
 修士論文

(1980年度)

NbS₂ - 有機分子 : 層間化合物における超格子構造

九州大学・理・物理 藤 田 修

要 旨

層間化合物, TaS₂(PY)_{1/2}, NbS₂(PY)_{1/2} において, すでに観測された $13a \times 2\sqrt{3}a$ の超格子構造は, pyridine の層内での 2 次元的な規則配列状態を示している。これと類似の層間化合物, NbS₂(aniline) においても, 電子回折の実験を行った結果, 特徴的な超格子 $9a \times \sqrt{3}a$ を観測した。そして, いづれの超格子も試料を真空中で加熱することによって不可逆的に変化した。これは, 分子配列が別の秩序状態に遷移したことを意味する。これらの実験結果に基づいて, 層内の分子配列モデルをつくった。これを検討した結果, PY 分子による $13a \times 2\sqrt{3}a$ 超格子において最も確からしいモデルでは, PY 分子の配向は, PY 平面が層に垂直, C-N 軸が層に平行であって, 化学当量比は 1/2 ではなく 6/13 になる。

目 次

§ 序	102
導入及び研究の目的と概略	
§ 試料作製	102
NbS ₂ 単結晶, インターカレーション, ME 用試料	
§ 実 験	104
実験方法, 電子回折実験のノウハウ	
§ 実験結果	105
回折パターン分類	
§ 考 察	112
層間化合物の結晶性, 回折データの解析	
§ モ デ ル	116
モデルの具体例とその評価	
§ 謝 辞	119
§ 文 献	119

§ 序

MX_2 遷移金属ダイカルコゲナイドは層状結晶のゆえに、2次元伝導体として低次元系特有の物性を示す。また、これをホストとして層間の Van der Waals gap にアルカリイオン、ルイス塩基などのゲストを吸着（インターカレーション）して層間化合物を形成する。このとき、ホスト-ゲスト間で電荷移動（結合力の原因となる）があり、ホストの物性に変化が現われる。この様にして、1970年にはF.R. Gambleらが超伝導の研究において、 TaS_2 ($T_c = 0.7\text{K}$) に有機分子 pyridine をインターカレートして T_c が 3.5K に上昇することを発見した。これは、無機有機錯体の新しい機能性材料としての可能性を示して注目された。この他にも、イオン伝導体として電池材料に利用するとか、層間の擬2次元空間を巧みに利用した固体触媒としての可能性など応用研究も盛んである。

しかし、この層間化合物の構造については未解明の点も多い。一般に、分子性錯体を生じるインターカレーションは可逆的反応であり、また、ホスト格子の配置との関係によって定比化合物を形成する。そのため、組成比の違いで様々な超周期構造が生じることがあり、その相転移、規則-不規則遷移などが観測される。インターカレントがアルカリイオンなどの単原子の場合は等方的であり、位置するサイトがはっきりして比較的单純であるが、ホスト格子の単位胞よりも大きな有機分子の場合には分子の異方性、ホスト格子との不整合などのため、複雑になる。

$\text{TaS}_2(\text{PY})$ については多くの報告があるが、PY分子の配向状態は未だ不確定である。そこで、この物質と類似の層間化合物について有機分子のつくる構造を研究した。サンプルは、ホストとしてインターカレーションの容易な 2H-NbS_2 を用い、それに有機分子：pyridine, aniline, picoline（それぞれPY, AN, PICOと略記する）をインターカレートした。

実験は、これらのサンプルについて電子回折を行った。その結果、PY, ANにおいて特徴ある超格子構造を観測し、分子の2次元、さらには3次元な規則配列状態が存在することを確認した。また、試料を加熱することにより、規則配列が不可逆的に変化するのを観測した。¹⁾²⁾

最後に、これら実験結果を考慮してインターカレントの配列モデルを作ることを試みた。

§ 試料作製

◎ NbS_2 単結晶

2H-NbS_2 の単結晶は、ヨウ素を輸送剤としてケミカルトランスポート法を用いて成長させたものである。はじめに NbS_2 とヨウ素を石英管（内径 23mm 、長さ 200mm ）に真空封入する。1ロット当たりの NbS_2 の量は化学当量比 $1:2$ に相当する量に、さらにSの加熱中の蒸気圧に

対応する量を過剰に加えて、それぞれ単体で 3.1 g, 2.25 g, ヨウ素は 5~8 mg/cc として 380 mg を用いた。加熱を行う電気炉は温度勾配がつけられるものを用意する。³⁾ まず、不要な結晶の種を除くため結晶育成帯を温度勾配の山として 1000 °C で、1~2 日予備加熱を行う。その後、温度勾配を逆転してパウダーの部分で 950 °C、結晶育成帯を 750 °C の状態で数日間加熱すると 2H タイプが得られた。(図 1 : 2H-NbS₂ の結晶構造) 700 °C より低い温度では針状結晶(お

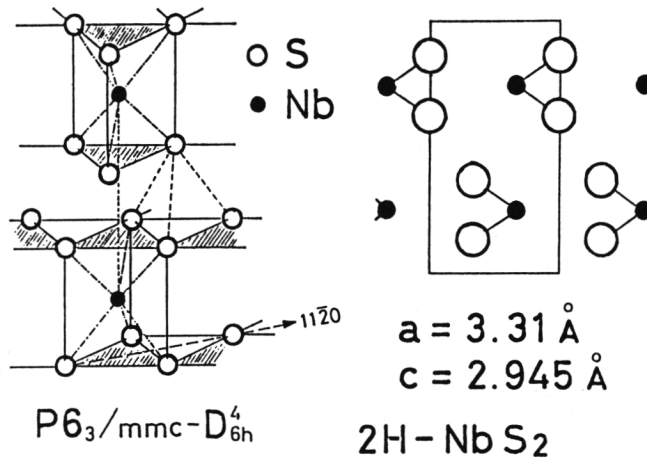


図 1

そらく NbS₃) が成長し、高い温度ではほとんど 3R タイプが成長する。2H タイプの成長は温度条件に敏感である。1000 °C 以下の加熱状態で温度差が小さいときはほとんど 3R となるので温度差が大きいために 1 つの条件になっていると思う。また、NbS₃ と 3R-NbS₂ の成長条件の境界であるところに意味があるのかも知れない。しかし、これとは別に 1000 °C 以上の温度で 2H タイプが安定に成長する温度領域があるはずだと思っている。ただし、残念ながら、1000 °C 以上の加熱は使用した電気炉の限界を越えるので、その確認はしていない。

結晶外形は、2H タイプは c 軸方向によく成長し厚みのある結晶となり、層平面がひどく波打っている。3R タイプは c 軸方向は薄く a 軸方向によく成長し、層平面は鏡面のようにならな平面に見える。この表面を顕微鏡で観察すると、階段状の結晶成長面がよくわかる。その形状からおよそ 3 回対称の結晶であることが推定できる。2H と 3R では光沢もわずかに違う場合がある。3R の方がなとな

