

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540441

研究課題名(和文) 膨張・低密度化液体 Se の構造相転移 - 鎖分子と void 分布に現れる「ゆらぎ構造」 -

研究課題名(英文) Structure transition of expanded Se - fluctuation of structure in chains and voids of liquid Se

研究代表者

丸山 健二 (Maruyama, Kenji)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：40240767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000 円、(間接経費) 1,080,000 円

研究成果の概要(和文)：液体セレンは温度・組成変化によって半導体 - 金属転移を生じる。この転移の機構を構造の観点から明らかにするために Spring 8 を用いて高温高圧下での X 線散乱測定を行い、転移領域における構造測定に成功した。このデータを元に逆モンテカルロ法により 3 次元構造モデルを構成することに成功した。

得られた構造モデルをもとに、鎖構造の変化について詳細な解析を行った。とくに、ラセン鎖からジグザグ鎖への構造変化を明らかにするための手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：The structural change of expanded selenium around the semiconductor - metal transition region was investigated. The X-ray scattering measurements were performed by using high energy X-ray of Spring-8. The structural information upto 1600bar and 1600C could be successfully obtained.

The three dimensional structural model was created with RMC modeling technique and it was precisely analysed. Especially, the transition from helical-chain to zigzag-chain form of isolated Se chains was investigated.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：液体の構造変化 液体カルコゲン 半導体 - 金属転移 高分子の構造変化

1. 研究開始当初の背景

(1) 共有結合でつながった鎖からなる液体 Se は液体 - 気体臨界点 (1615 K, 385bar) 近傍で半導体 (SC) - 金属 (M) 転移を伴って構造相転移を起こす。構造相転移は lone pair (LP) 軌道電子の鎖内・鎖間相互作用と関係するが、鎖のトポロジー変化や体積収縮の機構の詳細など未解明な点が多い。

(2) 最近、液体構造を「どの距離に、いくつの原子が配位しているか」を見る従来の分子レベルの解析に加えて、“基本構造ブロック”を特定し、構造ブロックの空間充填の疎・密とつながり、および密度ゆらぎが生む空隙(void)を隔てて分布する原子の“メゾスケール構造”を可視化する新しい構造解析の試みが世界に先駆けて申請者らにより進められている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では種々の温度、圧力下 (300 ~ 1500 K, 200 ~ 1600bar) で構造相転移近傍の液体 Se について X 線散乱測定を行い、構造相転移に関する解析の元となるデータを得る。

(2) 得られたデータを元に RMC 法、V-D 分割法を組み合わせ、構造可視化を行い、Se 鎖の形態とつながりの変化、L-void 周りに分布する鎖の相関、void と Se 鎖の空間充填に現れるメゾスケールのゆらぎ構造、L-void 配置の規則・不規則性などを検討し、液体 Hg や $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ 混合系の結果と対比することにより構造相転移の機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) SPring8 の高エネルギー X 線を用いて高温高圧下液体 Se の X 線散乱測定を行う。このために、広島大学乾教授の協力の下、高圧実験が可能な BL28B2 ビームラインを用いる。これまでの測定で高圧下での測定が困難であったので、試料周りの条件を含めて検討する。

(2) 測定で得られる散乱スペクトルに対し必要な補正を施し構造因子 $S(Q)$ を求める。この測定ではエネルギー分散法を用いるので、慎重な補正が必要とされる。

(3) 構造因子を元に、RMC による 3 次元構造モデルの構成をおこなう。この結果を元に Se 鎖の構造変化を詳細に解析する、その方法として、従来の Se 原子の配位数分布、結合角・2 面角分布およびその結果として鎖長分布の解析を行うほか、中長距離構造解析の手法として Delaunay 分割により空隙(void)を算出し、void 構造の解析を行う。

