硫化鉄に関する研究

1973

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第5号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1.　まえがき…… 1
1．1　研究の概要…… 1
1．2　硫化鉄研究グループの構成員…… 1
2.　スピネル型磁性硫化鉄（グレーギット）の水熱合成，構造および物性の研究…… 2
2．1　グレーギット Fe_3S_4 の発見の経緯…… 2
2．2　グレーギットの合成法…… 3
2．3　鉄鋼の硫化腐食におけるグレーギット…… 6
2．4　グレーギットの結晶生長…… 7
2．5　グレーギットの酸化防止法…… 8
2．6　グレーギットのひずみ容易性の観測…… 9
2．7　グレーギットの磁性…… 11
2．8　欠陥スピネル型グレーギット…… 13
2．9　可変電圧電子回折の応用…… 15
2.10　Fe_3S_4—FeS_2 固溶体の電子回折模様…… 15
2.11　層格子型化合物の電子回折模様…… 17
2.12　電子回折による磁性体解析の表式について…… 18
2.13　グレーギットに関して残された問題…… 19
2.14　30—20KV 可変電圧電子回折装置…… 21
2.15　まとめ…… 22
2.16　発表論文…… 24
3.　真空蒸着法によるグレーギットの合成とその岩塩上での方位配列…… 26
3．1　真空蒸着法によるグレーギットの合成…… 26
3．2　Fe_3S_4 の岩塩上での方位配列…… 27
4.　真空蒸着法による新しい立方晶型鉄硫化物の合成…… 30
5.　固相反応によるグレーギットの合成…… 33
5．1　電子線加熱によるマキナバイトおよび非晶性硫黄からのグレーギットの合成…… 33
5．2　マキナバイトからグレーギットへの変態について…… 33
6.　水熱合成されたピロタイトにおける二次元超周期構造 …… 37
7.　反強磁性半導体中における自縄自縛マグネティックポーロランの理論…… 39
7．1　まえがき…… 39
7．2　基本的な考察…… 40
7．3　簡単なモデルと厳密解およびその説明…… 42

1. まえがき

昭和43年4月発足から，48年3月解散までの5年間，硫化鉄を中心として第5研究グループの研究活動が集中された．試行と誤謬とを繰り返えして，才能まずしいながら以下に呈示されるような新しいデータが得られた．研究が一般にそうであるように，硫化鉄に関する本研究も未完のトルソとして終っている．本研究の成果に対する厳格にして，同時に寛大な諸賢の批判を切望する．

本研究に対して期待と好意とを寄せられた山内前所長，田賀井所長，中平総合研究官，その他の方々に深謝をささげたい．

1.1 研究の概要

Fe-S 系化合物の特性が実用に応用されることを期待し，新発見された Fe_3S_4（グレーギット）を中心として Fe-S 系の合成，単結晶育成，電磁気的特性，結晶構造解析等の研究を行なうことを目標とし，過去5年間である程度の成果を得た．

Fe_3S_4（グレーギット）の合成に関する研究

この合成法として四方法が確立された．(1) 190 ℃ 高温水熱法，(2) 低温酸性水熱法，(3) 電気化学的方法，(4) 真空蒸着法である．

合成グレーギットは空気に触れると容易に酸化されるので，酸化防止法としてマイクロカプセル法が応用された．500 Å 大のグレーギット粒子をポリエチレンの薄膜により被覆することによって Fe_3S_4 の空気との接触を遮断した．この方法は，還元ニッケル粉体触媒等の保存にも応用される．

ピロタイトの結晶生長に関する研究

200 Å 大のグレーギットを種として結晶育成を行なうことによって1ミクロン以上のピロータイト $FeS_{1\pm x}(x<0.1)$をハビットをもって生長させた．

グレーギットの電磁特性に関する研究

グレーギットの飽和磁化は約3000ガウスであること，またその容易軸は〔100〕であることが測定された．常温で電導性は良好で，液体窒素温度で金属電導性を示した．

グレーギット結晶のひずみ易さに関する研究

静電場 (900V/cm) 中で等軸型グレーギットは対称の中心をもたないピロタイト近似型に可逆的にひずむことを実測した．グレーギットのこの特性は結晶生長，格子定数のゆらぎ等と関連する．

グレーギットの変態に関する研究

欠陥スピネル型硫化鉄 Fe_2S_3 が合成された．Fe_3S_4 とこの Fe_2S_3 との関係はマグネタイト Fe_3O_4 とマグヘマイト Fe_2O_3 とのそれに相似である．合成 Fe_2S_3 は強い還元性を示した．また，ペントランダイト型 Fe_9S_8 の薄膜が真空蒸着法によって得られた．

磁性の基礎理論に関する研究

反強磁性半導体中のマグネテックポーラロンの挙動に関する理論物理学的考察をまとめた．この理論は将来，グレーギットの磁性の解明に役立つであろう．

1.2 硫化鉄研究グループの構成員

第5研究グループ　43年4月発足

総合研究官	山口成人	(43年8月入所)
主任研究官	堀内繁雄	(44年3月入所) (45年4月主任研究官)
研究員	中沢弘基	(45年9月入所)
	和田弘昭	(43年4月入所)
	梅原雅捷	(44年4月入所)
	野崎浩司	(43年4月入所)
	毛利尚彦	(44年12月入所)
	大坂敏明	(46年4月入所)
客員研究員	中山忠行	(44年3月～48年3月)
	青山芳夫	(44年5月～48年3月)
技術員	坂口幸助	(44年10月入所)
	野口民生	(43年4月入所) (45年3月退職)
事務員	原富美子	(44年7月入所) (46年12月退職)
	田村秀子	(47年1月入所)

2. スピネル型磁性硫化鉄（グレーギット）の水熱合成，構造および物性の研究

2.1 グレーギット Fe_3S_4 の発見の経緯

マグネタイト（磁鉄鉱）Fe_3O_4 のOをSで置換したスピネル型 Fe_3S_4 が，天然物としても，また合成物としても実在するであろうとして，すでに約150年前から多くの試みがなされた．しかし，化学組成が Fe_3S_4 であり，格子定数 9.84 Å のスピネル型である強磁性硫化鉄が，天然物として発見以前に合成されたのは1960年である．[1)]

1957年頃に，山口および桂井は湿式法によって作られた硫化鉄の水懸濁液を，ガラスの封管中で190℃まで加熱し，その後ただちに室温まで急冷した．これらの水熱操作を経た黒色硫化鉄の沈澱はシキソトロピック（thixotropic）であり，また小磁石に敏感に応答する強磁性体であった．ピロタイト（磁硫鉄鉱）$FeS_{1\pm x}$ $(x<0.1)$ の生成を予想して，電子回折による試料の同定を試みたが，コンシステントな結論に達しなかった．しかし，くり返された合成実験と回折模様の観測とから，スピネル型の新しい化学種 Fe_3S_4 の生成を，1960年に報告した．[1)]

この研究結果についての批判を，地質学者の渡辺武男博士（現秋田大学々長）に申出たところ，同博士はアメリカの Erd 等によってスミシット（Smythite）と呼ばれる三方晶磁性硫化鉄 Fe_3S_4 が，1957年にアメリカで天然に発見され報告されていることを教示した．山口および桂井は，早速に Erd にスピネル型 Fe_3S_4 の生成に関する別刷を送り討議を求めた．Erd の私信によれば，天然スミシットの発見と同時にそれの合成を試みたが，スミシットに相当する物質は得られず，むしろ山口—桂井のスピネル型 Fe_3S_4 に近い硫化鉄が見出された．しかし，結論としてはスミシットとわれわれが合成したスピネル型硫化鉄とは同一の化学式 Fe_3S_4 を示す異った化学種であるとされた．

また，磁気物性の宮原将平教授（北大理学部）に，われわれの強磁性スピネル型 Fe_3S_4 の水熱合成の結果を話したところ，同教授はオランダのフィリップス社で広汎な研究が Fe-S 系について行なわれていて，もしかするとその中にスピネル型 Fe_3S_4 があるかもしれないことを指摘され，1960年頃までのこれに関する文献を提供された．しかし，フィリップス社で行なわれた合成法は，すべて乾式であって，われわれが採用したような湿式法ではなく，また Fe_3S_4 の報告はなかった．

その後4年たって1964年に Erd は Skinner 等とともにカリフォルニアの地層中に，天然のスピネル型硫化鉄 Fe_3S_4 を発見した．彼らはX線回折によって，この硫化鉄に格子定数 9.87Å を，また化学分析によって経験式 $Fe_{3.000}S_{4.006}$ を与えた．[2)] その後，天然鉱物としてはユーゴスラビアで，[3)] 米国のアリゾナで，さらに日本では秋田県の黒鉱中に松隈教授（秋田大学）によって同一の硫化鉄が発見された．このように無機化合物が，その天然物の発見よりもその合成が先行し，地質鉱物学者を刺激した実例はすくない．この硫化物の鉱物名は，Commission on New Minerals and Mineral Names, IMA の承認を経て Greigite（グレーギット）と命名された．[2)]

天然物としてのスピネル型磁性硫化鉄の最大の沈積は，ソ連の黒海沿岸である．黒海の名称は，それが風によって波立つ時に黒色に見えるために与えられる．黒海沿岸の干潟（Lagune）に沈積する黒色物質が，硫化鉄を含み，磁性体であって，非晶質であり，おそらくは硫酸鉄の海藻による還元生成物である事は古くからメルニコワイトとして知られていた．1970年に米国の Berner が，Melnikovite の主成分は グレーギットであることを報告した．[3)] これに対抗して，ソ連学派はスピネル型硫化鉄 Fe_3S_4 をグレーギットではなく，メルニコワイトと呼ぶことを主張している．[4)]

なお，天然鉱物が，新しく発見された後に，それと同一の物質が地球の場所をちがえて全部で3箇

所以上で再発見された時にはじめて，当該鉱物は登録されることになっている．

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi and T. Katsurai : Kolloid-Zeitschrift 170, 147 (1960).
2) B.J. Skinner, R.C. Erd and F.S. Grimaldi : American Mineralogist 49, 543 (1964).
3) R.A. Berner : Nature 227, 700 (1970).
4) J.C. Ward : Rev. pure and applied Chem. (Australia) 20, 175 (1970).

2.2 グレーギットの合成法

2.2.1. 水熱法

Mohr 塩 ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) の水溶液 (0.1 M) と硫化ナトリウムの水溶液 (0.15 M) とを，それぞれ等容積混合することによって硫化鉄の黒色懸濁液を調製する．この懸濁液を Carius 硝子の封管 (20—30 ml) 中で (充塡度：約70%) 加熱した．液温が 190 °C に達した時，ただちに封管を水中に投入することによって急冷 (Quench) した。用いられた封管オートクレブにおける温度勾配は，約 10°C である．

上述の水熱操作を経た硫化鉄の沈澱の沈降容積 (Sedimentation Volume) は，水熱操作以前の約2分の1となる．また，硫化鉄粒子は弱くはあるがシキソトロピー (Thixotropy) を示す．特に注目される現象は，得られた硫化物沈澱が小磁石に感ずる強磁性体であることである．

この水熱生成物の同定には電子回折が適切である．撮影された回折模様が図1に示されている．

この模様は空間群 Fd 3 m のスピネル型化合物の与える回折模様に幾何学的に相似である． Au 結晶の格子定数を標準として測定される当該硫化鉄の格子定数は 9.85 Å である．図1における回折強度の相対比は，既知のスピネル型硫化物 Co_3S_4, Fe_2NiS_4 およびリネイト結晶のそれに近似している．また，スピネル $MgOAl_2O_3$ の与える回折強度の相対比とも近似である．この場合，カチオンの原子番号 (Mg^{12}, Al^{13}) とアニオンの原子番号 (O^8) との比が，Fe^{26} と S^{16} との比に近似している事が注目される．このようにして，電子線の

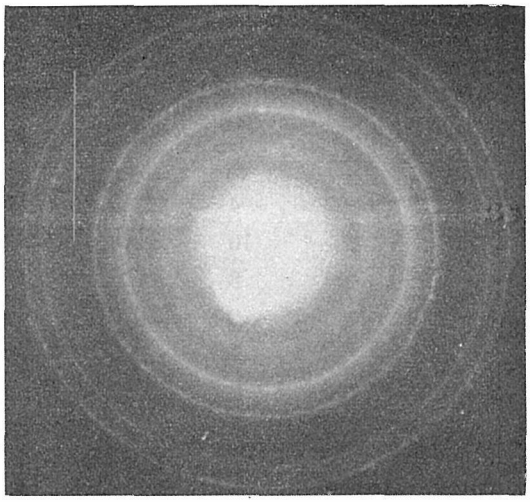
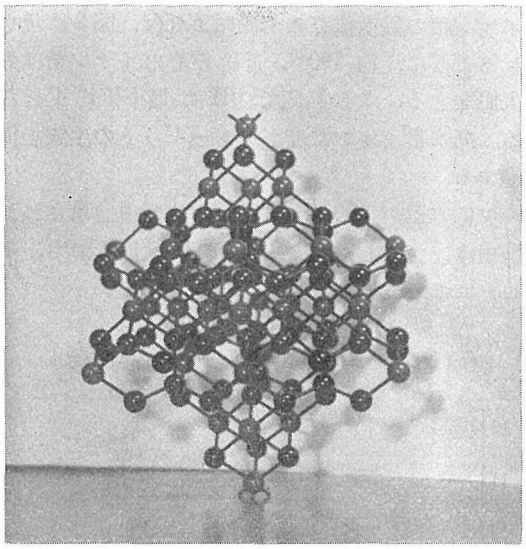


図-1-(a). 190°C 急冷法によって水熱合成されたグレーギット Fe_3S_4 の電子回折模様．回折図形はスピネル型構造空間群 Fd 3 m に固有である．特に (333) 反射の強度と (440) 反射のそれとが比肩的に強いことが注目される．欠陥フリーのスピネル型の回折模様．
電子線の波長：0.0328 Å．カメラ距離：50 cm．陽画 3.4 倍拡大．



(b)：(a) の回折強度に対応する欠陥フリーのスピネル型の結晶模型．3回軸が鉛直方向に平行．

回折強度は結晶構成原子の半晶軸 (Parameter) と原子番号に依存することから，当該スピネル型硫化物は Fe_3S_4 であると結論される．既知のスピネル型硫化物 Co_3S_4 の格子定数は 9.36 Å，また Fe_2NiS_4 のそれは 9.41 Å である．図1で測定される格子定数はこれらの値と近似している．

スピネル型硫化物における Co, Ni および Fe

の結合半径が近似的に等しいことからも，図1を与える物質は Fe_3S_4 である．

以下に図1の解析結果を掲げる．

d(Å)	hkl	I	a_0(Å)
5.70	111	1	9.87
3.46	220	4	9.80
2.95	311	10	9.80
2.44	400	8	9.76
2.02	422	2	9.90
1.88	333	7	9.90
1.73	440	8	9.90

ここで，dは面間隔，hkl は面指数，Iは相対強度，a_0 は計算された格子定数である．以上のデータは山口および桂井が Kolloid-Zeitschrift 170 巻 (1960) 147 頁に "Zur Bildung des ferromagnetischen Fe_3S_4" の題目で発表したものである．

上記の水熱反応による Fe_3S_4 の合成において，反応温度 190 ℃ が採用された理由がある．水のイオン積の温度依存の実測によれば，図2に示されるように，約 190 ℃ 近傍でそのイオン積は最大値をとる．この温度で pH は最小値約 4 となる．高水素イオン濃度がグレーギットの生成を促進する．

反応容器が 190 ℃ に達したや否や急冷された理由は，生成したグレーギットの変態をおさえることにある．

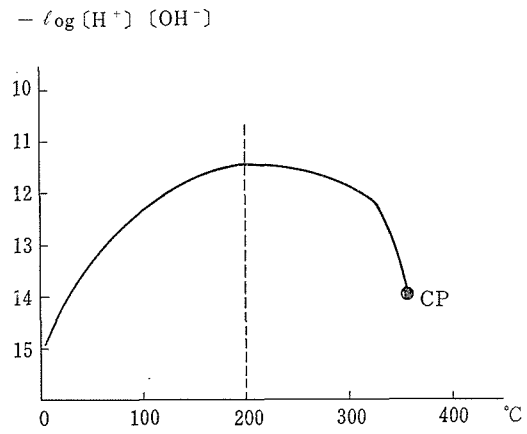


図-2. 水のイオン積の温度依存．200℃ の近傍に極大値がある．この温度で水素イオンの濃度は最大となって硫化鉄のスピネル型グレーギットへの変態を促進する．CP：臨界点．

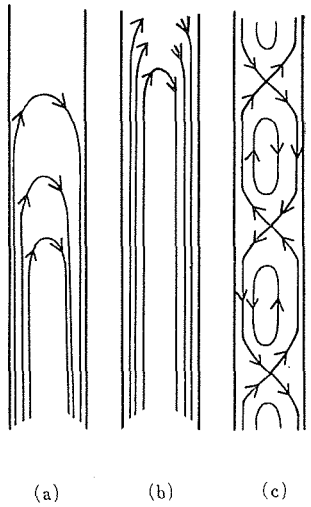


図-3. 鉛直型オートクレブにおける硫化鉄コロイドの対流の温度勾配依存．(a)：温度勾配が 20℃ 以上で対流が十分でない．(b)：温度勾配 10—20℃．(c)：温度勾配 10℃ 以下．ここで温度勾配はオートクレイブの下部と上部との温度差を意味する．

反応容器における温度勾配を約 10 ℃ に保たれたのは，図3で説明されるように，硫化鉄のコロイド粒子の対流 (Convection) をオプチマムにすることによって，硫化鉄粒子の水素イオンとの接触を最良にするためである．

2.2.2 酸性低温合成法

2.2.1 の水熱法における懸濁液の分散媒はアルカリ性であったが，液温を 190 ℃ に高めることによって水素イオン濃度を最高にし，その結果 Fe_3S_4 が合成された．H^+ の存在がグレーギットの生成を促進するという実験結果をふまえて，酸性溶媒中で Fe_3S_4 を合成することが試みられた．

硫化鉄の沈澱は一般に酸に可溶である．しかし，コロイド化学的に老化 (Aging) された硫化鉄は比較的に酸性溶媒に溶け難くなる．この現象が典型的に現われるのは硫化コバルトおよび硫化ニッケルの場合である．ニッケルおよびコバルトのイオンは，酸性溶液中からは硫化水素によって硫化物として沈澱してこない．しかし，アルカリ性溶液から一度沈澱した硫化コバルトおよび硫化ニッケルは，酸に全く不溶である．遷移元素として Co, Ni と近縁元素である Fe もその硫化物はコバルトおよびニッケルの硫化物と似た性質を，弱くはあるが，示す．硫化コバルトおよび硫化ニッケル

には酸に溶けるものと不溶のものとの異性体が存在すると考えられている．

硫酸鉄の水溶液と硫化ソーダのそれとを混合することによって作られる塩基性の硫化鉄のサスペンジョンを，室温で一週間以上放置する．この間にコロイド粒子は熟成され安定化される．この懸濁液に塩酸を滴下することによって分散媒を酸性にし，液温を約 80℃ にする．勿論，硫化鉄の沈澱はかなり溶解するが，黒色残渣が得られる．この残渣は強磁性体であり，鉄のチオスピネルに相当する電子回折図形を与える．

上述の方法よりも収量のよい方法を記述しよう．[1] Fe 源としては市販の黄色炭酸鉄の 0.1M 懸濁液を用いる．この懸濁液を硫酸で pH 4 まで酸性にする．この際，変質安定化している黄色シデライト $FeCO_3$ の粒子はほとんど溶解しない．つぎに，0.2 M の硫化ソーダ溶液を加え，90℃，10 分間振盪する．得られる黒色沈澱は，強磁性を示し，またスピネル型硫化鉄の電子回折模様を与える．このような酸性低温法によって合成されたグレーギットの代表的な電子回折図形を図 4 に掲げる．

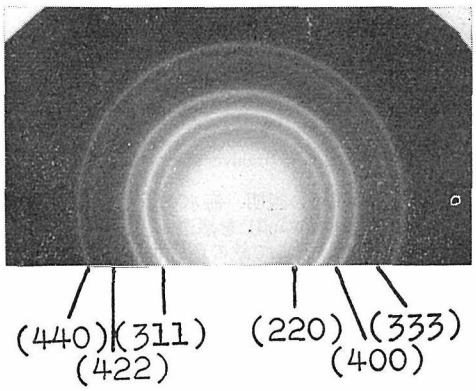


図-4．比較的低温 80℃ で硫化鉄懸濁液の溶媒を酸性にすることによって得られるグレーギットの電子回折模様．回折図形は典型的な Fd 3 m スピネル型であるが，(333) 回折が (440) 回折にくらべて弱い．図-1と比較せよ．
格子定数：9.87 Å．電子線の波長：0.0320 Å．カメラ距離：50 cm．陽画 2.3倍拡大．

2.2.3 電気化学的合成法

2 枚の鉄板を電極として硫化水素によって飽和された水溶液を浴として電解を行なう．電解液の伝導性を増大させるために，少量の塩加カルシウムを浴に添加した．電解液の組成は

H_2S : 0.0145 mol/liter, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$: 0.007 mol/liter, pH=4.6

である．電極板のサイズは $0.1 \times 100 \times 100\,mm^3$.

