

氏 名	都 築 拓 也
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1588 号
学位授与の日付	平 成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	液 体 テ ル ル の 静 的 ・ 動 的 構 造

(主 査)  
論文調査委員 教 授 福 留 秀 雄 教 授 石 黒 武 彦 教 授 小 貫 明

### 論 文 内 容 の 要 旨

カルコゲン系に属する結晶のセレンやテルルは、2配位共有結合で結ばれたラセン鎖状構造を有する半導体である。セレンが融解後もラセン鎖状構造を有する半導体であるのに対し、液体テルルは金属的性質を示すことが知られており、その金属性の原因について種々の議論がなされてきた。特に、1970年代にフランスのJ. Friedelらが、液体テルルの配位数はほぼ3であるという当時の中性子回折実験結果に基づき、液体テルルが砒素型の3配位ネットワーク構造をもち、最外殻にある4個の5p電子のうち共有結合に関与しない1個の電子が自由電子として振舞うというモデルを提唱して、広く受け入れられた。しかし、最近になり回折実験の精度が上がるにつれて、液体テルルも2配位鎖状構造をもつ可能性が指摘され、これに伴い、金属性の原因についての議論も根本的な見直しが必要となってきた。申請論文では、この問題について検討を加えるため、EXAFS、中性子回折、中性子準弾性散乱、中性子非弾性散乱などの測定を通して、液体テルルの静的および動的構造の解析を行なっている。

申請者はまず、液体テルルの構造解析を過冷却液体状態を含む広い温度領域で行なうため、20 nm 径程度のテルルのドロップレット試料を作製している。これは、試料粒径が小さくなると結晶核生成確率が低下することに着目したもので、具体的には、島状蒸着法によりテルルを塩化ナトリウムなどのアルカリハライド中に閉じ込める方法を用いている。示差走査熱分析を行い、このドロップレット試料がバルクの融点(450°C)より200°C以上も過冷却することを確認している。

申請者は、高エネルギー物理学研究所放射光施設を利用して、テルル・ドロップレット試料のEXAFS測定を行い、融点近傍の液体テルルが約2.8 Åの短い共有結合と約3.0 Åの長い共有結合からなる2配位鎖状構造を有すること、長い共有結合の割合が過冷却が進むにつれて減少し、光反射率測定などから金属から半導体へ転移すると推測されている300°C近傍で消失することを見出している。次いで、同研究所ブースター利用施設で中性子回折実験を行い、得られた構造因子S(Q)から分子内相関および分子間相関

に関する情報を抽出している。まず、分子内相関については、EXAFS 測定で得られた結果を確認した上で、テルル鎖の二面角が融点近傍では  $180^\circ$  に近い大きな値をもつが、過冷却するに従い  $100^\circ$  程度に小さくなることを見出している。一方、分子間相関は  $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  に現われる  $S(Q)$  の第1ピークに反映され、過冷却するにつれて鎖間距離が増大することを見つけている。この結果に基づき、融点近傍のテルルはジグザグ鎖的な局所構造を有し、その鎖間には比較的強い相関があるのに対し、過冷却領域では鎖間相関の弱いラセン鎖構造に変化することを結論している。

申請者はさらに、テルル鎖内の格子振動を調べるため、中性子非弾性散乱実験を行なっている。測定には、バルクの試料を長時間過冷却液体状態に保持できるように自ら設計した高温炉を用いている。実験の結果、過冷却液体の振動状態密度には、結晶テルルに見られる鎖のねじれモード、変角モード、伸縮モードに類似したピークが出現するが、融点以上では伸縮モードが著しく、ソフト化することを見出している。融点以上の液体テルルについては中性子準弾性散乱の測定も行い、そのピーク幅から密度ゆらぎの緩和について検討を加えている。特に、鎖間相関を反映する  $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  でのピーク幅が、個別拡散から期待される線幅に比べて著しく狭いことから、隣接鎖の相関が 10 ピコ秒以上の時間にわたり維持されることを結論している。

申請論文では、以上のような実験事実をもとに、融点以上の液体テルルは、ジグザグ鎖がスタックした高圧結晶テルルに近い局所構造を有し、鎖間方向への波動関数の広がり金属性に関わっているという提案を行なっている。

