固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ のメスバウアー実験

Mössbauer Experiment of the Solid Solution $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$

山 中 高 光 (Takamitsu Yamanaka)*

第一遷移元素を主成分として含む鉱物は多数記載されており、特に酸化物に於ては色々の分野で多くの実験がなされ、詳しい内部構造が論じられている物が数少なくない。本実験で行った、Magnetite から Hausmannite に至る固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ に関しても、相平衡や磁性体材料としての磁気的研究や又結晶化学の見地からの多くの実験や理論が論じられてきた。スピネル型フェライトに関して、中性子線解析やX線構造解析で、又結晶場理論や配位子場理論に基づいて、陽イオンの配置が論ぜられてきた。固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の陽イオン分布は、マンガンと鉄の原子番号が、前者は25番で後者は26番である為、X線に対する原子散乱因子に殆んど違いがなく、普通のX線構造解析では分布は求められず、X線異常分散法を用いるか、中性子線解析を用いねばならない。幸い中性子線に対する核散乱振幅にはこれら両元素に違いが有る為A、B両サイト中の元素の分布は判明できる。しかし電荷まで考慮すると上記の方法を用いても、陽イオンの配置は論ぜられない。

Mn_3O_4 (Hausmannite) と Fe_3O_4 (Magnetite) を端成分に持つ固溶体中特に MnFe_2O_4 (Jacobsite) の陽イオン分布のモデルが色々仮想されている。又 Fe_3O_4 に関しては磁気構造を初め結晶内電子分布など詳しい事実が報告されている。本実験では固溶体の全領域に亘り、合成試料を用いX線異常分散法を利用し、A、B両サイト中の元素の分布、又メスバウアー効果を用いて鉄イオンの配位と電荷を求め、陽イオンの分布の変化を求めた。又この変化に伴う内部磁場の変化、更に求められた四重極分裂から、電場勾配の変化をみ、それより結晶内歪みなどを見出した。この歪みが $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ 及び Jahn-Teller のイオン $\text{Mn}^{2+}(3d^4)$ などの分布が、スピネルの酸素パラメーターと深い関係を持っていることを見出した。 Mn_3O_4 成分が増加するに伴い、Local distortion が増大し全体として tetragonality が増す現象を確認した。

実験方法

実験に用いた試料は、焼結多結晶体で、特級 MnO_2 と Fe_2O_3 を出発物質として用いた。所定のモル比に程量後、4~5 時間混合し、 1000°C で24時間仮焼し、再び粉砕

* 東京大学理学部鉱物学教室

して又数時間混合する。それを Pelletizer で成形し、所定の温度と酸素分圧の下で平衡に達する為に最小限 40 時間炉内に放置した。これは予め熱天秤で焼成化合物の重量変化を測定し一定量になるのに 7~10 時間要することを知った。焼成後は炉内より合成試料を水銀中に落とし、これにより 5 分以内に室温に冷却した。酸素分圧の制御は L. S. Darken and R. W. Gurry (1945, 1946), (J. F. Elliot and M. Gleiser (1960)) の方法を用い CO_2 と H_2 のガス流量比と温度による解離度を基に行った。焼成物は X 線マイクロアナライザーで均一性を確めた。急冷中の再酸化による Fe_2O_3 の lamellae が析出していない事と、混合不十分なことから生ずる Zoning が無い事を調べた。又マンガンと鉄の成分比を測定した。試料は X 線粉末解析で格子定数を高純度 Ge を標準試料として測定した。正方晶形の試料は電子計算機で最小自乗法を用いた。誤差は立方晶形では $\pm 0.0009 \text{ \AA}$ 正方晶形では $\pm 0.003 \text{ \AA}$ 以内に求められた。

