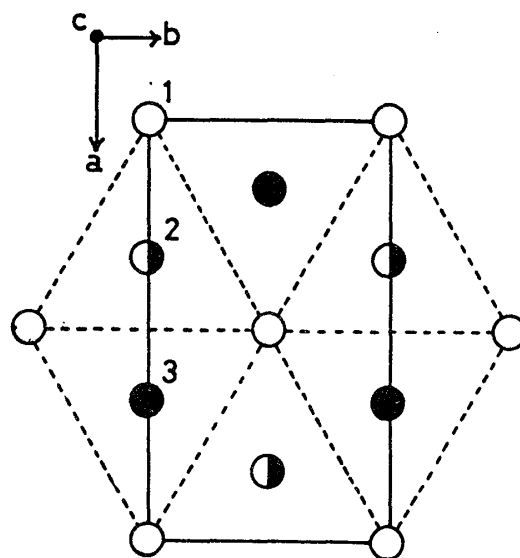


有機分子インターカレーションによるNbS₂層状結晶積層への影響

九大理学部 中牟田義博, 渡辺隆, 青木亮三

NbS₂は、2枚のイオン層と其の間に挟まれるニオブ層とからなるサンドイッチ状の構造を基本とし、この基本層が van der Waals 結合によってc軸方向に積層した構造を持っている。NbS₂基本層の積層として、3層周期のものとして知られており (Kadijk and Tjellinek, 1969), 第1図に考えられる積層の概略を示す。第1図において、1, 2, 3の記号で示した丸印が各層における等価点の周期であり、2層周期は1, 2のくり返しで表わされ、3層周期は1, 2, 3のくり返しで表わされる。



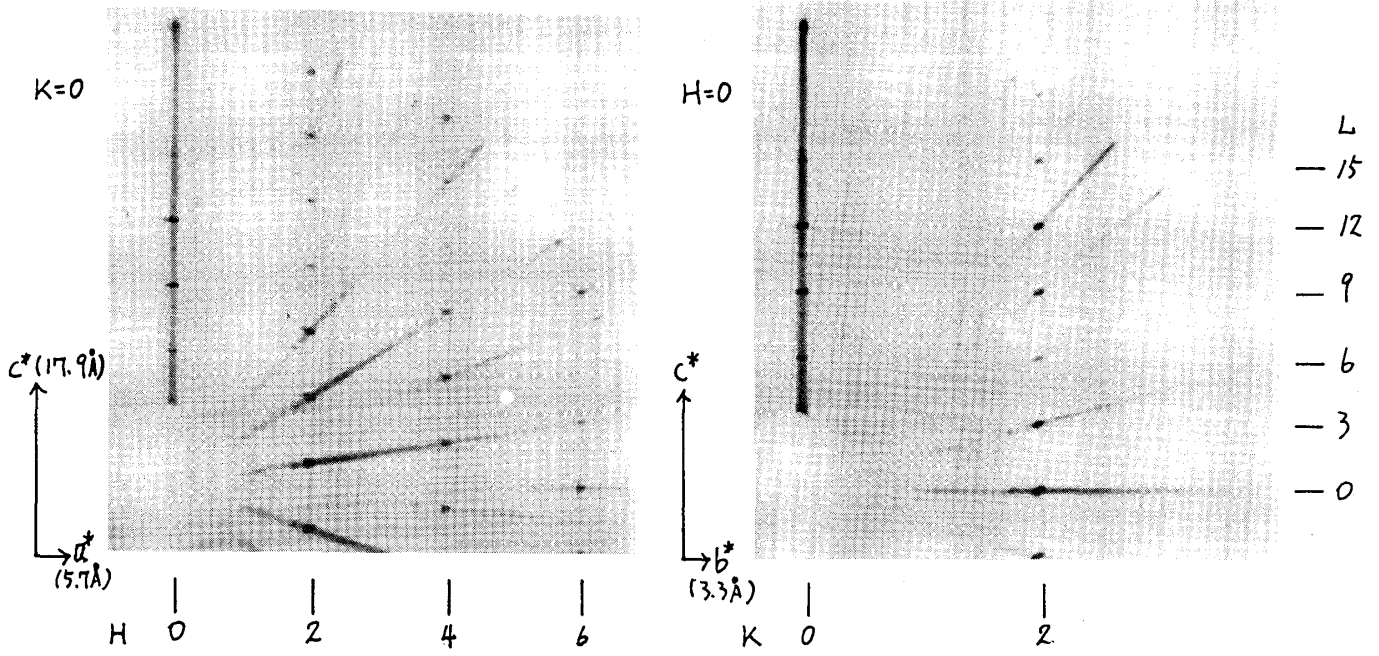
第1図 NbS₂基本層の積層モデル
各丸印は同一層内の等価点を示し、番号は積層の順序を示す。

