

氏 名 安 達 隆 文

学位（専攻分野） 博士(学術)

学 位 記 番 号 総研大甲第248号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 NaCl型希土類化合物の高圧下における構造相転移と価数揺動

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 大隅 一政
教 授 松下 正
教 授 下村 理
教 授 飯田 厚夫
助 教 授 河田 洋
教 授 城谷 一民（室蘭工業大学）

博士論文の要旨

序論

III B族の希土類元素 (Y, La, Ce, . . . , Yb, Lu) とVA窒素族元素 (P, As, Sb, Bi)、VI Aカルコゲン元素 (O, S, Se, Te) の1 : 1化合物、希土類プニクタイト、希土類カルコゲナイドはほとんどが化合物として存在しNaCl型構造をとる。これらの化合物はその構造から、基本的にはイオン結晶的性格を持っていると考えられる。その性格は格子定数から見積もることができる。イオン半径の和、共有結合半径の和と格子定数を比較すると、希土類カルコゲナイドはイオン半径の和に近い値をとるが、希土類プニクタイトはイオン半径の和と共有結合半径の和の中間の値をとる。そのため希土類プニクタイトは希土類カルコゲナイドよりイオン結晶からのずれが大きいと考えられる。さらに体積弾性率を用いてNaCl型化合物のイオン結晶からのずれを比較することができる。NaCl型構造をとるアルカリハライド、アルカリ土類カルコゲナイド、希土類カルコゲナイドの体積弾性率と単位胞体積の関係は、それぞれの化合物が有効価数を定数とする平行な直線関係を示す。そのとき、有効価数は形式的な価数の大きさに比例してより減少する。このことから形式的な価数が増えるとイオン結晶からのずれが増すと考えられる。希土類プニクタイトはNaCl型化合物中、最も形式的な価数が大きいためイオン結晶からのずれも大きくなることが予想される。

希土類プニクタイトの高圧下における研究は、構造相転移と化合物の特徴である価数揺動による同型転移がある。NaCl型構造の高圧相として最も代表的な構造はCsCl型構造である。希土類カルコゲナイドの高圧相は、調べられているもののほとんどがCsCl型構造をとる。希土類プニクタイトの高圧相は、CsCl型と変型CsCl型構造がある。しかしCe化合物以外はほとんど知られていない。イオン結晶からのずれが予想されるよう大きくなれば、高圧相が変型CsCl型、またはCsCl型構造以外の高圧相をとる可能性が十分考えられる。実際に変型CsCl型構造はプニクタイトにしか見られない。価数揺動による同型転移は、希土類元素が圧力により2→3価、ないしは3→4価に価数揺動し、その際にイオンサイズの減少のための圧縮異常を伴うNaCl型→NaCl型の転移である。これまでに3→4価の転移がCePについて知られている。その他Pr、Tb化合物も同型転移の可能性が考えられる。

常圧下での結合状態は高圧下の構造変化に反映されるはずである。本研究はNaCl型希土類プニクタイトの高圧下の構造変化を粉末X線回折実験とX線吸収実験を用いて、系統的に調べることにより、その化学結合についての知見を得ようとするものである。

また高圧下で調べられていないPr、Tbのプニクタイトについて価数揺動による同型転移が起こるかどうかについても合わせて調べる。またPr、Tbプニクタイトの価数揺動による同型転移についても合わせて調べた。

体積弾性率と構造相転移を調べるために高圧下粉末X線回折測定を行った。圧力誘起価数揺動による同型転移は圧縮曲線と高圧下XANES測定から調べた。また常圧下でイオン結晶からのずれを比較するためMEMによる電子密度分布を精密粉末X線回折測定から求めた。

実験

高圧下粉末X線回折実験はBL-6B、BL-18Cにおいて、IPとダイヤモンドアンビルセル(DAC)を組み合わせ、50GPaまでの圧力範囲で行った。試料は室蘭工業大学城谷研究室作成のものを使用し、Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Tm, Ybのリン化物、TbSbについて測定を行った。高圧下XANES測定はBL-12CにおいてDACを使用し、ダイヤモンド透過型配置で行った。試料はTbPを測定した。常圧下精密粉末X線回折実験はBL-3Aにて、3軸4円回折計を使用し行った。試料はYbS, YbPとアルカリハライドのKClについて測定を行った。

結果

高圧下粉末X線回折実験を行った試料の内、La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Tm, Ybのリン化物とTbSbについて新しく構造相転移が見いだされた。その高圧相の構造はLaP, PrP, NdPについてはこれまで知られている変型CsCl型である体心のTetragonal構造であることがわかった。その他の試料の高圧相はCsCl型、変型CsCl型構造とは違う構造であることがわかった。その構造についてはまだ詳しくわかっていない。体積弾性率は得られた圧縮曲線にBirch-Murnaghanの状態方程式を用いて求めた。

TbPの高圧下XANESスペクトルは、圧力の増加に対し約20GPaからTb4価と思われる位置に吸収スペクトルの変化が見られ、加圧と共に価数が3価から4価へと転移するという結果を示した。TbPの圧縮曲線はこの圧力範囲でNaCl型構造をとっている。そのためTbPは高圧下で価数揺動による同型転移を起こすということがわかった。