試料 $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ のスピネル固溶体の四面体配位 (A サイト) 及び八面体配位 (B サイト) の ^{57}Fe のメスバウアースペクトルを室温 (298°K) 及び液体窒素点 (78°K) で測定した。試料が固溶体のある領域までフェリ磁性体であり、その領域では内部磁場が有り、それが原子核に働き原子核のもつ磁気モーメントが、超微細構造を作り、吸収スペクトルは 6 本にゼーマン分裂する。異なる二つのサイト中に同一鉄イオンが存在する場合、あるいは異なる電荷の鉄イオン Fe^{2+} と Fe^{3+} が同一サイトに存在する場合 2 組の 6 本、計 12 本の吸収スペクトルが現われる。スペクトルの分離を良くする為 400 チャンネル、定速度 ($\pm 10 \text{ mm/sec}$) で測定した。Multi-channel の Pulse height analyzer で Scintillation counter を使用し速度分布を求めた。 γ 線放射線源として ^{57}Co 10 ミリキュリーを Cu 中に溶し込んだ物を用いた。吸収強度の統計誤差を小さくする為 100,000 count/channel 以上積算した。スペクトルは電子計算機を用い、Lorentzian fit を最小自乗法で、速度分布、半値巾、吸収強度を求めた。速度分布は自然鉄を標準試料にした。Isomer shift は 310 stainless steel を規準とし、スペクトルから $\sigma = 1/4(1+2+5+6)$ で内部磁場は Fe_2O_3 の 1 と 6 の吸収スペクトル、即ち ($I_g = -1/2$, $I_e = -3/2$) と ($I_g = +1/2$, $I_e = +3/2$) の差 16.70 mm/sec を -517 KOe を規準に測定した。又原子核の励起状態での四重極分裂 ΔS ($I_e = \pm 3/2$, $I_e = \pm 1/2$) は $\Delta S = \{(6-5) - (2-1)\}$ で観測された。

実 験 結 果

(i) 格子常数と陽イオン分布による歪み

現在まで Mn_3O_4 と Fe_3O_4 との固溶体の格子常数の変化の実験報告が合成物、又天然物の記載の上から更に温度とイオンの欠損、即ち不定比化合物としての観点から論ぜられた。今回の実験では、一定成分比で合成条件を変えた試料と、合成条件を一定にし成分比を変化させた試料の格子常数の変化を調べた。ここに後者の結果を表した

(第1表)。

この試料は 1300°C CO_2 気流中で合成して急冷した物である。立方晶系は Mn 成分が、約 $(\text{Mn}/\text{Fe}+\text{Mn})66\%$ まで維持され、それ以上では正方晶形であった。第1図に示すように立方晶系の格子常数の変化には明らかに三つの異なった動きがある。初めは Fe_3O_4 から、Mn 成分比 33%、即ち MnFe_2O_4 に至るまで格子常数は急上昇して、その後は 66% 即ち Mn_2FeO_4 までは緩慢な増加しか見られない。この変動は存在する陽イオン (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) の四面体配位と八面体配位の二つのサイト

第1表 固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の格子常数

CUBIC		TETRAGONAL		
Mn/Fe+Mn (%)	a (Å)	Mn/Fe+Mn (%)	a (Å)	c (Å)
0.0	8.3955 ± 0.0005	66.7	8.342 ± 0.002	8.884 ± 0.004
9.9	8.4326 ± 0.0009	74.8	8.266 ± 0.002	9.252 ± 0.003
14.3	8.4479 ± 0.0007	80.0	8.259 ± 0.003	9.384 ± 0.004
20.2	8.4676 ± 0.0005	83.3	8.241 ± 0.001	9.392 ± 0.002
33.8	8.5106 ± 0.0009	100.0	8.142 ± 0.003	9.417 ± 0.002
49.3	8.5231 ± 0.0006			
60.0	8.5243 ± 0.0007			
66.1	8.5245 ± 0.0007

第1図 固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の格子常数の変化
 Fe_3O_4 からほぼ MnFe_2O_4 の成分まで格子常数は急上昇する。更に Mn が増すと上昇は緩慢になり Mn_2FeO_4 まで立方晶系である Mn が67%前後から正方晶系となる。

