

氏名	ちばあやの 千葉文野
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2714号
学位授与の日付	平成15年11月25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・宇宙物理学専攻
学位論文題目	Dynamic structure of liquid chalcogens (液体カルコゲンの動的構造)

論文調査委員 (主査) 教授 八尾 誠 教授 水崎隆雄 教授 小貫 明

論 文 内 容 の 要 旨

セレンとテルルは、結晶相においては共に2配位鎖状構造をとる半導体である。一方融点直上での液体セレンは 10^5 程度の原子から構成される高分子であり典型的な液体半導体であるのに対し、液体テルルは数原子程度の短い鎖分子で構成される液体金属である。両者で構成される液体混合系は、温度上昇に伴い半導体から金属へ転移し、その転移温度はセレン濃度が高いほど上昇する。この半導体-金属転移は、静的構造の変化という観点からこれまでに研究がなされてきたが、動的構造やその変化はまだ殆ど研究されていない。加えて、最近、この液体カルコゲン系のほかに、単原子液体である水銀を熱膨張させた系において、系が金属から非金属へ転移する際に、ナノ秒程度の特性時間をもつ遅い緩和現象が現れることを見出している。このような現象は、電子状態がダイナミクスに深くかかわるという点において、大変興味深い。本研究では、液体カルコゲン系の半導体-金属転移に起因するダイナミクスの変化を、中性子散乱測定によって、 $\sim \text{\AA}$ の空間スケール、 $\sim \text{ps}$ の時間スケールで明らかにすることを目指した。

実験は、英国、ラザフォード・アップルトン研究所の装置MARIを用いて中性子散乱測定を行った。その結果、振動運動、単一粒子的運動、拡散運動、それぞれについて、半導体-金属転移に起因する変化を観測した。第一に、液体 $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$ の振動運動について、半導体-金属転移に伴って、結合伸縮モードが明瞭にソフト化する様子を観測した。この系の金属相について、通常の共有結合に加えて、強い分子間相関に起因する長い結合が形成されるということが、EXAFS測定等から提唱されており、結合伸縮モードの金属相におけるソフト化は、この長い結合の出現に起因すると考えられる。加えて、金属相では振動モードが不明瞭になる傾向があることが分かった。第二に、液体Se, Te, $\text{Te}_{50}\text{Se}_{50}$ それぞれについて、波数の大きい領域で、散乱スペクトルの特性が単一粒子的な振舞いへと移行することを見出した。特に金属化領域では、原子の初期運動量分布に等方的な分布を仮定できるのに対して、半導体領域では振動の影響が大きくそのような仮定が成り立たないことを示した。このことは、半導体相で振動モードが明瞭に観測されるのに対して、金属相で不明瞭になる傾向があるという振動運動の結果を別の観点から裏付けるものである。つまり、半導体相では構造は高分子鎖であり結合は比較的強く一原子の運動量分布は非等方であるのに対し、金属相では短い分子で構成され結合は金属結合的・等方的な性質を有し、切れやすいということを示唆する。第三に、波数の小さい領域から見積もった拡散運動から、金属相において、鎖状分子間の原子移動が頻繁になることを明らかにした。これは、金属相における結合が弱いことの反映であると考えられ、長い結合の出現の結果と理解することができる。また、半導体相では、高分子鎖を構成する結合が強く、その結果拡散の傾向は小さいということを意味している。なお、鎖間原子移動は、金属相ではサブピコ秒の時間スケールで起きていると見積もられた。

以上の半導体-金属転移に係る結果に加え、エネルギー-波数空間における液体の光学モードの振舞いについて、新たな知見を得た。一般に、複雑液体やアモルファスの光学的振動モードのエネルギー-波数空間における振舞いについて、定性的な解釈はこれまでに行われてきたが、定量的解釈は困難であり、シミュレーションと連携した研究が行われてきた。しかし、我々の系は半導体相では孤立鎖的であることが知られており、特に液体Seについてはその静的・動的構造が実

験・理論両面から多く研究されていて、実験データのみから定量的解釈を行うことができる可能性を有する。実際、観測された結合伸縮モードの強度の波数依存性の特徴を、単純なモデル（結晶相での結合伸縮モードである A_1 モードの原子の動き方）を仮定することで再現できることが分かった。また、この波数依存性から、ボンド長やボンド角を見積もることができる可能性を見出し、得られた値は EXAFS 等から見積もられた値とよく一致した。同様の解析を液体 $Te_{50}Se_{50}$ の半導体相にも適用できることを示した。

論文審査の結果の要旨

カルコゲンは、セレンやテルルなど VI 族元素の総称で、セレン、テルルの結晶は共に 2 配位らせん鎖で構成され、電気的には半導体として知られている。ところが融解後は、セレンが半導体特性を維持するのに対し、テルルは金属的性質を呈するようになり、両者の混合系では温度上昇に伴って半導体から金属に転移する興味深い物質である。この系に対しては、ノーベル賞受賞者の N. F. Mott をはじめ多くの研究者の関心を集め、最近になってようやく、短い鎖状構造と金属性の関係が少しずつ明らかになってきた。しかし、液体の本質である動的性質については、殆ど未解明のまま残されていた。

本研究は、英国ラザフォード研究所での大強度中性子散乱実験によって、振動運動、単一粒子的運動、拡散運動、それぞれについて、半導体-金属転移に起因する動的構造の変化を明瞭に観測し、転移の本質をミクロな視点から見事に浮き彫りにした。具体的には、半導体相は高分子液体の特徴的な動的構造を有し、孤立鎖的に振舞うのに対して、金属相では、強い鎖間相関に起因する長い結合が本質的に重要で、半導体相と比較すると結合が弱く、単一粒子的特徴が顕著であることを見出した。特に、波数の大きい領域の解析方法は、Impulse 近似を適用して有効質量を見積もるという独自のものであり、この方法で、半導体-金属転移に起因するミクロな動的構造の変化を算出しうることを初めて示したことは注目に値する。この方法はこれまで単純な液体にしか適用されて来なかったが、申請論文では、複雑液体についても一原子の運動量分布の情報を得るのに有用であることが示されており、今後多くの系に適用される端緒を開くものである。

液体におけるフォノン分散の研究は、従来から興味もたれているが、最近 X 線非弾性散乱実験が可能になり、さらに拍車がかけている。しかし、光学的振動モードについての観測例は非常に少ない。申請論文では、上記の半導体-金属転移に起因する動的構造の変化の他に、液体カルコゲンにおいて光学的振動モードを観測し、さらにエネルギー一定の動的構造因子の波数依存性を用いて、その定量的解釈が可能であることを初めて示している。これまで計算機シミュレーションの助けを借りるか、あるいは限られたエネルギー-波数領域でフーリエ解析を行うという手法により、エネルギー一定の動的構造因子の波数依存性の解釈が為されてきたが、本研究では、実験データそのものを単純なモデルで再現できることを初めて見出し、結合長などミクロな構造パラメタを高精度で算出できることを示している。このような新しい方法は、今後、生体物質も含め、多くの不規則系におけるダイナミクス研究に応用されることが期待される。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。