常圧下精密粉末X線回折実験からMEMによる電子密度分布を求めた結果、YbPではYb-P間に局在した電子分布が存在するがYbSにはないという違いが見られた。

考察

希土類プニクタイトの体積弾性率と単位胞体積の関係から、アルカリハライドの直線と同じ傾きを用いて有効価数を求めた。その値から、希土類プニクタイトは希土類カルコゲナイドよりもさらに有効価数が大きな割合で減少していることがわかった。予想されるように、希土類プニクタイトはNaCl型化合物中、最も大きなイオン結晶からのずれを示すことがわかった。

今回見いだされた希土類プニクタイトの高圧相は変型CsCl型ないしは、それ以外の構造である。希土類プニクタイトの高圧相は、希土類カルコゲナイドのNaCl→CsCl転移の傾向とかなり異なる傾向をとり、CsCl型構造は例外的であるとさえいえる。変型CsCl型構造はLa, Ce, Pr, Ndの元素だけに見られる。GdP, TbPは高圧相のX線回折パターンで見ると同構造である可能性が高い。これらは原子番号が隣接する希土類元素であるため、希土類プニクタイトの高圧相は原子番号と関連して変化している可能性がある。さらに高圧相のX線回折パターンは原子番号が増えるに従いより複雑になり、対称性が低くなっていると考えられる。これらのことから、高圧相に対する4f電子の影響も可能性として考えられる。

希土類プニクタイトの構造相転移の転移圧力と常圧下の格子定数をプロットすると、格子定数の減少に対し転移圧が上昇する直線的関係を示した。これはイオン結晶の結合エネルギーが原子間距離に反比例することに関係している。理想的イオン結晶において、構造は陽イオン、陰イオンの剛体球の充填で決まる。すなわちイオン半径比が約0.7を境にし

て、それ以下ではNaCl型6配位、それ以上ではCsCl型8配位の構造をとる。常圧下でよりCsCl型8配位のイオン半径比に近いほど転移圧は低くなると考えられる。このイオン半径比の効果、すなわち形状的效果と原子間距離による静電力の効果が競合して転移圧が決まると考えられる。イオン半径と転移圧の関係にはこの競合が見られ、そのことは希土類プニクタイトの高圧相の安定化に対しイオン結合が大きく影響していることを示す。体積弾性率と単位胞体積の関係に見られたイオン結晶からのずれが高圧相の構造に影響しているのに対し、転移圧力ではイオン結合が大きく影響している。

高圧下の構造研究から、希土類プニクタイトはイオン結合を主として持ちながら、最も大きなイオン結晶からのずれを含む化合物であることがわかった。

論文の審査結果の要旨

安達隆文君の博士論文の内容はNaCl型希土類化合物の結合様式についての知見を高圧下の構造を調べることにより得ようとしたものである。

希土類化合物（カルコゲナイド、プニクタイト）は常圧でNaCl型構造をとるが、典型的なイオン性結晶であるアルカリハライドと比べるとイオン性が減少していることが電気伝導性、格子定数などから予想されている。この傾向は特にプニクタイトについて顕著である。イオン性の減少があるならば、それは高圧下の構造の変化に反映するはずであると考え、それを調べたのが博士論文の主題である。安達君は希土類燐化物を中心として14種類の試料について高圧下での構造変化を系統的に調べて新しい成果を得た。実験にはすべて放射光を用い、高圧下でのX線回折法による圧縮率の測定と高圧未知構造の解析、高圧下でのX線吸収端スペクトル法（XANES）による価数状態の観測、および、常圧下での最大エントロピー法（MEM）による電荷密度分布の測定を行っている。

電荷密度分布の測定からカルコゲナイドはほぼ球状の電子分布を持ちイオン性が高いのに対し、プニクタイトは異種イオン間に電子密度が存在する異方性結合があることがわかった。圧縮率と単位胞体積の関係については、希土類プニクタイトはアルカリハライドなどのイオン結晶と同様な対数直線関係にあるが、その関係から得られる平均有効イオン価数は0.64とNaCl型化合物中最も小さく、イオン結晶からのずれが大きいことが指摘された。また、これらの化合物の高圧相について、カルコゲナイドではCsCl型が多いのに対し、プニクタイトではCsCl型では説明できない構造をとること、特に重い希土類になるほど複雑な構造になりそうであることから、希土類元素のf電子の影響が圧力によって露になってきていることを示唆した。一方、相転移圧力とイオン半径の関係は他のイオン結晶と同じ関係を保っていることから、その基本構造はイオン結晶的であると考えられる。これらの高圧下での多面的かつ系統的な研究により、希土類プニクタイトは基本的にはイオン性結合を取る結晶であるが、そのイオン性はアルカリハライドからはもちろん、アルカリ土類ハライドないし希土類カルコゲナイドからも大きくずれており、希土類の特徴が反映されていることが結論づけられた。さらに、価数揺動をする物質に対して、XANESの測定と圧縮率の測定により、価数揺動の圧力依存性が正確に求められた。

以上の研究は数物科学研究科放射光科学専攻の博士論文としての内容に値し、更に、高圧技術の改良を行うとともに結晶化学的な立場から高圧物性の分野に対し新しい知見を与えるなど、専門的にも極めて優秀な研究業績を上げていると判断した。