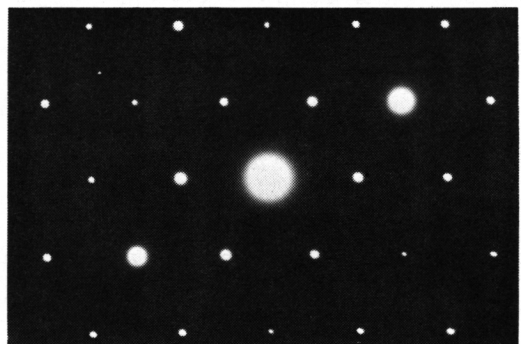


図 2 NbS₂ Electron Diffraction pattern
a₁^{*}, a₂^{*} 平面

藤田 修

く紫色を帯びている。ただ、どちらの結晶も多くの場合、結晶片間の層内に多数の針状結晶を含んでいる。今回用いた試料は中村俊三郎氏によって作られたものでX線回折の結果などから2Hタイプと同定されている。

◎ インターカレーション

インターカレーションは NbS_2 と十分に過剰な量の各有機分子(いずれも室温で液体)をパイレックス管のアンプルに真空封入し、 NbS_2 が液体の中に浸った状態で、約 160°C で1~2週間加熱した。

化学分析の結果、PY、PICOでは1ケのNb原子に対してそれぞれ1/2、1/3に非常に近い値の定比組成である。ところがANではロットによって化学当量比バラツキがあり、組成比が断定できなかった*。これは反応後の結晶外形にも反映している。PY、PICOでは比較的反応前の外形を保っているのに対して、ANの場合は結晶片があちこちではがれて、全体としては一見して異常に脹れている。ただし、ミクロな c 軸変化はあまり違いがない。この様なことはEDA(ethylen-di-amine)のインターカレーションでも同様におこった。この結晶外形の破壊はおそらくANの反応性の強さに原因があると思う。インターカレーションにおいて、 NbS_2 を液体のANに直接浸さずに気相反応させれば、結晶を壊さず定比組成の試料が得られる可能性もある。

最後に、3Rタイプでは前述の簡単な方法では全く反応しなかったことを付け加えておく。

◎ EM用試料

透過型電子顕微鏡用の試料は 1000 \AA 以下の厚さでなければならない。その点、これらの層間化合物はその層間で容易にヘキ開するため簡単に準備できる。方法は、市販のセロテープで試料をはさみつけ、それをはがすということを数回繰り返す。肉眼で試料が透き通る程に薄くする。これぐらいになると試料は赤色に透けて見える。これをトリクロルエチレンを用いてセロテープの粘着剤を溶かしてよく落とす。この様にして得た薄片を試料支持金網ですくい上げる。

§ 実 験

電子回折は主に九州大学超高压電子顕微鏡室のJEM-200Bを利用した。付属装置として、傾斜、加熱などが可能なサンプルホルダーが準備されている。加速電圧は200 kVに設定した。回折写真は制限視野回折法により撮影した。視野の大きさは直径数 μ ~数10 μ である。

*) ANでは1とか3/4などの報告もある⁴⁾

まず、室温でバージンサンプルの回折を行った。層間化合物では特殊なサテライトが観測される。この回折パターンは試料を10数度傾斜させてもほとんど同じ状態であることから、各回折点が c^* 軸方向にかなり伸びていることがわかる。次に、試料を加熱する。インターカレーションが200℃以下で十分反応することを考慮して、1つは100℃まで升温して室温に戻す、もう1つはさらに200℃まで升温させた後、室温に戻す。その時々で回折パターンを観察した。室温に戻す時間は早くも10数分、遅くも40分程度である。

電子回折は電子散乱の相互作用の強さのゆえに、軽原子からの散乱なども敏感にとらえることを特徴の1つとしている。しかし、Nbに比較して有機分子は軽原子のみから構成されるため、その秩序構造を反映した回折点の強度はNbS₂格子のそれに対してとても弱い。その上、電子線損傷を受け易く強いビームを当てると数分でサテライト（衛星反射回折点）が消失してしまう。そのため顕微鏡の操作中に肉眼で回折パターンの細部構造まで観察することは非常に困難である。電子線損傷の主な原因は、ビーム照射による局所加熱の効果と、それに加えて有機分子の構造が電子の衝突で破壊されることだと思う。

このような点を考慮して、実験中はビームの照射量が最小となる様に細心の注意を払った。写真撮影中はビームをできるだけ細く絞り、他の試料部分に影響しないようにした。この状態で制限視野絞りをはずせば、回折パターンのタイプが肉眼でも識別できる。このときのビーム強度では10分以内にサテライトのほとんどが消失するので、写真撮影の露出時間は平均5分として鮮明な写真が得られるように努めた。1度写真撮影を行った部分は試料がかなり変性するため、同じ部分で加熱・冷却過程の変化を連続観測することができない。これがこの実験の弱点である。しかし、幸いなことにPYの場合には、分子配列の一樣な1つのドメインが直径数10～数100μに達していて、その領域内で数点の記録が可能であった。この1つの領域内で記録した変化は、ある程度連続的な変化として捉えることができると思う。なお、ドメイン構造を暗視野法により直接観察することを試みたが、サテライトの強度があまりにも弱く、十分な輝度の暗視野像が得られなかった。（“サテライト”と呼ぶことは、その原因からして不適切であるが、NbS₂格子による回折点以外の細かなスポットに用いる）

§ 実験結果

◎ NbS₂(PY)

バージンサンプルで現われる回折パターンには3種類ある。(図3, 4, 5) 1つの試料中に占める領域は3種とも大体同じであって、どれも普通によく現われる。またいずれのドメインも数10～数100μ程度の大きさに達していた。図3のパターンはTaS₂(PY)でも観測されたこと

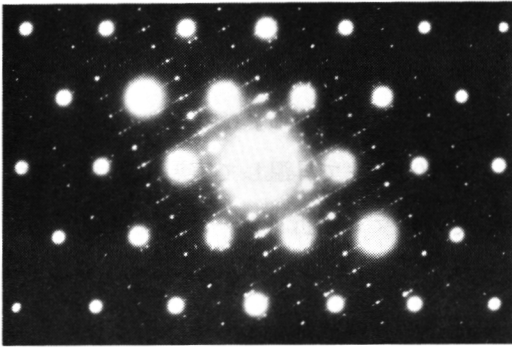


図3 NbS₂(PY)_{1/2} Type III 室温

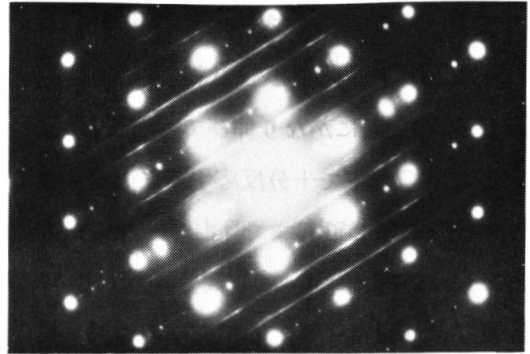


図4 NbS₂(PY)_{1/2} Type V 80°C
(室温で同じパターンが現われていたものを加熱)

