

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05206

研究課題名(和文)液体カルコゲン系の金属化に伴う「鎖形態のゆらぎ」と「空隙形成の動的過程」

研究課題名(英文)The fluctuation of the chain conformation and the dynamic process of void formation in the metalisation of liquid chalcogen systems

研究代表者

丸山 健二 (MARUYAMA, Kenji)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：40240767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：液体カルコゲン(Se、Te)混合系の半導体-金属転移および、液体水銀の金属-半導体転移に関して、構造変化と電子状態変化の相関について研究を行った。

液体カルコゲンについては、以前の原子の存在しない空隙(void)の半径・分布を用いた研究に引き続き、新しく三角形構造ユニットを用いた構造解析法を展開した。原子鎖の形態を分析するために通距離の原子間距離の詳細解析を行った。また、液体水銀の金属-半導体転移に関して電子状態を量子計算により解析している。温度上昇による構造変化に伴って電子状態の変化および波動関数の局在化についてこれまでの構造モデルに矛盾しない結果を得ている。

研究成果の概要(英文)：The precise analysis of structural changes of liquid chalcogens(Se and Te) and liquid Hg around their electronic phase transitions.

As the new method for analysis of the chain conformation of liquid chalcogens, the triangle structure units were adopted.

For confirming our model for metal-insulator transition of liquid Hg, the quantum chemistry calculations were performed for the atomic clusters based on the reversed Monte Carlo models. Those gave the affirmative results with our models.

研究分野：物理化学

キーワード：液体構造 粒子線回折 逆モンテカルロ法 中長距離構造 電子状態

1. 研究開始当初の背景

これまで、膨張・低密度化液体 Hg の金属非金属転移近傍(密度 $\sim 9 \text{ gcm}^{-3}$)では "edge を共有する" 「4 面体ブロック」のつながりからなる「金属 domain」および void(半径 3.6 \AA) を内包し "corner を共有する" 「4 面体ブロック」からなる「層状」非金属 domain ネットワーク」が混在することが明らかになった。また、転移は E-S 金属 domain の「パーコレーション過程」として理解できる。

液体カルコゲン混合系 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ における Se, Te 混合鎖セグメントの空間充填の疎・密を隣接鎖上 4 原子でつくる「4 面体ブロック」が内包する void 分布に反映されるとし、void サイズ分布、void-void 間相関 $g_{V-V}(r)$ 、void-ブロック間相関 $g_{V-\text{block}}(r)$ を解析した。半導体領域(700, 200bar)ではらせん状の短い鎖セグメントが安定であるが、金属化が始まる高温 800, 200 bar ではらせん鎖形態は不安定になり、「リング」と「積層平面ジグザグ鎖」形態へ変化することを明らかにした。この結果は Ikawa-Fukutome による理論的考察の結果とも一致する。液体 Se など液体カルコゲン系にみられる高温状態で観測される「半導体(SC) - 金属(M)転移」に伴う構造変化の特徴を「らせん鎖セグメント」からなる「SC 相」と「平面ジグザグ鎖セグメント」からなる「M 相」との「つながり形態の競合」および鎖セグメントの空間充填密度のゆらぎが生む「空隙(void)」の「メゾスケールトポロジー」に注目し、液体カルコゲン系について中長距離の構造変化について新しい解析方法を開発する。これまで流体水銀について開発してきた「逆モンテカルロ(RMC)法」および「Voronoi - Delaunay(V-D) void 分割法」を液体カルコゲンにも適用し、「3 角形」、「4 面体」など「基本構造ブロック」を特定し、「集積する鎖」と「空隙に集まる void」の「離合集散」の詳細を解析する。

2. 研究の目的

液体 Se など液体カルコゲン系にみられる高温状態で観測される「半導体(SC) - 金属(M)転移」に伴う構造変化の特徴を「らせん鎖セグメント」からなる「SC 相」と「平面ジグザグ鎖セグメント」からなる「M 相」との「つながり形態の競合」および鎖セグメントの空間充填密度のゆらぎが生む「空隙(void)」の「メゾスケールトポロジー」に注目し、液体カルコゲン系について中長距離の構造変化について新しい解析方法を開発する。これまで流体水銀について開発してきた「逆モンテカルロ(RMC)法」および「Voronoi - Delaunay(V-D) void 分割法」を液体カルコゲンにも適用し、「3 角形」、「4 面体」など「基本構造ブロック」を特定し、「集積する鎖」と「空隙に集まる void」の「離合集散」の詳細を解析する。