への分布と嗜好性に依存していることが、今回のメスバウアー実験と X 線異常分散法を用いた構造解析によって、明らかになった。 Fe_3O_4 に Mn_3O_4 を加え固溶させていくと考えると MnFe_2O_4 に至るまでは四配位の Fe^{3+} を Mn^{2+} が置換して、又同時に六配位に於て Fe^{2+} は Mn^{3+} に置換される事実が明らかにされた。

この間 Fe_3O_4 の逆スピネルからはほぼ正スピネルに近く (Normality 82%) なり、置換される Mn 成分の大部分は Mn^{2+} として四配位位置を占める。V. M. Goldschmidt のイオン半径を考慮すると、 Mn^{2+} (0.80 Å) と Fe^{3+} (0.64 Å) が置換することになりこの区間に於ける格子常数の大きな増加は実験結果と良く一致する。更に Mn_3O_4 が増加し MnFe_2O_4 (33% Mn_3O_4) から Mn_2FeO_4 (66% Mn_3O_4) までの範囲に於ては、四面体位置は既に Mn^{2+} が殆んど占めている為、増加する Mn 成分は八面体位置に於て Mn^{3+} として Fe^{3+} を置換する。

この区間に於ては Mn^{3+} (0.66 Å) と Fe^{3+} (0.64 Å) が八面体位置での置換が格子常数の変化を与えるが二者のイオン半径に大きな違いがない為格子常数は僅かに増すが前記した区間に於けるほど変化は大きくない。

この陽イオンの分布状況については一方ではメスバウアー実験で各サイトに分布する鉄イオンの電荷 (Fe^{2+} , Fe^{3+}) を知った。しかしそれらの分布量に関しては、メスバウアー実験では Saturation effect 及び Recoiless fraction が配位により異なる為直接吸収強度からは正確に求められない為、現在まで発表された固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の中性子線解析の A, B サイトへの Mn と Fe の原子の分布を参考にした。又マンガンイオンに関しては、配位子場安定エネルギーの違いによる、 Mn^{2+} と、 Mn^{3+} の A, B サイトへの嗜好性を考慮した。即ち配位子場による d 電子レベルの分裂 (t_{2g} , e_g) の値 (10Dq) は八面体配位の方が四面体配位の値より大きく、これが格子点選択エネルギーを支配し、各レベルを占める、d 電子の数によって、どちらの配位位置を選ぶかが決められる。その結果、高いスピン状態では、 Mn^{3+} ($3d^4$) イオンが配位子場により最も安定化をうる格子点は八面体位置である。 Mn^{2+} ($3d^5$) は配位子場の影響を受けない為、特別なサイトへの嗜好性はない。鉄イオンに関しても上記の理論はメスバウアー実験と良く一致し Fe^{2+} ($3d^6$) は配位子場によって影響され八面体配位格子を形成し易く、 Fe^{3+} ($3d^5$) は嗜好性を持たない、固溶体全領域に亘って Fe^{2+} は八面体配位に、又 Fe^{3+} は四面体、八面体配位の両サイトに存在する。以上の論理と実験結果から、陽イ

オン分布が求められた。その結果導かれる物性への影響は、格子常数ばかりでなく、内部磁場に対しても、又スピネルの酸素パラメーターの変化や、Jahn-Teller 効果による安定化の為に生ずる Local distortion などの諸現象をこの陽イオン分布が充分説明している。今回の実験で求めた陽イオン分布と、現在まで報告されている各成分での酸素パラメーターとの関係を見ると第2表に示す如くなる。A, B両サイトに存在する、全体のマンガンと鉄の成分比の変化に伴い酸素パラメーターも単調に変化する。 Fe_3O_4 の $U=0.379$ から Mn 成分が増加すると MnFe_2O_4 では $U=0.385$ となり、 Mn_3O_4 が50%を占めると $U=0.388$ まで増す。この現象は結晶内部の歪みとなって現われる。酸素パラメーターが増大すると、八面体配位の陽イオンと酸素のイオン間距離は小さくなり、逆に四面体配位の陽イオンと酸素のイオン間距離は大きくなっていく。この歪みはメスbauer実験でも今回充分確認できた。第2図に示す如く ($U=$

