

機関番号：13101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20540366

研究課題名 (和文) 液体カルコゲンにおける空隙 (void) とメソスケール構造

研究課題名 (英文) The void and meso-scale structure in the liquid chalcogens

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

研究成果の概要 (和文)： 液体セレンおよび液体セレン-テルル混合系は温度・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 SPring8 の高温高圧ビームライン BL28B2 を用いて X 線散乱測定をおこなった。中距離に及ぶ構造解析を行うために散乱データをもとに逆モンテカルロ法と Delaunay 分割法により液体中の空隙構造解析を行う方法を開発した。この結果カルコゲンがラセン鎖からジグザグ鎖や環へ構造を変化させながら転移が生じることを見出した。

研究成果の概要 (英文)： The metal to nonmetal transition occurs in the liquid Se and liquid Se-Te mixtures with increasing temperature. The structural change at this transition was investigated with X-ray scattering measurements at high temperature and under high pressure by using the BL28B2 beam line at SPring8. In order to investigate the intermediate scale structural change, the reverse Monte Carlo technique and the void structure analysis with Delaunay dividing method were developed. It was found that around the transition region the structure of chalcogen chains changed from helix to zigzag or ring ones.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：液体構造化学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：X線回折、液体カルコゲン、液体構造解析、中距離構造

1. 研究開始当初の背景

共有結合鎖でネットワークを形成する液体カルコゲン系ではカルコゲン原子上の lone pair (LP) 軌道電子間に働く斥力が分子の空間充填率を低下させ、多数の空隙 (void) が系中に生成される。この「ネットワーク形成液体」に関する構造の特徴を、「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、ネットワークが生む void を中心に種々の分子形態(リング、平面ジグザグなど)を反映したメソスケールの環境を探索する新しい試みを、世界に先駆けて申請者グループが進めていた。具体的には、X線・中性子線回折データをもとに逆モンテカルロ (RMC) 法と Voronoi-Delaunay (V-D) void 分割法を組み合わせ、void を隔てて周辺に密に集まるカルコゲン原子の空

間分布の偏り、即ち空間分布に現れるゆらぎ構造を可視化する。void を囲む様々な分子形態をもつ基本構造ブロックを特定し、介在する void 間および構造ブロック間のメゾスケール相関を詳細に解析し、構造ブロックの集合状態を明らかにする。などの手法である。

最近、上記解析法を液体 Te に適用し、次のような予備的結果を得ている。大きい void (半径 3.1 Å) を囲む~8 個の Te 原子のリング状ブロックと小さい void (半径 2.5 Å) を隔てて平面ジグザグ鎖状ブロックが束状に集まった 2 種類の構造ブロックが存在すること、高温でリング状ブロックの濃度は増加することを見出ししている。また、隣接する Te リング状ブロック間の中距離秩序が構造因子 $S(Q)$ の主極大より低波数 Q 側に見られる shoulder を与えることである。液体 Te、Se では鎖間距離のゆらぎに伴う鎖の切断・架橋により、らせん、平面ジグザグ、リング状など特有な構造ブロックからなるネットワークが形成される。また、液体 Te は金属的性質を示し、液体 Se は半導体的性質を示す。これは鎖間距離のゆらぎによるカルコゲン原子上の LP 軌道電子の分子内・分子間の移動と隣接原子上の LP 軌道の重なりと深く関わる。金属的性質を示す液体 Te では LP 軌道の重なりが大きく、鎖の共有結合長および鎖間距離に長・短が現れることが知られている。

2. 研究の目的

これらの結果を背景に、分子レベルの特性と中距離構造の特徴を包含する液体カルコゲンの構造形成の機構を理解しようとするのが本研究のねらいである。本研究では液体 Te および液体 Te-Se 混合系を取り上げ、Se 濃度を変え、種々の圧力・温度下で広い波数領域に亘る X 線・中性子回折測定および RMC, V-D 解析による構造可視化を行い、void とカルコゲンブロックの空間充填に現れるメゾスケールのゆらぎ構造を検討する。また、分子動力学シミュレーションを行い構造と電子状態の相関に関する情報を得る。シミュレーションの結果と入力情報として系のエネルギー極小化条件を付さない RMC 解析結果と対比し、RMC 構造モデルの有効性を検討する。

種々の圧力・温度領域、また、Se 濃度の増加により金属から半導体への転移が起こる組成領域において、以下の課題に注目して構造解析を行う。

(1) void まわりのカルコゲン原子の部分分布関数 $g_{ij}(r)$ 、配位数分布、結合角、二面角を調べ、らせん、平面ジグザグ、リングなどどの様な形態が安定に存在するか検討する。また、 $S(Q)$ の $Q \sim 1\text{\AA}^{-1}$ に現れる中距離秩序を反映した shoulder の位置、強度の圧力、温

