよう気をつけた。なお、試料の温度は測定 $\pm 1^\circ$ 以内であることを確認した。得られた γ -Fe₂SiO₄のスペクトルは、295 K、80 Kでは一組のダブルレットを示し、常磁性状態にあることがわかる。 γ 相はスピネル構造であり、完全な正スピネルであれば、Feイオンは酸素イオンに八面体的に囲まれる6配位のサイトだけを占めることになるが、この一種類のFeがスペクトルの一組のダブルレットに対応していると考えられる。5 Kでは磁気分裂を示している。このスペクトルに対しては、⁵⁷Fe核の固有状態を様々なパラメータ（内部磁場の大きさ、四重極相互作用、非対称定数、内部磁場の方向と電場勾配の主軸とのなす角）に対して計算し、得られた理論計算スペクトルと測定データとを合わせて解析した。これをFig. 3に示す。+点が測定データで、実線は測定データを説明できるパラメータによって計算されたスペクトルである。計算スペクトルの相対強度と測定吸収線の相対強度が多少ずれている。この原因としては、Feを含む他の相の吸収線との重なりや、電子的なrelaxation及びtextureなどが考えられるが、現在のところ明確ではない。

合成温度の異なった試料のスペクトルの変化をFig. 4,5に示す。295 Kで測定したスペクトル（Fig. 4）では、合成温度の上昇に伴いダブルレットの内側にゆがみが現われその強度を増していく。この吸収をもたらしFeの存在に対し、最初、合成温度の上昇により γ 相の6配位のFeと4配位のSiとの交換が起こり、この4配位のFeの吸収が現われてきたのではないかと考えた。ところが、合成温度1800°Cで比較的長時間保持した試料に対し、粉末X線回折図形を検討した結果、 γ 相単相ではなく多数の別の回折線が現われており、特に、ortho-



ferrosilite (FeSiO_3) のものと思われる回折線が大きく現われていた。この FeSiO_3 の析出は、従来の圧力-温度相図では報告されておらず、平衡状態として存在するのか、グラフアイトヒータや、出発物質内の過剰の SiO_2 そして部分的な融解などの影響によって析出したものかは不明である。とにかくスペクトルでのダブルレットの内側のゆがみに相当する吸収が、この FeSiO_3 のパラメータと良く一致し、 γ 相内での 4 配位の Fe の出現には否定的な結果が得られた。

また、合成温度の異なる試料の 5 K で測定されたスペクトルでは、興味深い変化が見られた。Fig. 5 のように合成温度の上昇に従い、吸収線の相対強度が変化し、1800°C で合成した試料のスペクトルでは非常にブロードになり、 γ 相の最も低速度の吸収線がほとんどその強度を失っている。これは FeSiO_3 のような他相の Fe の吸収線による重なりのためだけでは説明できず、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ の Fe の周囲の環境の変化を考えなくてはならないと思われる。例えば 1800°C という融点直下から急冷する際、ガラス状態のような構造が出現しているためではないかと考えられるが、詳しいことは不明である。なお 1800°C で合成された試料のスペクトルで外側に現われた内部磁場の大きな吸収線は FeSiO_3 の吸収線である。

以上、室温から液体ヘリウム温度にわたる Mössbauer 効果の測定により、従来報告のなかった高圧相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ の微視的な情報が得られた。また地球物理学的に興味深い γ 相のスピネル構造内での陽イオン分布の乱れに対しては、今回の合成条件では積極的にこのことを示す結果は得られず、融点直下では FeSiO_3 のような他相の析出といった別の現象が起こっていることがわかった。

低温での Mössbauer 効果測定は、一回の測定時間がかなり長いので、やっかいな面もあるが、温度制御等によるスペクトルの温度変化を多数とることができれば、 Fe^{2+} イオンの電子状態についての議論もより詳細にできるようになるであろう。

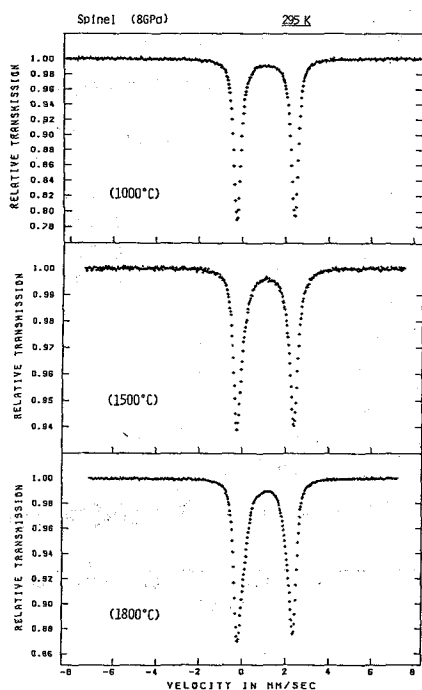


Fig. 4

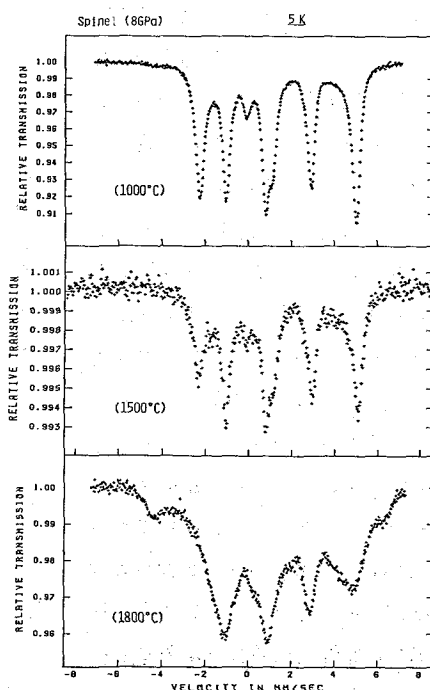


Fig. 5