

氏 名	田 中 嘉 之 た なか よし ゆき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 168 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Chemical Reaction at High Temperature and High Pressure

(高温高压における無機反応の物理化学的研究)

論文調査委員	(主 査)
	教 授 大 杉 治 郎 教 授 小 寺 熊 三 郎 教 授 藤 永 太 一 郎

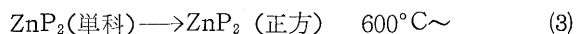
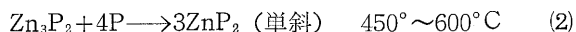
論 文 内 容 の 要 旨

高压下における化学反応の研究の学術的意義は圧力による化学平衡の移動ならびに化学反応速度に対する圧力効果より反応の機構に関する知見を得ることにあるが、他の面として一般の実験条件と異なる条件を圧力によって産み出すことによって新反応を見出し、圧力下のみで得られる新化合物、新しい相を生成させることも大きな研究の対象である。

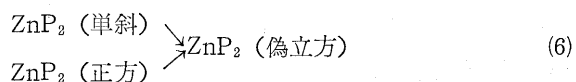
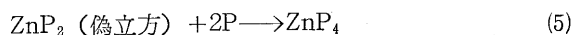
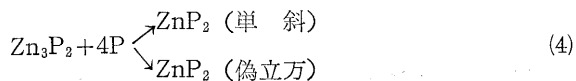
申請者田中嘉之の主論文はこのような観点にたって高压下における無機元素の化学反応の研究を行なっている。

申請者は高温高压における元素間の反応としてZnとPとの直接の結合反応を研究しているが、この反応は温度、圧力の条件によって次のような反応を起こすことを明らかにしている。

15kb 以下



20kb 以上



このような反応過程のうち主論文第一部では、反応(1)に注目し、Zn過剰の場合には(2)以後の反応が進行しないことを確かめて、反応(1)のみの速度論的研究を行なっている。

反応生成物 Zn_3P_2 の収量は時間と共に放物線的に変化する。これを固相粒子間の反応の式、

$$1-x = \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} e \times p \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{a^2} \right)$$

に従うとして解析することによって速度定数，活性化エネルギー，活性化体積，および拡散定数を得ている。この固相反応は初期と後期と異なる律速過程によって支配されていると考えられるが，その主な因子となっているのはZnの生成物中の拡散であると結論している。

第二部においては上記の反応(4)～(6)に注目し，一般の原子価法則を満たさない ZnP_2 の挙動を研究している。一般に原子価法則を満たさない化合物は常圧相は複雑で硬度や融点が低く化学的にも変化し易いが，これに超高压を加えることによって結晶学的により対称的な高压相が得られると考えられる。申請者は異常組成の化合物 ZnP_2 は常圧においては単斜晶系または正方晶系の結晶構造をしているが， 400°C ， 20kb 以上の高压高温では(6)のように格子定数 $a=5,322\text{\AA}$ の偽立方晶系乱れセン亜鉛鉱型構造の高压相に転移することを新しく見出している。この新高圧相は反応(4)を $450\sim 600^\circ\text{C}$ ， 20kb 以上で起こさせることによって生成する。

さらに申請者はこの ZnP_2 の高压相について化学的性状を調べ，半導体としての電氣的挙動を求めている。

またこのような ZnP_2 の3つの熱力学的に安定な異なる相の安定領域の決定も行なわれている。

参考論文5編はいずれも種々な元素の直接結合の反応に関する論文であって，主論文の前駆をなすものである。これらの論文で研究されたのは，常識では雑反応であるとされている元素間の反応で，BとP，BとAs，SiとP，GeとPなどが研究され，速度論的あるいは新しい高压相に関する知見が報告されている。

論文審査の結果の要旨

1955年にダイヤモンドの合成，立方晶系の窒化硼素(BN)の発見によって大きく開かれた超高压下の現象は新しい研究分野として急速な進歩を遂げてきた。

申請者田中嘉之の研究は無機化学の常識では反応しないか，またはし難いとされている元素同志を超高压高温の条件の下で直接結合させることによって新化合物を合成し，その反応過程を究明し，あるいは新しい相の知見を解明している。

主論文は研究の前駆となった参考論文に記されている多種の元素間の反応に続いて研究された亜鉛と燐との反応に関するもので，二部に分かれている。

第一部においては $(3\text{Zn}+\text{P})$ の元素混合系が $50\sim 300^\circ\text{C}$ ， $5\sim 20\text{kb}$ の条件の下で反応して得られる安定な生成物 Zn_3P_2 の生成反応を困難な実験条件を克服して速度論的に論じている。 Zn_3P_2 の生成反応の収率は時間に関して放物線状の曲線を描き，圧力によって抑制される。この曲線は固相粒子間の反応として解析すると満足な結果が得られ，活性化エネルギー，活性化体積が求められる。その意味するところはこの反応の律速過程はZnの拡散であると解することが妥当であることを示している。

ZnとPとの直接結合反応の生成物は温度，圧力の条件によって正方晶系 Zn_3P_2 ，正方晶系 ZnP_2 ，単斜晶系 ZnP_2 の3種の半導体が知られているが，申請者はこれら3種の外に新しく高压相を見出し，これにつ

いて第二部で論じている。新しい高圧相の構造は格子定数 $a=5,322\text{\AA}$ の偽立方晶系乱れセン亜鉛鉱型であることを決定し、温度 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、圧力 20kb 以上で $(\text{Zn}+2\text{P})$ を直接結合させることによって生ずることを見出し、また単斜晶系 ZnP_2 を 150°C 、 $15\sim 20\text{kb}$ 以上、正方晶系 ZnP_2 を 400°C 、 20kb 以上の高温高圧で相転移させることによって生成することを確認している。そしてこれら3相の ZnP_2 の安定領域をクエンチ法で決定している。

この異常組成の半導体である ZnP_2 の新しい高圧相は塊状では金属光沢を有し、密度は他の相より大である。その他、半導体としての電氣的性質、化学的性質などの未知の興味深い知見を得ている。

5編の参考論文はいずれも高温超高圧における元素同志の反応に関するものであって、主論文と併せて考えると申請者は高圧物理化学の未知の分野を開拓して意義深い知見を得て、学術の進歩に寄与するところが少なくない。

よって、申請者の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。