

氏 名 (本 籍)	中	村	勇	兒	(東京都)
学 位 の 種 類	理	学	博	士	
学 位 記 番 号	博	甲	第	238	号
学 位 授 与 年 月 日	昭和59年 3 月 24 日				
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当				
審 査 研 究 科	化学研究科 化学専攻				
学 位 論 文 題 目	Crystal-Chemical Studies on Quaternary Chalcogenides, T1-3B-4B-S₄ (3B=Al, Ca, In ; 4B=Si, Ge) (4成分系カルコゲン化合物, T1-3B-4B-S ₄ , (3B=Al, Ga, In ; 4B=Si, Ge) に関する結晶化学的研究)				
主 査	筑波大学教授	理学博士	長	島	弘 三
副 査	筑波大学教授	理学博士	池	田	長 生
副 査	筑波大学教授	理学博士	日	高	人 才
副 査	筑波大学助教授	理学博士	杉	谷	嘉 則

論 文 の 要 旨

ケイ酸塩、ゲルマニウム酸塩及びスズ酸塩中の酸素をカルコゲン元素（硫黄，セレン，テルル）で置き換えたカルコゲン化合物は、近年その特性に注目され物理化学的立場からの報告は多い。しかし結晶化学的立場から、これらの化合物を分類しようとした研究は行われていない。

これらの化合物は、ケイ酸塩のSiO₄四面体と同様にXY₄四面体(X=Si, Ge, Sn ; Y=S, Se, Te)を基本的単位としてもつという特徴を有する。そのXY₄の結合の仕方に着目する分類を試みたのが第1章である。さらに3B族のカルコゲン化合物についても、同様の四面体の存在が明らかになってきたが、3B族と4B族を同時に含む化合物に関する研究は非常に少ないので、著者はそれについて実験的研究を進めた。第2章はその合成法の記述であり、第3章は得られた新化合物T1InSiS₄、第4章は新化合物T1GaSiS₄の構造解析の結果についての記述である。

第1章では、構造既知の42種の4B-カルコゲン化合物を用い、それらがSiS₄、GeS₄などのXY₄四面体の結合様式によって6種の陰イオングループ即ち[XY₄]⁴⁻（ネソケイ酸塩型）、[X₂Y₇]⁶⁻（ソロケイ酸塩型）、[X₂Y₆]⁴⁻（稜共有型）、[X₂Y₆]⁶⁻（エタン型）、[X₄Y₁₀]⁴⁻（アダマンタン型）及び[XY₃]³⁻（イノケイ酸塩型）をもつとして分類しうることを明らかにした。これらのうち、稜共有型、エタン型、アダマンタン型はケイ酸塩に見られない型であり、ケイ酸塩との相違は、X-Y

の結合が、Si—O結合に比して共有性が強いことによると結論している。

第2章には、シリカチューブ法によるT1—3B—4B—S系化合物の合成法について述べている。いずれも単体から出発し、750～940°Cで1～5日反応させ、やや低温に数日保持し徐冷した。分析はEPMAにより、格子定数、空間群の決定は、ワイセンベルグ写真、四軸自動回析計によった。得られた化合物T1InSi₄、T1InGe₄、T1GaSi₄、T1GaGe₄、T1AlGe₄は、いずれも同型・斜方晶系に属し、空間群はPbnmであることが分かった。

第3章では、T1InSi₄の構造について述べている（解析はR=0.074まで精密化）。二つのSiS₄は稜共有形のSi₂S₆をつくり、InS₄は頂点のSを共有して無限鎖をつくり、さらにこの無限鎖とSi₂S₆は、Sを共有して(100)面に平行の二次元網目構造を形成している。T1原子はその層間に位置し、S原子との静電気力によって層を結びつけている。またSiとIn原子間には、部分的な置換が存在する。以上のことが明らかにされている。

第4章には、同構造のT1GaSi₄の構造解析の結果について述べている（R=0.05まで精密化）。この化合物においてもGaとSiの間に部分的な置換が見出されている。

審 査 の 要 旨

本研究第1章の4B—カルコゲン化合物をケイ酸塩と対比しながら結晶化学的に分類しようとした試みは、この分野の研究において最初のものであり、今後の研究の有益な指針となると思われる。

3, 4章に述べられているT1InSi₄、T1GaSi₄の構造解析は、今まで1例しかなかった3B及び4B族を含む硫化物の解析例に重要な追加をしたものであり、Si及びIn、Gaがいずれも4Sを配位し、SiS₄とInS₄、SiS₄とGaS₄が連なって平面構造を形成することを明らかにした点は興味深い。さらに、SiとIn、SiとGaの間に部分的な置換が存在することを明らかにしたのは、通常は無機化合物においては殆んど知られていない現象で、重要なことといえよう。また、その置換に思い至らなかったならば、これらの化合物の構造解析は行うことができなかったものであり、この点からも著者の研究能力を評価をすることができよう。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。