2層周期のNbS₂の層間には、pyridineやanilineなどの有機分子がインターカレーションされ、電子線回折の結果などから有機分子の挿入によってc軸方向の周期が変化することなどが知られている (Aoki and Fujita, 1981)。

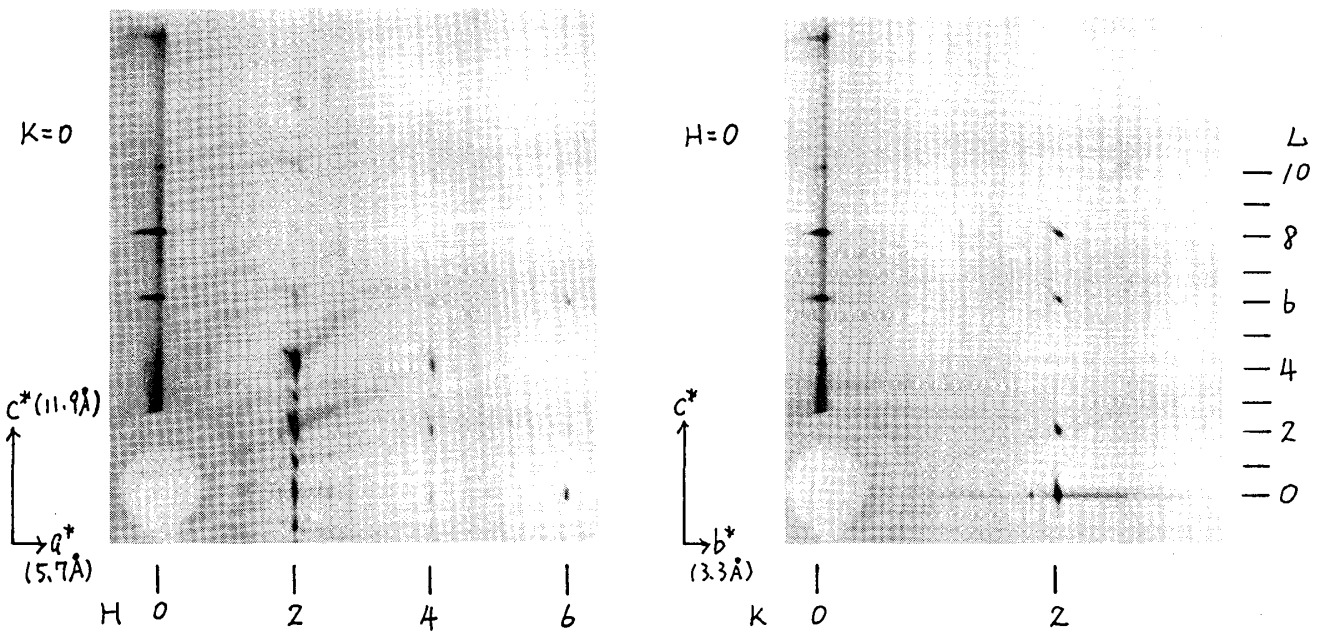
この様にpyridineやanilineなどの比較的大きな有機分子が層間に挿入された場合、c軸方向の周期の変化とともに、積層がどのように変化するかを知ることは、その物性を知る上で、基礎データとして重要と考えられる。今回、3層周期のNbS₂、2層周期のNbS₂、および2層周期のNbS₂の層間にpyridineやanilineがインターカレーションした単結晶のポリセクション写真をとることによって、c軸方向の周期、および積層の変化の検討を行った。