度変化を調べる。

(2) 加圧による鎖内の荷電分極の促進および鎖間距離のゆらぎの減少が構造にどのように反映されるかを、大きい void と小さい void のサイズと濃度比の圧力変化をもとに検討する。

(3) void を囲むカルコゲンブロック間相互作用の差異は大・小 void 配置のゆらぎを誘起し、void のミクロな相分離が現れる可能性がある。大・小 void の空間分割の規則・不規則性を追跡する。

3. 研究の方法

液体 Te-Se 混合系について以下の手法で構造解析を行った。

(1) X 線回折測定

液体 Se および液体 Te-Se 混合系について SPring8 の白色 X 線ビームライン BL28B2 に設置されている白色 X 線回折分光器を用いて高温・高圧下における X 線散乱測定を、散乱角を固定したエネルギー分散法によって行った。試料セルは X 線吸収の少ない単結晶サファイア丸棒を用い、得られた測定データについて、吸収補正、非干渉性散乱の補正、空セルからの散乱の補正など詳細な検討を行い、構造因子を求めた。

(2) RMC, V-D 解析

RMC 法による構造の可視化を行うには、実験の構造因子を Fourier 変換して得た対分布関数を RMC フィッティングすると変換による誤差を多く含むので、直接実験から得るデータをフィッティングした後、部分対分布関数を導出する方法を採用した。

RMC 法により得られた原子分布を基に V-D 解析を行い、void に関する相関関数および濃度-濃度相関関数を求め、低角領域に現われる中距離秩序を反映した shoulder あるいは pre-peak 位置、強度の組成、圧力、温度変化を調べた。

また、配位数分布、結合角、二面角を導出し、鎖の分子形態(らせん、平面ジグザグ、リング等)を特定した。void 周りの部分分布関数を導出し、void 間および構造ブロック間の中距離構造に関する情報を得た。

大・小 void それぞれの寄与を分離し、大・小 void を囲むカルコゲン構造ブロックの形態が大・小 void の空間分布にどのように反映されるかを検討した。

(3) 液体水銀の金属・半導体転移における構造ブロックの変化

以上と同様の構造解析を金属・半導体転移を示す液体水銀についても適用し、構造ブロックの変化について解析した。

(4) 分子動力学シミュレーションと RMC

構造モデル

液体 Te-Se 混合系における金属-半導体転移領域近傍の分子形態と集合状態に注目する。X線・中性子回折実験の結果は原子配置を空間平均した1次元的情報を提供するが、3次元の原子配置を明確にするには分子動力学シミュレーション、RMC解析による検討は不可欠である。分子動力学シミュレーションは共有結合から構成される系の原子間ポテンシャルの選択が難点であるが、原子配置と電子状態の情報を同時に得るには有用な方法である。入力情報としてエネルギーの極小化条件を付さないRMC結果と対比し、RMC構造モデルの有効性を検討する。

4. 研究成果

(1) X線回折測定

液体 Te-Se 混合系について SPring8 の白色 X線ビームライン BL28B2 を用いて温度は 300~1000°C、圧力は常圧から 1600 気圧までの高温高压における散乱強度の測定に成功した。測定データに対して必要な補正を行い構造因子 $S(Q)$ の温度圧力変化をえることができた。図 1 に 200 気圧における構造因子の温度変化を示す。温度上昇に伴って低角領域の形状が大きく変化していることが見て取れる。液体 Se についても同様な測定を行った。測定を行った温度領域が不足しているため測定を継続している。