第2表 固溶体 $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の陽イオン分布

Mn_x $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	Site distribution		u-value	Preparation
	Tetra.	Octa.		
0.0	$\text{Fe}_{1.00}^{3+}$	$(\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{1.00}^{3+})$	0.379	
0.40	$\text{Mn}_{0.35}^{2+}\text{Fe}_{0.65}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.05}^{3+}\text{Fe}_{0.65}^{2+}\text{Fe}_{1.30}^{3+})$	0.383	Powder Alperin
0.43	$\text{Mn}_{0.43}^{2+}\text{Fe}_{0.57}^{3+}$	$(\text{Fe}_{0.43}^{2+}\text{Fe}_{1.57}^{3+})$	0.381	Single Yamzine
0.53	$\text{Mn}_{0.53}^{2+}\text{Fe}_{0.47}^{3+}$	$(\text{Fe}_{0.47}^{2+}\text{Fe}_{1.57}^{3+})$	0.383	Single Yamzine
0.60	$\text{Mn}_{0.54}^{2+}\text{Fe}_{0.46}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.06}^{3+}\text{Fe}_{0.46}^{2+}\text{Fe}_{1.48}^{3+})$	0.383	Powder Alperin
0.84	$\text{Mn}_{0.78}^{2+}\text{Fe}_{0.22}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.06}^{3+}\text{Fe}_{0.22}^{2+}\text{Fe}_{1.72}^{3+})$	0.383	Single Yamzine
0.98	$\text{Mn}_{0.79}^{2+}\text{Fe}_{0.21}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.19}^{3+}\text{Fe}_{0.21}^{2+}\text{Fe}_{1.60}^{3+})$	0.385	Powder Hasting air 1400°C
1.00	$\text{Mn}_{0.82}^{2+}\text{Fe}_{0.18}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.18}^{3+}\text{Fe}_{0.18}^{2+}\text{Fe}_{1.66}^{3+})$	0.386	Powder Hasting $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 1300°C
1.00	$\text{Mn}_{0.79}^{2+}\text{Fe}_{0.21}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.21}^{3+}\text{Fe}_{0.21}^{2+}\text{Fe}_{1.58}^{3+})$	0.385	Powder Hasting N_2 1200°C
1.01	$\text{Mn}_{0.83}^{2+}\text{Fe}_{0.17}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.18}^{3+}\text{Fe}_{0.17}^{2+}\text{Fe}_{1.65}^{3+})$	0.385	Powder Kleinstuch $5 \cdot 10^{-2}$ 1100°C
1.02	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}_{0.75}^{2+}\text{Fe}_{0.25}^{3+} \\ \text{Mn}_{0.85}^{2+}\text{Fe}_{0.15}^{3+} \end{array} \right.$	$(\text{Mn}_{0.27}^{3+}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{1.48}^{3+})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.382 \\ \uparrow \\ \downarrow \\ 0.388 \end{array} \right.$	Present Experiment 1190-1450°C $10^{-0.1}-10^{-3.54}$ Powder 48hour
1.02		$(\text{Mn}_{0.17}^{3+}\text{Fe}_{0.15}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{3+})$		
1.28	$\text{Mn}_{0.84}^{2+}\text{Fe}_{0.16}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.44}^{3+}\text{Fe}_{0.16}^{2+}\text{Fe}_{1.40}^{3+})$	0.386	Single Yamzine
1.50	$\text{Mn}_{0.89}^{2+}\text{Fe}_{0.11}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.61}^{3+}\text{Fe}_{0.11}^{2+}\text{Fe}_{1.28}^{3+})$	0.387	Single Yamzine
1.58	$\text{Mn}_{0.92}^{2+}\text{Fe}_{0.08}^{3+}$	$(\text{Mn}_{0.66}^{3+}\text{Fe}_{0.08}^{2+}\text{Fe}_{1.26}^{3+})$	0.388	Single Yamzine
2.00	$\text{Mn}_{0.90}^{2+}\text{Fe}_{0.10}^{3+}$	$(\text{Mn}_{1.10}^{3+}\text{Fe}_{0.10}^{2+}\text{Fe}_{0.80}^{3+})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.025 \\ 0.259 \end{array} \right.$	Powder Murasik

