



Title	バリウム・モノフエライト, BaFe204の結晶構造
Author(s)	満田, 宏通
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29298
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	満	田	宏	通
	みつ	だ	ひろ	みち
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1101	号	
学位授与の日付	昭和	42	年	3月18日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	バリウム・モノフェライト, $BaFe_2O_4$ の結晶構造			
論文審査委員	(主査) 教授 渡辺得之助			
	(副査) 教授 国富 信彦 教授 金森順次郎 教授 藤田 英一			

論文内容の要旨

バリウム・モノフェライト, $BaFe_2O_4$ の結晶構造は $BaAl_2O_4$ 型で近似できる非密充填の六方晶系であると報告されているが詳しい研究はなされていない。本研究は, $BaFe_2O_4$ における双晶構造, 超周期構造および擬対称構造の諸問題を X 線回折法を用いて詳細に解析したものである。

ワイセンベルグ法によって回折点の分離および $BaAl_2O_4$ 型では説明され得ない多くの超格子点を見出し, $BaFe_2O_4$ は擬六方晶系的な斜方晶系であることをあきらかにした。そして, $BaFe_2O_4$ の人工結晶は常に 120° 回転によって同位する 3 つの結晶体からなる双晶構造をとることを見出した。それによって斜方晶系でありながら見掛け上の六方対称を示すことを説明した。

$BaAl_2O_4$ 型である程度説明される偶数次の基本回折点は常に 3 つの回折点から成っており分離されにくいが, 奇数次の超格子回折点はワイセンベルグ写真上で完全に分離することに着目して, 一つの結晶体から回折される回折点のみを取り出し強度測定を行なって, 奇数次超格子点の回折強度の特異な規則性を見出した。 $BaAl_2O_4$ 型の近似構造をずらせて, この奇数次超格子点の回折強度の規則性が説明できるモデルを選定した。偶数次のみによってフーリエ合成された電子密度は余分な対称を含んでいるが, 奇数次はその対称を破る反対称な電子密度を与えるものと考えることが出来るが, その反対称な電子密度の符号を含めたベクトルを与えるものが奇数次パターソン関数であるとの考え方から奇数次超格子点の回折強度のみを用いたパターソン関数を合成し, 解釈した。その時, 上記のモデルによって計算された構造因子を用いて計算の奇数次パターソン関数を合成し, それと比較することにより原子の位置を修正した。さらに, F_0 - F_c 合成によって修正を加え最終的な b 面投影の原子位置を決定した。y の座標値は決定された x, z 座標値と $BaAl_2O_4$ 基本構造との関係から推定され, 3 次元の奇数次構造因子を計算して確かめられた。

その結果, 鉄を囲む酸素の四面体は非常に変った非密充填の配列をなしていることがあきらかとな

った。その四面体の配列に依存して、バリウム原子の変位が生じ格子の歪みを与えるものと解釈される。そして、六方晶系として等価な a_1, a_2, a_3 方向の任意性から 120° の回転を双晶要素とする双晶構造をとるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文はバリウムモノフェライト BaFe_2O_4 の結晶構造およびその高次構造を X 線解析の方法を用いて詳細に解明したものである。

試料は BaCO_3 および Fe_2O_3 の等モル比の混合物を $1,300^\circ\text{C}$ で反応させ、成生物を溶融し、酸素気流中で徐冷して得た。単結晶と思われる試料を用いて X 線回折写真を撮影したところ、いずれの試料も一見六方対称を示したが、解析の結果、斜方晶系に属する結晶体が C-軸を共通軸としてその軸の周りに 120° で同位する様式で双晶をつくり六方対称を示すを見出した。

上記の様に 3 個の結晶体よりなる双晶であるため、回折線は重畠するものが多いので、構造解析は極めて困難なものであったが、巧みな手法を用いて完全解析を行なうことができた。

結晶構造は BaAl_2O_4 の構造を基本とした超周期構造と見做すことができる。Fe 原子を中心とする O 原子はかなり歪んだ四面体を形成しそのため Ba 原子は対称の位置をはずれるため超周期構造をとることを明らかにした。

本研究は双晶体を用いて結晶構造を解析したもので、結晶学に寄与するところ大きい。同君の先に発表した関連事項に関する数篇の参考論文と併せ考えて同君の論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。