が報告されている⁵⁾。このパターンを便宜的に Type III とラベルをつける。

この超格子回折点は次のような基本逆格子ベクトルで表現できる。(図6) ただし、NbS₂ 格子の逆格子基本ベクトルを a_1^* , a_2^* とする。

$$\text{Type III}_{\text{PY}} \quad q_1^* = (a_1^* + a_2^*)/26$$

$$q_2^* = (-a_1^* + a_2^*)/4$$

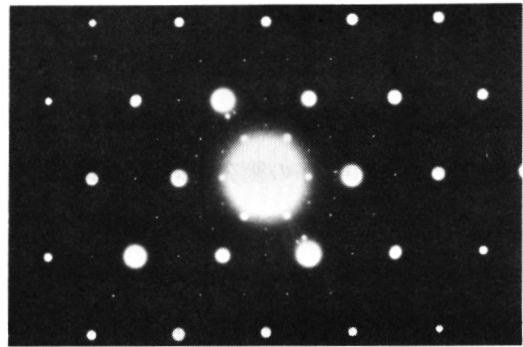


図5 NbS₂(PY)_{1/2} Type VI 80°C
(室温で同じパターンが現われていたものを加熱)

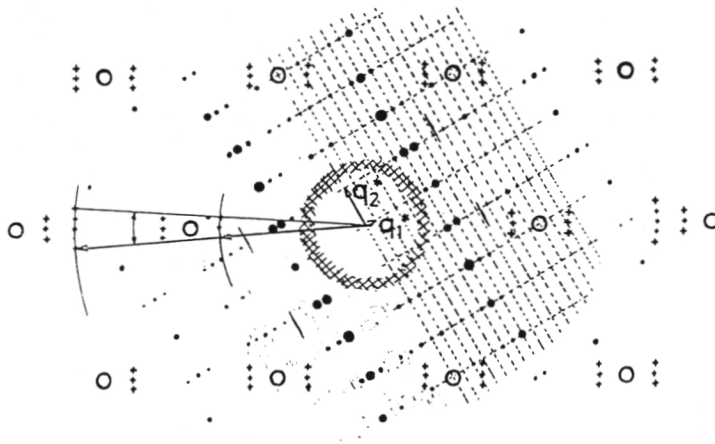


図6 NbS₂(PY) Type III
○: NbS₂ 格子による回折点
●: 超格子回折点(不適切なながら“サテライト”と呼ぶ)
+: いわゆる“bicycle wheel”

このベクトルを基準にした指数で (6, 2) と表わせるスポットが格段に強い強度をもっている。サテライトの中には NbS₂ 格子による主回折点の周囲の円周上に現われる、いわゆる“Bicycle wheel” (以後 BW と略記) がある。この Type III_{PY} に付随して現われる BW はその強度・高次反射の位置、及び点列のわずかな湾曲の具合から、図 6 のようにベクトルをとる。

$$\text{Type III}_{\text{PY}}\text{-BW} \quad |q_{\text{BW}}^*| = 0.83 |a^*|$$

これを強いて実空間の長さに対応させるならば 3.5 Å に相当する。この BW は特定の方向で強度が強いが、この方向と Type III の q_1^* , q_2^* の方向との相関は未だ明確ではない。

試料を加熱すると、Type III は Type I (図 7) に変化した。

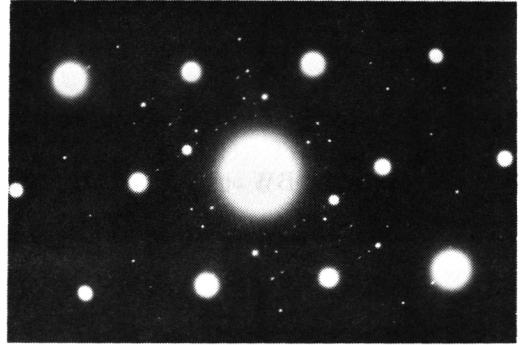


図 7 NbS₂(PY)_{1/2} Type I 70°C(加熱中)

$$\begin{aligned} \text{Type I}_{\text{PY}} \quad q_1^* &= (a_1^* + a_2^*)/18 \\ q_2^* &= (-a_1^* + a_2^*)/4 \end{aligned} \quad (\text{図 8})$$

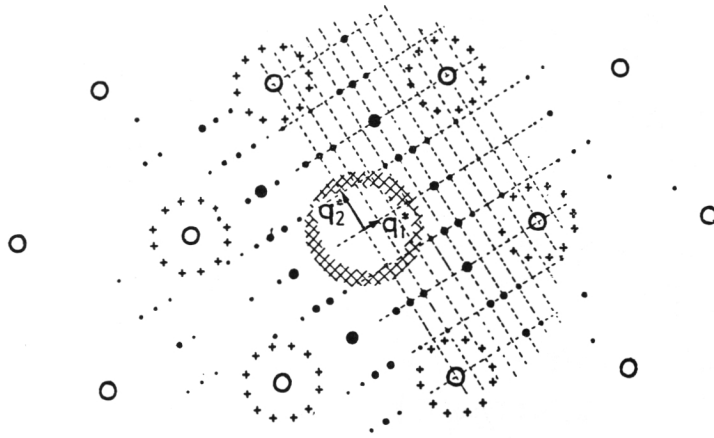


図 8 NbS₂(PY) Type I

q_2^* は III, I で全く同じであるが、変化の過程でその方向が必ず保存されるというわけではなかった。図 7 は加熱の途中 70°C で記録した。このままさらに 100 度°C 以上に高く昇温すると、これらのサテライトは消失し、一部の diffuse spot のみが残っていた。これを室温に戻すと再び Type I_{PY} が現われた。(図 9) この Type I_{PY} のサテライトは Type III_{PY} よりもいくらか明瞭である。おそらく Type I_{PY} の方が整合性がよく、分子配列のコヒーレンシーが良いのであ

藤田 修

ろう。再冷却後に3方向の配列が重なっているのは、冷却が早く小さなドメインのまま凍結され、多結晶的になっているためだと思う。とにかく、加熱することによってパターンが不可逆的に変化した。

この Type I_{PY}についてもやはり固有のBWが付随している。(図8, 10)