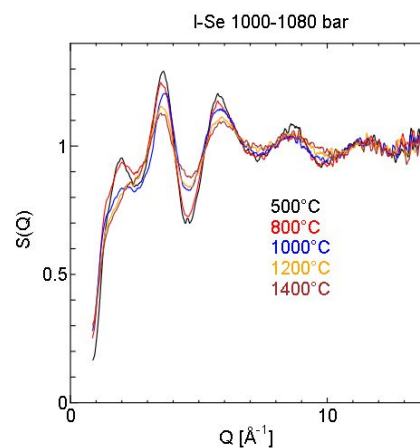
(4) さらに、Se の鎖構造といった特有な性質を考慮し、1 本鎖の抽出とその構造解析について検討する。

(5) これらの研究結果でえられた構造変化により電子状態の変化が引き起こされるかを確かめるため、構造モデルについての量子状態計算を行う。最初にこれまでの研究によ

り構造情報が蓄積している液体 Hg について行った。

4. 研究成果

(1) SPring8 を用いた X 線散乱測定を行った。このとき、試料だめ温度に注意を払うことによりこれまででは困難であった 1600 K, 1600bar といった高温高圧条件下における液体 Se の構造因子の測定に成功した。この条件では十分に金属化した状態での測定を行っており、半導体 - 金属転移の構造変化に関する情報を得ることができると期待される。散乱データを処理して得られた構造因子 $S(Q)$ は下の図のようになっており、温度上昇にともない第 1 ピーク付近で大きな変化が生じていることを見出した。



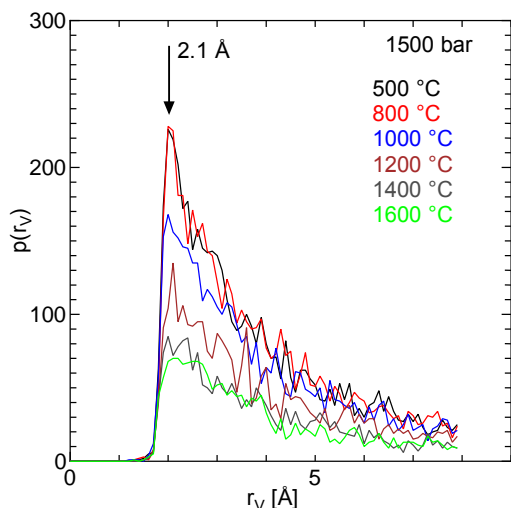
(2) この結果を元に RMC 法により 3 次元構造モデルを構成した。これまでの RMC 法では原子をランダムに移動させる手法の特質として、Se のように共有結合をもつ物質のモデル生成は困難であった。そこで、今回従来の RMC 法に加えて各原子周りの環境を一様にするような制限を加えることで、2 配位の原子鎖を生成することができた。原子の配位数をある規定値に制限する手法はこれまででも存在したが、今回は配位数そのものは指定せず鎖を再現できたことで、複雑な系に対する応用が期待される。

これにともない、RMC 法の改良にも取り組んだ。特に、原子間距離を制限した場合に非物理的な相関が生じることへの対処法を開発した。この結果は種々の系に応用可能であり、今後の RMC 法の発展に寄与すると期待される。

(3) 得られた 3 次元構造モデルをもとに、詳細な構造解析を行った。これまで $\text{Se}_{50}\text{Te}_{50}$ 混合系や Hg について検討したように Delaunay 分割による void 解析では、void サイズの変化等が観測され、同様の構造変化が生じていることが確かめられた。しかしながら、Se においては、Se 鎖内の構造と Se 鎖間の相関が同様の距離スケールに存在しているために、(3)の手法では鎖のラセン - ジグザグの変化について確実な情報を得ること

ができなかった。

(4) そこで、Se 鎖の構造変化を確実に捉えることを目標として、3次元モデルからSe鎖1本を抽出し、この鎖上の結合様式を追跡する手法を開発した。その結果、鎖内の隣接する4原子による四面体構造ユニットの構造を解析することができるようになった。この結果による鎖内の4面体ユニットの外接球半径の分布を下の図に示す。