電流密度 0.6 mA/cm², 浴温 80℃ で 7 時間連続電解を行なう．この間に，電解液が蒸発するので，用意された上記の液をときどき補給する．このような操作によって，陰極の下部に黒色硫化鉄の沈澱が約 0.5 g 得られた．つぎに，浴を 100 ℃ で 30 分加熱した．沈澱物は，この時に結晶化し，強磁性体となった．この試料の与える電子回折模様が，グレーギットの標準パターンと比較されている (図 5)．

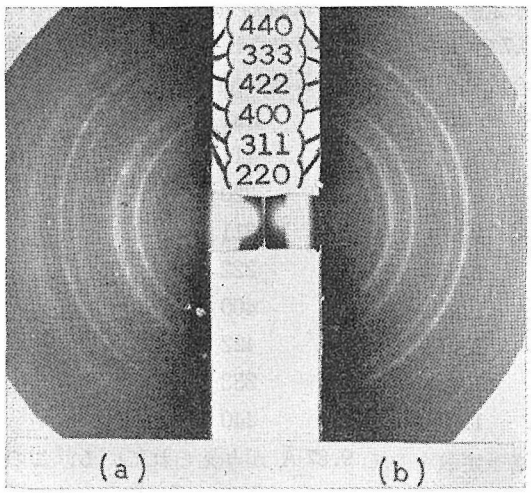


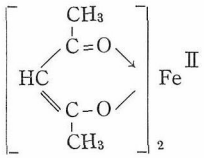
図-5．鉄板を硫化水素水浴中で電気化学的に硫化腐食させることによって得られたグレーギットの電子回折模様 (a)．(b)：従前の水熱法によって得られたグレーギット．格子定数：9.88 Å．
電子線の波長：0.0407 Å．カメラ距離：50 cm．陽画 2.3 倍拡大

この場合の電気分解においては，陰極 (カソード) 近傍が，水素の発生の結果，アルカリ性となるために，硫化鉄が沈澱してくる．この沈澱が浴の酸に解れる時に，グレーギットに変態する．[2]

2.2.4 有機化学的合成

グレーギットの発見の当初はグレーギットの生成はつねに H_2O の参加のもとに行なわれるものと考えられた．しかし，1970 年にドイツの Heidelberg 大学で，Flaig-Baumann 等によって，全く水を使用しない有機化学反応でグレーギット

の合成が成功した．S源としては，チオアセトアミド CH_3CSNH_2 が，Fe 源としては鉄のキレート化合物アセチルアセトナート



が用いられ，これら両試薬がベンゼンの溶媒中で80℃で，きわめて長時間（この実験を行なったMoh 氏の話しでは約1年間）反応することによって，磁性のある黒色沈澱が得られている．反応容器としてはソックスレーの蒸溜器が適当であった．有機合成によって得られたグレーギットの格子定数は，合成直後は時効（Aging）後よりも約0.7％大きいことが報告されている．以下に有機合成による Fe_3S_4 のX線回折データを掲示する．[3)]

d(Å)	I	hkl
5.72	2	111
3.496	7	220
2.984	10	311
2.852	1	222
2.469	8	400
2.0183	2	422
1.8998	6	333
1.7460	9	440

格子定数として 9.87 Å が与えられている．この有機合成法においては，2価の Fe 化合物から出発して，反応の途中で Fe^{II} が酸化される過程は全くない．したがって，合成された Fe_3S_4 中の Fe は2価である．この実験結果は今後のグレーギットの物性の考察に重要な意義をもつ．

2.3 鉄鋼の硫化腐食におけるグレーギット

鋼のバクテリアによる硫化腐食によってグレーギットが生成した実例が本邦で発見された．関門海峡の地下トンネル中のコンクリート壁上に，グレーギットの黒色沈澱が鉄道技術研究所の青山芳夫博士（無機材質研究所客員研究官）によって見出された．コンクリート壁は鋼材によって補強されており，この鋼が硫酸還元菌，たとえば vibrio desulphricans によって硫化鉄にまで腐食される．菌の白色の集落の下部に，黒色にして強磁性を示す硫化物沈澱が，チャート（Chert）の細粒とともに存在した（図6）．トンネル中の硫化鉄発生の付近では，硫化水素 H_2S ガスの臭気が強く，硫化鉄の媒体が酸性であることを予想させた．また，事実，媒体液は pH 値 6 を示した．すでに指摘されたように，硫化鉄は酸性媒体中でグレーギットに変態する．サンプルからの電子回折模様は，50 A 大の粒子の存在を示したが，スピネル型グレーギットを同定し得た．一般的にいって，

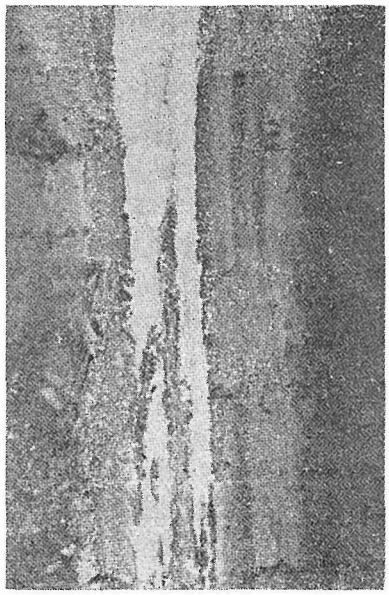
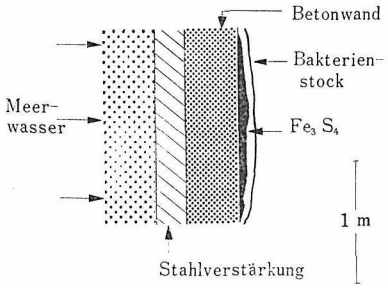


図-6-(a)．関門海底トンネル内の鉄筋コンクリート壁上に現われた白色稠密な硫酸還元菌（Vibrio Desulphuricans）の集落．この下に黒色のグレーギットが沈澱している．



(b)：図(a)の断面の説明．海水（Meerwasser）がコンクリート壁（Betonwand）を滲透して鉄筋（Stahlverstärkung）に達し，そこで鉄の腐食生成物硫酸鉄が生成する．硫酸鉄がバクテリヤによって Fe_3S_4 に還元される．Fe_3S_4 の沈積はバクテリヤの集落（Bakterienstock）によって被覆され．酸化されないでいる．

生物化学的に生成する硫化鉄は非晶質であるので，回折干渉法によってそれを同定することは困難である．しかし，関門トンネルの場合には，チャート細粒（約1ミクロン）の表面に，グレーギット粒子がコロイド化学的に，すなわち，おたがいの正および負の電荷の中和作用によって凝集し，その結果，結晶化した．二価の鉄の化合物は，太陽光線中の紫外線の作用によって三価のそれに容易に酸化される.[4] 海底トンネルの中では紫外線が遮断されているので，二価の鉄の化合物グレーギットの保存には有利である．

図6に示されるように，コンクリート壁上のグレーギットの層は硫酸還元菌の集落の密にして部厚い層によって被覆されていた．したがって，グレーギット層は空気から遮断され，酸化されなかった．

この場合の鋼の腐食の機構としては，海水からくる硫酸イオンによって，まず硫酸鉄が生成し，それをバクテリアが硫化鉄にまで還元すると推論される．約 15℃ に保たれているトンネル内はバクテリアの活動に適した環境である．この場合のグレーギットの生成は，黒海沿岸のグレーギットのそれに近縁である．

常温におけるグレギットの発見は，分散媒の酸性を，すなわち H_2S ガスの発生を意味する．トンネル内にグレーギットが検出された場合は，その場所は人体に有害である．このように，特殊な硫化鉄 Fe_3S_4 は，有毒ガス発生のインディケーターとして役立つ．

鉄鋼の電気化学的腐食生成物の中に Fe_3S_4 が検出されたならば，まずアルカリ性の環境で硫化鉄が沈澱し，それが酸と接触するという過程が繰り返えされた腐食のメカニズムを，Fe_3S_4 をインディケーターとして逆推論することができる．酸性溶液中での鋼の硫化腐食生成物中にグレーギットが見出された報告がすでにある.[5]

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi u. H. Wada : N. Jb. Miner. Jg. 1970, H. 3, 138.

2) S. Yamaguchi and T. Moori : J. Electrochem. Soc. 119, 1062 (1972).

3) R. Flaig-Baumann, G.H. Moh u. B. Nuber : Naturwiss. 57, 192 (1970).

4) S. Yamaguchi u. N. Okoti : Werks. u. Korros. 19, 210 (1968); Y. Aoyama : Naturwiss. 52, 180 (1965).

5) R.A. Berner : J. Geology 72, 293 (1964).

2.4 グレーギットの結晶生長

グレーギットの物性測定のためには，その単結晶の使用がのぞまれる．しかし，現在のところでは，グレーギットの結晶は高々 500 Å にとどまり，十分に大きい結晶は得られていない．

図1および図4に示されるグレーギットの単位粒子は約 300 Å 大と概算される．事実，電子顕微鏡によっても同一程度の大きさの球状粒子が観察される．この粒子は何等の結晶学的 Habit も Tracht も示さない．一般にいって，このような球状体は結晶生長し難い．

図1あるいは図4に相当するグレーギットの水懸濁液を 190℃ で数時間，熟成する時には，試料は図7の回折模様を与えるようになる．図7において見られるように，試料の結晶粒はなるほど生長して1ミクロン程度になっているが，生長粒子に対応する反射は，もはやグレーギットではなくして，ピロタイト（磁硫鉄鉱）に特有である．

図7の電子回折模様中にグレーギットに相当する反射も勿論，認められるが，その回折プロファイルは，図4のそれと同一である．したがって，

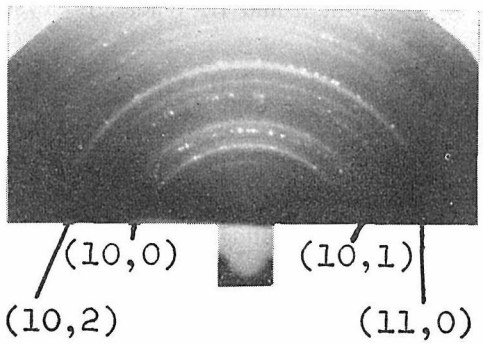


図-7. 純粋なグレーギットを 190℃ で水熱的に結晶生長させた試料の電子回折模様．指数をつけられている反射はピロタイトに対応する．グレーギットを種として1ミクロン大のピロタイトが生長している．グレーギットは全く結晶成長を示さない．
電子線の波長：0.0394Å．カメラ距離：50cm．陽画 2.3 倍拡大．

グレーギットはピロタイト $FeS_{1\pm x}(x<0.1)$ の単結晶育成の核 (Seed) の役をしている．グレーギット懸濁液の水熱熟成を長時間継続すると，グレーギットの全部がピロタイトに変態生長する．グレーギットの高温水熱法において，190℃ から急冷した理由は，生成したグレーギットの生長と変態とを阻止することにある．

このようにして，グレーギットは 300 Å 程度の球状粒子として安定で，結晶成長し難いことを理解することができる.[1] 事実，天然のグレーギットはつねに非晶質に近い．この事がグレーギットの発見をおくれさせた原因のひとつである．

以上の実験結果は，天然物であれ鉄の腐食生成物であれ，その中にピロタイトが検出された場合には，そのオリジンはグレーギットであるかもしれないことを地球化学者もコロジョニストも考慮すべきことを意味する.[2] グレーギット Fe_3S_4 は．化学分析の結果から定比化合物 (Daltonide) である．合成 Fe_3S_4 から観測される電子線反射のプロファイルもガウス分布を示し，したがって格子欠陥ないしは超格子構造の存在を否定する．
この場合の Fe_3S_4 試料は，つねに 300 Å 大の粒子であった．この微粒結晶を生長させるときに Fe_3S_4 の定比性はうしなわれて，典型的な不定比化合物 (Berthollide) であるピロタイト $FeS_{1\pm x}$ $(x<0.1)$ に変態する.[3]

引 用 文 献

1) S. Yamaguchi and H. Wada : J. Crystal Growth 15, 153 (1972).
2) S. Yamaguchi and H. Wada : J. Colloid and Interface Sci. 40, 477 (1972); N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1972, H. 9, 430.
3) S. Yamaguchi et H. Wada : Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 94, 549 (1971).

2.5 グレーギットの酸化防止法

合成グレーギットはその粒子が小さく比表面積の大きいことからも酸化され易く，大気中で自然的に発火する．グレーギットを安全に保存するためには，以下のようなマイクロカプセル法が採用された.[1]

グレーギットの水懸濁液の分散媒の水を，無水メタノールによって完全に置換する．ついで，ポリエチレンのキシロール溶液 (0.1 重量%) でもってメタノール媒体を置換する．ポリエチレン/キシロールを媒体としたグレーギットの懸濁液を十分に攪拌した後に，上澄みの溶液をデカンテイションによって除去し，グレーギットを乾燥させれば，所要の目的を達する．約 300 Å 大のグレーギットは約 20 Å の厚さのポリエチレンの薄膜で被覆されており，空気から遮断される(図8参照)．このような粒子の状態が実現されていることは，可変電圧電子回折法によって証明される．

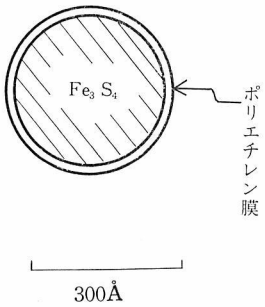
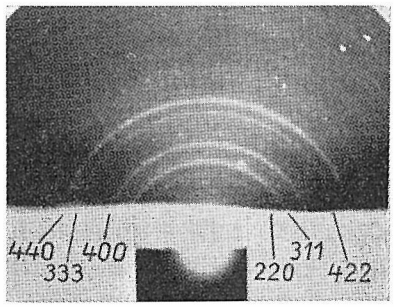


図-8. (a)：300 Å 大のグレーギット粒子が，厚さ約 50 Å のポリエチレン膜によって被覆された状態．マイクロカプセルされた Fe_3S_4 粒子は空気との接触がないので酸化されない．



(b)：マイクロカプセルされたグレーギット試料を1ケ月以上大気中に放置された後の試料からの電子回折模様．ミラー指数で示されるようにグレーギットが安定に存在している．用いた電子線の電圧は，ポリエチレン膜の影響をさけるために，比較的高い．
電子線の波長：0.0334 Å．カメラ距離：50 cm．陽画 2.3 倍拡大．

引 用 文 献

1) S. Yamaguchi, H. Wada u. T. Noguchi : Kolloid-Zeitschrift & Z. Polymere, 232, 813 (1969).

2.6 グレーギットのひずみ容易性の観測

グレーギットの結晶は弱い外力の作用によっても容易にひずむ．事実，たとえば指でおさえただけでも，それの磁性の変化を示す．以下に，弱い静電場中 (860 V/cm) でのグレーギットの機械的ひずみの定量的測定について報告する．[1)]

グレーギットの水懸濁液をマイカの平滑な劈開面上で徐々に乾燥させることによって Fe_3S_4 の薄層をつくった．この層の厚さおよび面積はそれぞれ 0.1 mm および 3×3 mm². 下地のマイカ板の厚さは約 0.2 mm. Fe_3S_4 の基本粒の大きさは約 300 Å.

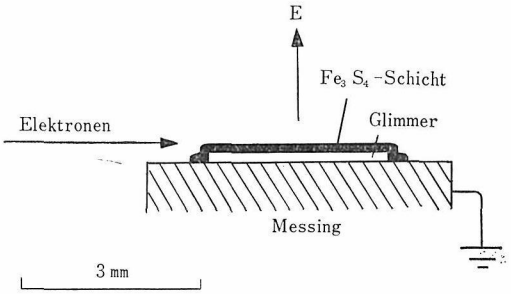


図-9. 雲母板 (Grimmer) 上に Fe_3S_4 層を作り，電子線を照射することによって雲母板を荷電する．雲母板は真鍮台にはりつけられている．このようにして Fe_3S_4 層は静電場Eの中に浸漬される．電子線は試料の加熱および結晶回折に用いられる．

単色電子ビーム（光束の直径：約0.05 mm）を Fe_3S_4 層の表面を擦過させた（図9）．この場合の電子ビームは三役割を果した．すなわち，マイカの絶縁体表面を電子で荷電し，電子衝撃により試片を加熱し，および試片結晶によって回折干渉をうける．図9に示されるように，試片 Fe_3S_4 の薄層は静電場Eの中に浸漬されている．

入射電子線の電子電流強度および照射時間をコントロールすることによって試片の温度を約 40° から 200℃ まで自由に変化させた．[1)]

まず，約 40℃ にある試片からの回折模様が撮影された．図9における静電場Eの回折模様への影響を知るために，写真撮影における二重写し法 (Double Exposure) が応用された．場の影響を全くうけていない金箔からの回折模様の上に，Fe_3S_4 試片からの模様をかさね合わせた (Superpose)．これらの両回折模様を撮影するときには，入射電子線の波長，入射線に対する写真乾板の位置は不変に保つ．この方法によって得られた二重写し像が図10にかかげられている．図10において重要であることは，Fe_3S_4 の (333) 反射のみが，金箔の反射の位置を標準として，異常な変位 (Displacement) を示していることである．このことは，以下にもっと説得力のある実験を通してデモンストレートされうる．

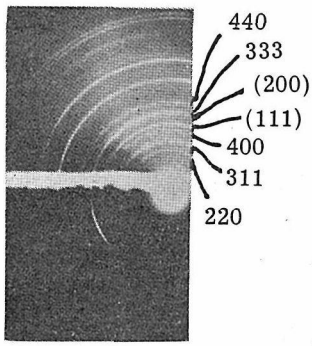


図-10. 静電場E中に浸漬された Fe_3S_4 層からの電子回折模様．試料の温度約 40℃．回折模様は金の標準回折模様にかさねられている．(333) 反射が異常変位を示している．
電子線の波長：0.0430 Å (72 kV)．カメラ距離：50 cm．( )：Au.

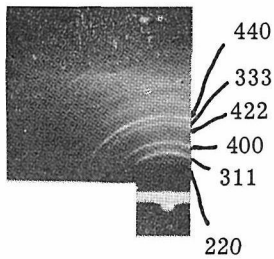


図-11. 静電場の影響をうけていない Fe_3S_4 層からの電子回折模様．各反射に対して指数付けされている．電子線の波長：0.0404 Å.

図11は電場Eの影響を全くうけていない Fe_3S_4 試料からの回折模様である．図12は，図11と金箔との，すなわち両試料とも電場の影響下にない回折模様の二重写しである．図12においては Au 結晶の面間隔を基準として Fe_3S_4 結晶の正確な面間隔，すなわち格子定数を算出することができる．このことは，図12において，2個の回折模様の中心が一致していることを証明している．図10と図12とを比較すれば，前者の図形において (333) 反射のみが異常に中心に向って変位している，換言

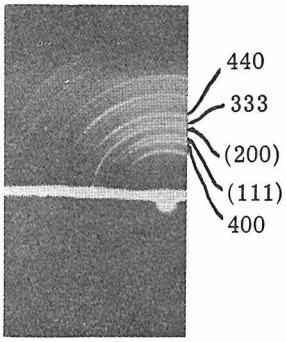


図-12. 金の標準回折模様が図11の Fe_3S_4 の回折模様に重畳されている．Au の (200) 回折に対する Fe_3S_4 の (333) 回折の位置は正常である．図10と比較し，図10における (333) 回折の異常変位に注意せよ．

すれば，(333) 回折環は円ではなく楕円となっていることが認められる．図13に，Fe_3S_4 試片が電場 $\vec{E}$ の中に存在するときの (333) 反射の変位 $\vec{\Delta X}$ が，Au からの (200) 反射を標準として図示されている．図 13 で測定された $\vec{\Delta X}$ から，ブラッグの条件にしたがって，Fe_3S_4 結晶の 3 回軸が約 0.05 Å，$\vec{E}$ に平行に伸長していることが計算される．

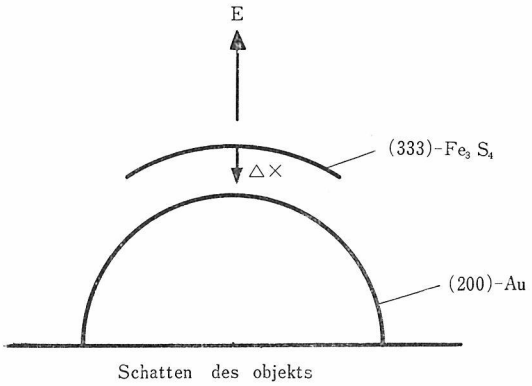


図-13. 図 10 における (333) 反射の異常変位の測定値 $\vec{\Delta X}$ の説明．$\vec{\Delta X}$ は $\vec{E}$ に平行．

図 14 は約 100℃ の Fe_3S_4 試料が電場中にあるときの回折模様と Au の標準図形との二重写しである．図 14 では試料の反射の位置は正常に近く，図 12 に近似である．試料の温度を 40℃ まで下げると再び図 14 は図 10 にもどる．すなわち，Fe_3S_4 の〔333〕軸の伸縮は温度に関して可逆的である．これらの観測結果が，3 主要軸について図 15 にまとめられている．図 15 における Fe_3S_4 の挙動は約 100℃ のキュリー点をもつピエゾあるいはピロ電気体のそれに相当している．

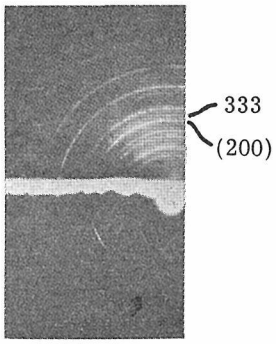


図-14. 約 100℃ の Fe_3S_4 試料の電子回折模様．各反射の位置は正常にもどり，図 12 におけるそれらと似ている．図 14 と図 10 とを比較せよ．

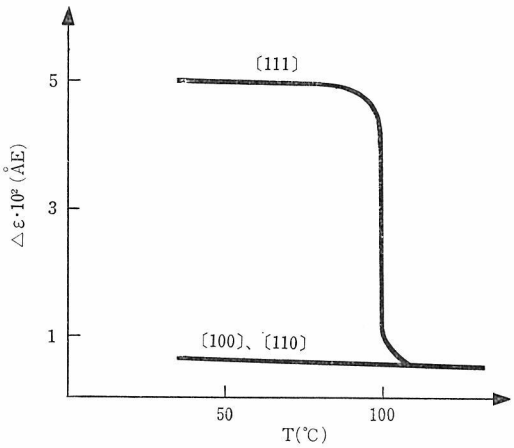


図-15. 図 10 および図 14 において実測される Fe_3S_4 結晶の三主要軸の伸長 $\Delta\varepsilon$ が温度の関数として示されている．

スピネル型空間群 Fd 3 m の Fe_3S_4 結晶はすでに対称の中心をもっているので，圧電性を示す能力を本来もたない．しかし，静電場 E の中でひずんだ Fe_3S_4 結晶は対称の中心をうしなって圧電体となる可能性をもつ．

つぎに，図 9 および図 10 における静電場の強さ $\vec{E}$ の計算の方法を説明しよう．

図 13 に示され，図 10 で実測される反射変位 $\vec{\Delta X}$ は

$$\vec{\Delta X}=\frac{Ll}{2}\cdot\frac{\vec{E}}{V} \qquad (1)$$

によって表式されうる．ここで，L はカメラ距離 (50 cm)，l は電子線の有効電場路程 (約 1 mm)，

Vは電子線の加速電圧(72 kV). 図 10 で $\Delta X=0.3$ mm が測定される. したがって, 式 (1) から

$$\vec{E}_{111}=860 \text{ Volts/cm}$$

が計算される. このような比較的弱い電場によっても, グレーギット結晶は 3 回軸方向に伸びてピロタイト状の結晶となり易い. この性質は, グレーギットを結晶生長させようとするときに, それがピロタイトに変態成長する事実と矛盾しない.

グレーギットの格子定数が, 研究者, 産地および合成法によって 9.81 から 9.91 Å のばらつきを示している. この現象もグレーギットのひずみ容易性によって説明することができる. 以下の表に, 天然に発見され, また合成に成功したグレーギットに関するデータをまとめた.

	研究者	格子定数 (Å)	試料
1960	山口, 桂井[2]	9.84	水熱合成
1964	Skinner, 他[3]	9.87	天然 (米国カリフォルニア)
1965	宇田[4]	9.90	水熱合成
1966	Radusinoviç[5]	9.87	天然 (ユーゴスラビヤ)
1966	Boehm, 他[6]	9.81	無機合成
1968	Williams[7]	9.91	天然 (米国アリゾナ)
1968	松隈[8]	9.85	天然 (秋田県)
1969	山口, 和田[8]	9.85	無機合成
1970	Flaig-Baumann, 他[9]	9.88—9.87	有機合成
1970	Berner[10]	9.87	天然 (ソ連黒海)
1972	山口, 毛利[11]	9.87	電気化学的合成

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi : J. Appl. Phys. U.S.A. 35, 1654, 2559 (1964).
2) S. Yamaguchi u.T. Katsurai : Kolloid-Z. 176, 147 (1960).
3) B.J. Skinner, R.C. Erd and F.S. Grimaldi : Amer. Mineralog. 49, 543 (1964).
4) M. Uda : Amer. Mineralog. 50. 1487 (1965).
5) D.R. Radusinoviç : Amer. Mineralog. 51, 209 (1966).
6) H.P. Boehm and E. Flaig : Angew. Chem. International Edition in English 5, 963 (1966).
7) S.A. Williams : Amer. Mineralog. 53. 2087 (1968).
8) S. Yamaguchi u. H. Wada : Neues Jahrbuch für Mineralogie Mh. Jg. 1970, H. 3, S. 138.
9) R. Flaig-Baumann, G.H. Moh u. B. Nuber : Naturwissenschaften 57, 192 (1970).
10) R.A. Berner : Nature 227, 700 (1970).
11) S. Yamaguchi and T. Moori : J. Electrochem. Soc. 119, 1062 (1972).

2.7 グレーギットの磁性

グレーギットの粉体は定性的ではあるが強い磁性を小磁石に対しても示す. 当然, 物性論的な磁気測定が行なわれねばならないが, 既述のようにグレーギットの単結晶が得られないことがこの測定を困難にしている. 以下に記述することは, グレーギットの粉体試料を用いて, それに対して電子回折による磁気解析法を応用することによってグレーギット結晶の磁気異方性, すなわち磁化容易軸の決定を行なった.

合成グレーギットの粒子 (300—500Å 大) が結晶学的な Habit も Tracht も示さないことは磁気解析の遂行にとって好都合であった. グレーギットの水懸濁液を勾配をもつ弱い磁場 (約 20 エルステッド) の中で徐々に乾燥させる (図16参照).

図 16 に示されるように, 勾配磁場は軟鉄の表面にアルミの薄板を張り, そのアルミの表面で Fe_3S_4 粒子を磁気的に方位配列させる. この場合

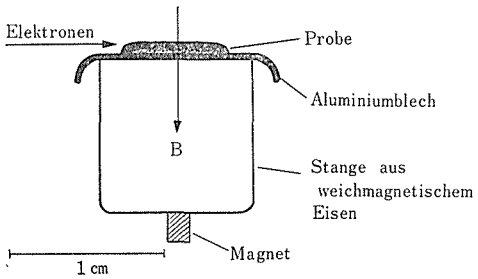


図-16. Fe_3S_4 試料 (Probe) のアルミニウム板 (Blech) の鏡面上での磁気的方位配列のための配置. 磁場 $\vec{B}$ は軟鉄棒 (Stange aus weichmagnetischem Eisen) と小磁石片とで準備されている. 勾配磁場 $\vec{B}$ は試料台に鉛直.