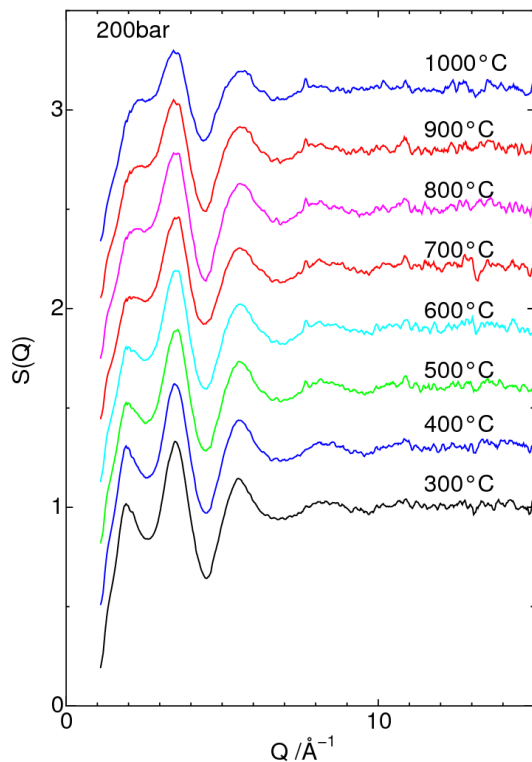


図 1 液体 SeTe の 200 気圧における構造因子の温度変化。

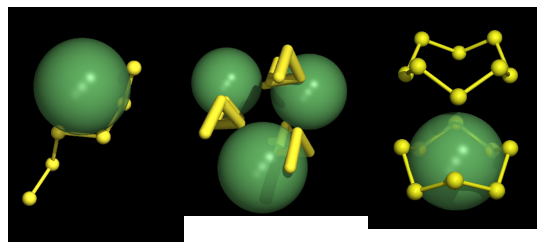


図 2 カルコゲン鎖の種々の形状と void (Delaunay 球) との関係。

(2) RMC、V-D 解析

X線散乱測定により得られた構造因子をもとに RMC 法によるモデル構成、Delaunay-Voronoi 分割による void 構造の解析を行った。カルコゲン鎖はラセン、ジグザグ、環といった構造をとりうるので、これらの構造と void との関係 (図 2) をもとに、半導体-金属転移にともなう構造変化のモデルを構築した。

その結果、半導体-金属転移の近傍では void サイズが特異的な変化を示すことを見出した。その他 void 周りの配位数等を詳細に検討した結果、半導体領域では鎖が抜けることによる体積膨張による大 void の増加、半導体-金属転移付近ではラセン鎖→ジグザグ鎖への変化および結合の組み換えや分岐によるリングの生成あおこり、大 void をリングが占めることによる体積収縮が生じることを見出した。

(3) 液体水銀の金属-半導体転移における構造ブロックの変化

液体水銀において体積膨張にともなって生じる金属-絶縁体転移についても同様の解析を行った。高密度液体水銀では 4 原子からなる四面体ブロックが結晶と同じような配列をして、金属ドメインとなっている。体積膨張に伴って原子が抜けていくことにより大きな void が生成する。こうして配位数の減った部分は絶縁体ドメインとなり、金属ドメインのつながり (パーコレーション) が切れた時点で全体の伝導度が低下するというモデルを考え、検証を行った。その結果、void のサイズ分布は密度減少とともに大きい void の生成をしめし、配数の解析などモデルを支持する結果をえた。構造変化の様子をまとめたモデルを図 3 に示す。

(4) 液体 Te-Se 混合系と同様に液体中の void 構造に特徴を有するとされる液体 $ZnCl_2$ 系に分子動力学シミュレーションを適用し、Delaunay-Voronoi 分割による void 構造の解析を行った。また、併せて熱伝導率の評価を行い、void の及ぼす影響を調べた。その結果、Delaunay-Voronoi 分割では 3.5 Å にピークをもつ分布が観測され、スナップショットとの

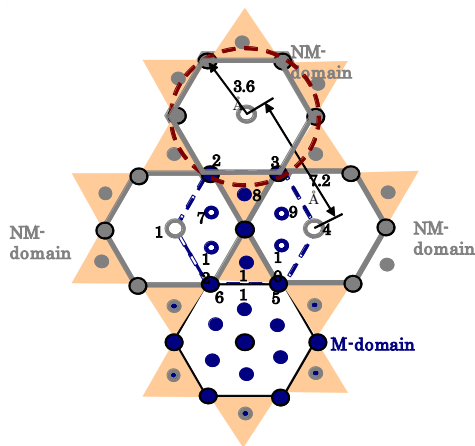


図 3 液体水銀の金属-絶縁体転移における構造変化を示したモデル。

比較から、短範囲の層状的な構造形成との関係が示唆された。得られた熱伝導率は、voidを充填率として表したスケーリング則によって良く表せることがわかった。

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 7 件)

1. "Unified Effect of Hydrophobic Hydration on the Dynamics and the Structure of Water Molecules in Lower Alcohol Aqueous Solutions"

Masaru Nakada, Kenji Maruyama, Osamu Yamamuro, Tatsuya Kikuchi, and Masakatsu Misawa

J. Phys. Soc. Jpn. 80, 2011, 044604-1~6

2. "Packing structure of chains and rings in an expanded liquid Se₈₀Te₂₀ mixture near the semiconductor to metal transition"

Kenji Maruyama, Hirohisa Endo, Hideoki Hoshino, Yukio Kajihara, Masaru Nakada and Satoshi Sato

