

科研費研究会報告

低次元性無機化合物の相転移と化学結合

昭和58年度 文部省科学研究費 総合研究B

研究会報告書

課題番号 58306010

科研費研究会報告

低次元性無機化合物の相転移と化学結合

昭和58年度 文部省科学研究費 総合研究B

研究会報告書

研究会期日 昭和59年1月11・12日  
研究会場所 茨城県新治郡桜村  
科学技術庁研究交流センター

課題番号 58306010

研究代表者	東北大金研	仁科雄一郎
研究分担者	阪大産研	小泉光恵
〃	岡山理大	林宏哉
〃	青学大理工	神崎愷
〃	東北大工	堀江忠児
〃	東北大工	渡辺剛
〃	分子研	井口洋夫
〃	東北大理	森田章
〃	阪市大理	海部要三
〃	東北大理	後藤武生
〃	富山大工	龍山智栄
〃	阪大工	中島信一
〃	東大教養	今井勇
〃	東北大金研	武藤芳雄
〃	阪大工	三石明善
〃	東大工	田中昭二
〃	北大工	阿部寛
〃	北大理	三本木孝
〃	横浜国大工	栗田進
〃	東大工	北沢宏一

## ま え が き

最近、数年間我が国の物理研究者の間にグラファイト層間化合物(GIC)および黒燐についての研究が急激に盛んとなり、日本物理学会の半日のセッションを独占してしまう程の研究報告の増加ぶりを示している。しかし合成化学、結晶化学の分野の研究者の間において、GICは前世紀の半ばに既にその合成が報告されており、この一群の化合物は新鮮な研究対象課題にはなり得ないとの見方が強い。このような化学と物理の間の位相のずれを矯正するような対話の場がもっと早く開かれていたならば、これらの物質の科学は全く異なった発展経路をたどっていたのではないだろうか。

グラファイトや黒燐の特徴は、層内の原子間結合が共有性の強い結合より成り、隣接する層間は弱い van der Waals 結合より成るので、層間に沿って劈開しやすく、電子特性的にもこのような構造上の異方性が色濃く反映されているという点にある。化学結合機構に二次元的異方性を持つ化合物はまだ無数にある。例えば遷移金属カルコゲナイド、Ⅲ-Ⅶ族化合物そして重金属ハライド等枚挙に暇がない。また一次元的物質については、一部の錯塩やポリマー以外にまだ多くの物質が残されている。これらには電子物性、結晶構造上の相転移、或いは電気化学的、材料学的応用などの面においてグラファイトや黒燐に比肩し得る多くの重要な可能性が秘められているはずである。

昭和58年度科研費総合研究B「低次元性無機化合物の相転移と化学結合」は、上述のような研究対象のアンバランスな選択に対する違和感、さらには新しい低次元性無機化合物探策の必要性に呼応して生まれた研究組織である。もちろんGIC、黒燐グループの研究経験は、未知の化合物を開拓する上にも大いに共通する問題を含んでいる。このグループから幾人かの研究者に組織参加をお願いしたのはこの理由によるものである。

研究組織は新しい層状化合物の合成を担当する合成化学および結晶化学のグループと、種々の層状化合物の物性を解明するグループより成り、研究会などの機会を捉えてこれら両グループの対話に努めた。本報告書は昭和59年1月に行なわれた研究会での発表を要約したものである。この科研費の申請当初に参加された研究者以外からも低次元性物質について物理的・化学的に重要な研究結果が最近相次いで報告されている。そこで本研究会ではそれらの中から筑波大学物質工学系、無機材質研究所および日立製作所中央研究所の方々をお招きして、その成果を講演していただいた。

研究会の内容は大別してⅠ)低次元性新化合物の合成と特性の評価、Ⅱ)構造相転移と格子ダイナミックス、Ⅲ)電子帯構造と構造相転移、Ⅳ)遷移金属カルコゲナイドおよびその層間化合物の基礎物性と応用、に分けられる。研究会は二日間にわたり、合成化学者、物性研究者、そして材料研究者が一室に会して行なわれた。充実した討論を通して低次元性無機化合物の特殊性および普遍性についての理解と今後の展望を一層深めることができたこと我々は信じている。

研究会が筑波研究学園都市で行なわれた機会にこれに先立ち電子技術総合研究所、無機材質研究所の見学会を催し、参加者の研究にとって多くの示唆と刺激を受けることができたことは幸いであった。

この研究会および見学会の計画に多大の御協力をいただいた寿栄松宏仁助教授(筑波大学物質工学系)石黒武彦博士(電子技術総合研究所)および石沢芳夫博士(無機材質研究所)に感謝の意を表する次第である。

また、研究会会場となった科学技術庁研究交流センターの松井正雄所長、佐藤芳夫研究交流官には会場を使用するにあたって懇切なる御配慮をいただいたことを付記し、謝辞に代えさせていただきたい。