のアルミの表面は平滑な鏡面が用いられた．20 エルステッド以上の外部磁場の適用は避けられるべきである．作製された Fe_3S_4 層の厚さは約 1 ミクロン，面積は約 3×3 mm^2．この層が電子回折反射法によって観測された．

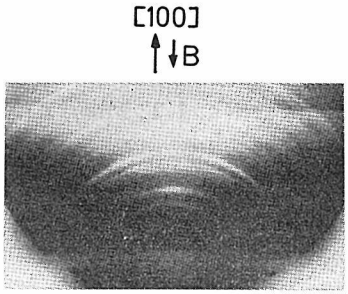


図-17．磁束密度 $\vec{B}$ 中で方位配列した Fe_3S_4 紛体からの電子回折模様．(400) 反射が $\vec{B}$ に平行に優先 (Preferred) 配向を示している．
電子線の波長：0.0385 Å．カメラ距離：50 cm．陽画 1.6 倍拡大．

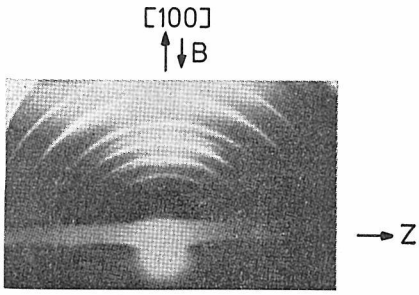


図-18．図17における $\vec{B}$ を測定するために，図17の上に磁場フリーの Au 回折模様が重畳されている．金の回折環と Fe_3S_4 のそれとの間の偏心方向 $\vec{Z}$ が，$\vec{B}$ に垂直である．

試片から観測された電子回折模様が図 17 に示されている．この回折模様において (400) 反射が繊維構造に特有な配向を示しているのが注目される．すなわち，試料の個々の Fe_3S_4 結晶粒子はその〔100〕軸を試料台の表面に垂直に配向している．

図 17 における外部磁場の方向を知るために，図 17 が標準試料金箔からの回折模様にかさね合わされた．撮影された二重写し像が図 18 に示されている．図 18 において，Fe_3S_4 回折環と Au 回折環との間の偏心の方向 $\vec{Z}$ は試料台の面に平行である．したがって，Fe_3S_4 粒子の配向方向〔100〕は磁場 $\vec{B}$ に平行である．

以上の観測結果が図 19 に説明されている．このようにして，合成グレーギットの磁化容易軸は〔100〕であることが証明された．

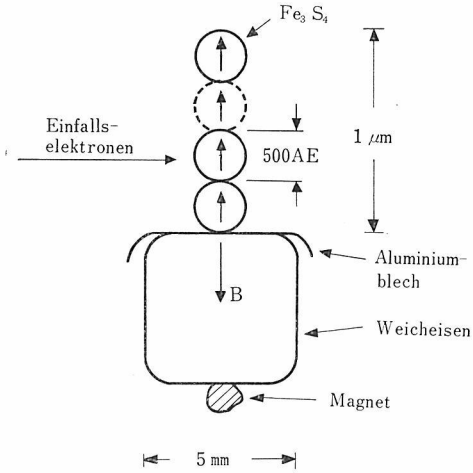


図-19．500 Å 大の球状体 Fe_3S_4 の勾配磁場 $\vec{B}$ 中での方位配列と入射電子線 (Einfallselektron) との間の配置．図 16 を参照．

ここで行なわれた電子回折による磁気解析法を定量的に取扱えば以下のようになる．図 18 で実測される磁性体試料の回折環と金箔の回折環との間の偏心 $\vec{Z}$ は，ローレンツの理論にしたがって，

$$|\vec{Z}|=\frac{eL\lambda}{h}\cdot l\cdot|\vec{B}| \qquad (1)$$

によって与えられる．ここで，e は CGS 電磁単位での電子電荷(1.6×10^{-20})，L はカメラ距離 (50 cm)，λ は電子線の波長 (0,0385Å)，h はプランク定類 (6.6×10^{-27} erg. sec)，l は電子線の有効磁場路程 (約 1 mm)，$\vec{B}$ は試料における磁束密度．

また式 (1) において

$$\vec{Z}\perp\vec{B}$$

である．図 18 で $\vec{Z}\simeq0.1$ cm が実測されるから，式 (1) にしたがって

$$B\simeq20 \text{ oersted}$$

を得る．

以上の磁気解析実験に関して若干の注意を付記しておく．

(1)．試料粒子が特定のハビット，たとえば針状を示している場合にはここで述べられた磁気解

析法は不適当である．試料内部の自発磁化を知るためには，試料粒子はハビットを取除いた球状体であることが必要である．

(2)．図17で観察される磁気的方位配列は，試料の層が厚くなり過ぎると消失する．層厚は約1ミクロンが適当である．

(3)．Fe_3S_4 粒子の磁気配向のために外部から加えられる磁場が強過ぎるときには(約20ガウス以上)，試料に固有な容易軸は観測されなくなる．すなわち，試料の飽和磁化をはるかに越えるときは，磁気異方性は認められなくなる．このことが図20に示されている．

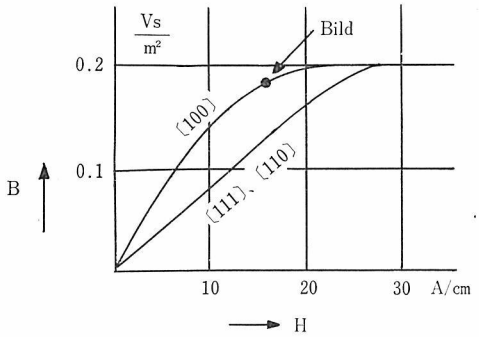


図-20．弱い外部磁場 16 A/cm でのみ Fe_3S_4 の磁気異方性は観測される．H が 30 A/cm を越えると磁化は飽和に達し，そのために異方性は観測されなくなる．
Bild は図17の測定点に相当する．
単位 A/cm ＝Oersted．Vs/m²＝10^4 Guss．

電子回折による磁気解析法については参考文献に詳論されている．[1)~3)]

マグネタイトに対して行なわれたように，勿論，グレーギットの磁気異方性の観測にも中性子回折実験がのぞまれる．そのためには，多量の純粋な試料の製造が必要である．

グレーギットの残留磁気は小さい．キュリー点は観測されない．約300℃でグレーギットが分解するからである．キュリー点が300℃以上であることは確かである．メスバウァー効果の測定結果の報告があるが，用いられた試料の純度が低いために信用のおける結論はまだ得られていない．[4)]

参　考　文　献

1) 山口成人：鉄と鋼 56, 1383 (1970).
2) S. Yamaguchi : messtechnik 77. 106(1969).
3) S. Yamaguchi, H. Wada u. H. Nozaki : messtechnik 78, 247 (1970).
4) J.A. Morice, L.V.C. Rees and D.T. Rickard : J. inorg. nuclear Chem. 13, 3797 (1969).

2.8　欠陥スピネル型グレーギット

硫化鉄のサスペンジョンを酸性にしてあたためると(約60℃)，硫化鉄の一部は硫化水素を発生しながら溶解する．このように H_2S の濃度の高い水溶中に生成する硫化鉄は，ハンド磁石に対しても磁性を示す．この磁性硫化鉄の構造，化学的性質その他を研究した．

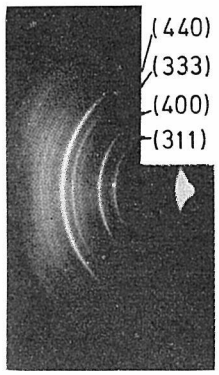
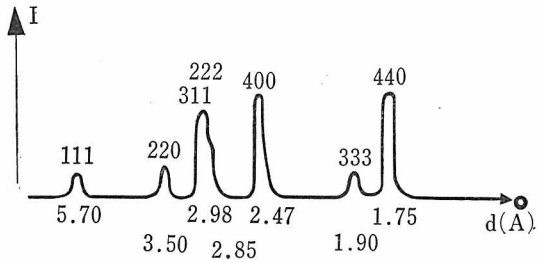


図-21．(a)：ガンマ Al_2O_3 型を示す Fe_2S_3 の電子回折模様．空間群 Fd3m-O_h^7．(333) 回折強度が正常のスピネル型 Fe_3S_4 に比較して弱い．
電子線の波長：0.0592 Å．カメラ距離：50 cm



(b)：(a)の回折模様における各反射の強度曲線

問題の試料から得られた電子回折模様が図21に示されている．この回折図形は空間群 Fd 3m のスピネル型構造に相当するが，純粋なグレーギット Fe_3S_4 の回折図形とは回折強度に関して区別される．図21はガンマ型の Al_2O_3 に相似である．

ガンマ Al_2O_3 は Fd 3m スピネル型に属するが，欠陥格子構造をもっている．

電子線の回折強度は，結晶格子を構成する原子のパラメータおよびその原子番号に依存する．Fe, S, Al および O の原子番号の間には次のような正確な比例関係が成り立っている．

$$Fe^{26} : S^{16} = Al^{13} : O^{8}$$

したがって，図 21 が欠陥スピネル型 Fe_2S_3 に相当すると考えるのは妥当である．

スピネル型をもつ異った化合物，すなわち Fe_3S_4, Co_3S_4, Al_2O_3 および Fe_2S_3 の実測された回折強度が以下に表示される．

hkl	Fe_3S_4[1)]	Co_3S_4[2)]	Fe_2S_3	Al_2O_3[2)3)]
111	1	2	2	4
220	4	4	3	2
311	10	9	8	8
222	—	—	2	5
400	8	9	10	10
422	2	3	2	—
333	7	9	4	3
440	8	10	10	10

この強度表によれば，スピネル型がふたつの部分群あるいは亜族 (Subgroup) に分類される．Fe_3S_4 および Co_3S_4 の回折強度比

$$I_{440}/I_{333} \simeq 1.1$$

であるのに対して，Al_2O_3 および Fe_2S_3 のそれは

$$I_{440}/I_{333} \simeq 3.3$$

である．前者は完全スピネル型に，後者は欠陥スピネル型にそれぞれ特有である．

合成 Fe_3S_4 と合成 Fe_2S_3 との格子定数は 9.85Å に一致し，また磁性強度もおたがいに比肩的である．

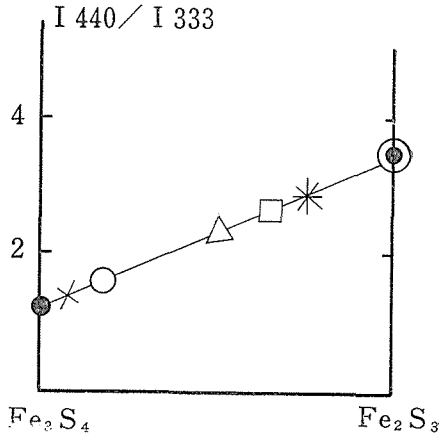
化学的性質に関して Fe_2S_3 と Fe_3S_4 とは区別されうる．空気に触れるとき Fe_2S_3 は Fe_3S_4 よりも早く酸化され $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ となる．粒子は両者とも 300 Å 大．

アルファ型 Al_2O_3 (Corundum) は化学的に安定であり，ほとんど格子空孔位置 (Gitterleerstelle) を含まない．それに対して，ガンマ型 Al_2O_3 は欠陥格子型であり，触媒，吸着剤として応用される．この現象は欠陥格子型 Fe_2S_3 の場合に相似である．

300 Å 大の合成 Fe_2S_3 は有力な還元剤として化学において応用されるであろう．Fe_2S_3 の酸化生成物が $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ であることは，合成 Fe_2S_3 の中に水素が吸蔵 (Occlude) されていることを示唆している．

固溶体 Fe_3S_4-Fe_2S_3 が，条件によって生成する．というのは異った研究者によって報告された鉄チオスピネルの回折強度が，Fe_3S_4-Fe_2S_3 系の生成によって理解されるからである．

純粋な Fe_3S_4 と Fe_2S_3 の I_{440}/I_{333} がその Fe_3S_4-Fe_2S_3 組成状態図において決定する直線上に，異った著者によって測定された I_{440}/I_{333} が目盛られてた (図 22 参照)．図 22 は Fe_3S_4-Fe_2S_3 固溶体の濃度，すなわち与えられたスピネル型硫化鉄における空孔の濃度を知るのに役立つ．



×：山口，和田(弘) ○：Flaig-Baumann; Skinner; Berner △：宇田 □：山口 ✳：Skinner ●：山口，桂井;和田(安) ◉：山口，和田(弘)

図-22. 回折強度比 I_{440}/I_{333} の Fe_3S_4-Fe_2S_3 組成依存．この組成状態図は，Fe_3S_4-Fe_2S_3 固溶体における空孔の濃度を知るのに役立つ．

コランダム型，スピネル型および欠陥スピネル型の化合物間の相関を表に示せば以下のようになる．

コランダム型	欠陥スピネル型	スピネル型
α-Fe_2O_3 (ヘマタイト)	γ-Fe_2O_3 (マグヘマイト)	Fe_3O_4 (マグネタイト)
—	Fe_2S_3	Fe_3S_4 (グレーギット)
α-Al_2O_3 (コランダム)	γ-Al_2O_3	—

以上の表からわかるように，ここで合成された欠陥スピネル型 Fe_2S_3 は，ガンマ型硫化鉄と呼ぶ

べきである．このFe_2S_3に与えられる化学式は，ガンマ型 Al_2O_3, Fe_2O_3 にしたがって

$$Fe(\square_{\frac{1}{3}}Fe_{\frac{5}{3}})S_4$$

によって表わされる．

Fe_2S_3 の合成，構造に関する論文は，山口，和田：Z. anorg. allgem. Chem.で印刷中である．

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi u. T. Katsurai : Kolloid-Z. 170, 147 (1960).
2) American Society for Testing Materials : X-Ray Diffraction Data Cards, published by the Joint Committee on the Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods, Philadelphia 1964.
3) S. Yamaguchi : J. Chem. Phys. 27, 1114 (1957).
4) S. Yamaguchi u. H. Wada : Neues Jb. Mineralog. Mh. Jg. 1970, H. 3, S. 138.
5) R. Flaig-Baumann, G. H. Moh u. B. Nuber : Naturwissenschaften 57, 192 (1970).
6) B.J. Skinner, R.C. Erd and F.S. Grimaldi : Amer.Mineralog. 49, 543 (1964).
7) R.A. Berner : J. Geology 72, 293 (1964).
8) H.Uda : Amer. Mineralog. 50, 1487 (1965).

2.9 可変電圧電子回折の応用

約 500Å 大の粒子の内部と表面状態との差異を検出するためには，30—200 kV 可変電圧電子回折法が有能である．[1] 50 kV 近傍の電子線の物質透過能 (Transmissivity) D は

$$D=kV^{\frac{1}{2}}$$

によって与えられるここでkは定数．それに対して，180 kV 以上の電子線のDは

$$D=kV^2$$

によって表わされる．したがって，電子線の物質透過能は，電子の加速電圧が約 180 kV に達するときに，急激に上昇する．このようにして，30 kV の電子ビームは試片粒子の表面近傍に関する消息を与え，200 kV のそれは内部状態をあばくことができる．粉体試料の電子回折的研究では，つねに可変電圧法が行使される必要がある (図 23 参照)．

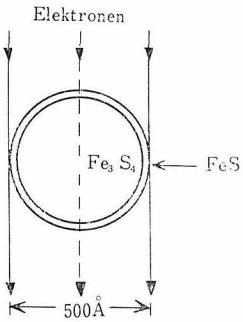


図-23. Fe_3S_4-FeS 粒子の相対的配置．硬電子線はこの複合粒子を貫通しうるが，軟電子線は粒子の表面のみを検出する．

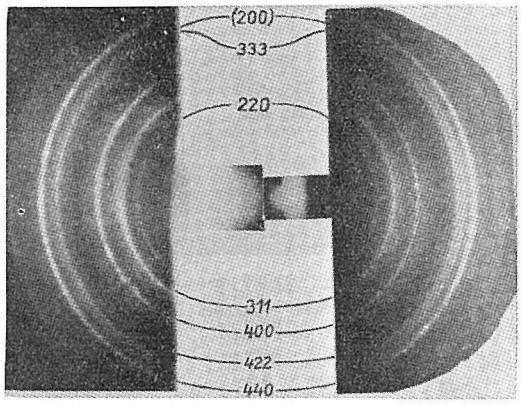


図-24. (a)：Fe_3S_4-FeS 複合粒子の硬電子回折模様．電子線の波長：0.0307 Å．カメラ距離：50 cm. 陽画 3.2 倍. (200) 反射は FeS に相当する．(b)：電子線の波長：0.0509 Å. 陽画 1.8 倍. FeS の (200) 反射が強く現われている．図 23 参照．

図 24 は，ある条件下で生成したグレーギットとマキナワイト (正方晶 FeS) との混合物から観測された可変電圧電子回折模様である．これらふたつの回折模様から，試料中の粒子の表面には主として FeS が，内部には Fe_3S_4 が存在していることが結論される．[2]

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi and T. Takeuchi : J. Colloid Sci. 12, 263 (1957).
2) S. Yamaguchi and H. Wada : J. Colloid and Interface Sci. 31, 578 (1969).

2.10 Fe_3S_4-FeS_2 固溶体の電子回折模様

硫化鉄のアルカリ性懸濁液の水熱反応によるグレーギットの合成条件 (i) 反応温度 190℃, (ii) 水温への急冷，(iii) 結晶生長の阻止が満たされな

い場合には，つねにマキナワイト (図23)，ピロタイト (図7)，パイライト等がグレーギットに混在してくる．ここでは，パイライトあるいはマーカサイト (等軸型 FeS_2) がグレーギットに混在し，ないしは両者が部分的に固溶している試料からの電子回折模様の解析を述べる.[1)]

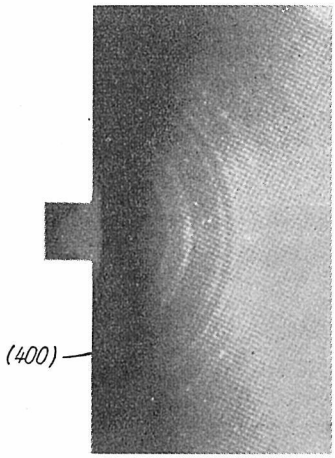


図-25. FeS_2 が Fe_3S_4 に濃度勾配をもって部分的に固溶した Fe_3S_4-FeS_2 試料の電子回折模様. Fe_3S_4 からの (400) 反射が中心に向って diffuse であって，外側へ向って sharp である．電子線の波長：0.0362 Å. カメラ距離：50 cm. 陽画 2.3 倍.

図 25 に示される回折模様が Fe_3S_4-FeS_2 の部分的固溶体に相当する．図 25 において．グレーギットからの (400) 反射のみが回折模様の中心に向って拡散していて，外側に向っては鋭く切れている．すなわち，この (400) 反射の強度プロファイルは面間隔に関して非対称的で，ガウス分布的

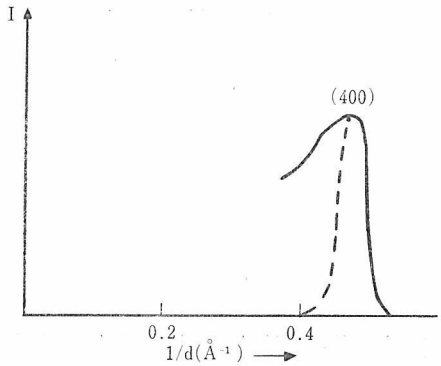


図-26. 図 25 における (400) 反射のプロファイル．破線は純粋な Fe_3S_4 に相当する．Fe_3S_4 に FeS_2 が固溶してくると強度曲線 $I(^1/_d)$ は対称的ガウス分布から非対称分布に変化する．

ではない．このことは，グレーギット結晶に対してそれよりも格子定数の大きい結晶が，(400) 面を通じて固溶しいてることを意味する (図26参照).

この非対称的な反射強度プロファイルの典型は，完全固溶の困難な固溶合金でもって観測される.[2)] 図 27 は Pt-Au (50：50 重量%) の不完全固溶合金からの電子回折模様である．図 28 で説明されるように，回折環はいずれも中心に向って拡散的で，外側に向って鋭く切れている．格子定数 3.92 Å の白金地の中に格子定数 4.08 Å の金が不完全に，換言すれば，濃度勾配をもって固溶した場合には，Pt の格子定数を標準として格子

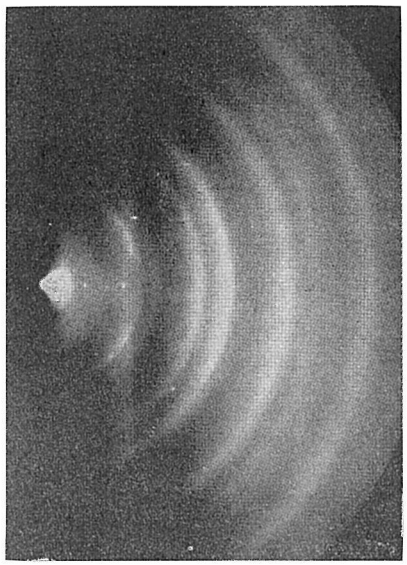


図-27. 金属間中間化合物 $PtAu_3$ を含み，濃度勾配をもつ Pt-Au 合金 (50：50 重量) の電子回折模様．反射が図 25 における (400) 反射と同様なプロファイルを示していることに注目せよ.

電子線の波長：0.0302 Å. カメラ距離：50 cm. 陽画 2.3 倍.

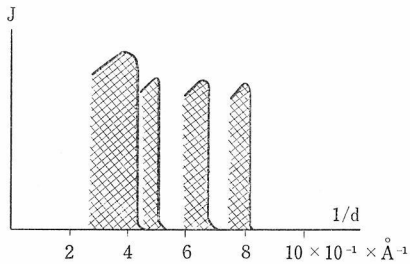


図-28. 図 27 における各反射の強度 (J) 曲線．各反射のプロファイルは対称的なガウス分布ではなくして，面間隔 d の大きい方向に diffuse で，d の小さい方向に sharp である.

は連続的な膨張を示す．図 27 に相似な電子回折模様は Fe_3O_4-NiO の不完全固溶体の場合にも観測される.[3] 図25，27 の非対称強度プロファイルは超格子構造の形成に相当する．

グレーギット (a_0=9.87 Å) およびパイライト (a_0=5.40 Å) はいずれも近似的には 10 Å の格子定数をもつSの稠密型格子である．したがって，両者は互いに固溶することができ，殊に (100) 面を通してそれが行なわれていることを図 25, 26 は示している．

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi and H. Wada : J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1519 (1971).

2) S. Yamaguchi : Z. anal. Chem. 184, 412 (1961).

3) S. Yamaguchi : Z. anorg. allgem. Chem. 324, 106 (1963).

2.11 層格子型化合物の電子回折模様

Cd I_2 (沃化カドミウム) を始めとして層格子をもつ多数の無機化合物がある．この格子型の粉体試料は図 25 および 27 に示された回折模様とは異った模様を与える．図 29 は層格子化合物カオリンから観測された．この回折模様で注目されるのは，カオリンを六方晶とみた場合に，(10, 0) 反射のみが内側に鋭く切れているが，外側には拡散している (図 30 参照)．図 29 における反射のプロファイルは，図 27 のそれと全く反対になっている.[1]

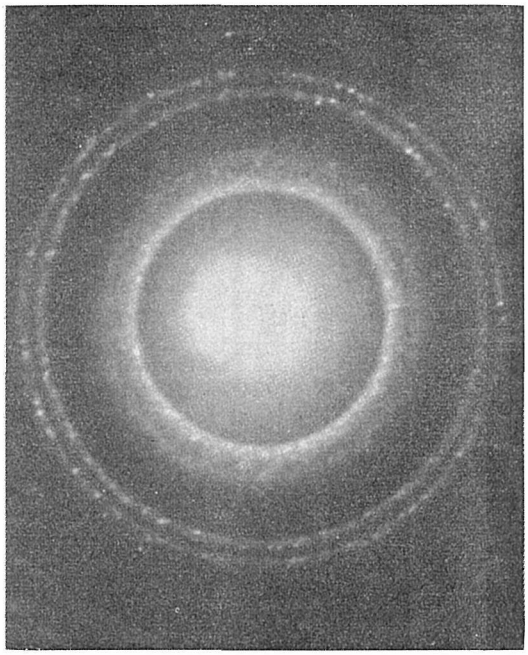


図-29. 層格子をもつカオリン粉体の電子回折模様．六方晶類似格子としてのカオリン結晶の (10. 0) 回折が中心に向って sharp であって，外側に向って diffuse である．反射のプロファイルの形は図 25 および 27 におけるそれと逆になっている．

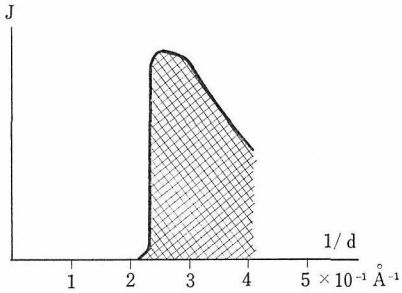


図-30. 図 29 における (10. 0) 近傍における反射強度のプロファイル．面間隔 d の値は 4.2—4.3 Å の位置の強度が図示されている．図26および図28と比較せよ．

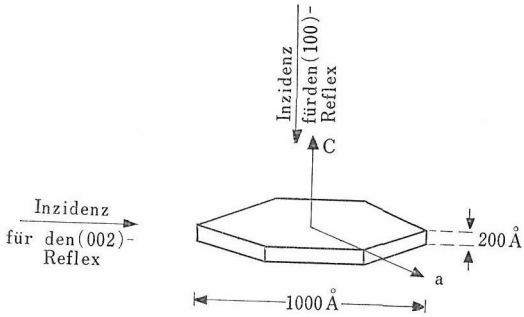


図-31(a). 六方晶薄板結晶が電子回折によって観測される場合の入射線の方向と結晶軸との相関．結晶は c 軸方向に薄く (200 Å)，a 軸方向に厚い (1000 Å)．したがって，(100) 反射は sharp であるが，(002) 反射は diffuse である．

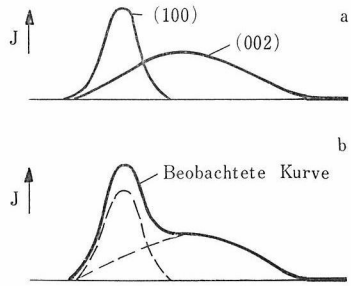


図-31(b). 図(a)のような形状の結晶体から観測される回折強度は a のようになる．a における (100) 反射と (002) 反射との重畳は b のようになる．b の破線は a の実線に相当する．b における実線が，図 30 における強度曲線である．

この現象の解明は以下のようにして行なわれる.[2] 層格子型の粉体結晶は一般に板状結晶から成っている. 層に鉛直な方向の化学結合が, ファンデワール結合, 水素結合のように弱いことにもとずく. たとえば, 六方晶 CdI_2 型結晶ではc軸の生長が弱い (図31参照). それに対して, a軸方向では結晶は厚い (厚さ：約1000Å). c軸方向では結晶の厚さは約 200Å. 図 31 から理解されるように, (00, 2) 反射は拡散的 (diffuse) となり, それに反して (10, 0) 反射は充分に鋭く現われる. また, c 軸方向では網平面間の積層不整 (Stacking Fault) がともなわれるので, (00, 2) 反射は益々拡散的となる.[3]

層格子型結晶の (10, 0) 面間隔と (00, 2) 面間隔は接近していて, また前者が後者より大きい. したがって, 図32の (a) に示される (10, 0) 強度と (00, 2) 強度の和は (b) のようになる. (b) が層格子型の粉体結晶からの電子線反射のプロファイルに特有である. もし実験で (b) の回折プロファイルが観測されたならば, ただちに問題の試料が水酸化物のような層格子化合物であることを逆推論することができる.[4] 鉄の硫化物の合成試料からは図31 (b) に相当する回折強度プロファイルは観測されなかった.