第2図 八面体配位の Local distortion

酸素パラメーター (u-value) が 0.385 の場合、理想値 (0.375) の場合に比して酸素イオンと陽イオンで作る六配位八面体は大きく歪む。

第3表 室温に於けるメスバウアー実験結果

Specimen	Site	I. S. mm/sec	ΔS mm/sec	Heff kOe
$\text{Fe}_{3.00}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.73 ± 0.02	0.00 ± 0.02	463 ± 5
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.39 ± 0.02	0.00 ± 0.02	495 ± 7
$\text{Mn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.62 ± 0.05	0.00 ± 0.05	475 ± 7
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.34 ± 0.06	0.00 ± 0.06	499 ± 10
$\text{Mn}_{0.72}\text{Fe}_{2.28}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.56 ± 0.05	0.00 ± 0.05	469 ± 7
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.34 ± 0.06	0.00 ± 0.06	490 ± 10
$\text{Mn}_{1.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.56 ± 0.05	0.05 ± 0.05	444 ± 7
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.28 ± 0.06	0.17 ± 0.06	479 ± 10
$\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{1.52}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.56 ± 0.05	0.11 ± 0.05	411 ± 17
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	—	—	—
$\text{Mn}_{1.80}\text{Fe}_{1.20}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.56 ± 0.07	0.11 ± 0.07	387 ± 25
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	—	—	—
$\text{Mn}_{1.98}\text{Fe}_{1.02}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.56 ± 0.07	0.23 ± 0.07	363 ± 30
	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$	—	—	—
$\text{Mn}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$	Unobserved (Relaxation)			
$\text{Mn}_{2.32}\text{Fe}_{0.68}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	0.50 ± 0.02	0.62 ± 0.02	0
$\text{Mn}_{2.40}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	0.56 ± 0.02	1.28 ± 0.02	0
$\text{Mn}_{2.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	0.56 ± 0.02	1.28 ± 0.02	0
$\text{Mn}_{2.69}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	0.56 ± 0.02	1.36 ± 0.02	0

I. S. : Isomer Shift

 ΔS : Quadrupole Splitting

Heff : Internal Magnetic Field

第4表 液体窒素温度 (78°K) に於けるメスバウアー実験結果

Specimen	Site	I. S. mm/sec	ΔS mm/sec	Heff kOe
$\text{Fe}_{3.00}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.50 ± 0.02	0.00 ± 0.02	512 ± 4
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.90 ± 0.02	-1.23 ± 0.02	496 ± 7
$\text{Mn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.45 ± 0.02	0.00 ± 0.02	519 ± 4
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.84 ± 0.06	-1.06 ± 0.06	506 ± 7
$\text{Mn}_{0.72}\text{Fe}_{2.28}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.45 ± 0.05	0.00 ± 0.05	518 ± 4
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.73 ± 0.10	-0.65 ± 0.10	504 ± 7
$\text{Mn}_{1.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.45 ± 0.05	-0.22 ± 0.05	512 ± 4
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.73 ± 0.10	-0.73 ± 0.10	489 ± 10
$\text{Mn}_{1.48}\text{Fe}_{1.52}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.45 ± 0.05	-0.22 ± 0.05	510 ± 4
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	0.73 ± 0.10	-0.56 ± 0.10	485 ± 10
$\text{Mn}_{1.98}\text{Fe}_{1.02}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.39 ± 0.05	-0.22 ± 0.05	499 ± 7
	$\text{Fe}^{2+}(\text{B})$	—	—	480 ± 25
$\text{Mn}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B}) + \text{Fe}^{3+}(\text{A})$	0.50 ± 0.15	-0.56 ± 0.15	485 ± 10
$\text{Mn}_{2.40}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	0.50 ± 0.15	-0.67 ± 0.15	475 ± 10
$\text{Mn}_{2.69}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$	Unobserved		