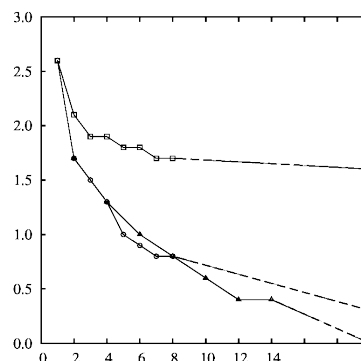
この図のように、今までに比べて鎖内の void (S-void 半径 2.1 Å) の存在がより鮮明に確認できるようになった。また、温度上昇に伴ってよりサイズの大きな void が生成していることがわかった。この解析によって、1本の鎖内にラセンとジグザグ領域が同時にあることも分かったので、その存在割合等の解析を行っている。

また、半導体 - 金属点においては隣接鎖間の相関が重要なことが知られているので、今後鎖間の相関についても解析を進めていく。(5) これらの解析により、半導体 - 金属転移にともなう構造変化に関するモデルを得ることができたが、ここで提案された構造が実際に電子状態の変化の起源と言えるかどうかを確認する必要がある。そのために、構造モデルに対して量子計算を行い電子のバンド構造を求めることにした。

今回は予備的な研究として、具体的な構造モデルの存在する液体 Hg 系について計算を行った。このモデルでは体積膨張にともない Hg 4 原子による 4 面体構造ユニットの接続様式が面や陵共有から点共有に変化することにより、エネルギーギャップが生じると予想している。

このモデルについて計算した結果は次図のようになり稜共有した四面体の数が増えるとエネルギーギャップが閉じていき、モデルの予想を支持している。

現在では予備的な結果にとどまっているので、今後 RMC の結果得られている原子座標を用いるなどしてさらにモデルの信憑性を確かめていく。この研究は実験による構造解析



と量子計算による電子構造解析を緊密に結びつけて行うものであり、これまでには行われてこなかった研究手法である。今後 Se についても適用し、半導体 - 金属転移の起源にせまっていくことが期待される。

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 6 件)

Kenji Maruyama, Hirohisa Endo, Hideoki Hoshino, Friedrich Hensel, Takashi Odagaki, "Packing of Tetrahedral Hg₄ Blocks and Distribution of Interstitial Voids in Expanded Liquid Hg" J. Phys. Soc. Jpn. 査読あり、82 巻、2013、124605-1-6, DOI: 124605, 10.7566/JPSJ.82.124605

Satoshi Sato and Kenji Maruyama, "Modification of the sampling algorithm for reverse Monte Carlo modeling with an insufficient data set", J. Phys.: Condens. Matter 査読あり、25 巻、2013、454208 doi:10.1088/0953-8984/25/45/454208

Shinya Hosokawa, Wolf-Christian Pilgrim, Astrid Höhle, Daniel Szubrin, Nathalie Boudet, Jean-François Béarar and Kenji Maruyama, "Key experimental information on intermediate-range atomic structures in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ phase change material", J. Appl. Phys. 査読あり、111 巻、2012 083517 DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.3703570

Shinya Hosokawa, Jean-François Béarar, Nathalie Boudet, Shinji Kohara, Wolf-Christian Pilgrim, Maike Joester, Jens Stellhorn, Anita Zeidler, Kenji Maruyama, Toshio Nasu, Wei Zhang and Hidemi Kato, "A partial structure factor investigation of the bulk metallic glass Zr₆₃Ni₂₅Al₁₂ as studied by using a combination of anomalous X-ray scattering and reverse Monte Carlo modeling", International Journal of Materials Research: 査読あり、103 巻、2012、1108-1112.

doi: 10.3139/146.110774

K. Maruyama, S. Ohno, M. Nakada, "QENS Studies on the Dynamics in Aqueous One-Propanol Solutions with KCl" J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. 査読あり、82 巻、2012、SA012

DOI: 10.7566/JPSJS.82SA.SA012

Masaru Nakada, Kenji Maruyama, Osamu Yamamuro, Tatsuya Kikuchi, and Masakatsu Misawa, "Unified Effect of Hydrophobic Hydration on tire Dynamics and the Structure of Water Molecules in Lower Alcohol Aqueous Solutions" J. Phys. Soc. Jpn. 査読あり、80 巻、2011、044604-1-6
DOI: 10.1143/JPSJ.80.044604

[学会発表](計 16 件)