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi : Z. anal. Chem. 184, 412 (1961).
2) S. Yamaguchi : Z. anal. Chem. 261, 30 (1972).
3) H. Jagodzinski : Acta. Crystallogr. 2, 201 (1949).
4) S. Yamaguchi : Werkstoff u. Korrosion 23, 186 (1972).

2.12 電子回折による磁性体解析の表式について

2.7のグレーギットの磁気解析に用いられる表式

$$|\vec{Z}|=\frac{eL\lambda}{\mathrm{h}}\cdot l\cdot|\vec{B}| \qquad (1)$$

の物理学的意義, 適用限界をこの機会に論及したい. 上式が磁性無機材質一般の磁気解析に応用されうることからも以下の解説は有意義である.

電子ビームがローレンツ効果にしたがい磁場 $\vec{B}$ によって曲げられるためには, 電子線に作用する磁場のサイズ l が, 波動としての電子ビームの波束 (Wave Packet) d よりも大きいことが必要である. すなわち,

$$l>d. \qquad (2)$$

しかし, 電子波の波束 d は時間 t の経過につれて広がる (Spread) 性質をもっている. このことは次式によって表現される.[1)2)]

$$d^2(t)=d^2(0)+\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{t}{m}+\left(\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{1}{d(0)}\cdot\frac{t}{m}\right)^2 \qquad (3)$$

ここで, $d(t)$ は時刻 t での波束のサイズ, $d(0)$ は時刻ゼロでの波束のサイズ, m は電子質量. 式 (3) の第三項からわかるように, 小さい波束ほど短時間に拡大する.

de Broglie の電子波に対する関係式 (v は電子の速度)

$$mv=\frac{h}{2\pi\lambda}$$

および

$$l=vt$$

を用いて式 (3) を書き変えると

$$d^2(t)=d^2(0)+l\lambda+\left(\frac{l\lambda}{d(0)}\right)^2 \qquad (4)$$

を得る.

電子波が結晶格子によって回折された瞬間は, 波束のサイズ $d(0)$ は結晶の面間隔に近似する. すなわち

$$d(0)=1\text{Å}.$$

高速電子回折の場合は

$$\lambda=0.03\text{Å}.$$

また, この場合の電子線の結晶透過距離は

$$l\fallingdotseq 500\text{Å}.$$

したがって式 (4) から

$$d(t)<l$$

が, すなわち不等式 (2) が成りたつ.

それに対して, 低速電子回折の場合には不等式 (2) が成りたたない. この場合には

$$\lambda=1\text{Å},$$

l としては数Åが考えられるが, l の値に関せず常に

$$d(t)>l.$$

したがって，この場合の低エネルギー電子ビームはサイズ $l=500$Å の磁場に感じない．強磁性体ニッケルでもって Davisson-Germer の低速電子回折は，事実，磁場の影響をうけていない．以上の考察から，式（1）が磁気解析に適用されるのは高速電子線回折に限られることが結論される．$d(t)$ は時間 t とともに広がるから，ミクロ磁場の検出は結晶回折直後の電子ビームによってのみ可能である.[3] ここでは結晶格子は電子波の波束を縮める役をしている．

式（1）における l，すなわち電子線の有効磁場路程が検討される必要がある．残留磁気を示さない鉄の単結晶，パマロイ単結晶を試片として式(1)を用いて電子回折による磁気解析が行なわれた．これらの試片の自発磁化（Fe では $B_{100}=21000$ガウス）が既知であり，式（1）における L, Z および λ の実測値から l を計算すると，つねに約3000Å となる.[4] しかし，この場合の電子線の鉄に対する透過の厚さは高々 1000Å である．この矛盾は試片における漏洩磁場の存在によって除かれそうであるが，試片は残留磁気をもっていない．

式(1)に l を実測できる電子線の透過厚さ l_0 で置換すると，式(1)は

$$\vec{Z}=n\cdot\frac{eL\lambda}{h}\cdot l_0\cdot\vec{B} \qquad (5)$$

となる.[5] ここで，経験的に定数 $n\simeq3$.

式（5）の理論的解釈の一方法を試みる．その波長が硬い電子線（$\lambda=0.0287$Å）[4] を用いるときは，その結晶回折の結果得られる波束のオーダーもこの波長に近似する．また，この波長はコンプトン波長 0.0242Å に接近している．したがって，ハイゼンベルクの不確定性原理にしたがって電子線はその速度が $\pm c$（光速度）であり，その直径が波長であるようなスパイラル運動を行なって，群速度で進行している.[6] このスパイラル運動は図 32 のように示すことができる.[7] したがって，図 32 の電子線は円電流に相当し，磁場 $\vec{B}$ からうけるローレンツカは直線電流の場合の π 倍となり，式（5）の n が説明される．ここでは，相対論的なスピンをもつ Dirac 電子を想定している．

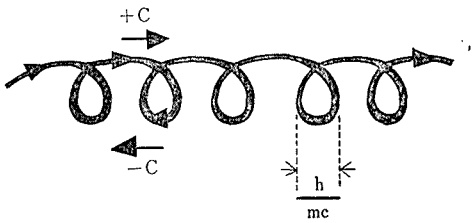


図-32．電子線の波束のサイズがコンプトン波長 h/mc に近ずくとき電子は Zitterbewegung をおこし，その速度は＋Cと－C との間でゆらぎながら群速度でもって進行する．この電子のスパイラル運動が式(5)における定数 n の原因となる．

参　考　文　献

1）S. Tomonaga : "Quantum Mechanics," 1966, p. 462, North-Holland Publish.

2）P. A. M. Dirac : "Principles of Quantum Mechanics," 1963, p. 121. Oxford University Press.

3）S. Yamaguchi : Experimentelle Technik der Physik, 17, 164 (1969).

4）S. Yamaguchi : messtechnik, 77, 106 (1969).

5）S. Yamaguchi : Kristall u. Technik, 8, 611 (1973).

6）P. A. M. Dirac : "Principles of Quantum Mechanics," 1963, p. 261, Oxford University Press.

7）菊池正士：「量子力学」昭 11，121頁，岩波書店．

2.13 グレーギットに関して残された問題

2.2 のグレーギットの合成法，2.8 の欠陥スピネル型グレーギットの節で述べられたように，スピネル型グレーギットはつねにプロトンの濃度の高い条件で生成する．何故水素イオン濃度の高い溶媒中で鉄のチオスピネルが現われるかが解決されるべき問題のひとつである．

化学の長い経験によれば，硫化鉄の中の Fe はつねに 2 価である．それにもかかわらず，グレーギットに対する化学式 Fe_3S_4, Fe_2S_3 はこの中の Fe がすくなくとも部分的に 3 価であることを意味する．もしグレーギットがプロトンを吸収していれば，たとえば $Fe_2^{++}H_2^{+}S_3^{--}$ の化学式が実現すれば，Fe は 2 価である．結晶中のプロトンの存在をX線電子線回折によって証明することは困難である．本研究では．合成グレーギットがプロトンを含むことを間接的に示すことを試みた．

とくに還元性の強い合成 Fe_2S_3 が空気中で酸化されると赤色の $Fe_2^{III}(SO_4)_3H_2O$ となる．この現象は化学方程式

$$(FeH)_2S_3+13O\rightarrow Fe_2(SO_4)_3H_2O$$

によって示されうる．定性的にすぎないが．合成 Fe_2S_3 がHを含むことを証明している．

欠陥スピネル型 Fe_2S_3 が合成されるときは，溶媒は酸性であり，したがって，溶媒は硫化水素ガスによって飽和されている．$(FeH)_2S_3$ の生成が，方程式

$$FeS+2H^{+}\rightarrow Fe^{++}+H_2S$$
$$H_2S+2FeS\rightarrow(FeH)_2S_3$$

によって示されうる．

水熱合成 Fe_2S_3 中の水素の存在は，パラジウム金属中の水素の吸蔵と同様の現象として量子力学的に表式することができる．

遷移元素としてのパラジウムは，電子をなお吸収しうる空の d-バンドをもっている．この d-バンドの状態 ϕ は，以下のように，3個の量子状態のかさね合わせ (Superposition) によって与えられる.[1)]

$$\phi=c_1\phi_1(d^8)+c_2\phi_2(d^9)+c_3\phi_3(d^{10}).$$

ここで，$\phi_1(d^8)$ は8個の電子を占有する d-バンドの量子状態を．c_1 はこの状態の量子力学的重率を示す．$\phi_2(d^9)$，$\phi_3(d^{10})$，c_2，および c_3 も同様に解釈される．この場合，規格化にしたがって

$$c_1^2+c_2^2+c_3^2=1.$$

パラジウムが水素を最高に吸蔵した状態に対して，実験的に化学式 Pd_5H_3 すなわち $PdH_{0.6}$ が知られている．このとき Pd 中のHはプロトンとして浸入型に (interstitial) 介在している．したがって

$$2|c_1|^2+|c_2|^2=0.6.$$

したがって，$|c_1|^2\simeq0.3.$

ただし $2|c_1|^2\gg|c_2|^2$ が仮定されている．

同様な考察が $(FeH)_2S_3$ に対して行なわれた．

$$\phi=a_1\phi_1(d^5)+a_2\phi_2(d^6)+a_3\phi_3(d^7)+a_4\phi_4(d^8).$$

また，$|a_1|^2+|a_2|^2+|a_3|^2+|a_4|^2=1.$

ここで，ϕ_1，$\phi_2\cdots$ は遷移元素 Fe の量子状態を示す．いま化学式 $(FeH)_2S_3$ が認められているから．

$$5|a_1|^2+4|a_2|^2+3|a_3|^2+2|a_4|^2=1.$$

したがって

$$|a_1|^2=0.2$$

ただし，量子状態 $\phi_1(d^5)$ が他の量子状態よりも優勢に電子を吸収する，すなわち $5|a_1|^2$ が上式の左辺中の他の項よりも圧倒的に大きいと仮定している．したがって

$$|a_1|\simeq|c_1|.$$

このようにして，水素の吸蔵に関して Fe_2S_3 は Pd と同様に挙動することが説明される．いったん Pd に吸蔵されたHが再び放出されるとき，その水素は発生機状態 (Nascent state) にあって活性である．$(FeH)_2S_3$ の強い還元性も同様に説明される．

さらに $(FeH)_2S_3$ の生成と特性とに相似なそれらを示す物質に TiH_2 がある．金属チタンを濃塩酸 (12N) に溶解するとき，残渣として水素化チタン TiH_2 が生成する.[2)] 遷移金属チタンの水素化物は還元剤として応用される．このようにして，$PdH_{0.6}$，$(FeH)_2S_3$ および TiH_2 は近縁水素化物とみなすことができる．しかし，合成 Fe_2S_3 中に水素が存在することに対する直接的証明はなされていない．

合成グレーギットの電気伝導性について触れたい．合成グレーギットの電導性はよい．事実，グレーギットを電子回折反射法で観測する際に電子の荷電現象をまったく認めない．(2.6 の実験を

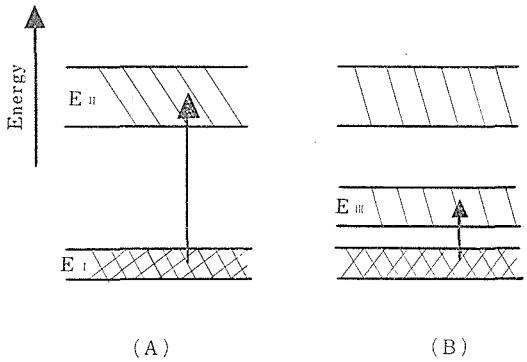


図-33. Fe_2S_3 の電導性の説明のためのエネルギー帯の配置．
(A)：純粋な Fe_2S_3 のバンド配置．
(B)：水素を吸蔵した Fe_2S_3 のバンド配置．
E_I ：電子で完全に占有されたバンド．
E_{II} ：電子で占有されない高エネルギーバンド．
E_{III}：プロトンの吸蔵によって生じた不純物エネルギー準位．(A)の場合よりも(B)の場合に伝導電子は作られ易い．もし，E_I と E_{III} とが部分的に重畳すれば，(B)の状態は金属電導体となる．

参照). 半導体試片でもすでに弱い荷電現象が観察される. 金属の水素化物で, たとえばチタンの水素化物でその電導性が純金属のそれよりも大きいことがある. 合成グレーギットの電導性を図33のバンド構造によって理解することができる. プロトンの存在のために生ずる不純物準位(Impurity Level)が純粋な Fe_2S_3 バンド系の中に挿入され, その結果 Fe_2S_3 の電導性が上昇する. とくにプロトンはアクセプター準位となり, それが価電子帯にかさなるときは, Fe_2S_3 は金属電導を示す.

以上のように, 合成グレーギットはプロトンを吸蔵している可能性がある. したがって, 今後なおこの吸蔵水素の存在を実験的に証明すると同時に, 合成グレーギットの還元剤としての応用を見出すべきであろう.

参 考 文 献

1) N.F. Mott and H. Jones : "The Theory of the Properties of Metals and Alloys" Oxford Clarendon Press, 1936, p. 190.

2) S. Yamaguchi u. R. Otsuka : Z. anorg. allgem. Chem. 291, 131 (1957).

2.14 30—200kV可変電圧電子回折装置

本研究において応用された可変電圧電子回折装置の特徴的な部分をこの機会に報告する.

装置全体のスキームが図34に示されている. まず, 20 kc, 5—50 kV の高周波電流を図35に見られる発振器によって準備し, それを四段コッククロフトーウォルトン型昇圧器に導入する. 四段コッククロフト型昇圧器は4個のケネトロンと4個のコンデンサーとから成る(図36参照).

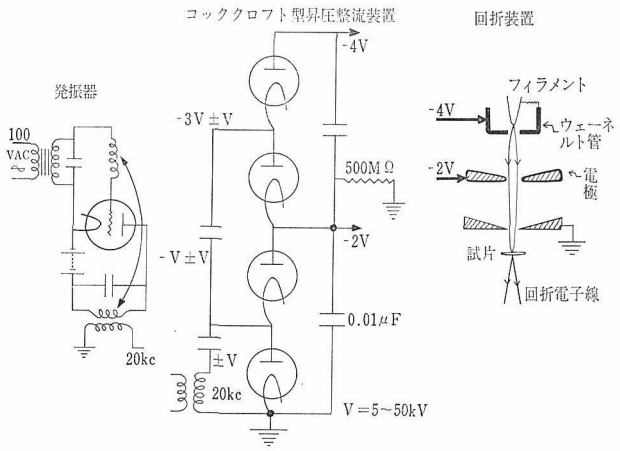


図-34. 30—200kV 電子回折のための発振器—昇圧整流器—回折装置のスキーム. 20 kc 振動電流をテスラ型自己誘導法によって昇圧する部分は図35を参照.

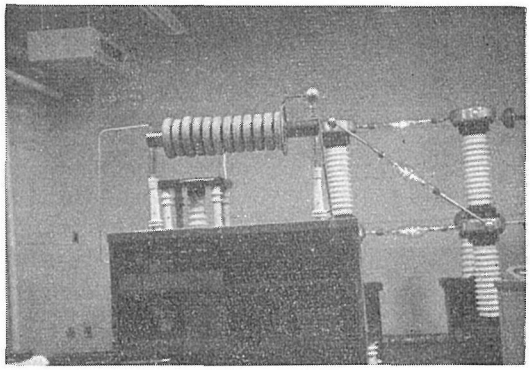


図-35. 20kc, 5—50kV, 4A の高周波電流発生装置. 発振用真空管はペントード.

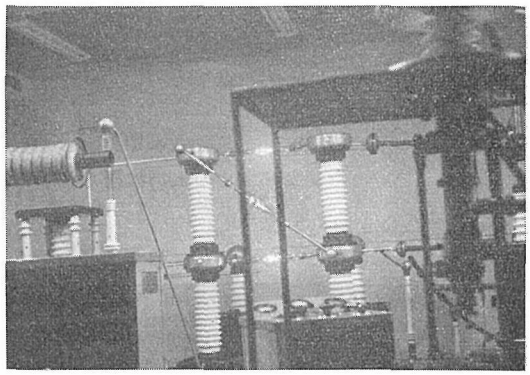


図-36. コッククロフトーウオルトン型昇圧整流装置. ケネトロン4個の中の3個が見える.

コンデンサーの容量は 0.01 μF. 比較的高い周波数 20 kc の電流を用いているので, コンデンサーの容量は比較的小さくてすんでいる. このことは電子加速電圧の短時間における変化を可能にする.

図36で使用されているケネトロンはいずれも細いフィラメント(加熱電流4A)を用いている. それに対して, 市販のケネトロンの加熱電流は7Aである. 装置全体の変圧器の重量を少なくするために, これらのケネトロンは特別に設計された. コッククロフト昇圧器への高周波電源の接続部が図37に示されている. ここではアースとコンデンサーの極板との

間の電気容量も考慮にいれている．

電子回折装置は図38に示されるように，この装置の中で電子線はカスケード型2段に加速されている．2段加速であるために，装置内の真空度は約100 kVに耐える10^{-5} mmHg程度でよい．

電子線の集束はフィラメントに接近して配置されたウェーネルト管によって行なわれる．ウェーネルト管に高圧電源の200 kVのターミナルが直接に接続され，ウェーネルト管とフィラメントとの間の抵抗値は数メグオームに保つ．この抵抗は自己バイアス (Self-Bias) の役を果す．したがって，フィラメントの加熱電流を加減することによって電子線を集束することができる．

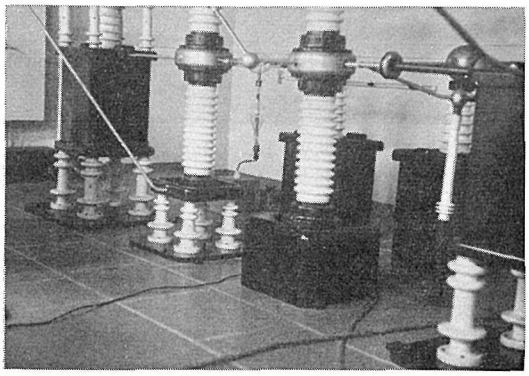


図-37．コッククロフト昇圧器えの高周波電流 20 kc, 4 Aの導入部．向って右側のコンデンサーは接地されている（図34参照）．

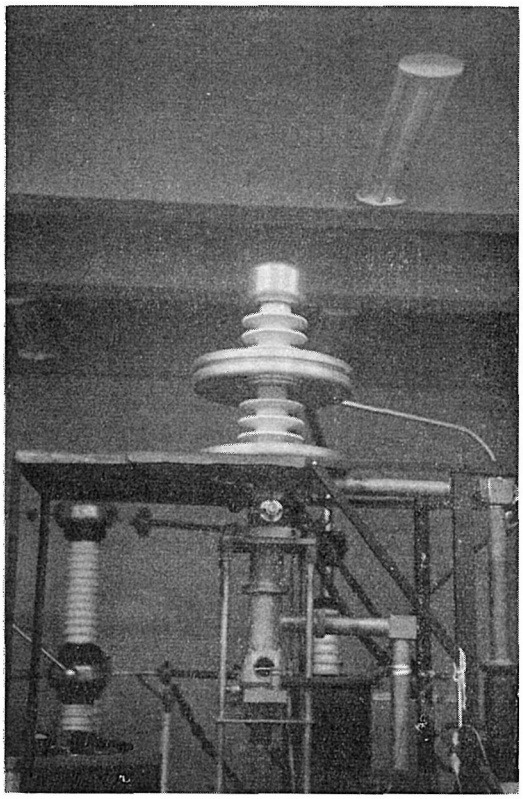


図-38．電子回折装置．カスケード型2段加速．カメラ距離は50 cm．

回折装置における100 kVの極板は，コッククロフト昇圧器の中間点に接続されているが，この接続点は同時に約500メグオームの高抵抗を通してアースされている．この高抵抗分岐法は電子線の集束に役立つばかりでなく，短時間における30—200 kV可変電圧電子回折を可能にしている．[1)]

この方法による可変電圧電子回折法における電圧の連続変化の範囲は最大30—300 kVである．最高電圧が500 kVを越えると，電子線を30 kVの場合にはもはや試料の同一の個所に電圧を下げただけでは集束し難い．

回折装置の中では磁界レンズを全く使用しない．2.7および2.12で説明されたような磁気解析では，電子レンズの磁場が試料の磁場に作用するために観測された回折模様の解析が困難となるからである．

参　考　文　献

1）山口成人：「電子回折法」工業物理学講座，日刊工業新聞社，昭和31年，5頁．

2.15　まとめ

（1）．スピネル型磁性硫化鉄Fe_3S_4（鉱物名グレーギット）の湿式合成の必要条件は，溶媒中の水素イオンの濃度を高く保つことである．硫化鉄のアルカリ性水懸濁液を190℃に加熱することによってその中のH^+の濃度を最高に約pH 5にする．また，老化熟成された硫化鉄のコロイド液を酸性にすることによってもスピネル型硫化鉄が生成する．鉄板を電気化学的に硫化腐食し，腐食生成物を酸性溶液に接触させることによってグレーギットを作ることができる．

グレーギット合成のための充分条件は，合成された200—500 Å大のグレーギット粒子の結晶生長を抑圧することである．190℃の高温水熱合成法において190℃から室温へ急冷されたのは，

合成されたグレーギットの結晶成長を阻止するためである．結晶成長と同時にグレーギットはピロタイトに変態してしまう．

水を全く用いない有機化学的グレーギット合成の特徴は，2価のFeの有機化合物から出発して反応の途中で酸化の過程がなくグレーギットを合成していることである．このことはグレーギット中の鉄が2価であることの有機化学的証明である．

(2). 関門海底トンネルの中にグレーギットが鉄鋼の腐食生成物として発見された．グレーギットの生成は，周囲の溶媒が酸性であること，したがって有毒ガス硫化水素の発生を意味する．トンネル内のグレーギットの検出はトンネル内の災害防止のための危険信号として応用される．この場合のグレーギットの生成は，ソ連黒海におけると同様に，硫酸還元菌による硫酸鉄の還元によると考えられる．

(3). 200—500 Å 大のグレーギットを水熱的に結晶生長させると，1 μm ないしそれ以上のピロタイトに成長変態する．この場合グレーギットはピロタイトの結晶生長の種(Seed)となっている．定比化合物グレーギット Fe_3S_4 は結晶生長とともに典型的不定比化合物ピロタイト $FeS_{1+x}(x<0.1)$ に変態移行する．土質，鉄鋼の腐食生成物中にピロタイトが検出される場合には，そのオリジンとしてグレーギットが考慮される．

(4). 200—500 Å 大の水熱合成グレーギットは，空気に触れて容易に酸化される．グレーギットを保存するためには，その基本粒子をポリエチレン膜で被覆するマイクロカプセル法が応用された．

(5). グレーギット結晶が機械的に容易にひずむことを試料を静電場 (860 V/cm) 中に浸漬することによって実証した．この場合，スピネル型グレーギットは三回軸方向に約 0.05 Å 伸長し，その結果，対称の中心をもたないピロタイト様の結晶となった．このひずんだ結晶は約100℃のキュリー点をもつピロあるいはピエゾ電気体の挙動を示した．グレーギットのピロタイト型へのひずみ易さは，(3).のグレーギットのピロタイトへの変態生長の結果と矛盾しない．また，グレーギットの格子定数の 9.81—9.91 Å にいたる実測値のばらつきもグレーギットのひずみ易さによって理解される．

(6). 磁性体グレーギットの磁化容易軸の方向が〔100〕であることを電子回折による磁気解析法によってデモンストレートした．グレーギット粒子が晶癖を示さない球状体であることが粒子を一定方向の弱い磁場（約20エルステッド）内でその容易軸に平行に配列することを可能にした．スピネル型マグネタイト Fe_3O_4 の容易軸は三回軸であることから，グレーギットの磁性はフェリ磁性から区別されることを示唆した．

(7). 欠陥スピネル型 Fe_2S_3 が合成された．酸性で，すなわち硫化水素ガスで飽和された溶液から沈澱してくる硫化鉄はガンマ型 Al_2O_3 と同一の反射強度を与える．このとき Al と O の原子番号の比が Fe と S のそれに等しいことが硫化鉄 Fe_2S_3 の同定の決め手となった．合成 Fe_2S_3 はグレーギットよりも強い還元性を示した．合成条件によっては Fe_2S_3-Fe_3S_4 の固溶体が生成する．Fe_2S_3 の格子定数は 9.87 Å，また磁気特性もグレーギット Fe_3S_4 と同一であった．

(8). グレーギットの純粋合成を目的としても，条件のコントロールの不足のために異種の硫化鉄が混在してくる．たとえば，マキナワイト（正方晶硫化鉄）がグレーギットに混在してくるとき，300 Å 大のグレーギット粒子を前者が被覆している．この状態が可変電圧電子回折法によって検出された．

(9). グレーギットの合成において，等軸型グレーギットに等軸型パイライトが濃度勾配をもって部分的に固溶してくることがある．この固溶体からの電子回折反射の強度プロファイルの特徴を Pt-Au 固溶体からのそれを参考データとして解析した．グレーギットの (100) 面を通してパイライトが固溶し始めることが観察された．

(10). 層格子構造をもつ粉体結晶の与える電子回折反射のプロファイルは(9). の場合とは区別される．この反射強度プロファイルの解析を示した．本研究で合成された硫化鉄からは層格子に相当する強度プロファイルを現わす電子回折模様は観測されなかった．

(11). グレーギットの磁気解析を行なった電子回折法の適用限界について定量的な考察がなされ

た．この方法によって磁気解析を行なうためには比較的硬い電子線が，できるだけコンプトン波長0.0242 Å に近い波長のそれが用いられるべきである．

(12). プロトンの濃度の高い溶媒中で合成された欠陥構造型グレーギット Fe_2S_3 は，その空孔に H^+ を含有している可能性がある．この場合のプロトンはパラジウムに吸蔵されたそれと同様に発生機の水素となり強い還元性を示す．合成 Fe_2S_3 の金属電導性はプロトンの与える不純物準位の存在に基因することが考察された．

(13). 本研究で用いられた 30—200 kV 可変電圧電子回折装置における電源部と回折カメラの特徴が説明された．

2.16 発表論文

グレーギットの合成，構造および特性に関して昭和43年から現在昭和48年3月末までに公刊された論文を以下に掲げる．

1) S. Yamaguchi und H. Wada : Darstellung von kristallinem Eisen-Thiospinell
Kristall u. Technik, 3, K 99 (1968).

