

氏名(本籍)	きょう の あつし 興野 純(茨城県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第2869号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	地球科学研究科
学位論文題目	The Influence of Tl ⁺ Cation on Crystal Structures and Mineralizations, and the Material Physics Induced by Inert Pair Effect (Tl ⁺ 陽イオンが鉱物の結晶構造・生成に及ぼす影響と不活性電子対効果に起因する物性効果)
主査	筑波大学教授 理学博士 木股三善
副査	筑波大学教授 理学博士 宮野敬
副査	筑波大学教授 理学博士 梶原良道
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本健一

論文の内容の要旨

本研究はタリウム珪酸塩鉱物を合成し、単結晶X線回折法による結晶構造の精密化と硫化鉱物の物性測定から、タリウム(I)イオンの不活性電子対効果が結晶構造と鉱物生成に与える影響を考察し、鉱物の新しい生成原理、結晶構造の構成原理、物性発現機構の原理の構築に成功した。

水熱合成したTl-霞石(TlAlSiO₄)の結晶構造において、Tlの配位環境は「跳び箱」型の歪んだ八配位多面体を呈する。しかもTl⁺の結合原子価の総和が価数を満たさないことは、Tl6s²孤立電子対の不活性電子対効果に起因する。合成されたTl-白榴石では、Tl⁺は孤立電子対をc軸方向に配列し、(Si, Al)O₄の四面体の八員環の中心に指向すると解析された。水熱合成されたTl-長石(TlAlSi₃O₈)は、サニディンと同構造であるが、Tlの配位環境は特異な九配位を形成し、しかも、TiO₆多面体の体積は、イオン半径の大きいRbの配位多面体の体積よりも大きいという、Tlの不活性電子対効果による影響が発現する。

不活性電子対効果がTl鉱物の結晶化に及ぼす影響を解明するために、Tl鉱物のTl-配位多面体とそれと同構造のK, Rb-配位多面体を配位環境のトポロジーとして比較し、硫化物、硫酸塩、珪酸塩鉱物を対象に解析した。VSEPR理論に基づき、結晶構造から6s²孤立電子対の位置を推察し、さらに、IVTONプログラムを用いて、Tl-多面体の歪みを定量的に算出した。硫化物のTl-多面体は、配位形態を変形することで不活性電子対効果による歪みを解放させ、結晶構造を維持していた。硫酸塩のJarositeグループは、非常に大きな占有席を保有しているため、Tl⁺の6s²孤立電子対に起因する偏心は発生せず、骨格構造のトポロジーも変えることなく、結晶構造を維持する。珪酸塩の場合、不活性電子対効果の影響はTl⁺の配位環境だけに現われ、骨格構造のトポロジーの変形は起こらなかった。しかし、Tl-霞石はTl-多面体の偏心距離が著しいが、Tl-長石は偏心距離も球形度もほぼ一定であり、共に配位環境を維持してTlイオンを収容していた。これらの配位は、珪酸塩の強固な(Si, Al)O₄骨格構造によって、Tl-多面体が剛性変形を強いられた結果である。考察すると、硫化物の構造は、Tl⁺の6s²孤立電子対による立体化学的效果に対して、配位環境の変形が非常に柔軟であり、結晶構造の弾力的な変形能力を示し、一方、珪酸塩では、(Si, Al)O₄四面体の結晶構造が極めて剛性的であるため、立体化学的效果が結晶構造から大きな制約を受けることが明らかとなった。従って、Tlイオンは、P-T-C条件に加え、不活性電子対効果による結晶化学的条件も、鉱物の生成機構に強い制約を与えていることが解明された。

不活性電子対が物性に及ぼす効果について、Sbの $5s^2$ の孤立電子対に注目し、Stibnite (Sb_2S_3) の低温 (室温から $-145^{\circ}C$ まで) 結晶構造解析と固体UV/可視スペクトル分析を行った。その結果、 SbS_7 配位多面体は、Sb-Sの二次配位結合距離が室温でもファン・デル・ワールズ距離よりも著しく短く、温度変化による配位環境は立体的変化もなく、形態維持のまま収縮を示した。従って、Sbの $5s^2$ 孤立電子対は周囲の S^{2-} イオンと結合関係にあることが示唆された。また、固体UV/可視スペクトルによるStibnite (Sb_2S_3) とSenarmontite (Sb_2O_3) のバンドギャップエネルギーの比較からも、Sbの $5s^2$ 孤立電子対は S^{2-} イオンと結合関係にあることが解析された。この結合は、不活性電子対をもつ元素を含む硫化物のバンドギャップエネルギーが著しく低下することを合理的に説明することになり、鉱物学が「半導体分野の謎」の解明にまで、新しい理論で貢献するに至った。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、「Tl, Sb, Bi, Sn, Pbなど元素が、天然では何故硫化物として産出するのか」という積年の「鉱物学の謎」を不活性電子対効果を持つこれら陽イオンが、固有の孤立電子対による立体化学的挙動をすることと特異な構造席を占めることで、これらの元素の含有鉱物の種類が制限されることに起因すると解明した。さらに、同形関係の酸化鉱物と硫化鉱物のバンドギャップエネルギーが激減する要因を、「不活性電子対の軌道の重なり」という鉱物の新しい物性発現機構の原理で洞察した。本研究は、不活性電子対効果が鉱物の生成、結晶構造の構成、物性に決定的な役割を果たすことを明らかにし、その結果、鉱物学を超えて物質科学に貢献することとなった。

よって、著者は博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。