J. Phys.: Condens. Matter 22, 2010, 455103

3. "Quasielastic neutron scattering investigation of motion of water molecules in n-propyl alcohol-water mixture"

Masaru Nakada, Kenji Maruyama, Osamu Yamamuro, and Masakatsu Misawa

J. Chem. Phys. 130, 2009, 074503

4. "Void structure and intermediate-range fluctuations in the metal-nonmetal transition range in expanded liquid Hg"

Kenji Maruyama, Hirohisa Endo, Hideoki

Hoshino, and Friedrich Hensel
Phys. Rev. B 80, 2009, 014201

5. "Icosahedral ordering in liquid iron studied via x-ray scattering and Monte Carlo simulations"

Masanori Inui, Kenji Maruyama, Yukio Kajihara, and Masaru Nakada

Phys. Rev. B 80, 2009, 180201

6. "Thermal conductivity of molten alkali halides: Temperature and density dependence".

Ohtori, Norikazu; Oono, Takuya; Takase, Keiichi.

J. Chem. Phys., 130, 2009, 044505/1-5

7. "Void distributions in liquid BiBr₃"

K Maruyama, H Endo, H Hoshino, Y Kawakita, S Kohara and M Itou

J. Phys.: Conf. Ser. 98 巻、2008、012019-1~4

[学会発表] (計 14 件)

1. 丸山健二 他, "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" 日本物理学会 第 66 回年次大会, 平成 23 年 3 月 26 日, 新潟大学

2. 丸山健二 他, "液体 Se-Te 混合系の void 分布と鎖のトポロジー III" 日本物理学会第 65 回年次大会, 平成 22 年 3 月 22 日, 岡山大学(岡山県)

3. 丸山健二 他, "液体 Se における半導体-金属転移と体積収縮を伴う構造変化" 日本物理学会 平成 22 年度 秋季大会, 平成 22 年 9 月 25 日, 大阪府立大

4. Kenji Maruyama 他, "CHAIN GEOMETRIES IN EXPANDED LIQUID SE₈₀TE₂₀ MIXTURE NEAR THE SEMICONDUCTOR TO METAL TRANSITION", The 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 平成 22 年 7 月 12 日, ローマ大学(イタリア)

5. Kenji Maruyama 他, "Void Analysis Of The Structural Change Near The Metal-Nonmetal Transition In Expanded Liquid Hg" The 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 平成 22 年 7 月 12 日-16 日, ローマ大学(イタリア)

6. W.-C. Pilgrim 他, "Local- and interme-

diate range atomic ordering in the amorphous phase change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ from anomalous x-ray scattering”

The 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 平成 22 年 7 月 15 日, ローマ大学(イタリア)

7. 丸山健二 他, “液体 Se-Te 混合系の void 分布と鎖のトポロジー”, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 平成 21 年 3 月 29 日, 立教学院

8. 丸山健二, “液体物質の構造モデリングとボイド解析”, KEK 構造モデリング研究会, 平成 21 年 8 月 21~22 日, 高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市)

9. Masaru Nakada 他, “Unified Model of the Diffusive Motion of Water Molecules in Lower Alcohol Aqueous Solutions Containing Hydrophobic Hydration”

EMLG-JMLG Annual Meeting 2009 (日欧液体研究グループ 2009 年年会), 平成 21 年 9 月 6~11 日, ザルツブルグ大学(ザルツブルグ、オーストリア)

10. 丸山健二, “液体の小角・広角散乱実験による構造解析: 中・長距離構造の理解のための RMC 法の発展”, 日本物理学会 2009 年秋季大会(シンポジウム), 平成 21 年 9 月 26 日, 熊本大学(熊本県)

11. 丸山健二 他, “液体 Se-Te 混合系の void 分布と鎖のトポロジー II”
日本物理学会 2009 年秋季大会, 平成 21 年 9 月 27 日, 熊本大学(熊本県)

12. 丸山健二, “空隙(void)を用いた液体構造解析”, 日本中性子科学会 第9回年会(依頼公演), 平成 21 年 12 月 9~11 日, J-Parc センター(茨城県東海村)

13. Kenji Maruyama 他, “Local structure around void near the metal-nonmetal transition in the expanded liquid Hg”
7th Liquid Matter Conference, 平成 20 年 6 月 27 日, ルンド大学(ルンド)、スウェーデン

14. 丸山健二 他, “液体 Hg 中の void 分布と中距離のゆらぎ”, 日本物理学会 秋季大会, 平成 20 年 9 月 23 日, 岩手大学

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

大鳥 範和 (OHTORI NORIKAZU)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 20272859

(H20→H21: 連携研究者)

(3)連携研究者

なし