2) S. Yamaguchi und H. Wada : Zum hydrothermal synthetisierten Eisen-Thiospinell
Naturwissenschaften, 56, 138 (1969).

3) S. Yamaguchi : Elektronenbeugung zur direkten Beobachtung der spontanen Magnetisierung in Ferromagnetika
messtechnik, 78, 106 (1969).

4) S. Yamaguchi and H. Wada : Surface Transformation of a Colloidal Particle as Revealed by Electron Duffraction
J. Colloid and Interface Sci., 31, 578 (1969).

5) S. Yamaguchi und H. Wada : Technik zur Magnetoanalyse von Pulvern durch Elektronenbeugung
Experimentelle Technik der Physik, 17, 527 (1969).

6) С. Ямагучи : К Гидротермальному Синтезу Тиошпинели Железа
Кристаллография, 14, 752 (1969).

7) S. Yamaguchi, H. Wada und T. Noguchi : Polyäthylen als Schutzmaterial für pyrophores Eisensulfid
Kolloid-Zeitschrift & Z. für Polymere, 232, 813 (1969).

8) S. Yamaguchi, H. Wada und H. Nozaki : Elektronenbeugung zur Messung von Leitfähigkeiten
messtechnik, 79, 83 (1970).

9) S. Yamaguchi und H. Wada : Zur Synthese von Greigit
N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1970, H. 3, S. 138.

10) S. Yamaguchi and H. Wada : Magnetic Anisotropy of Fe_3S_4 as Revealed by Electron Diffraction
J. Appl. Phys., 41, 1873 (1970).

11) S. Yamaguchi, M. Uda et H. Wada : La microanalyse de Fe_3S_4 synthétique et naturel au moyen de la diffraction électronique
Chimie Analytique, 52, 864 (1970).

12) S. Yamaguchi, H. Wada und H. Nozaki : Bestimmung der Magnetisierungsachse an Pulverproben durch Elektronenreflexion
messtechnik, 79, 247 (1970).

13) S. Yamaguchi und H. Wada : Oberflächenumwandlung des kubischen Fe_3S_4 in tetragonales FeS
Kolloid-Zeitschrift & Z. für Polymere, 236, 176 (1970).

14) S. Yamaguchi und H. Wada : Bildung von Fe_3S_4-FeS_2 durch hydrothermale Reaktion
Z. anorg. allg. Chem., 377, 339 (1970).

15) 山口成人
電子回折の磁気解析への応用
鉄と鋼, 56, 1383 (1970).

16) S. Yamaguchi, H. Wada und H. Nozaki : Untersuchung der Leitfähigkeit von Fe_3S_4-Filmen durch Elektronenreflexion
Optik, 32, 338 (1971).

17) S. Yamaguchi, H. Wada andH. Nozaki : Anisotropy of the cubic Fe_3S_4 induced in

an electrostatic field
J. Phys. C : Solid State Physics, 4, L 172 (1971).
18) S. Yamaguchi and H. Wada : Synthesis of Thio-spinel of Iron Fe_3S_4
J. inorg. nucl. Chem., 33, 1519 (1971).
19) S. Yamaguchi und H. Wada : Gitterabmessung von Eisen-Thiospinell, Fe_3S_4
Z. anorg. allg. Chem., 383, 109 (1971).
20) S. Yamaguchi und H. Wada : Elektronenbeugungs-Meßtechnik zur Ermittlung der Pyro- bzw. Piezoelektrizität von Kristallen
messtechnik, 80, 135 (1971).
21) S. Yamaguchi und H. Wada : Bemerkungen zum hydrothermalen Kristallwachstum von Eisensulfiden
J. Crystal Growth, 10, 113 (1971).
22) S. Yamaguchi und H. Wada : Umwandlung des Fe_3S_4 von Fd 3m nach Pa3, P4 /nmm bzw. $P6_3$/mmc beim hydrothermalen Prozeß
Kristall u. Technik, 6, 353 (1971).
23) S. Yamaguchi et T. Moori : Analyse du produit de la sulfuration de l'acier au moyen de la diffraction électronique
Chimie Analytique, 53, 592 (1971).
24) S. Yamaguchi. H. Wada und H. Nozaki : Experimentelle Technik zur Ermittlung der elektrischen Polarisationsachse von Eisensulfid durch Elektronenbeugung
Experimentelle Technik der Physik, 19, 333 (1971).
25) S. Yamaguchi et H. Wada : Remarques sur une greigite préparée par processus hydrothermal
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 94, 549 (1971).
26) 山口成人，和田弘昭
スピネル型 Fe_3S_4 の水熱合成に関する注意
窯業協会誌，79, 37 (1971).
27) S. Yamaguchi und T. Moori : Elektrochmische Darstellung des kubischen Fe_3S_4
Z. anorg. allg. Chem., 387, 134 (1972).
28) S. Yamaguchi and T. Moori : Greigite as a Corrosion Product of Steel
Br. Corros. J. 7, January(1972).
29) S. Yamaguchi und H. Wada : Zur elektrischen Anisotropie des Eisensulfids
Z. phys. Chemie, Leipzig, 250, 149 (1972).
30) S. Yamaguchi : Notiz zur Elektronenbeugungsanalyse einer Substanz mit Schichtengitterstruktur
Z. Anal. Chem., 261, 30 (1972).
31) С. Ямагучи : Электрохимический Синтез Шпинелевого Сульфида Железа
Электрохимия, 8, 156 (1972).
32) S. Yamaguchi and T. Moori : Electrochemical Synthesis of Ferromagnetic Fe_3S_4
J. Electrochem. Soc., 119, 1062 (1972).
33) S. Yamaguchi and H. Wada : Greigite as Seed for Grystal Growth of Pyrrhotite
J. Crystal Growth, 15, 153 (1972).
34) S. Yamaguchi and H. Wada : Aging of Colloidal Iron Sulfide
J. Colloid and Interface Sci., 40, 477(1972).
35) S. Yamaguchi und H. Wada : Zum Polymorphismus zwischen Greigit und Smythit (Fe_3S_4)
Z. anorg. allg. Chem., 392, 191 (1972).
36) S. Yamaguchi und H. Wada : Zur anisotropen Dilatation von Fe_3S_4-Kristallen im elektrostatischen Feld
Kristall u. Technik, 7, 835 (1972).
37) S. Yamaguchi and H. Wada : On the Seed for Formation of Pyrrhotite
N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1972, H. 9, S.430.
38) S. Yamaguchi and H. Wada : Electric field induced anisotropy of iron thiospinel
J. Appl. Phys., 43, 4794 (1972).
39) 山口成人
磁性硫化鉄
日本物理学会誌，28, 42 (1973).
40) S. Yamaguchi and H. Wada : Note on crystal growth of stoichiometric Fe_3S_4
J. Appl. Phys., 44, 518 (1973).

3. 真空蒸着法によるグレーギットの合成とその岩塩上での方位配列

3.1 真空蒸着法によるグレーギットの合成

光学的に不透明で，同定に熟練を要する遷移金属硫化物の研究は，粉末X線回折計が普及して，試料の取扱いが容易になった1955年頃を一つの頂点として急速に進歩した．しかし，研究対象の試料の合成は，ほとんど乾式合成法（金属と硫黄を，シリカ管中に真空封入して加熱する方法）によっていた．この乾式法は，実験技術の単純さに加えて，M-S または M_1-M_2-S 系の固体反応であるために，合成結果の解釈が明解に行なえる利点を有している．しかし反面，低温での反応速度がきわめて遅く，実験の用をなさず，また Ps_2 の測定ができないという本質的な難点を有している．ところが，近年化学組成の不定比性で特徴づけられる遷移金属化合物において，とくにその典型である Fe-S 系において，不定比性の所以となっている金属原子の空位点は，一般に高温で不規則，低温で規則分布をし，複雑な電気的，磁気的性質は，その規則性と密接な関連のあることが明らかとなってきた.[1,2] さらに，天然に鉱物として産し，複雑な系の水溶液反応あるいは水熱反応において生成されるが，いくら気長な乾式合成でも生成しない白鉄鉱（FeS_2）と，他の Fe-S 系化合物の関係は不明で，Fe-S-O-H の四成分系でのみ安定ではないかという説も出はじめている.[3] したがって硫化物合成の研究にとって，低温相の合成が不可欠であり，低温合成法の開発が必要とされた．

そこで，真空蒸着膜をみると，それは適当な蒸発源により作られた分子，原子またはその集団が適当に制御された「低温」の下地上で結晶化したものであって，準安定的に高温相が出現する場合を考慮しても，一般的に目的に適っている．

3.1.1 通常の真空蒸着法によるグレーギットの合成[6,7]

天然および合成の 4C 型磁硫鉄鉱（Fe_7S_8）を，粗く粉砕して出発物質とする．蒸発源は，通常のタングステンバスケットを用い，出発物質を充塡する．下地は2枚のガラス板でタンタルの帯をはさみ，上部に下地結晶（岩塩）を置く．タンタルに適当な電流を加えることにより，200°C 以下の任意の下地温度を得る．全体を真空槽に入れて，10^{-5} mmHg までロータリーポンプおよび拡散ポンプによりひく．数時間真空および下地温度を定常に保持した後，タングステンバスケットを加熱して，800～1200Å/min の蒸着速度で蒸着する．冷却後下地の岩塩を水中に溶かし，水面に浮いた蒸着膜を電子回折像により調べる．

下地温度 83°C，131°C，179°C で岩塩上に蒸着した薄膜を，電子回折および電子顕微鏡像により調べた結果，131°C で得られた薄膜に典型的に見られるように，均質なグレーギット（Fe_3S_4）が得られた．しかし，Fe_3S_4 の 311，と 400 反射の間のバックグラウンドが，ほかより高く，ほかの結晶相の混入を暗示していた．室温および 83°C の下地上に蒸着された薄膜では，Fe_3S_4 以外に，FeS_2（白鉄鉱）の回折線が強く混入しているのが見い出された．下地上から，蒸気圧の高い S_2 分子が再蒸発することにより．この現象は説明される．したがって，上記実験により，真空蒸着法が，硫化物の低温相の合成にきわめて有効であることが立証されるとともに，グレーギット（Fe_3S_4）および白鉄鉱（FeS_2）の相が純粋な Fe-S の二成分系内の相であることが立証された．

3.1.2 瞬間蒸発真空蒸着法によるグレーギット（Fe_3S_4）の合成[6,7]

上述の通常の真空蒸着法によるグレーギットの合成の成功を基礎に，より生成硫化物の組成制

御，下地温度の制御を正確に行なうために，瞬間蒸発真空蒸着法を応用した．この方法は，蒸気圧の異なる2種以上の金属合金の薄膜を作る方法として開発され，[8]さらに近年には，酸化物スピネルの薄膜を作るために応用されている．[9]

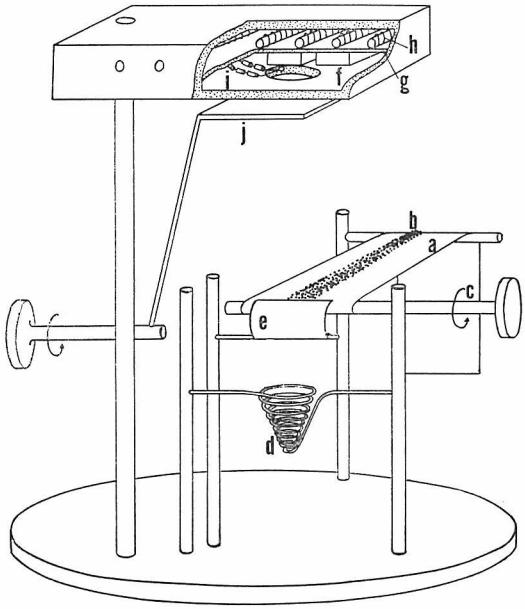


図-1

図1に，装置の模式図を示す．Fe_3S_4 の組成の出発粉体は，乾式合成法で得たFeS と FeS_2 の混合物である．この粉体をアルミニウムのベルト(a)に載せ軸(c)を回転して，ベルトを巻き取りそれにともなって，出発粉体(b)は，傾斜板(e)を経て約 2,000℃ に加熱されたタングステンバスケット (d) 中に落下し，瞬間的に気化する．下地の温度制御のために岩塩片(f)を，Agペーストで，アルミニウム板 (g) に接着させ，そのうちの1個は，表面に Ag ペーストで，熱電対の先端を接着した「ダミイ」の下地とする．アルミニウム板(g)の上部には，雲母板で絶縁して，ニクロム線を接触させて加熱する．この方法での温度制御は，Pbの融点で比較更正の結果 ±2℃ の制御が可能であった．

上記装置は真空槽内に入れられ，真空槽は，回転ポンプおよび油拡散ポンプで，2×10^{-6} mmHg まで，空焼を繰り返した後ひく．蒸着速度および膜厚は，あらかじめ計量した出発物質が，放射状に蒸発したと仮定して計算し，一部，二光束位相差顕微鏡で計測して補正した．

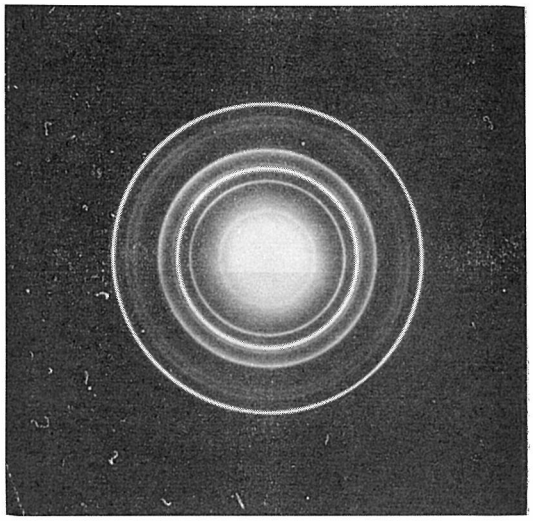


図-2

上記方法によって得た薄膜の電子回折像を，図2に示す．下地は，岩塩 (100) 上に非晶質炭素を蒸着したものを用い，温度 150℃，膜厚 200Å，蒸着速度 800Å/分であった．各回折線の格子面間隔および反射強度は，天然の Fe_3S_4 について報告されている値[10]にきわめてよく一致し，理想的な化学組成からあまり離れていないと結論された．この瞬間蒸発真空蒸着法は，Fe_3S_4 の合成法として確立するとともに，出発物質の化学組成と，薄膜のそれがよく一致することから，Fe-S 系硫化物の任意の組成の低温相を作る方法として，きわめて有効であることが立証された．

3.2 Fe_3S_4の岩塩上での方位配列[12]

真空蒸着法によって得られる薄膜は，きわめて高い過飽和度から結晶化した微小結晶（数百Å）の集合体である．微小結晶の構造に関する研究は，最近の磁性体微小結晶の合成に見られるように，結晶の新しい属性を引き出す応用的な意味，あるいは，結晶の周期性の所以の研究等の重要な分野である．また，結晶成長の歴史の中で，最も不明な点が多く，物理化学的な取扱いの困難なのが，結晶核の生成の過程である．したがって，蒸

着膜を構成している各結晶粒の構造，成長の過程を明らかにすることは，大きな意義を有している．このような観点から，近年，あらためて，平均膜厚のきわめて小さな薄膜の構成結晶の構造を調べる研究は，主として，金属薄膜の分野で盛んになってきた．とくに，金の微粒子をはじめとするF.C.C. 金属の「多重双晶粒子」と呼ばれる．結晶成長初期の特殊な構造[10]は，薄膜のみならず，気相中で成長した微小結晶にも見い出され，[11] 一般の結晶成長の研究に多大の寄与をしている．しかし，これらの仕事は，ほとんど単原子金属結晶であって，酸化物および硫化物をはじめ，一般の無機化合物については，ほとんど調べられていない．

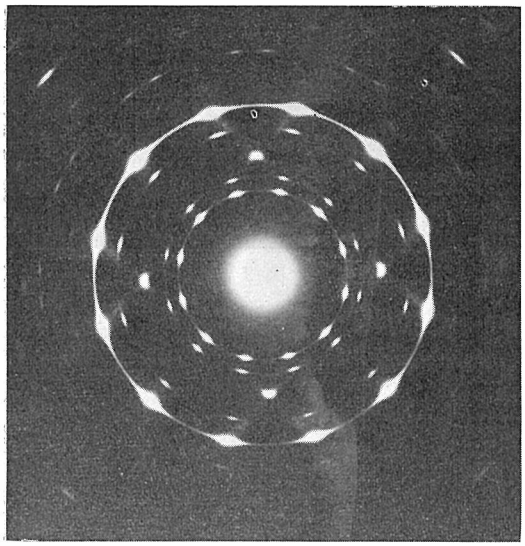


図-3(a)

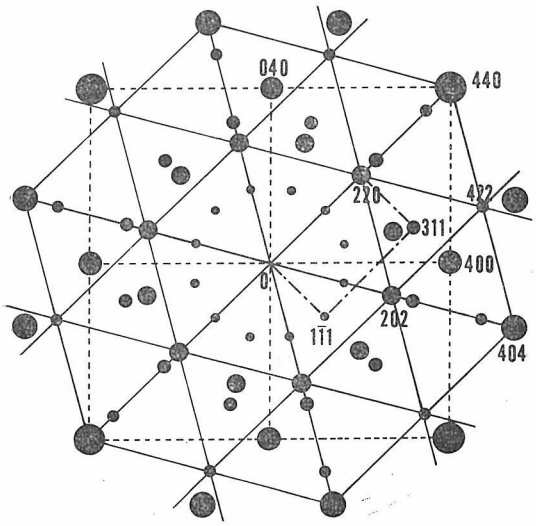


図-3(b)

そこで，硫化物結晶の微小結晶の構造を調べ，結晶成長機構の研究を行なうために，Fe_3S_4 (立方晶系 Fd 3m) の岩塩上での方位配列を調べた．図3 (a) は，膜厚 150 Å，下地温度 150°C の Fe_3S_4 薄膜の電子回折像であり，その模式的な解説図は，図3 (b) である．電子回折像のうち，200, 400, 440 および 220, 422, 440 等の反射は，図3 (b) に示した五種の方位の重畳として理解できる．岩塩の方位と，それらの方位は，電子回折のための試料調整に際し，下地の岩塩を＜100＞に沿って切ることから容易に決定できる．その結果，岩塩の＜100＞とグレーギットの＜100＞は平行であった．五種の方位は，岩塩の {001} に，グレーギットの {001} および {111} が平行で，かつ，岩塩の＜110＞が，グレーギットの＜110＞平行であるとして解釈された．他の比較的弱い反射，すなわち，111, 311, 222 等は，単純な方位関係では，その出現を説明できず，岩塩の {001} に，グレーギットの {211} が平行であり，かつ，グレーギットの＜110＞は，上記 {001} および {111} 配向のグレーギットの＜110＞と平行であることで説明された (図4)．この三種の配向の関係は {211} 配向が {111} および {001} 配向のグレーギットの上に，{111} のスピネル型双晶が生じているとすると理解される．このことは，400 反射から，弱い

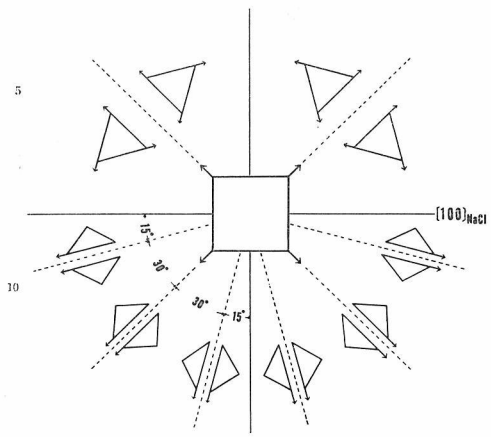


図-4

散慢な不正規反射線をひいていることで裏付けられる.

この{111}, {001}および{211}配向の存在, さらには400反射の周囲で示される双晶の存在などは, 正に金および他の F.C.C. 金属で見い出された岩塩上での方位配列関係と全く一致している.[10] この方位配列関係の一致は Fe_3S_4 および他の無機化合物にも, 多重双晶粒子が存在する可能性を示唆するとともに, この方位配列が, F.C.C. 金属と, Fe_3S_4 の何等かの類似性によっていることを示している. 化学的な両者の差はきわめて大きいが, 幾何構造的な類似性は十分考えられる. すなわち, スピネル型構造のグレーギットにおいては, 鉄イオンは, 大径の硫黄イオンの稠密充塡の空隙に入っている. したがって, 硫黄イオンの充塡だけを考えると, 立方稠密充塡であり, 金属の場合と一致してくる. エピタキシーとして, 成長した粒子が安定に存在するための特殊な方位, および特殊な形は, したがって, 主として, それを構成する大径イオンの構造に支配されるという. 方位配列大径イオン支配説を提唱する所以である.

さらに, この微粒結晶の外形を直接観察する試みは, 現在のところいまだ成功していない.

参 考 文 献

1) N. Morimoto, H. Nakazawa, K. Nishiguchi, and M. Tokonami, (1970). Science, 168, 964
2) H. Nakazawa and N. Morimoto, (1971). Mat. Res.Bull., 6, 345
3) G. Kullerud, (1967). Researches in Geochemistry, 2, 286
4) 中沢弘基, 坂口幸助 (1971) 日本鉱物学会46年度年会
5) H. Nakazawa and K. Sakaguchi, (1972) Mineral. Jour. 6 458
6) 大坂敏明, 中沢弘基, 坂口幸助 (1972) 日本鉱物学会47年度年会
7) H. Nakazawa and T. Osaka (1972). Act. Cryst. A. 28, 148
8) L. Harris, (1948). Jour. Appl. Phys. 19, 737.
9) R.E. Tressler and V. S. Stubican (1967) Mat. Res. Bull. 2, 1119
10) S. Ino, (1966). Jour. Phys. Soc. Japan. 21, 346
11) K. Kimoto and I. Nishida, Jour. Phys. Soc. Japan. 22, 946 (1967)
12) H.Nakazawa, T.Osaka and k.Sakaguchi (1973). Amer, Miner. sep.