I. 3層および2層周期のNbS₂の積層

第2図 および第3図に、第1図の実線で示した方向に各結晶軸をとった場合の a^*c^* 面と b^*c^* 面のzero layerのポリセクション写真を示す。これらの写真より、3層周期のNbS₂では、 $a_0=5.7, b_0=3.3, c_0=17.9\text{\AA}$ という周期が見積られ、また $h+k=2n+1$ (n は整数), および $h+l=3n\pm 1$ を満足する指数をもつ回折スポットが認められないことが分る。第1図に示した等価点の位置をもとに3層周期の場合の回折スポットの消滅条件を求めると、 $h+k=2n+1$, および $h+l=3n+1$ が得られ、これはポリセクション写真に認められる消滅条件と一致し、3層周期のNbS₂の積層は第1図に示したモデルを支持している。第3図に示した2層周期のNbS₂のポリセクション写真では、 $a_0=5.7, b_0=3.3, c_0=11.9\text{\AA}$ の周期を示し、また、 $h+k=2n+1$ および $h=0$ の場合の $l=2n+1$ を満足する指数をもつ回折スポットが認められないことが分る。3層周期のNbS₂と同様に第1図に示した等価点の位置をも



第2図 3層周期NbS₂のフリセクション写真



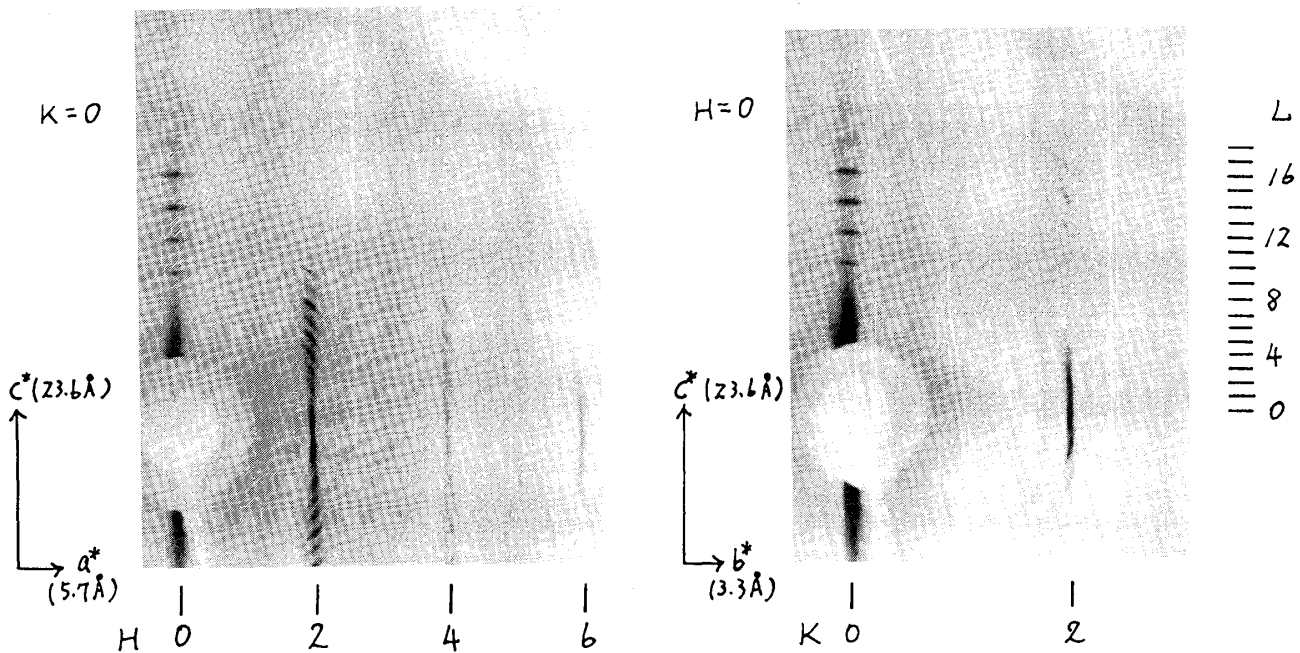
第3図 2層周期NbS₂のフリセクション写真

とに回折スポットの消滅条件を求めると、 $h+k=2n+1$ 、および $2h+3l=6n+3$ が得られ、2層周期の NbS_2 の積層モデルを第1図に示したモデルを支持している。しかしながら、3層周期の NbS_2 では回折スポットがショーワ型のに対し、2層周期のものではスポットがc方向に伸びた形をしており、2層周期の NbS_2 は若干の積層欠陥を含んでいることが分った。