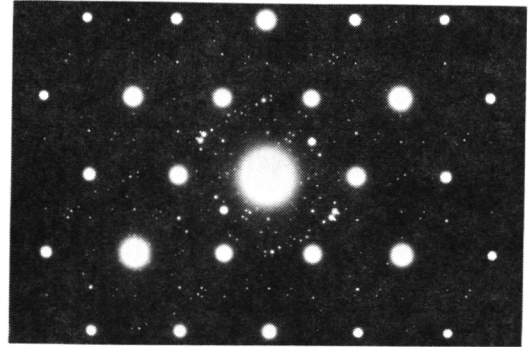


図9 NbS₂(PY)_{1/2} Type I 3 orientation
(図7の近傍 さらに100°Cに加熱した後冷却)室温

$$\text{Type I}_{\text{PY}} - \text{BW} \quad |q_{\text{BW}}^*| = 0.79 |a^*|$$

(3.7 Å に対応)

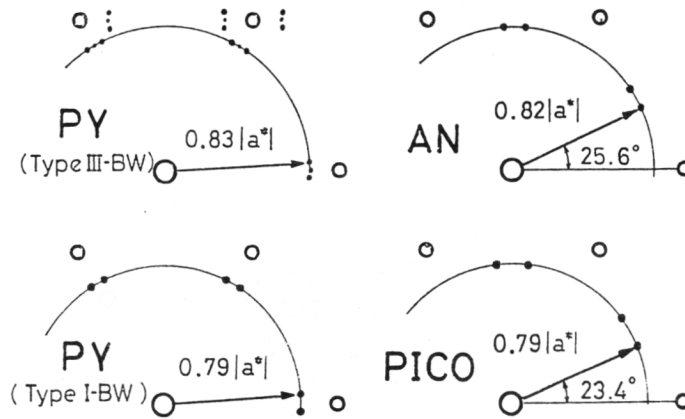


図10 NbS₂逆格子と不整合な回折点
本文では“BW (bicycle wheel)”と呼称

ただし、この高次回折点は見当らない。

Type V, VI (図4, 5) の場合は Type I, III に比べ、電子線損傷の影響が小さく、加熱による変化も見られなかった。(ただし、十分な確認は行っていないので不確実なコメントである) だから NbS₂ 格子自体に原因があって生じたサテライトである可能性もある。しかし、これらは AN, PICO ではほとんど全く観測されていない PY 固有のものであるし、特に Type V では不整合な diffuse line が存在している。このことからこれらのパターンもやはり PY 分子の配列構造により生じていると考えられる。

◎ NbS₂(AN)

バージンサンプルではいたるところで(図11)が得られる。主要なサテライトは

$$\begin{aligned} \text{Type I}_{AN} \quad q_1^* &= (a_1^* + a_2^*)/18 \\ q_2^* &= (-a_1^* + a_2^*)/2 \end{aligned} \quad (\text{図12})$$

$$\begin{aligned} \text{Type II}_{AN} \quad q_1^* &= (a_1^* + 2a_2^*)/15 \\ q_2^* &= (-a_1^* + a_2^*)/3 \end{aligned}$$

で表現できる。特に Type I は強度が強い。

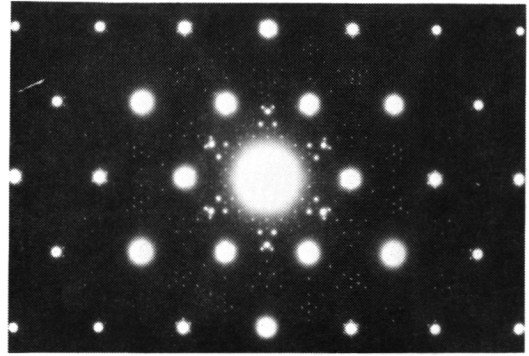


図11 NbS₂(AN) Type I, II 室温
ただし Type II の強度は非常に弱い

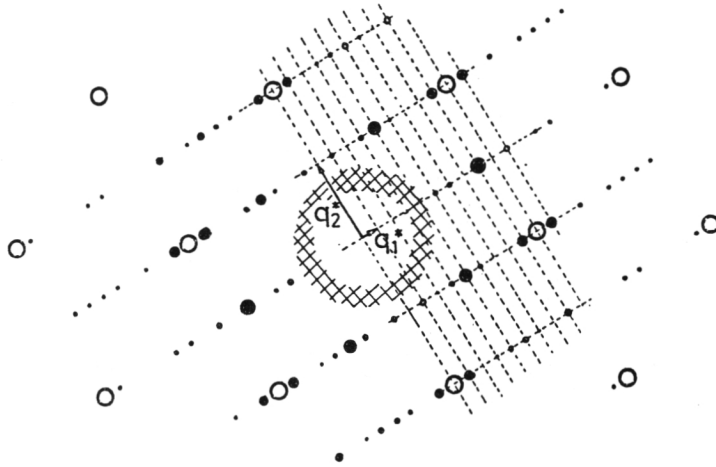


図12 NbS₂(AN) Type I

これを加熱すると新たに Type III_{AN} が現われた。(図13)

$$\begin{aligned} \text{Type III}_{AN} \quad q_1^* &= (a_1^* + a_2^*)/26 \\ q_2^* &= (-a_1^* + a_2^*)/6 \end{aligned}$$

また、commensurateであったType I がIncommensurateなType I'に変化する。このType I'はIにおいて強度の強いspotのみで構成されたIncommensurateなサテライトである。