参考論文には、主論文の先駆けとなる液体テルルの構造に関する論文、ゼオライト中に包接されたカルコゲン・マイクロクラスターの構造に関する論文、硝酸塩混合系のガラス転移に関する論文、 $C_{60}$  および  $C_{70}$  フラーレンに関する論文などがある。

## 論文審査の結果の要旨

テルルは融解に際し、半導体から金属へ転移する興味深い物質である。申請論文は、近年開発が進められているシンクロトロン放射光やパルス中性子などの強力線源を利用して、液体テルルの静的および動的構造を解明し、金属性の原因についてメスをいれた意欲的な研究である。

申請者は、液体テルルの構造と物性の問題を解く鍵が過冷却状態にあるという独創的な着眼点から研究を始めている。粒子サイズが小さくなると過冷却液体状態が低温まで保持されるため、液体試料をシリコン油などに分散させる方法が従来から用いられてきたが、申請者は、島状蒸着法を応用し、アルカリハライドをマトリックスとして使うことにより、比較的高い融点をもつテルルにもこの方法を拡張することに成功している。また、この方法で一度に得られる試料の量は僅かであるが、申請者は多大の努力をもって中性子回折に必要な大量の試料を作製している。海外の研究者からも、“tour de force” と賞賛されている。

申請者は、液体テルルの静的構造の解析を、互いに相補的な関係にある中性子回折と EXAFS 分光を組み合わせて行なっている。即ち、回折実験は、液体中の短距離秩序のみならず中距離秩序の情報も与える汎用の構造解析法である。しかし、テルルのような分子性液体の 2 体分布関数には、分子内相関と分子間

相関の双方が含まれており、何らかの仮定をもうけずしてそれらを一意的に分離することはできない。これが長年にわたり液体テルルの構造が未解明であったひとつの理由である。一方、EXAFS 分光では、波数の小さい領域での情報が得られないという欠点があるが、逆にこのことが幸いして、特に高温の EXAFS スペクトルには、共有結合のような強い結合で結ばれた最近接原子間相関のみが反映される。申請者は、まず EXAFS 分光から共有結合長などを求め、これを参考にして中性子回折スペクトルを解析して二面角や鎖間配向相関などを明らかにするという巧妙な方法を用いている。なお、EXAFS スペクトルの解析には、空間的なイメージを直感的に捉えるために、動径分布関数に相当する量である APCFT (amplitude-and phase-corrected Fourier transformation) をフィットする方法を採用している。

申請論文は静的構造に留まらず、動的構造にまで踏み込んでいる。申請者が得た、液体テルルの準弾性散乱スペクトルと非弾性散乱スペクトルは、ともに世界で初めての信頼おけるデータである。前者からは相互拡散に関係する鎖間の遅いダイナミックスを、後者からは鎖内の格子振動に関わる速いダイナミックスの情報が得られる。

このように申請者は EXAFS 分光、中性子回折、中性子非弾性散乱、中性子準弾性散乱などの手段を駆使して液体テルルの構造解析を行い、次のような明快な結論を得ている。(1) 融点近傍の金属的性質を示す液体テルルは、長短 2 種類の共有結合から構成される 2 配位鎖状構造を有し、また二面角がほぼ  $180^\circ$  であることから、ジグザグ鎖的な局所構造をもつと考えられる。(2) 金属テルルに見られる長い結合は、電荷移動を伴う隣接鎖間相互作用に起因するものである。また鎖間の密度相関は 10 ピコ秒以上の時間にわたり維持される。(3) 過冷却に伴い、鎖間相関は弱くなるが鎖内の結合は強くなり、テルル鎖は半導体的性質をもつラセン鎖構造へと移行する。この様相は伸縮モードの成長として振動状態密度にも反映される。

申請論文は、「液体テルルがなぜ金属か?」という液体金属分野の長年の問題の解決に大きな貢献をするものである。また、この研究で用いられた実験および解析手法は、種々の複雑液体の構造を理解するための重要な手がかり与えるものである。よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関する研究分野について試問した結果、合格と認めた。