4. 真空蒸着法による新しい立方晶型鉄硫化物の合成

真空蒸着法の1つであるフラッシュ法を用いて，普通の乾式法では難しいグレーギット (Fe_3S_4) あるいはマーカサイト (FeS_2) のような低温型鉄硫化物の合成研究を行なってきた.[1~3] この方法を引続き応用して，ペントランダイト (($(Fe,Ni)_9S_8$) 型鉄硫化物の合成にはじめて成功した.[4,5]

実験装置および手順についての詳細は，前節の"真空蒸着法によるグレーギット (Fe_3S_4) の合成とその岩塩上での方位配列"を参照されたい．蒸着のための出発物質としては，合成磁硫鉄鉱 ($Fe_{0.99}S$) およびトロイライト ($Fe_{1.00}S$) を用いた．これは次の手順によって得たものである．(a) 純度 99.99% の Fe および 99.9% の S を所定の割合でシリカ管に真空封入し，600℃で7日間焼成，(b) それを開封後，合成物の組成の均質化をねらいとして，十分機械的に混合し，ふたたび真空封入の後，800℃で70日間焼成．さらに，出発物質の化学組成を，Fe/S 比で 0.99 から 1.20 の範囲内において制御するために，上記合成物と細粒 Fe との混合を行なった．

蒸着前および蒸着中の真空度は，ペニングゲージによって測定され，ほぼ 2×10^{-6} torr であった．蒸着基板は，非晶質カーボンで被覆された岩塩の劈開面を用い，蒸着中，それを150℃に保持した．本実験における蒸着速度および蒸着膜の厚さは，点源からの放射状蒸着を仮定して計算した結果，約 200Å/min および 500Å であった．とくに膜厚の数値は，二光束位相差顕微鏡を用いた蒸着膜の膜厚測定結果とよく符号した．

合成薄膜は不透明で，青銅黄色を呈していた．

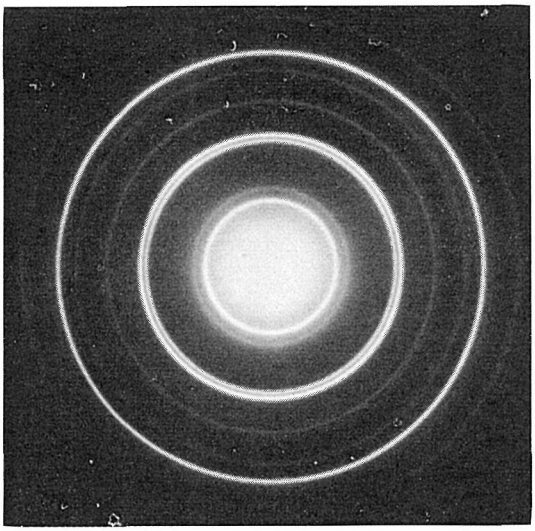


図-1

表 1. Electron Diffraction Data for a Thin Film of Fe_9S_8, and X-ray Powder Data for Natural Pentlandite

hkl	Cubic iron sulphide $a=10.5$ Å			$(Co,Fe,Ni)_9S_8$ $a=9.973$ Å (6)	
	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	d_{obs}	I_{obs}
111	6.07	6.06	s	5.75	60
200	5.27	5.25	v.v.w.	4.97	20
220	3.69	3.71	v.v.w.	3.52	20
311	3.17	3.17	s	3.008	100
222	3.03	3.03	s	2.878	60
400	2.65	2.63	v.v.w.	2.496	5
331	2.41	2.41	m.s.	2.288	50
420	2.34	2.35	v.v.w.	2.237	5
422	2.14	2.14	v.v.w.		
511, 333	2.02	2.02	m.s.	1.918	80
440	1.86	1.86	v.s.	1.763	100
531	1.78	1.77	w	1.686	20
600, 442	1.74	1.75	v.v.w.		
533	1.60	1.60	v.v.w.	1.522	40
622	1.58	1.58	m.s.	1.506	40
444	1.51	1.52	v.w.		
711, 551	1.47	1.47	v.w.		
731, 553	1.37	1.37	w	1.298	50
800	1.31	1.31	w	1.246	50
733	1.28	1.28	v.v.w.		
751, 555		1.21		1.151	40
	1.21		m.s. (B)		
662		1.20			
840		1.17			
	1.15		v.w. (B)		
911, 753		1.15		1.097	5
844	1.07	1.07	m.s.	1.018	60

この薄膜を水中で，下地である岩塩を溶解することによって浮かし，Cu メッシュ上に保持後，高分解能電子回折に供した．なお用いた電子顕微鏡は日立製 HU-11D 型である．非晶質カーボン上の蒸着膜から得た高分解能電子回折模様を図1に示す．回折データーは，天然のペントランダイト鉱のX線粉末データーと比較して，表1に示してある．この表からわかるように，薄膜からの回折データーは，相対強度のわずかの違いを除いて，Kouvo 等によって与えられているペントランダイト鉱のそれとよく一致している．[6]

少量の Co を含むペントランダイト($(Fe, Ni)_9S_8$) は立方晶結晶で，空間群が，Fm3mであることが知られている．Ni/Fe の原子比についてみれば，天然のペントランダイトは1から 1.15 の間に，合成ペントランダイトは⅓から3の間にその値を持っていて，その格子定数は Fe の含量とともに増大し，9.973 Å と 10.05 Å の間である．[7] ところが，本研究で得た薄膜結晶の格子定数は，上記のペントランダイトのそれに比して，10.5 Å という大きな値を示している．これは，ペントランダイト構造中の Ni をすべて Fe に置き換えることによって十分に説明し得る．図1と類似の回折模様が，Fe/S の原子比で，0.99 から 1.05 の間に組成領域をもつ出発物質の蒸着膜から得られた．さらに，Fe/S 原子比が，1.10 以上になると，ペントランダイト型の回折模様中に明瞭に α-Fe の存在することを認めた．

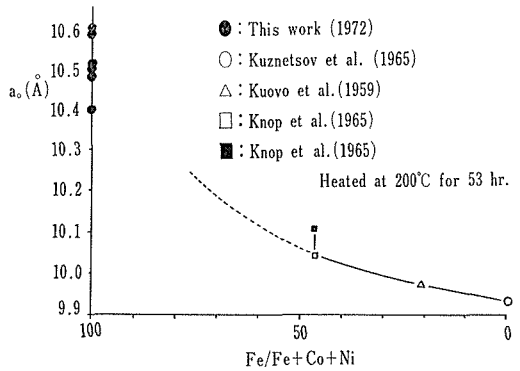


図-2

これらの実験を通じて，合成薄膜結晶の格子定数は，Kouvo 等の結果と類似して，[6] Fe の原子%によって± 0.1Å の程度変化が認められた．図2は従来報告されている代表的なペントランダイトの格子定数と，その中の Fe の原子%ととの関係を示したものである．[4,8,9] この図の横軸は，これら化合物の Fe の原子%を，縦軸はその格子定数 (a_0) を表わしており，Fe の原子%が大きくなるにつれて，a_0 の上昇しているのが判る．本実験で得たデーターは純粋な Fe-S 系化合物からのものであるので，Fe の原子%100の位置にその各点を置くことになる．これらの点は，合成薄膜の組成を規定する紙面に垂直な第3番目の座標軸と a_0 軸とで決まる各点からのa_0軸上への投影点である．図上に点線で示した外挿線は，これらの投影点と既知のデーターの間の密接な関連性を浮き彫りにしてくれる．

ペントランダイト型鉄硫化物の組成決定は，EPMA を用いて行なった．一般に，蒸着膜のような薄膜化合物は，入射電子に対して透過能が大きい．そのため，薄膜の成分元素の原子番号がきわめて近い例を除いて，それらの特性X線の強度比が膜厚とともに変化する．このことは，薄膜の化学組成を定量的に決める場合に大きな障害となる．ところが，本実験において，入射電子の加速電圧を，蒸着膜の構成元素である Fe については 10kV, S については 6kV と設定することによって，約 4000 Å の薄膜状態で定量分析をすることができた．なお，測定のための標準物質としては，トロイライト ($Fe_{1.00}S$) を用いた．図3は標準物質に対する蒸着膜の Fe および S のカウント数とその膜厚との関係を表わしている．この図から得た組成値に補正計算を施した結果，上記鉄硫化物薄膜の組成は，$Fe_{1.14}S$ となり，ペントランダイト ($(Fe, Ni)_9S_8$) から求めた理論組成値 $Fe_{1.125}S$

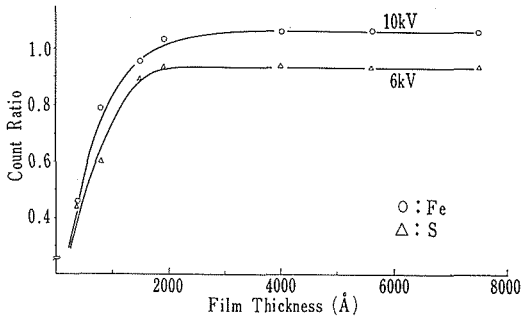


図-3

(Fe_9S_8) ときわめてよい一致を得た.

歴史的にみれば，カンサイトがはじめに，ペントランダイト構造を有する新しい立方晶鉄硫化物であるとして報告された.[10] しかしながら，後になって，カンサイトのX線粉末データーは，マッキーノ鉱と同一のものであることが認められ,[11] anti-PbO 構造を示すものと結論された，したがって，本研究で得た蒸着膜結晶は，格子面間隔および回折強度からも，カンサイトととは異なる，新しい鉄硫化物である.

参 考 文 献

1) H. Nakazawa and K. Sakaguchi, J. Mineral, 6, 458 (1972)
2) H. Nakazawa and T. Osaka, Acta Cryst., A, 28, S 148 (1972)
3) H. Nakazawa, T. Osaka and K. Sakaguchi, J. Appl. Cryst.
4) 大坂敏明，中沢弘基，坂口幸助，日本鉱物学会47年度年会 (1972)
5) H. Nakazawa, T. Osaka and K. Sakaguchi, Nature (1973)
6) O. Kouvo, M. Huhuma and Y. Vuorelainen, Amer. Mineral., 44, 897 (1959)
7) O. Knop and M. A. Ibrahim, J. Canad, Chem., 39, 297 (1961)
8) Kuznetsov et al., Inorg. Materials., 1 617 (1965)
9) O. Knop and Starno., Can. Mineral, 8 291 (1965)
10) F.H. Mayer, O.L. Riggs, R.L. McGeassn and J.D. Sudbury, Corrosion, 14, 69 (1958)
11) C. Milton, Corrosion, 22, 191 (1966)

5. 固相反応によるグレーギットの合成

5.1 電子線加熱によるマキナバイトおよび非晶性硫黄からのグレーギットの合成[1)]

Na_2S 溶液 (<2 mol/l) とモール塩水溶液 (<1 mol/l) を 20℃ で混合すると黒色の硫化鉄沈澱物が生じる.[2)] この物質はX線的には非晶質と同定された[3)]が, 電子回折像では明らかにマキナバイト (正方晶 FeS) として同定される 2, 3 本の回折線が観察される. このマキナバイトは電子顕微鏡観察 (100 kV) 中安定である.

50℃ の $Na_2S_2O_3$ 溶液内に H_2S ガスを通すことにより淡黄色コロイド状の硫黄を作成した. この硫黄はハロー図形 (強度極大は $d=4.43$ および 2.56Å にある) を与え, 非晶質である. しかし, $Na_2S_2O_3$ 溶液 (20℃) 中に 2 週間放置すると菱面体型[4)]に結晶化する. ほかに, これを電子線加熱すると斜方晶[5)]に結晶化する. まえもって菱面体型に結晶化した硫黄は電子線照射に対して安定であった.

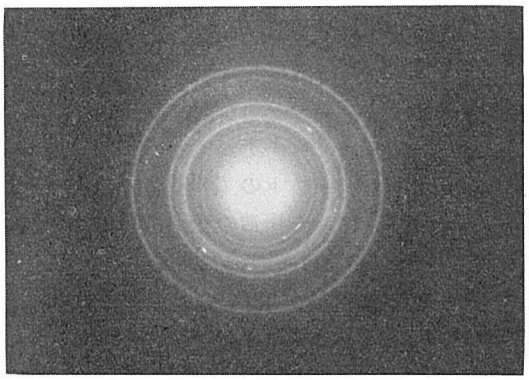


図-1 マキナバイトと非晶性硫黄を電子線加熱して反応させて合成したグレーギットの電子回折像

マキナバイト結晶の全表面が非晶性硫黄で覆われるように両物質を水中でよく混合した. 試料を電顕観察中, 回折像が変化した. すなわち, 結晶構造の変化が起った. 十分長時間の電子線加熱を行なった後図 1 のような回折像が得られた. これはグレーギット (立方晶 Fe_3S_4[6)]) および斜方晶硫黄として同定される (表 1). この相変態の速度は電子線の強度に依存する. 菱面体型硫黄に対してマキナバイトは反応しない.

表-1 図-1の電子回折像の解析

d[Å]	I	
5.73	1	111 von Greigit
4.70	2	unbekannt
3.91	7	101 von rhomboed. S
3.50	5	220 von Greigit
2.99	10	311 von Greigit
2.86	4	222 von Greigit
2.70	6	211 von rhomboed. S
		220
2.47	8	400 von Greigit
1.89	4	333 von Greigit
		511
1.75	7	440 von Greigit

5.2 マキナバイトからグレーギットへの変態について[7)]

Na_2S 溶液とモール塩水溶液との混合に際して生じる黒色沈澱物 (マキナバイト) を母液とともにガラス管に入れ, 真空封管した後, 200℃ 以下の温度に加熱する. マキナバイト結晶はその際成長し, 電顕下では円形結晶として分解視される. 個々の結晶の直径は 150℃ で 1 時間加熱後約 280Å (図 2), 200℃ では約 420Å に達する. これらの結晶はこの場合マキナバイトの明瞭なX線反射を与える. 200℃ での加熱ではピロータイトが生じ, マキナバイトの分率は低下する.[8)]

50℃ で加熱されたマキナバイトの電子回折像を図 3 に示す. このマキナバイトは非晶性硫黄でその表面を覆われている. (200) 反射は強く, 一方, (001) および (112) 反射はいかなる痕跡も検出されない. これは, 多くのマキナバイト結晶の c 軸が入射電子線に平行であることを示す.[9)] 非晶性硫黄の存在は $d=4.43$ および 2.56Å に強度の

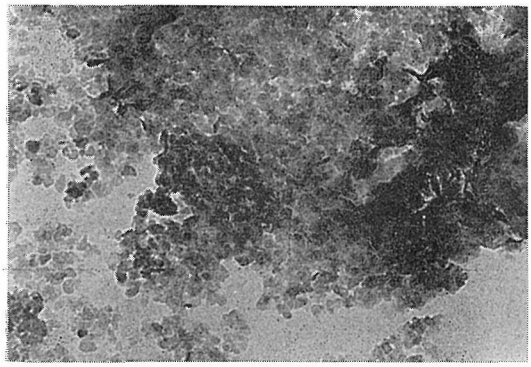


図-2　150°C 1時間母液内で成長させたマキナバイト

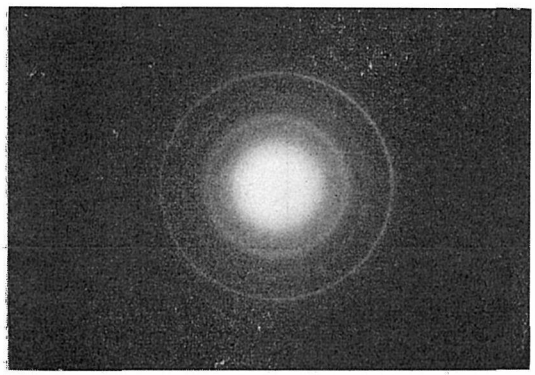
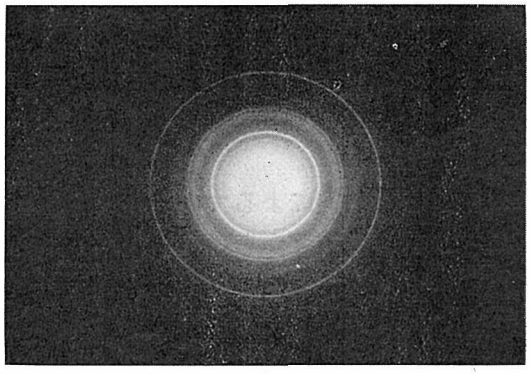
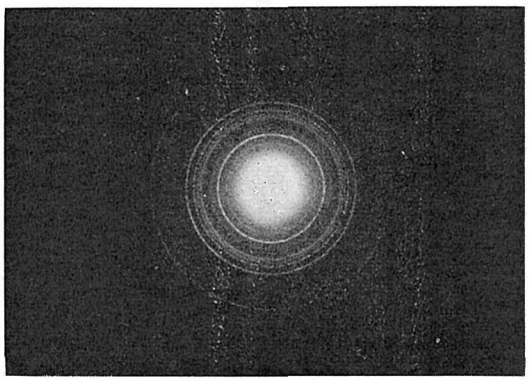


図-3　50°C で予備加熱されたマキナバイト(表面を非晶性硫黄で覆われている)の電子回折像



a



b

図-4ab　100°C で予備加熱されたマキナバイトの電子線加熱によるグレーギットへの変態の初期. b変態の最終段階

極大を持つハロー図型によって認識されうる. 撮影は相変態が始まる前に弱い電子線をもってすばやくなされねばならない.

電子線をゆっくりと絞っていくと, 回折像の変化が観察される. 図 4a はまえもって 100°C で1時間加熱されたマキナバイトを含む試料における変化の初期を示す. 図 4b は十分長時間加熱後の変化の終了段階を示す. この変化は次の相変態に帰因する:

$$3\,FeS\ (\text{マキナバイト}) + \text{非晶性硫黄} \longrightarrow Fe_3S_4\ (\text{グレーギット})$$

しかしながら, この際いかなる組織像の変化も観察されない. 図 4a におけるマキナバイトの反射は図1および図2のそれよりも鮮鋭である. これは 100°C で予備加熱したマキナバイトは予備加熱なしのもの, あるいは 50°C で加熱したものより大きいことを示す.

変態の初めにはグレーギットの (222) 反射のみが生じる (表2). 算出された格子面間隔はしかし従来グレーギットについて報告されている値 (d_{222}=2.855Å[6]) よりずっと大きい. 変態の進行とともにそれはゆっくり変化する. すなわち. 従来の値に近づく. 同時にその反射強度は増大する.

これらの観察は, マキナバイトの (101) 面は変態に際してグレーギットの (222) 面に変化することを示唆する. 同様の構造の変化が水熱過程における両相間の移行に際しても仮定された.[9]

変態がさらに進むにつれて, グレーギットの他の反射が生じ, それらの強度はゆっくりと増す. 一方, マキナバイトの反射は弱くなり, 最終的に消滅する. 変態の最終段階ではグレーギットの (400), (220) および (440) の反射は従来グレーギットについて観察された値より強く, 一方, (311) 反射は弱い. (422)および(331)反射は検出されない. これらの観察は上に仮定されたマキナバイトとグレーギットとの方位関係を基にして説明されうる. この関係は厳密には次のように表示される.

表-2　図4の電子回折像の解析

Anfang der Umwandlung (Abb. 4a)		Ende der Umwandlung (Abb. 4b)		Mackinawit[9]			Greigit[6]			rhomboed. S[5]		
d	I	d	I	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I	hkl
							5.72	8	111			
										5.40	60	110
				5.04	100	001						
4.73*	4	4.71	3									
3.97	10	3.94	10							3.89	100	101
3.69*	1	3.63	1									
		3.49	3				3.50	30	220			
										3.12	80	300
		3.00	6				2.980	100	311			
2.97	4			2.97	24	101						
2.89	3	2.87	4				2.855	4	222			
2.71	5	2.71	6							2.71	100	211,
				2.60	1	110						[220
		2.47	9				2.470	55	400			
2.32	3			2.31	29	111						
							2.260	2	331			
										2.21	40	131
										2.08	20	012
										2.026	80	401,
							2.017	10	422			[140
1.96	1	1.96	1							1.945	40	202
										1.916	80	321
		1.90	2				1.901	30	333,			
1.84	8			1.84	19	200			[511			
				1.81	36	112						
										1.824	80	122
		1.75	6				1.746	75	440			
1.73	1			1.73	10	201						

* unbekannt.

$(101)_M//(111)_G$ および $[001]_M//[001]_G$

ここで，M および G はそれぞれマキナバイトおよびグレーギットを表わす．図5には立方晶結晶に対する標準 (111) ステレオ投影の一部と，$a_0=3.68$ および $C_0=5.04$Å をもつ正方晶結晶の1つの 001 と4つの等価な 101 極が画かれている．マキナバイトのすべての101極はグレーギットの111極と，またマキナバイトの 001 極はグレーギットの 001 極と，一致する．電子線は多くのマキナバイト結晶の 001 方向に入射する．ある極がグレーギットの 001 大円（図5における点線）に近ければ近いほど，その極の格子面はより大きく反射に寄与しうる．

非晶性硫黄は加熱の開始と同時に斜方晶型[5]に結晶化する．この結晶化はおそらく初めのマキナバイトの表面においてのみ生じると考えられる．

125℃ 以上で予備加熱されたマキナバイトの場合には変態はもはや完全には進行しない．すなわち，長時間の電子線加熱後もマキナバイトの一部が残留する．予備加熱温度が高ければ高いほど，残留するマキナバイトの量が多い．この事実は変態に際しては硫黄のマキナバイト内へのおよびマキナバイト内での拡散が問題であることを示唆する．大きい結晶では，硫黄が拡散によってマキナバイト結晶の中央部に達する前に，非晶性硫黄は結晶化のために消失してしまう．その時変態はも

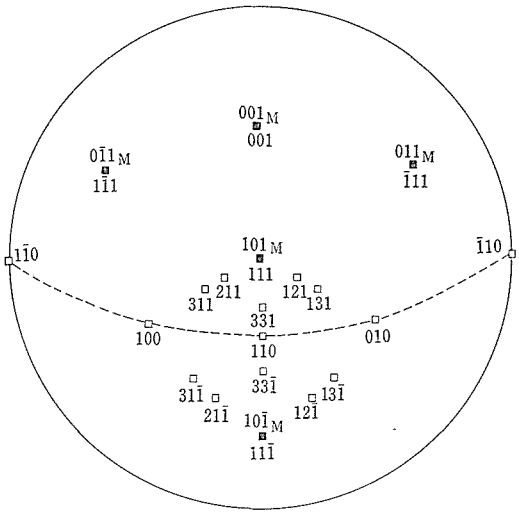


図-5　立方晶結晶(グレーギット)に対する標準(111)投影．a_0=3.68 および C_0=5.04Å の正方晶結晶(マキナバイト—図中Mで表わされている）の1つの 001 および4つの 101 極も同時に示されている．変態に際しての両相間の方位関係が図示されている．大円（点線）は 001 極に直角をなす．

はや進行しない．というのは斜方晶硫黄は変態に寄与しないからである.[1)]　大きなマキナバイト結晶の内部はしたがって長時間の電子線加熱後も安定である．

参　考　文　献

1）S. Horiuchi, H. Wada and T. Noguchi: Naturwissenschaften, 57 (1970), 670.

2）S. Yamaguchi and T. Katsurai: Kolloid-Z., 170 (1960), 147.

3）R. A. Berner: J. Geology, 72 (1964), 293.

4）ASTM Card, 8-247.

5）ASTM Card, 13-144.

6）B. J. Skinner, R. C. Erd and F. S. Grimaldi : Amer. Mineralog., 49 (1964), 543.

7）S. Horiuchi : Z. anorg. allg. Chem., 386 (1971), 208.

8）S. Horiuchi and H. Wada : Acta Crystallogr., B27 (1971), 504.

9）M. Uda : Z. anorg. allg. Chem., 350 (1967), 105.

10）M. Uda : Z. anorg. allg. Chem., 361 (1968), 94.