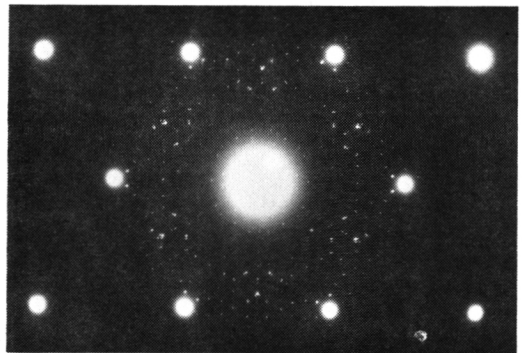


図13 NbS₂(AN) Type I', II, III 110°C

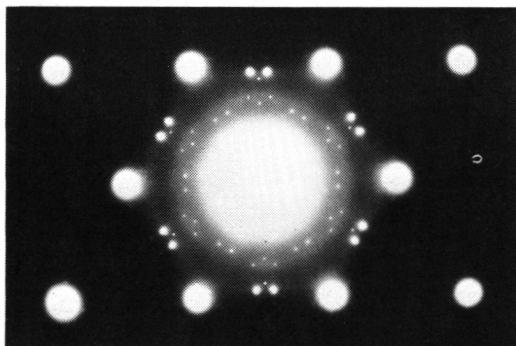


図 14 NbS₂(AN) Type I' 150°C
BW, diffuse ring

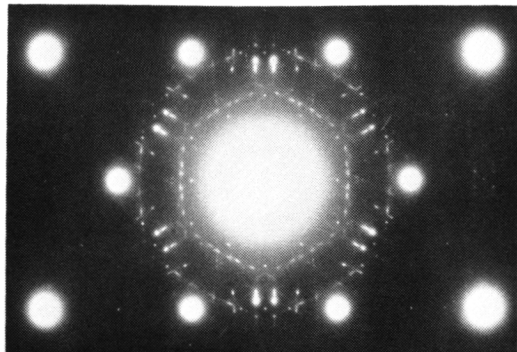


図 15 NbS₂(AN)
(1度150°Cに加熱後冷却)室温
ただし、図 14 とは無関係のサンプル

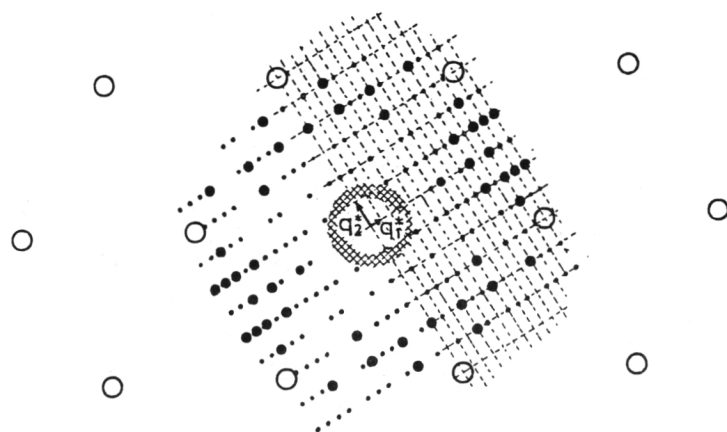


図 16 NbS₂(AN) Type III

$$\begin{aligned} \text{Type I}'_{\text{AN}} \quad q_1^* &= 4(1+\delta) \times (a_1^* + a_2^*) / 18 \\ q_2^* &= (-a_1^* + a_2^*) / 2 \end{aligned} \quad (\text{図 17})$$

δ は不整合の程度を示す。今までの観測データでは

$$-0.02 \lesssim \delta \lesssim 0.02$$

加熱による変化はおおよそ減少傾向を示して $0 \sim -0.01$ となった。インターカレーション反応時間を 1 ~ 2 日としたサンプルでははじめから $0.01 \sim 0.02$ であった。また、このサンプルでは加熱しなくてもはじめから Type III_{AN} が生じている部分が存在した。

PY と比較すると、AN の特徴は違うタイプのパターンが混在していることと、方向性が比較的明瞭にわかる Type II を除いて、それ以外のタイプではどれも 3 方向の強度が同程度の 6 方対称なパターンとなっていることである。

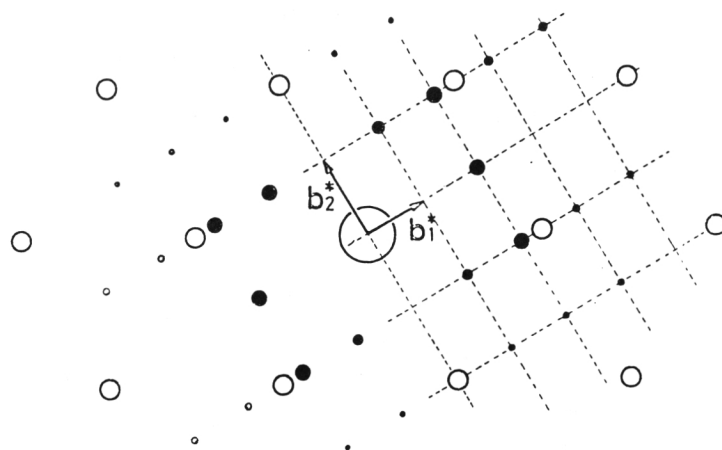


図 17 NbS₂(AN) Type I'

◎ NbS₂(PICO)

PICOでは commensurate な超格子は観測されなかった。回折パターンは1種類のみで150°Cに加熱した状態でも同じパターンが現われていた。(図18)

$$q^* = 0.18 \times (2 a_1^* + 3 a_2^*)$$

係数 0.18 は 2/11 に非常に近い。streak の方向には高次回折点も見られる。

この回折パターンのスポットの位置は、ANでのBWとよく似ている。(図10)これと同じ表現をすれば

$$|q^*| = 0.79 |a^*| \quad (3.6 \text{ \AA} \text{ に対応})$$

◎ DOUBLE DIFFRACTION

図19はNbS₂(AN)において偶然観察されたものである。この試料部分は、おそらく、双晶構造か、あるいは、試料作製の過程で方位のずれた結晶片がサンドイッチ状にはさま込まれたものだろう。このような方位のずれたNbS₂格子A, Bからの回折点が重なっている。しかし、それだけではない。A, Bそれぞれ

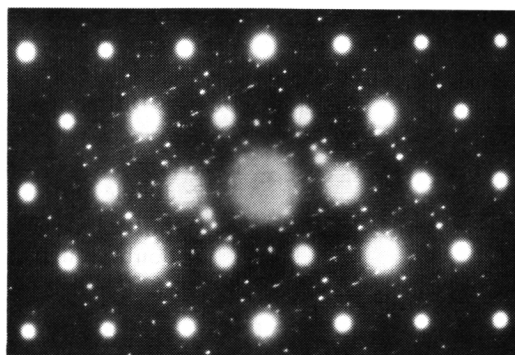


図 18 NbS₂(PICO) 室温
150°Cでも全く同様なパターンである。

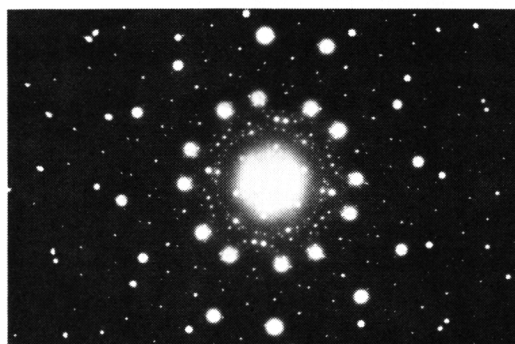


図19 NbS₂(AN) Double Diffraction Effects
サンプルとしては特殊なケース 室温

藤田 修

れの主回折点以外に現われている細かなスポットのほとんどが double diffraction による効果で生じている。つまり、A で生じた回折波を入射波とする B の回折波が現われている。図 19 では、A, B 逆の現象も同時に起こっている。(図 20)