3. 研究の方法

膨張・低密度化液体 Se については 1600 1600bar までの X 線散乱実験を既に実施し、RMC 構造モデルの検討を行っているが、SC-M 転移過程がより鮮明に捉えられると考えられる高圧下の実験を計画する。液体 $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ の中性子散乱測定を行い、既存の X 線散乱実験データを参考に部分構造の解析を実施する。融点以下に過冷却した液体 Te の中性子散乱測定を行い、種々の過冷却環境での SC-M 転移を調べる。このために散乱測定用のセル材料(石英)が必要である。これらのデータをもとにし、組成・温度条件について系統的に中距離構造解析を行う。そのためにはこれまで開発した RMC 構造モデルの導出、Voronoi-Delaunay 分割による void 分布などのデータをもとに鎖を分別し 3 角形構造ブロックの配置に着目し、鎖形態・トポロジーの解析を行う。具体的には、

(1) 鎖セグメントの形態(3 角形ブロック外接円の中心間距離により分別)とつながりの特徴を明らかにする。

(2) らせん鎖、平面ジグザグ鎖、リングセグメント濃度比の温度・圧力変化を調べる。

(3) 隣接鎖上 4 原子からなる 4 面体ブロックの外接球半径から見積もった void サイズ分布の温度・圧力変化を調べる。

(4) 平面ジグザグ鎖の積層については、小角散乱結果を Teubner-Stray による microemulsion についての解析法を参考に検討し、

(6) 既には Maruyama らにより 460 から 800 における液体 Te(融点 450)の鎖の集積と void 形成について報告している。本研究では、融点以下 150 過冷却した 300 で M SC 転移する過冷却液体 Te についても同様な上記の実験・解析を行う。

また、液体水銀の金属絶縁体転移に関する過去の研究成果を確認するために RMC モデルを下にした量子化学計算を行うことを試みた。

4. 研究成果

(1) 液体 Se の構造変化

液体カルコゲン (Se, Te) 混合系の半導体金属転移および、液体水銀の金属半導体転移に関して、構造変化と電子状態変化の相関について研究を行った。

液体カルコゲン (Se, Te) 混合系の半導体金属転移については、以前から行ってきた原子の存在しない空隙 (void) の半径・分布を用いた研究(図 1)に引き続き、新しく三角形構造ユニットを用いた構造解析法を展開した(図 2)。これにより、隣接する他の原子鎖に影響されることなく構造の特徴を解析できるようになった。また、新しく原子鎖の形態を分析するために通距離の原子間距離の詳細解析を行った。これにより、上記の解析結果を裏付ける結果を得た。これらの成果は国際会議(LAM16)で発表し、論文として公表している。

(2) 液体水銀の金属 半導体転移に関して電子状態を量子計算により解析している。温度上昇による構造変化に伴って電子状態の変化および波動関数の局在化についてこれまでの構造モデルと対応した結果を得ている。これについては、論文として発表予定である。

このほか新しい実験方法として蛍光 X 線ホログラフィーの解析を試みている。今のところ、結晶試料のデータへの逆モンテカルロ法の適用を進めている。現状では、液体などの不規則系への適用は難しい状況であるが、計算速度の向上が進めば液体の3次元構造の直接計算が可能になると考えている。

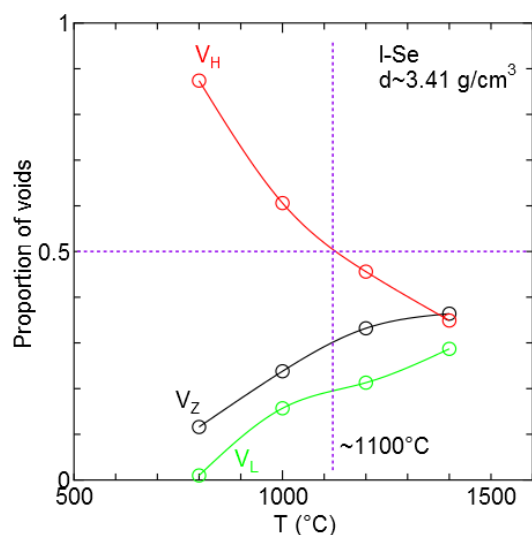


図 1

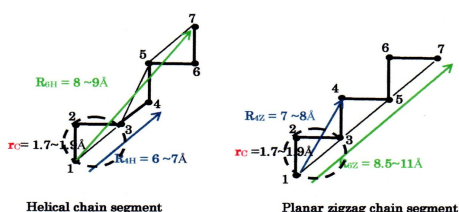


Figure: Chain segments in expanded liquid Se

図 2

< 引用文献 >

- K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino and F. Hensel, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 014201,
 K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, F. Hensel and T. Odagaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 124605.
 K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, Y. Kajihara, M. Nakada and S. Sato, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 455103.
 A. Ikawa and H. Fukutome, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990) 1002.
 M. Teubner and R. Stray, *J. Chem. Phys.* 89 (1987) 3195
 K. Maruyama, H. Endo, H. Hoshino, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 034603

