The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 希土類多硫化物LnS2（Ln＝Ce, PrおよびNd）の高圧合成 |
| Author(s) | 柳沢, 保徳 |
| Citation | 大阪大学, 1983, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/33538 |
| 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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【73】

| | |
|---|---|
| 氏名・(本籍) | 柳沢保徳（やなぎさわ やすのり） |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 第 5953 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和58年3月17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 | **希土類多硫化物$LnS_2$（Ln＝Ce, PrおよびNd）の高圧合成** |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 久米 昭一<br>(副査) 教授 長谷田泰一郎　教授 吉森 昭夫　教授 藤田 英一<br>教授 金丸 文一　助教授 望月 和子　助教授 遠藤 将一 |

## 論文内容の要旨

希土類多硫化物（$LnS_2$）は，希土類の価数および配位等に興味がもたれ，またいくつかの多形をもつことから結晶化学的にも注目されている。しかしながら常圧下での合成では単結晶を得ることが困難であるため，結晶構造解析はほとんど行われておらず，電気的・磁気的性質についても未知の点が多い。

本研究では，Ce, PrおよびNdの多硫化物について高圧力条件下での合成による新しい多形（斜方晶$LnS_2$）の発見と高圧下での徐冷法により育成された単結晶による構造解析等の結果を報告した。また，単斜晶および斜方晶の2つの多形についてイオン性結晶モデルにもとずいて格子（凝集）エネルギーを評価し，常圧下での格子の安定性について比較検討した。

高圧合成は六面体型加圧装置を使用し，$Ln_2S_3$に過剰のイオウを加えたものを出発物質とし，圧力3.5—7 GPa，温度973—1773Kの範囲で行った。高圧下徐冷法により大きさ0.2mm程度の斜方晶$CeS_2$の単結晶を得ることができた。Ce, PrおよびNdの多硫化物の新しい多形は，X線回折の結果，斜方晶であることが判明し，これら多硫化物について格子定数を決定した。斜方晶多硫化物の生成に要する最小の圧力はそれぞれ3.5, 5.5, 6.5GPaとなり，希土類イオン半径の減少とともに増加することが見出された。また，これら斜方晶，単斜晶多硫化物は密度がほとんど等しい。斜方晶$CeS_2$について，回折点の消滅則より空間群を$Pn2_1a$と判定した。パターソン合成およびフーリエ合成により，構造解析を行い，精密化により原子位置等を決定した。その結果，斜方晶$CeS_2$の結晶構造はCeとSとを含む層（BおよびC層）とSのみを含む層（A層）とからなる層状構造をなしており，積層順序ABCAB′C′Aとあらわされる。一方，単斜晶$CeS_2$の結晶構造は積層順序ABCAとあらわされることが知

られており，したがって単斜晶と斜方晶の多硫化物の構造は積層順序の相違として関連づけられ，密度変化をほとんど伴わない相転移であることが明らかにされた。また斜方晶$PrS_2$の帯磁率測定の結果より，Prの価数は＋3と評価された。

格子エネルギーは静電エネルギー，分極エネルギー，分散エネルギーおよび反撥エネルギーの和として求めた。その結果格子エネルギーは，単斜晶の方が斜方晶よりも約3％程度低く，単斜晶の方がエネルギー的により適しており，常圧下では，La以外の斜方晶多硫化物は存在せず単斜晶多硫化物（Ln＝La－Nd）のみ存在するという実験事実とよく対応している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はランタニド系列希土類多硫化物$LnS_2$の高圧合成と生成物の構造解析をおこない，新しい相の存在の確認ならびに既知の相との多形関係を比較検討したものである。

希土類多硫化物はこれまで1気圧あるいは減圧条件下で気相法により合成される例が多い。このため，生成物は不定比性を示す場合があり，また処理条件の関係で大きな結晶を育成することも困難であった。本論文の著者は出発物質に過剰のイオウを加えて加熱・加圧し，定比をもつ$LnS_2$（Ln＝Ce, Pr, Nd）の生成を認めた。またそのX線回折像は既報の単斜晶相とは異なり，斜方晶として指数づけされる新しい多形であること，および単斜晶から斜方晶へ相転移を起す圧力は陽イオンの大きさが減少するにつれて上昇することを見出した。さらに新しく合成された斜方晶相の構造を決定するため，$CeS_2$にイオウを加えたものを高温・高圧状態から徐冷することにより単結晶育成に成功し，これを使用して結晶構造解析を実施した。その結果，単斜晶・斜方晶の両相ともイオウのみからなる層とイオウ・陽イオン共存層の二種類の層から成るが，各層の積み重ねのくり返し周期は異なり，斜方晶は単斜晶の倍となることを明らかにした。構造解析により各イオンの位置が決定されたため，両相の格子エネルギーの概略の算出が可能となり，1気圧で安定な単斜晶相が低エネルギーであることも証明された。

これらの結果は従来ややもすると断片的になり勝ちであった希土類多硫化物の組成・構造・安定性に関し総括的知見を与えるとともに，新相の発見と単結晶育成を成功させるに至った着想と実験法の開発は高圧力下での合成・結晶育成の分野に貢献する点が多く，博士論文として価値あるものと認める。