この様に、電子回折では double diffraction による効果が顕著に現われる。

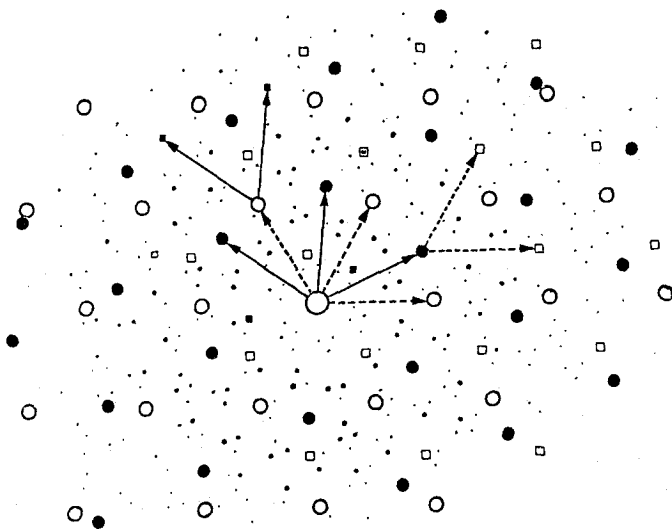


図 20 Double Diffraction Effects

- A 格子による回折点 ● B 格子による回折点
- B 格子による回折波がさらに A 格子により回折した double diffraction
- A 格子による回折波がさらに B 格子により回折した double diffraction
- □, ■ と同様の double diffraction

§ 考 察

◎ 層間化合物の結晶性

層間で分子配置を決める要因は、分子間相互作用と NbS_2 格子-分子間の相互作用の 2 つである。 NbS_2 格子のつくる周期的ポテンシャルに対して、分子はできるだけ整合するような配置をとる。このとき NbS_2 格子の対称性によって、等価な方向がいくつかある。そして closed pack に近い状態では、特に分子間斥力、つまり分子の大きさ、形が分子配列の秩序を直接的に決める。このようにして分子配列の構造ができる。インターカレーションの反応条件をうまく設定すればどのような分子でも規則的に配向して結晶化するに違いない。

このような構造は、特殊な空間における分子性結晶として考えることができる。この実験では、試料を加熱、冷却することによってその結晶化の過程を観察していることになる。ただし

注意すべき事は、この実験における加熱の効果は単に温度パラメータだけを変化させたことにはならない。それは加熱による変化が不可逆的であることからわかる。電子顕微鏡内の真空中での加熱は deintercalation をおこし、密度の減少をもたらす。しかも、試料の中心とか端とかの各部分でその程度が異なるに違いない。つまり、例えて言えば、本来固定しておきたいもう1つの独立変数であるべき圧力が温度変化に伴って不可逆的に変化してしまったようなものだ。当然、このような実験から相図を得ることはできない。だから、この実験で観測された相転移温度の値は無意味なものである。実際、加熱中は、不可逆変化の過渡的状態であるから、回折パターンの変化は各部分で異なり、特定の温度で生じるわけではない。また、インターカレーションの反応時間の短い試料では、加熱後のパターンと同じタイプのパターンがすでにバージンサンプルの状態で観測されている。

ところで、異なる分子ではその結晶性にも違いがある。制限視野回折において、視野を移動したときの回折パターンの変化の様子からも言えることは、

PY：特定の方向の配列が2次元のみならず3次元的にも広がり、1つのドメインが数10～数100 μ 程度の大きさに達している。（組成比 1：1/2 PY）

AN：違うタイプが混在し、各タイプのドメインも小さい。（組成比 不確定）

PICO：いたるところアモルファス的（組成比 1：1/3）

この事実は、分子の形状を考慮した次のような仮説で説明できる。

PYは比較的容易に回転して配向を変えることができる。そのため、エネルギー的に不安定な domain wall は容易に移動してしだいに減少し、結局1つのドメインが大きく成長する。それに対してAN、PICOは回転しにくく、回転して配向を変えるための活性化エネルギーが高い。このうち、ANは反応性が強く、ホスト格子との相互作用や分子間のダイポールモーメントの相互作用で結晶化し多結晶となる。しかしドメイン壁は動き難く、各タイプのドメインはあまり成長しない。その点、PICOでは反応性が弱いため回転の活性化エネルギーを越える程の相互作用もなく、どちらかと言えばアモルファスとなる。しかし、これをマクロに見れば一様であるから結果的に飽和状態で定比組成となる。この仮説は2次元面内のドメイン構造について議論したものである。この仮説にとっては、分子の配向が層平面内での回転において難易の際立つ様な状態であることが望ましい。そのような配向はC-N軸が層に平行な場合である。

ところで、NbS₂層によって隔てられた上下の層の間では、分子間相互作用は非常に弱いはずである。だから、*c*軸方向の配向の相関も弱いと考えるのが自然である。それにもかかわらずPYの場合には*c*軸方向にもかなりの秩序がある。なぜなら数十層も重なったサンプルで1方向のみの回折パターンしか生じないのである。この解釈には2つある。1) NbS₂層を媒介

とした相互作用は弱い、それが影響する程PY分子が動きやすい。2) NbS₂層との相互作用が強く、それが上下の層の分子配向を支配する。1) が正しければ、3次元的なドメインはPYの場合に限定される。もし、2) が正しければAN, PICOでもc軸方向にかなりの規則性があることになる。どちらかに断定する程の根拠は未だない。

◎ 回折データの解析

◎ 強度 — 多重散乱の影響

超格子構造の解析は強度の非常に弱いサテライトを対象とするので double diffraction の効果を慎重に検討しなければならない。それが比較的容易な実例を上げる。ただし、これはあくまで仮説である。

NbS₂(PY)におけるType V (図4)では diffuse line が見られる。そして、ところどころスプリットした様子を中にもっている。このわずかにずれた線は double diffraction である。詳しく調べると、 a_1^* 軸方向に伸びた diffuse line のうち1回回折で生じる主要な回折線は、原点から約 $1/3 | -a_1^* + 2a_2^* |$ の距離にある。この距離は厳密には $0.34 \cdot | -a_1^* + 2a_2^* |$ であって、わずかに不整合である。そのため、(010)(0 $\bar{1}$ 0)などの回折点から double diffraction として生じる diffuse line がわずかにずれて現われたわけだ。2/3 a_1^* に現われるスポットも、1回回折で生じる回折点は a_1^* 軸上に現われるもののみである。この様に解釈すれば、1回回折で生じるパターンはある種の線維構造の回折パターンと似ている。すなわち、ある基本単位が1次元的に規則的に並んで鎖状構造となり、その鎖が同じ方向に一定の間隔で平行に並ぶ。しかし、平行に並んだ鎖同士は軸方向に乱雑にずれているため、鎖の軸を含む平面内では2次元的な格子を形成していない。したがって a_1^* 軸方向に伸びる diffuse line の間隔は鎖を形成する基本単位の周期に対応し、 a_1^* 軸上のスポットは平行に並んだ鎖と鎖の間隔に対応することになる。