 I. S. : Isomer Shift ΔS : Quadrupole Splitting

Heff : Internal Magnetic Field

0.385) 歪む。

(iii) 固溶体のメスバウアースペクトル

Fe_3O_4 から Mn_3O_4 の固溶体のメスバウアースペクトルから、陽イオン分布の変化に伴う Fe^{2+} 及び Fe^{3+} イオンの歪の度合、即ち核スピンの対する電場勾配 (ΔS) の違いが四極子分裂に求められる。第3表と第4表に示す如く、四面体配位、又八面体配位の四極子分裂は、室温に於ても、液体窒素温度に於ても Mn_3O_4 成分の増加と共に四極子分裂も増大している。66% 以上では正方晶系となる為著しく増大する。それ以下の成分でも、前駆的に Short range の tetragonal form が存在していることが実験から想像される。この理由として次のことが考えられる。電場勾配の起因となるものは、周りの結晶の歪みの場合や、原子自身の核外電子の歪みによる場合とが考えられるが、後者の効果はるかに大きく、核外電子の歪みは、配位子による共有結合によって電子軌道が歪んでいる場合と、結晶場によって電子軌道が歪んでいる場合とがあり、前者による歪みの方が圧倒的に大きいと考えられている。本実験に用いた固溶体の陽イオン中 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ と $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ は配位子場による影響を充分うけ、電場勾配も大きいと考えられる。又赤外線吸収実験を室温で固溶体全領域に亘って行った結果 (詳しくは後報するつもり)、Mn 成分の増加に伴い四面体位置及び八面体位置の

陽イオンと酸素の結合 (Me-O) の伸縮振動による吸収が高波数にシフトし Me-O の結合の力の定数 (Force constant) が大きくなっていくが、これは共有性が増加することに対応していると考えられる。又 Mn^{3+} が八面体位置に入り始める成分から、吸収帯が分裂しはじめる。これは立方晶系でも局所的に tetragonal に歪んだ domain が存在することによるものと考えられる。この実験結果と、メスバウアー実験から求められた四極子分裂とも良い一致が見られた。以上の諸実験事実や理論から、特に $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ のスペクトルによる四極子分裂から結晶の local distortion が論ぜられる。 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ は電場勾配は大きく観測されるが、このイオン自身の電子軌道が歪んでいる (q_i の歪み) 為、求められた四極子分裂から一義的に結晶場の歪み (q_e の歪み) は論ぜられない。幸い本実験に用いた固溶体は、第3表と第4表に示すように、八面体配位の Fe^{3+} が全領域に亘って存在し、Mn 成分の増大と共にこの配位格子の歪みが増す。これは第2表に示す各成分に於ける酸素パラメーターの変化と良く一致している。

以上を総合すると固溶体 $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ の Mn_3O_4 成分が増せば、スピネル構造の酸素パラメーターも大きくなり、四面体配位の陽イオンと酸素イオンとのイオン間距離は大きくなり、八面体配位の陽イオンとその距離は小さくなり結合角にも変化が生ずる。又序々に共有結合性が増す。八面体配位の陽イオンで結晶場安定エネルギーの大きい Mn^{3+} が増すと、Jahn-Teller の効果により、電子レベル t_{2g} 軌道の縮退が解けて安定する為、 $\text{Oh}(m3m)$ が $\text{Td}(43m)$ と、八面体配位位置の Point symmetry を下げる。この件については、Danitz and Orgel (1957) Wojtowicz (1959) Novak (1969, 1970) 等の論文が報告されている。この結果陽イオンの周りの電場勾配は大きくなり、局在歪みが増大し、格子歪みを生じ Mn_3O_4 成分が 67% 前後で $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ は立方晶系 ($\text{Fd}3m$) から正方晶系 ($\text{I}4_1/\text{amd}$) に移行する。

