



Title	層状物質の異方性とフォノン
Author(s)	中島, 信一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 39, p. 7-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7589
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

層状物質の異方性とフォノン

工学部 中 島 信 一 (吹田 4668)

層状物質は二次元に広がった単位層が弱い結合力——層間結合力——で積重ねられた構造を持っており、雲用の様に著しいへき開性がある。この層間結合力は層内の原子間結合力に比べ非常に弱く、どの教科書、論文にもファン・デル・ワールス力であると書かれている。層状物質を二次元物質として扱う際に近似として層間結合力を無視する事がしばしばあるが、この弱い層間結合力が層状物質の光学的、熱的、電気的性質に非常に大きく影響している場合が多いのである。

層状物質には良く知られている様に層の内部の構造が同じで、層の積重なり方が異なった結晶多形(ポリタイプ)が多く存在する。ところで層状物質では隣合う2つの層で向い合っている最近接イオンの相対配置は一般にどのポリタイプでも同じである。もし層間結合力が上で述べたイオン対の間に働く短距離力のファン・デル・ワールス力だけから成立っているならば種々の長周期のポリタイプが存在する事を説明できない。

私達はこの層間結合力の性質を理解するため光散乱(ラマン散乱, ブリュアン散乱)の実験を行ってきたので、そのあらましについて述べよう。

層間結合力に対する情報はc軸方向に伝播する音響フォノンを調べる事によって得られる。層に垂直な方向(通常c軸にとる)に伝播する音響フォノンに対しては層を1つの巨大分子と見なして一次元モデルを適用する事ができる。即ち音響分枝は層が一体となって動く剛体層モード(Rigid layer mode)になっており、層間結合力が主な復元力となっている。分散曲線は隣接層の間に働く短距離力を表紙の図にある様に f_1 とすると、

$$\omega^2 = 4f_1 / M \cdot \sin^2 kc \dots\dots\dots (1)$$

と表わされる。この様な単純な描像から得られる結果が幾つかの層状物質の音響フォノンの特性を表わしている事は、ラマン散乱¹⁾、ブリュアン散乱¹⁾、や中性子散乱²⁾の実験で明らかにされた。これ等の実験結果から推定される横波音響フォノンの分散曲線は(1)式と良い一致を示していて、 CaI_2 , SnS_2 , PbI_2 , GaSe 等の層状物質では最隣接層の間に働く短距離力の層間結合力への寄与は少なくとも90%以上であって、長距離力の寄与は高々10%と推定されている。

層状物質に静水圧をかけると結合力が弱いため層間距離が層内原子間距離に比べ著しく減少するので、層間結合力が大きく変化する事が期待される。

私達はダイヤモンドアンビルを用いて圧力下でのラマン散乱測定とX線解析の結果を組合わせて層間結合力のボンド長依存性を求める事を試みた。取り上げた試料は単位胞に2層を含む4Hポリタイプの CdI_2 で、剛体層モードのラマン散乱スペクトルの圧力依存性と格子定数の圧力変化から第1図の結果

を得た。縦軸は層間結合力の相対変化 $\Delta f_1/f_1$ で、横軸は $(1-\Delta r/r)$ で $\Delta r/r$ は層間の I-I 距離の相対変化である。沃素イオン間に作用するポテンシャル³⁾は、

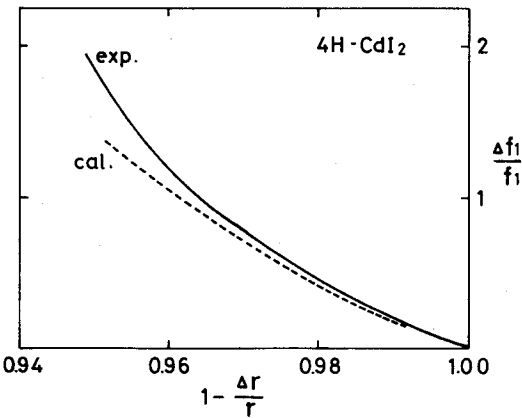
$$V(r) = C/r^6 + B e^{-\frac{r}{\rho}} \dots\dots\dots (2)$$

