

氏 名	金 洋 洙
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1820 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Electronic Structure and Chemical Bonding of Transition Metal Dichalcogenides (遷移金属ダイカルコゲナイドの電子状態と化学結合に関する研究) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 足 立 裕 彦 教 授 栗 倉 泰 弘 教 授 村 上 正 紀

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属ダイカルコゲナイドの多くは層状構造をとり、その層間に Li^+ 、 Na^+ などのアルカリ金属や遷移金属をインターカレートする。 TiX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se , and Te) は X^{2-} の六方最密なパッキングの層間に、一層おきにTiが入った層状構造 (CdI_2 型構造) をとる。つまり TiX_2 配位八面体が稜共有することによってできる。 TiX_2 平面が積層した構造であるが、 TiX_2 間の結合力は、弱い結合力であるため、著しいへき開性を示すとともに、層間に種々のイオンや分子を収容し、層間化合物を作りやすい。本論文は、DV- $\text{X}\alpha$ 法を用いて遷移金属ダイカルコゲナイドに関して層間に他の元素が侵入していない純粋な層状構造をもつ TiX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se , and Te) の電子状態と化学結合を解明し、層内と層間の相互作用を定量的に評価することや価電子帯状態の化学結合の詳細について明らかにしている。さらにアルカリイオンが層間に侵入した際における、アルカリイオンの挙動についての知見を得ることを目的として、研究した結果をまとめたものであって、6章構成となっている。

第1章は序論であり、本研究の目的および位置付けを示している。

第2章では、本研究に用いたクラスター計算法、DV- $\text{X}\alpha$ 分子軌道法について記述している。以後、遷移金属ダイカルコゲナイドについて議論を展開していくが、すべてこのDV- $\text{X}\alpha$ 分子軌道法を用いて得られた結果に基づいているので、この方法について以下の議論に必要な概略を述べている。

第3章では TiS_2 の電子状態について詳しく述べている。固体全体の電子状態も局所的にみれば小さい分子の電子状態との類似性をもつと考えられる。そこで、 TiS_2 の電子状態と化学結合について、原子数が55および135のモデルクラスターを用い、DV- $\text{X}\alpha$ 分子軌道法を用いてクラスター計算を行っている。この化合物の価電子帯はSの3s, 3pを主成分とするバンドで構成される。そしてエネルギーギャップを挟んでTiの3d, 4sp軌道を主成分とする伝導帯が存在する。価電子帯にあるS 3pのバンドに現れる三つのピークの相互作用について、化学結合の観点から次のような結果が得られている。すなわち①Ti 4sp-S 3pの相互作用に基づくバンド、②Ti 3d-S 3pの相互作用によるバンド、③S 3pの非結合的なバンドである。また原子間の化学結合を詳細に課べた結果、層内でのTi-S間は強い相互作用しているのに対してTi-TiやS-S間の相互作用は非常に弱いことがわかった。また層間のS-S間の相互作用は非常に弱い、純粋なvan der Waals力によるものではないと考えられる。

第4章では、 TiX_2 ($\text{X}=\text{S}$, Se , and Te) の電子状態と化学結合を系統的に調べるために、同様なモデルクラスターを用いてクラスター計算を行った結果について述べている。層内と層間とにおける化学結合性について詳細な議論を行っており、また価電子帯のバンド構造をX-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) の実験結果と比較して検討している。さらに三つ

の化合物ともに層内、層間の同種原子同士の相互作用は非常に弱いことを明らかにしている。また層内でのTi-X元素間の結合が主な相互作用であり、これによってこの層状構造ができて上がっていることを明らかにしている。第n周期のカルコゲンのnp軌道はnが増加するにつれて高エネルギー側にシフトし、np軌道の広がりも大きくなりチタンの3d軌道と混ざりが大きくなる。このことを反映して、Ti-X間の共有結合は TiS_2 - TiSe_2 - TiTe_2 の順に強くなり、逆にイオン性はこの順番に小さくなるという傾向を持っている。このことは周期表の下に行くほど金属との電気陰性度の差が小さくなることと対応している。また TiX_2 のイオン性は極めて小さく、共有結合が極めて強いことを明らかにした。計算された TiX_2 の電子状態密度はXPSの実験結果をよく再現することがわかった。

第5章では第4章で得られた TiX_2 (X=S, Se, and Te) にLiが侵入した LiTiX_2 について、75原子のモデルクラスターを用いて計算した結果について述べている。従来、 TiX_2 にLiが侵入した際のLiのイオン性や化学結合については不明な点が多かったが、本研究でこれらの詳細について解明することができた。 LiTiX_2 中のLiのイオン性は、カルコゲン原子の種類によらず極めて小さいことがわかった。またLiが侵入することによってLi-X間にある程度の強さの共有結合ができ、Ti-X間の共有結合はわずかに弱まるが、TiおよびXのイオン性はLiの侵入によってあまり変化しないことを明らかにした。

第6章は結論であり、本研究により得られた成果を集約している。

論文審査の結果の要旨

遷移金属ダイカルコゲナイドの電子状態と化学結合の研究は、単にそれらの電子構造を明らかにすることのみならず、その特性を応用した材料設計実現に向けた基礎研究としての意義がある。本論文は、層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイドの特性に着目し、DV- $X\alpha$ 法を用いてチタンダイカルコゲナイド、 TiX_2 (X=S, Se, and Te) の電子状態と化学結合状態を系統的に調べ、またその層間にアルカリイオンが侵入した際のアルカリイオンの挙動を明らかにしたもので、得られた成果の主なものは以下のようにまとめられる。

1. TiX_2 (X=S, Se, and Te) の電子状態と化学結合を系統的に調べ、次のような知見を得た。価電子帯における原子間の相互作用を詳細に解析した結果、三つの化合物ともに層内、層間の同種原子同士の相互作用は非常に弱いこと、また層内でのTi-X原子間の結合が主な相互作用であることを明らかにした。
2. カルコゲン元素の種類による結合状態の違いについて検討した結果、次のようなことが明らかになった。Ti-X間の共有結合は TiS_2 - TiSe_2 - TiTe_2 の順に強くなり、イオン性は逆にこの順番で弱くなる。カルコゲンのp軌道レベルはカルコゲン元素がS, Se, Teと変わるにつれて高いエネルギーにシフトし、チタンの3d軌道とカルコゲンのp軌道の混ざりが大きくなる。計算された TiX_2 の電子状態密度は光電子スペクトルの実験結果とよく一致した。
3. TiX_2 にLiが侵入した際のLiのイオン性や化学結合について詳細に調べた。その結果、 LiTiX_2 中のLiのイオン性はカルコゲン原子の種類によらず極めて小さいことがわかった。さらにLi-X間にはある程度の強さの共有結合ができることがわかった。これらの新たな知見によって遷移金属ダイカルコゲナイドの新しい機能材料としての有用性を示すことができた。

以上のように本論文は、材料工学の観点から遷移金属ダイカルコゲナイドの電子状態と化学結合状態およびリチウムイオンが侵入した際の電子構造の変化や相互作用に関する特徴を明かし、またそれらの電子構造と材料機能との関係を詳細に検討したものであり、学術上、実際上寄与することが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また平成11年2月22日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。