(iii) 内部磁場と結晶化学

メスバウアー実験によって、原子核の磁気モーメントが感ずる磁場 (内部磁場) が測定できる。磁気そのものについての議論はここでは除くが、定性的に結晶化学と内部磁場の関係を論ずる。原子核の周りに存在する電子のスピンと原子核磁気モーメントとの間の相互作用が内部磁場として表われる。本実験に用いた試料はスピネル型フェライトとして、フェリ磁性を持ち、実験結果から鉄イオンの結合状況が定性的に推測され、前記した結晶化学的実験結果(i), (ii)と完全に一致している。

金属の場合、直接両方のスピン磁気モーメントを平行にするように、直接交換相互作用が働くが、酸化物中に於ては磁気モーメントを持たぬ酸素イオンが鉄イオン間に介在する為、酸素イオンの外殻電子 (p 軌道) の波動函数とこれに隣接する鉄イオンの外殻電子 (d 軌道) の波動函数との重なりが、陽イオンのスピン磁気モーメントを反平行にするように働く、いわゆる超交換相互作用が働く。従って超交換相互作用

は、酸素イオンをはさむ角が 180° に近い場合（磁性イオン—陰イオン—磁性イオン）が直線的になるにつれ相互作用は大きくなり、同種の磁性イオン間の相互作用は二つのスピンは互いに逆向きになった方がエネルギーが低い。又八面体配位の場合、即ち第2図に示す場合酸素イオンが鉄イオンに対して直角に近い場合は、同種の磁性イオン間は強磁性的になり $(\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+})$ $(\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+})$ では結晶場の下での電子状態と、酸素イオンの p 軌道と、それをささむ鉄イオンの d 軌道の対称性を考えに入ると、即ち

$$d(3z^2-r^2) \begin{pmatrix} p_x \\ p_z \end{pmatrix} d(x^2-y^2)$$

の結合から、これらのイオンが直角からはずれるに従って相互作用は弱くなる。第3表と第4表に表わした内部磁場 H_{eff} が示す如く Mn_3O_4 成分が増すに伴い、八面体配位位置の鉄イオンの内部磁場は著しく減少する（第3図）。これは、酸素パラメーターが増大し第2図に示す如く結晶が歪み、結晶の波動函数による軌道の重なりが増し共有結合性は増大するが、超交換相互作用は減少する。室温で Mn_3O_4 成分が 75% では、内部磁場は存在するが Relaxation が生じ測定不可能となる。更に Mn_3O_4 が増えると、室温では内部磁場は認められないが、しかし液体窒素温度では、ほぼ固溶体全領域に亘って内部磁場が認められる。

今回のメスbauer実験から $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ の固溶体の陽イオンの分布が求められ、又この分布が、固溶体の色々な物性の変化を十分に説明することが出来た。

第3図 固溶体 $(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ の内部磁場変化
 （室温、液体窒素温度における測定）

参 考 文 献

- Bergstein, A. : Czech. J. Phys. **B13**, 613 (1963).
Bornaz, M., Filote, G. and Gelberg, A. : Phys. Let. **24A**, 449 (1967).
Buessem, W.R. and Butler, S.R. : J. Amer. Ceram. Soc. **46**, 442 (1963).
J. Appl. Phys. **34**, 1754 (1963).
Daniels, J.M. and Rosenwaig, A. : J. Phys. Chem. Solids. **30**, 1561 (1969).
Evans, B.J. and Hafner, S.S. : J. Appl. Phys. **40**, 1411 (1969).
J. Phys. Chem. Solids. **29**, 1573 (1968).
Hastings, J.M. and Corliss, L.M. : Phys. Rev. **104**, 328 (1956).
石川義和 : 「磁気」近角聰信編 共立出版
Miller, A. : J. Appl. Phys. **30**, 24S (1959).
Muan, A. and Somiya, S. : Amer. Min. **43**, 69 (1958).
Rieck, G.D. and Driessens, F.C.M. : Acta. Cryst. **20**, 521 (1966).
Sawatzky, G.A., Van der Woude, F. and Morrish, A.H. : Phys. Let. **31**, 147
(1967).
Van Hook, H.J. and Keith, M.L. : Amer. Min. **43**, 69 (1959).
Wichham, D.G. : J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 313 (1969).