昭和59年1月

研究代表者 仁科雄一郎

# 目 次

## 題 目 頁

### —— 新物質の合成とその特性評価 ——

1. 層状化合物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $x < 1$ ) の合成とその性質	宮崎進, 吉川信一 小泉光恵 (阪大産研)	1
2. 化学輸送法による合成単結晶の組成制御	林宏哉, 宮宇地浩二 (岡山理科大)	3
3. 層状化合物の生成と BN	井口洋夫 (分子研)	5
4. 一次元構造チタン酸塩の合成と材料特性	藤木良規 (無機材研)	6
5. ポリカルボシランから炭化ケイ素繊維への熱分解過程	岡村清人, 佐藤光彦 松沢孝男 (東北大金研)	8
6. カーボンファイバーのラマン散乱	佐々木芳朗, 仁科雄一郎 (東北大金研)	10

### —— 構造相転移と Lattice Dynamics ——

7. 層状半導体 InSe の超音波による弾性的性質の研究	今井和明, 阿部寛 (北大工)	12
8. GaSe の高圧ソフトフォノン	黒田規敬, 仁科雄一郎 (東北大金研)	14
9. PbO のフォノンによる光散乱と赤外吸収スペクトル	中島信一, 片浜久, 三石明善 (阪大工)	16
10. SiC の高温における相転移	井上善三郎 (無機材研)	18
11. アルカリ金属グラファイト三元層間化合物の積層相転移	堀江忠児, 宮崎博司 渡辺剛 (北大工)	20
12. アルカリ金属グラファイト層間化合物の圧力誘起構造相転移	宮崎博司, 堀江忠児 倉本義夫 (北大工)	22
13. 黒鉛層間化合物における構造相転移	寿栄松宏仁, 宇野泰宏 (筑波大物質工) 西谷龍介 (東北大金研) 藤井保彦 (阪大基礎工) 松下 正 (高エネ研)	24

### —— 化学結合と電子構造 ——

14. 黒燐の電子構造	森田章, 朝比奈秀夫 (東北大理)	26
15. III - VI 族層状半導体の XPS	丹保豊和, 龍山智栄 (富山大工)	28
16. III - VI 族化合物の高圧光吸収	上野修, 黒田規敬 仁科雄一郎 (東北大金研)	30

17.	PbI <sub>2</sub> 超薄膜の吸収スペクトル	後藤武生(東北大理)	32
18.	層状重金属沃化物の構造と光散乱スペクトル	海部要三, 小松晃雄 唐沢力(阪市大理)	34
————— 遷移金属カルコゲナイド —————			
19.	イオンチャンネルリングによる 1T-TaS <sub>2</sub> 及び 2H-TaSe <sub>2</sub> の構造相転移の研究	阿部寛, 芳賀哲也 岡本幸雄(北大工)	36
20.	1T-TaS <sub>2</sub> のX線回折	丹田聡, 伊土政幸 三本木孝(北大理)	38
21.	1T-TaS <sub>2</sub> , 1T-TaSe <sub>2</sub> 中の <sup>181</sup> TaのNMRとNQR — 電荷密度波構造の微視的研究	内藤方夫(東大工) 西原弘訓(東大物性研) 田中昭二(東大工)	40
22.	TaS <sub>3</sub> のラマン散乱	水貝俊治(阪大工)	42
23.	ZrS <sub>3</sub> , ZrSe <sub>3</sub> の共鳴ラマン散乱	栗田進, 岡田佳子 田中正俊(横浜国大工)	44
24.	HfS <sub>2</sub> の間接吸収	寺島浩一, 今井勇 吉田滋(東大教養)	46
25.	Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> の輸送現象と相転移	小林典男, 古山正文 能登宏七, 武藤芳雄 (東北大金研)	48
26.	Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> の相転移と電気的性質	北沢宏一, 野上一孝 二木俊郎(東大工)	50
————— Intercalationと応用の可能性 —————			
27.	インターカレートされた遷移金属カルコゲナイドのラマン散乱	萩行正憲, 中島信一 三石明善(阪大工)	52
28.	Li, Naをインターカレートした遷移金属二カルコゲン化物のNMRスペクトル	神崎愷, 松本修 (青学大理工)	54
29.	層間化合物Mn <sub>1/4</sub> TaS <sub>2</sub> とMn <sub>1/3</sub> TaS <sub>2</sub> の磁性	平井俊行, 大貫惇睦 小松原武美(筑波大物質工)	56
30.	準二次元超伝導とその応用	池部学, 武藤芳雄 藤森啓安(東北大金研)	58
31.	遷移金属カルコゲナイドへのリチウムのインターカレーション	大貫惇睦, 平井俊行 小松原武美(筑波大物質工)	60
32.	TiS <sub>2</sub> を正極とする薄膜リチウム二次電池	宮内克己, 兼堀恵一 工藤徹一(日立中研)	62