6. 水熱合成されたピロータイトにおける 2次元超周期構造

水熱合成されたピロータイトは薄い平板状であり，次のような超周期構造を持つ．すなわち，a=2A および c=C，ここで A および C は NiAs 型構造の六方晶 subcell の格子定数を表わす．

0.6 mol/l Mohr 塩溶液 4.5 ml が 1.2 mol/l Na_2S 溶液 4.5 ml と室温にてパイレックス管（直径 10 mm および長さ 150 mm）内で混合された．いかなるX線回折ピークも与えない[1]が，電子回折像上ではマキナバイトの散漫線を与える黒色粒子が溶液内に生じた．管は封じられた後 200°C のシリコン油浴中でオートクレーブされた．5時間加熱後，黒色粒子はほぼ完全に消失し，代りに茶褐色粒子が溶液内に生じた．

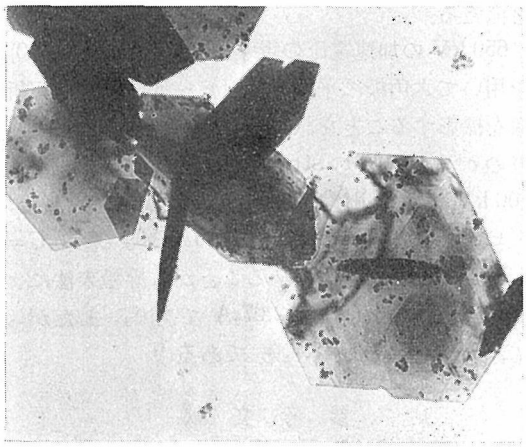


図-1 Na_2S およびモール塩水溶液から 200°C で水熱合成されたピロータイト．小さい粒子はマキナバイト

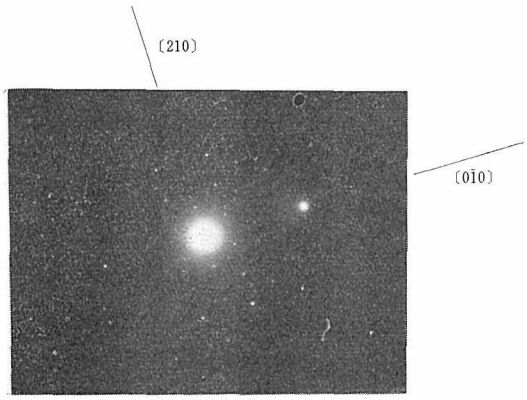


図-2 c^*軸に直角な逆格子面を表わす電子回折像

茶褐色粒子が電子顕微鏡 (HU 11D, 100 kV) で調べられた．それらは六角板状結晶より成る．六角板の大きさは 1 μm のオーダーである (図1)．板は非常に薄い（見掛上の厚さは約 200Å）にもかかわらず，rigid である．図2はこの結晶からの電子回折像である．電子線は板面法線方向に入射している．この回折像はピロータイトの $\boldsymbol{c}^*$ 軸に直角な逆格子面として同定される．余剰反射は NiAs 型 subcell に対する正規回折点の中点に現われる．これは $a=2A$ の supercell の存在を示す．ここで，a および A はそれぞれ supercell および subcell の格子定数である．

図1において，六角板の陵，すなわち，$\boldsymbol{a}$ 軸に平行な多数の線が観察される．その密度は結晶によって異なり，結晶の撓み易さと密接な関連性がある．すなわち，密度が低いほど結晶は撓み易く，したがって，撓みによる回折等高線がよりしばしば観察される．

詳細な観察が傾斜装置を用いてなされた．板面法線が入射電子線に対して 70° 以下傾いた結晶からの回折像が観察され，次の結果が得られた：(1)

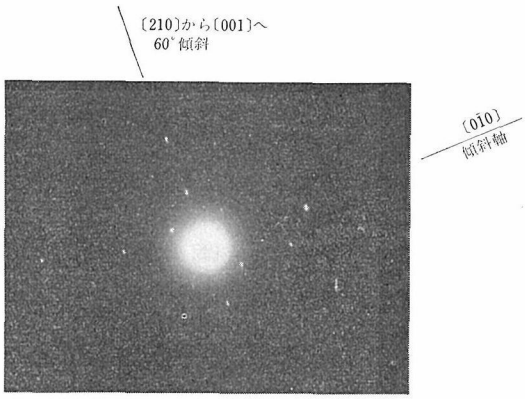


図-3 板面法線が入射ビームに対して〔0$\bar{1}$0〕軸のまわりに 60° 傾いた結晶からの回折像．$\boldsymbol{c}^*$ 方向に伸びた逆格子棒と反射球との交叉の結果として短かい streak が現われる．

各逆格子点のまわりの強度分布は c^* 方向に沿って拡がっている．強度は中心からなめらかに減少している．(2)各反射の半値巾は $|g_{001}|$ の 1/5 から 1/10の範囲にある．ここで，g は逆格子ベクトルである．(3) c^* 軸方向の supercell の存在を示唆する余剰反射は観察されない．図3は傾けた試料からの回折像の1例である．短い streak がここで観察される．

天然[2] および人工[3] ピロータイトに対してこれまでに報告された超周期構造のすべての型は3次元的である．しかしながら，上述の各反射の伸びを超周期構造に帰することは不可能である．というのは，強度は中心からなめらかに減少しているから，上の観察(1)は，結晶が非常に薄いことのみに起因している．観察(2)に基いて，結晶の真の厚みは 30 から 60Å のオーダーであると算定される．

これらの結果に基いて，ピロータイトの六角板は図4に示すような横断面を持つと考えられる：step と kink (図4における d) があり，これら

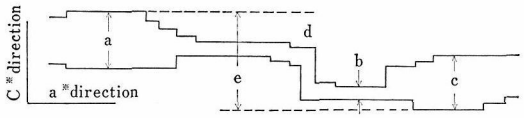


図-4 ピロータイト板の横断面の一部

は六角板の陵に平行な線として観察される．厚み a, b および c は 30 から 60Å である．しかしながら，kink の存在のために，板の全厚は見掛上約 200Å になる．step および kink は薄いにもかかわらず板を rigid にする．それらの密度が低い時，結晶は撓み，撓みは回折等高線として検知される．

kink の存在は次のようにして確認されうる．もしも kink における厚さが小さいならば，各逆格子点のまわりの強度分布は六角板の陵に直角な方向，すなわち，a^* 軸方向に沿って広がるであろう．この仮定が正しいことは，これら3つの方向への streak を示す図5の回折像によって証明

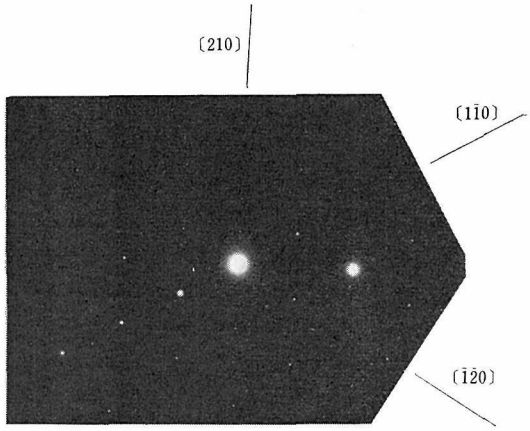


図-5 六角板の陵に直交する方向に伸びる回折 streak これは図4に示す kink の存在を示唆する．

される．最長 streak の半値巾は 30Å の厚さを示唆する．これらの streak は試料を少し傾けると消える．

650 kV の加速電圧の電子顕微鏡 (Hitachi 650) を用いて六角板に平行な入射ビームをもって回折像を撮影することを試みた．002 逆格子点のまわりの c^* 軸方向への streak を持つ像が得られた．100 kV 電顕を用いて得られた結果が確証された．

ピロータイトは $a=2A=6.90$Å および $c=C=5.76$Å (hexagonal) であることがX線粉末法により示された．$d(102)=2.07_2$Å であり，したがって，Fe の組成は 47.7_5% である．[4]

参 考 文 献

1) R. A. Berner : J. Geol., 72 (1964), 293.
2) R. H. Carpenter and G. A. Desborough, Amer. Min., 49 (1964), 1350.
3) N. Morimoto and H. Nakazawa : Science, 161 (1968), 577.
4) R. G. Arnold and E. Reichen : Amer. Min., 47 (1962), 105.
5) S. Horiuchi and H. Wada, Acta Cryst., B27 (1971), 504.

7. 反強磁性半導体中における自縄自縛マグネテックポーロランの理論

電子回折的磁気解析法によるグレーギットの磁化容易軸〔100〕の観測が，グレーギットの磁性に関する唯一のデータである.[1] この実験結果は，さらに中性子回折法，メスバウアー効果等によって再検討されねばならない．しかし，現時点ではこれらに関する報告はない．その最大の原因のひとつは，グレーギットの単結晶の育成の困難にある．

グレーギットの磁性の実験的研究が困難であることから，ここではそれの理論的アプローチが試みられた．その目標は，グレーギットの容易軸〔100〕の存在の量子力学的裏付けである．

グレーギット Fe_3S_4 の結晶構造は，空間群 Fd 3m，スピネル型で表現され，マグネタイト Fe_3O_4 のそれと幾何学的に相似である．Fe_3O_4 の容易軸が三回軸に平行であることは，実験的にも Néel のフェリ磁性理論によっても証明されている．さらに，不純物を含んだ天然の磁鉄鉱では三回軸に関して約 300°K にネール点が実測された（図1参照）.[2] このようにして，Fe_3S_4 も Fe_3O_4 と同様に〔111〕を容易軸とすることが当然予想された．しかし，電子回折による Fe_3S_4 の磁気解析は予想を裏切ってその容易軸〔100〕を示した．この結果は Fe_3S_4 に応用される Néel 理論の修正を余儀なくした．

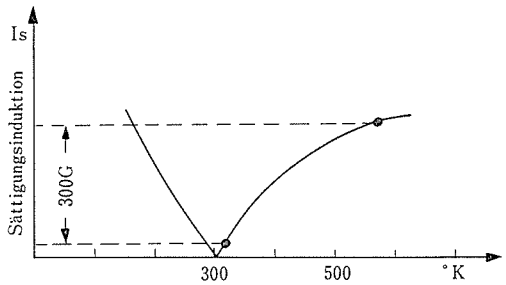


図-1 天然磁鉄鉱 Fe_3O_4 の [111] 方向に対する飽和磁化I_sの温度依存．●印：実測点．約300°K の位置にネール点がある．I_sが300°K 以下では，温度と共に低下し，300°K 以上では上昇している．これがフェリ磁性の特色のひとつである．グレーギットではこの現象が観測されていない．

合成グレーギットの電導性は高い．このことは自由電子の存在を意味する．また，グレーギットの磁性は顕著である．したがって，伝導電子がマグネティックポーラロンとして挙動することが予期される．以下に，理想モデルを用いて，電算機を駆使してマグネティックポーラロンの予備的理論研究が行なわれた．

7.1 まえがき

絶対零度における自縄自縛反強磁性マグネティックポーラロン (antiferromagnetic polaron) の問題を，局在スピンを古典スピンの極限で解いた．マグネティックポーラロン (Magnetic polaron) にとって最も重要である非線型な効果は厳密に取り入れられている．

バンド幅が s-f 交換相互作用よりも大きな場合は，電子のスピンの方向はほぼ一定となり，局在スピンの歪のエネルギーがある臨界値よりも小さい場合に，大きいマグネティックポーラロンが存在する．またその内部の局在スピンはほとんどそろい，強磁性的な磁区を生ずる．

逆に，バンド幅が s-f 交換相互作用よりも小さい場合は，電子のスピンは局在スピンの方向にそろい，通常のフォノンポーラロン (phonon polaron) の場合と異なり，マグネティックポーラロンは狭いバンドの極限で不安定になる．しかしながら事情は，磁気構造と電子のトランスファーマトリックス (transfer matrix) のおよぶ範囲によって幾分異なる．純粋なイオン結晶の伝導帯の底付近に存在する電子は，光学的格子振動と相互作用し，その結果格子を歪ませ，自分自身は歪ませた格子の歪をまとって結晶の中を運動する．これがいわゆる光学的フォノンポーラロンといわれるもので，現在まで理論的・実験的研究の対象になってきた.[3] 磁性半導体および絶縁体においては，磁性を担っているスピンは局在し，何んらかの原因で伝導帯に存在する電子は，この局在スピ

ンと s-f 相互作用する．多くの磁性半導体では，この相互作用はかなり強く，実際，異常な伝導・磁性および光学的性質の原因になっている.[4]

マグネティックポーラロンも s-f 交換相互作用から引き起こされる現象の一種で，フォノンポーラロンとの比較でいえば，電子—格子相互作用が s-f 交換相互作用に，格子—格子相互作用が，局在スピン間の Heisenberg 型の相互作用に対応する．したがって，電子は，ある領域内の局在スピンを歪ませ，自分自身は，その局在スピンの歪をともないながら運動する．そして相互作用の強い場合には，電子は，自分自身で歪ませた局在スピンの歪に束縛（自縄自縛）されてしまう．このように考えると，フォノンポーラロンとマグネティックポーラロンとの対応は非常に良く成り立つように思われるが，次の点の相異が重要な差異を生ずる原因となる.[5]（今まで，この相異は，必らずしも明確に意識されていなかった.）

（1） 格子—格子相互作用では歪に関して1次の展開までで十分であったが，マグネティックポーラロンでは，1次以上の展開項すなわち非線型効果が重要となる．これは，一般に，s-f 交換相互作用が局在スピン間の相互作用（f-f 交換相互作用）に比べてはるかに大きい事に基ずく．

（2） フォノンポーラロンでは，スピン系の相互作用は問題でなかった．マグネティックポーラロンでは，フォノンポーラロンと同様電子の空間的な広ろがりが問題であるばかりでなく，本質的に伝導電子のスピンと局在スピンとの相互作用である．したがって伝導電子のスピンの量子効果 ($s=1/2$) が重要な意味を持ってくる．

これまで，ある種の実験結果をマグネティックポーラロンの存在によって理解しようとする試みはあった．しかし不幸な事にマグネティックポーラロンに対する理論がなかったために，それらはフォノンポーラロンの理解の上に立った推論であった．この意味からもマグネティックポーラロンに対する理論が要求されていた．

現在まで常磁性マグネティックポーラロン (paramagnetic polaron) に関しては，Kasuya, Yanase, Takeda.[6] および J. Köbler[7] によって論じられている．一方，反強磁性マグネティックポーラロンは de Gennes[8] が二重交換相互作用の論文の中で幾分扱っている．Wolfram, Callaway[9] は，s-f 相互作用の線型理論の範囲で論じている．Nagaev[10] は初めて非線型の効果を取り入れ，マグネティックポーラロンが存在すれば，その半径は数格子定数にわたる大きいポーラロンであり，その半径の内部では強磁性的な磁区ができている事を示した．しかし，Nagaev は連続体近似の範囲でしか問題を扱わなかったし，それを厳密に解いたわけでもなかった．また Nagaev のいうようなポーラロンが，どういう条件のもとで安定なのか，またマグネティックポーラロンの状態は Nagaev のいうようなものだけなのかも明きらかでなかった．

われわれは局在スピンを古典スピンの場合に，非線型の効果を厳密に取り入れ，絶対零度における自縄自縛マグネティックポーラロンの問題を解いた.[11] 上の条件のもとに厳密な自己無撞着な系の運動方程式が導かれ，物理的なパラメーターのすべての領域におけるマグネティックポーラロンに対する解を数値計算によって求めた．これらの解は，次節以下で述べる取り扱いにより，明確な物理的解釈をつけることができる．

7.2 基本的な考察

われわれは，マグネティックポーラロンの問題を取り扱う際，次の簡単化された Hamiltonian を用いる．

$$
\begin{aligned}
H &= He + Hint + Hs \\
&= -\sum_{\substack{n,m \\ \nu}} \varepsilon_{nm}\, a^*_{n\nu}\, a_{m\nu} - I \sum_{\substack{n \\ \nu\nu'}} a^*_{n\nu'}\, \vec{\sigma}\, \vec{S}_n\, a_{n\nu} \\
&\quad + \sum_{n,m} J_{nm}\, \vec{S}_n\, \vec{S}_m
\end{aligned}
\tag{2-1}
$$

第1項は，電子の transfer term，第2項が，s-f 交換相互作用，第3項は，局在スピン同志の間に働く Heisenberg 型の交換相互作用である．$a^*_{n\nu}$, $a_{n\nu}$ は Wannier 表示での格子点 n，スピン ν を持った電子の生成・消滅演算子である．伝導電子のバンドは簡単のため one band とする．またわれわれは，ここでは局在スピンの秩序は反強磁性体の場合を扱う．さらに問題を厳密に解くために，局在スピンを古典スピンとする．したがっ

て I の符号は本質的意味を持たないので，以下 $I>0$ として取り扱う．

局在スピンは古典スピンという条件のもとで全系の波動関数は，厳密に次のように書ける．

$$\psi=\psi_e\psi_s(\{\vec{S}_n\}) \tag{2-2}$$

ここで ψ_e は伝導電子に対する波動関数，ψ_s は局在スピンに対する波動関数である．

マグネティックポーラロンの存在を考える時，それが安定であるかどうかが問題となるが，そのために free state (non trapped state) を導入する．

2つの部分格子を持った完全な反強磁性体中の自由な伝導電子のバンドは次のように与えられる．

$$E_k=-\varepsilon_{1k}\pm\sqrt{\varepsilon_{2k}^2+(IS)^2} \tag{2-3}$$

ここで

$$\varepsilon_{ik}=\sum_{n\varepsilon i}\varepsilon_{nm}e^{ikRnm}\quad i=1 \text{ or } 2 \tag{2-4}$$

$i=1$ の時は，同一部分格子で，$i=2$ の時は異なった部分格子で和をとる．図2のように，おのお

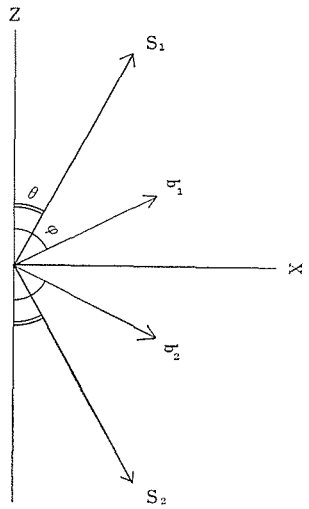


図-2 Cant 角 θ を持った2つの部分格子と各々の部分格子における電子のスピンの方向

のの部分格子が Cant 角 θ だけ傾いている場合も容易に解けて，一番下のバンドの状態は

$$E_k=-\varepsilon_{1k}-\sqrt{\varepsilon_{2k}^2+(IS)^2+2|\varepsilon_{2k}|IS\sin\theta} \tag{2-5}$$

で与えられ，電子のスピンの傾きの角度 φ は

$$\cot\varphi_k=\frac{IS\cos\theta}{|\varepsilon_{2k}|+IS\sin\theta} \tag{2-6}$$

で与えられる．

ここで $\varepsilon_{2k}\gg IS$ の場合を考えれば，電子のスピンは，ほとんど x 方向を向いて，逆に $\varepsilon_{2k}\ll IS$ では，電子のスピンの方向は，格子の局在スピンの方向に向きながら結晶中を運動する．この $\varepsilon_{2k}\ll IS$ での伝導電子のスピンの振動は，transfer integral ε_{nm} の再規格化に導き，反強磁性半導体中においては free state でも，同一の ε_{nm} を持った非磁性な物質と比べて，有効バンド幅は狭くなり，したがって伝導電子の有効質量は大きくなることを意味する

さて次にマグネティックポーラロンに対する運動方程式を求めよう．われわれは自縄自縛したマグネティックポーラロンを考える．ポーラロン状態では，電子はある領域内の局在スピンを傾け，強磁性的な磁化を誘起する．この方向を x 方向とし完全な反強磁性体の状態のスピンの向きを z 方向とする．この時，波動関数は次のように書ける．

$$\psi_e=\sum_n\phi_n(\cos\frac{\varphi_n}{2}a_n^*{}_\uparrow+\sin\frac{\varphi_n}{2}a_n^*{}_\downarrow)|0> \tag{2-7}$$

$$\psi_s=\prod_n|\theta_n> \tag{2-8}$$

ϕ_n, φ_n, θ_n は n 番目の格子における電子の振幅，z 方向から測った電子，局在スピンの傾きの角度を表わす．10>は電子系の真空状態を表わす．

この波動関数のもとに，系のエネルギーは

$$\begin{aligned}E=&-\sum_{n,m}\varepsilon_{nm}\phi_n^*\phi_m\cos\left(\frac{\varphi_n-\varphi_m}{2}\right)\\&-IS\sum_n|\phi_n|^2\cos(\theta_n-\varphi_n)\\&+\sum_{n,m}J_{nm}S^2\cos(\theta_n-\theta_m)\end{aligned} \tag{2-9}$$

と書ける．条件 $\sum_n|\phi_n|^2=1$ のもとで，変分することによってマグネティックポーラロンに対する方程式を得ることができる．

θ_n に関して変分すれば

$$\tan\theta_n=\frac{IS|\phi_n|^2\sin\varphi_n-2\sum_m J_{mn}S^2\sin\theta_m}{IS|\phi_n|^2\cos\varphi_n-2\sum_m J_{mn}S^2\cos\theta_m} \tag{2-10}$$

さらに $\phi_{n\uparrow}$, $\phi_{n\downarrow}$ で変分して

$$\begin{aligned}-\sum_m\varepsilon_{mn}\phi_{m\nu}-IS(\nu\cos\theta_n\phi_{n\nu}+\sin\theta_n\phi_{n,-\nu})\\=E_e\phi_{n\nu}\ (\nu=\pm\ \text{for}\ \uparrow\downarrow)\end{aligned} \tag{2-11}$$

ここで

$$\phi_{n\uparrow}=\phi_n \cos\frac{\varphi_n}{2}\cdot \phi_{n\downarrow}=\phi_n \sin\frac{\varphi_n}{2} \qquad (2\text{-}12)$$

を得る．

式 (2-10)，(2-11) を連立させ，系の基底状態を決定する．基底状態は結晶の磁気構造と同一の対称性を持っていると仮定した．

こうして求められたエネルギーから free state のエネルギー，すなわち式 (2-3) と完全な反強磁性体のエネルギーを差し引いた値をポーラロンの結合エネギー Ep とする．$Ep<0$ でポーラロンが安定であると定義する．

7.3 簡単なモデルと厳密解およびその説明

A) 領域 $E_0>IS$ における大きいポーラロン

この領域では，電子は半径 R の球内に局在し，電子のスピンは x 方向を向いている．*局在スピンは，この球の内部では x 軸と角度 ϕ をなし，球外では反強磁性秩序にあるとする．磁性原子1ケ当りの有効半径 R_0 で規格化された広ろがりを $\gamma\equiv R/R_0$ とすれば，ポーラロンに対するエネルギーは次の式で近似できる．

$$E_p=cE_0/\gamma^2-IS\cos\phi +\gamma^3 JS^2(1+\cos 2\phi) \qquad (3\text{-}1)$$

第1項は，電子の局在にともなう transfer energy の損，第2項は，S-f 交換相互作用によるエネルギーの得．第3項は，局在スピンの歪にともなうエネルギーの損を表わしている．E_p の最小値を見い出すためには ϕ および γ で微分すれば良い．

そうすると

$$\cos\phi=\frac{IS}{4\gamma^3 JS^2} \qquad (3\text{-}2)$$

したがって

$$E_p=cE_0/\gamma^2-\frac{1}{8}\frac{(IS)^2}{JS^2\gamma^3} \qquad (3\text{-}3)$$

この式から，安定なポーラロンは γ をできるだけ小さくしようとする．∴式 (3-2) から $\phi\to 0$ すなわち半径 R 内の全ての局在スピンは完全にそろってしまう．したがって式 (3-1) で $\phi=0$ と置き，同様な操作をすることによって

$$E_p=\frac{5}{3}(cE_0)^{3/5}(3JS^2)^{2/5}-IS \qquad (3\text{-}4)$$

$$\gamma=(cE_0/3JS^2)^{1/5} \qquad (3\text{-}5)$$

を得る．この時ポーラロンに対する安定条件は

$$\left(\frac{IS}{cE_0}\right)^{3/5}>\left(\frac{5}{3}\right)\left(\frac{3JS^2}{IS}\right)^{2/5} \qquad (3\text{-}6)$$

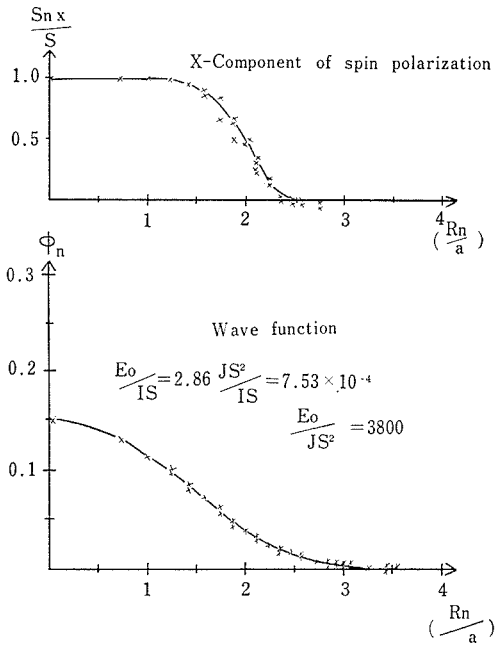
で与えられる．

図3，4，5 に厳密な計算結果が示されている．これらの計算では，M_nO 型の $f.c.c.$ 反強磁性体の構造を用いた．したがって (1,1,1) 面内では強磁性的な，面間では反強磁性的な秩序が実現している．最近接（強磁性的）と次最近接（反強磁性的）のスピン間の交換相互作用の比は −0.2：1 (E_uT_e のもの) を用いた．図から，