K. Maruyama, S. Sato, H. Endo, H. Hoshino, and Y. Suzuki, "Chain geometries and voids in expanded liquid Se near the semiconductor-nonmetal transition" 9th Liquid Matter Conference 2014 07.9 21-25 リスボン(ポルトガル)

S. Sato, K. Maruyama, H. Endo, and H. Hoshino "The electronic structure characterized by the packing of tetrahedral blocks in expanded liquid Hg" 9th Liquid Matter Conference - Liquids 2014 2014 07.9 21-25 リスボン(ポルトガル)

丸山健二, 佐藤慧, 鈴木佑輔, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel, 「膨張・低密度液体 Se のらせん ジグザグ、リング鎖形態変化と void 分布」、日本物理学会第 69 回年次大会 2014 年 03 月 28 日(東海大学湘南キャンパス)

佐藤慧, 丸山健二, 「逆モンテカルロモデリングに生じる非物理的な配置を解消するための新サンプリング法の開発」、日本物理学会第 69 回年次大会 2014 年 03 月 28 日(東海大学湘南キャンパス)

佐藤慧, 丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興 「水銀の構造モデルに対する電子状態計算」、日本物理学会 2013 年秋季大会 2013 年 09 月 27 日(徳島大学)

丸山健二, 佐藤慧, 鈴木佑輔, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel, 「流体 Se の金属化における構造変化 II」、日本物理学会 2013 年秋季大会 2013 年 09 月 26 日(徳島大学)

丸山健二, 佐藤慧, 鈴木佑輔, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel 「流体 Se の金属化における構造変化」日本物理学会第 68 回年次大会 2013 年 3 月 25 日(広島大学、東広島市)

丸山健二, 佐藤慧 「混合系に好適な逆モンテカルロ法における修正サンプリングアルゴリズム」日本物理学会第 68 回年次大会 2013 年 3 月 25 日(広島大学(東広島市))

K. Maruyama "Development of RMC methods applicable to liquids with cnvalent bonds" RMC5 2012 年 9 月 20 日~22 日ブダペスト(ハンガリー)

S. Sato and K. Maruyama "The new constraint for RMC modelling to create physical structural configuration for multi-component systems" RMC5 2012 年 9 月 20 日~22 日ブダペスト(ハンガリー)

丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel, 小田垣孝 「膨張・低密度化液体 Hg における四面体ブロックと voidII」日本物理学会第 67 回年次大会 2012 年 3 月 24 日(関四学院大学首宮上ヶ原キャンパス)

佐藤慧, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel, 丸山健二, 鈴木佑輔 「液体 Se における半導体-金属転移 - 鎖と void 分布に現れる濃度ゆらぎ - 2」日本物理学会第 67 回年次大会 2012 年 3 月 24 日(関四学院大学首宮上ヶ原キャンパス)

丸山健二, 遠藤裕久, 星野英興, F.Hensel, 小田垣孝 「膨張・低密度化液体 Hg における四面体ブロックと void」日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9 月 23 日(富山大学五福キャンパス)

中田克, 丸山健二, 大野哲史, 山室修, 古府麻衣子, 菊地龍弥 「低級アルコール水溶液における疎水性水和効果の温度依存性」日本物理学会 2011 年秋季大会 2011 年 9 月 21 日(富山大学五福キャンパス)

Kenji Maruyama, Hirohisa Endo, Hideaki Hoshino, Fricdrich Hensel, and Takashi Odagaki "Network of tetrahedral Hg4 blocks in expanded liquid Hg" The eighth Liquid Matter Conference 2011 年 9 月 9 日 Universitat Wien, Wien, Austria

Satoshi Sato and Kenji Maruyama "Short- and intermediate-range structure analysis for liquid Cs-Au mixtures by using Reverse Monte Carlo modeling" The eighth Liquid Matter Conference 2011 年 9 月 9 日 Universitat Wien, Wien, Austria

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・准教授
研究者番号：40240767

(2)研究分担者

(3)連携研究者

大鳥 範和 (OHTORI, Norikazu)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：20272859

川北 至信 (KAWAKITA, Yukinobu)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・
J-PARC センター・研究員
研究者番号：50264015