以上の様に、double diffraction はかなりの強度をもって回折パターンを複雑にしている。これを正しく除かなければならない。commensurate なサテライトの場合は、double diffraction が1回回折点に重畳するので、その強度を十分に吟味する必要がある。

◎ commensurate なサテライトについて

PY, ANにおけるType I, IIIは超格子の大きさ、加熱による変化、電子線損傷の受け易さなど共通点が多い。これは、PY, ANの分子構造の類似性を反映しているに違いない。特に、強度分布の類似性は注目に値する。double diffraction で説明可能な点を除き、本質的と思われる強度の強いサテライトをピックアップすると各タイプでよく一致している。これらの点を表現する新たな基本逆格子ベクトルをとれば、

$$\text{Type I} \quad b_1^* = 4 q_1^* = 4/9 \times (a_1^* + a_2^*)$$

$$b_2^* = q_2^*$$

$$\text{Type III} \quad b_1^* = 6 q_1^* = 6/13 \times (a_1^* + a_2^*)$$

$$b_2^* = q_2^*$$

これは、ANにおけるわずかに Incommensurate なサテライト Type I' に符合する。また、6/13 と 4/9 が非常に近い値であることも重要である。

PYの場合は、Type I, IIIともに(1, 2)(1, 3)(この指数は上述の b_1^* , b_2^* を基準としている)が強いピークとなり、(h, 0)(0, k)は弱い。これがPYの配列の基本的構造と密接に関係しているはずである。

ANの場合はType IIIが少々複雑であるが、やはり強度分布はIとIIIでよく対応している。

これらを総合すると、次のように考えることができる。PY, ANはホスト格子の周期性に従い、同じような配置をしていて、およそ closed pack の状態である。加熱による変化において、超格子は変化しても分子の配向の基本構造はほとんど変化しない。とすると、ここで観測される超格子は、ホスト格子の周期とインターカラントの配列周期の最小公倍数的なものであることになる。

表1 PY, ANの Commensurate な超格子の比較

a_1^* , a_2^* : Nb S₂ 格子の逆格子基本ベクトル

q_1^* , q_2^* : 超格子の逆格子基本ベクトル

{ } : 実空間での超格子の大きさ、いずれも長方形

加熱後に現われるパターンはPYはI, ANはIII

Type	Nb S ₂ -pyridine	Nb S ₂ -aniline
I	$q_1^* = (a_1^* + a_2^*)/18$ $q_2^* = (-a_1^* + a_2^*)/4$ $\{ 9a \times 2\sqrt{3}a \}$ (Fig. 8)	$q_1^* = (a_1^* + a_2^*)/18$ $q_2^* = (-a_1^* + a_2^*)/2$ $\{ 9a \times \sqrt{3}a \}$ (Fig. 12)
III	$q_1^* = (a_1^* + a_2^*)/26$ $q_2^* = (-a_1^* + a_2^*)/4$ $\{ 13a \times 2\sqrt{3}a \}$ (Fig. 6)	$q_1^* = (a_1^* + a_2^*)/26$ $q_2^* = (-a_1^* + a_2^*)/6$ $\{ 13a \times 3\sqrt{3}a \}$ (Fig. 16)

◎ Incommensurateなサテライト “bicycle wheel” について

PICOで観測されるサテライトのパターンは1種類のみで、他にはないから、このサテライトが分子配列周期にそのまま対応していると考えざるを得ない。この q^* を実空間に対応させれば 3.7 \AA の周期ポテンシャルがあることになる。この値はベンゼン環の厚さに近い。分子構造が似ているANでのBWもこれとよく似ている。(図10) また、PYのBWも同じ様な原因で現われているのかもしれない。このような $3.5 \sim 3.7 \text{ \AA}$ 程度の周期ポテンシャルが生じる構造は、単純に考えれば、ベンゼン環が層に垂直になった状態で、分子がclosed packしていると思われる。この配向ならば、分子1ケの配向そのものが異方的であるから、これを反映して超格子も細長く、異方的なものになるとして納得できる。ただし、PY, ANの各タイプのcommensurateなサテライトとこれらのBWとは強度、方向性に関して必ずしも相関があるとは言えないので、1つの配列状態から同時に現われるとは言えない。

§ モデル

以上の実験結果、考察にもとづいて分子配列のモデルをつくり、コンピュータを利用して電子回折の強度計算を試みた。

計算の方法は、まず、目的とする超格子の大きさを決め、その中の分子配列モデルをつくる。これを運動学的理論、すなわち、多重散乱を無視した単純なbragg反射として近似計算する。要するに単純なFourier変換である。したがってdouble diffractionの効果は計算されない。又、commensurateな超格子回折点以外、例えばBWのようなサテライトについても計算されない。原子散乱因子はref.(8)の近似式を利用した。

実際に計算したモデルは、 $\text{NbS}_2(\text{PY})_{1/2}$ のType IIIすなわち $13a \times 2\sqrt{3}a$ の超格子を対象とした。

このモデルの立案方針は

- 1) 化学分析の結果、PYの組成比はほぼ $1/2$ であるから、1つの超格子 $13a \times 2\sqrt{3}a$ 内に納まるPY分子の個数は約26個である。数個の違いは許される。
- 2) q_2 方向のホスト格子との整合性を重視する。なぜなら、ホスト格子に対する整数比が単純で整合性がよく、それに対して q_1^* 方向ではstreakを生じることがあるから。また、Type I, IIIで q_2 が全く同じだからである。
- 3) b_1^*, b_2^* を仮定すれば、 q_1 方向 $13a$ の中にPY分子による散乱ポテンシャルの個数は6又は12
- 4) PY分子の面は層に垂直で、C-N軸は層に平行^{5, 6, 7)}

モデルの実例を図 21 に示す。

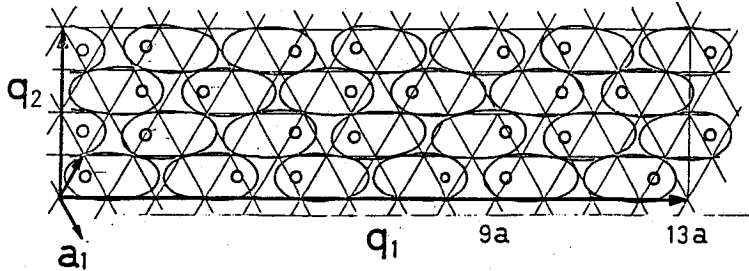


図 21 NbS₂(PY) Type III $13a \times 2\sqrt{3}a$ 超格子モデル
 PY分子は plane \perp layer, C-N axis \parallel layer
 楕円状のものがPY分子の大きさを示す。○はN原子の位置を表わす。