で表わされると仮定しよう。第1項はファン・デル・ワールス引力項で、第2項は斥力項である。定数Cはファン・デル・ワールス定数と呼ばれ、相互作用しているイオン対の分極率に関係している。常圧下で(2)式の未知パラメーター、C、B、及びρの値を平衡原子間距離と剛体層モードの振動数の実験値から一義的に決定できず、これ迄はBの計算値を用いてB、ρの値を求めていた。³⁾ところが圧力下での測定によって、第1図の結果に合う様にC、B、ρの値を一義的に決定する事が可能になった。

得られた最適パラメーターの値は
 $C_{I-I} = 0.7 \times 10^{-57} \text{ erg} \cdot \text{cm}^6$,
 $B = 6.3 \times 10^{-9} \text{ erg}, \rho = 3.2 \times 10^{-9} \text{ cm}$
 であった。⁴⁾このCに対応する沃素の分極率は $\alpha_I = 4.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ で赤外反射測定から求められた $\alpha_I = 5.6 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$

と良い一致を示す。さらに得られたρの値はアルカリハライドの結合エネルギーを計算するのに用いられている斥力項のρの値 $3.45 \times 10^{-9} \text{ cm}$ に非常に近い。これらの事から私達は少なくともCdI₂では層間結合力がほとんどファン・デル・ワールス力から成り立っていると考えている。一方CdI₂と同じ結晶構造を持つSnS₂でも同様な解析を試みたが実験結果に合う様に求めた(2)式のパラメーター、特にファン・デル・ワールス定数はあまり合理的な値にならなかった。SnS₂でファン・デル・ワールス力以外にどのような力が働いているのかよく分かっていないが、短距離的な力、例えば最隣接層の陰イオン-陽イオン間に働く結合力の寄与があると考えられる。層状物質であるNbS₂でポリタイプの違いによって面内振動モードのみに振動数の違いが観測される事からも最隣接層の陰イオン-陽イオン結合力が存在する事が指摘されている。⁵⁾

幾つかの層状物質では異種の原子或いは分子を層間に挿入(インターカレーション)する事ができる。このインターカレーションがどの物質で可能でどの物質で不可能かを判定する基準は今のところない。私達が現在調べているNbS₂では2Hポリタイプと3Rポリタイプがある。両者の基本層の構造は同じでc軸方向の積重なり方が異なっているだけであるが、前者はルイス基のインターカレーションが可能



第1図 剛体層モードのラマン振動数と格子定数の圧力依存性から求めた層間結合力の相対変化と層間のI-I距離の相対変化との関係。破線の計算値は見やすい様に実際より少しずらして描いている。

であるのに後者ではできない。この事実は層間結合力が単に最隣接層のS-S間に働くファン・デル・ワールス力のみでない事を示唆しているものと言えよう。

ところで層間結合力は当然インターカレーションによって変化する事が予想される。又母体とインターカレントとの間に電荷移動も起り得る。この電荷移動がフォノンにどのような影響を与えるかは現在のところほとんど分かっていない。インターカレーションによって母体フォノンのラマン散乱強度が変化する事が観測されているが、この強度変化はホストゲスト間の電荷移動に関係していると考えられる。

インターカレーションによる層間結合力の変化は音響分枝の振舞を調べれば良いが、インターカレートしたグラファイト以外は測定に成功していない。これはインターカレーションによって結晶性がかなり損われるためと思われる。

私達は2HポリタイプのNbS₂にピリジン、ピコリン、アニリン等のルイス基をインターカレートしてラマン散乱⁵⁾を測定した。NbS₂では面内振動モードの振動数が大きく変化するのに対して面外振動モードの振動数はほとんど影響を受けない事が認められた。この結果は単純な一次元モデルでは説明がつかない。またこの様な事がインターカレートした他の層状物質でも見られるかどうか分かっていない。今後種々のインターカレートした層状物質の実験が行われ、層状物質の統一的な理解が深まる事を期待したい。

参考文献

- 1) S. Nakashima, H. Katahama, M. Daimon and A. Mitsuishi: Solid State Commun. **31** 918 (1979).
- 2) J.B. Brebner, S. Jandel and B.M. Powell: Nuvo Cimento **38B**, 263 (1977).
- 3) S. Nakashima, M. Daimon and A. Mitsuishi: J. Phys. Chem. Solids **40**, 39 (1979).
- 4) H. Katahama, S. Nakashima and A. Mitsuishi: to be published.
- 5) S. Nakashima, Y. Tokuda, A. Mitsuishi, R. Aoki and Y. Hamaue: Solid State Commun. **42**, 601 (1982).