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

Kenji Maruyama, Satoshi Hiroi (Sato), Hirohisa Endo, Hideoki Hoshino, Takashi Odagaki and Friedrich Hensel
 EPJ Web of Conferences 査読有 2017年
 “The Packing of Helical and Zigzag Chains and Distribution of Interstitial Voids in Expanded Liquid Se near the Semiconductor to Metal Transition”
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201715101003>

Kenji Maruyama, Yasutomo Arai, Satoshi Sato, Mayumi Sanada, Toshiya Otomo, Kentaro Suzuya, and Keiji Itoh
 JPS Conf. Proc. 8, 031007 (2015) 査読有
 “Neutron Diffraction Study of Isotope Enriched Glassy Sm₄Ti₉O₂₄”

〔学会発表〕(計 13件)

2018年

日本物理学会第73回年次大会
丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興
 「I-SeのSC-M転移近傍でのらせん、ジグザグ鎖のセグメント充填変化」

The 22nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation
 S. Hosokawa, K. Maruyama, K. Kobayashi, J. R. Stellhorn, B. Paulus, A. Koura, F. Shimojo, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Yoshioka, H. Sato
 “Electronic Structures and Impurity Cluster Features in Mg-Zn-Y Alloys with a Synchronized Long-Period Stacking Ordered Phase”

The 22nd Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation
 S. Hosokawa, J. R. Stellhorn, B. Paulus, K. Maruyama, K. Kobayashi, H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Sato
 “The seeds of Zn₆Y₈L₁₂-type clusters in amorphous Mg₈₅Zn₆Y₉ alloy investigated by photo emission spectroscopy”

2017年

日本物理学会2017年秋季大会
丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興
 「I-SeのSC-M転移近傍でのらせん、ジグザグ鎖のセグメント充填変化」

日本物理学会 2017 年秋季大会
細川伸也, Jens R. Stellhorn, 丸山健二, 小林健太郎, 佐藤仁
「アモルファス MgLPSO 合金の電子構造」

日本物理学会 2017 年秋季大会
細川伸也, Jens R. Stellhorn, 小林健太郎, 丸山健二, 山崎倫昭, 河村能人, 佐藤仁
「アモルファス MgLPSO 合金の電子構造」

日本金属学会 2017 年秋季期講演大会
細川伸也, Jens R. Stellhorn, 小林健太郎, 丸山健二, 山崎倫昭, 河村能人, 佐藤仁
「Mg LPSO 合金の電子構造」

2016 年
16th International Conference on Liquid and Amorphous Metal September 2016 in Bonn, Germany
Kenji Maruyama, Yasutomo Arai, Satoshi Hiroi(Sato), Mayumi Sanada, and Keiji Itoh
“Neutron and X-ray Scattering Study of Isotope Enriched Glassy Sm₄Ti₉O₂₄”

16th International Conference on Liquid and Amorphous Metal September 2016 in Bonn, Germany
K. Maruyama, S. Hiroi(Sato), H. Endo, H. Hoshino, T. Odagaki, and F. Hensel
“The packing of helical and zigzag chains and distribution of interstitial voids in expanded liquid Se near the semiconductor to metal transition”

第 2 回放射光・中性子の相補利活用セミナー 平成 28 年 2 月 19 日(金) 研究社英語センター(東京)
丸山健二
「中性子および X 線散乱の相補的利用 - 非晶質・液体の部分構造の信頼性」

日本物理学会 71 回年次大会
丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興, 小林健太郎
「液体カルコゲン系における半導体 - 金属転移近傍の鎖形態変化と動的構造」

2015 年
2015 年日本物理学会秋季大会
丸山健二, 川北至信, 大友俊哉, 大下英敏, 小林健太郎
「過冷却 Te の中性子回折測定」

2015 年日本物理学会秋季大会
丸山健二, 乾雅祝, 梶原行夫, 小林健太郎
「液体 Se₈₀Te₂₀ の半導体 - 金属転移と動的構造」

6. 研究組織
(1)研究代表者
丸山健二 (MARUYAMA Kenji)
新潟大学 自然科学系・教授
研究者番号: 40240767

(2)研究分担者
()

研究者番号:

(3)連携研究者
小田垣 孝 (ODAGAKI Takashi)
科学教育総合研究所株式会社・研究開発部・代表取締役
研究者番号: 90214147

(4)研究協力者
遠藤 裕久 (ENDO Hirohisa)
京都大学 理学部 名誉教授

星野 英興 (HOSHINO Hideoki)
弘前大学 教育学部 名誉教授

F. Hensel マールブルク大学(ドイツ)・物理化学部・教授

廣井 慧(旧姓 佐藤)(HIROI Satoshi)
Spring8 研究員