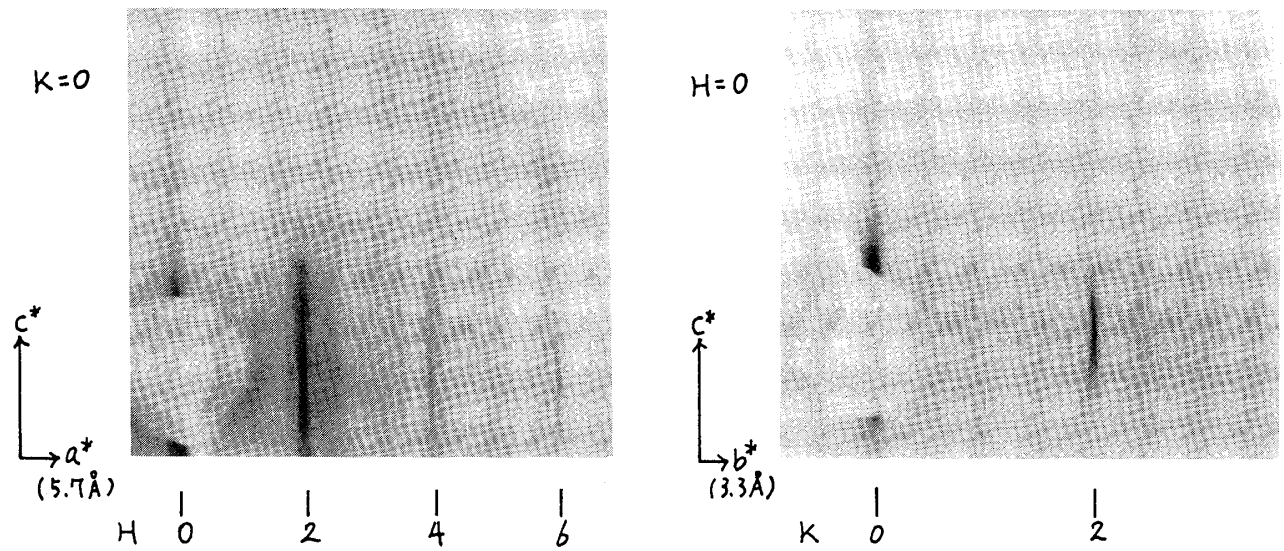
II. Pyridine および aniline をインターカレーションさせた NbS_2 の積層

第4図に pyridine を、第5図に aniline をインターカレーションさせた NbS_2 のフリセクション写真を示す。これらの有機分子をインターカレーションさせる前の NbS_2 はいずれも2層周期をもつものである。第4図に示した pyridine をインターカレーションさせた NbS_2 のフリセクション写真は、 $a_0=5.7$ 、 $b_0=3.3$ 、 $c_0=23.6 \text{ \AA}$ の周期を示し、c軸方向の周期は pyridine をインターカレーションさせる前のものに較べ約2倍になっている。また、出現する強い回折スポットは、2層周期の NbS_2 と同様に指数を付けることができ、 NbS_2 の基本層は第1図に示した様な2層周期の積層を保っていると考えられる。しかし、2層周期の NbS_2 の消滅条件として求められた、 $2h+3l=6n+3$ という条件が成立していないことを示す、 $h=0$ で $l=2n+1$ の指数をもつ弱い回折スポットが認められ、これは、層間にインターカレーションさせた pyridine 分子の配列が基本層中のイオウまたはニオブの配列と異なり、c対称性をもっていることを示唆していると考えられる。

第5図に示した aniline を層間にインターカレーションさせた NbS_2 のフリセクション写真では、インターカレーションさせる以前、または pyridine をインターカレーションさせた試料にみられる様な独立した回折スポットは認められず、c*軸方向に伸びたストリークになっている。このことから、aniline をインターカレーションさせた NbS_2 は、2層周期または3層周期という様な規則的な積層ではなく、積層欠陥の多い構造になっていると考えられる。



第4図 Pyridine をインターカレーションさせた NbS_2 のフリセクション写真



第5図 Aniline をインターカレーションさせた Nb₅S₂ のフリクション写真

以上の結果から、Nb₅S₂の層間には pyridine や aniline の様な大きな有機分子をインターカレーションさせた場合、層の間隔とともにその種層にも影響を与えること、またインターカレーションによる種層の変化はインターカレーションされた有機分子の種類によって異なることが分った。

文献

Aoki, R. and Fujita, O. (1981): *Physica*, 105B, 209-213.

Kadijk, F. and Jellinek, F. (1969): *J. Less-Common Metals*, 19, 421-430.