この図は1つの層内のPY分子の配列状態を示す。 q_1 方向にPY分子が1つごとに反転した配向で並んでいる。PY分子の中の○印はN原子の位置を示している。この互いに反転したPY分子をペアとして、このペアの q_2 方向への積み重なりをみると q_2 を周期としてジグザグに並んでいる。そして、この図には現われていないが、NbS₂層を隔てた上下の層では q_1 方向にちょうど $1/6 q_1$ だけずれている。したがって、このモデルではNbS₂層そのものも層方向にずれていると考える。(AcA BcB \rightarrow AcA | AbA)⁵⁾結局、PY分子配列の格子定数は、 $a' = 13/3 a \sim 14.3 \text{ \AA}$ 、 $b' = 2 a_1 + 4 a_2 \sim 11.5 \text{ \AA}$ 、 $c' = c_{(2H)} \sim 24 \text{ \AA}$ 、ただし、分子1個ずつを格子点とみなし、その格子が周期的に歪んでいると考える方が適切かもしれない。実際、この単位胞内の構造は対称性がよいので、いくつかの回折点が消滅則で消えている。

強度計算の結果を図 22 に示す。これは得られた相対強度を対数化して棒グラフとして模式的

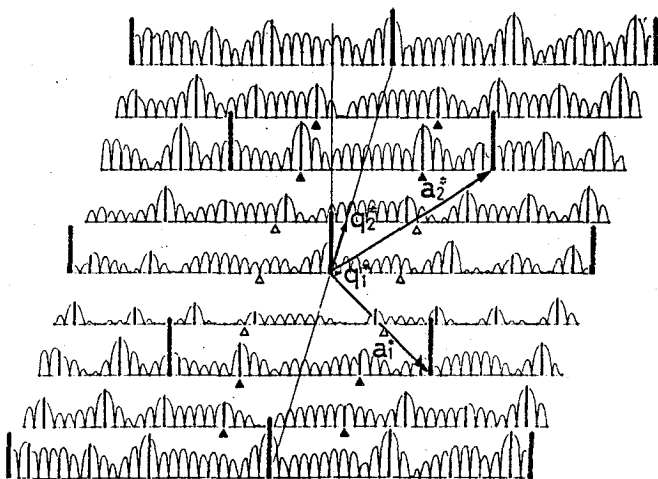


図 22 図 21 のモデルの電子回折強度 (計算結果)
 計算した相対強度を対数化して棒グラフとして表示
 ▲: 実際の回折で最も強い強度をもつスポットの位置
 △: double diffraction において▲と等価な位置

に示したものである。実際の回折データで強度の強いスポットの位置に3角マークをつけている。▲の部分でよく一致している。△の点は NbS_2 格子の回折点(010)(100)などから生じる double diffraction のため、見かけ上強い強度をもっているに過ぎない。入射波に対する位置関係は▲と同じである。高次のサテライトの強度が計算結果では比較的強くなっているが、これは、 NbS_2 格子とPY分子1個ずつの不整合性のためPY分子間距離にかなりゆらぎがあるとか、エバルト球の湾曲などの影響で実際の強度は弱くなっていると考えることができる。

前述の b_1^* , b_2^* をとり、それ以外の強いスポットを double diffraction として無視することが正しいという前提のもとではこの様に、実際の回折データと定性的に一致している。

また、このモデルでは q_2 方向の整合性が支配的であるので、密度の減少においては q_1 方向の分子間距離が伸びる。このように動いた後、次にはじめて NbS_2 格子と整合する位置は $9a$ である。ただし、 $13a$ 以上の位置は整合性が悪いとして除外した。すなわち、closed packの状態 Type III から密度が減少する過程で、Type III ($13a \times 2\sqrt{3}a$) \rightarrow Type I ($9a \times 2\sqrt{3}a$) の変化が必然的に生じることが説明できる。

このように、このモデルは実験結果とよく一致している。そして、別の研究グループが報告しているデータともよく一致している。^{5,6,7)}

この他のタイプの分子配列モデルも少し検討してみよう。

$\text{NbS}_2(\text{PY})$ の Type V, VI のサテライトを分子配列構造で解釈するならば、Type V は前述の通り、1次元鎖状構造の平行配列、ベンゼン環はおそらく層に垂直である。Type VI では、ベンゼン環が層に平行で、PY分子が $2a$ の六方格子を形成している。基本的な分子配向さえ違うのは、 NbS_2 層の層方向のずれの有無で説明できる。前述のごとく、Type I, III のモデルでは NbS_2 格子が層方向にずれてAcA|AbAとなることを仮定した。しかし、格子欠陥の状態によってはそのようなずれが起こらない部分もあるに違いない。そのような領域では、整合性の点から Type I, III のモデル配列は適さず別の配向をとるだろう。その結果、Type V 又は Type VI のような異なるパターンになると考えられる。

$\text{NbS}_2(\text{AN})$ この超格子とPYのそれとの共通点の意味をうまく説明することは難しい。しかし Type I_{AN} はそのパターンからいって構造は比較的簡単な様子である。もっともらしいモデルは、1ケの分子の配向について、ベンゼン環は層に垂直で q_1 に平行、C-N軸は層に垂直であるとする。この分子が q_1 にそって4ケ、 q_2 方向には $1/8 q_1$ (つまり分子半分) だけずれて2ケ、レンガ積みのように並んでいる。

§ 謝 辞

本研究のテーマを与え、また、研究の進展のため各方面に便宜をはかるなど、様々な御指導をして下さった青木亮三助教授に厚く感謝致します。サンプルの製作、電子顕微鏡の操作など実験のノウハウのほとんどもを教えて頂き、有益な discussion をして下さった中村俊三郎氏に厚く感謝致します。なお、九州大学超高压電子顕微鏡室の職員の方々には、施設の利用に際していろいろとお世話になったことを感謝します。また、一部の試料を提供して頂いた浜上芳昭氏をはじめとして、日頃様々な点で協力し、お世話して下さいました研究室の皆さんに感謝の意を表します。

References

- 1) R. Aoki, S. Nakamura and S. Wada, *Solid State Commun.* **34** (1980) 71.
- 2) R. Aoki, O. Fujita, S. Wada and S. Nakamura to be published.
- 3) S. Nakamura 修士論文(九州大学 理学部) (1973)
- 4) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pishrody, F. J. DiSalvo and T. H. Geballe *Science* **174** (1971) 493.
- 5) G. S. Parry, C. B. Scruby and P. M. Williams *Phil. Mag.* **29** (1974) 601.
- 6) C. Riekel, D. Hohlwein and R. Schöllhorn *J. C. S. Chem. Comm.* (1976) 863.
- 7) Y. Kashihara, A. Nishida, K. Ohshima, J. Harada and H. Yoshioka, *J. Phys. Soc. Japan* **46** (1979) 1393.
- 8) G. H. Smith and R. E. Burge, *Acta. Cryst.* **15** (1962) 182.