1）ポーラロンの内部では，局在スピンはほとんど x 方向に傾いている．

2）ポーラロンの半径は IS に依存しなく，(E_0/JS^2) に依存する．また図4から式 (3-5) の $1/5$ 乗依存性を見い出すことができる．

3）ポーラロンに対する安定条件が図5に示さ



a

*§2の電子のスピンの傾きを与える表式(2-6)参照．これは $E_0\gg IS$ では電子が transfer energ で最大の得をしようとするからで，free state でもポーラロン状態でも同じことが言える．

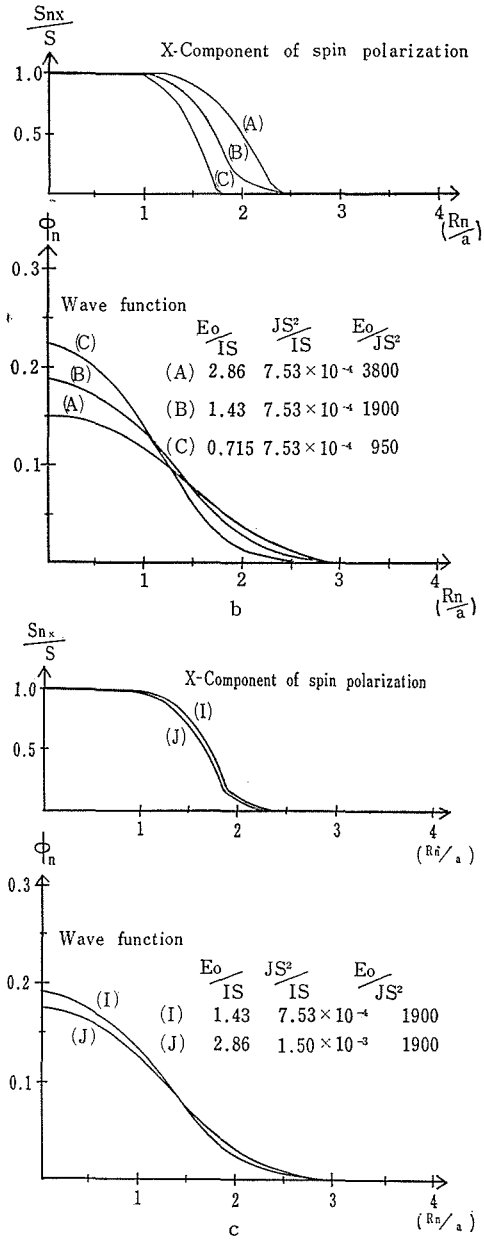


図-3 f.c.c. 反強磁性半導体に対する厳密な計算結果．図中に，計算に用いた物理的パラメーターの値が書かれている．各々の格子における局在スピンの x 成分と電子の波動関数の振幅 ($\phi_n=\sqrt{\phi_{n\uparrow}^2+\phi_{n\downarrow}^2}$) が，横軸を R_n/a (a：格子定数，したがって次最近接原子までの距離)．として描かれている．x は格子点において計算した値を示し，実線はそれらを結んだものである．R_n/a が同一でも 2ケ以上の x が存在するのは，距離が同一でも結晶，及び磁気的対称性が異なるからである．x と実線とのずれは，波動関数よりも局在スピンの方が大きい．これは計算結果が，電子の transfer energy が一番大きい場合に相当するからである．ここに示されたポーラロンの結合エネルギーに関しては図5を参照のこと．

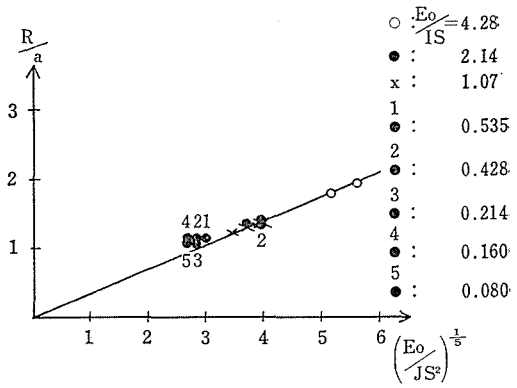


図-4 反強磁性マグネティックポーラロンの有効半径を格子定数 a で割った値を，横軸を $(E_0/JS^2)^{1/5}$ として描いたもの．有効半径は，波動関数の値が中心の波動関数の 1/e になる距離でもって定義した．

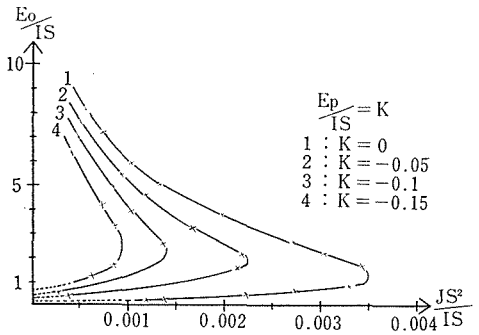


図-5 反強磁性マグネティックポーラロンの結合エネルギー Ep を IS で割った値での等エネルギー線を，(E_0/IS)—(JS^2/IS) 面で描いたもの．Ep=0 に対応する等エネルギー線が，安定なポーラロンに対する境界を示している．

れている．$E_0/IS>1.5$ の曲線は式 (3-6) によく適合している．などが確認される．

B) 領域 $E_0 \ll IS$ における大きいポーラロン

$E_0 \ll IS$ になると，電子のスピンの方向は，局在スピンの方向にほとんど向いてくる．(§2 の式 (2-6) 参照) したがってポーラロン状態およびエネルギーは，結晶構造および磁気構造に敏感になる．最初に前述の M_nO 型の磁気構造の場合を扱う．この場合〔1,1,1〕方向と，それに垂直な方向とに異方性が現われる

面内の広ろがりを γ_1，面間の広ろがりを γ_2，面内と面間のスピンは 2ϕ だけ傾いているとする．また面内のスピンはそろっているとする．

このとき，ポーラロンのエネルギーは

$$E_p=\frac{c_1E_0}{2\gamma_1^2}-\frac{1}{2}\left(1-\frac{c_2}{\gamma_2^2}\right)E_0\cos\phi$$
$$+\gamma_1^2\gamma_2JS^2(1+\cos 2\phi) \qquad (3\text{-}7)$$

で与えられる．この場合も，$E_0>IS$ の場合とほとんど同様にして $\phi\to 0$ すなわちポーラロンの内部の局在スピンは全くそろってしまうことを示せる．

したがって，

$$E_p=-\frac{1}{2}E_0+\frac{c_1E_0}{2\gamma_1^2}+\frac{c_2E_0}{2\gamma_2^2}$$
$$+2\gamma_1^2\gamma_2JS^2 \qquad (3\text{-}8)$$

から

$$\left.\begin{aligned}\gamma_1&=\frac{c_1^{3/10}}{\sqrt{2}\,c_2^{1/10}}(E_0/JS^2)^{1/5}\\ \gamma_2&=\frac{c_2^{2/5}}{c_1^{1/5}}(E_0/JS^2)^{1/5}\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}9)$$

$$E_p=-\frac{E_0}{2}\{1-5(c_1c_2^{0.5}JS^2/E_0)^{2/5}\} \qquad (3\text{-}10)$$

となる．

これからポーラロンの安定条件として

$$E_0/JS^2>5^{2.5}c_1c_2^{0.5} \qquad (3\text{-}11)$$

を得る．

この領域で，もっとも特徴的なことはマグネティックポーラロンは狭いバンドの極限で不安定になるということである．これは通常のフォノンポーラロンとは，本質的に異なっている．フォノンポーラロンは狭いバンドの極限で安定になる．この差異は，電子のスピンの量子効果 ($S=1/2$) によるものである．またこの領域では，電子のスピンは，局在スピンの向きにほとんど完全に向いているため，s-f 交換相互作用は局在スピンを分極する力にはなり得ない．今の場合，局在スピンを分極しているのは，電子の transfer energy である．

図4,5,6 に厳密な計算の結果が示されている．本質的な点は，上に述べた定性的な議論と一致している．しかし，ポーラロンの半径が小さくなると，上の考察で無視した境界の効果が効いてきて，詳細においては幾分異なる．

この領域のポーラロンは，結晶および磁気構造に敏感であった．したがって次に *b.c.c* 磁気構造を持った反強磁性体の場合を考える．ただし，電子の transfer matrix は最近接原子との間のみにあるとする．

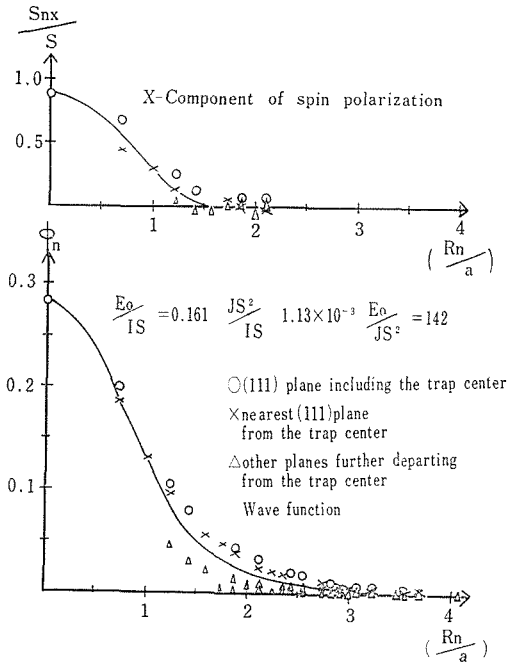


図-6 f.c.c. 反強磁性半導体中における $E_0<IS$ の場合の厳密な計算結果．計算に用いた物理的パラメーターの比が図中に示されている．結合エネルギーは図5に示してある．このポーラロンは，安定な領域の境界に近いもので，かなり大きな異方性を示している．さらにバンド幅を狭くすると，異方性は増しポーラロンは不安定になる．

C) 最近接跳び移り積分を持った体心立方反強磁性体 $E_0\gg IS$ における性質のすべてが，前述の *f.c.c.* の場合と同じである．

さて $E_0\ll IS$ においては，*b.c.c.* 構造なのでポーラロンは立方対称性を持っている．したがって，エネルギーは次の式で近似される．

$$E_p=-\left(1-\frac{c}{\gamma^2}\right)E_0\cos\phi$$
$$+\gamma^3JS^2(1+\cos 2\phi) \qquad (3\text{-}12)$$

この式は，*f.c.c* の場合の対応する式 式 (3-7) とは，面内の電子の transfer が存在しないという点が異なる．式 (3-12) から次の結論を得る．

1) $$\left.\begin{aligned}&E_0/JS^2>(7^{2.5}/3^{1.5})c^{1.5}\equiv 25c^{1.5}\\ &\phi=0\\ &\gamma=(cE_0/3JS^2)^{1/5}\\ &E_p=-E_0\left\{1-\frac{5}{7}\left(\frac{7^{2.5}c^{1.5}JS^2}{3^{1.5}E_0}\right)^{2/5}\right\}<0\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}13)$$

2） $E_0/JS^2 \leq (7^{2.5}/3^{1.5})c^{1.5}$

$$\left.\begin{aligned} &\cos\phi = \frac{3^{1.5}}{7^{2.5}c^{1.5}}\ \frac{E_0}{JS^2} \\ &\gamma = \sqrt{\frac{7}{3}c} \\ &E_p = -2\frac{3^{1.5}}{7^{3.5}c^{1.5}}\ \frac{E_0^{\ 2}}{JS^2} < 0 \end{aligned}\right\} \quad (3\text{–}14)$$

このことから E_0/JS^2 が $25c^{1.5}$ より大きい時は，ポーラロンは大きいポーラロンとなり，ポーラロン内部では強磁性的な磁区を持ち，γ は $E_0 > IS$ における式 (3–5) と同一の式で与えられる．*f.c.c* との相異は E_0/JS^2 が $25c^{1.5}$ よりも小さい時に現われる．最近接 transfer を持った *b.c.c* では，狭いバンドの極限でもポーラロンは安定である．さらにこの領域では，ポーラロン内部の局在スピンは，強磁性的にそろっているのではなく式 (3–14) に与えられるように傾いてくる．一方ポーラロンの広ろがりは式 (3–14) に与えられるように，他の物理的パラメーターを変えても変わらない．

小さいポーラロン (Small polaron) の領域では，上で用いた連続体モデルは良い近似でなくなる．したがって小さいポーラロンの極限として次のような状態を仮定する．

電子は束縛中心とその最近接原子まで広ろがっているとし，束縛中心の局在スピンのみが z 軸から角度 θ だけ傾いているとする．この時，状態は厳密に解けて

$$E_p = 2JS(S-S_z) + \sqrt{(z\varepsilon)^2+(IS)^2} - \sqrt{z\varepsilon^2+(IS)^2+\sqrt{2z\varepsilon^2 I^2(S-S_z)S}} \quad (3\text{–}15)$$

で与えられる．ε は transfer integral, z は最近接原子の数．$S_z = S\cos\theta$．

狭いバンドの極限の条件のもとに，上の式は次のように近似される．

$$E_p = \frac{z-1}{2z}\ \frac{E_0^{\ 2}}{IS} - \frac{1}{16z}\ \frac{E_0^{\ 2}}{JS^2} \quad (3\text{–}16)$$

したがって，われわれは，この式から狭いバンドの極限に対するポーラロンの安定条件

$$JS^2/IS < \frac{1}{8(z-1)} = 0.018 \quad (3\text{–}17)$$

を得ることができる．

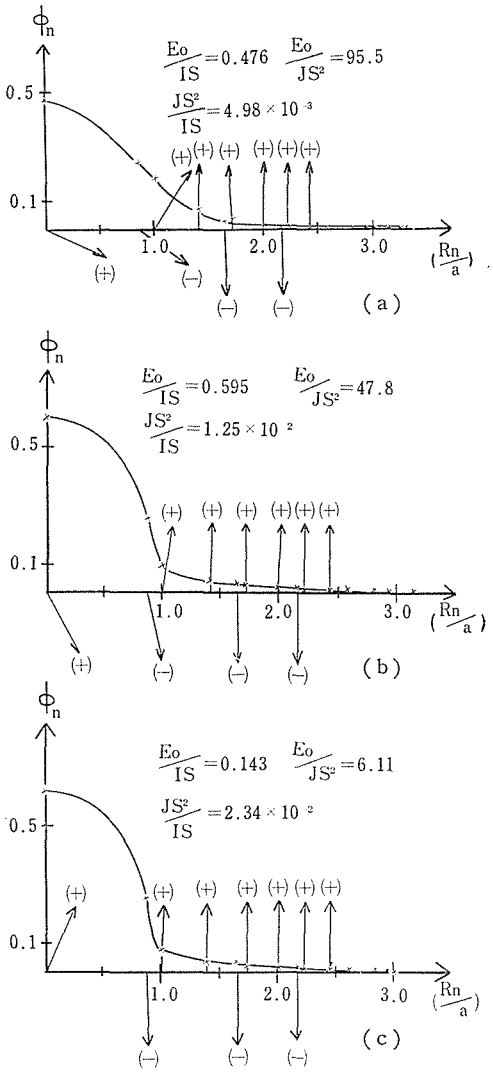


図-7 b.c.c. 反強磁性半導体中における $E_0 < IS$ の場合の厳密な計算結果．図7(a)は，大きいポーラロンから小さいポーラロンへと移り行く状態を示している．図7(b)，7(c)は典型的な小さいポーラロンを示している．X及び実線は電子の波動関数に対するもので，その意味は図3の説明と同じ．矢印は，局在スピンの傾きの方向を示している．z方向が縦軸，x方向が横軸である．図中の(+)あるいは(−)は，その格子が完全な反強磁性体の場合，上向きあるいは下向き部分格子に属することを意味する

大きいポーラロンから小さいポーラロンへの遷移の状態，および小さいポーラロンに対する厳密な計算結果が図7に示されている．*b.c.c.* の全域におけるポーラロンの安定条件は，図8に見い出される．そこからわかるように，狭いバンドの極

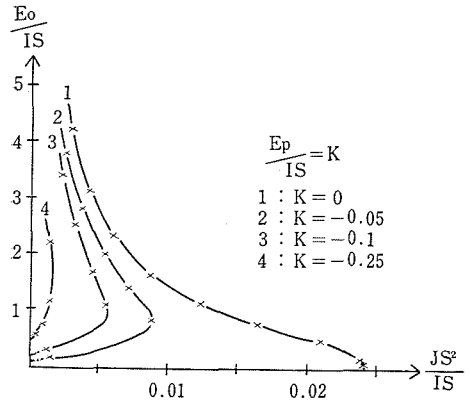


図-8 電子の transfar が最近接原子までの場合の b.c.c. 反強磁性半導体中のポーラロンの等エネルギー線を，(E_0/IS)—(JS^2/IS) 面に描いたもの．Ep=O に対応する曲線が安定条件に対応する．

限では $JS^2/IS<0.024$ で安定である．これは，式(3-17)と良く一致している．式(3-17)がこの値より小さいのは，電子の広ろがりを最近接原子までと仮定したからであって当然のことである．ポーラロンの広ろがりは，図9に与えられる．上述の定性的議論と非常に良い一致を示している．また図9あるいは式(3-14)からわかるようにマグネティックポーラロンにおいては，音響的格子ポーラロンにおけるようなひとつの格子位置に局在した小さいポーラロンは存在しない．マグネティックポーラロンは，その小さいポーラロンの極限においてさえ，少くなくとも最近接原子まで電子は広ろがっている．ひとつの格子位置に局在した場合は，もはや局在スピンを歪ませることはできず，(ただし$\vec{S}$は古典スピン) tight binding における free state の基底にほかならない．

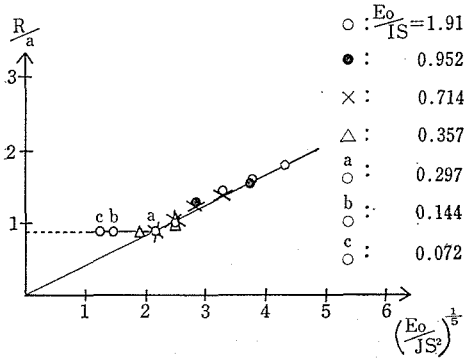


図-9 電子の transfer が最近接原子までの場合のポーラロンの有効半径Rを格子定数aで割った値を，横軸を $(E_0/JS^2)^{1/5}$ で描いたもの

われわれは以上，*f.c.c. b.c.c.* との場合で，電子の transfer が最近接原子までの場合を扱った．実は，これは，面内（局在スピンのそろっている面）と面間の電子の transfer の比が1：1と0：1という2つの極限に相当している．実際は，この中間に存在する．この状態は，たとえば，*b.c.c.* の磁気構造で電子の transfer を次最近接原子まで入れることで実現させることができる．

この時 $E_0<IS$ に対して

$$E_p=\frac{c_1E_1}{\gamma^2}-\left(1-\frac{c_2}{\gamma^2}\right)E_2\,\mathrm{cns}\,\phi + \gamma^3JS^2(1+\cos 2\phi) \qquad (3\text{-}18)$$

ここで E_1 は次最近接原子（面内）への電子の transfer energy, E_2 は最近接原子（面間）への電子の transfer energy. 式(3-18)から以前と同様にして，安定条件は

$$E_2/JS^2>\frac{5^{2.5}}{2}c_1c_2^{0.5}E_1/E_2 \qquad (3\text{-}19)$$

で与えられ，その様子は 図10 に示されている．$t(\equiv E_1/E_2)=1$ から $t=0$ に移るにつれて，安定領域は矢印の方向に動き，ポーラロンは安定化される．

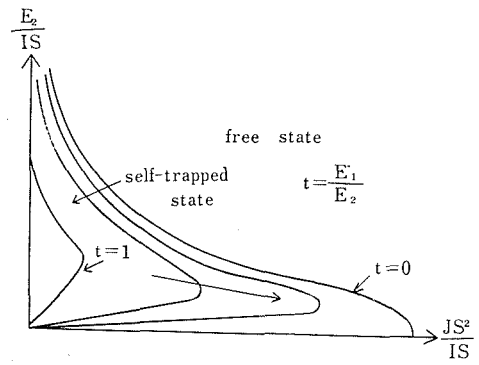


図-10 b.c.c. 反強磁性半導体中における安定なポーラロンに対する存在条件の定性的な図．面内と面間の電子の transfer energy の比 $t\equiv E_1/E_2$ が $t=1$ から $t\to 0$ に変わるにしたがって，存在条件は矢印の方向に変化する

しかし注意すべきことは，狭いバンドの極限では，$t=0$ の場合を除き，マグネティックポーラロンは不安定になるということである．

以上，われわれは自縄自縛したマグネティックポーラロンを扱ってきた．そこでは束縛の原因は s-f 交換相互作用（$E_0\ll IS$ では，直接的には transfer matrix の再規格化が原因なのだが…．）

であった．しかし現実の結晶で，何んらかの欠陥が存在すれば，電子に対してクーロン型の束縛ポテンシャル (V_c) が働く.[12] この場合は，クーロン項まで Hamiltonian に入れて考えなければならないが，おおまかにいえば，s-f 交換相互作用が V_c より大きければ，上に述べた性質は，ほぼそのまま当てはまる．V_c が s-f よりも大きい時は，まず V_c で束縛され，(特に V_c が比較的浅い場合は) 広ろがった電子の波動関数が周囲の局在スピンをそろえる．したがって，この場合もマグネティックポーラロン的な性質が存在していると考えられる．

磁性半導体においては，かなり大きな s-f 交換相互作用が期待される．ここでは，伝導電子と局在スピンの相関の問題のひとつとして，反強磁性半導体中におけるマグネティックポーラロンに関して，物理的なパラメーターの変化にともなうポーラロンの状態の変化，および安定条件を中心にして論じた．マグネティックポーラロンの輸送現象や，それの存在することによるスピン波の変化等，多くの問題がほとんど解決されておらず，これからの問題として残こされている．また有限温度の問題は，本質点に多くの困難を有しており，特別の条件の下でも厳密解は期待できないと思われる．したがって $E_0 \gg IS$ と $E_0 \ll IS$ の2つの領域に分けて解くことが考えられる.[13] $E_0 \sim IS$ の領域はかなり複雑で，$E_0 > IS$ と $E_0 < IS$ とからの拡張として考えるのもひとつの方法であろう．

なお，詳細は，Journal of The Physical Society of Japan, Vol. 33, No. 3 (1972), 602

参 考 文 献

1) S. Yamaguchi u. H. Wada : Experimentelle Technik der Physik, 17, 527 (1969).

2) S. Yamaguchi: Experimentelle Technik der Physik, 9, 304 (1961).

3) J. Appel : Solid State Physics 21 (ed. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press, N.Y, 1968) 193.
I.G. Austin and N.F. Mott : Advances in Physics 18 (1969) 42
for acoustic phonon polaron
Y. Toyozawa : Prog. theor. Phys. 26 (1961) 29

4) S. Methfessel and D.C. Mattis : Handbuch der Physik (ed. S. Flügge) XVIII/1, (Springer-Verlag, Berlin, 1968) T. Kasuya and A. Yanase : Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 684.

5) 糟谷忠雄・梅原雅捷： 物性, 12, 8 (1971) 447.

6) T. Kasuya, A. Yanase and T. Takeda: Solid State Commun. 8 (1970) 1543, 1551.
A. Yanase : Intern. J. Magnetism, 2 (1972) 99.

7) J. Köbler : Z. Physik 250 (1972) 324

8) P.G. de Gennes: Phys. Rev. 118 (1960) 141

9) T. Wolfram and J. Callaway : Phys. Rev. 130 (1963) 44.

10) E.L. Nagaev : Soviet Physics-JETP Lett. 6 (1967) 18.
: Soviet Physics-JETP 27 (1968) 122.

11) 梅原雅捷：磁性半導体の物性研究会報告 (東京大学物性研究所, 1970) 134.
M. Umehara and T. Kasuya : J. Phys. Soc. Japan, 33, 3 (1972) 602.

12) 実験の論文
J.B. Torrance, M.W. Shafer and T.R. McGuire : Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1168.
T. Penney, M.W. Shafer and J.B. Torrance : Phys. Rev. B5 (1972) 3669.
M.A. Kolber and R.K. MacCrone : Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1457.
N.F. Oliveira, Jr. S. Foner, and Y. Shapira and T.B. Reed : Phys. Rev. B5 (1972) 2634.
Y. Shapira, S. Foner, and N.F. Oliveira, Jr. S. Foner and T.B. Reed : Phys. Rev. B5 (1972) 2647.
Y. Shapira and T.B. Reed : Phys. Rev. B5 (1972) 2657.

13) 梅原雅捷：日本物理学会第28回年会 (1973年4月6日)

無機材質研究所研究報告書第5号

硫化鉄に関する研究

編集・発行　科学技術庁無機材質研究所
茨城県新治郡桜村倉掛